



Méthodes d'étude expérimentale de l'effet Zeeman des raies larges dans le spectre d'absorption des solides

Jean Margerie

► To cite this version:

Jean Margerie. Méthodes d'étude expérimentale de l'effet Zeeman des raies larges dans le spectre d'absorption des solides. Physique [physics]. Université Paris, 1965. Français. NNT : . tel-00011798

HAL Id: tel-00011798

<https://theses.hal.science/tel-00011798>

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN MARGERIE

1^{re} THÈSE

MÉTHODES D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'EFFET ZEEMAN DES RAIES LARGES
DANS LE SPECTRE D'ABSORPTION DES SOLIDES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PERTURBATIONS DU SPECTRE DE PHONONS D'UN CRISTAL
PAR LA PRÉSENCE DE DÉFAUTS PONCTUELS

Soutenues, le 30 janvier 1965, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i> {	MM. KASTLER	<i>Président.</i>
	JACQUINOT	{ <i>Examineurs.</i>
	BROSSEL	
	FRIEDEL	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN MARGERIE

1^{re} THÈSE

MÉTHODES D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'EFFET ZEEMAN DES RAIES LARGES
DANS LE SPECTRE D'ABSORPTION DES SOLIDES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PERTURBATIONS DU SPECTRE DE PHONONS D'UN CRISTAL
PAR LA PRÉSENCE DE DÉFAUTS PONCTUELS

Soutenues, le 30 janvier 1965, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i>	{	MM. KASTLER	}	<i>Président.</i>
		JACQUINOT		<i>Examineurs.</i>
		BROSSEL		
		FRIEDEL		

MÉTHODES D'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE
DE L'EFFET ZEEMAN DES RAIES LARGES
DANS LE SPECTRE D'ABSORPTION
DES SOLIDES

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	DESTOUCHES ..	T	Théorie physique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie générale.
WYART.....	T	Minéralogie et cristallog.	HOCART	T	Minéralogie et cristallog.
TEISSIER	T	Zoologie.	J.-P. MATHIEU .	T	Physique (optique).
MANGENOT ...	T	Biologie végétale (Orsay).	COUTEAUX	T	Cytologie.
AUGER	T	Physique quantique et relativité.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
MONNIER	T	Physiologie générale.	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER.....	T	Physique des solides (Orsay).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du globe.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
M ^{lle} COUSIN ...	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	MALAVARD.....	T	Aviation (tech. aéronaut.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
DRACH	T	Zoologie.	NORMANT.....	T	Synthèse organique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BENARD	T	Chimie minérale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédimentologie (Orsay).	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
GAUTHERET ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC....	T	Psychophysiologie.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	ULRICH	T	Physiologie vég. appliquée.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
ARNULF	T	Optique appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
MORAND.....	T	Physique enseignement.	CHADEFAUD....	T	Botanique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	M ^{lle} LE BRETON .	T	Physiologie de la nutrition.
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
PETIT	T	Biologie maritime.	DEVILLERS	T	Anatomie et histol. compar.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
GALLIEN	T	Embryologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
EICHHORN	T	Botanique.	GLANGEAUD ...	T	Géographie phys. et géologie.
DE CUGNAC ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
M ^{lle} CAUCHOIS .	T	Chimie physique.	PISOT	T	Tech. math. de la phys.
THELLIER	T	Physique du globe.	ROCH	T	Géologie.
L'HÉRITIER ...	T	Biologie générale (Orsay).	SCHATZMANN ...	T	Astrophysique.
GRIVET.....	T	Radio-électricité (Orsay).	TERMIER	T	Géologie générale.
PONCIN	T	Mécanique générale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
QUELET	T	Chimie organique.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} TONNELAT .	T	Physique théorique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
JUNG	T	Géologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
			M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).

M^{me} CHAIX T Chimie biologique.
 M^{me} HUREL-PY. T Biologie végétale (P.C.B.).
 PIAUX T Chimie (M.P.C.).
 BRUN T Mécanique théorique des fluides.
 LEDERER T Chimie biologique (Orsay).
 M^{me} DUBREIL... T Mathématiques (Agrég.).
 M^{me} LELONG .. T Mathématiques II (E.N.S.).
 BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
 COTTE T Physique électricité.
 DUROIS J.-E. .. T Chimie organique.
 LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
 MICHEL A. T Chimie minérale (Orsay).
 OLMER T Énergétique générale.
 ROUAULT T Électricité (Orsay).
 GAUTHIER T Mécanique appliquée.
 BARCHEWITZ .. T Chimie physique.
 BROSEL..... T Physique atomique.
 BUSER T Physiologie comparée.
 CAMUS T Physiologie vég. (Orsay).
 CASTAING T Physique II thermo. (Orsay).
 CURIEN T Minéralogie et cristallog.
 MOYSE T Physiologie végétale (Orsay).
 NOIROT T Évolution des êtres org.
 PANNETIER T Chimie générale.
 POSSOMPE T Zoologie.
 PULLMANN T Chimie quantique.
 TEILLAC T Physique nucl. et radio-activité (Orsay).
 TONNELAT T Biol. physico-chim. (Orsay).
 VILLE T Économétrie.
 WILLEMART ... T Chimie (P.C.B.).
 DODE T Chimie (Orsay).
 FREYMANN T Recherches physiques.
 GUINOCHE T Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
 ROLLET T Chimie minérale.
 M^{lle} JOSIEN ... T Chimie (S.P.C.N.).
 CHEVALLEY ... T Géométrie algéb. et théorie des groupes.
 ARNOULT T Électronique (Orsay).
 CHAPELLE T Physique I (Orsay).
 DELANGE T Mathématiques I (Orsay).
 DENY T Mathématiques génér. (Orsay).
 GERMAIN T Mécanique théor. des fluides.
 LUCAS G. T Géologie.
 ALLARD T Chimie physique.
 BERTHELOT ... T Phys. des particules fondamentales (Orsay).
 BRICARD T Météor. et physique de l'atmosphère.
 M^{me} ALBE-FESSARD... T Psycho-physiologie.
 FRIEDEL T Physique des solides (Orsay).
 M. JULIA T Études des moléculaires complexes.
 LENDER T Biol. anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
 MAGAT T Physico-chimie des radio-éléments.
 M^{lle} QUINTIN .. T Electrochimie.
 MONOD T Chimie du métabolisme.
 BENOIT..... T Physiol. animale (Orsay).
 DE POSSEL T Analyse numérique.

CHARLOT T Chimie analytique.
 LEMÉE T Écologie végétale (Orsay).
 GUÉRIN T Chimie (M.P.C.) (Orsay).
 CHATELET M. .. T Chimie (P.C.B.).
 JEAN T Physique nucl. (Orsay).
 MATTLER T Physique (S.P.C.N.).
 BERGERARD ... T Zoologie (Orsay).
 BERTEIN T Électronique (Orsay).
 BOUSSIÈRES .. T Radiochimie.
 M^{me} COUTURE... T Thermo. et méc. physique.
 ELLENBERGER.. T Géologie des grandes régions du globe.
 FRANC T Biologie animale (P.C.B.).
 SCHNELL Botanique tropicale.
 STOLKOWSKI ... T Physiologie végétale.
 ACHER T Chimie biologique.
 BAUDOIN Biologie animale (P.C.B.).
 BEAUMONT Biologie animale (S.P.C.N.).
 BLAMONT T Géophysique-ionosphère.
 BOURREAU ... T Botanique.
 CURIE D..... Physique (M.G.P.).
 DURAND-DELGA T Géologie.
 FREON T Chimie organique (Orsay).
 HELLER T Physiologie végétale.
 TORTRAT T Calcul des probabilités.
 CAILLEUX T Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN..... T Physique (S.P.C.N.).
 DAUDEL T Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
 M^{lle} FOURCROY. Biologie végétale (S.P.C.N.).
 M^{me} CHOQUET-BRUHAT.. Mécanique analytique et mécanique céleste.
 M^{lle} VEIL..... T Physiologie générale.
 LWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK ... T Mécan. phys. et expér.
 LACOMBE T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
 BROCHARD T Physique (P.C.B.) (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR..... T Mathématiques I (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIRE Géographie phys. et géol. dynamique.
 COMOLET T Mécanique des fluides.
 CORABEUF.... T Physiol. animale (Orsay).
 DELLOUE Physique de l'exosphère.
 GORENFLOT ... Botanique II (Orsay).
 HOUILLON Biologie animale (P.C.B.).
 JULLIEN J. Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
 MALGRANGE ... T Technique math. de la physique (Orsay).
 OLIVIER Anthropologie.
 NOZERAN T Botanique II (Orsay).
 BLANC-LAPIERRE T Physique (E.N.S.) (Orsay).
 CHEVAUGEON .. T Botanique (Orsay).
 KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
 SAMUEL T Mathématiques fém. (E.N.S.).
 KOURGANOFF .. T Astronomie (Orsay).
 THIRY T Mécanique céleste.
 ABELES Physique (S.P.C.N.).

AMAT	T	Physique (P.C.B.).
AUBOIN	T	Géologie.
M ^{me} BENOIT- GUEUTAL.	T	Phys. nucléaire et radio- activité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche- sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS ...	T	Mathématique propé.
D'ESPAGNAT ..	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{me} GANS	T	Génétique.
GENEVÈS		Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT		Physique (C.U.S.) (Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE.....	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Méc. théor. des fluides.
ROUBINE	T	Électronique.
SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
UEBERSFELD ..	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.

HERVÉ	T	Mathématiques.
NÉRON	T	Mathém. (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} PECKER- WIMEL....	T	Astrophysique.
BALKANSKY ...		Physique (M.P.C.).
LE CORRE	T	Électricité.
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Phys. théor. des hautes- énergies (Orsay).
LEHMANN	T	Phys. exp. des hautes énergies (Orsay).
NATAF	T	Physique nucléaire et radio- activité (Orsay).
ÉCHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
LIORET		Physiologie végét. (Orsay).
DARS		Géologie struct. et géol. appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY .	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE		Électronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (C.S.U.) (Orsay).
MALLIAVIN.....	T	Mathématique propé. (Orsay).
GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
PÉREZ Y JORBA .		Phys. exp. des hautes énergies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (agrég.) (Orsay).
BROUSSE.....	T	Mécanique théorique.

Secrétaire général..... R. POULLAIN

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, sous la bienveillante direction de MM. les Professeurs A. KASTLER et J. BROSEL. Je suis heureux de les remercier ici pour l'aide qu'ils m'ont fournie sur tous les plans. Je remercie également tous les membres (chercheurs, techniciens et secrétaires) du groupe de spectroscopie hertzienne qui m'ont apporté un concours indispensable.

Les expériences relatives aux centres F ont été commencées avec N. V. KARLOV et Y. MERLE D'AUBIGNÉ, puis continuées en collaboration avec R. ROMESTAIN. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

J'ai été initié aux techniques de résonance paramagnétique électronique par l'équipe du Professeur A. ABRAGAM, au C.E.N. de Saclay, et à celles des très basses températures par le groupe du Professeur P. AIGRAIN, à l'École Normale Supérieure. Les expériences sur les centres F ont été l'objet d'une correspondance très active et très fructueuse avec des chercheurs du Département de Physique de l'Université de l'Illinois, à Urbana. C'est un plaisir de remercier tous ces collègues qui m'ont grandement facilité la tâche.

Je remercie vivement les Établissements Hrand Djevahirdjian (Monthey, Valais) pour la gracieuse fourniture de nombreux échantillons de rubis et Mervyn Instruments (Woking, Surrey) pour un cristal de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — Principe des méthodes employées	3
A. — Étude des probabilités de transition	4
B. — Étude des facteurs de Landé de l'état excité	7
1 État fondamental singulet, état excité triplet	7
2 États fondamental et excité doublets de Kramers	8
CHAPITRE II. — Montage expérimental	12
A. — Électro-aimant	12
B. — Cryostat	12
C. — Dispositif hyperfréquences	17
D. — Source lumineuse et monochromateur	20
E. — Montage optique	21
F. — Procédé de détection et d'enregistrement	23
G. — Défauts du présent dispositif expérimental	25
1 Défauts de polarisation de la lumière	25
2 Signaux parasites	28
3 Améliorations projetées du dispositif expérimental	30
CHAPITRE III. — Expériences sur le rubis	31
A. — Introduction	31
B. — $k_i^{p\nu}$ de chacun des quatre sous-niveaux Zeeman de 4A_2 dans la bande verte $U({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$	35
1 Étude des $k_i^{g\nu}$ et $k_i^{e\nu}$	35
2 Étude des $k_i^{g+, \nu}$	41
a) Étude préliminaire : détermination des ϖ'_i	42
b) Détermination des $k_i^{g+, \nu}$	46
3 Essai d'explication théorique des résultats obtenus	50
C. — Identification des trois composantes de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$	58
D. — Probabilités de transition, en lumière circulairement polarisée, des raies R'_3 et B_3	63
1 Théorie	64
2 Expérience	66
E. — Facteurs de Landé des niveaux $ {}^2T_1, a_0\rangle$ et $ {}^2T_2, x_0\rangle$	68

CHAPITRE IV. — Expériences sur $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$	75
A. — Introduction	75
B. — Résultats expérimentaux	77
1 Facteurs de Landé des niveaux 263 cm^{-1} et $14\,497 \text{ cm}^{-1}$. Contrôle de la validité de la méthode de mesure	78
a) Intensité des composantes en lumière circulairement polarisée ...	80
b) Facteurs de Landé	83
2 Facteurs de Landé d'autres niveaux	85
CHAPITRE V. — Expériences sur les centres F dans KBr et KCl	89
A. — Introduction	89
B. — Dichroïsme circulaire paramagnétique des centres F dans KBr	91
1 Détermination des $k_l^{T+,v}$	91
a) Modèle de l'atome alcalin sans spin nucléaire	96
b) Limitations expérimentales de la validité du modèle précédent ...	100
c) Détermination de Δ par la méthode des moments	101
2 Mesure du temps de relaxation T_1 de l'état fondamental	106
3 Effet Back Goudsmit	109
a) Centre F en interaction avec un seul spin nucléaire $I = 1/2$	109
b) Centre F couplé à 6 K^+ premiers voisins et 12 Br^- seconds voisins	111
4 Pompage optique	113
a) Calcul du cycle de pompage optique	114
b) Étude expérimentale du pompage optique	116
C. — Étude du facteur de Landé de l'état excité des centres F dans KBr et KCl.	119
1 Expériences d'effet diamagnétique à 295° K et 110° K	120
2 Expériences d'effet diamagnétique à $1,85^\circ \text{ K}$	122
3 Emploi de la méthode des moments	124
CONCLUSION	126
APPENDICE	129
BIBLIOGRAPHIE	131

INTRODUCTION

L'étude de l'effet Zeeman a joué un rôle considérable dans la spectroscopie des atomes et des ions « libres ». Les raies d'émission ou d'absorption y sont généralement très fines et un champ magnétique H_0 relativement modéré les sépare en plusieurs composantes bien résolues. Historiquement, l'analyse de ce phénomène a grandement contribué à l'élaboration de la mécanique quantique. De plus, l'étude de l'effet Zeeman a aidé à comprendre progressivement des spectres atomiques de plus en plus complexes. En effet, pour chaque raie, on peut mesurer, d'une part, des probabilités de transition en lumière polarisée, d'autre part, des facteurs de Landé relatifs aux deux niveaux entre lesquels se fait la transition. Cet ensemble de données constitue une sorte de « fiche signalétique » de la raie étudiée. On détermine ainsi le nombre quantique J des deux niveaux entre lesquels se fait la transition ainsi que le type de couplage (L.S, intermédiaire, $j-j$) . . .

En ce qui concerne la spectroscopie des centres localisés dans les solides, la structure (éventuelle) et l'effet Zeeman de l'état fondamental sont connus avec une excellente précision par résonance paramagnétique. Le spectre optique [1] contient parfois des *raies fines*, dont on a pu étudier avec beaucoup de fruits l'effet Zeeman. Citons, entre autres, des travaux portant sur certaines raies du rubis ([2], [3], [4], [5]), de $MgO : Cr^{+++}$ [6], d'ions de terres rares dans divers cristaux ([7], [8], [9], etc.). Mais la plupart des niveaux excités ne nous sont connus que par des *bandes d'absorption larges* (quelques centaines ou quelques milliers de cm^{-1}) de sorte qu'il est impossible de séparer les composantes Zeeman, même par l'application des champs pulsés les plus intenses que l'on sache produire. Lorsque ces niveaux « larges » sont fluorescents, on peut espérer étudier leur effet Zeeman par une expérience de double résonance (optique + microonde) analogue à celle employée par GESCHWIND et al. [10] pour l'étude du niveau « fin » $|^2E, \bar{E}\rangle$ du rubis. Mais trois difficultés se présentent :

1° les intensités du champ de radiofréquence nécessaire peuvent devenir prohibitives;

2° dans bien des cas, la bande de fluorescence est décalée vers le rouge par rapport à la bande d'absorption [1] et parfois dans des proportions considérables (pour la bande F, par exemple, la longueur d'onde de fluorescence est environ le double de la longueur d'onde d'absorption [11]). Il y a un réarrangement de la position des ions qui entourent le centre entre le moment où celui-ci est excité et celui où il fluoresce. Il n'y a donc que peu de chances pour que l'effet Zeeman étudié en absorption (si on pouvait séparer les composantes par l'application d'un champ magnétique suffisamment intense) soit le même que l'effet Zeeman étudié en fluorescence (soit en séparant les composantes, soit par une expérience de double résonance). Les deux problèmes ont leur intérêt, mais ce ne sont pas les mêmes;

3° enfin et surtout, la plupart des niveaux excités dans les solides *ne sont pas fluorescents*, les processus de retombée non radiative [1] étant beaucoup plus rapides, en général, que les processus de fluorescence.

L'étude des spectres optiques dans les solides est donc beaucoup moins favorisée que celle des spectres atomiques. D'une part, les phénomènes sont plus complexes à cause de l'interaction entre le centre émetteur et son entourage (champ cristallin, phonons...). D'autre part, les renseignements expérimentaux dont on dispose sont à la fois moins précis et moins nombreux (il est impossible de repérer avec précision la position d'une raie large et il est impossible d'utiliser son effet Zeeman).

Le but du présent mémoire est d'examiner comment on peut — partiellement — remédier à ce fâcheux état de choses en obtenant, sur les bandes larges, des renseignements expérimentaux de même nature que ceux que fournirait un effet Zeeman résolu. Comme nous le verrons, les résultats sont relativement peu précis et les techniques utilisées ne sont pas d'un emploi général. Telles quelles, elles ont cependant déjà rendu des services et peuvent en rendre beaucoup d'autres. De plus, elles peuvent certainement être améliorées en précision.

Dans le chapitre I, nous expliquerons le principe des méthodes employées. Dans le chapitre II, nous décrirons le montage expérimental utilisé. Dans les chapitres suivants, nous indiquerons les applications qui ont été faites de ces méthodes dans trois exemples aussi dissemblables que possible :

— un ion du groupe du fer dans un entourage trigonal avec un spin effectif $S = 3/2$ dans l'état fondamental (rubis : chap. III);

— un ion de terre rare dans un entourage cubique avec un état fondamental diamagnétique ($\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$: chap. IV);

— un défaut de réseau dans un entourage cubique avec un état fondamental de $S = 1/2$ (centres F dans KCl et KBr : chap. V).

Dans chaque cas particulier, nous montrerons comment il faut adapter les méthodes générales exposées au chapitre I. Quelques-unes de nos expériences ont abouti à des demi-échecs. Nous en analyserons les causes pour voir comment on peut améliorer les résultats obtenus et pour nous faire une idée du degré de généralité des techniques proposées.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPE DES MÉTHODES EMPLOYÉES

Soit un solide qui possède une bande d'absorption optique large. Supposons que l'état fondamental du centre ou de l'ion responsable de cette bande renferme n sous-niveaux Zeeman. Soit ϖ_i la population relative du $i^{\text{ème}}$ sous-niveau dans les conditions de l'expérience. Les intensités lumineuses employées sont faibles, les niveaux excités ne sont donc pratiquement pas peuplés et on a :

$$\sum_{i=1}^n \varpi_i = 1. \quad (\text{I},1)$$

Soit $k^{p\nu}$ le coefficient d'absorption optique de l'échantillon pour une lumière de polarisation p et de fréquence ν . C'est la somme des absorptions optiques $\varpi_i k_i^{p\nu}$ dues à chacun des n sous-niveaux fondamentaux :

$$k^{p\nu} = \sum_{i=1}^n \varpi_i k_i^{p\nu}. \quad (\text{I},2)$$

Notre but est d'étudier les probabilités de transition optiques et le facteur de Landé de l'état excité. Nous utiliserons des méthodes (décrites ci-dessous aux §§ A et B) qui demandent la détermination successive de deux quantités : le coefficient d'absorption optique $k^{p\nu}$ et la variation $\delta k^{p\nu}$ de ce coefficient, lorsque l'on modifie le champ magnétique directeur H_0 ⁽¹⁾ (ou lorsque l'on sature une résonance paramagnétique de l'état fondamental grâce à un champ hyperfréquence H_1). La relation (I,2) permet d'écrire $\delta k^{p\nu}$ sous la forme suivante (en négligeant les termes du second ordre) :

$$\delta k^{p\nu} = \sum_{i=1}^n \varpi_i \delta k_i^{p\nu} + \sum_{i=1}^n \delta \varpi_i k_i^{p\nu}. \quad (\text{I},3)$$

Notre paramètre expérimental $\delta k^{p\nu}$ apparaît ainsi comme la somme de deux contributions :

1° lorsque H_0 varie, les diverses composantes Zeeman (non résolues) de la bande étudiée se déplacent (effet Zeeman) et, de plus, leur intensité peut se modifier (par

(1) Nos expériences se ramèneront souvent, mais pas toujours, à des mesures de dichroïsme circulaire magnétique.

exemple, par effet Paschen-Back). Ce double effet correspond au premier terme du second membre de (I,3). Il a lieu quelle que soit la nature de l'état fondamental de l'ion étudié, même s'il est non dégénéré ($n = 1$). C'est pourquoi nous appellerons cette contribution : *l'effet diamagnétique* (bien qu'elle se rencontre également dans les substances paramagnétiques, c'est-à-dire lorsque $n > 1$). L'effet diamagnétique est indépendant de la température (1). Il s'établit instantanément lorsque l'on modifie le champ H_0 ;

2° le deuxième terme du second membre de l'équation (I,3) est différent de zéro seulement si $n > 1$. Nous l'appellerons donc *effet paramagnétique*. Il dépend fortement de la température et devient important aux basses températures où les populations ω_i des différents sous-niveaux sont notablement différentes les unes des autres, d'après la loi de Boltzmann : on peut alors obtenir de grandes variations $\delta\omega_i$ en modifiant la valeur de H_0 (ou en saturant une résonance hyperfréquence de l'échantillon). L'effet paramagnétique n'est pas instantané : il s'établit avec la constante de temps T_1 , temps nécessaire aux populations ω_i pour se mettre à l'équilibre de Boltzmann quand elles en ont été écartées.

Suivant les conditions expérimentales choisies, on peut rendre l'un ou l'autre des termes du second membre de (I,3) nettement prépondérant par rapport à l'autre. Pour mesurer des probabilités de transition, nous rendrons l'effet paramagnétique important et nous traiterons l'effet diamagnétique comme une petite correction (§ I,A). Pour mesurer des facteurs de Landé, nous rendrons, au contraire, l'effet paramagnétique petit afin de pouvoir le traiter comme une correction (2) (§ I,B).

A. — ÉTUDE DES PROBABILITÉS DE TRANSITION

Dans le cas où $n > 1$, nous nous proposons de déterminer les $k_i^{p\nu}$ de l'équation (I,2) en fonction de ν pour les diverses polarisations p . Dans la mesure où les $k_i^{p\nu}$ ne sont pas tous identiques, on obtiendra évidemment ainsi plus de renseignements sur les fonctions d'onde de l'état excité de la transition qu'en mesurant le $k^{p\nu}$ global comme on en a l'habitude. Si, par exemple, l'état excité est « simple », l'étude des $k_i^{p\nu}$ peut permettre d'identifier sa nature (on verra un exemple de ce cas au chapitre III,C. Si, au contraire, l'état excité est décomposé en plusieurs sous-niveaux dont l'écart est nettement plus petit que la largeur de la bande d'absorption optique, l'étude des $k_i^{p\nu}$ permet de déceler cette structure que ne révèle pas l'absorption optique ordinaire (voir, par exemple, chap. III,B et V,B,1). Des effets intermédiaires ont également été observés dans le cas d'une structure optique partiellement résolue ([12], [13]).

La méthode à employer pour déterminer les coefficients $k_i^{p\nu}$ est très simple dans son principe : il suffit de mesurer $k^{p\nu}$ pour n états différents de l'échantillon dans lesquels les ω_i soient connus et linéairement indépendants. On dispose ainsi de n équations pour déterminer les n $k_i^{p\nu}$ inconnus. En fait, on n'obtiendrait qu'une précision déplorable en mesurant successivement les spectres d'absorption pour les différentes répartitions $\omega_i, \omega'_i \dots$ des populations.

(1) Tout au moins en première approximation : il dépend un peu de la température parce que, dans les solides, la forme et l'intensité des bandes d'absorption en dépendent également.

(2) Toutefois, l'une des méthodes proposées pour mesurer le facteur de Landé de l'état excité (§§ I,B,2,β et γ) utilise le terme du deuxième ordre en $\delta\omega_i \times \delta k_i^{p\nu}$ négligé dans l'équation (I,3).

Il est préférable de mesurer d'une part $k^{p\nu}$ pour une condition donnée (ϖ_i) et d'autre part les *variations* $\delta k^{p\nu}$ de $k^{p\nu}$ quand on passe de la répartition de populations ϖ_i à d'autres ϖ'_i , ϖ''_i , etc. Soit I_0 l'intensité d'un pinceau monochromatique (1) qui tombe sur l'échantillon d'épaisseur e et soit I l'intensité lumineuse transmise. On a :

$$I = I_0 e^{-k^{p\nu} e}. \quad (I,4)$$

Soit :

$$\frac{\delta I}{I} = \frac{I' - I}{I} = e^{-\delta k^{p\nu} e} - 1. \quad (I,5)$$

La grandeur observée (« signal ») est la *variation relative d'intensité transmise* $\delta I/I$. Elle est liée à $\delta k^{p\nu}$ par la relation (I,5). Dans beaucoup d'expériences, $\delta I/I$ est assez petit pour qu'on puisse remplacer (I,5) par :

$$\frac{\delta I}{I} \approx -e \delta k^{p\nu} = -e \sum_{i=1}^n \delta \varpi_i \times k_i^{p\nu}. \quad (I,6)$$

La connaissance de $k^{p\nu}$ et des $(n-1)$ $\delta k^{p\nu}$ correspondant à $(n-1)$ variations $\Delta \varpi_i$ linéairement indépendantes permet évidemment de déterminer les $k_i^{p\nu}$ cherchés.

Deux techniques, au moins, sont possibles pour faire varier les ϖ_i . Dans l'une et l'autre, on opère à très basse température pour que les facteurs de Boltzmann des divers sous-niveaux soient nettement différents :

a) on fait varier le champ magnétique H_0 et on attend, avant de faire la mesure de δI , un temps *long* devant le temps de relaxation spin-réseau T_1 de l'état fondamental (en sorte que l'équilibre boltzmannien soit réalisé entre les diverses populations ϖ_i);

b) le champ H_0 reste fixe et on fait varier les ϖ_i par application d'un champ hyperfréquence, de fréquence et d'intensité convenables pour saturer l'une des résonances paramagnétiques de l'état fondamental.

Dans la deuxième de ces techniques, il est clair que les $k_i^{p\nu}$ restent constants et que seules les ϖ_i varient (l'effet observé est purement « paramagnétique »). Ceci permet, si on connaît les $\delta \varpi_i$, d'obtenir les $k_i^{p\nu}$ à partir des $k^{p\nu}$ et des $\Delta I/I$ mesurés. Dans le cas où $n = 2$, il n'y a aucune difficulté à connaître les $\delta \varpi_i$ (2) : s'il est d'intensité suffisante, le champ hyperfréquence égalise les populations des deux sous-niveaux. Mais si l'état fondamental compte plus de deux sous-niveaux, il peut être difficile de savoir ce que deviennent les populations des n sous-niveaux quand on sature une résonance entre deux d'entre eux. Nous en verrons un exemple au paragraphe III,B,2.

Dans la technique qui consiste à faire varier H_0 de δH_0 , il est facile de connaître les $\delta \varpi_i$ par la formule de Boltzmann. Mais, ainsi que nous l'avons noté plus haut, le $\delta I/I$ observé est dû à la fois à l'effet paramagnétique cherché et à l'effet diamagnétique et il nous faut choisir les conditions expérimentales de sorte que le second soit négligeable devant le premier. L'ordre de grandeur de l'effet paramagnétique est, d'après (I,6) :

$$\left(\frac{\delta I}{I} \right)_{\text{para}} \sim e \delta \varpi_i (k_i^{p\nu} - k_j^{p\nu}) \sim (\beta \delta H_0 / 2kT) e (k_i^{p\nu} - k_j^{p\nu}).$$

(1) « Monochromatique » signifie que la largeur spectrale $\delta \nu$ du pinceau employé est faible devant la largeur $\Delta \nu$ de la raie à étudier. Plus précisément :

$$\frac{1}{k^{p\nu}} \left| \frac{dk^{p\nu}}{d\nu} \right| \delta \nu \ll 1.$$

(2) Nous supposons, bien entendu, que le Hamiltonien de spin de l'état fondamental est parfaitement connu par résonance paramagnétique.

Or, le déplacement des composantes Zeeman de la transition est de l'ordre de $\beta \delta H_0$. La pente maximale de la courbe $k^{p\nu}(\nu)$ est de l'ordre de $k^{p\nu}/\Delta\nu$ où $\Delta\nu$ est la largeur de la bande. La variation maximum de $k^{p\nu}$ due à l'effet diamagnétique est donc $\sim \beta \delta H_0 k^{p\nu}/\Delta\nu$ et, par suite, la variation correspondante d'intensité lumineuse transmise

$$(\delta I/I)_{\text{dia}} \sim [\beta \delta H_0/\Delta\nu] e k^{p\nu}.$$

Pour que l'effet diamagnétique soit négligeable devant l'effet paramagnétique, il suffit donc que :

$$kT \ll \Delta\nu \frac{|k_i^{p\nu} - k_j^{p\nu}|}{k^{p\nu}} \quad (\text{I},7)$$

Comme nous nous intéressons à des raies larges ($\Delta\nu > 50 \text{ cm}^{-1}$), cette condition est très bien remplie aux températures de l'hélium pompé (sauf si les $k_i^{p\nu}$ pour les divers sous-niveaux n'ont que des différences relatives très faibles). Il est d'ailleurs facile de faire la correction nécessaire pour tenir compte de la (petite) contribution de l'effet diamagnétique à l'effet global observé. On peut distinguer les deux effets par la façon dont ils dépendent de la température ou utiliser le fait que lorsque l'on fait varier H_0 , l'effet diamagnétique s'établit instantanément alors que l'effet paramagnétique ne s'établit qu'avec la constante de temps T_1 (temps de relaxation spin-réseau dans l'état fondamental). Pour les études sur le rubis (§ III,B) on a employé la première de ces méthodes d'évaluation de la correction diamagnétique. Pour les études sur les centres F (§ V,B), on a surtout utilisé la seconde.

Pour établir l'inégalité (I,7), nous avons supposé que l'effet diamagnétique est dû seulement au déplacement des composantes Zeeman de la bande. Mais d'autres causes peuvent également faire varier les $k_i^{p\nu}$ avec H_0 , introduisant ainsi des effets de type diamagnétique :

α) nous avons déjà signalé l'effet Paschen-Back qui amène une modification des probabilités de transition avec H_0 (voir un exemple au § IV,B,1 à propos de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$);

β) nous avons négligé, dans tout ce qui précède, le spin nucléaire, et l'effet Back Goudsmit peut introduire des complications analogues (§ V,B,3);

γ) Les fonctions d'onde dans l'état fondamental sont quantifiées en champ nul le long des axes cristallographiques. Au contraire, si on applique un champ magnétique très intense, elles sont quantifiées le long de ce champ. Pour des champs intermédiaires, les « bonnes » fonctions d'onde varient ⁽¹⁾ en fonction de H_0 et il en résulte une modification des $k_i^{p\nu}$ qui ne nous intéresse pas ici puisqu'elle reflète, en partie tout au moins, des propriétés de l'état fondamental bien connues par résonance paramagnétique. Pour éviter cette difficulté, nous avons borné notre étude au cas de cristaux cubiques ou uniaxes, le centre paramagnétique étudié possédant lui-même au moins une symétrie ternaire ou quaternaire et le champ magnétique H_0 étant appliqué parallèlement à cet axe optique.

(1) C'est ainsi que, dans le cas du rubis, les fonctions

$$|M_s = 3/2\rangle, \quad |M_s = 1/2\rangle, \quad |M_s = -1/2\rangle \quad \text{et} \quad |M_s = -3/2\rangle$$

ne restent de « bonnes » fonctions d'onde pour toute valeur de H_0 que si le champ est parallèle à l'axe ternaire.

Les difficultés escomptées dans l'application de la technique de « résonance hertzienne » et dans celle de « variation du champ magnétique » ne sont pas les mêmes. Il y a donc intérêt, dans la mesure du possible, à employer dans chaque cas l'une et l'autre de ces méthodes pour obtenir une confirmation des résultats (cf. § III,B,1 et § V,B,1).

B. — ÉTUDE DES FACTEURS DE LANDÉ DE L'ÉTAT EXCITÉ [14]

Nous ferons les hypothèses suivantes : la raie d'absorption à étudier est suffisamment résolue des bandes et raies voisines. Le degré de dégénérescence de l'état excité en absence de champ magnétique est connu ; la symétrie du problème est suffisante pour nous permettre de prévoir un certain nombre de règles de sélection pour les diverses composantes Zeeman de la transition. En particulier, si le cristal est uniaxe, le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe optique (1). Les techniques à employer dépendent du diagramme Zeeman de la raie. Nous discutons ci-dessous deux cas particulièrement simples et nous verrons aux paragraphes III,E, IV,B et V,C comment ces techniques doivent être modifiées pour s'adapter à des cas réels plus complexes.

1 État fondamental singulet, état excité triplet.

Le diagramme considéré est celui de la *figure 1*, σ_+ et σ_- désignent une polarisation circulaire autour de H_0 , le sens de rotation étant respectivement celui du courant magnétisant (σ^+) et le sens inverse (σ^-). On suppose que la transition $|f\rangle \rightarrow |e, +1\rangle$ se fait avec la polarisation *pure* σ_+ . Elle est décalée de $2g_{\text{exc}}^{\parallel} \beta H_0$ par rapport à la position de la raie σ^- , $|f\rangle \rightarrow |e, -1\rangle$. Ce décalage est supposé beaucoup plus faible que la largeur $\Delta\nu$ de la raie d'absorption optique, de sorte que les deux composantes ne sont pas « résolues » et qu'on ne peut pas étudier l'effet Zeeman par la technique habituelle de spectroscopie optique. Mais on peut mesurer le dichroïsme circulaire ($k^{\sigma^+, \nu} - k^{\sigma^-, \nu}$) en envoyant à travers l'échantillon, dans le sens du champ magnétique, un faisceau de lumière « monochromatique » circulairement polarisée et en étudiant comment varie l'intensité de la lumière transmise quand on renverse le sens du champ (transformant ainsi σ^+ en σ^-) :

$$\frac{\delta I}{I} = \frac{I_0 e^{-k^{\sigma^+, \nu} e} - I_0 e^{-k^{\sigma^-, \nu} e}}{I_0 e^{-k^{\sigma^-, \nu} e}} \neq e(k^{\sigma^-, \nu} - k^{\sigma^+, \nu}). \quad (1,8)$$

Si les deux raies $|f\rangle \rightarrow |e, +1\rangle$ et $|f\rangle \rightarrow |e, -1\rangle$ ont *même intensité et même forme*, mise à part la translation de $2g_{\text{exc}}^{\parallel} \beta H_0$, on a :

$$k^{\sigma^+, \nu} - k^{\sigma^-, \nu} = -2g_{\text{exc}}^{\parallel} \beta H_0 \frac{dk^{\sigma^-, \nu}}{d\nu} + \text{termes d'ordre supérieur.} \quad (1,9)$$

La courbe expérimentale pour $\delta I/I$ doit être proportionnelle à la dérivée $\frac{dk^{\sigma^-, \nu}}{d\nu}$ que l'on peut tracer graphiquement à partir de la courbe d'absorption $k^{\sigma^-, \nu}$ observée. Le coefficient de proportionnalité donne $g_{\text{exc}}^{\parallel}$ en grandeur et signe grâce aux équations (1,8) et (1,9). Il

(1) Nous ne pourrions donc mesurer que $g_{\text{exc}}^{\parallel}$, pas $g_{\text{exc}}^{\perp}$.

est intéressant de noter que, contrairement à celle du paragraphe I,A, la présente technique reste valable quels que soient les ordres de grandeurs relatifs de $\Delta\nu$, largeur de la raie étudiée et de $\delta\nu$, largeur spectrale de la lumière de mesure utilisée (cf. : Appendice).

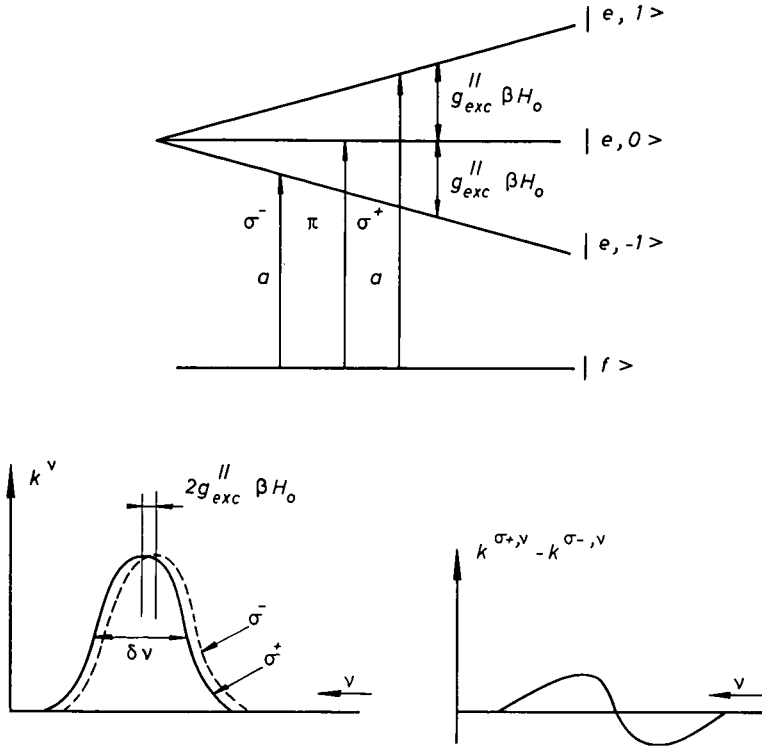


FIG. 1.

Si on observe que les courbes expérimentales $\delta I/I$ et $\frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$ ne sont pas proportionnelles [compte tenu, éventuellement, des corrections dues aux termes d'ordre supérieur dans (I,8) et dans (I,9)], on a la preuve que les deux raies $|f\rangle \rightarrow |e, +1\rangle$ et $|f\rangle \rightarrow |e, -1\rangle$ n'ont pas la même forme ou la même intensité en présence d'un champ magnétique. Dans la mesure où l'on peut comprendre théoriquement la raison de cette différence de forme, on peut encore déduire g_{exc}^{II} de la courbe $\Delta I/I$ observée. Nous en verrons des exemples au paragraphe IV,B.

Pour cette expérience, la température est, *a priori*, sans importance puisque l'état fondamental est singulet et qu'on n'a donc pas à craindre d'interférence de l'effet paramagnétique (§ I,A). On prendra une température assez basse pour que la bande à étudier soit plus fine et aussi bien résolue que possible des bandes voisines.

2 États fondamental et excité doublets de Kramers.

Nous supposons que le diagramme des niveaux est celui de la figure 2. Ce sera le cas d'une transition $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ en symétrie cubique et d'une transition

$$|\mu = \pm 1/2\rangle \rightarrow |\mu = \pm 1/2\rangle$$

en symétrie tétragonale ou trigonale (μ est le nombre quantique cristallographique défini par Hellwegge [15]). Ce sera également le cas, aux notations près, d'une transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ en symétrie cubique ou $|\mu = \pm 3/2\rangle \rightarrow |\mu = \pm 3/2\rangle$ en symétrie tétragonale. Le cas des transitions

$$|\mu = \pm 1/2\rangle \rightarrow |\mu = \pm 3/2\rangle \quad \text{ou} \quad |\mu = \pm 3/2\rangle \rightarrow |\mu = \pm 1/2\rangle$$

en symétrie tétragonale est également comparable, à ceci près que les transitions π ont une intensité nulle et que l'une des trois techniques que nous décrivons ci-dessous est inapplicable. Enfin, pour des transitions faisant intervenir un ou deux niveaux $|\mu = \pm 3/2\rangle$ en symétrie trigonale, les règles de sélection imposées par la théorie des groupes ne sont pas suffisamment strictes pour que le problème puisse être résolu, à moins qu'une expérience auxiliaire (1) ou une théorie préalable ne fournissent des précisions supplémentaires sur les intensités relatives des diverses composantes Zeeman de la raie.

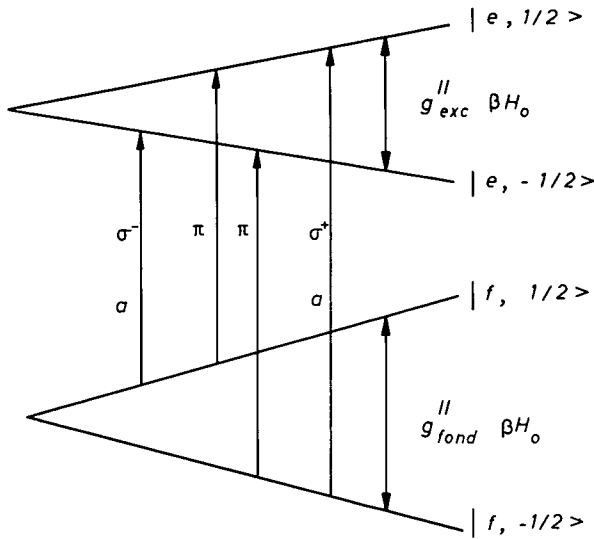


FIG. 2.

Le diagramme de probabilités de transition étant celui de la figure 2, nous n'observerons pas un effet diamagnétique pur comme au paragraphe I,B,1, mais seulement une superposition des effets diamagnétique et paramagnétique. Nous pourrions employer l'une des trois méthodes suivantes ou, de préférence, successivement plusieurs d'entre elles afin d'obtenir plus de sécurité sur le résultat.

α) On opère à *température relativement élevée* (par exemple, la température ambiante). Supposons que la transition σ^+ ait une forme indépendante de la valeur de H_0 et que son intensité soit proportionnelle à la population du niveau dont elle est issue. Lorsque le champ passe de la valeur 0 à la valeur H_0 , cette population passe de 0,5 à $\omega_{-1/2} \neq 0,5 \left(1 + \frac{g_{fond}'' \beta H}{2kT}\right)$. Par ailleurs, la raie σ^+ se déplace de $\delta/2 = (g_{exc}'' + g_{fond}'') \frac{\beta H_0}{2}$.

(1) Employant, par exemple, les techniques décrites au paragraphe I,A.

On a donc, en employant la formule de Taylor :

$$k_{H_0}^{\sigma^+}(\nu) = \frac{\omega_{-1/2}}{0,5} k_0^{\sigma}(\nu - \frac{\delta}{2}) \approx k_0^{\sigma}(\nu) \left(1 + \frac{g_{\text{fond}}^{\parallel} \beta H}{2kT} \right) - \frac{\delta}{2} \frac{dk_0^{\sigma}(\nu)}{d\nu} \quad (I,10)$$

en appelant $k_0^{\sigma}(\nu)$ le coefficient d'absorption optique en champ nul et $k_{H_0}^{\sigma^+}(\nu)$ le coefficient d'absorption en lumière σ^+ en présence du champ statique H_0 . Comme au paragraphe 1, l'expérience consiste à mesurer en fonction de ν , d'une part le coefficient d'absorption optique en champ nul $k_0^{\sigma}(\nu)$ et d'autre part, la variation relative $\delta I/I$ d'intensité transmise en lumière circulaire quand on renverse le sens du champ directeur H_0 . La courbe trouvée pour $\delta I/I$ doit pouvoir s'analyser comme la somme d'une composante proportionnelle à $k_0^{\sigma}(\nu)$ avec le coefficient connu $-eg_{\text{fond}}^{\parallel} \frac{\beta H_0}{kT}$ et d'une composante proportionnelle à $\frac{dk_0^{\sigma}(\nu)}{d\nu}$ avec pour coefficient $e\delta$. S'il en est bien ainsi, on déduit $g_{\text{exc}}^{\parallel}$ de la valeur trouvée pour $e\delta$ en utilisant la valeur de $g_{\text{fond}}^{\parallel}$ connue par résonance paramagnétique.

β) On opère à la température de l'hélium liquide et on envoie sur l'échantillon une lumière σ , c'est-à-dire une lumière polarisée perpendiculairement à $\vec{H}_0$ (et se propageant dans une direction également perpendiculaire à $\vec{H}_0$). Une telle lumière excite avec la même intensité les transitions σ^+ et les transitions σ^- . En opérant comme au paragraphe I,A, on détermine $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})$ qui est égal à $\delta \frac{dk_0^{\sigma}(\nu)}{d\nu}$. D'où $g_{\text{exc}}^{\parallel}$. Ce procédé utilise, en fait, le terme en $\delta\omega_i \delta k_i^{\sigma^+}$ que nous avons négligé dans l'équation (I,3); les deux autres termes en $\omega_i \delta k_i^{\sigma^+}$ et en $\delta\omega_i k_i^{\sigma^+}$ s'annulent par raison de symétrie. En effet, en champ nul, $\omega_{1/2} = \omega_{-1/2}$, $k_{1/2}^{\sigma^+} = k_{-1/2}^{\sigma^+}$ et, quand on passe du champ 0 au champ H_0 , $\delta\omega_{1/2} = -\delta\omega_{-1/2}$ et $\delta k_{1/2}^{\sigma^+} = -\delta k_{-1/2}^{\sigma^+}$. Ce procédé est moins sûr que le précédent. Si l'on observe que les deux courbes expérimentales $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})$ et $\frac{dk_0^{\sigma}(\nu)}{d\nu}$ ne sont pas proportionnelles entre elles, on peut attribuer ce résultat à deux causes: ou bien les composantes σ^+ et σ^- n'ont pas exactement la même forme ou la même intensité, ou bien le dispositif optique est mal réglé. Au lieu d'envoyer sur l'échantillon une lumière qui soit réellement $\sigma \equiv 1/2 (\sigma^+ + \sigma^-)$, on lui envoie une lumière contenant une proportion un peu plus grande de σ^+ que de σ^- ou vice-versa. Alors, le deuxième terme du second membre de (I,3) n'est plus tout à fait nul et il apparaît donc dans le signal une composante paramagnétique parasite proportionnelle à $k_0^{\sigma}(\nu)$.

γ) La troisième méthode est analogue à la seconde mais elle emploie de la lumière π (c'est-à-dire polarisée parallèlement à $\vec{H}_0$). On détermine $(k_{1/2}^{\pi} - k_{-1/2}^{\pi})$ qui est égal à $\delta' \frac{dk_0^{\pi}(\nu)}{d\nu}$ avec $\delta' = (g_{\text{fond}}^{\parallel} - g_{\text{exc}}^{\parallel}) \beta H_0$. On obtient ainsi une détermination de $g_{\text{exc}}^{\parallel}$ indépendante des deux précédentes.

* * *

Au chapitre III,E, nous décrirons la mesure du facteur de Landé des deux niveaux $|^2T_1, a_0, \pm 1/2\rangle$ et $|^2T_2, x_0, \pm 1/2\rangle$ du rubis par une variante de la méthode α) ci-dessus. Au chapitre V,C, nous étudierons le facteur de Landé de l'état excité de la bande F dans KCl ou KBr par une autre variante de cette méthode α).

* * *

Un bon nombre des techniques que nous venons de proposer aux paragraphes I,A et I,B ci-dessus consiste à étudier en fonction de ν le dichroïsme circulaire magnétique de l'échantillon. Comme l'absorption et la dispersion sont reliées par la formule de Kramers Krönig, toutes ces expériences peuvent être transposées en remplaçant l'étude du dichroïsme circulaire par celle de l'effet Faraday. Nous verrons que cela a été effectivement fait par plusieurs auteurs ([16], [17], [18], [19], [20]) et nous comparerons, dans notre conclusion, les avantages et les inconvénients des deux types de méthodes.

CHAPITRE II

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

La *figure 3* donne le schéma de principe du montage. Nous allons décrire, dans l'ordre :

- l'électro-aimant;
- le cryostat;
- le dispositif hyperfréquences;
- la source lumineuse et le monochromateur;
- le montage optique;
- le procédé de détection et d'enregistrement.

Pour chacune de ces rubriques, nous indiquerons les différentes variantes qui ont été mises en œuvre suivant les nécessités des expériences successives.

A. — ÉLECTRO-AIMANT

Le champ magnétique est fourni par un électro-aimant Varian, 12 pouces V 4012-3B et par son alimentation régulée V 2100 B. L'entrefer est de 82 mm. On peut obtenir des champs allant jusqu'à 9 000 œersteds environ. Un dispositif incorporé dans la V 2100 B permet de renverser le champ en moins de 30 s.

B. — CRYOSTAT

La conception du cryostat a été inspirée par les considérations suivantes :

- les expériences doivent pouvoir avoir lieu à très basse température (He liquide);
- la température doit être connue avec précision. Il vaut mieux plonger l'échantillon dans l'hélium liquide plutôt que de le refroidir par conduction;
- il ne doit pas y avoir de bulles sur le trajet de la lumière. Celle-ci ne traversera donc pas l'azote liquide et on pompera sur l'hélium pour amener sa température en dessous de 2,17 °K (point λ);
- le même cryostat doit pouvoir servir à différents types d'expériences : études de fluorescence et études d'absorption, dans le sens du champ magnétique directeur

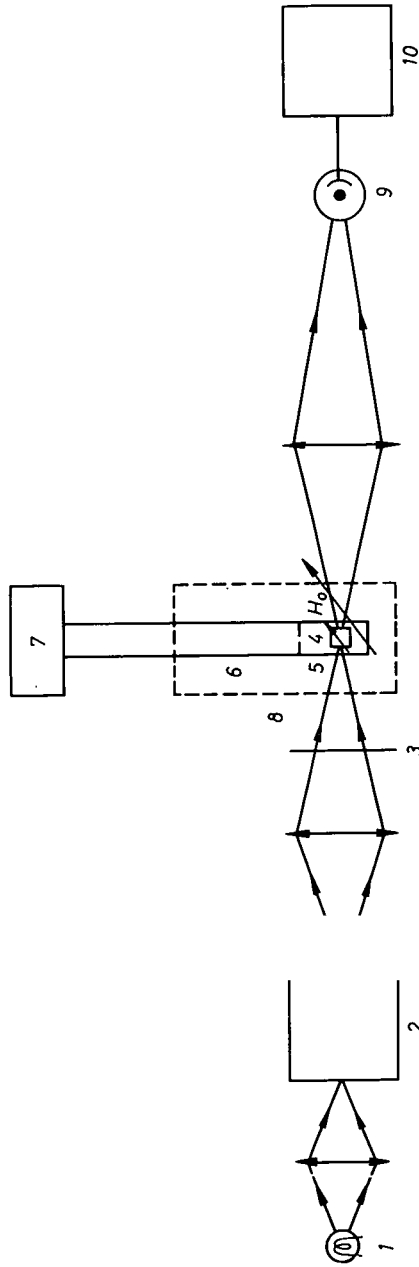


FIG. 3. — Schéma de principe du montage.

- 1. — Lampe blanche.
- 2. — Monochromateur.
- 3. — Polariseur.
- 4. — Échantillon (Axe optique $\parallel H_0$).
- 5. — Cavité hyperfréquences.
- 6. — Guide d'onde.
- 7. — Source d'hyperfréquences.
- 8. — Cryostat.
- 9. — Photomultiplicateur.
- 10. — Galvanomètre enregistreur.

ou dans le sens perpendiculaire. Il est donc souhaitable que la queue du cryostat présente cinq fenêtres : une vers le bas et quatre à angles droits sur les côtés;

— la queue du cryostat doit être nettement plus étroite que l'entrefer de l'électro-aimant de manière à pouvoir loger un jeu de miroirs pour l'observation longitudinale (§ II,E; *fig. 9* — les pièces polaires ne sont pas percées). Mais le diamètre intérieur de cette queue doit être assez grand pour loger un guide d'onde et une cavité résonnante bande X (§ II,C).

La solution adoptée est représentée (en coupe) sur la *figure 4*. Le vase intérieur qui renferme l'hélium est en pyrex avec, à sa partie supérieure, une collerette portant un rodage plan sur ses deux faces. La queue a un diamètre intérieur de 38 mm. Le vase à azote, annulaire, est en laiton. Il est soutenu par trois tubes de maillechort qui assurent son isolement thermique. Deux d'entre eux servent au remplissage en liquide et à l'évacuation du gaz. Dans la queue, le vase à azote est prolongé par un tube en cuivre qui sert de « blindage antirayonnement thermique ». Il est percé de trous pour laisser passer la lumière. L'enceinte extérieure est en laiton à l'exception de la queue qui est en pyrex de diamètre extérieur 60 mm. Il n'y a qu'une enceinte à vide, commune au vase à azote et au vase à hélium. Les joints verre-métal se trouvent tous à la température ambiante, ce qui permet d'employer de simples joints toriques en perbunan. On pompe en permanence sur l'enceinte à vide avec une pompe à diffusion C.G.R. Oleovap CH 61-10 précédée d'une pompe à palettes Edwards 2S50.

Le cryostat est coiffé d'un couvercle dont l'étanchéité est assurée par un joint torique. Ce couvercle est muni de passages électriques, d'un passage étanche permettant de déplacer verticalement le porte-échantillon, d'un tube ($\varnothing$ int. = 12 mm) pour le remplissage d'hélium, d'un tube ($\varnothing$ int. = 20 mm) pour l'évacuation et le pompage de l'hélium gazeux. Le porte-échantillon mobile est très commode pour la mesure des spectres d'absorption et il est utilisable pour toutes les expériences qui se font par variation de H_0 . Pour les expériences qui utilisent une résonance hertzienne, on substitue au couvercle représenté sur la *figure 4* un autre couvercle traversé par un guide d'ondes (bande X ou bande Q). L'étanchéité de ce guide à l'hélium est assurée, à la partie supérieure, soit par une feuille de mica enduite de graisse à vide et écrasée entre deux brides, soit par une feuille de mylar collée à l'araldite sur la bride de sortie. La transition thermique entre le couvercle (~ 295 °K) et l'échantillon (~ 2 °K) est assurée par quelques décimètres de guide d'onde en monel (fabriqué au laboratoire) ou en acier inoxydable (manufacturé aux U.S.A.).

Pour pomper au-dessus de l'hélium liquide, on emploie une pompe Celtique P3 de débit 15 m³/h. La température est repérée par la pression d'hélium (manomètre à mercure). Le point λ est atteint au bout de 12 mn environ et la pression de 20 mm de mercure (1,94 °K) au bout de 30 mn. La pression limite est de 14 à 16 mm de mercure (1,83 °K < T < 1,87 °K). Elle est suffisamment reproductible d'un jour sur l'autre pour qu'on n'ait pas besoin d'utiliser un dispositif stabilisateur de pression. Pour une expérience (§§ V,B,1 et 2) on a eu besoin d'opérer à deux températures différentes. On est parvenu sans mal à régler la température à 2,11 °K en intercalant un robinet Edwards de 1 pouce entre la pompe Celtique et le cryostat. En le fermant partiellement, on règle le débit de pompage jusqu'à obtenir le résultat désiré.

Le niveau d'hélium dans le cryostat est repéré grâce à cinq résistances au carbone

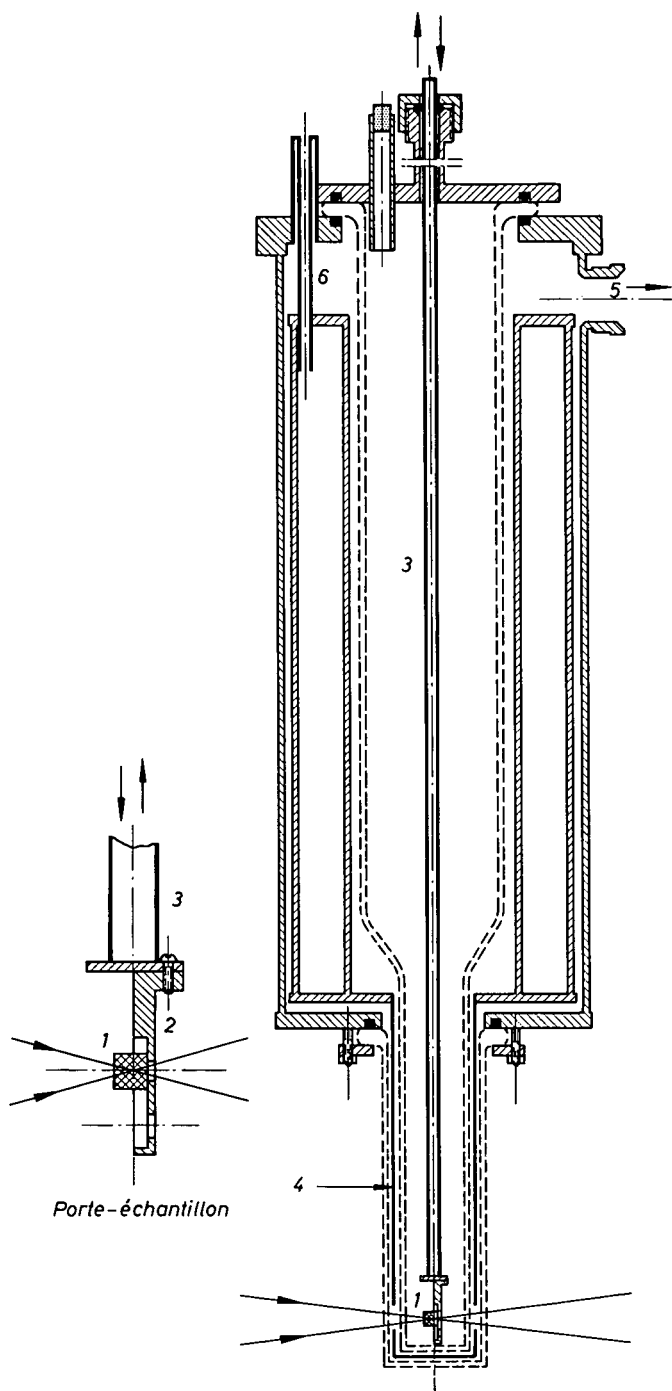


FIG. 4. — Cryostat.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1. — Échantillon, | 4. — Blindage en cuivre. |
| 2. — Porte-échantillon. | 5. — Vers pompe secondaire. |
| 3. — Tube acier inoxydable mince. | 6. — Tube en maillechort. |
| ● Joint torique. | |

(Les parois métalliques d'épaisseur ≤ 1 mm sont représentées par un seul trait épais. Les parois en verre sont représentées par le symbole $\equiv$).

« Ohmic » 1/2 W, 100 Ω , étagées entre 0,1 et 1,6 l du fond, et qu'on peut relier à une pile de 6 V et à un milliampermètre.

La capacité du vase à azote est de 4,7 l, ce qui assure une autonomie de 19 h environ. Lorsque ce vase renferme de l'azote liquide et le vase interne de l'hélium gazeux à la pression atmosphérique, la température de l'échantillon ne descend pas en dessous de 175 °K (et il lui faut un temps très long pour y parvenir). Le vide entre vase à azote et vase à hélium est suffisant pour que les échanges thermiques par convection entre ces deux vases soient négligeables. Le vase interne se refroidit donc principalement par rayonnement latéral et il se réchauffe par conduction et rayonnement vers le haut.

Trois heures avant de remplir le cryostat d'hélium liquide, il est préférable d'accélérer le refroidissement du vase interne en mettant l'enceinte à vide sous un simple vide primaire. Le contact thermique entre vase interne et vase à azote se fait alors surtout par convection et la température au niveau de l'échantillon descend jusqu'à 110 °K. Malheureusement, cette opération accroît également le contact thermique entre vase à azote et enceinte extérieure, ce qui a deux conséquences fâcheuses :

- accroissement considérable de la consommation en azote liquide;
- le cuivre du « blindage antirayonnement » n'a pas une conductivité thermique infinie et le bas du blindage se trouve probablement à une température nettement supérieure à 77 °K, ce qui explique, en partie tout au moins, que la température au niveau de l'échantillon ne descende pas au-dessous de 110 °K.

Néanmoins, la technique de « prérefroidissement accéléré » est avantageuse puisque, en abaissant la température du vase interne, elle permet d'économiser environ 1/2 l d'hélium liquide à chaque transfert. On remet le cryostat sous vide secondaire juste avant le transfert d'hélium. Celui-ci nécessite environ 1 l 1/4 de liquide pour refroidir le verre du cryostat de 110 °K à 4,2 °K et 2 l pour le remplir (consommation totale ~ 3 l 1/4 par transfert). On met la pompe Celtique en marche et, au moment où la température est tombée en dessous de 1,9 °K, il reste environ 1,2 l de liquide dans le vase, ce qui permet de manipuler pendant 4 h 1/2.

Ce cryostat présente, par rapport aux cryostats classiques, entièrement métalliques avec fenêtres rapportées, un certain nombre d'inconvénients :

- il est difficile d'obtenir un vase intérieur en verre qui soit suffisamment bien axé pour ne pas toucher le vase à azote ou le blindage antirayonnement;
- la capacité thermique d'une paroi de verre de quelques millimètres d'épaisseur est plus grande que celle d'une paroi d'acier inoxydable de quelques dixièmes de millimètre. La quantité d'hélium vaporisée au moment du transfert est donc également plus grande;
- les expériences optiques possibles sont limitées au domaine de transparence du pyrex alors qu'avec un cryostat métallique classique, il est facile de remplacer le verre des fenêtres par tout autre matériau adapté au domaine spectral étudié.

Par contre, à l'actif du cryostat de la *figure 4*, il faut citer :

- sa robustesse : pas de fuites à craindre à la suite de réchauffements et refroidissements répétés de joints à l'indium. En quatre ans de fonctionnement ininterrompu, une seule rupture de l'un des vases;
- sa souplesse d'emploi : si l'on a besoin d'une « fenêtre » à un endroit quelconque

de la queue, il suffit de faire subir la modification adéquate au « blindage antirayonnement ». Seule la fenêtre du fond est plane, mais l'expérience a prouvé que l'emploi de « fenêtres » latérales cylindriques n'entraîne pas de pertes de lumière ou de dépolarisation gênantes.

C. — DISPOSITIF HYPERFRÉQUENCES

Nous avons été amenés à opérer en bande X (~ 10 GHz) (§§ III,B,1 et V,B) et en bande Q (~ 35 GHz) (§ III,B,2). La *figure 5* donne le schéma du montage bande X. Un klystron Varian X13 est stabilisé en fréquence par référence à la cavité d'un ondemètre (lequel est généralement accordé sur la même fréquence que la cavité de mesure). Une fraction de la puissance est transmise à travers l'atténuateur variable et le Té magique jusqu'à la cavité de mesure. Le détecteur, dans le quatrième bras du Té magique, sert uniquement à des fins de contrôle et de réglage puisque aucune de nos mesures n'utilise une détection radio-électrique des résonances paramagnétiques.

Pour certaines expériences (§§ III,B,1 et III,C), il est utile de moduler la puissance hyperfréquence envoyée sur l'échantillon à une fréquence très basse (1/2 Hz). On emploie le dispositif suivant (« hacheur » (*fig. 5*)) : un disque de duraluminium d'épaisseur 3 mm est entraîné par un moteur synchrone tournant à 30 tr/mn. Il occulte, pendant une seconde sur deux, un hiatus de 6 ou 7 mm ménagé entre deux guides d'onde consécutifs. La perte d'insertion est de 2 à 3 dB, mais elle est sans importance car le X13 fournit une puissance cent fois supérieure à celle qui est nécessaire pour saturer la résonance paramagnétique de nos échantillons de rubis à 1,85 °K.

Le montage bande Q est semblable, mis à part le fait que le klystron L.T.T. 2T3 n'est pas stabilisé en fréquence. Nous avons constaté que cette précaution n'est pas nécessaire pour nos expériences. Après une demi-heure de fonctionnement, les dérives de fréquence du 2T3 sont inférieures à la largeur des résonances de notre cavité de mesure (~ 30 MHz) et, *a fortiori*, aux largeurs des résonances paramagnétiques du rubis. Comme nous employons toujours une puissance plus que suffisante pour saturer la transition étudiée, les petites dérives de fréquence du 2T3 sont sans conséquence ⁽¹⁾.

La cavité hyperfréquence employée pour les expériences sur les centres F (chap. V) est une cavité rectangulaire $TE_{0,1,2}$ taillée dans le guide standard RG 52/U et couplée au guide par un iris de $\varnothing = 3,5$ mm. Une vis parallèle à $\vec{E}_1$ s'avance devant l'iris, joue le rôle d'antenne et permet de régler le couplage. L'échantillon, porté par un support en téflon, est au centre de la cavité. Deux trous de $\varnothing = 4$ mm sont percés au centre des grandes faces du guide pour laisser passer la lumière. Le Q de la cavité (avec l'échantillon en place) est de 10^3 environ.

Le rubis a une forte constante diélectrique [11,28 parallèlement à l'axe et 13,27 perpendiculairement ⁽²⁾]. Or, nos échantillons sont relativement volumineux : cube de 7,2 mm d'arête pour les expériences en bande X ; cylindre de 5 mm de diamètre et 3 mm de long pour les expériences en bande Q. Ils perturbent donc fortement les modes de la cavité dans laquelle ils sont insérés. En fait, nous avons utilisé comme cavités des

(1) Il est probable que le X 13, lui non plus, n'aurait pas besoin d'être stabilisé. Comme sa stabilisation était disponible, nous l'avons utilisé dans toutes nos expériences.

(2) A 10^4 Hz.

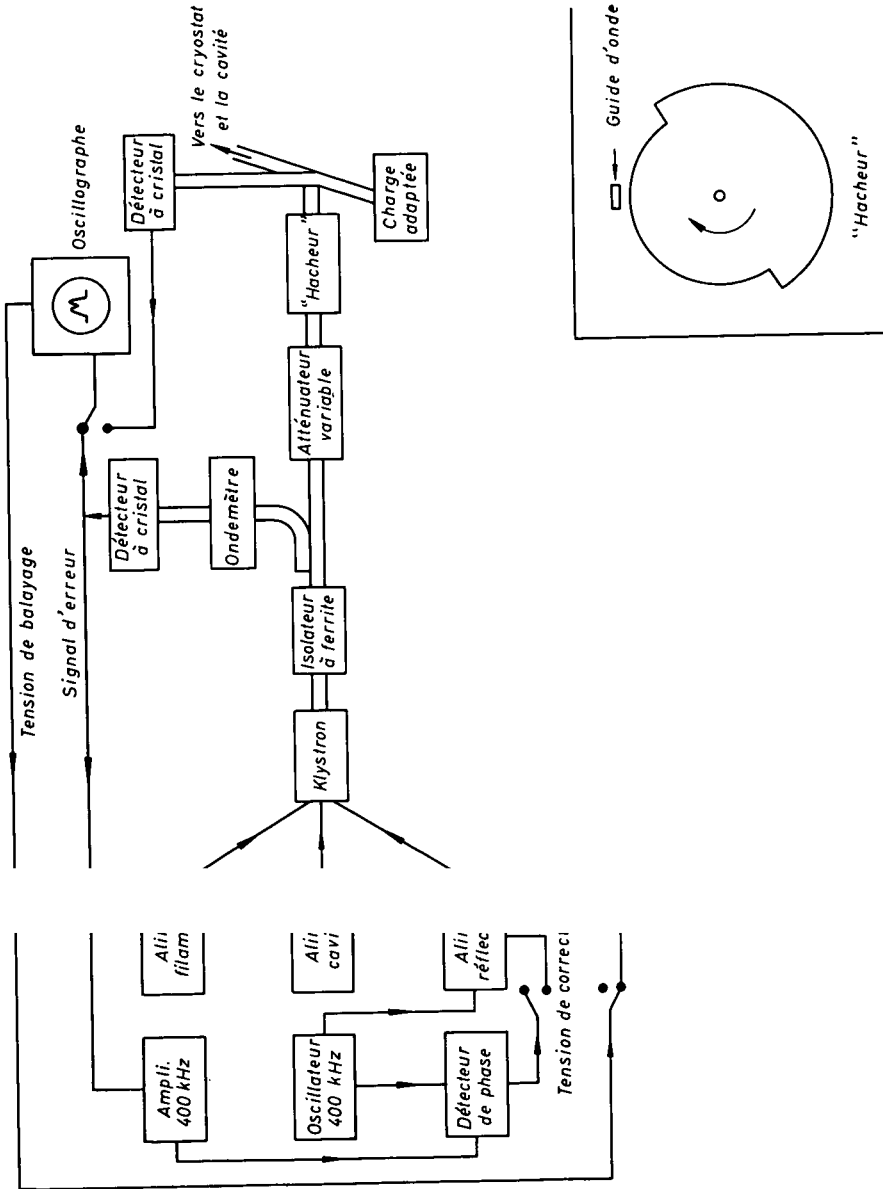
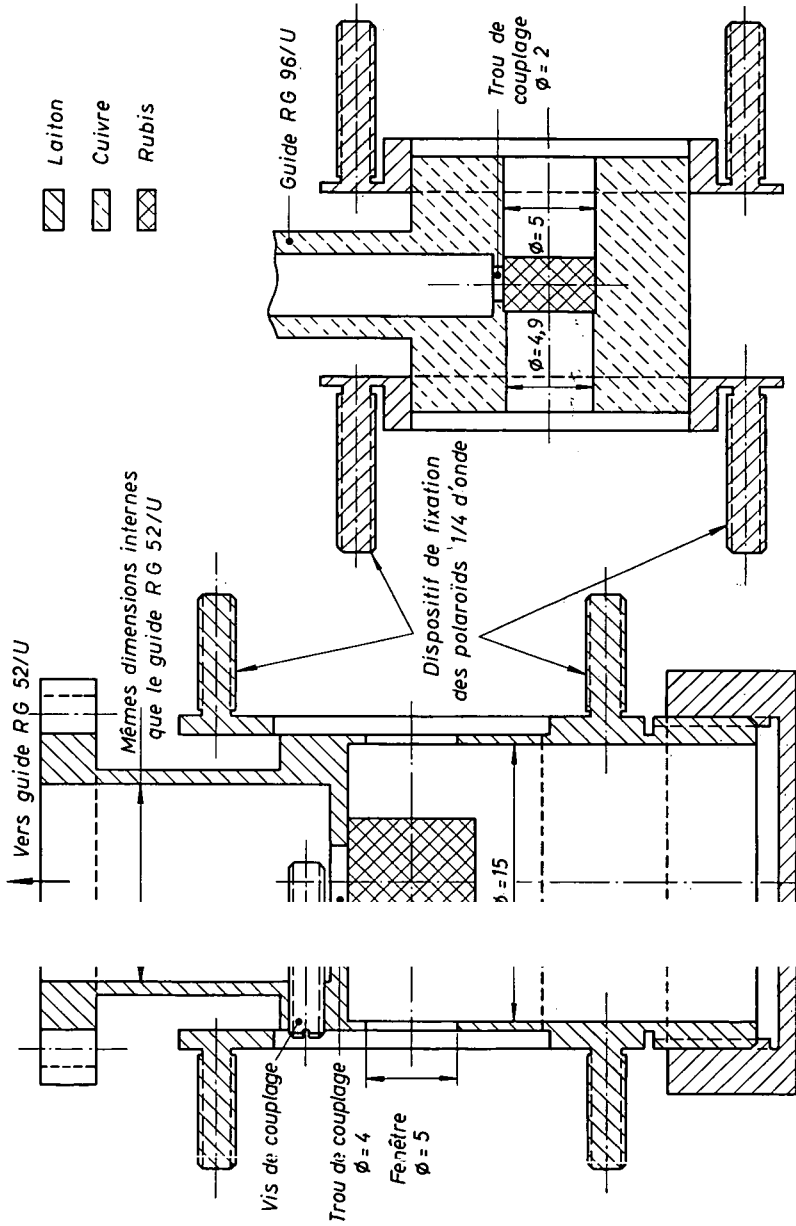


Fig. 5. — Montage hyperfréquences bande X.



Bande Q

Bande X

FIG. 6. — Cavités hyperfréquences [pour le rubis].

guides cylindriques qui, en absence de diélectrique, seraient au cut-off. La *figure 6* montre la coupe de ces cavités. La cavité bande X avec un rubis de 7,2 mm d'arête possède trois modes (de $Q \sim 1\,000$) dans le domaine d'accord (8,2 à 12,4 GHz) du klystron X13. La cavité bande Q possède un grand nombre de modes dans le domaine d'accord (31 à 35,7 GHz) du klystron 2T3. En dehors du rubis, l'onde est évanescente si bien que les ouvertures terminales de 5 mm de diamètre destinées à laisser passer la lumière ne diminuent nullement le Q de la cavité (également de l'ordre de 1 000).

D. — SOURCE LUMINEUSE ET MONOCHROMATEUR

La lumière est fournie par une lampe à incandescence suivie d'un monochromateur. Les premières expériences ont été réalisées avec un monochromateur à prismes construits au laboratoire. Par la suite, nous avons utilisé des monochromateurs à réseau Bausch et Lomb, type 33-86-45.

Dans le monochromateur à prismes, la fente d'entrée est placée au foyer d'un miroir sphérique de focale 53 cm et de diamètre 14,5 cm. La lumière passe à travers deux prismes en verre équilatéraux de 18 cm d'arête, puis elle tombe sur un miroir plan, mobile autour d'un axe vertical et dont la rotation est commandée par une vis micrométrique. Ensuite, la lumière traverse à nouveau les deux prismes et tombe sur le miroir concave qui forme le spectre dans le plan de la fente d'entrée. Les fentes d'entrée et de sortie sont distantes de 31 mm. Ce dispositif présente une bonne dispersion, surtout dans le bleu ($\sim 15\text{ Å/mm}$ à 4 800 Å). Mais il souffre d'un grave manque de rigidité qui nécessite un étalonnage en longueurs d'onde chaque fois que l'on est conduit à le déplacer. Par suite de la dilatation thermique du bâtis, l'étalonnage dépend en outre de la température ambiante et varie de façon appréciable au cours d'une journée, en particulier sous l'effet de la chaleur dégagée par la lampe à incandescence. Enfin, l'extrémité de la vis micrométrique qui appuie sur le support du miroir plan n'est pas parfaitement de révolution. Il en résulte que la courbe d'étalonnage, au lieu d'avoir une dérivée monotone, a une dérivée pseudo-périodique (*cf. fig. 7*). Cette particularité se révélera très gênante pour les expériences du paragraphe III,E. ν est connu en valeur absolue à 20 ou 30 cm^{-1} près, par contre les écarts de fréquence dans un intervalle spectral restreint sont connus avec une précision meilleure.

Tous ces inconvénients disparaissent avec les monochromateurs Bausch et Lomb. L'un d'eux, équipé d'un réseau à 1 200 traits/mm a une dispersion de 16,5 Å/mm et un domaine d'utilisation 2 000-7 000 Å. L'autre, équipé d'un réseau à 600 traits/mm a une dispersion de 33 Å/mm et un domaine d'utilisation 2 000-14 000 Å. Il est inutile de réduire la largeur des fentes en dessous de 0,2 mm, la résolution spectrale étant alors limitée essentiellement par les aberrations du monochromateur. Le tambour sur lequel on lit les longueurs d'onde étant insuffisamment précis pour certaines de nos expériences, nous l'avons remplacé par un tambour de diamètre 150 mm, permettant une lecture aisée du demi-angström. Les mesures sont reproductibles à cette précision qui est également celle avec laquelle on peut mesurer des écarts de longueur d'onde dans un intervalle spectral restreint. En valeur absolue, les lectures sont correctes à $\pm 5\text{ Å}$ près et on peut réduire l'erreur si nécessaire par étalonnage avec un spectre de raies.

Avec le monochromateur à prismes, nous utilisons une lampe Philips E27 de 250 W alimentée par une batterie d'accus ⁽¹⁾ de 120 V. Cette lampe est très mal utilisée, la plus grande partie de la lumière tombant à côté de la fente d'entrée. Avec les monochromateurs Bausch et Lomb, nous utilisons généralement la lampe d'origine fournie par le constructeur, lampe à filament plat, de 6 V, 105 W que nous alimentons par une batterie de 8 V avec un rhéostat en série. Là encore, la plus grande partie de la lumière tombe à côté de la fente. Pour nos expériences de pompage optique des centres F dans KBr, nous avons utilisé des lampes d'éclairage de galvanomètre Mazda (nominale 8 V, 6 A) que nous avons survoltées jusqu'à 12 V, réduisant ainsi leur durée de vie à une heure ou deux.

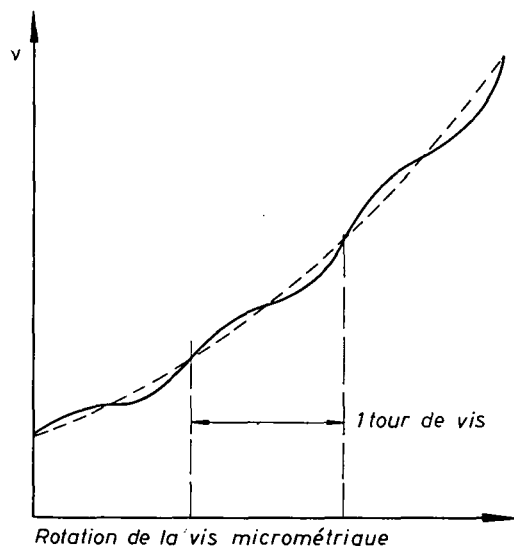


FIG. 7.

En tirets : Courbe idéale. En trait plein : Courbe d'étalonnage réelle.

E. — MONTAGE OPTIQUE

Le montage optique a pris successivement deux formes suivant qu'il s'agissait d'expériences en lumière σ ou π ou d'expériences en lumière σ^+ ou σ^- .

Le premier de ces montages est schématisé sur la *figure 8*. Le faisceau sortant du monochromateur est divisé en deux : un faisceau principal qui traverse l'échantillon et qui est focalisé sur le photomultiplicateur n° 1 et un faisceau auxiliaire qui passe sous le cryostat, qui converge sur le photomultiplicateur n° 2 et dont nous verrons l'utilité au paragraphe II,F. Le polariseur est un film HN32 de la Polaroid Corporation qui sélectionne la lumière π ou σ . Les photomultiplicateurs sont des R.C.A. 1P21 que l'on a entourés de deux feuilles de μ -métal d'épaisseur 0,9 mm pour les blinder contre le champ de fuite de l'électro-aimant.

Pour les expériences en lumière σ^+ ou σ^- , les éléments (1), (2), (8), (9), (10) et (11)

(1) L'emploi de la tension du secteur pour alimenter les lampes sources amènerait des fluctuations prohibitives d'intensité lumineuse.

de la *figure 8* restent inchangés. La *figure 9* indique (en coupe horizontale et non plus en élévation) comment est modifié le trajet du faisceau principal. Après plusieurs tâtonnements, on a placé le polariseur 1/4 d'onde qui fournit la lumière circulaire dans le cryostat, juste contre la cavité résonnante. On évite ainsi les dépolarisations par traversée du verre du cryostat et surtout par réflexion sur les miroirs (on a vérifié expérimentalement au préalable que polaroïds et lames 1/4 d'onde gardent leurs propriétés quand ils sont plongés dans l'hélium liquide). Pour certaines expériences sur des échantillons très contraints, donc fortement dépolarisants, on a ajouté à la sortie une seconde lame 1/4 d'onde et un second polariseur qui jouent le rôle d'analyseur circulaire et éteignent la fraction de lumière qui a été dépolarisée à la traversée de l'échantillon ⁽¹⁾. Les lames 1/4 d'onde employées sont soit des lames de mica, soit des films en plastique de la Polaroid Corporation.

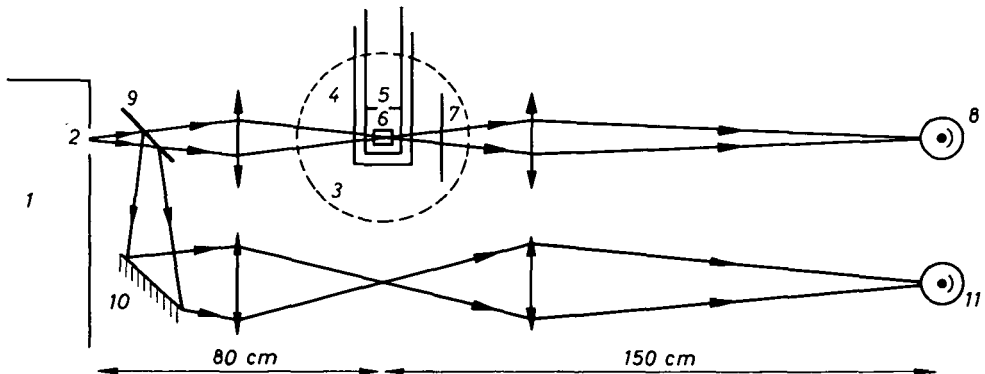


FIG. 8. — Montage optique pour expériences en lumière transverse.

- | | |
|---|---------------------------------|
| 1. — Monochromateur. | 7. — Polariseur. |
| 2. — Fente de sortie. | 8. — Photomultiplicateur n° 1. |
| 3. — Pièce polaire de l'électro-aimant. | 9. — Lame de verre. |
| 4. — Queue du cryostat. | 10. — Miroir plan. |
| 5. — Cavité résonnante. | 11. — Photomultiplicateur n° 2. |
| 6. — Échantillon. | |

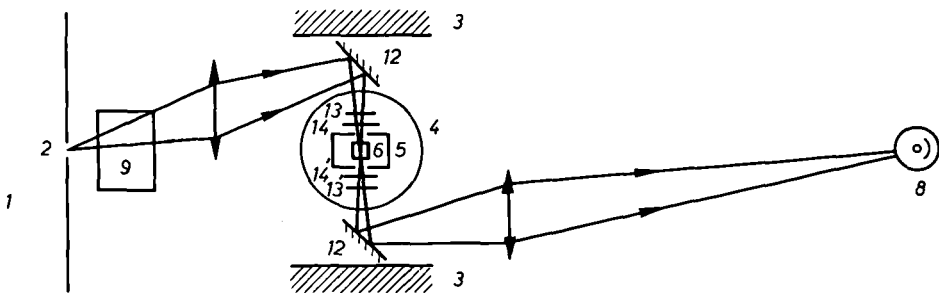


FIG. 9. — Trajet du faisceau principal dans les expériences en lumière σ^+ ou σ^- .

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. — Monochromateur. | 8. — Photomultiplicateur n° 1. |
| 2. — Fente de sortie. | 9. — Lame de verre à 45°. |
| 3. — Pièces polaires de l'électroaimant. | 12. — Miroirs aluminés face avant. |
| 4. — Queue du cryostat. | 13. — Polaroid. |
| 5. — Cavité résonnante. | 14. — Lame 1/4 d'onde. |
| 6. — Échantillon. | |

(1) Cf. § II,C,4, l'étude des erreurs expérimentales dues aux défauts de polarisation et la façon d'y remédier.

F. — PROCÉDÉ DE DÉTECTION ET D'ENREGISTREMENT

Deux procédés ont été successivement employés : l'un, moins sensible, est d'un usage universel, « Procédé du pont de résistances ». L'autre, plus sensible, est celui de la « détection de phase » qui n'a pu être employé ni dans les expériences sur les centres F, ni dans les expériences par variation du champ magnétique.

1 Procédé du pont de résistances (cf. fig. 10).

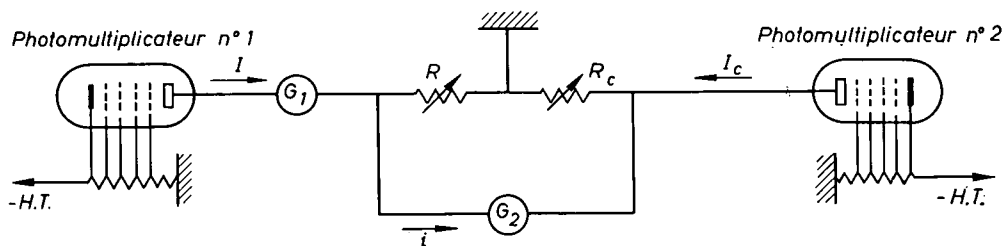


FIG. 10.

Le galvanomètre de table G_1 mesure I . G_2 est un galvanomètre mural de sensibilité $5,9 \cdot 10^{-12}$ A/mm entraînant un suiveur de spot Sefram. Le pont est équilibré de sorte que $RI \sim R_c I_c$. Lorsque l'on fait varier H_0 ou que l'on sature une résonance paramagnétique de l'échantillon, I_c reste constant et les variations de i sont liées à celles de I par :

$$\delta I = \left(\frac{g + R + R_c}{R} \right) \delta i \quad (\text{II},1)$$

g est la résistance interne du galvanomètre G_2 .

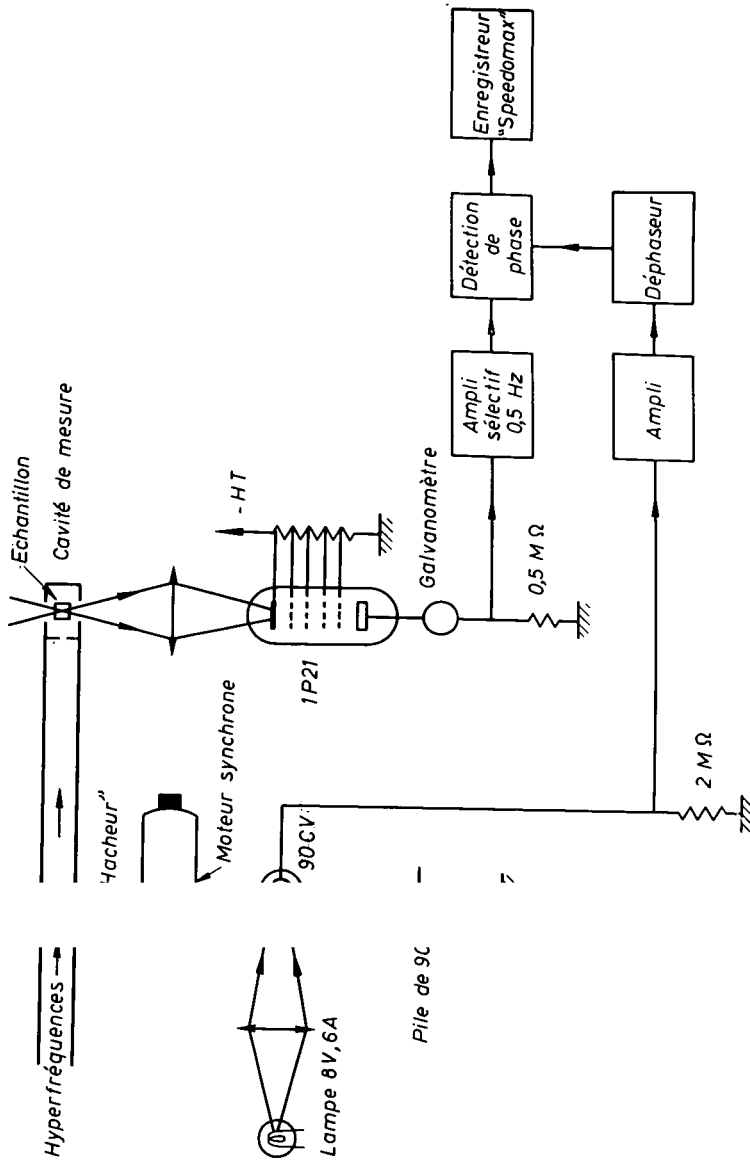
Les lectures de G_1 et G_2 donnent, grâce à l'équation (II,1), le paramètre $\frac{\delta I}{I}$ des équations (I,5), (I,6) et (I,8) (1). Ce procédé supprime très bien les bruits dus aux fluctuations des tensions d'alimentation de la source lumineuse et des photomultiplicateurs. Par contre, les bruits dus aux déformations mécaniques du montage subsistent intégralement. On les réduit en shuntant le galvanomètre G_2 par une résistance inférieure à sa résistance critique (constante de temps de l'ordre de 6 s). Mais il subsiste un bruit à très basse fréquence (dérives).

2 Procédé de détection de phase.

Dans les expériences par résonance magnétique sur le rubis, on accroît le rapport signal/bruit par un facteur 5 à 10 en remplaçant le montage précédent par un montage avec modulation et détection de phase (fig. 11). On n'emploie que le photomultiplicateur n° 1. Les microondes sont hachées à 0,5 Hz (2). La constante de temps d'intégration de

(1) Nous représentons par un même symbole les intensités lumineuses et les courants photo-électriques qu'elles produisent.

(2) Cette fréquence très basse est imposée par la longueur des temps de relaxation du rubis à 1,85 °K. Si T_1 était plus court et qu'on puisse moduler, par exemple à 20 Hz l'accroissement du rapport signal/bruit serait plus considérable. Le temps de relaxation des centres F se chiffre par dizaines de secondes, ce qui empêche l'emploi d'une telle détection de phase dans leur étude.



1. — Schéma de principe du système de détection de phase.

la détection de phase est de 30 ou de 105 s. Ce procédé supprime les dérives (après les quelques minutes nécessaires au chauffage des amplificateurs continus). Pour bénéficier au maximum de ses avantages, il est préférable d'alimenter le photomultiplicateur sur piles sèches et d'employer une batterie autonome pour la source lumineuse. On étalonne ce système de détection de phase par comparaison avec le procédé du « pont de résistance » dans une expérience choisie de sorte que $\frac{\delta I}{I}$ soit assez grand ($\sim 1\%$) pour pouvoir être mesuré avec précision par l'un et l'autre procédé.

G. — DÉFAUTS DU PRÉSENT DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1 Défauts de polarisation de la lumière.

Si la lumière incidente, au lieu d'avoir la polarisation p pure, contient une composante de polarisation p , d'intensité $I_0(1-a)$ et une composante de polarisation p' , d'intensité I_0a , on ne mesurera pas les $k_i^{p'v}$, mais, approximativement, des combinaisons $(1-a)k_i^{pv} + ak_i^{p'v}$. Une erreur systématique analogue se présente si l'échantillon dépolairise une lumière incidente initialement bien polarisée.

Pour les expériences en lumière π ou σ (§§ III,B,1 et III,C), ce défaut systématique est tout à fait négligeable devant les autres causes d'erreur. Les polariseurs linéaires employés sont très bons et un rubis traversé par un pinceau lumineux perpendiculaire à l'axe optique ne mélange pratiquement pas les lumières ordinaires (σ dans nos expériences) et extraordinaires (π), même si l'on utilise des ouvertures de faisceau de 8° . Nous indiquerons au paragraphe III,B,1, p. 40, une preuve de la bonne qualité de la polarisation dans nos expériences en lumière transverse. Une autre preuve en est qu'un échantillon de rubis à 0,17 % de Cr^{+++} , d'épaisseur 7,2 mm ne transmet aucune lumière σ détectable et une lumière π deux cent fois supérieure au minimum détectable. Cela n'est possible que si la lumière σ employée a une contamination en lumière π nettement inférieure au pour cent.

Par contre, le problème de la qualité de la polarisation devient important pour les expériences en lumière « longitudinale » σ^+ ou σ^- : §§ III,B,2, III,D, III,E, IV et V. D'une part, les polariseurs circulaires sont moins bons que les polariseurs linéaires ($\frac{I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}$ est fréquemment de l'ordre de 1 % mais peut atteindre 2 ou 3 %). D'autre part, les cristaux de rubis et d'halogénures alcalins sont dépolarisants. Le rubis étant uniaxe, une lumière circulaire ne peut se propager sans altération que suivant l'axe du cristal. Le pinceau de lumière employé ayant une ouverture non négligeable ($\sim 4^\circ$), les rayons inclinés sur l'axe sont partiellement dépolarisés. De plus, les rubis employés sont trempés au cours de leur fabrication et, du fait des contraintes, dépolarisent partiellement même la lumière qui se propage suivant l'axe. Pour les halogénures alcalins, cristaux cubiques, seule subsiste la deuxième cause de dépolarisation. Les cristaux que nous achetons sont généralement libres de contraintes. Mais le procédé de coloration (§ V,A, p. 89) se termine par un refroidissement brutal de 600°C à la température ambiante et des tensions apparaissent.

Dans les expériences en lumière σ^+ ou σ^- , le signal σ^+ est l'opposé du signal en σ^- (propriété rigoureuse pour $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ et pour les centres F, approximative seulement pour le rubis). Si, dans la lumière incidente, on a $\frac{I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}} = \alpha$, le signal S devient $S(1 - \alpha) - \alpha S = S(1 - 2\alpha)$. Cette formule nous montre comment corriger les résultats pour tenir compte de la mauvaise qualité de la lumière incidente. Pour tenir compte à la fois de ce défaut du polariseur et des dépolarisations introduites par le cristal, nous avons fait le calcul suivant :

— la lumière se propage suivant Oz. Si l'échantillon n'était pas biréfringent, seuls deux états de polarisation pourraient être transmis sans déformation : $\sigma^+ \left(\frac{\vec{i} + i\vec{j}}{\sqrt{2}} \right)$ et $\sigma^- \left(\frac{\vec{i} - i\vec{j}}{\sqrt{2}} \right)$, avec pour coefficients d'absorption respectifs

$$\left(k + \frac{4\pi in}{\lambda_0} + \frac{\delta k}{2} + i\frac{\delta \alpha}{2} \right) \quad \text{et} \quad \left(k + \frac{4\pi in}{\lambda_0} - \frac{\delta k}{2} - i\frac{\delta \alpha}{2} \right),$$

(λ_0 = longueur d'onde de la lumière; δk et $\delta \alpha$ rendent compte du dichroïsme circulaire et de l'effet Faraday qui lui est associé. Ces deux quantités sont nulles pour $H_0 = 0$). Si, au contraire, l'échantillon est biréfringent mais que δk et $\delta \alpha$ soient nuls (par exemple si $H_0 = 0$), les deux états propres de polarisation qui sont transmis sans déformation sont deux rectilignes $\vec{i}$ et $\vec{j}$ (coefficients d'absorption respectifs $k + \frac{4\pi in}{\lambda_0} + \frac{2\pi i \delta n}{\lambda_0}$ et $k + \frac{4\pi in}{\lambda_0} - \frac{2\pi i \delta n}{\lambda_0}$; δn rend compte de la biréfringence (1)). Lorsque l'on tient compte à la fois de δk , $\delta \alpha$ et δn , les états propres de polarisation lumineuse sont deux elliptiques que l'on détermine en diagonalisant la matrice :

$$\begin{pmatrix} -\frac{k}{2} - \frac{2\pi in}{\lambda_0} - \frac{i\pi \delta n}{\lambda_0} & \frac{i\delta k}{4} - \frac{\delta \alpha}{4} \\ -\frac{i\delta k}{4} + \frac{\delta \alpha}{4} & -\frac{k}{2} - \frac{2\pi in}{\lambda_0} + \frac{i\pi \delta n}{\lambda_0} \end{pmatrix} \quad (11,2)$$

On suppose que la lumière incidente est une elliptique dont le grand axe fait l'angle μ avec Ox et dont les axes ont pour demi-longueur

$$a \cos \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varepsilon}{2} \right) \quad \text{et} \quad a \cos \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\varepsilon}{2} \right).$$

Si $e \delta k$, $e \delta \alpha$, $\frac{e \delta n}{\lambda_0}$ et ε sont petits (e = épaisseur du cristal), on trouve que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta I}{I} \right)_{O \rightarrow H_0} = & -\frac{e \delta k}{2} \left\{ 1 - \left(\frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\pi \varepsilon}{\lambda_0} \frac{e \delta n}{\lambda_0} \sin 2\mu + \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2 \delta n^2}{\lambda_0^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \text{termes d'ordre supérieur en } \varepsilon \text{ et en } \frac{e \delta n}{\lambda_0} \right\} + \text{termes en } \delta k^2 \text{ et } \delta k \delta \alpha + \dots \end{aligned} \quad (11,3)$$

(1) Cette biréfringence est associée à un dichroïsme linéaire, mais celui-ci est négligeable dans la région spectrale qui nous intéresse, région très éloignée des bandes d'absorption intenses de la matrice cristalline qui sont à l'origine de $n - 1$ (et donc de δn).

Nous négligeons, dans ce qui suit, les termes en δk^2 et en $\delta k \delta \alpha$ ce qui est permis si δk est très petit (δk et $\delta \alpha$ sont toujours du même ordre de grandeur) et ce qui est également permis pour δk moins petit si on mesure, comme c'est souvent le cas, $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{-H_0 \rightarrow +H_0}$, car alors les termes en δk^2 et en $\delta k \delta \alpha$ s'éliminent par symétrie.

Dans un certain nombre d'expériences (§§ III,B,2 et III,E), nous avons cherché à réduire l'erreur de dépolarisation par le cristal en entourant celui-ci d'un polariseur circulaire et d'un analyseur circulaire de même sens et d'axes lents perpendiculaires (cf. fig. 9). On démontre qu'avec ce montage, la formule (II,3) est à remplacer par :

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)'_{0 \rightarrow H_0} = -\frac{e \delta k}{2} \left\{ 1 - \left(\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 e^2 \delta n^2}{\lambda_0^2} + \text{termes d'ordre supérieur en } \varepsilon \text{ et } \frac{e \delta n}{\lambda} \right) \right\} + \text{termes en } \delta k^2 + \dots \quad (\text{II,4})$$

Pour évaluer expérimentalement le terme correctif

$$\frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\pi e \delta n}{\lambda_0} \sin 2\mu + \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2 \delta n^2}{\lambda_0^2}$$

de l'équation (II,3) (ou le terme correctif $\frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 e^2 \delta n^2}{\lambda_0^2}$ de l'équation (II,4)), on procède de la façon suivante. H_0 étant nul, on mesure :

a) l'intensité I_1 transmise à travers le polariseur circulaire, le cristal et un analyseur « circulaire » identique au polariseur, ayant l'axe lent de sa lame 1/4 d'onde parallèle à celle du polariseur;

b) l'intensité I_2 transmise à travers le même système lorsque l'axe lent de la lame 1/4 d'onde de l'analyseur est perpendiculaire à celle du polariseur;

c) les intensités I_3 et I_4 transmises quand on remplace l'analyseur « circulaire » précédent par un analyseur « circulaire » de même constitution, mais de sens contraire et d'axe lent respectivement parallèle et perpendiculaire à celui du polariseur. On montre que, dans ces conditions :

$$\frac{I_3 + I_4}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} = \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\pi e \delta n}{\lambda_0} \sin 2\mu + \frac{\pi^2 e^2 \delta n^2}{\lambda_0^2} + \text{termes d'ordre supérieur en } \varepsilon \text{ et en } \frac{e \delta n}{\lambda_0}. \quad (\text{II,5})$$

Lorsque l'on répète les mêmes expériences avec seulement le polariseur et les analyseurs (*cristal enlevé*) on mesure des intensités I'_1 , I'_2 , I'_3 et I'_4 telles que :

$$\frac{I'_3 + I'_4}{I'_1 + I'_2 + I'_3 + I'_4} = \frac{\varepsilon^2}{2} + \text{termes en } \varepsilon^4 \dots \quad (\text{II,6})$$

Les équations (II,5) et (II,6) jointes à l'équation (II,3) (ou à l'équation (II,4) suivant le cas) permettent de faire la correction de polarisation dans les deux cas extrêmes où $\varepsilon \gg \frac{\pi e \delta n}{\lambda_0}$ et où $\varepsilon \ll \frac{\pi e \delta n}{\lambda_0}$. Dans le cas où ε et $\frac{\pi e \delta n}{\lambda_0}$ sont du même ordre de grandeur, la correction à faire reste ambiguë du fait du terme d'interférence $\frac{\pi e \delta n}{\lambda_0} \sin 2\mu$. Or,

ce terme peut s'annuler pour raison de symétrie (c'est, par exemple, le cas pour la dépolarisation des rayons inclinés sur l'axe optique du rubis quand ces rayons forment un cône de révolution autour de l'axe : la valeur moyenne de $\sin 2\mu$ est nulle). Lorsque ε et $\frac{\pi l \delta n}{\lambda_0}$ sont du même ordre, nous ferons donc la correction de polarisation en négligeant le terme en $\pi \frac{\varepsilon l \delta n}{\lambda_0} \sin 2\mu$ dans les équations (II,3) et (II,5). L'erreur ainsi consentie est faible puisque la correction elle-même est faible lorsque ε et $\frac{\pi l \delta n}{\lambda_0}$ sont du même ordre : $\frac{\varepsilon^2}{2}$ est, en effet, généralement de l'ordre de 0,02.

La comparaison des équations (II,3), (II,4), (II,5) et (II,6) montre qu'on doit avoir :

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)'_{O \rightarrow H_0} \left(1 + \frac{I'_3 + I'_4}{I'_1 + I'_2 + I'_3 + I'_4}\right) = \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{O \rightarrow H_0} \left(1 + \frac{I_3 + I_4}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4}\right) = -\frac{e \delta k}{2} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\pi^2 l^2 \delta n^2}{\lambda_0^2}\right). \quad (II,7)$$

L'égalité des deux premiers membres de la formule (II,7) a été vérifiée expérimentalement lors des expériences décrites au paragraphe III,E, p. 70.

2 Signaux parasites.

Lorsque l'on fait varier la valeur du champ magnétique H_0 , la variation observée $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{obs}$ de la lumière transmise est due non seulement aux effets diamagnétique $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{dia}$ et paramagnétique $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{par}$ que nous avons discutés au chapitre I, mais également à des effets parasites (1) $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{can}$:

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{obs} = \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{dia} + \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{par} + \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{can}. \quad (II,8)$$

On met en évidence l'existence de $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{can}$ en se plaçant dans des conditions où les deux autres effets sont nuls ou négligeables. Par exemple, en enlevant l'échantillon ou en opérant dans un domaine spectral où il n'absorbe pas la lumière. Nous avons trouvé que $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{can}$ est la superposition de plusieurs effets différents. Nous allons énumérer ceux que nous avons pu identifier, mais il y en a peut-être d'autres.

a) Action du champ sur la sensibilité des photomultiplicateurs. Cette action, notable avec les photomultiplicateurs à 75 cm du centre du champ a été rendue négligeable ($\lesssim 10^{-4}$ lorsque H_0 passe de 0 à 8 600 Oe) en les éloignant jusqu'à 150 cm (tout au moins pour les 1P21 blindés par un double écran de μ -métal. Il est probable que des photomultiplicateurs dont la structure est moins ramassée, comme les R.C.A. 6217 ou 7102 demanderaient un blindage plus soigné ou une distance plus grande).

(1) Ces effets parasites n'existent pas dans les expériences par résonance magnétique.

b) Effet Faraday (dans le cas des expériences en σ^+ ou σ^-). La lumière issue du monochromateur est assez fortement polarisée (*horizontalement*). Si le polariseur 13 de la *figure 9* a une orientation quelconque, l'effet Faraday dans *le verre* du cryostat amène une variation linéaire en H_0 de l'intensité lumineuse transmise. Si le polariseur 13 est orienté de façon à admettre les vibrations horizontales (ou verticales), l'effet Faraday n'entraîne plus qu'une variation de l'intensité lumineuse transmise quadratique en H_0 , donc généralement négligeable. Des effets parasites analogues peuvent apparaître pour des dispositions relatives des éléments optiques autres que celle de la *figure 9*. L'explication détaillée de ces effets parasites fait intervenir les deux remarques suivantes : les miroirs 12 de la *figure 9* ne réfléchissent pas les vibrations horizontales et verticales avec la même amplitude ni avec la même phase. Par ailleurs, la lumière issue d'un polariseur 1/4 d'onde n'est circulaire que pour une longueur d'onde donnée mais devient elliptique pour les longueurs d'onde voisines.

c) Il semble certain qu'une partie de notre montage se déplace lors de l'excitation du champ magnétique, mais nous ne sommes pas parvenus à identifier laquelle, toutes les pièces utilisées étant, en principe, non magnétiques. Le $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{can}}$ qui en résulte est négligeable pour les expériences en lumière transverse (σ ou π) mais notable pour les expériences en lumière longitudinale (σ^+ ou σ^-). Il est minimal lorsque le réglage de l'optique est correct : faisceau lumineux tombant au centre des miroirs 12 de la *figure 9* et au centre de la photocathode du 1P21. Malheureusement, comme les lentilles utilisées ne sont pas achromatiques, le réglage de l'optique ne peut pas être parfait simultanément pour toutes les longueurs d'onde et on ne peut donc pas annuler l'effet parasite dans un domaine spectral étendu.

Dans les expériences de détermination des $k_i^{p\gamma}$ (§ I,A), il est toujours relativement facile de faire la correction pour tenir compte de l'effet parasite $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{can}}$ (que nous n'avons pas réussi à éliminer complètement). D'abord parce que les effets paramagnétiques sont généralement beaucoup plus grands que les effets parasites. Ensuite, parce que les effets « paramagnétiques » contiennent toujours une faible contribution « diamagnétique » pour laquelle une correction est nécessaire. Nous avons indiqué ci-dessus (p. 6) deux méthodes possibles pour faire cette dernière correction. Or, dans l'une et l'autre les effets parasites ⁽¹⁾ se comportent comme une contribution supplémentaire à l'effet diamagnétique (comme lui, ils ne dépendent pratiquement pas de la température et ils s'établissent aussi vite que le champ magnétique). Une correction unique élimine donc à la fois l'effet diamagnétique et les divers effets parasites.

En ce qui concerne la mesure des facteurs de Landé (§ I,B), la situation par contre est moins satisfaisante. Pour le rubis et pour les centres F, les effets « diamagnétiques » sont du même ordre de grandeur que les effets parasites possibles $\left(\frac{\delta I}{I} \sim 0,5 \text{ \%}\right)$. (Dans le cas de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$, l'effet diamagnétique est notablement plus grand). On minimise les effets parasites pour la région spectrale étudiée comme indiqué en *a*, *b* et *c*

(1) A l'exception, toutefois, des effets parasites qui seraient liés à la rotation Faraday à l'intérieur de l'échantillon. Il est donc très intéressant de concevoir le montage optique de telle façon que cette catégorie d'effets parasites soit minimisée.

ci-dessus et on retranche empiriquement de la courbe expérimentale un « fond » continu qui varie lentement avec la longueur d'onde. On peut avoir confiance en cette correction pour les raies R'_3 et B_3 du rubis ainsi que pour les raies de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ que nous avons étudiées. Ces raies sont suffisamment fines que pour la correction ne varie pas sensiblement d'un flanc à l'autre. Par contre, pour les centres F, la bande étudiée a une largeur de 1 000 à 2 000 cm^{-1} et la détermination du « fond » dû aux effets parasites est beaucoup plus délicate. Elle limite sérieusement la précision de nos résultats actuels sur le facteur de Landé de l'état excité des centres F (cf. § V,C).

3 Améliorations projetées du dispositif expérimental.

Le montage présent donne davantage de satisfactions pour les études en lumière transverse (σ et π) que pour les études en lumière longitudinale (σ^+ et σ^-). Pour ces dernières, nous espérons remédier à beaucoup de défauts du système actuel en employant un électro-aimant à pièces polaires percées. Les problèmes de polarisation de la lumière seraient grandement facilités (aussi bien ceux de réalisation d'une lumière bien polarisée que ceux de la mesure des dépolarisations introduites par l'échantillon). Si la lumière est bien polarisée circulairement, les signaux parasites liés à l'effet Faraday disparaissent. L'alignement de l'optique devient beaucoup plus facile, ce qui limite les effets fâcheux du déplacement d'une pièce du système sous l'effet du champ magnétique. Nous cherchons, en outre, à rendre le nouveau montage plus rigide que l'ancien, de manière à minimiser à la fois l'effet des vibrations (bruit) et celui des déplacements induits par la variation de H_0 (signaux parasites).

CHAPITRE III

EXPÉRIENCES SUR LE RUBIS

A. — INTRODUCTION

Le rubis est du corindon renfermant des traces (quelques pour cent mille à quelques pour cent) de Cr_2O_3 . Le corindon est un cristal rhomboédrique et le site des ions Al^{+++} a la symétrie C_3 . Dans le rubis, les ions Cr^{+++} se placent substitutionnellement dans des sites Al^{+++} . Le spectre de résonance paramagnétique électronique et le spectre optique du rubis sont dus à la couche électronique incomplète $3d^3$ de l'ion Cr^{+++} . Le hamiltonien de spin de l'état fondamental a été donné pour la première fois par MANENKOV et PROKHOROV [21] :

$$\mathcal{H} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) \quad (\text{III},1)$$

avec :

$$S = 3/2, \quad g_{\parallel} = 1,989\,4 \pm 0,000\,6, \quad g_{\perp} = 1,986\,7 \pm 0,000\,6, \quad D = -0,191\,2 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour des rubis concentrés, des raies supplémentaires apparaissent dans le spectre de résonance paramagnétique. Elles sont dues aux paires d'ions Cr^{+++} voisins couplés par interaction d'échange et par interaction dipolaire [22].

Le spectre optique a été étudié par de très nombreux auteurs [2], [3], [4], [5], [23], [24], etc. Le rubis concentré possède de nombreuses raies provenant des paires d'ion Cr^{+++} proches voisins [25], [26]. Mais l'essentiel du spectre est formé de quelques raies et bandes qui se rencontrent aussi bien pour les rubis dilués que pour les rubis concentrés et qui sont caractéristiques des ions Cr^{+++} isolés dans la matrice de Al_2O_3 . Ce spectre du rubis « rose » est schématisé sur la *figure 12* (on s'est limité aux niveaux d'énergie inférieure à $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ et on a négligé les satellites vibrationnels diffus qui accompagnent les raies « fines »).

Ce sont SUGANO, TANABE et TSUJIKAWA [2], [3] qui ont identifié en 1958 les raies R_1 , R_2 , B_1 , B_2 et les bandes U et Y. La raie B_3 a été identifiée à la fois par Low [24] et par SUGANO et PETER [23]. Low [24] a également signalé l'existence de trois raies faibles dans le rouge qu'il a attribuées aux trois composantes de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ (1).

(1) Dans tout ce chapitre III, nous désignerons les représentations irréductibles du groupe cubique par A_1 , A_2 , E , T_1 , T_2 afin de nous conformer aux notations de SUGANO et PETER [23]. Dans les chapitres IV et V, nous reprendrons les notations de БЕРНЕ Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 et Γ_5 .

Nous avons repris cette question [27] et précisé l'identification des trois composantes du multiplet 2T_1 ainsi qu'il est indiqué sur la figure 12 (cf. § III,C).

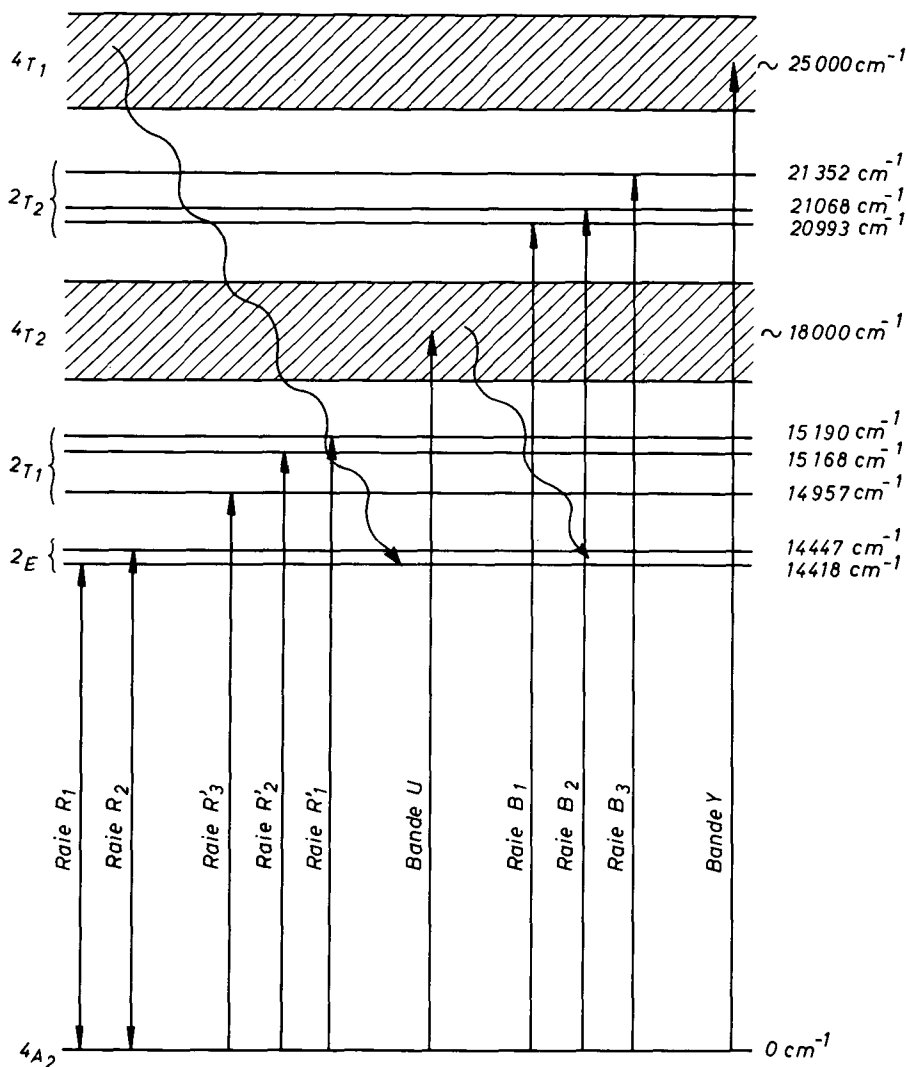


FIG. 12. — Spectre du rubis rose.

La bande U a environ 3000 cm^{-1} de large. L'absorption ordinaire (σ si l'axe optique du rubis est parallèle à H_0) est trois fois plus intense environ que l'absorption extraordinaire (π) ⁽¹⁾ (cf. fig. 13). Le maximum d'absorption π est déplacé de 500 cm^{-1} environ vers le bleu par rapport au maximum d'absorption σ . La bande U ne présente pas de structure à la température ambiante mais, en dessous de $-100\text{ }^\circ\text{C}$, une structure d'origine probablement vibrationnelle apparaît sur son flanc rouge [28]. Elle est surtout visible en polarisation ordinaire. Elle se compose de maximums presque équidistants

(1) Dans tout ce qui suit, nous emploierons la notation σ pour « ordinaire » et π pour « extraordinaire » afin d'alléger le texte.

($200 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$). Le premier, du côté du rouge, est le plus fin ($\sim 45 \text{ cm}^{-1}$). Le second ($16\,980 \text{ cm}^{-1}$) a une largeur d'environ 70 cm^{-1} . Au fur et à mesure que l'on se déplace vers le bleu, ces maximums deviennent plus larges et moins bien marqués.

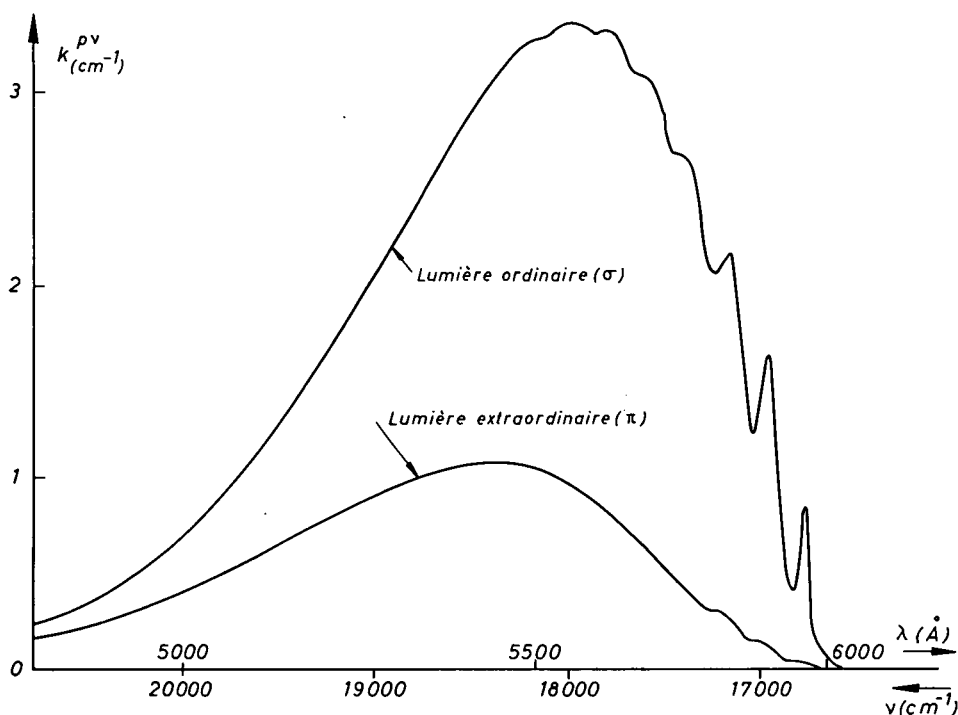


FIG. 13. — $T = 1,83 \text{ }^\circ\text{K}$; Concentration : $0,045 \text{ } \%$ Cr^{+++} .

SUGANO et PETER [23] ont calculé la structure du niveau 4T_2 (correspondant à la bande verte U) en négligeant l'effet des vibrations. Par contre, ils tiennent compte du couplage spin-orbite, d'une composante non cubique du champ cristallin de symétrie (T_2 , x_0), de la covalence des électrons d et de l'interaction entre les 80 états les plus bas issus de la configuration $3d^3$. Leur résultat est donné sur la *figure 14*, sur laquelle on a également porté les probabilités de transition calculées en lumière polarisée à partir des différents sous-niveaux du fondamental 4A_2 . Le décalage de 500 cm^{-1} observé entre les maximums d'absorption ordinaire et extraordinaire est attribué à l'écart entre les niveaux $|x_0\rangle$ et $|x_{\pm}\rangle$. SUGANO et PETER [23] font remarquer que la structure de la *figure 14* devrait apparaître pour chaque maximum vibrationnel de GRECHUSHNIKOV et FEOFILOV [28], mais que tel n'est certainement pas le cas puisque la largeur du premier maximum en σ est de 45 cm^{-1} de beaucoup inférieure à la largeur totale de la structure σ calculée (80 cm^{-1}) (marquée « S » sur les *figures 14* et *25*). Ils concluent que les décompositions spin-orbite associées aux structures vibrationnelles sont probablement rendues inobservables par un couplage vibronique beaucoup plus grand que le couplage spin-orbite.

Nous avons déterminé expérimentalement les $k_i^{\sigma+, \nu}$, $k_i^{\sigma-, \nu}$ et $k_i^{\pi, \nu}$ en fonction de ν pour la bande U (§ III,B) [29], [30]. Nos résultats apportent des renseignements supplémentaires sur la structure du niveau 4T_2 . Nous présentons au paragraphe III,B,3 un

calcul simple de cette structure, basé sur une hypothèse de Mac CLURE [31]. Ce calcul rend beaucoup mieux compte des faits expérimentaux que celui de SUGANO et PETER, mais il subsiste quelques points de désaccord flagrants avec l'expérience.

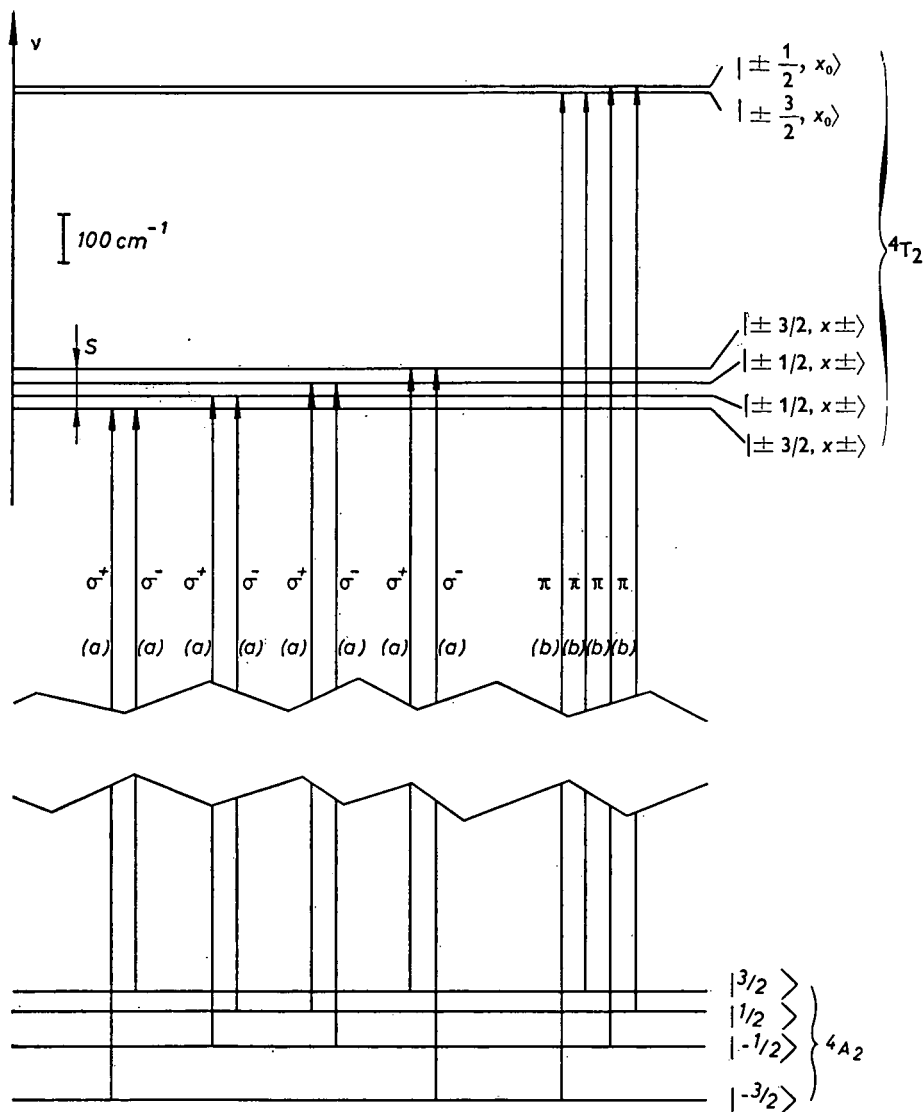


FIG. 14. — Structure de la bande U calculée par SUGANO et PETER.

L'effet Zeeman optique des raies R_1 , R_2 , B_1 , B_2 a été étudié en grand détail par SUGANO et al. [2], [3], ZAKHARCHENYA et al. [4], AOYAGI et al. [5], COHEN et BLOEMBERGEN [32]. Mais les raies R'_1 , R'_2 , R'_3 et B_3 sont trop larges pour que leurs composantes puissent être séparées, même par des champs pulsés de 230 kilocersteds [5]. Il serait cependant intéressant de connaître les facteurs de Landé de leurs états excités afin de les confronter avec les prédictions théoriques de SUGANO et PETER [23]. (Ces prédictions sont en bon accord avec l'expérience dans le cas des raies R_1 , R_2 , B_1 et B_2 .) Les

raies R'_1 et R'_2 , non résolues, ne se prêtent pas à l'emploi des méthodes décrites au paragraphe I,B. Par contre, les raies R'_3 et B_3 sont suffisamment résolues des raies voisines pour qu'on puisse tenter de leur appliquer une méthode dérivée de celle du paragraphe I,B,2,α. Comme l'état fondamental comporte quatre sous-niveaux, la théorie des groupes ne suffit pas à nous fournir les relations nécessaires entre les diverses probabilités de transition et il nous faut les déterminer au préalable soit par une théorie plus détaillée, soit par l'expérience (§ III,D). La mesure proprement dite de $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$ (2T_1 , a_0) (sur la raie R'_3) et de $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$ (2T_2 , x_0) (sur la raie B_3) est décrite au paragraphe E.

**B. — $k_i^{\text{P}\nu}$ DE CHACUN DES QUATRE SOUS-NIVEAUX ZEEMAN DE 4A_2
DANS LA BANDE VERTE $U(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)$**

Le champ magnétique H_0 est parallèle à l'axe optique du cristal. Dans ces conditions, les quatre sous-niveaux de l'état fondamental gardent les mêmes fonctions d'onde $|3/2\rangle$, $|1/2\rangle$, $|-1/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ quelle que soit l'intensité de H_0 (et les courbes qui représentent l'énergie des niveaux en fonction de H_0 sont des droites). Dans la mesure où l'effet « diamagnétique » est négligeable, on a par raison de symétrie :

$$\left. \begin{aligned} k_i^{\pi\nu} &= k_{-i}^{\pi\nu} \\ k_i^{\sigma\nu} &= k_{-i}^{\sigma\nu} \\ k_i^{\sigma+, \nu} &= k_{-i}^{\sigma-, \nu} \end{aligned} \right\} = 1/2 (k_i^{\sigma+, \nu} + k_i^{\sigma-, \nu}) \quad i = -3/2, -1/2, 1/2 \text{ ou } 3/2. \quad (\text{III},2)$$

Pour des expériences en lumière « transverse » σ ou π , le rubis se comporte donc comme un système à deux niveaux; on n'a à déterminer que les deux paramètres $k_{1/2}^{\sigma\nu}$ et $k_{3/2}^{\sigma\nu}$ (ou $k_{1/2}^{\pi\nu}$ et $k_{3/2}^{\pi\nu}$). Cette étude fait l'objet du paragraphe B,1 ci-dessous. Au contraire, pour une lumière « axiale » σ^+ ou σ^- , l'on a à déterminer simultanément quatre quantités différentes $k_i^{\sigma+, \nu}$ ($\equiv k_{-i}^{\sigma-, \nu}$) avec $-3/2 \leq i \leq 3/2$. Cette étude fait l'objet du paragraphe B,2. On vérifiera que les résultats du paragraphe B,1 et B,2 sont cohérents entre eux en regardant s'ils satisfont à la deuxième des relations (III,2) $k_i^{\sigma\nu} \equiv 1/2 (k_i^{\sigma+, \nu} + k_i^{\sigma-, \nu})$ (cf. p. 43 et 45).

1 Étude des $k_i^{\sigma\nu}$ et $k_i^{\pi\nu}$ [29].

Nous avons employé successivement les deux méthodes de variation du champ (dénotée par VC) et de résonance magnétique (dénotée par RM). Les études ont porté sur deux échantillons de concentrations approximatives 0,17 % et 0,045 % de Cr^{+++} taillés sous forme de cubes d'arête $e = 7,23 \text{ mm}$, l'axe C étant parallèle à l'une des arêtes. La lumière est fournie par le monochromateur à prismes (§ II,D). Sa largeur spectrale est de 30 cm^{-1} à $16\,700 \text{ cm}^{-1}$ et 15 cm^{-1} à $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ (1).

La température de l'échantillon est $1,83 \text{ }^\circ\text{K}$. D'après le hamiltonien (III,1), la population $(\varpi_{3/2} + \varpi_{-3/2})$ à l'équilibre de Boltzmann est de 0,575 en champ nul et

(1) Une expérience préalable faite avec diverses largeurs de fentes dans la région spectrale $16\,650\text{--}17\,100 \text{ cm}^{-1}$ nous a montré que cette résolution était suffisante pour atteindre tous les détails de la courbe $k_{1/2}^{\text{P}\nu} - k_{3/2}^{\text{P}\nu} = f(\nu)$.

de 0,650 dans un champ de 8 280 OE. D'où :

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}} \neq -e \delta k^{P\nu} = -e (k_{8\ 280\ \text{OE}}^{P\nu} - k_{0(\text{E})}^{P\nu}) = + 0,075 e (k_{1/2}^{P\nu} - k_{3/2}^{P\nu}). \quad (\text{III},3)$$

Les expériences par résonance magnétique utilisent la transition $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$ à 930 OE, 8 910 MHz. Comme les $\frac{\delta I}{I}$ observés sont faibles, on utilise le procédé de détection de phase (§ II,F,2) pour accroître le rapport signal/bruit. La puissance nécessaire pour saturer la résonance est de quelques milliwatts. On s'assure que la résonance est saturée en faisant croître la puissance envoyée sur l'échantillon jusqu'à ce que $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{RM}}$ n'augmente plus. Soient $\bar{\omega}_i$ la population du sous-niveau i à l'équilibre thermique et $\bar{\omega}_i'$ sa population en présence de radiofréquence. On a :

$$\delta k^{P\nu} = k'^{P\nu} - k^{P\nu} = (\bar{\omega}'_{1/2} + \bar{\omega}'_{-1/2} - \bar{\omega}_{1/2} - \bar{\omega}_{-1/2}) (k_{1/2}^{P\nu} - k_{3/2}^{P\nu}). \quad (\text{III},4)$$

Posant :

$$(\bar{\omega}'_{1/2} + \bar{\omega}'_{-1/2} - \bar{\omega}_{1/2} - \bar{\omega}_{-1/2}) = A \quad (\text{III},5)$$

il vient :

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{RM}} = -Ae (k_{1/2}^{P\nu} - k_{3/2}^{P\nu}). \quad (\text{III},6)$$

Pour calculer A, il faudrait connaître tous les temps de relaxation 2 à 2 des sous-niveaux Zeeman de $^4\text{A}_2$. Ces paramètres dépendent fortement de la température, du champ magnétique, de la concentration de l'échantillon et il est beaucoup plus sûr de considérer A comme un paramètre empirique que l'on détermine en comparant les méthodes de variation du champ et de résonance magnétique : cette comparaison a été faite en polarisation σ et dans le domaine spectral 16 650-17 200 cm^{-1} . On a porté en traits pleins sur la *figure 15* la courbe $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{RM}}^{0,17\%}$. On constate expérimentalement que les courbes $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}}^{0,17\%}$ (cercles) $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{RM}}^{0,045\%}$ (croix) et $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}}^{0,045\%}$ (points) s'en déduisent par des affinités avec pour facteurs multiplicatifs $-\frac{1}{0,95}$, $\frac{1}{5,1}$ et $-\frac{1}{2,9}$ respectivement.

La *figure 15* montre que l'accord entre les quatre courbes observées est bon partout, sauf au voisinage du premier maximum (16 770 cm^{-1}).

Le fait que $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{RM}}$ et $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}}$ soient proportionnels pour un échantillon donné confirme que les $k_i^{P\nu}$ ne varient pas appréciablement quand H_0 passe de 0 à 8 280 OE. Seuls les $\bar{\omega}_i$ varient comme nous l'avons supposé au paragraphe II,A et la méthode de « variation du champ magnétique » est donc bien fondée dans son principe.

En outre, les $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}}$ sont proportionnels pour deux échantillons différemment dopés : ceci montre que les $k_i^{P\nu}$ sont indépendants de la concentration (tout au moins lorsque la concentration en chrome est plus petite ou égale à 0,17 %). Il faut noter, toutefois, que le rapport des concentrations de nos deux échantillons est de $(3,8 \pm 0,25)$ d'après l'absorption optique et de $\frac{2,9}{0,95} = (3,05 \pm 0,3)$ d'après la *figure 15*.

Compte tenu des équations (III,3) et (III,6), la *figure 15* nous donne comme valeurs expérimentales de A :

$$\begin{aligned} A_{0,17\%} &= 0,95 \times 0,075 = 0,071, \\ A_{0,045\%} &= \frac{2,9}{5,1} \times 0,075 = 0,043. \end{aligned} \quad (\text{III},7)$$

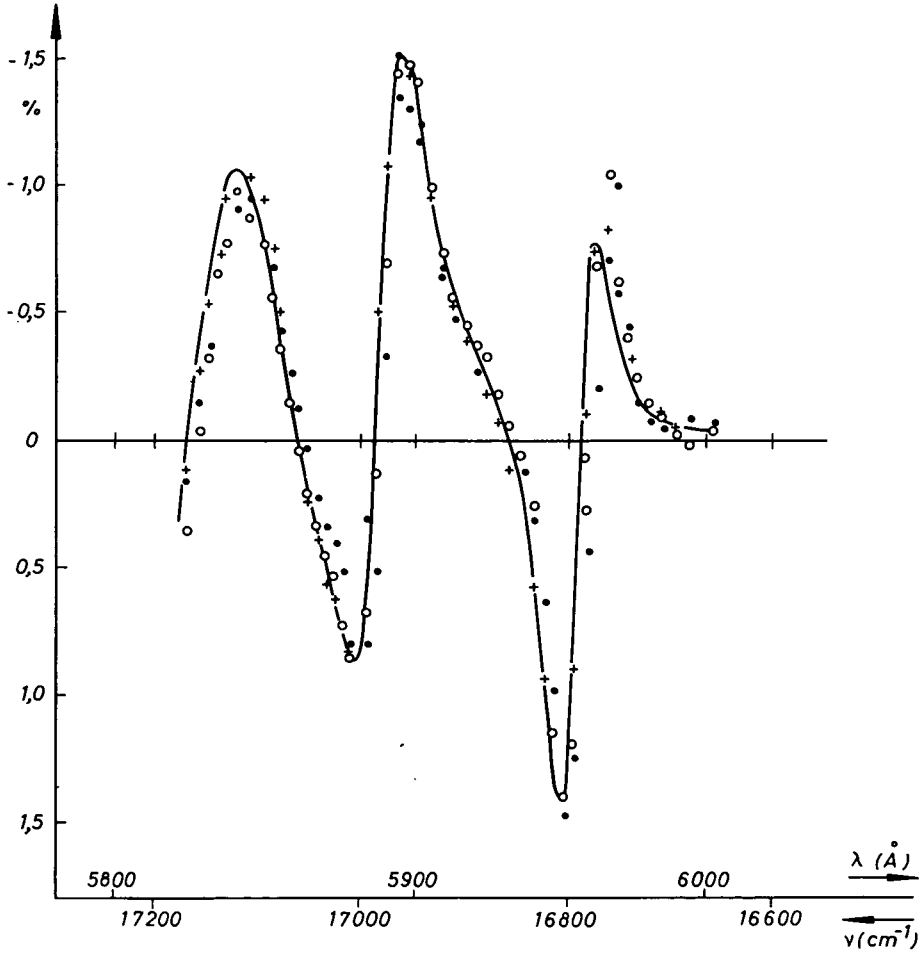


FIG. 15. — Comparaison des méthodes de « résonance magnétique » et de « variation du champ ».

$$\begin{aligned} \text{—} &: \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{0,17\%}^{\text{RM}} \\ + + + &: 5,1 \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{0,045\%}^{\text{RM}} \\ \circ \circ \circ &: -0,95 \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{0,17\%}^{\text{VG}} \\ \bullet \bullet \bullet &: -2,9 \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{0,045\%}^{\text{VG}} \end{aligned}$$

On voit ici l'influence de la concentration sur la relaxation dans l'état fondamental du rubis. Avec un échantillon à 0,17 %, la saturation de la résonance magnétique 930 G, 8 910 MHz égalise presque complètement les *quatre populations* ϖ_i . (Si cette égalisation était parfaite, on aurait $A = 0,076$ au lieu de 0,071 observé.) Au contraire, avec un

échantillon quatre fois plus dilué, les populations des deux sous-niveaux entre lesquels la résonance n'a pas lieu sont nettement moins affectées comme le montre la valeur plus faible de A. Par ailleurs, avec l'échantillon dilué, les résonances magnétiques « permises » 930 et 3 208 CE et « interdites » (465 et 3 673 CE) observables à 8 910 MHz ont des paramètres A associés très différents. Tandis que pour l'échantillon à 0,17 % de Cr^{+++} , les paramètres A associés à ces différentes résonances magnétiques sont presque égaux entre eux (à condition, naturellement, d'employer assez de puissance pour saturer les résonances « interdites »).

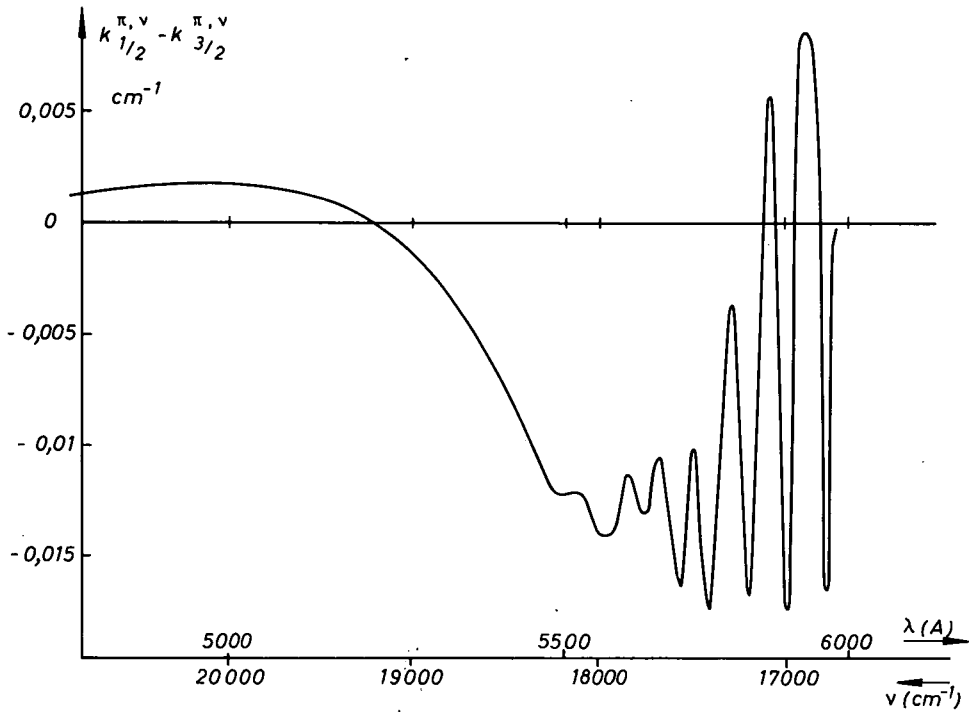


FIG. 16.

$T = 1,83^\circ\text{K}$; Concentration : $\sim 0,045\%$ Cr^{+++} ; Lumière extraordinaire (π).

Après ces expériences préliminaires, l'étude sur toute l'étendue de la bande verte et avec les deux polarisations π ou σ a été faite uniquement par résonance magnétique, en utilisant les valeurs de A données par l'équation (III,7). Pour la polarisation π , on s'est borné à utiliser l'échantillon à 0,17 %. En polarisation σ , cet échantillon ne laisse pas passer une intensité lumineuse suffisante au sommet de la bande U pour que les mesures soient possibles. Aussi avons-nous pris tout le spectre $k_{1/2}^{\sigma \nu} - k_{3/2}^{\sigma \nu}$ de 16 600 à 20 800 cm^{-1} avec l'échantillon à 0,045 % et les seules régions (16 600-17 200 cm^{-1}) et (19 100-20 800 cm^{-1}) avec l'échantillon concentré à titre de vérification. Les figures 16 et 17 représentent respectivement $(k_{1/2}^{\pi \nu} - k_{3/2}^{\pi \nu})$ et $(k_{1/2}^{\sigma \nu} - k_{3/2}^{\sigma \nu})$ pour un rubis de concentration 0,045 %. On observe un effet petit, lentement variable sur toute l'étendue de la bande U et un effet plus grand, oscillant rapidement, sur le flanc rouge de la bande. Cette structure est liée à celle observée par GRECHUSHNIKOV et FEOFILOV [28] en absorption optique.

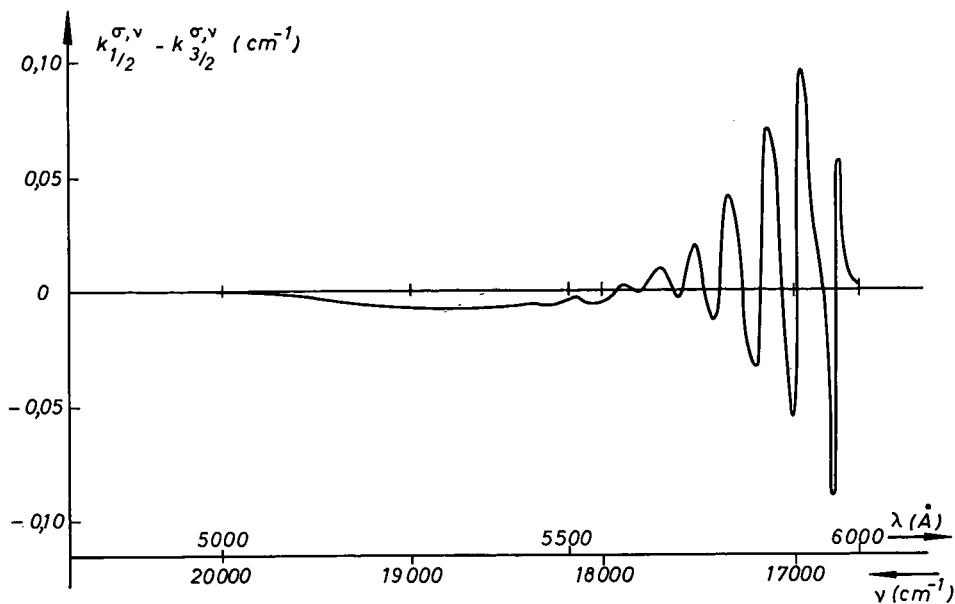


FIG. 17.

$T = 1,83^\circ\text{K}$; Concentration: $\sim 0,045\%$ Cr^{+++} ; Lumière ordinaire (σ).

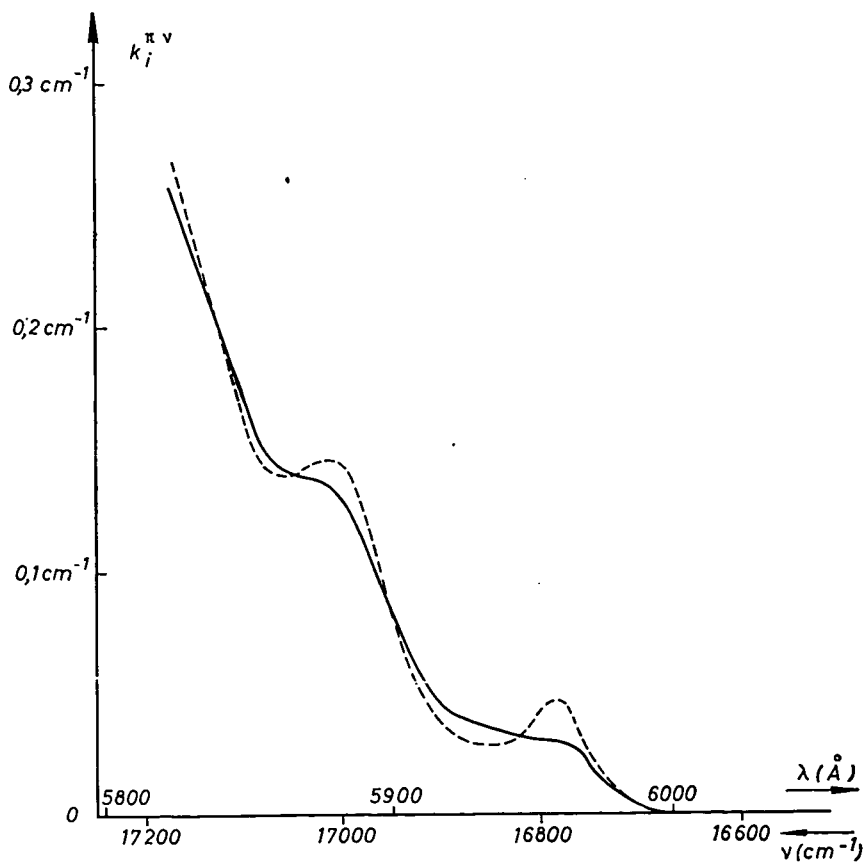


FIG. 18.

$T = 1,83^\circ\text{K}$; Concentration: $\sim 0,045\%$ de Cr^{+++} ; Lumière extraordinaire (π).

— : $k_{1/2}^{\pi, \nu}$; - - - : $k_{3/2}^{\pi, \nu}$.

Des figures 13, 16 et 17, on déduit les coefficients d'absorption individuels $k_{1/2}^{\sigma\nu}$, $k_{3/2}^{\sigma\nu}$, $k_{1/2}^{\pi\nu}$ et $k_{3/2}^{\pi\nu}$. Les différences relatives $(k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu}) / (k_{1/2}^{\pi\nu} + k_{3/2}^{\pi\nu})$ sont si petites qu'il faut une très grande échelle pour faire ressortir clairement sur un graphique la différence entre les deux courbes $k_{1/2}^{\pi\nu}$ et $k_{3/2}^{\pi\nu}$. La figure 18 montre les coefficients $k_{3/2}^{\pi\nu}$ et $k_{1/2}^{\pi\nu}$ entre 16 700 et 17 200 cm^{-1} . Les courbes d'absorption n'ont pas la même forme pour les niveaux $|\pm 1/2\rangle$ et $|\pm 3/2\rangle$: les maximums vibrationnels sont beaucoup mieux marqués dans l'absorption à partir des niveaux $|\pm 3/2\rangle$. Mac CLURE [31] pense que la faible structure vibrationnelle visible sur la bande U en polarisation π est due à des imperfections du cristal ou du polariseur et qu'elle doit donc être attribuée à une faible contamination de l'absorption σ dans l'absorption π . Les résultats précédents montrent qu'il n'en est rien: $(k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu})$ présente une structure et la façon dont $(k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu})$ et $(k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu})$ dépendent de la fréquence ν est entièrement différente: la variation de $k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu}$ ressemble à la structure observée en absorption optique, tandis que la variation de $k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu}$ ressemble, comme nous allons le voir, à la dérivée de cette structure. La structure peu intense observée en absorption optique π semble donc réellement liée à l'absorption π et non pas à une contamination accidentelle par l'absorption σ . On remarquera sur la figure 16 que l'effet intégré est petit mais non nul: l'absorption π intégrée sur la totalité de la bande U est un peu plus grande pour les niveaux $|\pm 3/2\rangle$ que pour les niveaux $|\pm 1/2\rangle$.

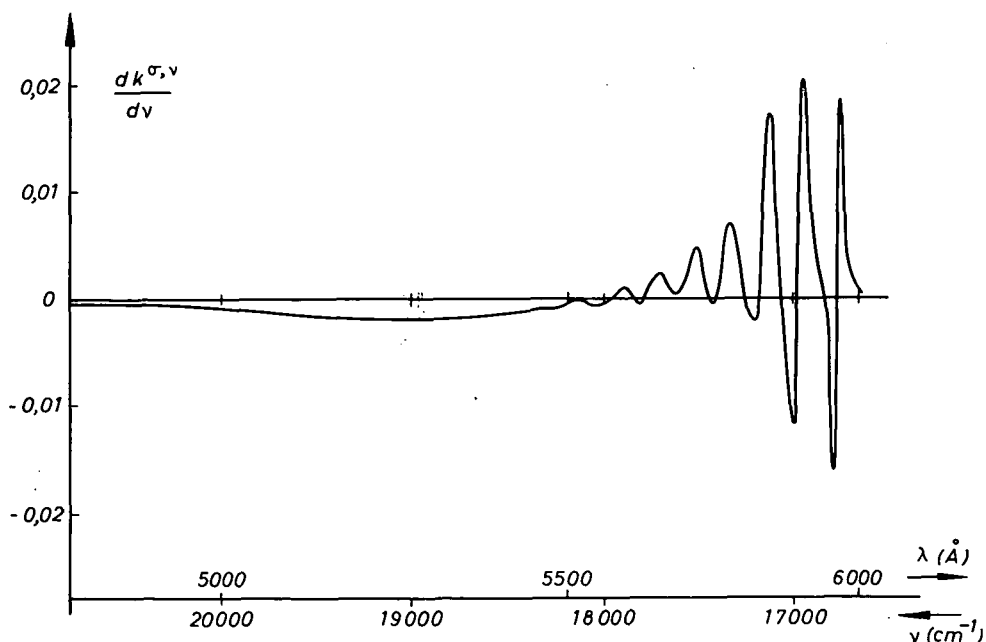


FIG. 19.

T = 1,83 °K; Concentration : $\sim 0,045\%$ Cr⁺⁺⁺. Lumière ordinaire (σ).

Alors que les courbes $k_{1/2}^{\pi\nu}$ et $k_{3/2}^{\pi\nu}$ ont des formes nettement différentes, les courbes $k_{1/2}^{\sigma\nu}$ et $k_{3/2}^{\sigma\nu}$ déduites des figures 13 et 17 ont sensiblement la même forme, avec un léger décalage en fréquence: si on calcule la dérivée $\frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$ de la courbe d'absorption σ observée (fig. 13), on obtient la courbe de la figure 19 qui ressemble beaucoup à la courbe $k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu}$.

de la *figure* 17. Les maximums et minimums des deux courbes sont observés aux mêmes abscisses à mieux que 20 cm^{-1} près (précision expérimentale). La forme des oscillations est la même : fines et intenses du côté rouge, plus faibles et moins bien marquées au fur et à mesure qu'on se déplace vers le vert. C'est au même point ($17\,950 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) que les deux courbes coupent l'axe des abscisses pour devenir négatives à des fréquences supérieures. Toutefois, l'accord n'est pas parfait : dans la région oscillante, certains maximums ou minimums n'ont pas des ordonnées proportionnelles dans les deux courbes (ce qui peut être dû, en partie, à des erreurs expérimentales dans la détermination de $\frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$). A partir de $19\,000 \text{ cm}^{-1}$, $\frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$ est trop négatif (ce désaccord-là est certainement au-dessus des erreurs d'expérience). Quoiqu'il en soit, nous observons, tout au moins en première approximation :

$$k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu} \simeq (4,2 \pm 0,5) \frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}. \quad (\text{III},8)$$

Cette relation ⁽¹⁾ nous montre que l'absorption $k_{1/2}^{\sigma\nu}$ est décalée vers le rouge de $4,2 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à l'absorption $k_{3/2}^{\sigma\nu}$ (tout au moins entre $16\,600$ et $19\,000 \text{ cm}^{-1}$). La plus grande partie ($4,2 - 0,38 = 3,8 \text{ cm}^{-1}$) du décalage constaté est attribuable à la structure de l'état excité, le reste provient de la structure de l'état fondamental ⁽²⁾ : $-2D = 0,38 \text{ cm}^{-1}$ [équ. (III,1)]. Si nous admettons que les diverses transitions de la bande U satisfont à la règle de sélection $\Delta m_s = 0$, le résultat précédent nous suggère que, dans l'état excité 4T_2 , les niveaux $|x_{\pm}, m_s = \pm 3/2\rangle$ et $|x_{\pm}, m_s = \pm 3/2\rangle$ sont situés à 3 ou 4 cm^{-1} au-dessus des niveaux $|x_{\pm}, m_s = \pm 1/2\rangle$ et $|x_{\pm}, m_s = \pm 1/2\rangle$; c'est-à-dire qu'il existe une structure spin-orbite pour ces niveaux $|x_{\pm}\rangle$ environ dix fois moins grande que celle prévue par le calcul de SUGANO et PETER [23] (*cf.* sur la *figure* 25 a les intervalles I_1 et I_3). Nous renvoyons au paragraphe 3 ci-dessous pour une explication possible de ce résultat.

2 Étude des $k_i^{\sigma\nu}$ [30].

Nos expériences ont porté sur un rubis de concentration approximative $0,058 \%$ de Cr^{+++} taillé sous forme d'un cylindre de diamètre 5 mm et de hauteur $3,01 \text{ mm}$ (axe c parallèle aux génératrices, à $\vec{H}_0$ et à la direction de propagation de la lumière). Le montage optique est celui de la *figure* 9. La lumière est limitée à un cône de demi-angle au sommet inférieur à 4° (des rayons plus inclinés seraient trop fortement dépolarisés à la traversée de l'échantillon). L'épaisseur de celui-ci a été limitée à $\sim 3 \text{ mm}$ pour minimiser cette dépolarisation des rayons paraxiaux et également les dépolarisations dues aux contraintes du cristal.

Nous avons, pour chaque fréquence ν , $4k_i^{\sigma\nu}$ inconnus à déterminer (p. 35). Pour cela, il nous faut quatre équations linéairement indépendantes.

(1) L'incertitude sur le coefficient de l'équation (III, 8) provient du fait (*cf.* p. 36) que le rapport des $k^{\sigma\nu}$ de nos deux échantillons est de 3,8 tandis que le rapport de leurs $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{vc}}$ n'est que de 3,05. On trouve donc $k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu} \sim 3,8 \frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$ pour le cristal à $0,17 \%$ et $\sim 4,7 \frac{dk^{\sigma\nu}}{d\nu}$ pour le cristal dilué.

(2) De la même façon $k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu}$ (*fig.* 16) contient une composante $0,38 \frac{dk^{\pi\nu}}{d\nu}$ due à l'écart des sous-niveaux $| -1/2\rangle$ et $| -3/2\rangle$ de 4A_2 . Cette composante ne constitue qu'une petite partie du $(k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu})$ total, lequel est donc dû essentiellement à la structure de l'état excité 4T_2 et non à celle du fondamental 4A_2 .

La première est fournie par l'absorption optique en champ nul (à 1,87 °K) :

$$k^{\sigma\nu} = 0,287 (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-3/2}^{\sigma+, \nu}) + 0,213 (k_{1/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}). \quad (\text{III},9)$$

Les deuxième et troisième équations sont fournies par la variation de lumière σ^+ (et σ^-) transmise quand H_0 passe de 0 à 7 860 OE (à 1,87 °K) :

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{VC}} = 0,253 \ 3 \ k_{-3/2}^{\sigma+, \nu} + 0,015 \ 9 \ k_{-1/2}^{\sigma+, \nu} - 0,082 \ 6 \ k_{1/2}^{\sigma+, \nu} - 0,186 \ 6 \ k_{3/2}^{\sigma+, \nu}; \quad (\text{III},10)$$

$$(\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{VC}} = 0,186 \ 6 \ k_{-3/2}^{\sigma+, \nu} - 0,082 \ 6 \ k_{-1/2}^{\sigma+, \nu} + 0,015 \ 9 \ k_{1/2}^{\sigma+, \nu} + 0,253 \ 3 \ k_{3/2}^{\sigma+, \nu}. \quad (\text{III},11)$$

Soit encore :

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{VC}} + (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{VC}} = -0,066 \ 7 [(k_{1/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}) - (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-3/2}^{\sigma+, \nu})]; \quad (\text{III},12)$$

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{VC}} - (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{VC}} = -0,439 \ 9 (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma+, \nu}) - 0,098 \ 5 (k_{1/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}). \quad (\text{III},13)$$

La quatrième équation nous est fournie ⁽¹⁾ par une expérience de résonance magnétique à 33,3 GHz; 7 860 OE (transition $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$) et 1,87 °K. Soient ω_i les populations des sous-niveaux de $^4\text{A}_2$ à l'équilibre de Boltzmann et ω'_i les mêmes populations lorsque la transition $|-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$ est saturée. Nous avons :

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{RM}} + (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{RM}} = (\omega'_{-1/2} + \omega'_{1/2} - \omega_{-1/2} - \omega_{1/2}) \times [(k_{1/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}) - (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} + k_{-3/2}^{\sigma+, \nu})]; \quad (\text{III},14)$$

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{RM}} - (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{RM}} = (\omega'_{3/2} - \omega'_{-3/2} - \omega_{3/2} + \omega_{-3/2}) (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma+, \nu}) + (\omega'_{1/2} - \omega'_{-1/2} - \omega_{1/2} + \omega_{-1/2}) (k_{1/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}). \quad (\text{III},15)$$

Pour pouvoir utiliser l'équation (III,15), il nous faut d'abord déterminer les ω'_i . Comme nous l'avons déjà mentionné (pp. 5 et 37), ce problème n'est pas trivial pour un système à quatre sous-niveaux comme le rubis. Son étude fait l'objet du paragraphe *a* ci-dessous. Dans le paragraphe *b*, nous utiliserons les équations (III,9), (III,12), (III,13) et (III,15) pour obtenir les $4 k_i^{\sigma+, \nu}$.

a) ÉTUDE PRÉLIMINAIRE : DÉTERMINATION DES ω'_i .

Nous disposons des deux équations triviales suivantes :

$$\omega'_{3/2} + \omega'_{1/2} + \omega'_{-1/2} + \omega'_{-3/2} = 1, \\ \omega'_{-3/2} = \omega'_{-1/2} \text{ puisque nous saturons la résonance } |-3/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle. \quad (\text{III},16)$$

Pour en obtenir d'autres, nous avons fait appel à des expériences auxiliaires sur les raies B ($^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_2$) pour lesquelles les probabilités de transition en lumière polarisée sont connues tant théoriquement qu'expérimentalement (voir les références [2], [3], [5], [32] et aussi le paragraphe D du présent chapitre). Les $(\delta k)_{\text{RM}}^{\sigma\pm}$ observés sur les raies B nous permettent d'obtenir les ω'_i en utilisant les $k_i^{\sigma+, \nu}$ connus (au lieu de l'inverse, comme dans le reste de ce mémoire). Plus précisément, chacune des quantités observées $(\delta k^{\sigma+, B_1})_{\text{RM}}$, $(\delta k^{\sigma-, B_1})_{\text{RM}}$, $(\delta k^{\sigma+, B_2})_{\text{RM}}$, $(\delta k^{\sigma-, B_2})_{\text{RM}}$, $(\delta k^{\sigma+, B_3})_{\text{RM}}$ et $(\delta k^{\sigma-, B_3})_{\text{RM}}$ nous fournit

(1) On pourrait chercher la quatrième équation dans une expérience de variation de champ entre 0 et une valeur autre que 7 860 OE. Mais on montre aisément que pour obtenir ainsi une équation qui soit réellement linéairement indépendante des trois premières, il faudrait soit disposer de températures beaucoup plus basses ($T < 1,2$ °K), soit de champs magnétiques nettement plus élevés ($H_0 \sim 20\ 000$ OE) que ceux que nous permet de réaliser notre appareillage actuel.

une relation linéaire ⁽¹⁾ entre les 4 ω'_i . Compte tenu des équations (III,16), on en déduit une relation linéaire entre $\omega'_{1/2}$ et $\omega'_{3/2}$. La *figure 20* montre les six droites correspondantes dans le plan $\omega'_{1/2}$; $\omega'_{3/2}$. Les droites relatives à B_1 et B_2 figurent en pointillés car, contrairement à B_3 , les raies B_1 et B_2 sont trop fines par rapport à l'étendue spectrale de la lumière utilisée pour que la méthode du paragraphe I,A leur soit applicable en toute rigueur. Nous n'attendons donc qu'un accord qualitatif pour ces deux raies, mais le sens des $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{RM}$ observés nous donne des inégalités que vérifient certainement $\omega'_{1/2}$ et $\omega'_{3/2}$: par exemple, pour la raie B_1 en σ^+ , on observe expérimentalement quand on sature la résonance magnétique, une augmentation de la lumière transmise, donc une diminution du coefficient d'absorption. Or, d'après la *figure 33*, l'absorption sur la raie B_1 en lumière σ^+ provient uniquement du sous-niveau $|+1/2\rangle$ de 4A_2 . La population de ce sous-niveau est de 0,131 à l'équilibre de Boltzmann (à 7 860 °C); elle est donc plus faible en présence d'hyperfréquences $\omega'_{1/2} \leq 0,131$ ce qui permet d'éliminer le demi-plan hachuré sur la *figure 20*.

Enfin, une autre relation entre $\omega'_{1/2}$ et $\omega'_{3/2}$ va nous être fournie par l'étude de la bande verte elle-même. D'après les équations (III,2), (III,12) et (III,14), on doit avoir :

$$(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{VC} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{VC} = -2 \times 0,0667 (k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})$$

et :

$$(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{RM} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{RM} = 2 (\omega'_{-1/2} + \omega'_{1/2} - \omega_{-1/2} - \omega_{1/2}) (k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+}). \quad (III,17)$$

Or, la différence $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})$ a été mesurée dans les expériences en lumière transverse σ (§ III,B,1). Nous devons vérifier que les trois courbes expérimentales $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})$; $(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{VC} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{VC}$ et $(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{RM} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{RM}$ sont affines : sur la *figure 21*, on a tracé en trait plein la courbe $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})_{0,058\%}$ déduite de la *figure 17* par une affinité de rapport $\frac{0,058}{0,045}$ pour tenir compte de la concentration différente de l'échantillon actuel. Les croix représentent les valeurs observées de $\frac{(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{VC} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{VC}}{-2 \times 0,0667}$ et les cercles les valeurs observées de $\frac{(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{RM} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{RM}}{0,251}$ (le coefficient 0,251 a été ajusté pour obtenir le meilleur accord avec les deux autres courbes de la *figure 21*). Les trois courbes de la *figure 21* sont confondues, aux erreurs d'expérience près ⁽²⁾. L'accord entre la courbe $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})_{0,058\%}$ et la courbe $\frac{(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{VC} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{VC}}{-2 \times 0,0667}$ est conforme à la première des équations (III,17) (vérification de la cohérence de nos diverses expériences). L'accord entre la courbe $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})_{0,058\%}$ et la courbe

$$\frac{(\delta k^{\sigma^+}, \nu)_{RM} + (\delta k^{\sigma^-}, \nu)_{RM}}{0,251}$$

(1) Pour B_2 , on a pris les probabilités de transition de Aoyagi et al. [5] c'est-à-dire qu'on a fait $\sigma = 0$ dans l'expression théorique de Sugano et Tanabe [2] (*fig. 33*). Pour B_3 on a utilisé les probabilités de transition calculées au paragraphe III,D,1 (*fig. 33*, avec $a = 2,95$, $b = 1,02$, $c = 0,03$). Pour B_1 , le résultat ne dépend pas du diagramme détaillé des probabilités de transition et, par suite, des approximations qui peuvent être contenues dans le calcul de Sugano et Tanabe [2] : pourvu que le site de Cr^{+++} ait une symétrie ternaire, les transitions σ^+ vers le niveau excité de B_1 de nombre quantique cristallographique $\mu = \pm 3/2$, ne peuvent venir que de la composante $|+1/2\rangle$ d'un doublet $\mu = \pm 1/2$.

(2) La précision est nettement moins bonne dans la détermination $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+})$ à partir de deux expériences en lumière circulairement polarisée que dans la mesure directe en lumière transverse décrite au paragraphe III,B,1 : En effet, $\delta k^{\sigma^+}, \nu$ et $\delta k^{\sigma^-}, \nu$ sont des signes opposés et de valeurs absolues presque égales : d'où une erreur relative notable sur leur somme, ce qui explique la dispersion des croix et des cercles sur la *figure 21*.

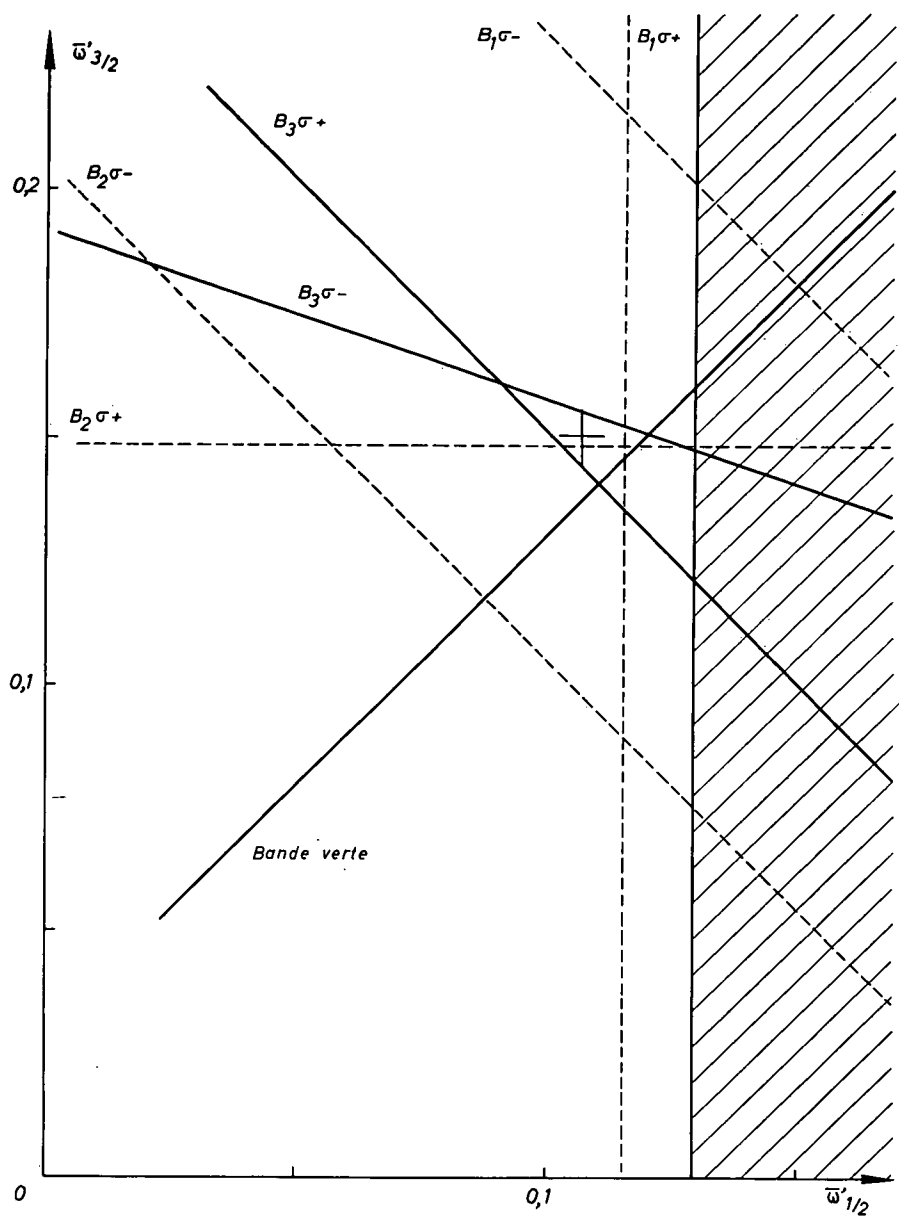


FIG. 20. — Détermination des ω'_i .
 Concentration $\sim 0,058\%$ Cr^{+++} ; $T = 1,87^\circ\text{K}$;
 Résonance $\left| -\frac{3}{2} \right\rangle \leftrightarrow \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ à $33,3\text{ GHz}$.

est conforme à la deuxième des équations (III,17) et nous fournit le coefficient de cette équation :

$$2 (\varpi'_{-1/2} + \varpi'_{1/2} - \varpi_{-1/2} - \varpi_{1/2}) = 0,251.$$

D'où, compte tenu des équations (III,16) :

$$\varpi'_{3/2} - \varpi'_{1/2} = 0,029 \text{ 2.} \quad (\text{III,18})$$

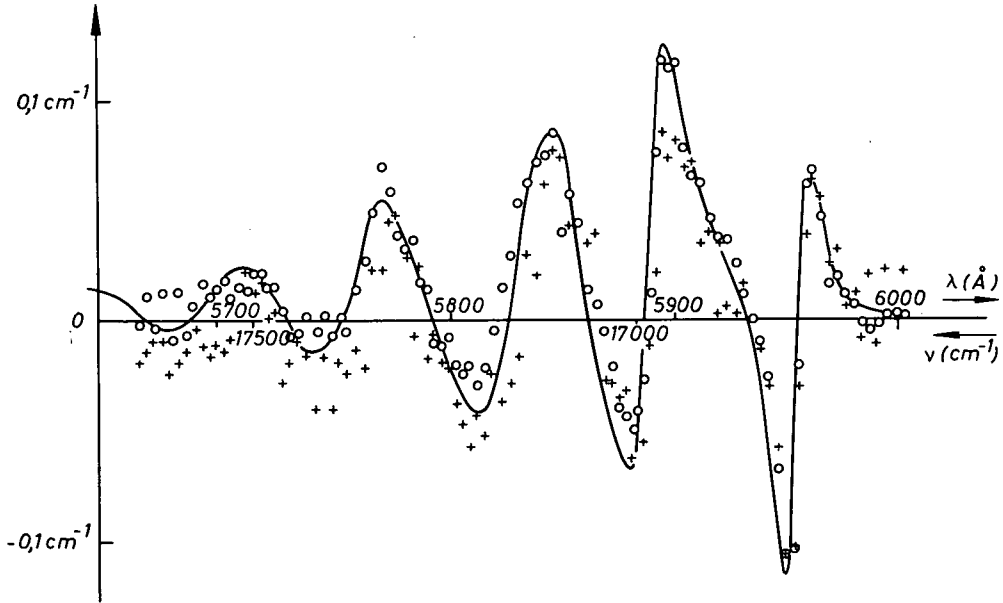


FIG. 21. — Comparaison des expériences en lumière transverse et en lumière longitudinale.

$T = 1,87 \text{ }^\circ\text{K}$; Concentration $\sim 0,058 \text{ \% Cr}^{+++}$; $H_0 = 7 \text{ 860 } \text{CE}$; $f = 33,3 \text{ GHz}$.

$$\begin{aligned} \text{—————} &: k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+} \\ +++ &: -\frac{1}{0,133} [(\delta k)_{\text{VC}}^{\sigma^+} + (\delta k)_{\text{VC}}^{\sigma^-}] \\ \circ \circ \circ &: \frac{1}{0,251} [(\delta k)_{\text{RM}}^{\sigma^+} + (\delta k)_{\text{RM}}^{\sigma^-}]. \end{aligned}$$

La droite (III,18) est portée en traits pleins sur la *figure 20*. On constate que les trois droites en traits pleins et deux des droites en pointillés de cette figure passent à proximité du point $\varpi'_{1/2} = 0,108$, $\varpi'_{3/2} = 0,150$. Seules les droites relatives aux raies B_1 et B_2 en polarisation σ^- donnent un net désaccord. Nous admettrons donc, pour la suite du calcul ⁽¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \varpi'_{3/2} &= 0,150, \\ \varpi'_{1/2} &= 0,108, \\ \varpi'_{-1/2} = \varpi'_{-3/2} &= \frac{(1 - 0,108 - 0,150)}{2} = 0,371. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III,19})$$

(1) Il semble surprenant que la saturation de la résonance $| -3/2 \rangle \leftrightarrow | -1/2 \rangle$ amène ainsi une inversion de populations entre les sous-niveaux $| 1/2 \rangle$ et $| 3/2 \rangle$. Toutefois, comme cette conclusion repose sur tout un faisceau de preuves indépendantes (résumées dans la *fig. 20*), nous croyons les ϖ'_i de l'équation (III,19) au moins approximativement corrects.

b) DÉTERMINATION DES $k_i^{\sigma+, \nu}$.

Sur la *figure 22* sont tracées les courbes expérimentales donnant :

$$(\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{RM}} - (\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{RM}} \quad \text{et} \quad (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{VC}} - (\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{VC}} \text{ (1)}.$$

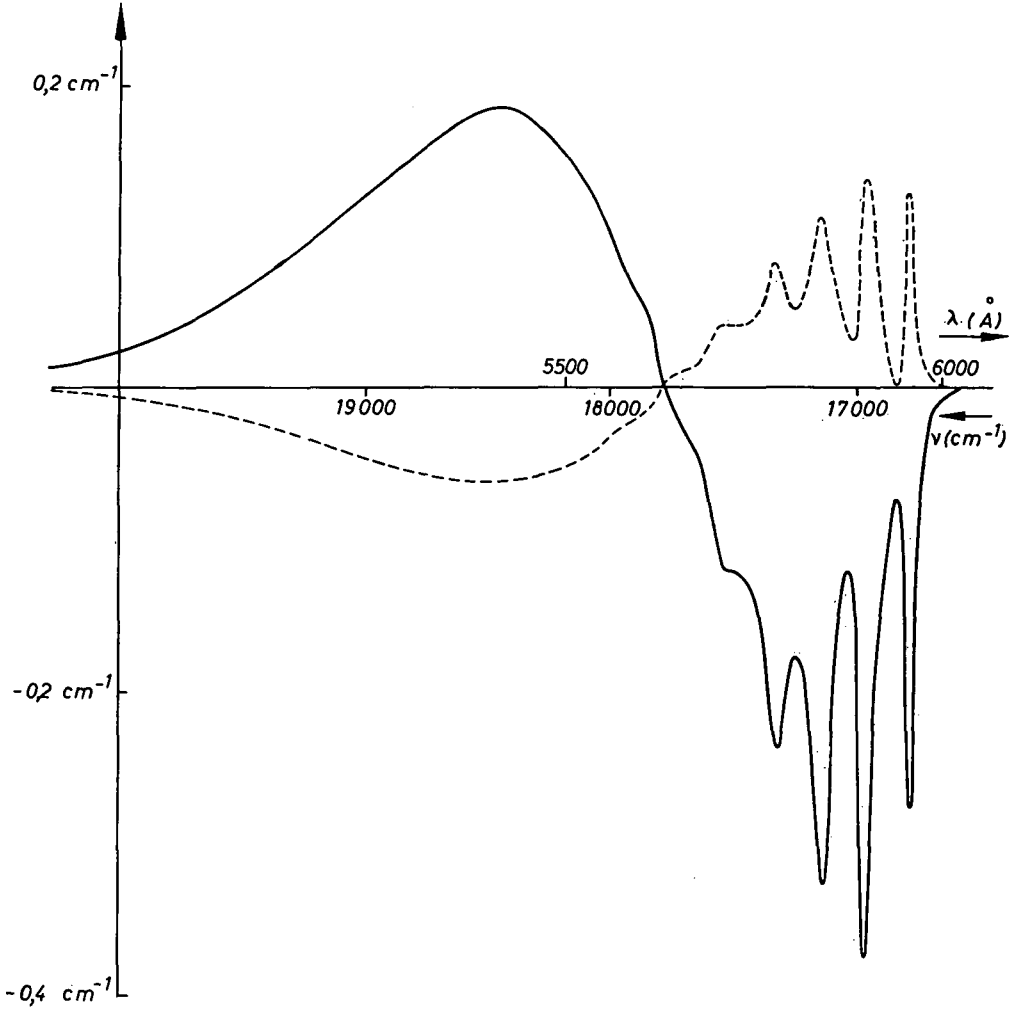


FIG. 22. — Résultat brut des mesures décrites au § III,B,2.

T = 1,87 °K; Concentration : ~ 0,058 % Cr⁺⁺⁺; H₀ = 7 860 OE; f = 33,3 GHz.

$$\begin{aligned} \text{—} & : (\delta k)_{\text{VC}}^{\sigma-, \nu} - (\delta k)_{\text{VC}}^{\sigma+, \nu} \\ \text{---} & : (\delta k)_{\text{RM}}^{\sigma-, \nu} - (\delta k)_{\text{RM}}^{\sigma+, \nu}. \end{aligned}$$

Or, avec les valeurs de ϖ'_i données par l'équation (III,19), l'équation (III,15) devient :

$$(\delta k^{\sigma+, \nu})_{\text{RM}} - (\delta k^{\sigma-, \nu})_{\text{RM}} = 0,2189 (k_{3/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma+, \nu}) - 0,1645 (k_{1/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}). \quad (\text{III},20)$$

(1) Les expériences ont été effectuées avec l'échantillon entouré d'un polariseur et d'un analyseur circulaire (§ II,G,1). Nous avons omis de faire les mesures nécessaires pour déterminer les paramètres ϵ et $e\delta n/\lambda_0$. Les résultats donnés ici sont donc les résultats bruts, sans correction de polarisation. L'erreur possible sur l'échelle des ordonnées de la *figure 22* est de $\pm 5\%$.

Les coefficients des équations (III,20) et (III,13) sont très loin d'être proportionnels. Ces deux équations sont donc réellement indépendantes ⁽¹⁾ et elles nous permettent de calculer, à partir de la *figure 22*, les valeurs des différences $(k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu})$ et $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})$ qui sont portées sur la *figure 23*. Enfin, grâce aux valeurs mesurées de $k^{\sigma \nu}$ et de $(\delta k^{\sigma^+, \nu})_{VC} + (\delta k^{\sigma^-, \nu})_{VC}$, en employant les équations (III,9) et (III,12) on peut calculer les quatre coefficients individuels $k_i^{\sigma^+, \nu}$ (*fig. 24 a* et *24 b*).

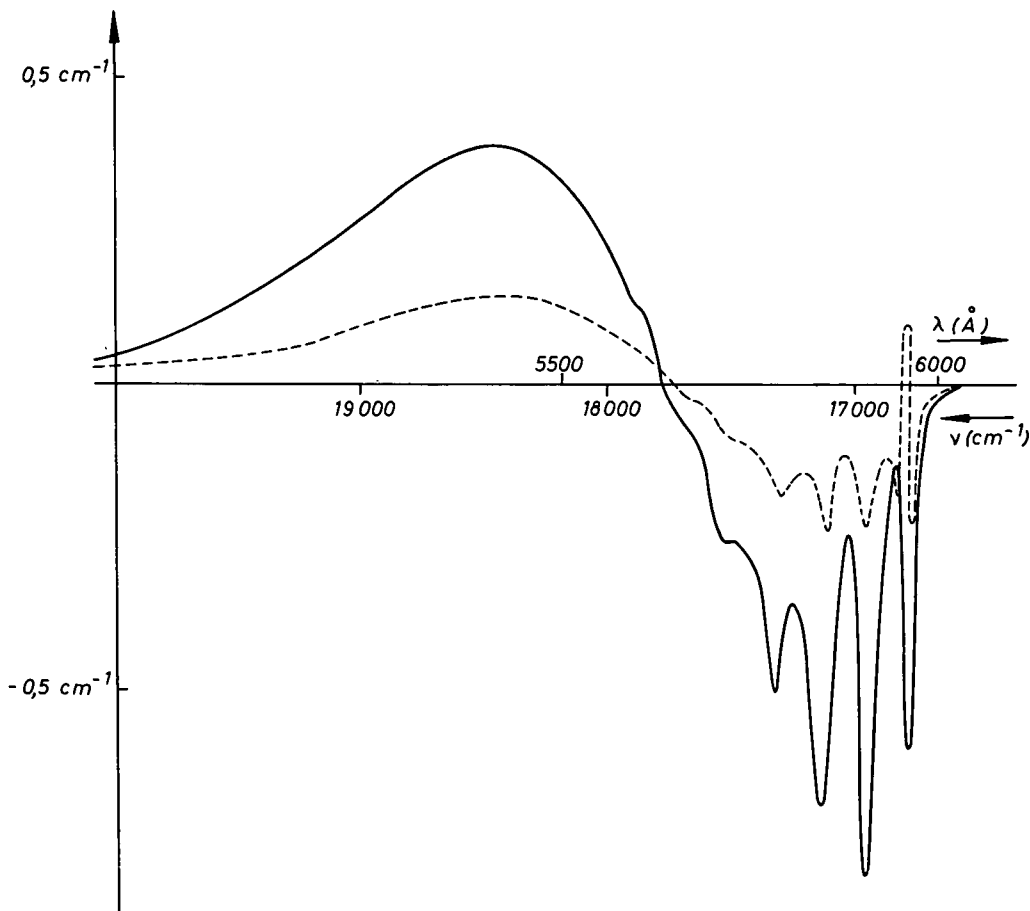


FIG. 23.

T = 1,87 °K; Concentration : ~ 0,058 % Cr⁺⁺⁺.

————— $k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu}$
 - - - - - $k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}$.

Les courbes 22 sont expérimentales et connues avec une bonne précision. Les courbes des *figures 23* et *24* ne sont correctes que dans la mesure où les ω'_i de l'équation (III,19) le sont. Or, la détermination de ces ω'_i est délicate et il est donc bon d'étudier

(1) La nécessité d'obtenir une équation (III, 20) réellement indépendante de (III, 13) a dicté le choix de nos conditions expérimentales : pour des résonances hyperfréquences en bande X (~ 9 GHz) les $(\omega'_i - \omega_i)$ observés sont trop petits et l'équation analogue à (III, 20) est peu précise. Pour la résonance en bande Q (~ 35 GHz) $| -3/2 \rangle \leftrightarrow | -1/2 \rangle$, les $(\omega'_i - \omega_i)$ sont grands. Mais si le rubis est trop concentré — par exemple 0,12 % — la saturation de cette résonance modifie profondément les populations des quatre sous-niveaux fondamentaux, de façon telle que l'équation analogue à (III, 20) a des coefficients presque proportionnels à ceux de l'équation (III, 13). C'est pourquoi nous avons été conduits à opérer en bande Q et avec un rubis dilué.

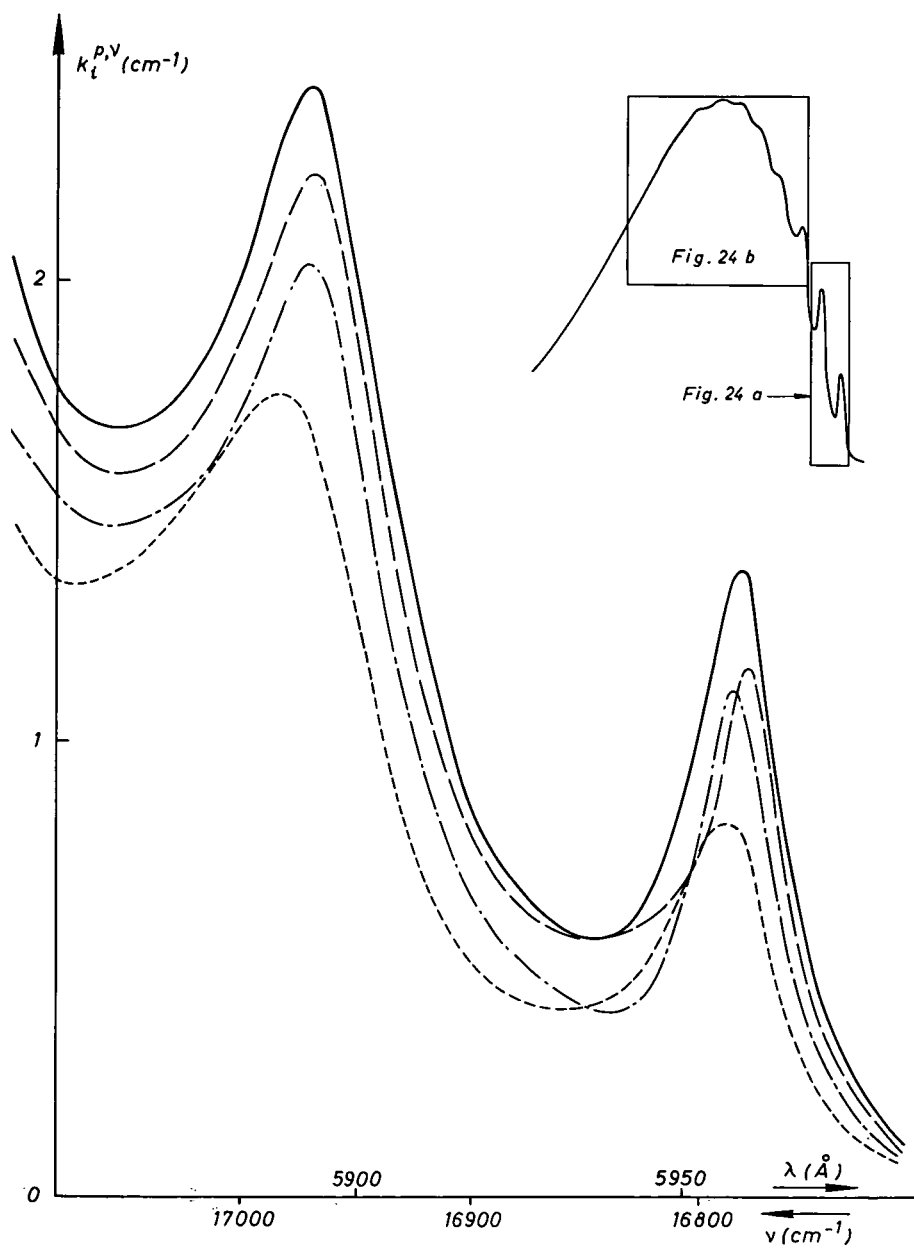


FIG. 24 a.

T = 1,87 °K; Concentration : 0,058 % Cr⁺⁺.

————— : $k_{-3/2}^{\sigma+} \equiv k_{3/2}^{\sigma-}$
 - - - - - : $k_{-1/2}^{\sigma+} \equiv k_{1/2}^{\sigma-}$
 - . - . - : $k_{1/2}^{\sigma+} \equiv k_{-1/2}^{\sigma-}$
 : $k_{3/2}^{\sigma+} \equiv k_{-3/2}^{\sigma-}$

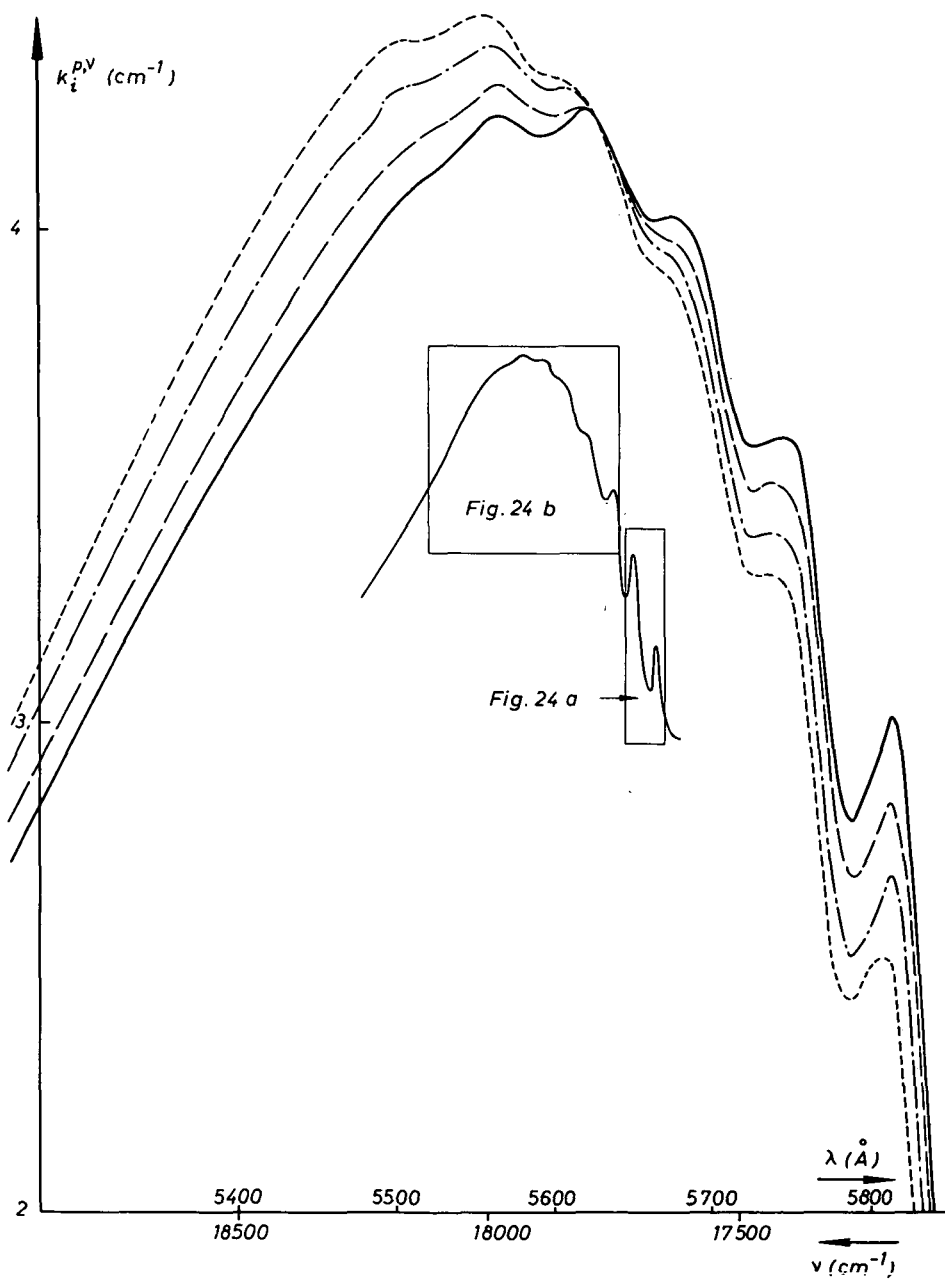


FIG. 24 b.

T = 1,87 °K; Concentration: ~ 0,058 % Cr⁺⁺⁺.

- : $k_{-3/2}^{\sigma+} \equiv k_{3/2}^{\sigma-}$
- - - : $k_{-1/2}^{\sigma+} \equiv k_{1/2}^{\sigma-}$
- · - : $k_{1/2}^{\sigma+} \equiv k_{-1/2}^{\sigma-}$
- - - : $k_{3/2}^{\sigma+} \equiv k_{-3/2}^{\sigma-}$

comment les $k_i^{\sigma^+, \nu}$ seraient affectés par une erreur éventuelle sur les ϖ_i' . C'est pourquoi nous avons recalculé les courbes de la *figure 23* pour des valeurs assez notablement différentes ⁽¹⁾ des coefficients de l'équation (III,20); en particulier en remplaçant (0,218 9; — 0,164 5) par (0,230 9; — 0,140 5) ou par (0,189 8; — 0,120 2). Nous avons trouvé que les $k_{3/2}^{\sigma^+, \nu}$ et $k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu}$ sont relativement peu affectés par ces changements alors que les $k_{1/2}^{\sigma^+, \nu}$ et $k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}$ le sont beaucoup. Nous pouvons donc avoir confiance dans la courbe $(k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu})$ ⁽²⁾ sur la *figure 23* et dans les courbes $k_{3/2}^{\sigma^+, \nu}$ et $k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu}$ sur la *figure 24*. Par contre, les courbes relatives aux niveaux $|\pm 1/2\rangle$ peuvent renfermer des erreurs considérables ⁽³⁾ et ne sont données qu'à titre indicatif ⁽⁴⁾.

L'expérience présente illustre très bien les difficultés auxquelles on se heurte dès que l'on veut étudier les $k_i^{p\nu}$ d'un système dont l'état fondamental compte plus de trois sous-niveaux : les résultats sont relativement peu précis pour le rubis, système à quatre sous-niveaux, et il nous semble douteux que l'on puisse déterminer complètement le jeu des $k_i^{p\nu}$ pour un système plus complexe, à moins d'améliorer considérablement au préalable les techniques décrites dans ce mémoire.

Les deux propriétés les plus remarquables ⁽⁵⁾ des $k_i^{\sigma^+, \nu}$ de la *figure 24* sont les suivantes :

— pour toutes les fréquences ν supérieures à 17 750 cm^{-1} , on a

$$k_{3/2}^{\sigma^+} > k_{1/2}^{\sigma^+} > k_{-1/2}^{\sigma^+} > k_{-3/2}^{\sigma^+}.$$

Pour $\nu < 17\,750\text{ cm}^{-1}$, les $k_i^{\sigma^+, \nu}$ se classent généralement dans l'ordre *inverse* avec, toutefois, quelques croisements et interversions entre 16 700 et 16 850 cm^{-1} ;

— les différences des $k_i^{\sigma^+}$ entre eux sont bien plus grandes que les différences des k_i^{σ} ou des k_i^{π} : $\frac{|k_{-3/2}^{\sigma^+} - k_{3/2}^{\sigma^+}|}{k^{\sigma}}$ atteint 10 % pour le fond continu de la bande ⁽⁶⁾ et des valeurs encore plus grandes pour les maximums vibrationnels. Tandis qu'en lumière transverse $\frac{k_{1/2}^{\sigma} - k_{3/2}^{\sigma}}{k^{\sigma}}$ ou $\frac{k_{1/2}^{\pi} - k_{3/2}^{\pi}}{k^{\pi}}$ sont, au plus, de l'ordre de 1 % pour le fond continu de la bande.

Comme ceux du paragraphe III,B,1, ces résultats sont en contradiction avec la structure du niveau $^4\text{T}_2$ calculée par SUGANO et PETER [23].

3 Essai d'explication théorique des résultats obtenus.

J. O. ARTMAN a suggéré [33] que les particularités du spectre du rubis révélées par les expériences des paragraphes 1 et 2 ci-dessus pourraient provenir d'une distorsion

(1) Valeurs basées sur diverses façons « extrêmes » d'interpréter les résultats expérimentaux du paragraphe III,B,2,a.

(2) L'incertitude sur $(k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu})$ est, au plus, de 10 %. Elle est causée, en partie, par les défauts de polarisation de la lumière employée.

(3) $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})$ est estimé connu à 40 % près, l'erreur venant principalement de l'incertitude sur les ϖ_i' .

(4) Signalons, toutefois, qu'une expérience préliminaire en bande X (résonance $|1/2\rangle \longleftrightarrow | -1/2\rangle$ à 3,204 $\text{\AA}$) a donné un bon accord avec les résultats de la *figure 24*, même pour $k_{1/2}^{\sigma^+, \nu}$ et $k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}$. Les conditions de cette expérience et, en particulier, les valeurs des $(\varpi_i' - \varpi_j)$, étaient pourtant très différentes de celles de l'expérience en bande Q.

(5) Toutes ces propriétés sont vraies qualitativement même si on a commis une erreur notable dans le choix (III,19) des ϖ_i' .

(6) Ces différences sont d'un ordre de grandeur suffisant pour que l'on puisse envisager de les employer dans une expérience de pompage optique sur l'état fondamental du rubis, comparable à celle que nous avons réalisée sur les centres F de KBr (§ V,B,4).

qui ferait perdre la symétrie ternaire au site de l'ion Cr^{+++} dans l'état $^4\text{T}_2$. Une telle distorsion a été envisagée par Mac CLURE [31] pour expliquer certains aspects de la structure vibrationnelle observée sur le flanc rouge de la bande U [28]. Il semble étrange que cette distorsion puisse provoquer des effets observables en absorption puisque, d'après le principe de Franck-Condon, la position des différents ions ne change pas pendant la durée d'une transition optique. Toutefois, il n'est pas impossible [34] que, même dans l'état fondamental, l'ion Cr^{+++} du rubis ne soit pas en un site de symétrie ternaire, mais que l'effet de cette distorsion sur les fonctions d'onde de $^4\text{A}_2$ (et de ^2E , $^2\text{T}_1$, $^2\text{T}_2$) soit suffisamment faible pour ne pas être décelée dans le spectre de résonance paramagnétique (et dans les spectres de raies fines R, R' et B). Au contraire, la même distorsion géométrique pourrait avoir un effet beaucoup plus important sur les fonctions d'onde de $^4\text{T}_2$. Quelle que soit la justification de cette façon de faire, nous allons calculer la structure du niveau excité $^4\text{T}_2$ en ajoutant au champ cristallin une composante tétragonale en plus de la composante trigonale (T_2 , x_0) introduite par SUGANO et TANABE [2]. La symétrie du hamiltonien est ainsi réduite de D_{3d} à C_{2h} (1) :

$$\mathcal{H} = V_{\text{trig}} + V_{\text{SO}} + V_{\text{tétr.}} \quad (\text{III},21)$$

Nous négligeons les effets d'interaction de configuration et de covalence : en tenant compte de ces effets, SUGANO et PETER [23] arrivent à une structure du niveau $^4\text{T}_2$ (voir *fig.* 14) très peu différente de celle que l'on calcule [29] par la simple diagonalisation de $V_{\text{trig}} + V_{\text{SO}}$: covalence et interaction de configuration ont donc un effet minime sur le problème actuel.

L'axe du rubis est pris pour axe des z . Les douze fonctions de base sont les $|x_i, m_s\rangle$ avec $i = +, 0$ ou $-$ et $-3/2 \leq m_s \leq 3/2$. Les éléments de matrice de V_{trig} et de V_{SO} sont donnés par les formules (2,3) et (2,13) de la référence [35] avec les relations :

$$\left. \begin{aligned} \langle ^4\text{T}_2 || V_{\text{trig}} || ^4\text{T}_2 \rangle &= -\frac{3}{\sqrt{2}} K \\ \langle ^4\text{T}_2 || V_{\text{SO}} || ^4\text{T}_2 \rangle &= -\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}} i\zeta \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},22)$$

données dans les appendices des références [23] et [36] respectivement.

Les éléments de matrice de $V_{\text{tétr.}}$ sont obtenus à partir de l'article de Mac CLURE [31] en faisant le changement de coordonnées nécessaire pour passer de son système d'axes (axes quaternaires de l'octaèdre) au nôtre (axe des z = axe ternaire) :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle x_+, m_s | V_{\text{tétr.}} | x_0, m'_s \rangle &= \langle x_+, m_s | V_{\text{tétr.}} | x_-, m'_s \rangle \\ &= -\langle x_0, m_s | V_{\text{tétr.}} | x_-, m'_s \rangle = -\frac{35}{12} D t \delta(m_s, m'_s) \\ \langle x_i, m_s | V_{\text{tétr.}} | x_i m'_s \rangle &= \frac{7}{6} D t \delta(m_s, m'_s). \end{aligned} \right. \quad (\text{III},23)$$

(1) Pour être rigoureux, il faudrait réduire la symétrie de C_3 à C_1 . Mais le site de l'ion Al^{+++} est très près d'avoir la symétrie C_{3v} . Les calculs de SUGANO et TANABE [2] ou de SUGANO et PETER [23] sont donc conduits en supposant cette symétrie C_{3v} (et même D_{3d} puisque la présence d'un centre d'inversion est sans importance pour un problème qui ne fait intervenir que des électrons d , donc que des états de même parité).

Soit, en repassant dans la base des x_+ , x_0 et x_- :

(III,26)

$$\begin{aligned}
 & - 300,0 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = 0,621 \, 7 |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle + 0,792 \, 5 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \mp 0,047 \, 2 |x_0, \pm 3/2\rangle \\
 & \quad \mp 0,019 \, 2 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle \pm 0,019 \, 2 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle - 0,038 \, 5 |x_0, \pm 1/2\rangle + \dots \\
 & - 297,3 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = 0,678 \, 6 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle + 0,735 \, 6 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle \mp 0,015 \, 7 |x_0, \pm 1/2\rangle \mp 0,019 \, 2 \\
 & \quad |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle \pm 0,019 \, 2 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle - 0,038 \, 5 |x_0, \pm 3/2\rangle \mp 0,022 \, 2 |x_{\pm}, \mp 1/2\rangle \\
 & \quad \pm 0,022 \, 2 |x_{\mp}, \mp 1/2\rangle - 0,044 \, 4 |x_0, \mp 1/2\rangle + \dots \\
 & - 55,0 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = \pm 0,702 \, 6 |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle + 0,500 \, 9 |x_0, \pm 3/2\rangle \mp 0,521 \, 3 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \\
 & \quad + 0,019 \, 3 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle \pm 0,026 \, 8 |x_0, \pm 1/2\rangle + 0,041 \, 2 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle + \dots \\
 & - 58,7 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = \pm 0,642 \, 2 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle + 0,500 \, 9 |x_0, \pm 1/2\rangle \mp 0,581 \, 8 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle \\
 & \quad + 0,041 \, 2 |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle \mp 0,026 \, 8 |x_0, \pm 3/2\rangle + 0,019 \, 3 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \\
 & \quad + 0,022 \, 3 |x_{\pm}, \mp 1/2\rangle \mp 0,031 \, 0 |x_0, \mp 1/2\rangle + 0,047 \, 7 |x_{\mp}, \mp 1/2\rangle + \dots \\
 & 595,0 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = \pm 0,368 \, 1 |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle - 0,865 \, 5 |x_0, \pm 3/2\rangle \mp 0,340 \, 3 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \\
 & \quad - 0,032 \, 9 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle \mp 0,015 \, 5 |x_0, \pm 1/2\rangle + 0,005 \, 0 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle + \dots \\
 & 596,0 \text{ cm}^{-1} \\
 & \psi = \pm 0,358 \, 9 |x_{\pm}, \pm 1/2\rangle - 0,865 \, 5 |x_0, \pm 1/2\rangle \mp 0,349 \, 5 |x_{\mp}, \pm 1/2\rangle \\
 & \quad + 0,005 \, 0 |x_{\pm}, \pm 3/2\rangle \pm 0,015 \, 5 |x_0, \pm 3/2\rangle - 0,032 \, 9 |x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \\
 & \quad - 0,038 \, 0 |x_{\pm}, \mp 1/2\rangle \mp 0,017 \, 9 |x_0, \mp 1/2\rangle + 0,005 \, 9 |x_{\mp}, \mp 1/2\rangle + \dots
 \end{aligned}$$

Nous admettons que les éléments de matrice du vecteur dipôle électrique entre sous-niveaux de 4A_2 et 4T_2 satisfont à :

$$\left. \begin{aligned}
 |\langle {}^4T_2, x_j, m_k | D_{\sigma^+} | {}^4A_2, m_i \rangle|^2 &= \delta_{(i,k)} \delta_{(j,+)} \times U \\
 |\langle {}^4T_2, x_j, m_k | D_{\sigma^-} | {}^4A_2, m_i \rangle|^2 &= \delta_{(i,k)} \delta_{(j,-)} \times U \\
 |\langle {}^4T_2, x_j, m_k | D_{\pi} | {}^4A_2, m_i \rangle|^2 &= \delta_{(i,k)} \delta_{(j,0)} \times 0,316 U
 \end{aligned} \right\} \quad (III,27)$$

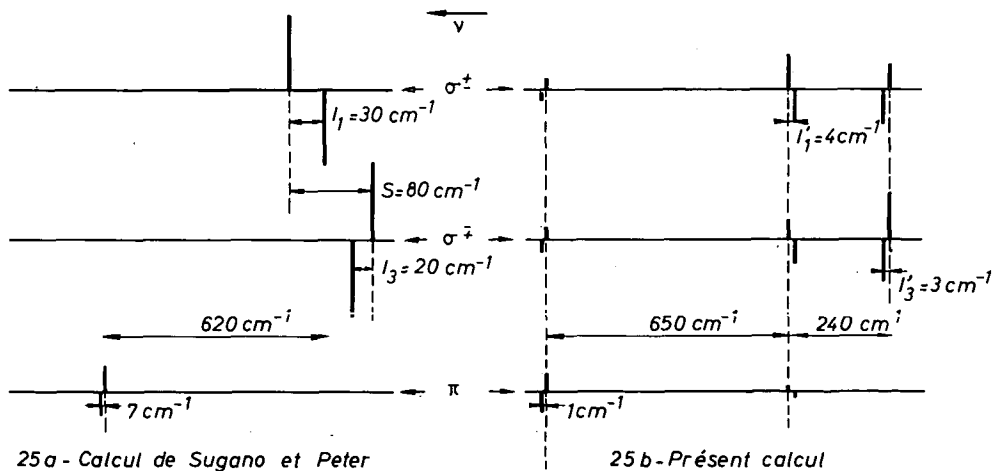


FIG. 25. — Structure calculée de la bande U du rubis.

Vers le haut : Transitions à partir de ${}^4A_2, \pm 3/2$. Vers le bas : Transitions à partir de ${}^4A_2, \pm 1/2$. (Pour rendre la figure lisible, on n'a pas respecté les proportions sur l'axe des abscisses.)

(Le facteur 0,316 est choisi pour rendre empiriquement compte du rapport des intensités de la bande U en polarisations π et σ .) On calcule ainsi les probabilités de transition entre les divers sous-niveaux de l'état fondamental et les divers sous-niveaux de 4T_2 : ces résultats sont reportés sur le tableau I et la *figure 25* compare la structure de la bande U ainsi calculée avec la structure prévue par SUGANO et PETER [23].

TABLEAU I (1)

NIVEAU DE 4T_2 ET POLARISATION	$ ^4A_2, 3/2\rangle$	$ ^4A_2, 1/2\rangle$	$ ^4A_2, -1/2\rangle$	$ ^4A_2, -3/2\rangle$
— 300,0 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,387 0,000 7	0,000 4 0,000 5	0,000 4 0,000 5	0,628 0,000 7
— 297,3 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,000 4 0,000 5	0,461 0,000 7	0,542 0,000 7	0,000 4 0,000 5
— 58,7 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,001 7 0,000 2	0,415 0,080	0,339 0,080	0,000 4 0,000 2
— 55,0 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,494 0,079	0,000 4 0,000 2	0,001 7 0,000 2	0,272 0,079
595,0 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,135 0,237	0,001 1 0,000 1	0,000 0 0,000 1	0,116 0,237
596,0 cm^{-1} $\left\{ \begin{array}{l} \sigma^+ \dots\dots \\ \pi \dots\dots \end{array} \right.$	0,000 0 0,000 1	0,129 0,237	0,124 0,237	0,001 1 0,000 1

Les résultats du tableau I sont qualitativement conformes à ceux de l'expérience : $k_{-3/2}^{\sigma^+} > k_{-1/2}^{\sigma^+} > k_{1/2}^{\sigma^+} > k_{3/2}^{\sigma^+}$ sur le flanc rouge de la courbe d'absorption alors que l'ordre est inverse pour le flanc bleu. Pour permettre une comparaison plus détaillée, nous allons supposer que toutes les composantes de la bande U ont la même forme (à des translations et des affinités près). Pour plus de commodité dans les calculs numériques, nous supposons que cette forme est une « double gaussienne » [37] de demi-largeur 750 cm^{-1} du côté rouge et 1 250 cm^{-1} du côté bleu. Avec cette hypothèse et en utilisant le tableau I, nous calculons en fonction de ν les quantités $k^{\sigma\nu}$, $k^{\pi\nu}$ et $k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu}$. La *figure 26* compare la bande U observée (trait plein) avec la bande U ainsi reconstituée (tirets) et montre jusqu'à quel point la représentation des composantes de la bande U par des doubles gaussiennes est acceptable. La *figure 27* compare la fonction $(k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu})$ observée (*fig. 23*) avec celle que nous venons de calculer. Nous voyons sur le tableau I et sur les *figures 26* et *27* que notre calcul explique les points expérimentaux suivants :

a) le décalage d'environ 500 cm^{-1} entre les maximums d'absorption optique en σ et en π ;

b) le fait que les courbes de la *figure 24* sont approximativement équidistantes, c'est-à-dire que :

$$k_{3/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} \neq k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu} \neq k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-3/2}^{\sigma^+, \nu}; \quad (III, 28)$$

(1) Les différentes colonnes de ce tableau n'ont pas une somme exactement égale à 1 ou à 0,316 parce que le calcul des perturbations n'a été effectué qu'au premier ordre et que les fonctions d'onde des équations (II, 25) et II, 26) ne sont donc pas tout à fait normalisées.

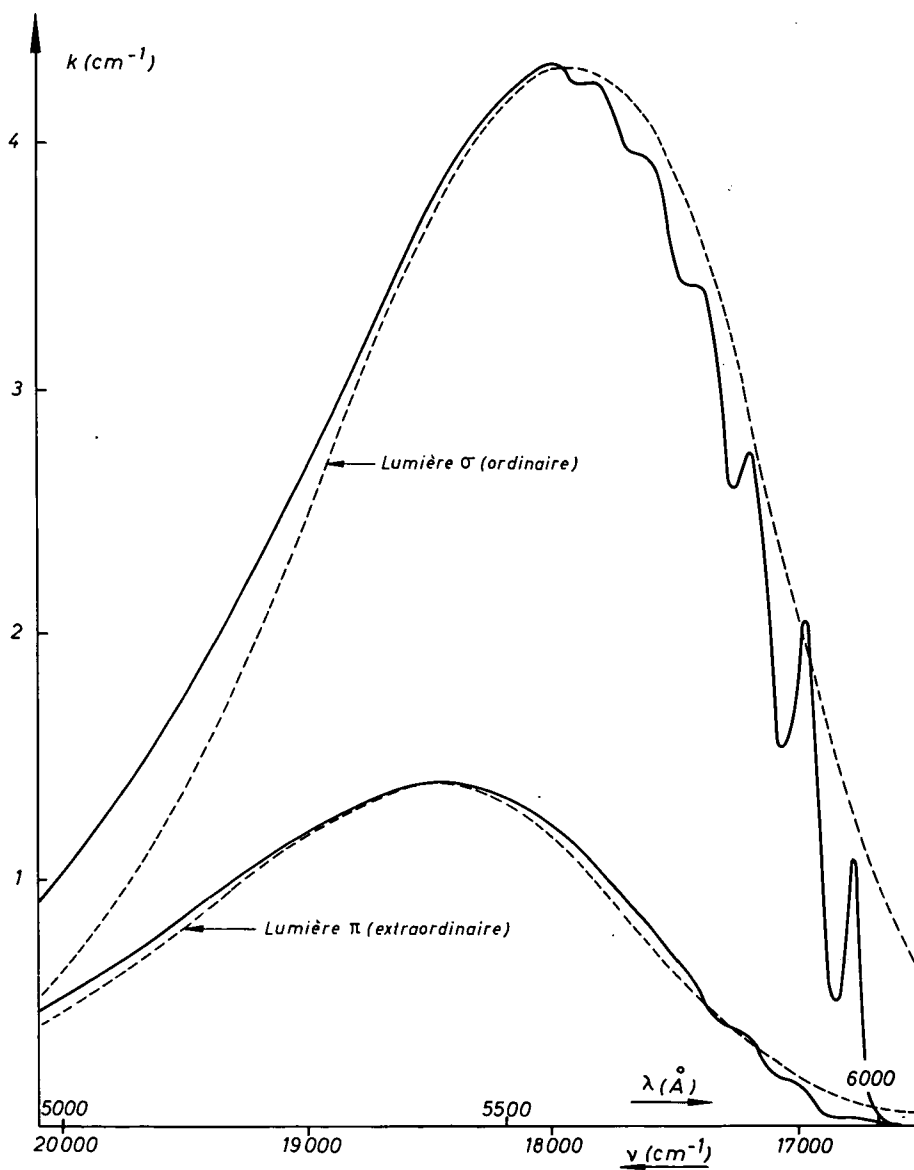


FIG. 26.

$\text{Cr}^{+++}/\text{Al}^{+++} \simeq 0,058 \%$; $T = 1,87^\circ \text{K}$.

— Expérience
 - - - - - Calcul.

c) l'ordre de grandeur des différences $k_i^{\sigma^+, \nu} - k_j^{\sigma^+, \nu}$ ainsi que le signe de ces quantités et, en particulier, l'inversion de ce signe pour $\nu \sim 17\,800\text{ cm}^{-1}$ (fig. 27);

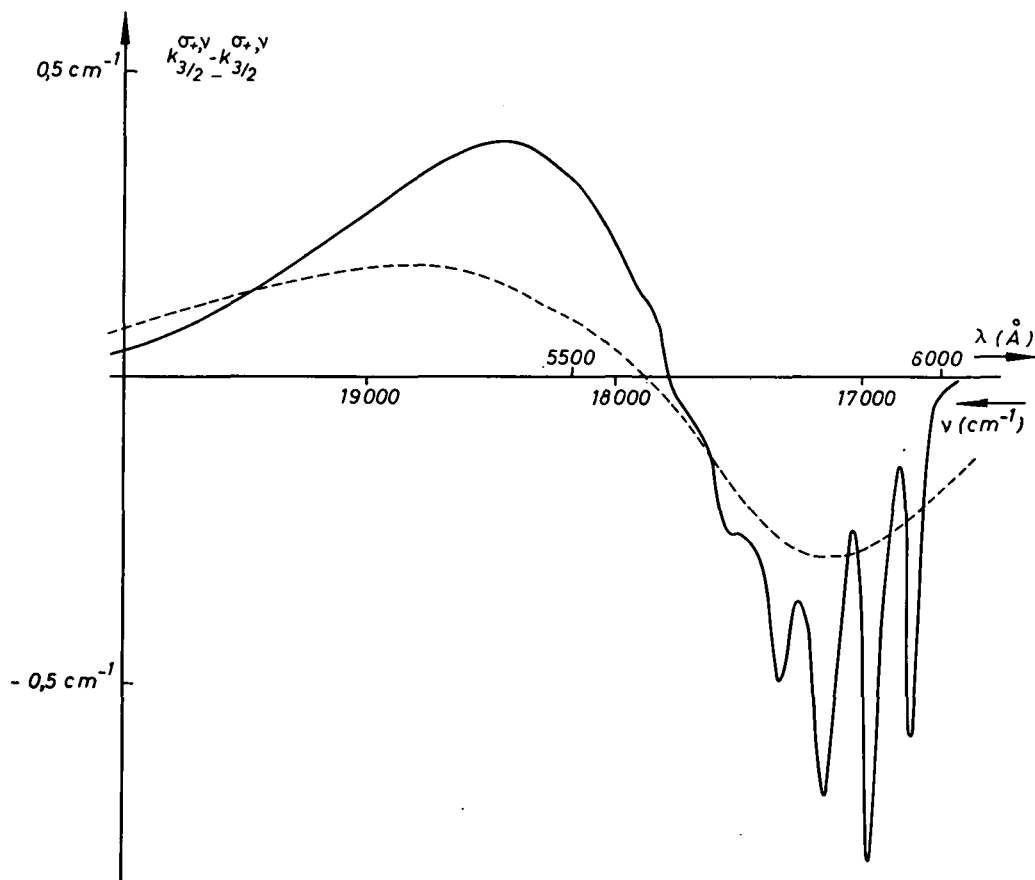


FIG. 27.

$T = 1,87\text{ }^{\circ}\text{K}$; Concentration : $\sim 0,058\text{ \% Cr}^{+++}$.

———— Expérience
 - - - - - Calcul.

d) si on associe la structure vibrationnelle résolue aux seuls niveaux $-300,0$ et $-297,3\text{ cm}^{-1}$, on peut expliquer pourquoi les différences entre $k_i^{\sigma^+}$ sont plus importantes pour les raies vibrationnelles que sur la bande large (voir fig. 24) : sur la bande large, l'effet dû au couple de niveaux $-300,0$ et $-297,3\text{ cm}^{-1}$ est en grande partie détruit par l'effet dû au couple de niveaux $-58,7$ et $-55,0\text{ cm}^{-1}$ (cf. tabl. I). Numériquement, on calcule

$$\frac{k_{-3/2}^{\sigma_+, -300,0\text{ cm}^{-1}}}{k_{3/2}^{\sigma_+, -300,0}} = \frac{0,628}{0,387} = 1,62$$

alors que l'on observe $k_{-3/2}^{\sigma_+} = 1,68\text{ }k_{3/2}^{\sigma_+}$ pour le premier satellite vibrationnel à $16\,780\text{ cm}^{-1}$. L'accord est très satisfaisant;

e) les différences relatives $\left(\frac{k_I^\pi - k_I^\pi}{k_I^\pi}\right)$ observées entre k_I^π (fig. 16) sont beaucoup plus petites que les différences relatives entre $k_I^{\pi+}$ (fig. 23). Or, notre calcul prévoit des différences entre k_I^π nulles au premier ordre des perturbations;

f) nous avons trouvé dans nos expériences en lumière transverse σ que la structure spin-orbite du niveau 4T_2 est environ dix fois plus petite que celle prévue par SUGANO et PETER [23] (p. 41). Ceci est en accord avec les résultats du calcul actuel : on remarque sur la figure 25 (ou sur le tableau I) que les intervalles « spin-orbite » I'_1 et I'_3 dans notre calcul sont environ dix fois plus petits que les intervalles correspondants I_1 et I_3 dans la théorie de SUGANO et PETER (1). Cela supprime la contradiction que signalent ces auteurs entre la finesse des satellites vibrationnels et la structure spin-orbite calculée.

Par contre, notre calcul est en désaccord avec l'expérience sur les points suivants :

a) l'étude de $k_{1/2}^\sigma - k_{3/2}^\sigma$ (p. 41 et fig. 17 et 19) nous a suggéré une structure spin-orbite de signe constant sur toute l'étendue de la bande : les niveaux $|\pm 3/2\rangle$ semblent décalés vers les grandes fréquences par rapport aux niveaux $|\pm 1/2\rangle$ correspondants. Or, d'après le tableau I et la figure 25, on devrait observer sur le flanc rouge de la courbe une structure spin-orbite de *sens inverse*. Pour le deuxième groupe de niveaux ($-58,7$ et $-55,0$ cm^{-1}), la structure spin-orbite devrait avoir le *sens observé expérimentalement*. Finalement, pour le troisième groupe de niveaux ($595,0$ et $596,0$ cm^{-1}), la structure spin-orbite devrait être plus faible et, à nouveau, de *sens inverse* à celle que nous observons. Nous expliquons donc bien l'ordre de grandeur de la structure spin-orbite, mais nous échouons totalement pour prévoir, même qualitativement, ses détails;

b) nous n'avons qu'un accord à un facteur 2 près entre les valeurs calculées et observées de $k_{3/2}^{\sigma+} - k_{3/2}^{\sigma-}$ pour la bande large (fig. 27);

c) il est douteux qu'en poussant le calcul à un ordre supérieur des perturbations, on puisse expliquer qualitativement et quantitativement les faibles différences $k_{1/2}^\pi - k_{3/2}^\pi$ observées (fig. 16).

On se rend compte aisément qu'on ne peut obtenir une amélioration sensible sur aucun de ces trois points en changeant les paramètres K , ζ et D . En résumé, le présent calcul rend compte d'un bien plus grand nombre de caractéristiques de la bande U que les calculs antérieurs, mais il n'explique pas tous les faits expérimentaux. Nous ne pouvons pas dire si l'amélioration constatée apporte réellement un appui à l'hypothèse de Mac CLURE [31] : il se peut que notre calcul tire sa relative validité d'un heureux hasard. Il traduit peut-être, d'une manière maladroite et partiellement incorrecte, des effets de *déformation dynamique* de l'entourage de l'ion Cr^{+++} lors d'une transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ (effets vibroniques) et non pas des effets d'une déformation statique telle que celle qui est postulée par Mac CLURE.

(1) Si nous diagonalisons $\mathcal{H}'_0 = V_{\text{trig}}$, nous trouvons un état singulet orbital et un doublet orbital. Lorsque nous ajoutons V_{so} , nous obtenons une grande décomposition du doublet (perturbation du premier ordre). D'où les grands écarts I_1 et I_3 de la figure 25a. Au contraire, en diagonalisant $\mathcal{H}'_0 = V_{\text{trig}} + V_{\text{tétr}}$, nous trouvons trois états singulets orbitaux. Lorsque nous appliquons ensuite V_{so} , nous obtenons une petite décomposition de chacun de ces singulets (perturbations du deuxième ordre) : d'où la petitesse des écarts I'_1 et I'_3 sur la figure 25b.

C. — IDENTIFICATION DES TROIS COMPOSANTES DE LA TRANSITION ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ [27]

La transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ doit donner naissance à trois raies que SUGANO et PETER [23] désignent par R'_1 , R'_2 et R'_3 :

$$\left. \begin{aligned} R'_1 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow |{}^2T_1, \bar{E}_a(\pm 1/2, a_{\mp})\rangle \\ R'_2 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow |{}^2T_1, \bar{2}A(\pm 1/2, a_{\pm})\rangle \\ R'_3 : & |{}^4A_2\rangle \rightarrow |{}^2T_1, \bar{E}_b(\pm 1/2, a_0)\rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{III}, 29)$$

Ces raies doivent être voisines des raies $R({}^4A_2 \rightarrow {}^2E)$ du côté des grandes fréquences. En 1960, Low [24] a signalé trois raies à 14 795, 14 950 et 15 178 cm^{-1} qu'il appelle respectivement S_1 , S_2 , S_3 et qu'il identifie comme les trois composantes de la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$. Ces raies sont trop larges pour que l'on puisse les décomposer dans un champ magnétique et confirmer leur identification comme SUGANO et TSUJIKAWA [3] ont pu le faire pour les raies B_1 et B_2 . L'identification de Low est basée uniquement sur un argument énergétique. Or l'effet Zeeman (facteur de Landé et intensité des composantes) des trois raies R'_1 , R'_2 , R'_3 a été calculé par SUGANO et TANABE [2] et il doit être possible de confirmer ou d'infirmar l'identification de Low en regardant si les $k_i^{\pi\nu}$ et $k_i^{\sigma\nu}$ observés (en lumière transverse) sur les raies S_1 , S_2 et S_3 coïncident ou non avec les prédictions théoriques de SUGANO et TANABE pour les raies R'_1 , R'_2 et R'_3 .

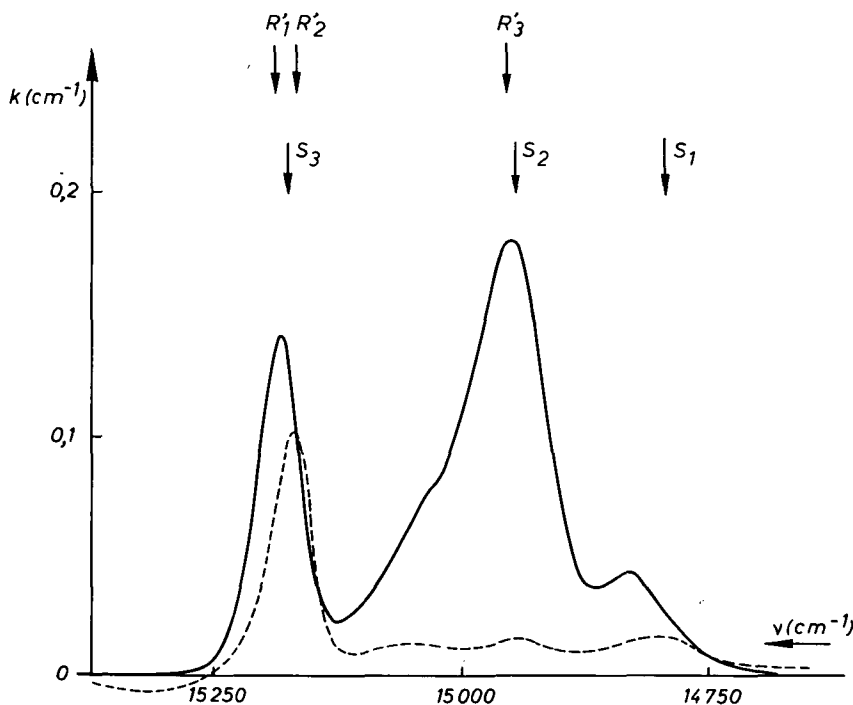


FIG. 28.

Rubis à $\sim 0,17\%$ de Cr^{+++} ; $T = 1,83^\circ\text{K}$.

— : Lumière σ (ordinaire).

- - - : Lumière π (extraordinaire).

Nous avons fait l'expérience à 1,83 °K avec l'échantillon cubique de rubis à 0,17 % de Cr^{+++} déjà utilisé au paragraphe III,B,1. On emploie la technique de résonance magnétique à 930 OE, 8 910 MHz. Le coefficient $A_{0,17\%}$ a déjà été déterminé [équ. (III,7)]. Le monochromateur étant peu dispersif dans le rouge, nous réduisons d'un facteur 2 la largeur des fentes pour amener la résolution à 15 cm^{-1} environ. Le photomultiplicateur 1P21 est remplacé par un Dumont K 1430 plus sensible dans le rouge.

La figure 28 montre le spectre d'absorption optique de l'échantillon à 1,83 °K dans la région spectrale des raies S. Nous observons S_2 et S_3 aux endroits indiqués par Low, mais pas de raie importante à l'emplacement de S_1 . Il est possible que la raie S_1 de Low soit due à une impureté autre que Cr^{+++} ou que ce soit une de ces raies liée aux paires d'ions Cr^{+++} dont l'intensité dépend fortement de la concentration (1).

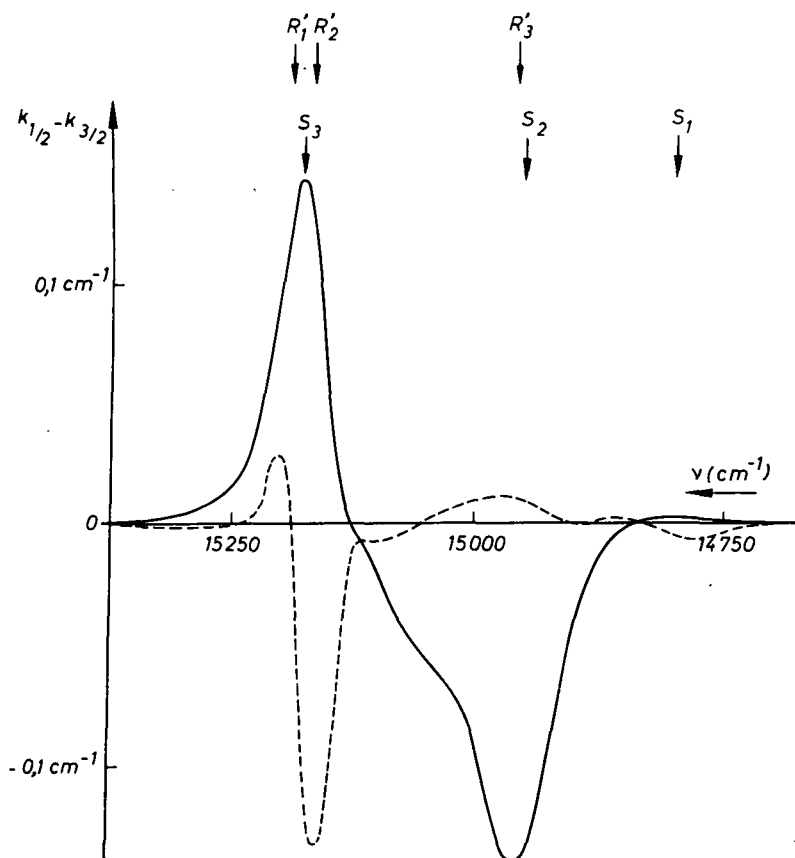


FIG. 29.
 Rubis à $\sim 0,17\%$ de Cr^{+++} ; $T = 1,83 \text{ }^{\circ}\text{K}$.
 — : Lumière σ (ordinaire).
 - - - : Lumière π (extraordinaire).

La figure 29 représente $(k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu})$ et $(k_{1/2}^{\sigma\nu} - k_{3/2}^{\sigma\nu})$ dans la même région spectrale. Elle permet d'identifier immédiatement S_2 à R'_3 et S_3 à R'_1 et R'_2 trop voisines pour être

(1) On voit, par ailleurs, sur la figure 28, des raies plus faibles que S_2 et S_3 . Ce sont sans doute des raies vibrationnelles ou des raies dues aux paires d'ions Cr^{+++} . Elles ne jouent pas de rôle dans ce qui suit.

résolues. En effet, si on considère les probabilités de transition théoriques fournies par SUGANO et TANABE [2] (tabl. II), on voit que R'_3 doit avoir $k_{3/2}^\sigma > k_{1/2}^\sigma$ et $k_{1/2}^\pi > k_{3/2}^\pi$. R'_1 peut également présenter ces deux particularités, mais seulement si $\sigma_0 > 2/3\sigma$. Or, la raie S_2 , d'après la *figure 29*, est la seule pour laquelle on ait à la fois $k_{3/2}^\sigma > k_{1/2}^\sigma$ et $k_{1/2}^\pi > k_{3/2}^\pi$. Ce qui nous prouve à la fois que S_2 est R'_3 et que l'on a $\sigma_0 < 2/3\sigma$. Des deux raies restantes, l'une R'_2 est issue en polarisation π uniquement du sous-niveau $|\pm 3/2\rangle$ du fondamental et l'autre R'_1 de $|\pm 1/2\rangle$. Or, à l'emplacement de S_3 , $k_{1/2}^{\pi\nu} - k_{3/2}^{\pi\nu}$

TABLEAU II

NOMENCLATURE [23]	FONCTION D'ONDE	ABSORPTION EN σ depuis $ \pm 1/2\rangle$	ABSORPTION EN σ depuis $ \pm 3/2\rangle$	ABSORPTION EN π depuis $ \pm 1/2\rangle$	ABSORPTION EN π depuis $ \pm 3/2\rangle$
R'_1	$\overline{E}_a \quad \pm 1/2, a_\mp\rangle$	$\frac{\sigma}{3}$	$\frac{\sigma_0}{2}$	$\frac{\pi}{6}$	0
R'_2	$2\overline{A} \quad \pm 1/2, a_\pm\rangle$	$\frac{\sigma_0}{6} + \frac{\sigma}{3}$	0	0	$\frac{\pi}{2}$
R'_3	$\overline{E}_b \quad \pm 1/2, a_0\rangle$	$\frac{\sigma'}{6}$	$\frac{\sigma'}{2}$	$\frac{\pi'}{3}$	0

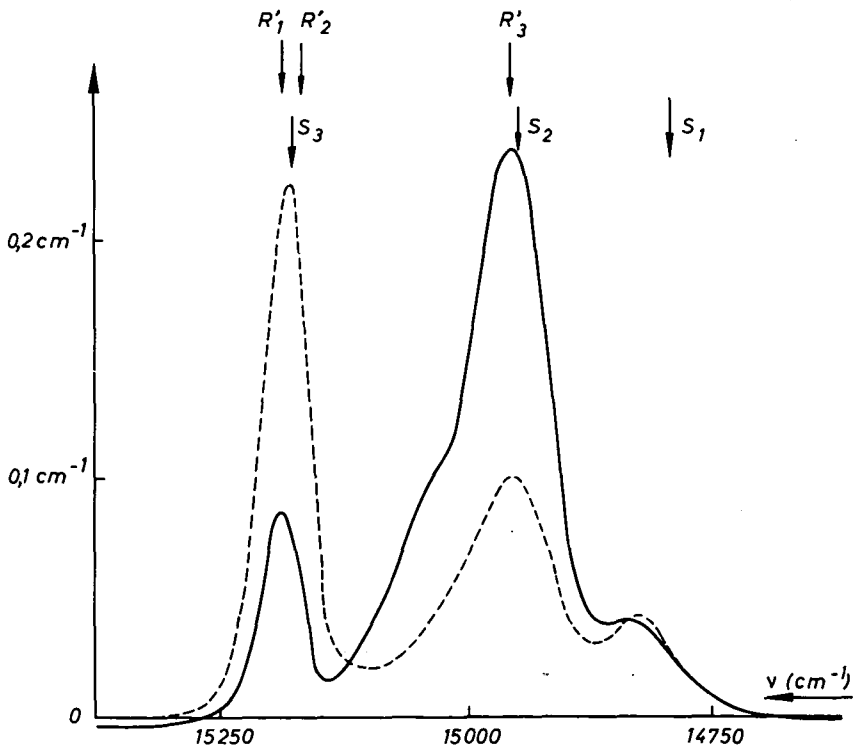


FIG. 30.
Lumière σ (ordinaire)
— $k_{3/2}^{\sigma\nu}$
- - - $k_{1/2}^{\sigma\nu}$

est successivement négatif (sur le flanc rouge) et positif (sur le flanc bleu) (*fig.* 29). Ce qui suggère que R'_1 et R'_2 non résolues forment la raie S_3 et que R'_2 se trouve du côté des grandes longueurs d'onde.

Les *figures* 30 et 31 représentent respectivement les $k_i^{\sigma\nu}$ et les $k_i^{\pi\nu}$ obtenus à partir des *figures* 28 et 29. La *figure* 31 permet, en particulier, de pointer les positions des raies R'_1 et R'_2 puisque, d'après le tableau II, la courbe $k_{1/2}^{\pi\nu}$ a son maximum à l'emplacement de R'_1 et la courbe $k_{3/2}^{\pi\nu}$ à l'emplacement de R'_2 . De la même façon, on peut pointer la position de la raie R'_1 sur la *figure* 30 (courbe $k_{3/2}^{\sigma\nu}$). Les deux pointés de R'_1 sont en excellent accord. En résumé, nous trouvons :

$$\left. \begin{array}{lll} R'_1 & |^4A_2\rangle \rightarrow |^2T_1, \pm 1/2, a_{\mp}\rangle & 15\,190\text{ cm}^{-1} \\ R'_2 & |^4A_2\rangle \rightarrow |^2T_1, \pm 1/2, a_{\pm}\rangle & 15\,168\text{ cm}^{-1} \\ R'_3 & |^4A_2\rangle \rightarrow |^2T_1, \pm 1/2, a_0\rangle & 14\,957\text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \quad (\text{III},30)$$

(Nous estimons connaître les positions des raies à $\pm 15\text{ cm}^{-1}$ en valeur absolue et leurs écarts à $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ près.)

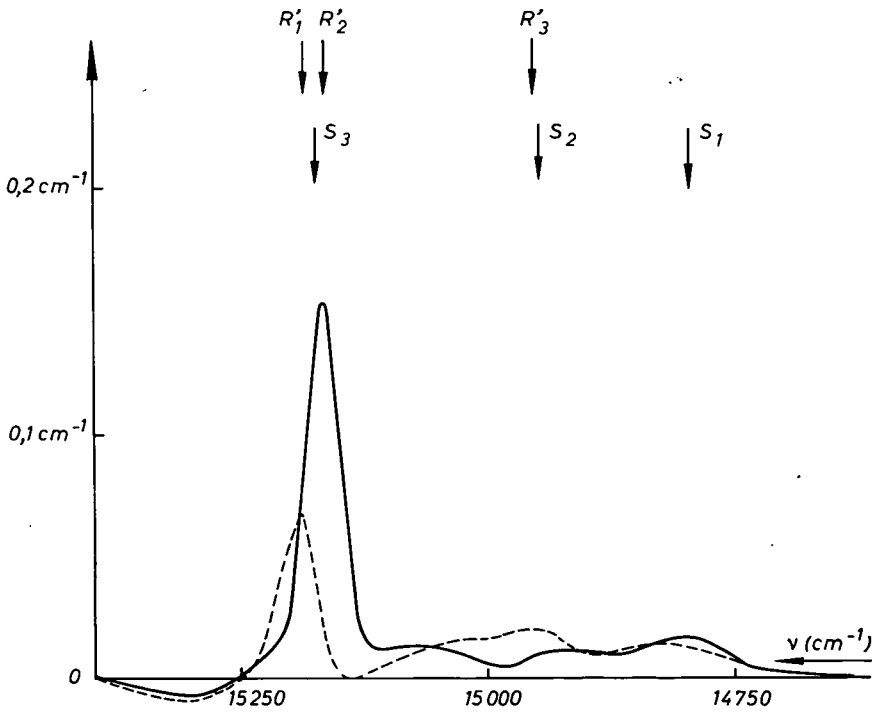


FIG. 31.

Lumière π (extraordinaire)

— $k_{3/2}^{\pi\nu}$
 - - - $k_{1/2}^{\pi\nu}$.

Nous pouvons obtenir quelques preuves supplémentaires de l'identification proposée en comparant les douze intensités observées sur les *figures* 30 et 31 (des trois raies, sur les deux polarisations, à partir de $\pm 1/2$ ou à partir de $\pm 3/2$) avec les

prédictions du tableau II, après avoir ajusté au mieux les cinq paramètres de la théorie de SUGANO et TANABE [2].

$$\left. \begin{array}{ll} \pi = 0,36 \text{ cm}^{-1} & \pi' = 0,06 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma = 0,40 \text{ cm}^{-1} & \sigma' = 0,56 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_0 = 0,16 \text{ cm}^{-1} & \end{array} \right\} \quad (\text{III},31)$$

Le tableau III montre qu'avec ce choix l'expérience est en bon accord avec la théorie ⁽¹⁾.

TABLEAU III

	$R'_1 : k_{1/2}$	$R'_2 : k_{1/2}$	$R'_3 : k_{1/2}$	$R'_1 : k_{3/2}$	$R'_2 : k_{3/2}$	$R'_3 : k_{3/2}$
σ : { calculé . observé.	0,13 cm ⁻¹ Une seule raie de 0,22 cm ⁻¹	0,16	0,09 0,10	0,08 0,09	0,00 0,00	0,28 0,24
π : { calculé . observé.	0,06 cm ⁻¹ 0,07 cm ⁻¹	0,00 0,00	0,02 0,02	0,00 0,00	0,18 0,15	0,00 < 0,01

Low [24] signale un déplacement de la raie S_3 d'environ 20 cm⁻¹ vers le rouge en polarisation extraordinaire (π) et il émet l'hypothèse d'un niveau à 20 cm⁻¹ au-dessus du fondamental dont serait issu S_3 en polarisation extraordinaire. Cette explication est en contradiction avec le fait expérimental que S_3 ne disparaît pas du spectre d'absorption extraordinaire à la température de l'hélium liquide ($kT \ll 20 \text{ cm}^{-1}$). Ce déplacement de la raie S_3 (apparent sur la fig. 28) s'explique très facilement par l'existence des deux raies R'_1 et R'_2 non résolues en absorption optique : la raie $R'_2 \pi$ est beaucoup plus intense que la raie $R'_1 \pi$ ce qui amène un déplacement du centre de gravité de l'ensemble vers R'_2 , c'est-à-dire vers le rouge. Au contraire, la raie $R'_1 \sigma$ est légèrement plus intense que la raie $R'_2 \sigma$ ce qui cause un léger déplacement vers le bleu du centre de gravité.

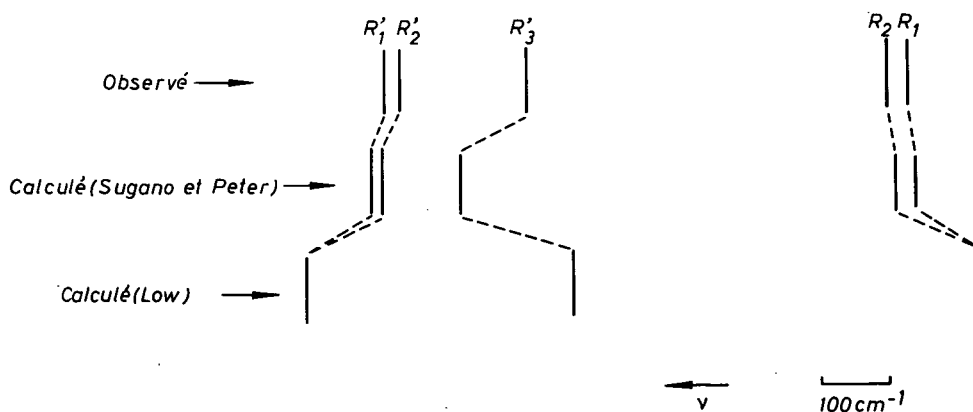


FIG. 32.

(1) Cette comparaison n'a un sens que si les raies R'_1 et R'_2 ont la même largeur, ce qui est bien le cas. La raie R'_3 est environ deux fois plus large, mais c'est sans inconvénient puisque les intensités de ses composantes dépendent uniquement de π' et σ' alors que celles de R'_1 et R'_2 dépendent de π , σ et σ_0 . Il suffit donc de modifier la définition de π' et σ' pour tenir compte de cette différence de largeur.

La position relative des cinq raies R_1 , R_2 , R'_1 , R'_2 et R'_3 est représentée sur la figure 32. On la compare avec les prédictions théoriques de SUGANO et PETER [23] et de Low [24] (Low suppose un champ cristallin purement cubique et c'est pourquoi il ne rend pas compte des écarts $R_1 - R_2$ et $R'_1 - R'_2$). L'accord est parfait entre théorie et expérience quant à l'ordre des niveaux. Il est raisonnable quant aux valeurs numériques. En particulier, théorie et expérience sont d'accord sur le fait que :

$$(\text{Écart } R \longleftrightarrow R') > (\text{Écart } R'_3 \longleftrightarrow R'_1 \text{ et } R'_2) > (\text{Écart } R_1 \longleftrightarrow R_2) \\ \sim (\text{Écart } R'_1 \longleftrightarrow R'_2). \quad (\text{III},32)$$

D. — PROBABILITÉS DE TRANSITION, EN LUMIÈRE CIRCULAIREMENT POLARISÉE, DES RAIES R'_3 ET B_3

Ce paragraphe constitue un simple préliminaire aux expériences de mesure des facteurs de Landé des états excités $|^2T_1, a_0\rangle$ et $|^2T_2, x_0\rangle$ (cf. § III,E).

La symétrie du site Cr^{+++} étant C_3 , il existe deux sortes de doublets de Kramers de nombres quantiques cristallographiques [15] $|\mu = \pm 1/2\rangle$ et $|\mu = \pm 3/2\rangle$. L'état fondamental 4A_2 est formé d'un doublet de chaque espèce, l'état excité des raies R'_3 et B_3 sont chacun un doublet $|\mu = \pm 1/2\rangle$. Les probabilités de transition, en lumière circulairement polarisée, pour chacune des raies R'_3 et B_3 sont donc données par la figure 33, a , b et c étant trois nombres *a priori* quelconques.

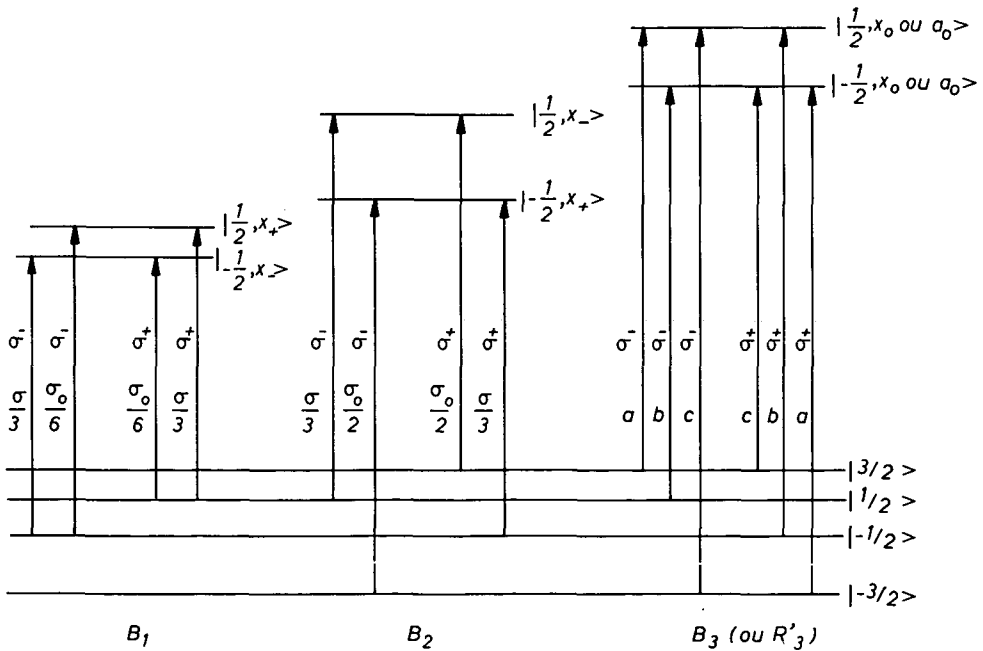


FIG. 33. — (H_0 parallèle à l'axe optique).

SUGANO et TANABE [2] ont montré qu'en première approximation

$$a = \frac{\sigma'}{2}, \quad b = \frac{\sigma'}{6}, \quad c = 0 \quad (\text{III},33)$$

aussi bien pour B_3 que pour R'_3 (seule la valeur du paramètre σ' change suivant la raie considérée). Le calcul de SUGANO et TANABE est basé sur l'hypothèse d'une composante trigonale du champ cristallin de symétrie T_2, x_0 (négligeant les composantes plus faibles de symétrie A_2 et T_1, a_0). Il ne tient pas compte du mélange de configuration avec les niveaux situés au-dessus de $25\,000\text{ cm}^{-1}$, ni de la covalence. L'intensité de la transition est supposée « empruntée » aux transitions intenses quadruplet-quadruplet grâce au mélange d'un peu de fonction d'onde d'état quadruplet dans les niveaux excités $|^2T_1, a_0\rangle$ et $|^2T_2, x_0\rangle$. SUGANO et TANABE négligent donc l'intensité « empruntée » aux transitions doublet-doublet grâce au mélange de fonctions d'onde d'états doublets dans le niveau fondamental $|^4A_2\rangle$. On peut se demander si ces différentes approximations sont entièrement justifiées et chercher à obtenir de meilleures valeurs pour a , b et c que celles de l'équation (III,33), soit par la théorie, soit par l'expérience.

1 Théorie.

SUGANO et PETER [23] ont fait un calcul des fonctions d'onde et des énergies propres du rubis beaucoup plus complet que celui de SUGANO et TANABE [2]. Ils tiennent compte de la covalence et de l'interaction entre la plupart des niveaux appartenant à la configuration $3d^3$ (ils continuent à négliger les composantes du champ cristallin de symétrie A_2 ou T_1, a_0). S. SUGANO m'a très aimablement communiqué les fonctions d'onde des sous-niveaux Zeeman de $|^4A_2\rangle$, $|^2T_1, a_0\rangle$ et $|^2T_2, x_0\rangle$ telles qu'elles résultent du meilleur calcul de la référence [23] : « Calc I with C.M. » :

$$\left. \begin{aligned} \psi_{(a_0, \pm 1/2)} = & 0,961\,9|^2T_1, a_0, \pm 1/2\rangle + 0,217\,4|^2T_1, a_{\pm}, \mp 1/2\rangle \\ & + 0,004\,973|^4T_2, x_{\pm}, \mp 1/2\rangle + 0,014\,33|^4T_2, x_0, \pm 1/2\rangle \\ & + 0,0125\,9|^4T_2, x_{\mp}, \pm 3/2\rangle \mp 0,003\,659|^4T_2, x_{\mp}, \mp 3/2\rangle \\ & \pm 0,008\,758|^4T_1, a_{\pm}, \mp 1/2\rangle \mp 0,001\,514|^4T_1, a_0, \pm 1/2\rangle \\ & \mp 0,011\,86|^4T_1, a_{\mp}, \pm 3/2\rangle + 0,000\,749\,3|^4T_1, a_{\mp}, \mp 3/2\rangle \\ & + 16 \text{ autres termes dont les plus intenses sont en } \\ & |t_2^2(^3T_1)e \rightarrow ^2T_1\rangle \text{ et en } |t_2^2(^1T_2)e \rightarrow ^2T_1\rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{III,34})$$

Si nous négligeons la contamination de l'état fondamental 4A_2 par les états doublets il vient :

$$\left\{ \begin{aligned} \langle \psi_{(a_0, -1/2)} | P_+ | ^4A_2, -3/2 \rangle &= 0,012\,59 \langle ^4T_2, x_+, -3/2 | P_+ | ^4A_2, -3/2 \rangle \\ &\quad + 0,011\,86 \langle ^4T_1, a_+, -3/2 | P_+ | ^4A_2, -3/2 \rangle + \dots \\ \langle \psi_{(a_0, 1/2)} | P_+ | ^4A_2, -1/2 \rangle &= 0,004\,973 \langle ^4T_2, x_+, -1/2 | P_+ | ^4A_2, -1/2 \rangle \\ &\quad + 0,008\,758 \langle ^4T_1, a_+, -1/2 | P_+ | ^4A_2, -1/2 \rangle + \dots \\ \langle \psi_{(a_0, -1/2)} | P_+ | ^4A_2, 3/2 \rangle &= 0,003\,659 \langle ^4T_2, x_+, 3/2 | P_+ | ^4A_2, 3/2 \rangle \\ &\quad + 0,000\,749\,3 \langle ^4T_1, a_+, 3/2 | P_+ | ^4A_2, 3/2 \rangle + \dots \end{aligned} \right. \quad (\text{III,35})$$

Soit, en posant :

$$\left. \begin{aligned} \langle ^4T_2, x_+, m_s | P_+ | ^4A_2, m'_s \rangle &= P_{(U)}^+ \delta_{m_s, m'_s} \} \\ \langle ^4T_1, a_+, m_s | P_+ | ^4A_2, m'_s \rangle &= P_{(Y)}^+ \delta_{m_s, m'_s} \} \end{aligned} \right. \quad (\text{III,36})$$

$$\left. \begin{aligned} a &\sim |\langle \psi_{(a_0, -1/2)} | P_+ | ^4A_2, -3/2 \rangle|^2 = (0,012\,59 P_{(U)}^+ + 0,011\,86 P_{(Y)}^+)^2 \\ b &\sim |\langle \psi_{(a_0, 1/2)} | P_+ | ^4A_2, -1/2 \rangle|^2 = (0,004\,973 P_{(U)}^+ + 0,008\,758 P_{(Y)}^+)^2 \\ c &\sim |\langle \psi_{(a_0, -1/2)} | P_+ | ^4A_2, 3/2 \rangle|^2 = (0,003\,659 P_{(U)}^+ + 0,000\,749\,3 P_{(Y)}^+)^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-37})$$

Les valeurs de $|P^+_{(U)}|$ et $|P^+_{(Y)}|$ peuvent être déduites de l'intensité observée des bandes U et Y en polarisation ordinaire. D'après le tableau XI de l'article de Mac CLURE [31] :

$$\frac{|P^+_{(U)}|^2}{|P^+_{(Y)}|^2} = \frac{4,80}{5,88}. \quad (\text{III},38)$$

D'où, si l'on suppose $P^+_{(U)}$ et $P^+_{(Y)}$ de même signe :

$$a_{(R'_3)} = 2,95, \quad b_{(R'_3)} = 0,96, \quad c_{(R'_3)} = 0,09 \quad (\text{III},39)$$

(on a normalisé à $a + b + c = 4$).

On calcule de la même façon :

$$a_{(B_3)} = 2,95, \quad b_{(B_3)} = 1,02, \quad c_{(B_3)} = 0,03. \quad (\text{III},40)$$

Les fonctions d'onde plus précises de SUGANO et PETER [23] mènent donc, pour R'_3 et B_3 , à des probabilités de transition (III,39) et (III,40) peu différentes de celles calculées par SUGANO et TANABE [2] [équ. (III,33)]. Il reste à examiner l'influence de la contamination de 4A_2 par des états doublets. Les plus importantes de ces contaminations sont dues à des niveaux de symétrie 2T_2 , principalement $|l^3_2, ^2T_2\rangle$ et $|l^3_2(^3T_1)e, ^2T_2\rangle$. Nous ne pouvons pas calculer l'influence exacte de ces contaminations sur les probabilités de transition puisque nous ne pouvons pas évaluer comme ci-dessus les éléments de matrice nécessaires de l'opérateur dipôle électrique, faute de données expérimentales sur les intensités des transitions doublet-doublet correspondantes. Mais nous savons, par application du théorème de Wigner-Eckart que :

$$\begin{aligned} \langle ^2T_1, a_0, m_s | P_+ | ^2T_2, x_i, m'_s \rangle &= \alpha \delta_{(m_s m'_s)} \delta_{(x_i, x_-)} \} \\ \langle ^2T_2, x_0, m_s | P_+ | ^2T_2, x_i, m'_s \rangle &= \beta \delta_{(m_s m'_s)} \delta_{(x_i, x_-)} \} \end{aligned} \quad (\text{III},41)$$

α et β étant des constantes.

Il en résulte que si les transitions B_3 et R'_3 étaient uniquement causées par la contamination de 4A_2 par l'état doublet $|l^3_2, ^2T_2\rangle$, les probabilités de transition a , b et c pour l'une et l'autre de ces raies seraient respectivement proportionnelles aux carrés des coefficients :

- de $|l^3_2, ^2T_2, x_-, -1/2\rangle$ dans le développement de $\psi(^4A_2, -3/2)$,
- de $|l^3_2, ^2T_2, x_-, 1/2\rangle$ dans le développement de $\psi(^4A_2, -1/2)$,
- et de $|l^3_2, ^2T_2, x_-, -1/2\rangle$ dans le développement de $\psi(^4A_2, 3/2)$.

$$\text{Soit :} \quad \left. \begin{aligned} a &\sim \overline{0,008\ 304}^2 \rightarrow 3,00 \\ b &\sim \overline{0,004\ 804}^2 \rightarrow 1,00 \\ c &\sim \overline{0,000\ 001\ 429}^2 \rightarrow 0,00 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},42)$$

De même, si seule intervenait la contamination de 4A_2 par l'état doublet $|l^3_2(^3T_1)e, ^2T_2\rangle$, les probabilités de transition seraient proportionnelles au carré de certains coefficients des $|l^3_2(^3T_1)e, ^2T_2, x_i, m_s\rangle$ dans le développement des $\psi(^4A_2, m'_s)$. Soit :

$$\left. \begin{aligned} a &\sim \overline{0,006\ 879}^2 \rightarrow 3,00 \\ b &\sim \overline{0,003\ 973}^2 \rightarrow 1,00 \\ c &\sim \overline{0,000\ 000\ 347\ 2}^2 \rightarrow 0,00 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III},43)$$

Donc, si l'intensité des raies R'_3 et B_3 était uniquement due à la contamination de 4A_2 par des états doublets, les probabilités de transition [équ. (III,42) et (III,43)] seraient les mêmes que celles calculées par SUGANO et TANABE [2] et peu différentes de celles que l'on attendrait [équ. (III,39) et (III,40)] si l'intensité des raies R'_3 et B_3 était uniquement due à la contamination de 2T_1 et 2T_2 par des états quadruplets. Nous pensons donc que *les probabilités de transition réelles, causées à la fois par le mélange de 4A_2 avec des états doublets et de 2T_1 et 2T_2 avec des états quadruplets, sont très voisines des valeurs données par les équations (III,39) et (III,40).*

2 Expérience.

Puisque la théorie des groupes nous enseigne que seules trois composantes σ^+ ont une intensité non nulle (fig. 33), il nous suffit de trois équations pour déterminer a , b et c . On peut choisir l'absorption optique σ en champ nul, le $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}$ en σ^+ et le $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}$ en σ^- , les expériences étant conduites à basse température (1,85 °K) de sorte que le signal « diamagnétique » soit négligeable devant le signal « paramagnétique ». Le rubis choisi a une concentration d'environ 1 % de Cr^{+++} et une épaisseur de 3,01 mm dans la direction de l'axe optique. La résolution spectrale du monochromateur est ajustée à 15 cm^{-1} aussi bien pour l'étude de la raie B_3 que pour l'étude de R'_3 . La figure 34 montre le spectre d'absorption optique σ en champ nul dans la région de B_3 et dans celle de R'_3 .

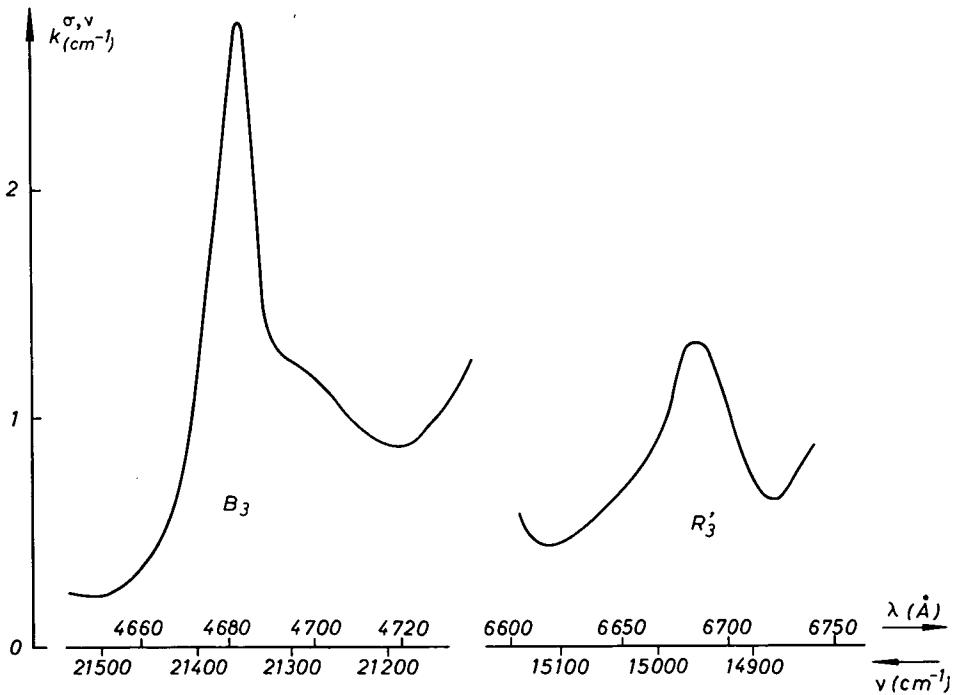


FIG. 34. — Raies B_3 et R'_3 du rubis à 1,87 °K.

Concentration $\sim 1\%$ Cr^{+++} .

La figure 35 montre les $(\delta k)_{\text{VC}}$ observés en lumière σ^+ et σ^- quand on fait passer le champ magnétique de 0 à 8 600 OE (1). On voit que la mesure de $(\delta k^{\sigma\pm})_{\text{VC}}$ est relativement aisée mais que celle de k^σ est compliquée par l'empiètement de raies voisines. Si on se borne à comparer les courbes au voisinage des maximums (dans le domaine 21 320-21 380 cm^{-1} pour B_3 et 14 910-15 090 cm^{-1} pour R'_3), on arrive à :

$$\begin{array}{lll} (\delta k)_{\sigma_+} = 0,751 k^\sigma & \text{et} & (\delta k)_{\sigma_-} = -0,637 k^\sigma & \text{pour } B_3 \} \\ (\delta k)_{\sigma_+} = 0,688 k^\sigma & \text{et} & (\delta k)_{\sigma_-} = -0,584 k^\sigma & \text{pour } R'_3 \} \end{array} \quad (\text{III},44)$$

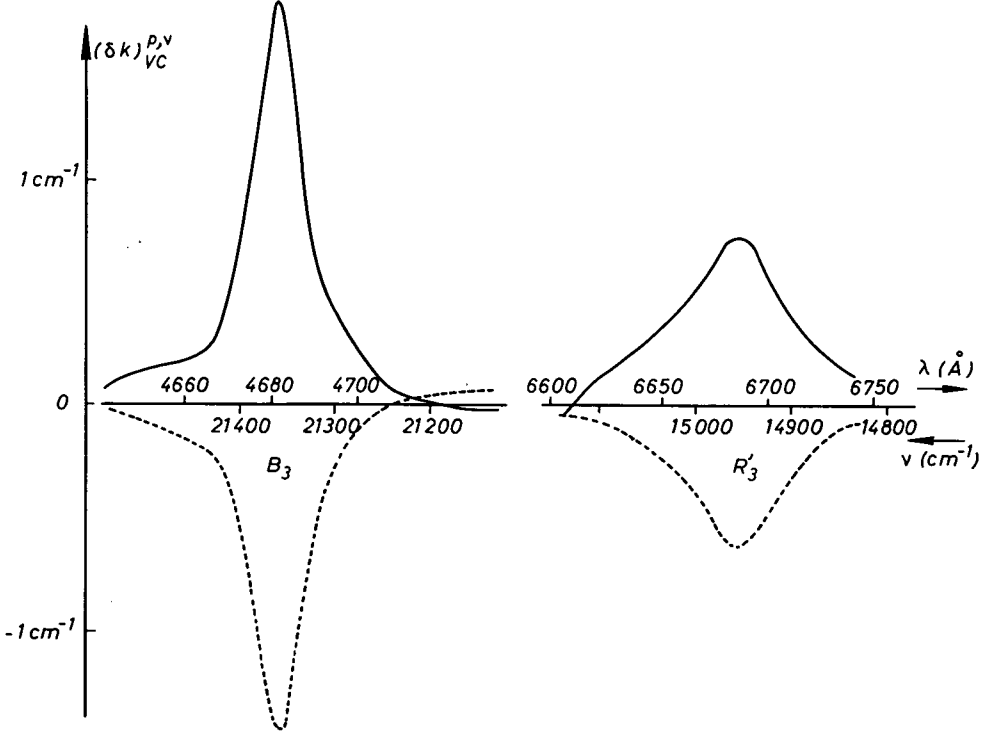


FIG. 35. — Effet de la variation du champ magnétique sur les raies B_3 et R'_3 à 1,87 °K.

Concentration $\sim 1\%$ Cr^{+++} ; $H_0 = 8\,600$ oersteds.

— : lumière σ^+ .
- - - : lumière σ^- .

D'où l'on déduit aisément :

$$\begin{array}{llll} a = 2,77, & b = 1,23, & c = -0,02 \neq 0,00, & \text{pour } B_3 \} \\ \bar{a} = 2,60, & \bar{b} = 1,31, & \bar{c} = 0,09, & \text{pour } R'_3 \} \end{array} \quad (\text{III},45)$$

Ces résultats sont en désaccord assez net avec les résultats théoriques [équ. (III,40) et (III,39)], tout au moins en ce qui concerne le rapport $\frac{b}{a}$. Le désaccord provient peut-être d'une mauvaise évaluation expérimentale des rapports $\frac{(\delta k^{\sigma+})_{\text{VC}}}{k^\sigma}$ et

(1) L'échantillon était placé entre un polariseur circulaire et un analyseur circulaire. On a évalué, comme indiqué au paragraphe II, G, 1, la correction de « dépolarisation » à effectuer. On a fait cette correction sur la figure 35 : résultats bruts multipliés par 0,980 pour B_3 et par 0,992 pour R'_3 .

$\frac{(\delta k^{\sigma-})_{VC}}{k^{\sigma}}$ (à cause de l'empiètement des raies voisines et non pas à cause d'erreurs de mesure). Il peut également être attribué à des approximations illégitimes dans le calcul théorique. Du point de vue pratique, nous ferons tous les calculs du paragraphe E ci-dessous successivement avec les probabilités de transition (III,40), (III,39) et avec les probabilités de transition (III,45) afin de connaître l'incertitude sur $g_{||}$ (R'_3) et $g_{||}(B_3)$ introduite par l'incertitude actuelle sur les probabilités de transition.

Les équations (III,45) donnent pour R'_3 : $\frac{b}{a+c} = \frac{1,31}{2,69} = 0,49$ qui se compare assez bien avec la valeur précédemment obtenue en lumière transverse avec un échantillon moins concentré : $\frac{0,10 \text{ cm}^{-1}}{0,24 \text{ cm}^{-1}} = 0,42$ (§ III,C, tabl. III).

E. — FACTEURS DE LANDÉ DES NIVEAUX $|^2T_1, a_0\rangle$ ET $|^2T_2, x_0\rangle$

La figure 36 représente $(\delta k^{\sigma-})_{VC}(0 \rightarrow 8\,600 \text{ OE})$ observé avec un échantillon de concentration approximative 0,5 % de Cr^{+++} , d'axe c parallèle à H_0 , à la température ambiante, dans la région des raies B_1 , B_2 et B_3 . Le monochromateur à prismes était utilisé avec une résolution d'environ 15 cm^{-1} , donc suffisante pour étudier quantitativement B_1 et B_2 dont la largeur est de 50 cm^{-1} à 290°K [38] (et *a fortiori*, suffisante pour étudier B_3). On peut comparer la figure 36 à la figure 37 qui représente à la même température la dérivée du spectre d'absorption $\frac{dk}{d\nu}$. On constate qu'au voisinage de chacune des trois raies $(\delta k)_{VC}$ ressemble à $\frac{dk}{d\nu}$ avec un facteur de proportionnalité positif pour B_1 et B_2 et

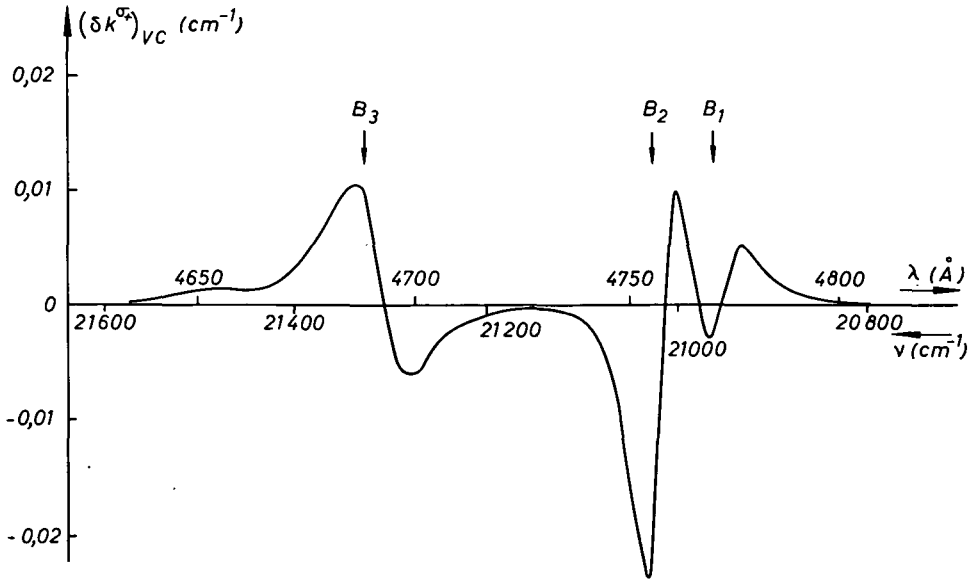


FIG. 36. — Dichroïsme circulaire magnétique des raies B du rubis à la température ambiante.

$T = 295^\circ\text{K}$; $H_0 = 8\,600$ oersteds; Concentration $\sim 0,5\%$ de Cr^{+++} .

négalif pour B_3 . Ce fait est en accord qualitatif avec les diagrammes Zeeman de ces trois raies (*fig. 33*) : les transitions σ^+ les plus intenses de B_1 , B_2 et B_3 sont respectivement :

$$\begin{aligned} &|{}^4A_2, 1/2\rangle \rightarrow |x_-, -1/2\rangle, \quad |{}^4A_2, 3/2\rangle \rightarrow |x_-, 1/2\rangle \\ \text{et} \quad &|{}^4A_2, -3/2\rangle \rightarrow |x_0, -1/2\rangle. \end{aligned}$$

Les deux premières se déplacent vers le rouge quand H_0 croît et la troisième vers le bleu : c'est pourquoi l'anomalie de $(\delta k^{\sigma+})_{VC}$ a le même signe que celle de $\frac{dk}{d\nu}$ à l'emplacement de B_1 et B_2 et le signe contraire à l'emplacement de B_3 . Un examen plus attentif de la *figure 36* montre que $(\delta k^{\sigma+})_{VC}$ pour B_2 comporte, outre la composante proportionnelle à $\frac{dk}{d\nu}$, une composante proportionnelle à k avec un facteur négatif tandis que pour B_3 $(\delta k^{\sigma+})_{VC}$ contient une composante proportionnelle à k avec un coefficient positif (1) : c'est un effet paramagnétique : même à 295 °K, le niveau $|{}^4A_2, 3/2\rangle$ est moins peuplé que $|{}^4A_2, -3/2\rangle$. Or, la principale composante σ^+ de B_2 est issue de $|{}^4A_2, 3/2\rangle$ et voit donc son intensité décroître quand H_0 croît tandis que la principale composante σ^+ de B_3 , issue de $|{}^4A_2, -3/2\rangle$, augmente en intensité quand H_0 croît.

Le but de la présente étude est de comprendre quantitativement la courbe 36 que nous venons d'interpréter qualitativement et d'en déduire la valeur de $g'_{(B_3)}$ (et accessoirement de $g'_{(B_1)}$ et $g'_{(B_2)}$).

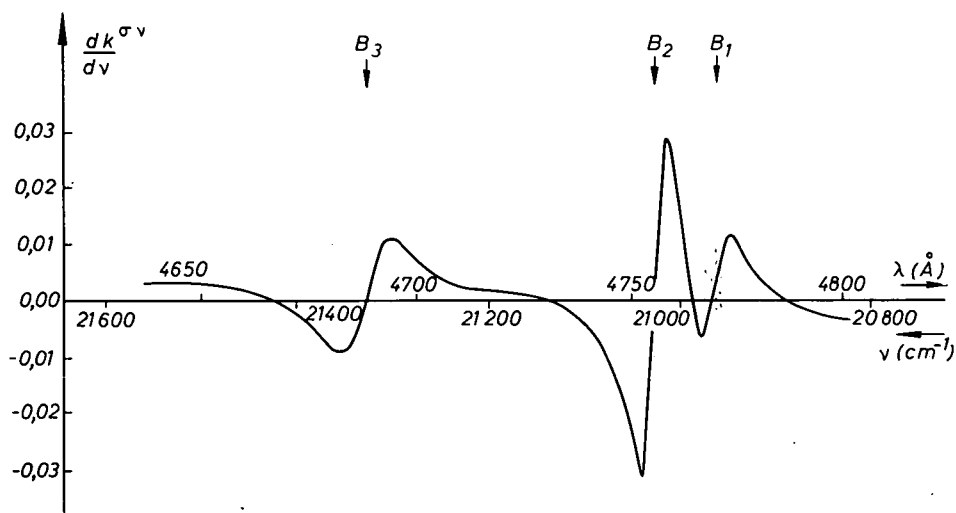


FIG. 37. — Dérivée de la courbe d'absorption optique du rubis dans la région des raies B.
T = 295 °K; Concentration $\sim 0,5$ % de Cr.

Nous supposons que les diverses composantes Zeeman de la raie B_3 ont la même forme $aK(\nu - \nu_0)$ (les coefficients a et ν_0 , qui représentent la probabilité de transition et la position de la raie, varient d'une composante à l'autre). Les populations des quatre sous-niveaux fondamentaux à l'équilibre de Boltzmann dans des champs de 0 et de 8 600 OE sont données par le tableau IV. Le coefficient d'absorption σ à 295 °K et 0 OE,

(1) Le même phénomène doit exister sur B_1 mais il est masqué par l'empiètement de B_2 intense sur l'aile de B_1 .

TABLEAU IV

		$ -3/2 >$	$ -1/2 >$	$ 1/2 >$	$ 3/2 >$
295 °K	0 OE	0,250 23	0,249 77	0,249 77	0,250 23
295 °K	8 600 OE	0,251 70	0,250 25	0,249 28	0,248 77

en admettant les probabilités de transition des équations (III,45), est donc :

$$\left. \begin{aligned} k^{\sigma}(\nu) &= 0,250\,23 \times 2,77\,K (\nu + D) + 0,249\,77 \times 1,23\,K (\nu - D) \\ &= 1,000\,36\,K (\nu) + 0,385\,9\,D \frac{dK}{d\nu} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (III,46)$$

(2 D, nous le rappelons, est la structure de champ nul du niveau fondamental).

A 8 600 Oe, en σ^+ , on a :

$$\begin{aligned} k_{(\nu)}^{\sigma^+} &= 0,251\,70 + 2,77\,K (\nu + D - 3/2\,g_{\text{fond}}'' \beta H + \frac{1}{2}\,g_{\text{exc}}'' \beta H) \\ &\quad + 0,250\,25 \times 1,23\,K (\nu - D - \frac{1}{2}\,g_{\text{fond}}'' \beta H - \frac{1}{2}\,g_{\text{exc}}'' \beta H) \\ &= 1,005\,01\,K (\nu) + 0,389\,4\,D \frac{dK}{d\nu} - 1,200\,g_{\text{fond}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} + 0,195\,g_{\text{exc}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} + \dots \end{aligned} \quad (III,47)$$

Soit :

$$\begin{aligned} (\delta k^{\sigma^+})_{\text{VC}} &= 0,004\,65\,K (\nu) + 0,003\,5\,D \frac{dK}{d\nu} - 1,200\,g_{\text{fond}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} \\ &\quad + 0,195\,g_{\text{exc}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} + \dots \end{aligned} \quad (III,48)$$

Un calcul analogue donne :

$$\begin{aligned} (\delta k^{\sigma^-})_{\text{VC}} &= -0,004\,65\,K (\nu) - 0,003\,4\,D \frac{dK}{d\nu} + 1,187\,g_{\text{fond}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} \\ &\quad - 0,191\,g_{\text{exc}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} + \dots \end{aligned} \quad (III,49)$$

La comparaison des équations (III,48) et (III,49) montre que $(\delta k^{\sigma^+})_{\text{VC}}$ et $-(\delta k^{\sigma^-})_{\text{VC}}$ sont trop voisins pour qu'on puisse espérer mettre en évidence expérimentalement leur différence. Effectivement, nous avons réalisé une étude expérimentale soignée de la raie B_3 avec un rubis à 1 % de Cr^{+++} d'épaisseur 3,01 mm, avec les deux sens du champ magnétique directeur et avec des polaroïds circulaires droits ou gauches. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence systématique entre les $(\delta k^{\sigma^+})_{\text{VC}}$ et les $-(\delta k^{\sigma^-})_{\text{VC}}$ observés. Dans tout ce qui suit, nous nous bornerons donc à étudier $(\delta k^{\sigma^+})_{\text{VC}} - (\delta k^{\sigma^-})_{\text{VC}}$, variation totale de k observée lorsque l'on fait varier le champ magnétique de $-8\,600$ à $+8\,600$ OE :

$$\begin{aligned} (\delta k^{\sigma^+})_{\text{VC}} - (\delta k^{\sigma^-})_{\text{VC}} &= 0,009\,30\,K (\nu) + 0,006\,9\,D \frac{dK}{d\nu} - 2,387\,g_{\text{fond}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} \\ &\quad + 0,386\,g_{\text{exc}}'' \beta H \frac{dK}{d\nu} + \dots \\ &= 0,009\,30\,k_{(\nu)}^{\sigma} + [0,003\,3\,D - 2,386\,g_{\text{fond}}'' \beta H + 0,386\,g_{\text{exc}}'' \beta H] \frac{dk^{\sigma}}{d\nu} + \dots \end{aligned} \quad (III,50)$$

L'équation (III,50) nous donne le moyen d'interpréter la *figure 36* et d'en déduire $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$. Elle nous montre également que la mesure sera peu précise. Le signal observé sera sensiblement proportionnel à $2,4 g_{\text{fond}}^{\text{II}} - 0,4 g_{\text{exc}}^{\text{II}}$: c'est-à-dire qu'une faible erreur relative sur le signal se traduira par une erreur relative six fois plus grande, environ, sur $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$.

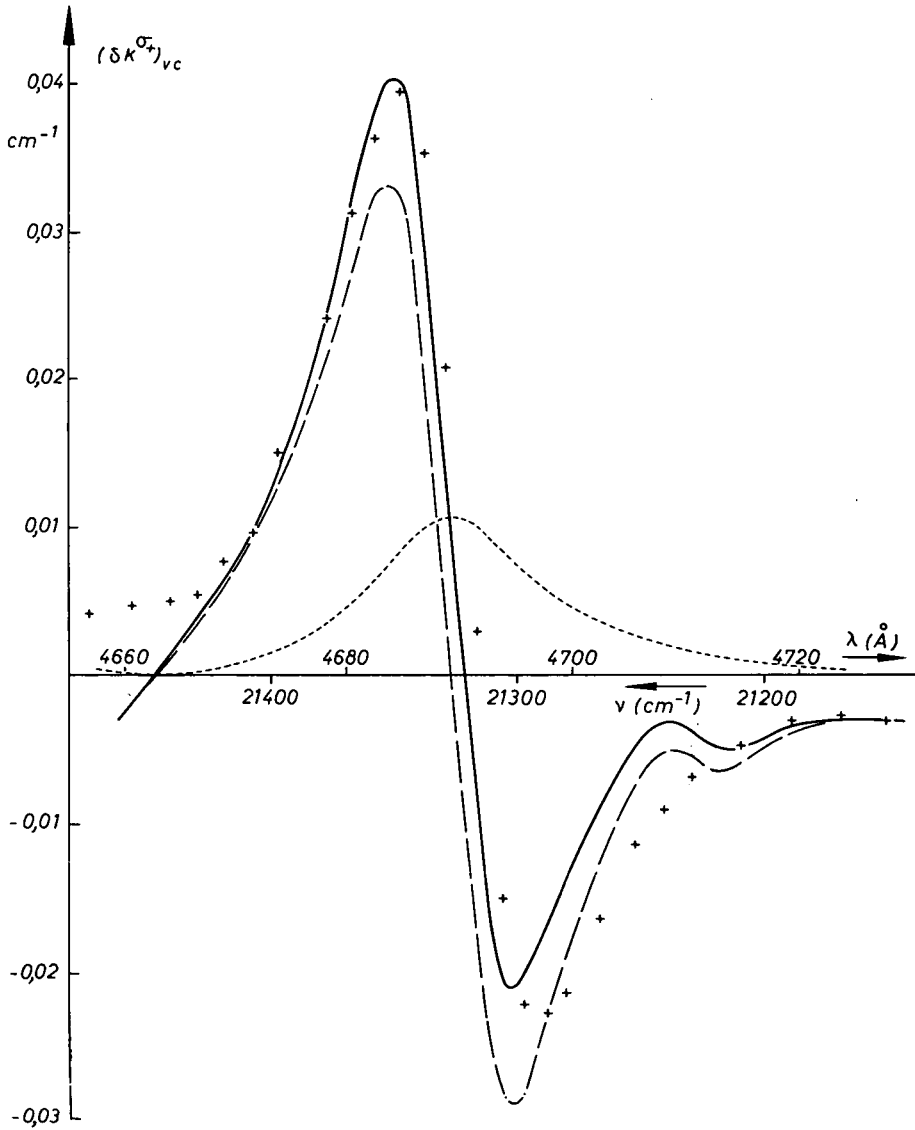


FIG. 38. — Dichroïsme circulaire de la raie B_3 à 295 °K : composantes para- et diamagnétique.

$T = 295$ °K; Concentration ~ 1 % Cr^{+++} ; $H_0 = -8\,600$ œ $\rightarrow +8\,600$ œ.

+++++ : $(\delta k^{\sigma*})_{\text{VC}}$ observé.

----- : $0,009\,3\,k^{\sigma}$.

- . - . - : $-1,59 \frac{dk^{\sigma}}{d\nu}$.

———— : $0,009\,3\,k^{\sigma} - 1,59 \frac{dk^{\sigma}}{d\nu} = (\delta k^{\sigma*})_{\text{VC}}$ calculé.

La *figure 38* montre un exemple d'application de la formule (III,50) : les croix sont les points expérimentaux observés à 295 °K pour $(\delta k^{\sigma+})_{\text{VC}} - (\delta k^{\sigma-})_{\text{VC}}$ avec un rubis à 1 % de Cr^{+++} . La courbe en pointillé représente $0,009\,3\,k_{\text{v}}^{\sigma}$ (1). La courbe en tirets — $1,59\,\frac{dk^{\sigma}}{dv}$ (1). La courbe en traits pleins est $0,009\,3\,k_{\text{v}}^{\sigma} - 1,59\,\frac{dk^{\sigma}}{dv}$ qui est en bon accord avec les points expérimentaux sauf sur les ailes (existence d'une raie satellite vers $21\,200\,\text{cm}^{-1}$).

Nous avons donc :

$$0,003\,3\,D - 2,386\,g_{\text{fond}}'' \beta H_0 + 0,386\,g_{\text{exc}}'' \beta H_0 = -1,59. \quad (\text{III},51)$$

D'où nous tirons, compte tenu des valeurs de D et de g_{fond}'' données en (III,1) :

$$g_{\text{exc}}'' = 2,0\,(4). \quad (\text{III},52)$$

L'expérience a été renouvelée dans des conditions expérimentales légèrement différentes et a donnée $g_{\text{exc}}'' = 1,7\,(8)$. Avec un échantillon de même épaisseur mais de concentration 0,5 %, on a trouvé $g_{\text{exc}}'' = 1,7\,(2)$. La moyenne pondérée de tous ces résultats est 1,9.

On peut reprendre le même calcul [équ. (III,46) à (III,52)] en supposant que les probabilités de transition sont 2,95; 1,02 et 0,03 [équ. (III,40)]. On trouve alors $g_{\text{exc}}'' = 1,8\,(5)$ ou $1,6\,(5)$ avec le rubis à 1 % de Cr^{+++} et 1,5 (9) avec le rubis à 0,5 % de Cr^{+++} , soit une moyenne pondérée de 1,7 (5).

Nous évaluons à $\pm 0,3$ l'erreur absolue possible dans ces diverses déterminations de $g_{\text{exc}}''(B_3)$: les erreurs dues aux imperfections de la polarisation ont été estimées et, nous l'espérons, assez bien corrigées. Mais nous avons eu le tort d'utiliser le monochromateur à prismes (§ II,D) comme source de lumière. La relation exacte entre v et la position de la vis micrométrique constitue l'incertitude principale de ces expériences. Nous avons l'intention de reprendre ces mesures en nous servant du monochromateur Bausch et Lomb 1 200 traits/mm : nous mesurerons v avec beaucoup plus de sécurité, donc $\frac{dk^{\sigma}}{dv}$ avec beaucoup plus de précision. Nous pensons améliorer ainsi d'un facteur 2 la précision sur le résultat final.

Pour les raies B_1 et B_2 , nous pouvons également calculer g_{exc}'' à partir des *figures 36* et *37* et des probabilités de transition de AOYAGI et al. [5] (c'est-à-dire celles obtenues en faisant $\sigma = 0$ dans les formules de SUGANO et TANABE [2], cf. *fig. 33*). Nous trouvons ainsi $g_{\text{exc}}''(B_1) = 0,3\,(0)$ et $g_{\text{exc}}''(B_2) = -3,3\,(0)$. Ces résultats sont en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales les plus récentes [5], obtenues par spectroscopie optique classique à une température suffisamment basse pour que les raies B soient fines : $0,69 \pm 0,09$ et $-2,97 \pm 0,15$ respectivement. En outre, d'après AOYAGI et al. [5], le paramètre σ n'est pas rigoureusement nul. Si nous choisissons $\frac{\sigma}{\sigma_0} = 0,20$ (au lieu de 0 dans l'article de AOYAGI et al. [5] et de 0,50 dans celui de SUGANO et TANABE [2]), nous

(1) A 295 °K, l'aile de la bande Y s'étend jusqu'à la raie B_3 et il faut corriger le k_{v}^{σ} observé de la contribution de cette aile. Cette correction a été effectuée sur les courbes de la *figure 38*.

trouvons $g_{\text{exc}}^{\text{II}} = 0,7$ (0) pour B_1 et $-3,0$ (9) pour B_2 . L'accord est parfait avec les mesures par spectroscopie Zeeman conventionnelle (1).

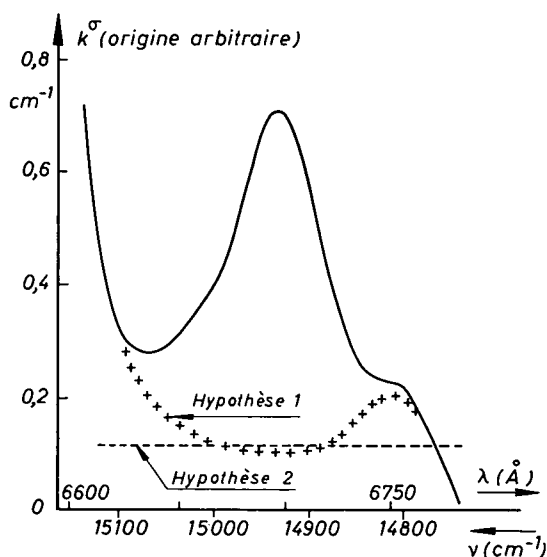


Fig. 39 a.

Incertitude sur le $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$ de R'_3 due à l'empiètement des ailes des raies voisines.

T = 295 °K; Concentration : 1 % Cr^{+++} ; $H_0 = -8\,600 \text{ œ} \rightarrow +8\,600 \text{ œ}$.

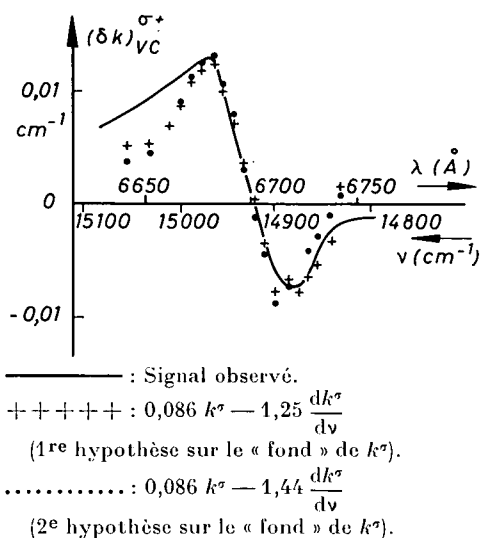


Fig. 39 b.

La mesure de $g_{\text{exc}}^{\text{II}}$ est encore plus délicate pour la raie R'_3 que pour la raie B_3 parce que l'intensité d'absorption est plus faible ce qui limite la précision des mesures et parce que des raies satellites de part et d'autre de R'_3 créent des incertitudes sur la courbe $k_{\nu}^{\sigma}(R'_3)$ et, par suite, sur la courbe $\frac{dk^{\sigma}}{d\nu}(R'_3)$. Nous avons opéré successivement

à 295 °K et à 110 °K avec un échantillon de concentration nominale 1 % de Cr^{+++} et d'épaisseur 3,01 mm. Le monochromateur utilisé était le monochromateur Bausch et Lomb 1 200 traits/mm avec une résolution de 13 Å (soit environ 30 cm^{-1}). La figure 39 a montre, à titre d'exemple, le spectre d'absorption k_{ν}^{σ} à 295 °K au voisinage de R'_3 et deux façons possibles de retrancher le fond dû aux raies voisines. Suivant que l'on choisit l'une ou l'autre, le même signal diamagnétique observé (fig. 39 b) conduit à $g_{\text{exc}}^{\text{II}}(R'_3) = 3,7$ ou 2,3. On ne peut donc espérer aucune précision dans cette mesure de $g_{\text{exc}}^{\text{II}}(R'_3)$ et cette imprécision semble difficilement évitable (elle provient d'une résolution insuffisante de R'_3 par rapport aux raies voisines, intrinsèque au spectre du rubis, contrairement à l'imprécision sur $g_{\text{exc}}^{\text{II}}(B_3)$ qui provient, en partie, d'un défaut instrumental). L'ensemble des expériences faites sur R'_3 à 295 °K mène à $g_{\text{exc}}^{\text{II}} = 2,6 \pm 0,9$ et celles faites à 110 °K à $3,0 \pm 0,9$ (en adoptant les probabilités de transition mesurées III,45). Si on adopte les probabilités de transition calculées de l'équation (III,39), on trouve

$$g_{\text{exc}}^{\text{II}}(R'_3) = 2,5 \pm 0,6 \text{ à } 295 \text{ °K} \quad \text{et} \quad 2,7 \pm 0,6 \text{ à } 110 \text{ °K}.$$

(1) Toutefois, des expériences récentes de COHEN et BLOEMBERGEN [32] semblent exclure la possibilité d'une valeur aussi forte que 0,2 pour le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_0}$.

TABLEAU V

RAIE	NIVEAU	HYPOTHÈSE	g''_{exc} MESURÉ CI-DESSUS	g''_{exc} MESURÉ PAR AOYAGI et al. [5]	g''_{exc} CALCULÉ PAR SUGANO et PETER [23]
R'_3	$ ^2T_1, a_0, \pm 1/2\rangle$	$a=2,60, \quad b=1,31, \quad c=0,09$ $a=2,95, \quad b=0,96, \quad c=0,09$	$2,8 \pm 0,9$ $2,6 \pm 0,6$	—	3,11
B_1	$ ^2T_2, x_{\pm}, \pm 1/2\rangle$	$\sigma = 0$ $\sigma = 0,2 \sigma_0$	0,3 0,7	$0,69 \pm 0,09$	0,96
B_2	$ ^2T_2, x_{\mp}, \pm 1/2\rangle$	$\sigma = 0$ $\sigma = 0,2 \sigma_0$	— 3,3 — 3,1	$-2,97 \pm 0,15$	— 2,97
B_3	$ ^2T_2, x_0, \pm 1/2\rangle$	$a=2,77, \quad b=1,23, \quad c=0,00$ $a=2,95, \quad b=1,02, \quad c=0,03$	$1,9 \pm 0,3$ $1,7 \pm 0,3$	—	1,65

Le tableau V résume les résultats obtenus pour les facteurs de Landé des niveaux excités $|^2T_1\rangle$ et $|^2T_2\rangle$ du rubis. Ils sont en accord avec les résultats expérimentaux de AOYAGI et al. [5] pour B_1 et B_2 et avec les prédictions théoriques de SUGANO et PETER pour les quatre raies. Il est regrettable que nos erreurs expérimentales soient si grandes, en particulier pour les raies R'_3 et B_3 dont les g''_{exc} ne sont pas connus expérimentalement par ailleurs. Nous avons analysé, chemin faisant, les raisons de cet échec : *les probabilités de transition de R'_3 et B_3 ne sont pas favorables* pour la mesure envisagée. *Le signal dépend beaucoup de g''_{fond} et peu de g''_{exc}* . Il faudrait donc une très grande précision sur la mesure de l'absorption optique et du dichroïsme circulaire pour obtenir une bonne précision sur g''_{exc} (1). Or, *la précision de ces mesures est limitée par la présence de raies voisines (incomplètement résolues des raies à étudier)* et par les incertitudes sur la correction de polarisation.

(1) Les mesures de g''_{exc} (B_1) et g''_{exc} (B_2) sont meilleures car les probabilités de transition pour ces deux raies sont plus favorables : le dichroïsme circulaire dépend davantage de g''_{exc} et moins de g''_{fond} .

CHAPITRE IV

EXPÉRIENCES SUR $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{++}$

A. — INTRODUCTION

La fluorine, CaF_2 , est un cristal cubique et la symétrie des sites Ca^{++} est O_h . On peut substituer à Ca^{++} diverses terres rares et, en particulier Sm^{++} . Comme la charge de cet ion est la même que celle de Ca^{++} , la compensation de charge est automatique et le site des ions Sm^{++} garde la symétrie O_h (alors que dans $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{+++}$ par exemple, on observe à la fois des sites cubiques, trigonaux et tétragonaux).

Le spectre d'absorption et de fluorescence de Sm^{++} dans la fluorine a été étudié en particulier par FEOFILOV [39], par SOROKIN et STEVENSON [40], par KAISER, GARRET et WOOD [41], par FEOFILOV et KAPLYANSKII [42], par ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8], par WOOD et KAISER [9], par CROZIER [43] ... Les états les plus bas ont la configuration $4f^6$. D'après la règle de Hund, l'état fondamental est donc 7F_0 . Le multiplet 7F s'étage de 0 à 4 000 cm^{-1} environ [9]. Le premier niveau excité 7F_1 à 263 cm^{-1} [41] n'est pas décomposé par le champ cristallin cubique de la fluorine (triplet Γ_4).

Les premiers niveaux au-dessus du multiplet 7F appartiennent à une configuration autre que $4f^6$, très probablement $4f^5, 5d$. Les transitions $4f^6 \rightarrow 4f^5, 5d$ ne sont pas interdites par la règle de Laporte, contrairement aux transitions $4f^6 \rightarrow 4f^6$. Elles sont donc beaucoup plus fortes et le spectre d'absorption de $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{++}$ est environ 1 000 fois plus intense que celui de la plupart des ions de terres rares. En même temps, les raies sont nettement plus larges que pour les spectres usuels de terres rares car la couche électronique $5d$ est beaucoup moins bien protégée que la couche $4f$ contre les influences des ions voisins. D'autres raies à des fréquences supérieures sont probablement dues à des transitions $4f^6 \rightarrow 4f^5, 6s$. Quant aux transitions $4f^6 \rightarrow 4f^6$ qui ont lieu dans la même région spectrale, leur intensité est beaucoup trop faible pour être observée sur le fond intense des transitions $4f^6 \rightarrow 4f^5, 5d$ et $4f^5, 6s$.

On observe deux bandes d'absorption particulièrement intenses dans le visible (bande I (1) de 650 à 600 $\text{m}\mu$ et bande II (1) de 450 à 420 $\text{m}\mu$) et quelques autres dans l'ultra-violet. Ces bandes ont une structure partiellement résolue, surtout à basse température. Des raies plus fines et moins intenses sont visibles sur le flanc grandes longueurs d'onde de la bande rouge et entre les deux bandes visibles. Ces raies sont également mieux marquées à basse température. Les deux premiers niveaux au-dessus du multiplet 7F

(1) La nomenclature I, II ... et L_1, L_2, L_3 ... est empruntée à la référence [42].

sont les niveaux $14\,381\text{ cm}^{-1}$ et $14\,497\text{ cm}^{-1}$ (voir *fig. 40*). Le premier est un singulet Γ_1 ou un doublet Γ_3 (la question est controversée [8]) mais, en tout cas, il ne se décompose pas dans un champ magnétique. Le niveau $14\,497\text{ cm}^{-1}$ est un triplet Γ_4 . Le niveau $14\,381\text{ cm}^{-1}$ n'apparaît pas en absorption à partir du fondamental 7F_0 car la transition est rigoureusement interdite en symétrie cubique ⁽¹⁾. A très basse température, la raie de plus grande longueur d'onde en absorption est donc la raie L_3 ⁽¹⁾, $14\,497\text{ cm}^{-1}$, qui relie le fondamental au niveau excité Γ_4 . A $77\text{ }^\circ\text{K}$, le niveau 263 cm^{-1} (7F_1 , c'est-à-dire Γ_4) est peuplé thermiquement et de nouvelles raies d'absorption L_1 et L_2 apparaissent qui relient 7F_1 aux deux excités $14\,381\text{ cm}^{-1}$ et $14\,497\text{ cm}^{-1}$ ⁽²⁾.

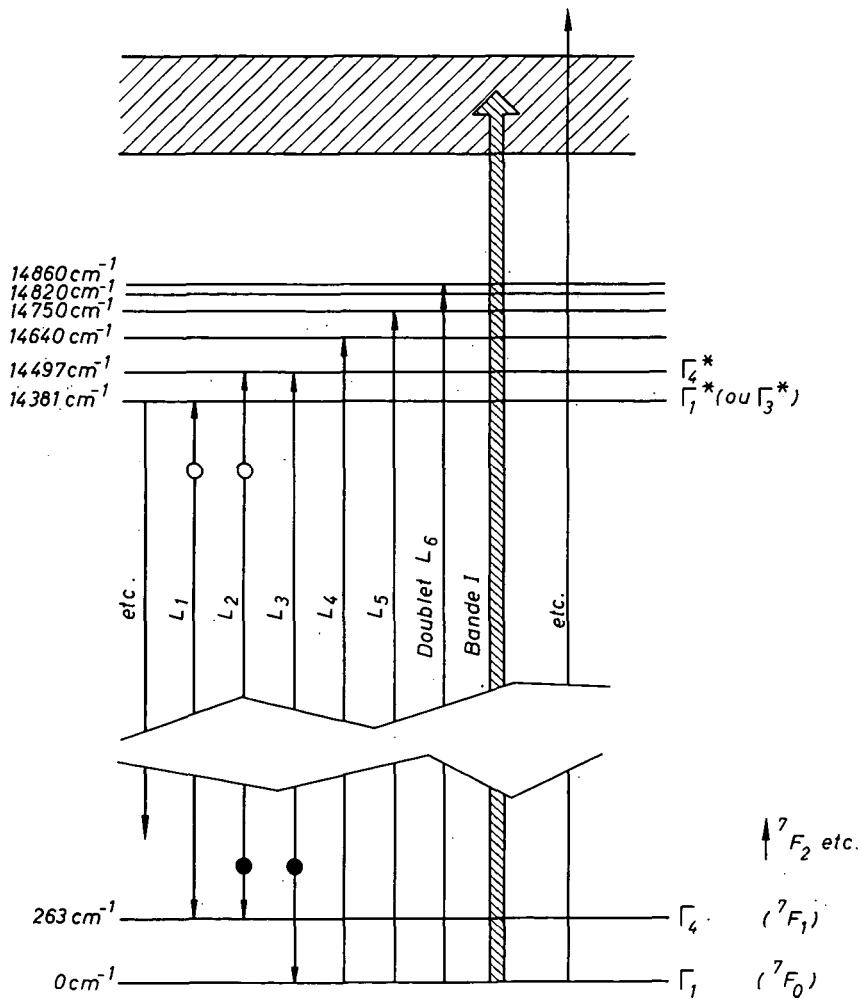


FIG. 40. — Spectre de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ dans le rouge.

- : Transitions de fluorescence qui disparaissent à $2\text{ }^\circ\text{K}$.
- : Transitions d'absorption qui disparaissent à $2\text{ }^\circ\text{K}$.

(1) Récemment, CROZIER [43] a réussi à observer cette raie interdite en plaçant son échantillon dans un champ magnétique intense [jusqu'à 110 kG]. Par effet Paschen Back, la règle de sélection est levée et la raie interdite apparaît avec une intensité proportionnelle à H_0^2 .

(2) La position des diverses raies varie de quelques $\text{\AA}$ quand on passe de $2\text{ }^\circ\text{K}$ à $77\text{ }^\circ\text{K}$. Les positions des niveaux indiquées sur la *figure 40* correspondent à la température de l'hélium liquide.

Entre la raie L_3 et la bande I apparaissent d'autres raies d'absorption $L_4, L_5, L_6 \dots$ issues du fondamental 7F_0 et d'autant mieux marquées que la température est plus basse. On ne semble pas avoir fait d'études sur la nature des états excités correspondants.

La fluorescence est issue des niveaux $14\,381$ et $14\,497\text{ cm}^{-1}$ à 77 °K et du niveau $14\,381\text{ cm}^{-1}$ seulement à très basse température. Elle contient la raie L_1 $14\,118\text{ cm}^{-1}$ (l'une des premières raies laser [40]) et de nombreuses raies de plus faible fréquence. La raie L_1 est assez fine pour que l'on puisse étudier son effet Zeeman par les techniques optiques conventionnelles [8], [9]. C'est ainsi qu'on a montré que le niveau initial $14\,381\text{ cm}^{-1}$ ne se décompose pas dans un champ magnétique et qu'on a déterminé les facteurs de Landé du niveau terminal 7F_1 , 263 cm^{-1} . De même, la raie L_3 en absorption est suffisamment fine à très basse température pour que ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8] aient pu la décomposer dans un champ de 41 kG . Ils ont ainsi trouvé $g = 0,39$ pour le niveau $14\,497\text{ cm}^{-1}$ (1).

Il semble que la méthode décrite au paragraphe I,B,1 doive s'appliquer particulièrement bien à la détermination des facteurs de Landé des divers niveaux de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ situés au-dessus du niveau $14\,497\text{ cm}^{-1}$. En effet, l'état fondamental est singulet. On doit donc s'attendre à ce que le dichroïsme circulaire de l'échantillon soit entièrement d'origine *diamagnétique* (pas de correction à faire pour un résidu d'effet paramagnétique) et qu'il soit, en outre, proportionnel au facteur de Landé de l'état excité (et non pas à une combinaison linéaire plus ou moins favorable des facteurs de Landé de l'état fondamental et de l'état excité comme dans le cas du rubis, § III,E). Nous pouvons mettre à l'épreuve notre méthode expérimentale en déterminant le facteur de Landé du niveau $14\,497\text{ cm}^{-1}$ et en le comparant à celui de la référence [8]. En opérant à 110 °K , nous pourrions également déterminer le facteur de Landé du niveau 263 cm^{-1} par l'étude du dichroïsme circulaire de la raie L_1 (ou L_2). Nous aurons une nouvelle vérification de notre méthode en comparant le résultat aux valeurs ($g = 1,3$ et $g = 1,4$) mesurées respectivement par ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8] et par WOOD et KAISER [9]. Cette étude a été entreprise récemment et nous indiquons ci-dessous les premiers résultats obtenus.

B. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'échantillon est un parallélépipède de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ de concentration nominale $0,05\%$, taillé dans un cristal gracieusement fourni par Merwyn Instruments. $\vec{H}_0$ et la direction de propagation de la lumière sont parallèles à une direction $[1,1,1]$ (2) (épaisseur traversée : $4,94\text{ mm}$). Ce cristal est de bonne qualité optique (pas de dépolarisation appréciable de la lumière). Nous utilisons le monochromateur Bausch et Lomb avec le réseau à $1\,200$ traits/mm.

(1) Dans la référence [8], on lit $g = 0,78$, mais c'est parce que les auteurs ont adopté une définition de g différente de la nôtre : écart des deux composantes $\sigma = 2 g \mu_B H M_{\text{eff}}$ avec $M_{\text{eff}} = 1/2$.

(2) Sm^{++} étant dans un site de symétrie O_h , les facteurs de Landé des divers niveaux doivent être indépendants de l'orientation. Nous nous proposons de vérifier ce point expérimentalement par la suite.

1 Facteur de Landé des niveaux 263 cm^{-1} et $14\,497\text{ cm}^{-1}$. Contrôle de la validité de la méthode de mesure.

La figure 41 montre le spectre d'absorption ⁽¹⁾ k_{ν} à $113\text{ }^{\circ}\text{K}$ dans la région des raies L_1 , L_2 et L_3 . Ces raies se détachent sur un fond continu (aile de la bande I intense).

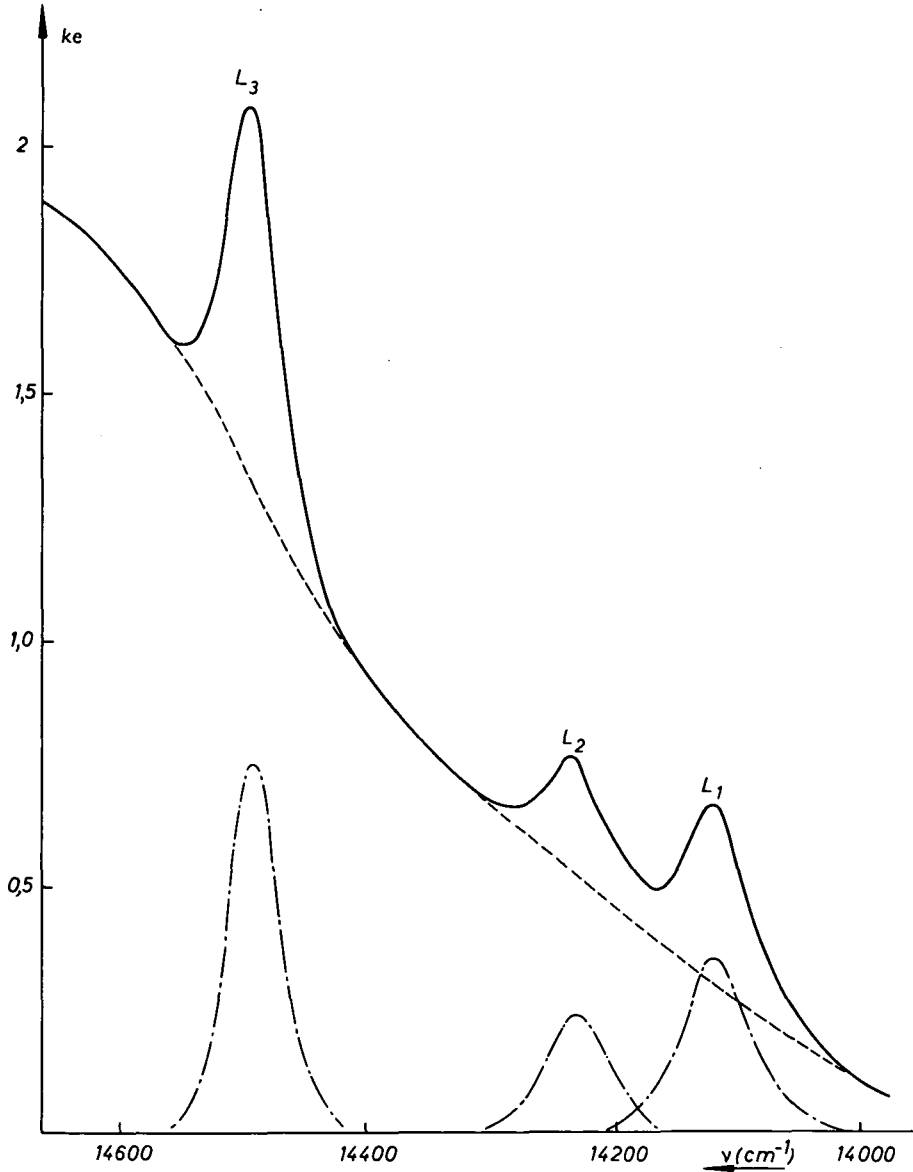


FIG. 41. — $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{++}$ $110\text{ }^{\circ}\text{K}$.

— : Absorption mesurée.
- - - : Fond continu estimé.
- · - : Raies L_1 , L_2 et L_3 après avoir soustrait le fond continu.

(1) La largeur spectrale de la lumière utilisée était de 8 Å , nettement plus petite que la largeur à $110\text{ }^{\circ}\text{K}$ de trois raies à étudier (23 à 31 Å).

On a indiqué en pointillés sur la *figure 41* le fond estimé et en traits mixtes les trois raies L_1 , L_2 et L_3 après soustraction de ce fond continu ($k'_{(L_1)}$, $k'_{(L_2)}$ et $k'_{(L_3)}$). La *figure 42* montre le dichroïsme circulaire magnétique à 110 °K dans la même région spectrale. On observe un fond continu (associé à l'aile de la bande d'absorption optique I) et trois accidents à l'emplacement des raies L_1 , L_2 , L_3 . Ces accidents *n'ont pas la forme de la dérivée des raies d'absorption comme prévu au paragraphe I,B,1* : voir la *figure 42* où on a indiqué en pointillés le fond estimé et en traits mixtes le dichroïsme circulaire « corrigé » (c'est-à-dire après soustraction du fond). On observe empiriquement que chacun des trois accidents de dichroïsme circulaire peut être reproduit par une combinaison linéaire de la courbe

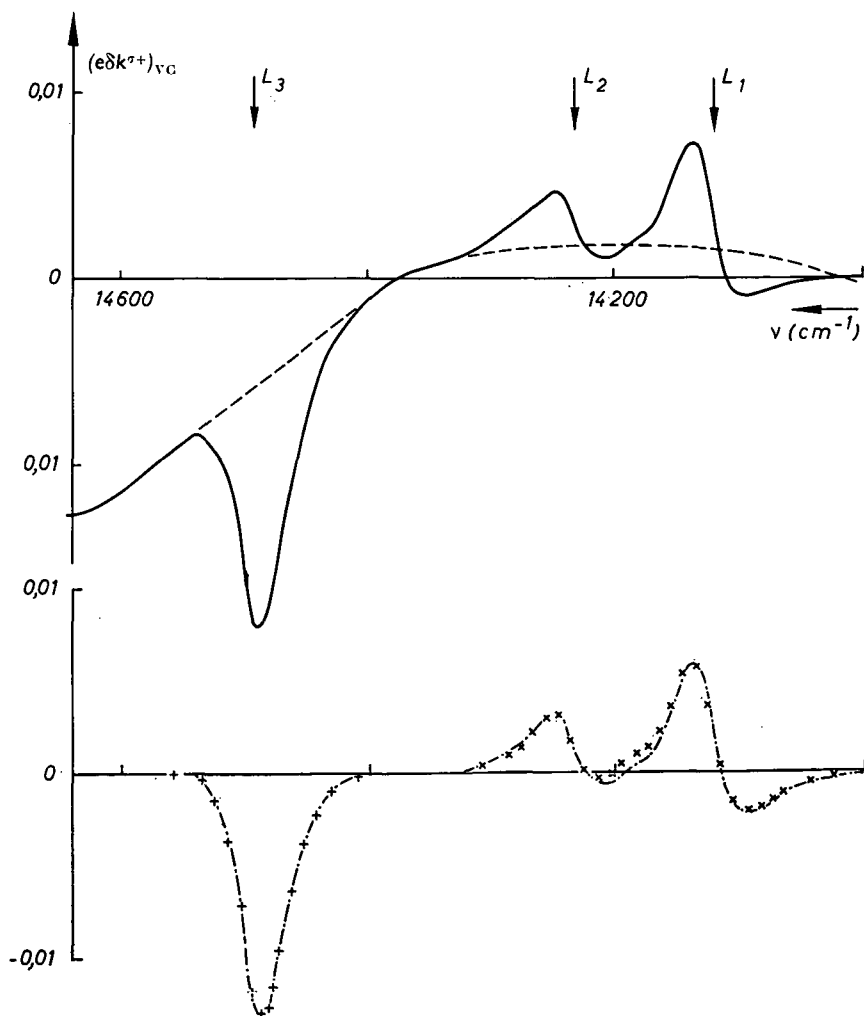


FIG. 42. — $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{2+}$ 110 °K.

— : $(e\delta k^{\tau+})_{vc}$ observé ($H_0 = 8\,600$ œrstedes).

----- : Fond continu estimé.

..... : $(e\delta k^{\tau+})_{vc}$ corrigé du fond continu.

++++ : $e\left(-0,016\,0\,k'_0 - 0,123\,\frac{dk'_0}{d\nu}\right)_{(L_3)}$.

×××× : $e\left(0,0059\,k'_0 - 0,53\,\frac{dk'_0}{d\nu}\right)_{(L_1)} + e\left(0,0059\,k'_0 - 0,35\,\frac{dk'_0}{d\nu}\right)_{(L_2)}$.

d'absorption correspondante et de sa dérivée. A la précision de nos mesures, on a :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Raie } L_1 (7\,083 \text{ \AA}) & k'_{(8\,600 \text{ OE})} = k'_0 \pm 0,005\,9\,k'_0 \mp 0,53 \frac{dk'_0}{dv} \\ \text{Raie } L_2 (7\,027 \text{ \AA}) & k'_{(8\,600 \text{ OE})} = k'_0 \pm 0,005\,9\,k'_0 \mp 0,35 \frac{dk'_0}{dv} \\ \text{Raie } L_3 (6\,901 \text{ \AA}) & k'_{(8\,600 \text{ OE})} = k'_0 \mp 0,016\,0\,k'_0 \mp 0,123 \frac{dk'_0}{dv} \end{array} \right\} \quad (\text{IV},1)$$

Nous avons fait, également, des mesures de dichroïsme circulaire à 3 940 OE. Les résultats obtenus sont, aux erreurs d'expérience près, proportionnels à ceux obtenus à 8 600 OE avec, pour facteur de proportionnalité $0,46 = \frac{3\,940}{8\,600}$. Les effets observés sont

donc linéaires en H_0 : aussi bien l'effet en k'_0 que l'effet en $\frac{dk'_0}{dv}$ dans l'équation (IV,1). L'effet en $\frac{dk'_0}{dv}$ est lié au déplacement des composantes Zeeman sous l'effet du champ

magnétique et il va nous donner les facteurs de Landé cherchés (§ b ci-dessous). Mais, au préalable, il nous faut interpréter le terme en k'_0 qui traduit une variation linéaire de l'intensité des composantes σ^+ (ou σ^-) avec H_0 . C'est ce que nous allons faire au paragraphe a.

a) INTENSITÉ DES COMPOSANTES EN LUMIÈRE CIRCULAIREMENT POLARISÉE.

La variation de l'intensité des composantes avec H_0 provient de deux causes. Pour chacune des trois raies étudiées, l'effet Paschen Back amène une variation des fonctions d'onde des divers sous-niveaux Zeeman *linéaire en H_0* et, par suite, dans les probabilités de transition optique apparaissent *des termes d'interférences* qui sont, eux aussi, *linéaires en H_0* ⁽¹⁾. Cet effet est indépendant de la température dans la mesure où la largeur des raies d'absorption optique en est indépendante.

En plus, pour les raies L_1 et L_2 , le niveau initial n'est pas le fondamental, mais le triplet Γ_4 , 263 cm⁻¹. Il y a donc une variation d'intensité des composantes liée à la variation de population des trois sous-niveaux Zeeman (effet paramagnétique, dépendant de la température). Cet effet paramagnétique est absent pour la raie L_3 issue du niveau fondamental singulet Γ_1 . Nous discuterons donc, d'abord, le cas plus simple de L_3 avant d'aborder celui des raies L_1 et L_2 :

α) Raie L_3 (14 490 cm⁻¹).

Le diagramme Zeeman est celui de la *figure 1* : transition $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4^*$. Toutefois, à 263 cm⁻¹ au-dessus de Γ_1 se trouve un niveau Γ_4 dont la composante $|\Gamma_4, 0\rangle$ se trouve mélangée à Γ_1 par un champ magnétique ⁽²⁾ :

$$\psi(\Gamma_1) = |\Gamma_1\rangle - \frac{\langle \Gamma_4, 0 | \beta H_0 (L_z + 2 S_z) | \Gamma_1 \rangle}{263} |\Gamma_4, 0\rangle + \dots \quad (\text{IV},2)$$

(1) Cet effet est très analogue à celui par lequel CROZIER [43] observe la transition interdite $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1^*$ en plongeant son échantillon dans un champ magnétique intense. La transition étant interdite en champ nul, il n'y a pas de terme d'interférence et l'intensité de la raie observée est proportionnelle à H_0^2 . Dans notre cas, les transitions étudiées sont permises même en champ nul. Il y a donc des termes d'interférence et nous observons un effet linéaire en H_0 (décelable dans des champs d'intensité modérée).

(2) Nous négligeons le mélange de Γ_1 avec des niveaux plus excités que Γ_4 (263 cm⁻¹) et, également, tout mélange de Γ_4^* avec d'autres niveaux.

D'où les éléments de matrice du vecteur dipôle électrique :

$$\langle \Gamma_4^*, \pm 1 | D_{\pm} | \psi_{(\Gamma_1)} \rangle = \langle \Gamma_4^*, \pm 1 | D_{\pm} | \Gamma_1 \rangle - \frac{\langle \Gamma_4, 0 | \beta H_0 (L_z + 2 S_z) | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_4^*, \pm 1 | D_{\pm} | \Gamma_4, 0 \rangle}{263} + \dots \quad (\text{IV},3)$$

En appliquant le théorème de Wigner Eckart et en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan pour le groupe O (qui, dans le cas présent, sont les mêmes que pour le groupe R_3) on trouve :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle &= \langle \Gamma_4^*, -1 | D_- | \Gamma_1 \rangle \\ \langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle &= - \langle \Gamma_4^*, -1 | D_- | \Gamma_4, 0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV},4)$$

On aura donc :

$$\begin{aligned} k'_{H_0}{}^{\sigma \pm} &\sim \overline{\langle \Gamma_4^*, \pm 1 | D_{\pm} | \psi_{(\Gamma_1)} \rangle}^2 \sim \overline{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle}^2 \\ &\mp 2 \beta H_0 \frac{\langle \Gamma_4, 0 | L_z + 2 S_z | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle}{263} + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV},5)$$

Nous expliquons ainsi que l'intensité des composantes σ^+ et σ^- de la raie L_3 , égales pour $H_0 = 0$, varient linéairement avec le champ magnétique. Il nous reste à voir si l'ordre de grandeur du phénomène est correctement expliqué par cette interprétation. Pour ce faire, nous supposons un couplage LS pur dans le multiplet 7F , ce qui est approximativement valable (le facteur de Landé de 7F_1 est de 1,3 ou 1,4 [8], [9], alors que la valeur théorique pour un couplage L.S. pur est de 1,50). Dans cette hypothèse,

$$\langle \Gamma_4, 0 | L_z + 2 S_z | \Gamma_1 \rangle = -2$$

et :

$$\frac{k'_{H_0}{}^{\sigma \pm} - k'_0}{k'_0} = \pm \frac{4 \beta H_0}{263} \frac{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle}{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle}. \quad (\text{IV},6)$$

Nous pouvons évaluer la valeur absolue du rapport $\frac{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle}{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle}$ en utilisant l'intensité mesurée des raies $L_3(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4^*)$ et $L_2(\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4^*)$. La *figure 41* nous donne :

$$\frac{\int_{L_2} k'_{(\nu)} d\nu}{\int_{L_3} k'_{(\nu)} d\nu} = 0,37 \quad (3). \quad (\text{IV},7)$$

Les populations des niveaux 0 cm^{-1} (poids statistique 1) et 263 cm^{-1} (poids statistique 3) à 110°K sont respectivement de 0,904 et $3 \times 0,032$. Compte tenu des intensités relatives des diverses composantes Zeeman de L_2 (*fig. 43*), on a donc :

$$\left[\frac{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle}{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle} \right]^2 = \frac{1}{2} \times 0,37 \quad (3) \times \frac{0,904}{0,032} = 5,3 \quad (\text{IV},8)$$

et par suite :

$$\left| \frac{k'_{H_0}{}^{\sigma \pm} - k'_0}{k'_0} \right|_{\text{calc}} = \frac{4 \beta H_0 \sqrt{5,3}}{263} = 1,64 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (oersteds)}. \quad (\text{IV},9)$$

Or, nous avons observé [équ. IV,1) :

$$\left(\frac{k'_{110}{}^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{obs}} = \pm 1,86 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)}. \quad (\text{IV},10)$$

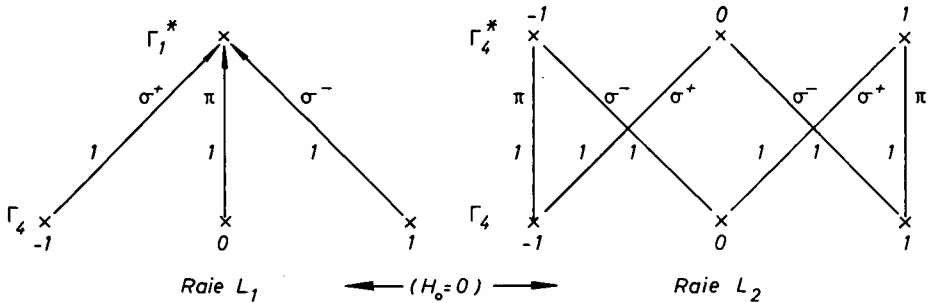


FIG. 43.

L'accord entre effet calculé et observé est très satisfaisant. Le léger écart observé est dû soit aux approximations de la théorie (on a négligé le mélange de Γ_1 avec les états plus excités que Γ_4 et le mélange de Γ_4^* avec les niveaux voisins; on a supposé un couplage L.S. pour l'évaluation de $\langle \Gamma_4, 0 | L_z + 2 S_z | \Gamma_1 \rangle$) soit aux incertitudes expérimentales. (La valeur de $\int_{L_2} k'_{(v)} dv / \int_{L_3} k'_{(v)} dv$ dépend de la façon dont on évalue le fond continu sur la *figure 41*). Il est regrettable que la théorie ne nous permette pas d'évaluer le signe de l'effet pour vérifier s'il est le même que le signe observé.

La *figure 1* de l'article de ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8] montre la raie L_3 à 4,2 °K en lumière transverse σ dans un champ de 41 kœ. Les deux composantes sont séparées et l'une est *nettement plus intense que l'autre*. Les auteurs ne discutent pas cet effet dans le texte et nous ne pouvons pas savoir s'il est instrumental ou réel. Si nous supposons qu'il est réel, nous pouvons mesurer sur la figure de la référence [8] :

$$\left| \frac{k'_{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right|_{\text{obs}} \sim 1,3 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)}, \quad (\text{IV},11)$$

qui est en accord d'ordre de grandeur avec nos équations (IV,9) et (IV,10). Malheureusement, l'axe des v sur la *figure 1* de la référence [8] n'est pas orienté de sorte que nous ne pouvons pas savoir si ZAKHARCHENYA et RYSKIN sont d'accord avec nous sur le signe de l'effet.

β) Raie L_1 .

Le diagramme Zeeman de cette raie est donné sur la *figure 43*. L'effet Paschen Back de mélange entre les niveaux 0 et 263 cm^{-1} , n'a aucune influence (au premier ordre) sur l'intensité des composantes de L_1 . Nous négligeons, comme ci-dessus, tous les autres mélanges de niveaux (faute de pouvoir les évaluer). La seule cause de variation de l'intensité des composantes de L_1 est l'effet paramagnétique dû à la structure Zeeman du niveau Γ_4 de départ. Comme $g \beta H_0 \ll kT$

$$\left(\frac{k'_{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{calc}} = \pm \frac{g \beta H_0}{kT} = \pm 0,80 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)} \quad (\text{IV},12)$$

en prenant $g = 1,35$ (valeur moyenne de celles des références [8] et [9] et $T = 110$ °K). La valeur observée est, d'après l'équation (IV,1) :

$$\left(\frac{k'^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{obs}} = \pm 0,69 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)}. \quad (\text{IV},13)$$

L'écart entre effet calculé et observé est de l'ordre de 15 %. Il peut être attribué à l'influence de l'effet Paschen Back sur les couples de niveaux autres que 0 et 263 cm^{-1} .

γ) Raie L_2 .

Ici, nous avons à la fois l'influence de l'effet paramagnétique et de l'effet Paschen-Back. Dans un champ H_0 , les populations des trois sous-niveaux de Γ_4 deviennent :

$$\left. \begin{aligned} \varpi_{-1} &\sim \frac{1}{3} \left(1 + \frac{g \beta H_0}{kT} \right) = \frac{1}{3} (1 + 0,80 \cdot 10^{-6} H_0) \\ \varpi_0 &\sim \frac{1}{3} \\ \varpi_1 &\sim \frac{1}{3} \left(1 - \frac{g \beta H_0}{kT} \right) = \frac{1}{3} (1 - 0,80 \cdot 10^{-6} H_0) \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},14)$$

Les intensités des transitions $\sigma_{\pm}$ issues des niveaux $| - 1 \rangle$ et $| + 1 \rangle$ ne changent pas (dans la mesure où on néglige l'effet Paschen Back entre niveaux autre que 0 et 263 cm^{-1}). Par contre, les intensités des transitions $\sigma_{\pm}$ issues du niveau $|\Gamma_4, 0\rangle$ sont multipliées par un facteur :

$$1 \pm \frac{4 \beta H_0}{263} \frac{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle}{\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle} = 1 \pm \frac{1,64 \cdot 10^{-6} H_0}{5,3} = 1 \pm 0,31 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)} \quad (\text{IV},15)$$

[la valeur de $\langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_1 \rangle / \langle \Gamma_4^*, 1 | D_+ | \Gamma_4, 0 \rangle$ est tirée de l'équation (IV,8)]. Combinant les équations (IV,14) et (IV,15), on trouve :

$$\left(\frac{k'^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{calc}} = \pm \left(\frac{0,31 + 0,80}{2} \right) 10^{-6} H_0 = \pm 0,55 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)} \quad (\text{IV},16)$$

qui s'écarte de 25 % environ de la valeur observée :

$$\left(\frac{k'^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{obs}} = \pm 0,69 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (œrstedes)}. \quad (\text{IV},17)$$

L'écart peut être attribué à l'influence de l'effet Paschen Back sur les couples de niveaux autres que 0 — 263 cm^{-1} . En outre, la raie L_2 étant faible, l'incertitude expérimentale sur $\left(\frac{k'^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} \right)_{\text{obs}}$ est assez grande.

b) FACTEURS DE LANDÉ.

Pour les raies L_1 et L_3 (fig. 43 et 1), les termes en $\frac{dk'_0}{dv}$ dans l'équation (IV,1) donnent directement les facteurs de Landé respectifs des niveaux Γ_4 (263 cm^{-1}) et Γ_4^* (14 497 cm^{-1}) :

$$\left. \begin{aligned} g_{\Gamma_4} &= \frac{0,53}{8\,600 \beta} = + 1,33 \\ g_{\Gamma_4^*} &= \frac{0,123}{8\,600 \beta} = + 0,31 \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV},18)$$

La première valeur est en très bon accord avec les résultats de ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8] (1,3) et de WOOD et KAISER [9] (1,4). La deuxième valeur est en accord passable avec celle de ZAKHARCHENYA et RYSKIN (0,39).

Pour la raie L_2 , le terme en $\frac{dk'_0}{dv}$ dans l'équation (IV,1) donne une combinaison linéaire, g_{eff} des facteurs de Landé g_{Γ_1} et g_{Γ_2} . D'après la *figure 43*, $g_{\text{eff}} = 0,5 (g_{\Gamma_1} + g_{\Gamma_2})$. Soit, en prenant les valeurs de (IV,18) :

$$(g_{\text{eff } L_2})_{\text{calc}} = \frac{1,33 + 0,31}{2} = + 0,82 \quad (\text{IV},19)$$

tandis que l'expérience donne [équ. (IV,1)] :

$$(g_{\text{eff } L_2})_{\text{obs}} = \frac{0,35}{8\,600\beta} = + 0,87 \quad (\text{IV},20)$$

en excellent accord avec la valeur calculée.

A titre de vérification, nous avons étudié le dichroïsme circulaire magnétique de la raie L_3 à 1,87 °K. A cette température, elle est très fine (moins de 1 cm^{-1}). Avec l'appareillage dont nous disposons, il est difficile d'obtenir une lumière d'étendue spectrale inférieure à 8 cm^{-1} . Les courbes expérimentales d'absorption optique et de dichroïsme circulaire paramagnétique sont donc très déformées par la résolution spectrale insuffisante de l'appareil. Mais la mesure de g n'en est pas affectée (*cf.* appendice). Nous trouvons ainsi :

$$g_{\Gamma_2} = + 0,28 \quad (\text{IV},21)$$

en bon accord avec (IV,18). En ce qui concerne la variation de l'intensité des composantes avec H_0 , nous trouvons, à 1,86 °K :

$$\frac{k'^{\sigma\pm} - k'_0}{k'_0} = \mp 0,93 \cdot 10^{-6} H_0 \text{ (oersteds)}. \quad (\text{IV},22)$$

Le signe et l'ordre de grandeur sont les mêmes qu'à 113 °K. Numériquement, l'effet est réduit d'un facteur 2, mais cette réduction provient de la résolution spectrale insuffisante du monochromateur comme le suggère le calcul suivant :

— soit une raie lorentzienne $k_{(v)}$ de largeur Δv et une répartition d'intensité lumineuse $I_{(v)}$ de largeur $\delta v = 10 \Delta v$, ayant la forme d'un triangle isocèle. On mesurera un « coefficient d'absorption apparent » $\bar{k}_{(v)}$:

$$e\bar{k}_{(v)} = \text{Log} \int I_{(v)} dv - \text{Log} \int I_{(v)} e^{-ek_{(v)-v_i}} dv. \quad (\text{IV},23)$$

Nous ajustons l'intensité maximale $ek_{(0)}$ de la lorentzienne $ek_{(v)}$ de manière à rendre compte du $e\bar{k}_{(v)}$ observé à 1,86 °K (environ 1 au maximum de la raie) et nous comparons, au voisinage de cette valeur de $ek_{(0)}$ ($\simeq 40$), $\frac{\delta(ek_{(0)})}{ek_{(0)}}$ avec le $\frac{\delta(e\bar{k}_{(0)})}{e\bar{k}_{(0)}}$ correspondant. Nous trouvons :

$$\frac{\delta e\bar{k}_{(0)}}{e\bar{k}_{(0)}} = 0,53 \frac{\delta ek_{(0)}}{ek_{(0)}} \quad (\text{IV},24)$$

en excellent accord avec le facteur 0,50 observé entre l'équation (IV,22) et l'équation (IV,10).

En résumé, les études de dichroïsme circulaire des raies L_1 , L_2 , L_3 donnent des résultats encourageants : ils sont cohérents entre eux. Le facteur de Landé du niveau 263 cm^{-1} est en bon accord avec les résultats d'autres auteurs. Le facteur de Landé du niveau $14\,497\text{ cm}^{-1}$ est trouvé un peu plus faible que le résultat de ZAKHARCHENYA et RYSKIN [8] (0,31 au lieu de 0,39) ⁽¹⁾. On peut interpréter les variations d'intensité des composantes Zeeman avec le champ directeur (effet Paschen Back et effet paramagnétique), l'accord numérique entre variation calculée et observée étant satisfaisant. Nous pouvons donc employer la même méthode avec confiance pour déterminer les facteurs de Landé inconnus d'autres niveaux excités de $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{++}$.

2 Facteurs de Landé d'autres niveaux.

Nous n'avons eu le temps, jusqu'ici, d'étudier que quelques raies de largeur moyenne ($15\text{ à }200\text{ cm}^{-1}$) : le doublet L_6 (fig. 40) et des raies situées dans le vert, entre les bandes I et II et qui ne sont pas indiquées sur la figure 40. Il y aura intérêt à poursuivre cette étude et peut-être également à étudier les bandes très intenses I et II (en employant un échantillon plus mince — ou moins concentré — que notre échantillon actuel).

Toutes les raies étudiées sont issues du fondamental Γ_1 . Comme elles sont relativement intenses, nous supposons que ce sont des transitions $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4^{**}$ et que leur diagramme Zeeman est celui de la figure 1. Comme pour la raie L_3 , les composantes Zeeman σ^+ et σ^- prennent des intensités différentes en champ non nul (effet Paschen Back) mais nous ne pouvons pas calculer l'effet *a priori*, faute de renseignements sur les intensités des transitions $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4^{**}$. Dans la mesure du possible, nous avons mesuré le dichroïsme circulaire de chaque raie à 110 °K et à $1,87\text{ °K}$ afin d'obtenir un contrôle des résultats (cela n'a pas pu être fait pour trois raies qui sont trop larges et trop mal résolues des raies voisines à 110 °K : raies $14\,820$, $14\,860$ et $19\,810\text{ cm}^{-1}$). Nous avons cherché à représenter l'anomalie de dichroïsme circulaire magnétique associée à chaque raie par la formule :

$$k_{8600\text{ OE}}^{\sigma^\pm} = k_0(1 \mp A) \mp B \frac{dk_0}{d\nu} \quad (\text{IV},25)$$

Le coefficient A donne une mesure de l'effet Paschen Back et le coefficient B permet de déterminer le facteur de Landé du niveau excité Γ_4^{**} . Toutefois, la formule (IV,25) s'applique mal aux trois raies $18\,610$, $19\,680$ et $19\,810\text{ cm}^{-1}$ à la température de l'hélium liquide. Pour les deux premières, les écarts entre courbe observée et formule (IV,25) sont attribuables à la présence d'une autre raie assez large et très mal résolue sur le flanc courtes longueurs d'onde de la raie étudiée (respectivement vers $\nu \sim 18\,690\text{ cm}^{-1}$ et vers $\nu \sim 19\,740\text{ cm}^{-1}$). Ces raies satellites ont visiblement des coefficients A et B très différents de ceux de la raie principale ⁽²⁾. Quant à la raie $19\,810\text{ cm}^{-1}$, elle est relativement faible et les courbes d'absorption et de dichroïsme circulaire sont donc

(1) La valeur théorique, si on admet l'identification de ZAKHARCHENYA et RYSKIN : $\Gamma_4(^7K_4)$, serait de 0,20 pour un couplage $\vec{L}\vec{S}$ pur.

(2) Une autre des « raies » étudiées est également double : elle présente un début de résolution à $1,87\text{ °K}$: $\nu = 17\,600\text{ cm}^{-1}$ et $\nu \sim 17\,670\text{ cm}^{-1}$. Mais la formule (IV, 25) s'applique raisonnablement bien à l'ensemble des deux raies, ce qui prouve que leurs facteurs de Landé et leurs effets Paschen Back sont les mêmes.

probablement déformées par l'aile de la raie voisine $19\,680\text{ cm}^{-1}$, plus de dix fois plus intense.

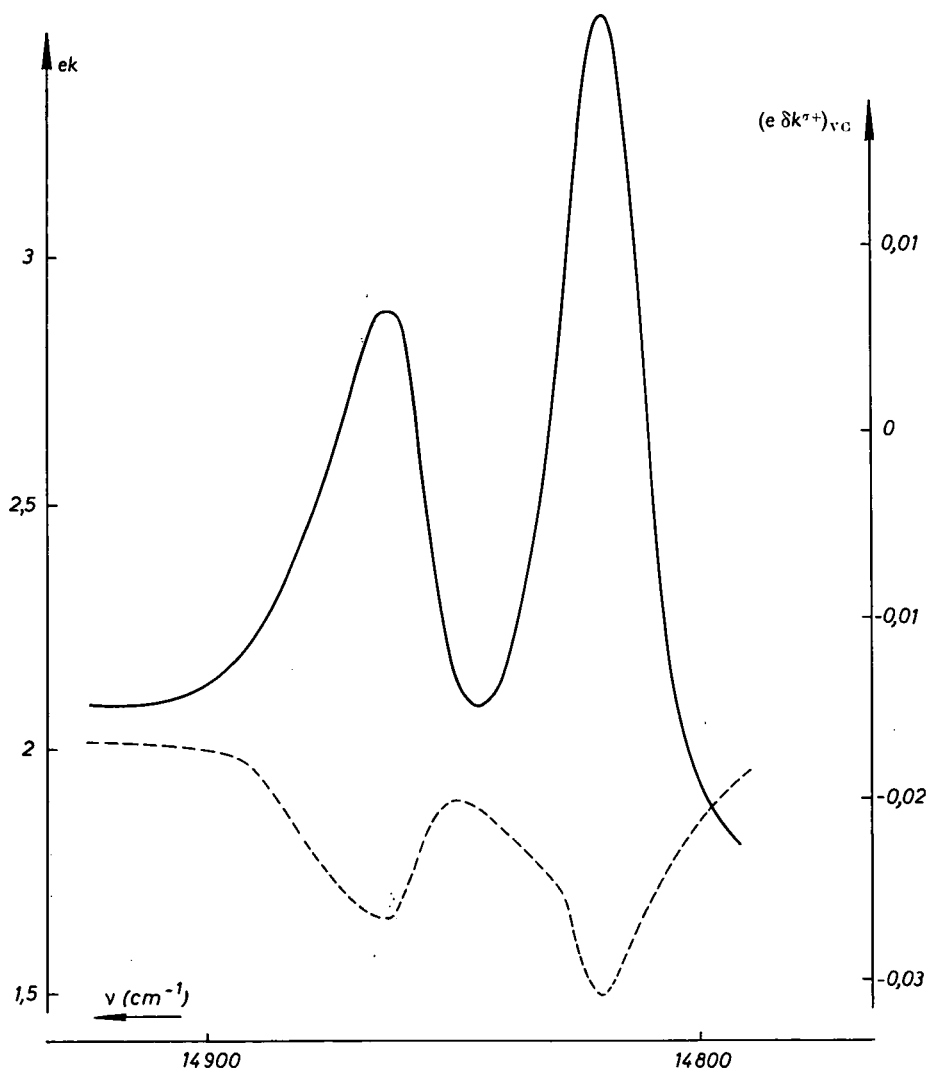


FIG. 44. — $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ $1,87^\circ\text{K}$: Absorption optique et dichroïsme circulaire magnétique des raies L.

— : $ek (H_0 = 0)$.
 - - - : $(e \delta k^{++})_{vc}$ pour $8\,600\text{ \AA}$.

Les figures 44 et 45 montrent, à titre d'exemple, le coefficient d'absorption et le dichroïsme circulaire magnétique observés pour quelques-unes des raies. Elles ont été choisies pour illustrer respectivement les deux cas extrêmes où le terme en A-absorption (le terme en B-dispersion) est nettement prépondérant dans l'équation (IV,25).

Le tableau VI ci-contre donne l'ensemble des résultats obtenus jusqu'ici sur les facteurs de Landé des niveaux excités de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$. Pour les niveaux 263 et $14\,497\text{ cm}^{-1}$, les valeurs portées dans le tableau VI diffèrent légèrement de celles du paragraphe IV,B,1, car on a tenu compte également d'une deuxième série d'expériences

indépendante. L'accord est généralement bon entre facteurs de Landé mesurés à 110 °K et à 1,87 °K. Toutefois, pour la raie 20 070 cm⁻¹, le désaccord dépasse 15 % et nous n'en connaissons pas la cause.

TABLEAU VI

NIVEAU	TEMPÉRATURE (°K)	POSITION DE LA RAIE (cm ⁻¹)	LARGEUR DE LA RAIE (cm ⁻¹)	g MESURÉ ⁽¹⁾	g MESURÉ PAR la méthode classique	g CALCULÉ	VARIATION RELATIVE D'INTENSITÉ de la composante σ^+ avec le champ (10 ⁻⁶ oersteds ⁻¹)
263	110	14 120 (L ₁)	60	1,30 ± 0,05	1,3 [8] 1,4 [9]	1,50	
14 497	110 1,87	14 490 (L ₃) 14 500 (L ₃)	50 Très fine	0,31 ± 0,03 0,33 ± 0,05	0,39 [8]	0,20	— 1,8 ?
14 820	1,87	14 820	≤ 15	g > 0,05			— 0,7
14 860	1,87	14 860	20	g > 0,05			— 1,1
17 600 et 17 670	110 1,87	17 620 17 600-670	180 170 au total	— 1,4 ± 0,2 — 1,4 ± 0,2			+ 0,7 + 0,7
18 610	110 1,87	18 640 18 610	160 ~ 110 (?)	1,1 ± 0,2 1,0 ± 0,2			— 0,2 ? — 0,6 ?
19 680	110 1,87	19 710 19 680	170 60	4,7 ± 0,3 4,1 ± 0,3			— 0,2 ?
19 810	1,87	19 810	~ 60	4 ± 1			> 0 ?
20 070	110 1,87	20 090 20 070	220 120	4,3 ± 0,3 5,1 ± 0,3			— 0,4 — 0,2

(1) g est positif si la transition σ^+ se fait vers le sous-niveau du triplet $\Gamma_{1/2}^{**}$ dont l'énergie est la plus grande (et négatif dans le cas contraire).

En ce qui concerne l'effet Paschen Back, l'accord est généralement mauvais entre expériences à 110 °K et à 1,87 °K : pour les raies 19 680, 19 810 et 20 070 cm⁻¹ l'effet Paschen Back est mesuré avec une très mauvaise précision parce que le terme en $B \frac{dk_0}{dv}$

est très grand devant le terme en Ak_0 dans l'équation (IV,25) (cf. fig. 45). Pour le niveau $18\,610\text{ cm}^{-1}$, le signal est faible à 110 °K tandis qu'à $1,87\text{ °K}$, la présence de la raie satellite $18\,690\text{ cm}^{-1}$ rend difficile, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, le choix du meilleur coefficient A .

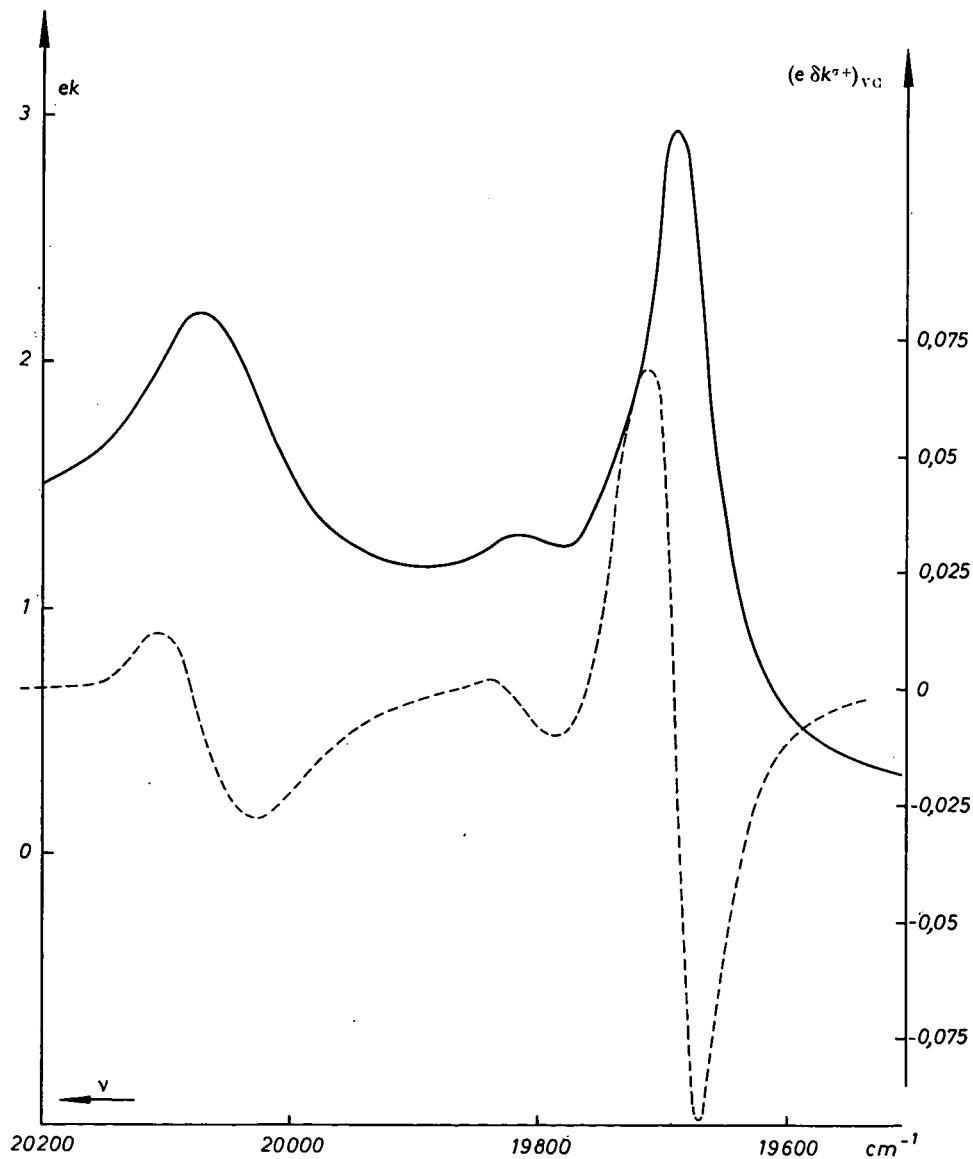


FIG. 45. — $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ $1,87\text{ °K}$.
 — : ek ($H_0 = 0$).
 - - - : $(e \delta k^{++})_{vG}$ pour $8\,600\text{ œ}$.

On peut espérer que le tableau VI, une fois précisé (et complété par l'étude d'autres niveaux), sera une aide pour l'interprétation théorique du spectre de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$.

CHAPITRE V

EXPÉRIENCES SUR LES CENTRES F DANS KBr ET KCl

A. — INTRODUCTION

KBr et KCl cristallisent tous les deux avec la structure de NaCl : réseau cubique portant alternativement un cation et un anion à chaque nœud. On appelle centre F le défaut de réseau consistant en une vacance anionique qui a piégé un électron. On peut créer les centres F de plusieurs manières [11]. Nous avons surtout utilisé la coloration additive. Une ampoule en verre scellée renferme sous vide le cristal à colorer et quelques décigrammes de potassium. On la chauffe dans un four électrique présentant un gradient de température : le cristal est à 600 °C, mais un point froid à une température de l'ordre de 350 °C permet de régler la pression de vapeur de potassium à une valeur de l'ordre du millimètre de mercure [le nombre de centres F créé par unité de volume est approximativement proportionnel à la pression de vapeur de potassium ⁽¹⁾]. Après une dizaine d'heures, l'ampoule est sortie du four et brutalement refroidie dans un bain de pétrole. Il est important que la trempe soit rapide sous peine de voir se développer dans le cristal des agrégats colloïdaux de potassium au lieu des centres F escomptés. Après la trempe, le cristal est conservé à l'obscurité et manipulé avec l'éclairage le plus réduit possible, car l'absorption de lumière à la température ambiante transforme partiellement les centres F en centres M, R., etc., c'est-à-dire en agrégats de 2, 3, etc., centres F venus en position voisine (et qui n'ont plus du tout les propriétés des centres F isolés).

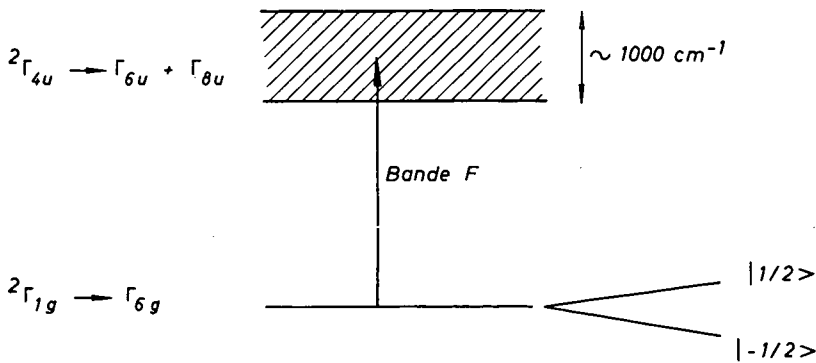


FIG. 46.

(1) Les concentrations utilisées dans les expériences présentes ont varié entre $0,6 \cdot 10^{16}$ et environ 10^{17} centres F/cm³.

Le centre F a un état fondamental Γ_{6g} (cf. fig. 46) avec un facteur de Landé voisin de 2 (1,995 dans KCl et 1,986 dans KBr [44]), déterminé par résonance paramagnétique. La raie a une largeur à mi-hauteur d'environ 50 gauss pour KCl et de 150 pour KBr. Cette largeur est inhomogène (interaction hyperfine de l'électron F avec les noyaux d'halogène et d'alcalin voisins). Les constantes d'interaction hyperfine entre les centres F et les diverses couches successives de noyaux voisins ont été mesurées avec une grande précision par la technique ENDOR [44].

Le premier niveau excité ⁽¹⁾ des centres F a certainement la symétrie Γ_{4u} car la bande d'absorption optique correspondante (bande F) est une bande dipolaire électrique permise, de force d'oscillateur voisine de 1. La largeur et la position de la bande F dépendent de la température : quand on refroidit l'échantillon, la bande se déplace vers le bleu et elle se rétrécit (son intensité maximale augmente en sorte que l'absorption intégrée est sensiblement indépendante de la température). Le tableau VII indique la largeur à mi-hauteur de la bande F et la position de son maximum pour KCl et KBr à 295 °K, 110 °K et 2 °K.

TABLEAU VII.

TEMPÉRATURE	KCl		KBr	
	POSITION (10^3 cm^{-1})	LARGEUR (10^3 cm^{-1})	POSITION (10^3 cm^{-1})	LARGEUR (10^3 cm^{-1})
295 °K	17,9	2,9	15,9	2,7
110 °K	18,4	1,9	16,5	1,8
2 °K	18,6	1,4	16,6	1,3

La bande d'absorption optique F de KCl et KBr ne présente aucun signe de résolution, même à basse température (il n'en est pas de même pour la bande F des halogénures de césium [45], [12], [13], etc.). Nous verrons ci-dessous (§ V,B,1) comment l'application des méthodes du paragraphe I,A a permis de mettre en évidence une structure Δ dans l'état excité de la bande F [46]. Cette structure est due à la décomposition du niveau $^2\Gamma_{4u}$ en un doublet Γ_{6u} et un quadruplet Γ_{8u} par l'interaction spin-orbite, décomposition trop petite par rapport à la largeur de la bande F pour apparaître par la technique conventionnelle d'absorption optique. L'interprétation quantitative des résultats est compliquée par l'action des vibrations non cubiques du réseau cristallin : une théorie due à HENRY, SCHNATTERLY et SLICHTER [47] permet d'évaluer à partir des résultats expérimentaux à la fois la constante de couplage spin-orbite dans l'état excité des centres F et les contributions respectives à la largeur de la bande F des modes de vibration cubiques et non cubiques. La structure fine de la bande F est *inversée*, c'est-à-dire que le quadruplet Γ_{8u} est en-dessous du doublet Γ_{6u} , contrairement à ce qui se passe pour les niveaux $^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ des atomes alcalins. L'interprétation de cette inversion a été donnée par SMITH [48] qui calcule une valeur de $\Delta(W_{\Gamma_{8u}} - W_{\Gamma_{6u}})$ en bon accord avec les résultats expérimentaux. LÜTY et MORT ont étudié expérimentalement l'effet Faraday

(1) D'autres niveaux excités du centre F donnent naissance aux bandes K, L₁, L₂, L₃ [11]. Ils ne nous intéresseront pas dans ce qui suit.

de la bande F dans KCl [17] puis dans divers halogénures alcalins [18] et ils ont abouti ainsi à des conclusions analogues aux nôtres concernant la structure fine de la bande F.

La même expérience qui permet de déterminer les $k_i^{\sigma^+, \nu}$ dans la bande F et, par suite, d'étudier la structure de l'état excité, permet également d'utiliser les différences ($k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}$) observées à divers usages [46], [14]. En particulier, la mesure du temps de relaxation T_1 de l'état fondamental (§ V,B,2) et le pompage optique des centres F (§ V,B,4).

Le dichroïsme circulaire magnétique de la bande F comporte une contribution « diamagnétique » qui devient prépondérante aux températures élevées. Nous avons étudié expérimentalement le dichroïsme circulaire diamagnétique des centres F dans KBr et KCl (§ V,C). La théorie de HENRY, SCHNATTERLY et SLICHTER [47] devrait permettre d'interpréter les résultats et d'en déduire le facteur de Landé orbital dans l'état excité : $g_{orb} = \langle \Gamma_4, y | \Gamma_z | L_4, x \rangle$. Malheureusement, cette théorie ne nous a été connue qu'à la fin de nos expériences et celles-ci n'ont donc pas été conduites exactement comme il aurait fallu pour déterminer g_{orb} avec précision. Nous ne pouvons donc donner ci-dessous que des résultats préliminaires en attendant des mesures mieux conduites et plus précises.

B. — DICHROISME CIRCULAIRE PARAMAGNÉTIQUE DES CENTRES F DANS KBr [46]

Nous nous limiterons ici aux expériences portant sur KBr. Les expériences portant sur les autres halogénures alcalins ressemblent par beaucoup de points à celles que nous rapportons ici et elles sont décrites en détail par ailleurs [12], [13], [49].

Les cristaux de KBr utilisés dans les premières expériences [46] contenaient une impureté de sodium : les échantillons renfermaient donc à la fois des centres F et des centres F_A ce qui a déformé plusieurs des courbes expérimentales de la référence [46] (en particulier, la largeur de la « bande F » à 2 °K était de 1 700 cm^{-1} au lieu de 1 300 avec un échantillon plus pur. L'accident visible vers 15 500 cm^{-1} sur les figures 2 et 3 de la référence [46] est dû à cette cause).

En collaboration avec R. ROMESTAIN, nous avons repris un certain nombre des expériences décrites dans la référence [46] avec des échantillons de KBr dépourvus de Na (donc de centres F_A). Les résultats obtenus sont peu différents pour toutes les expériences que nous avons refaites et nous pensons qu'il en serait de même pour les autres. Dans ce qui suit, nous donnerons les résultats relatifs à KBr pur, chaque fois que possible.

1 Détermination des $k_i^{\sigma^+, \nu}$.

L'état fondamental étant un doublet de Kramers, la symétrie exige que :

$$\left. \begin{aligned} k_{1/2}^{\pi\nu} &= k_{-1/2}^{\pi\nu} \\ k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} &= k_{-1/2}^{\sigma^-, \nu} \\ k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu} &= k_{1/2}^{\sigma^-, \nu} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V},1)$$

Nous n'avons donc pas d'espoir de voir un effet en lumière transverse (σ ou π) et nous sommes amenés à étudier les coefficients d'absorption individuels des

sous-niveaux de l'état fondamental en lumière longitudinale circulairement polarisée : nous nous posons la question suivante : $k_{1/2}^{\sigma^+, \gamma}$ est-il égal à ou différent de $k_{-1/2}^{\sigma^+, \gamma}$?

Les temps de relaxation T_1 de l'état fondamental aux températures de l'hélium pompé sont très longs (§ V,B,2) : de l'ordre de 30 s à 8 600 °C et de plusieurs minutes dans des champs plus bas. Il faut donc prendre soin d'attendre suffisamment longtemps avant chaque mesure pour que l'équilibre de Boltzmann soit établi (1). La plupart des mesures ont été faites en observant $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}$ lorsque H_0 passe de $-H_M$ à $+H_M$ (H_M étant un champ voisin de 9 000 °C). Il est très facile de déterminer la correction d'effet diamagnétique et d'effets parasites divers (§ II,G,2) : ces effets sont instantanés, contrairement à l'effet paramagnétique qui nous intéresse ici.

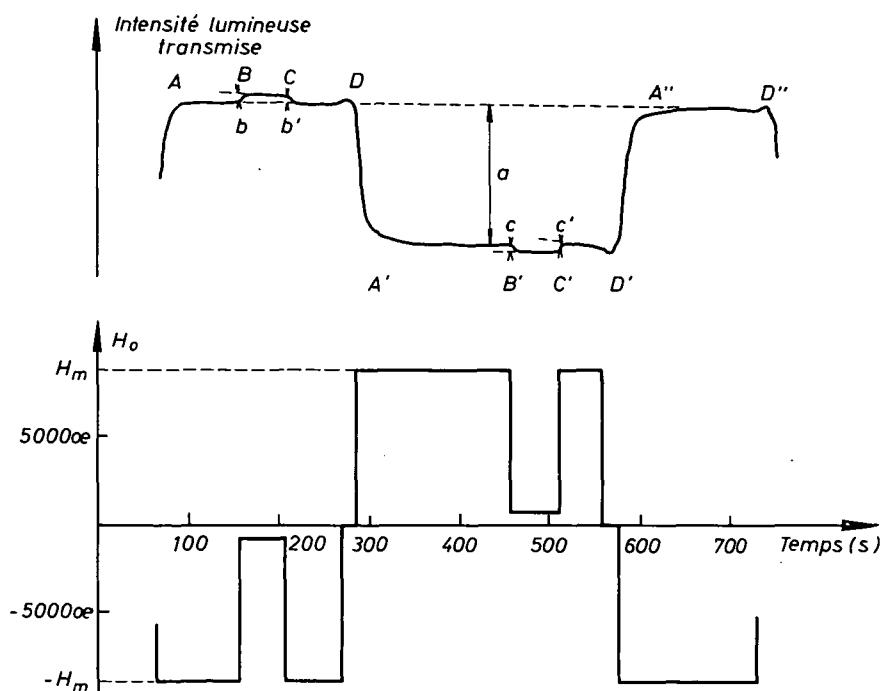


FIG. 47. — Centres F dans KBr : mesure de $(\delta I)_{VC}$ et correction des effets diamagnétique et parasite.

$$|(\delta I)_{VC}| \text{ brute} = a.$$

$$|(\delta I)_{VC}| \text{ corrigée} = a + \left(\frac{b + b'}{2}\right) + \left(\frac{c + c'}{2}\right).$$

La figure 47 illustre le procédé employé. De A à B, le champ est de $-H_M$. En B, on porte brutalement le champ à une valeur beaucoup plus basse (-760 °C) et on observe une variation faible mais rapide (2) b du signal δI . Ce « signal instantané » est dû aux effets

(1) Il faut également ne pas employer une intensité lumineuse trop forte sous peine de perturber $\sigma_{1/2}$ et $\sigma_{-1/2}$ par pompage optique (§ V, B, 4), faussant ainsi l'interprétation des expériences. Les expériences des paragraphes V, B, 1, 2 et 3 ont été faites avec une intensité lumineuse au moins cent fois plus faible que celles qui causent des effets sensibles de pompage optique.

(2) Cette variation serait instantanée si le champ ne mettait pas quelques secondes pour passer de $-H_M$ à -760 °C et si le galvanomètre enregistreur utilisé n'avait pas une constante de temps de 6 s.

diamagnétique et parasite ⁽¹⁾ car le temps de relaxation à 760 CE pour l'échantillon dilué que nous étudions est de l'ordre du quart d'heure : les populations ω_i des sous-niveaux fondamentaux restent inchangées lors du passage du champ $-H_M$ au champ $+760$ CE et ne tendent que très lentement vers leurs valeurs d'équilibre boltzmanniennes dans le champ de $+760$ CE. Effectivement, le segment BC de l'enregistrement est pratiquement une droite horizontale. En C, on ramène le champ à sa valeur initiale $-H_M$ et on observe encore un effet « instantané » b' qui nous donne, à nouveau, une mesure des effets diamagnétique et parasite. En D, on renverse le sens du champ. Le signal prend rapidement ⁽²⁾ la valeur correspondant aux populations à l'équilibre de Boltzmann dans le champ $+H_M$. En B' et C', on mesure le signal parasite + diamagnétique pour la variation de champ $+H_M \rightarrow 760$ CE. Finalement, en D' on renverse à nouveau le champ pour mesurer le signal dans le champ $-H_M$: cela permet d'éliminer l'effet de dérives éventuelles dans l'équilibrage du pont de la *figure 10* (par exemple, dérive due à une variation différente de l'effet de fatigue des deux photomultiplicateurs). Le signal $-(\delta I)_{VC}$ brut est donné sur la *figure 47* par la distance a et le signal $-(\delta I)_{VC}$ corrigé des effets parasite et diamagnétique est : $a + \frac{b+b'}{2} + \frac{c+c'}{2}$ (les signes de cette formule sont corrects si les écarts a, b, b', c et c' sont tous comptés positivement dans le cas de figure de l'enregistrement 47).

Nous ne mesurons pas la correction en abaissant le champ de H_M à 0 CE, mais seulement à 760 à cause d'une complication (liée à l'effet Back Goudsmit) qui intervient en champ magnétique faible (voir § V,B,3). La correction ainsi mesurée est entachée d'une double erreur : une erreur par défaut de 10 % environ (nous négligeons les signaux parasites et diamagnétiques entre 0 et 760 CE) et une erreur par excès sans doute un peu plus grande (le signal « instantané » renferme une petite fraction proportionnelle à l'effet paramagnétique : § V,C,2, p. 122 et appendice de la référence [13]). Ces deux erreurs sur la correction à faire s'entredétruisent en partie et l'imprécision qui subsiste est sans importance car la correction elle-même est très petite par rapport au signal paramagnétique à mesurer.

Pour vérifier la cohérence interne de nos expériences, nous avons mesuré $\frac{\delta I}{I}$ pour une lumière donnée ($\nu = 17\,300\text{ cm}^{-1}$) dans les conditions suivantes :

— expériences par variation du champ entre $-H_M$ et $+H_M$, H_M prenant diverses valeurs comprises entre 760 et 8 810 CE. La technique employée est celle que nous venons de décrire;

— expériences par résonance magnétique : le klystron a une fréquence de 8 680 MHz correspondant à un champ résonnant de $H_R = 3\,120$ CE. L'échantillon est polarisé dans le champ H_M pendant un temps long devant $T_1(H_M)$ (segment AB sur la *fig. 48*). En B, on envoie l'onde hyperfréquence sur l'échantillon, on amène brusquement le champ à la valeur H_R et on balaie le champ magnétique sur ± 200 CE environ autour de la valeur moyenne H_R (segment CD) afin de saturer la totalité de la raie de résonance inhomogène des centres F. On observe une variation de signal a qui est la somme : 1° de

(1) Dans le cas particulier de la *figure 47*, c'est l'effet parasite qui prédomine : l'effet diamagnétique serait de sens opposé. L'effet parasite peut être d'un sens ou de l'autre suivant le réglage du montage optique (§ II, G, 2, c).

(2) Le temps de relaxation dans le champ H_M n'est que de quelques dizaines de secondes. En plus, le passage de $-H_M$ à $+H_M$ est *adiabatique* et « presque » *rapide*. La polarisation électronique de l'échantillon se renverse donc avec le champ presque sans s'affaiblir.

l'effet paramagnétique (les populations des sous-niveaux fondamentaux passent des valeurs ϖ_i correspondant à l'équilibre thermique dans le champ H_M aux valeurs 0,500 (égalisation sous l'effet des hyperfréquences); 2° des effets diamagnétique et parasite dus au passage du champ H_M au champ H_R . On détermine expérimentalement la contribution diamagnétique et parasite en recommençant l'expérience sans hyperfréquences (partie GHIJ de l'enregistrement : le signal « instantané » observé en H et en I est c ou c').

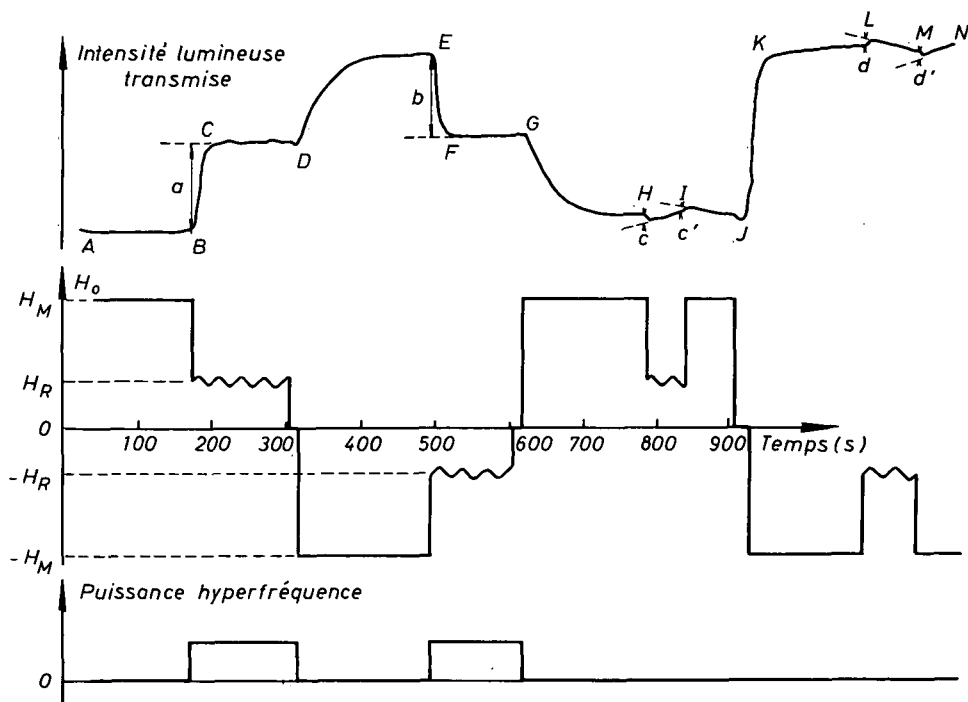


FIG. 48. — Centres F dans KBr : mesure de $(\delta I)_{RM}$ corrigée.

$|(\delta I)_{RM}|$ brute : a ou b.

$|(\delta I)_{RM}|$ corrigée : $a + \frac{c + c'}{2}$ ou $b + \frac{d + d'}{2}$.

D'où la correction $\frac{c + c'}{2}$ et le signal « paramagnétique pur » $(\delta I)_{RM} = a + \frac{c + c'}{2}$.

Les mêmes expériences ont été également faites, sur le même enregistrement, pour des champs négatifs (parties DEFG et KLMN de la courbe expérimentale). On obtient ainsi une mesure indépendante $\left(b + \frac{d + d'}{2}\right)$ de $(\delta I)_{RM}$.

La figure 49 montre, sur un échantillon à $6,6 \cdot 10^{16}$ centres/cm³ le $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}$ observé à 1,85 °K et 2,11 °K en fonction de H_M . Les signaux sont proportionnels à H_M (1) et les pentes des deux droites sont entre elles comme l'inverse du rapport des températures.

(1) Deux causes pourraient induire une non linéarité sur la figure 49 : th $\frac{g\beta H_0}{2kT} \neq \frac{g\beta H_0}{2kT}$ et $\frac{\delta I}{I} = e^{-e\beta k} - 1 \neq -e\beta k$. Mais ces deux causes d'erreur sont de l'ordre des incertitudes expérimentales (erreur relative < 3 %).

Quant à la *figure 50*, elle montre qu'il y a accord entre les résultats de résonance magnétique et ceux de variation de champ : $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC} = -2 \left(\frac{\delta I}{I}\right)_{RM}$ aux erreurs d'expérience près (les expériences qui ont conduit aux *figures 49* et *50* portaient sur des échantillons de KBr contenant du sodium, donc des centres F_A).

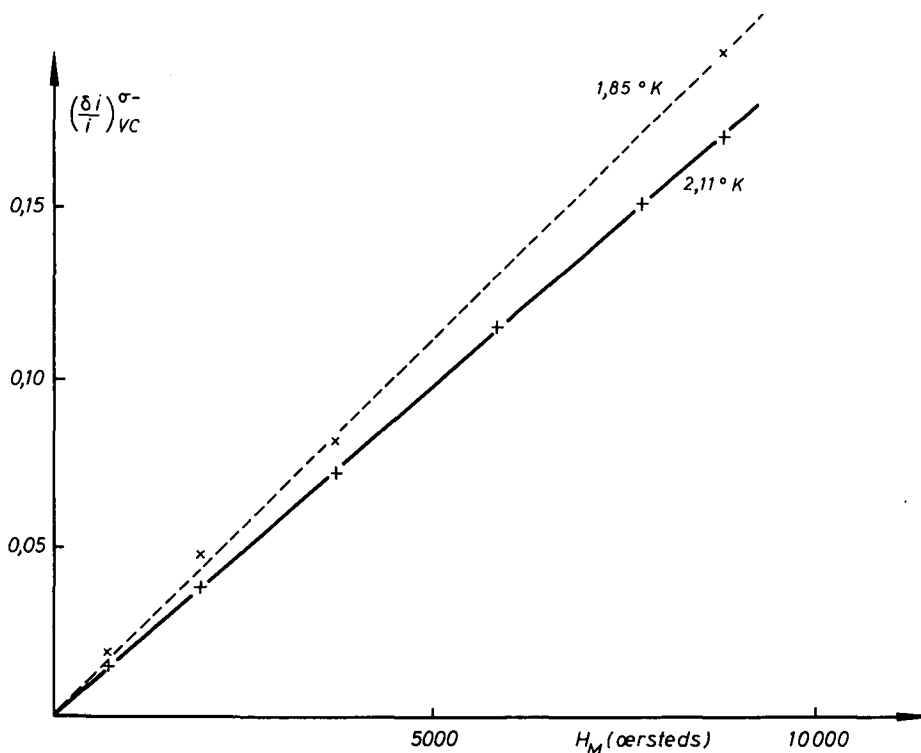


FIG. 49. — Centres F dans KBr : proportionnalité de $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}$ à $\frac{H_M}{T}$.

Épaisseur : 0,178 cm ; Concentration : $6,6 \cdot 10^{16}$ centres/cm³ ; $\nu = 17\,300$ cm⁻¹.

Ayant ainsi vérifié que nos résultats expérimentaux sont cohérents entre eux, nous mesurons $(k_{1/2}^{\sigma+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma+, \nu})$ en fonction de ν par la méthode de variation du champ entre $-8\,600$ et $+8\,600$ OE : on obtient la courbe en trait plein de la *figure 51* (l'échantillon employé ne contient pas de sodium). La *figure 52* montre les coefficients d'absorption individuels $k_{1/2}^{\sigma+, \nu}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+, \nu}$ obtenus à partir de la *figure 51* et du coefficient d'absorption optique de l'échantillon. Les courbes d'absorption en σ^+ des deux sous-niveaux ont sensiblement la même forme *mais sont décalées d'environ 120 cm⁻¹*. Cela nous prouve que l'état excité des centres F a une structure Δ , trop faible pour être résolue par absorption optique ordinaire, et dont l'ordre de grandeur est de 120 cm⁻¹. La valeur exacte de Δ dépend des hypothèses faites pour interpréter cette structure : nous allons indiquer, tout d'abord, comment un modèle simple permet de comprendre l'essentiel du phénomène et d'évaluer approximativement la valeur de Δ . Puis, nous énumérerons les faits expérimentaux qui montrent que ce modèle est trop grossier. Finalement, nous indiquerons comment une

analyse théorique due à HENRY, SCHNATTERLY et SLICHTER permet d'aborder avec beaucoup plus de sécurité l'analyse des résultats expérimentaux des figures 51 et 52 :

a) MODÈLE DE L'ATOME ALCALIN SANS SPIN NUCLÉAIRE.

Lorsque l'on passe du groupe orthogonal à trois dimensions $O_{(3)}$ au groupe cubique O_h , les représentations irréductibles $\mathcal{D}_0$, $\mathcal{D}_1$, $\mathcal{D}_{1/2}$ et $\mathcal{D}_{3/2}$ restent irréductibles et deviennent respectivement Γ_1 , Γ_4 , Γ_6 et Γ_8 . Les règles de sélection et les valeurs relatives des probabilités de transition en lumière polarisée doivent donc rester les mêmes lorsque l'on passe des transitions $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$; $^2P_{3/2}$ en symétrie $O_{(3)}$ aux transitions $\Gamma_{6g}(^2\Gamma_1) \rightarrow \Gamma_{6u}(^2\Gamma_4)$; $\Gamma_{8u}(^2\Gamma_4)$ en symétrie O_h (1). Nous sommes donc conduits à penser que les $k_{1/2}^{\sigma+}$ et $k_{1/2}^{\sigma-}$ pour la bande F sont les mêmes que pour un atome alcalin libre sans spin nucléaire, à ceci près que chacune des composantes Zeeman a ici une largeur bien plus grande que la structure fine. Nous postulons, comme au paragraphe III,E, que les différentes composantes Zeeman de la bande F ont la même forme $a_i K(\nu - \nu_0^i)$ (seules l'intensité a_i et la position ν_0^i changent d'une composante à l'autre).

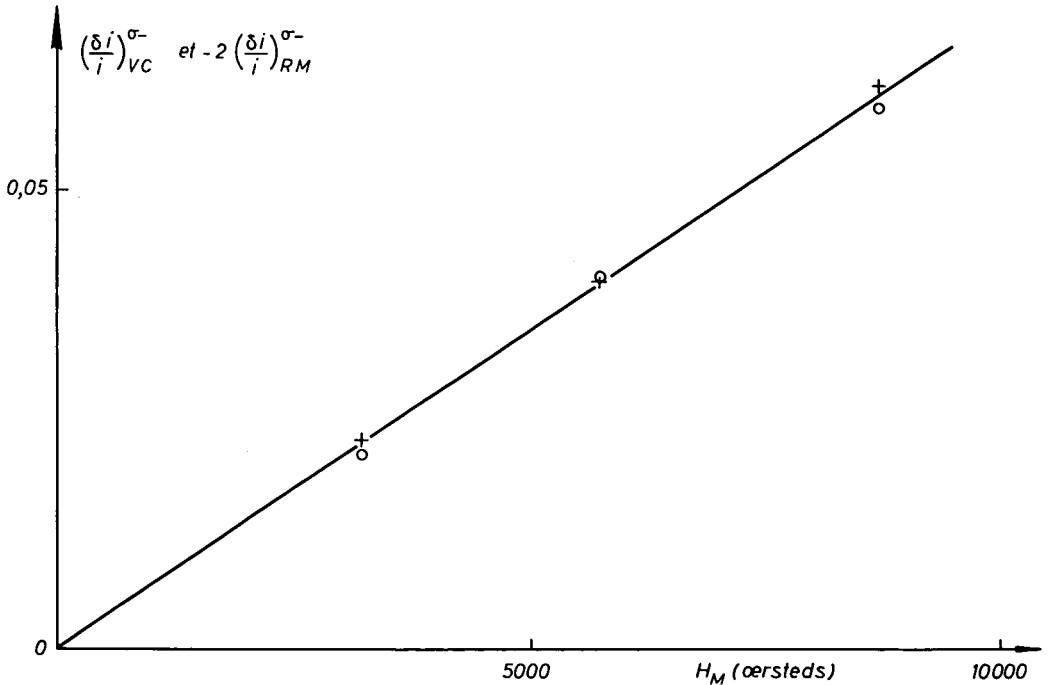


FIG. 50. — Centres F dans KBr : comparaison des expériences par variation du champ et par résonance magnétique.

Épaisseur : 0,62 cm ; Concentration : $0,6 \cdot 10^{16}$ centres/cm³ ; $\nu = 17\,300$ cm⁻¹.

$$+ + = \left(\frac{\delta I}{I} \right)_{VC}.$$

$$o o = - 2 \left(\frac{\delta I}{I} \right)_{RM}.$$

Pour calculer les paramètres a_i et ν_0^i de chacune des composantes σ^+ (ou σ^-) de la transition, nous tiendrons compte de l'effet Paschen Back dans le niveau excité Γ_4 .

(1) Ce raisonnement suppose essentiellement que la symétrie du centre F est O_h et c'est là son point faible. En moyenne, la symétrie du centre est bien O_h , mais, en général, à un instant donné, les vibrations non cubiques du réseau cristallin détruisent cette symétrie (§ V, B, 1, c).

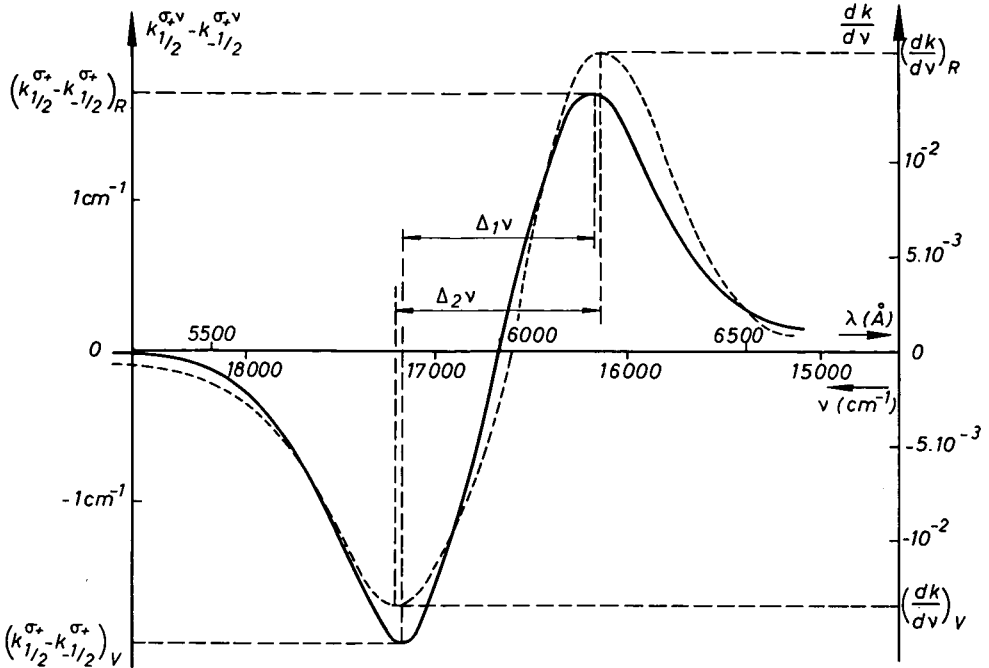


FIG. 51. — Centres F dans KBr.
T = 1,85 °K; Concentration : $\sim 2,4 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.

— : $k_{1/2}^{\sigma+} - k_{1/2}^{\sigma-}$
- - - : $\frac{dk^{\sigma}}{d\nu}$

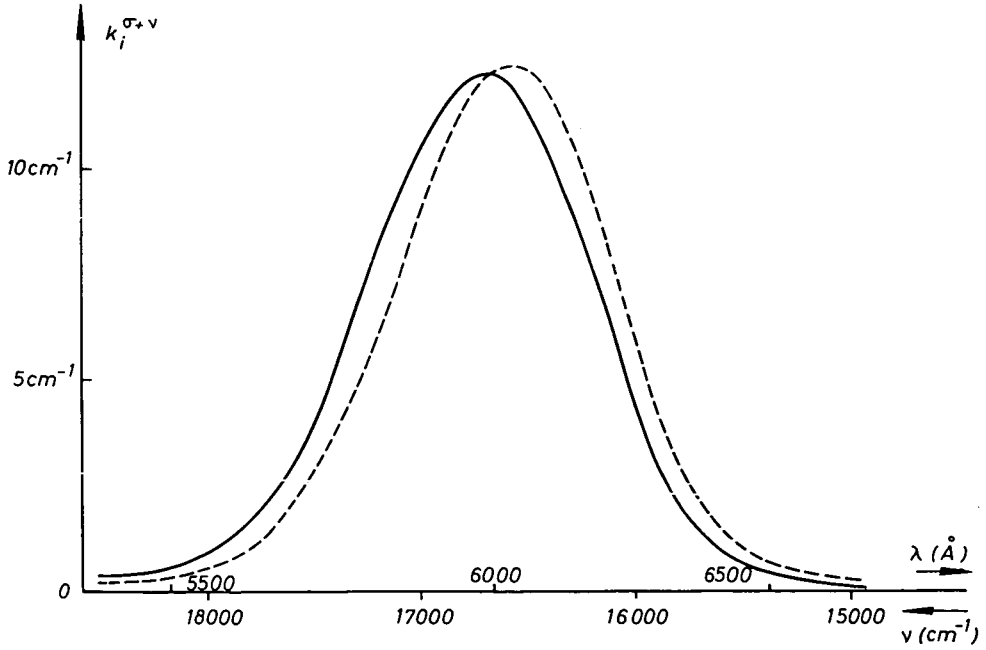


FIG. 52. — Les $k_i^{\sigma+}$ pour les 2 sous-niveaux de l'état fondamental des centres F dans KBr.
T = 1,85 °K; Concentration : $\sim 2,4 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.

— : $k_i^{\sigma+}$
- - - : $k_i^{\sigma-}$

Le hamiltonien de ce niveau s'écrit, lorsque le champ H_0 est parallèle à Oz :

$$\mathcal{H} = \beta H_0 L_z + 2 \beta H_0 S_z + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (V,2)$$

Les éléments de matrice de $\vec{L}$ à l'intérieur de la multiplicité Γ_4 sont proportionnels aux éléments de matrice bien connus de $\vec{L}$ à l'intérieur d'un niveau P en symétrie sphérique. Conformément aux notations de HENRY et al. [47], nous appelons g_{orb} le facteur de proportionnalité :

$$\langle \Gamma_4, a_+ | L_z | \Gamma_4, a_+ \rangle = g_{orb}. \quad (V,3)$$

L'étude du hamiltonien (V,2) est le problème classique du découplage LS pour les raies de résonance d'un alcalin. Nous nous bornons à donner les résultats. Les six valeurs propres sont :

$$\left. \begin{aligned} E_1^\pm &= \frac{\Delta}{3} \pm (1 + g_{orb}) \beta H_0 \\ E_2^\pm &= -\frac{\Delta}{6} \pm g_{orb} \frac{\beta H_0}{2} + \frac{\Delta}{3} R_\pm \\ E_3^\pm &= -\frac{\Delta}{6} \pm g_{orb} \frac{\beta H_0}{2} - \frac{\Delta}{3} R_\pm \end{aligned} \right\} \quad (V,4)$$

en posant

$$\left. \begin{aligned} R_\pm &= \sqrt{\frac{9}{4} \pm \frac{(2 - g_{orb}) \beta H_0}{\lambda g_{orb}} + \frac{(2 - g_{orb})^2 \beta^2 H_0^2}{\lambda^2 g_{orb}^2}} \\ \text{et} \quad \lambda g_{orb} &= \frac{2}{3} \Delta. \end{aligned} \right\} \quad (V,5)$$

Le tableau VIII donne les intensités a_i^+ et positions ν_0^i , dans un champ H_0 quelconque, des trois transitions optiques de polarisation σ^+ . On a supposé que le g de l'état

TABLEAU VIII

NIVEAU INITIAL	NIVEAU FINAL	INTENSITÉ ET POSITION
$ ^2\Gamma_1(^2S_{1/2}), 1/2\rangle$	$ ^2\Gamma_4(^2P), E_1^+\rangle$	$a_1^+ = 1$ $\nu_0^1 = \nu_F + \frac{\Delta}{3} + g_{orb} \beta H_0$ $a_2^+ = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\left[1/2 + (2 - g_{orb}) \times \frac{3 \beta H_0}{2 \Delta} \right]}{R_+} \right\}$ $\nu_0^2 = \nu_F - \frac{\Delta}{6} + \left(1 + \frac{g_{orb}}{2} \right) \beta H_0 + \frac{\Delta}{3} R_+$ $a_3^+ = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\left[1/2 + (2 - g_{orb}) \times \frac{3 \beta H_0}{2 \Delta} \right]}{R_+} \right\}$ $\nu_0^3 = \nu_F - \frac{\Delta}{6} + \left(1 + \frac{g_{orb}}{2} \right) \beta H_0 - \frac{\Delta}{3} R_+$
$ ^2\Gamma_1(^2S_{1/2}), -1/2\rangle$	$ ^2\Gamma_4(^2P), E_2^+\rangle$	
$ ^2\Gamma_1(^2S_{1/2}), -1/2\rangle$	$ ^2\Gamma_4(^2P), E_3^+\rangle$	

fondamental est exactement égal à 2, ce qui est une très bonne approximation. Nous employons le tableau VIII pour calculer la forme de la courbe d'absorption des centres F

dans un champ quelconque :

$$\begin{aligned} k^{\sigma^+, \nu} &= \varpi_{1/2} a_1^+ K(\nu - \nu_0^1) + \varpi_{-1/2} [a_2^+ K(\nu - \nu_0^2) + a_3^+ K(\nu - \nu_0^3)] \\ &= K(\nu) - \left[(\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \frac{\Delta}{3} + g_{orb} \beta H_0 \right] \frac{dK(\nu)}{d\nu} + \dots \end{aligned} \quad (V,6)$$

[Nous ne gardons que les deux premiers termes dans le développement de Taylor des $K(\nu - \nu_0^i)$. Nous avons utilisé les équations (I,1) et (V,5)]. Pour $H_0 = 0$ et $\varpi_{1/2} = \varpi_{-1/2}$, c'est-à-dire à l'équilibre de Boltzmann en champ nul, $k^{\sigma^+, \nu}$ se réduit à $K(\nu)$ d'après l'équation (V,6) de sorte que l'on peut écrire :

$$(\delta k^{\sigma^+})_{VC} = k_{H_0}^{\sigma^+, \nu} - k_{OE}^{\sigma^+, \nu} = - \left[(\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \frac{\Delta}{3} + g_{orb} \beta H_0 \right] \frac{dK_{OE}^{\sigma^+, \nu}}{d\nu} + \dots \quad (V,7)$$

Pour les centres F dans KCl et KBr, le paramètre Δ est suffisamment petit (1) devant la largeur de la bande F pour qu'il soit légitime de négliger les termes d'ordre supérieur dans les développements (V,6) et (V,7).

Le crochet de l'expression (V,7) contient deux termes : le premier représente l'effet paramagnétique qui dépend des populations ϖ_i et qui va nous donner le moyen d'interpréter les résultats de la *figure 51*. Le second représente l'effet diamagnétique que nous étudierons au paragraphe V,C en vue de déterminer g_{orb} .

Dans nos calculs initiaux, nous avons négligé l'effet Paschen Back du niveau excité Γ_4 et nous avons obtenu, au lieu de la formule (V,7) :

$$(\delta k^{\sigma^+})_{VC} = k_{H_0}^{\sigma^+, \nu} - k_{OE}^{\sigma^+, \nu} = - \left[(\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \frac{\Delta}{3} + \left(\frac{7g_{orb} + 4}{9} \right) \beta H_0 \right] \frac{dk_{OE}^{\sigma^+, \nu}}{d\nu} + \dots \quad (V,8)$$

Le terme « paramagnétique » n'est pas affecté par cette erreur mais le terme « diamagnétique » l'est beaucoup. C'est en lisant l'excellent article de HENRY et al. [47] que nous avons compris l'importance de l'effet Paschen Back dans le problème présent.

Nous avons expliqué pages 92 et 93 comment le procédé expérimental employé pour établir la *figure 51* a permis d'éliminer l'effet diamagnétique. Or, les équations (I,1) et (I,3) appliquées au cas particulier des centres F donnent immédiatement :

$$(\delta k^{\sigma^+})_{VC} \text{ paramagnétique pur} = \frac{1}{2} (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) (k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}). \quad (V,9)$$

Soit, en utilisant (V,7) :

$$k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu} = - \frac{2\Delta}{3} \frac{dk_0^{\sigma^+, \nu}}{d\nu} + \dots \quad (V,10)$$

La *figure 51* montre en traits pleins $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})$ et, en tirets, la dérivée $\frac{dk_0^{\sigma^+, \nu}}{d\nu}$ pour le même échantillon. On constate que ces courbes ont la même allure générale, mais qu'elles ne sont pas rigoureusement affines comme le voudrait la formule (V,10).

(1) Quant à $g_{orb} \beta H_0$, il est toujours très petit devant la largeur de la bande F avec les champs H_0 pratiquement réalisables.

Nous reviendrons en détail au paragraphe V,B,1, *b*, sur les différences de forme de ces deux courbes mais, pour l'instant, nous admettrons comme première approximation qu'elles sont affines avec, pour coefficient, le rapport de leurs amplitudes maximum à minimum : en d'autres termes, nous remplaçons (V,10) par :

$$\Delta = -3/2 \frac{[(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})_R - (k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})_V]}{\left(\frac{dk}{dv}\right)_R - \left(\frac{dk}{dv}\right)_V} \quad (V,11)$$

Les paramètres $\left(\frac{dk}{dv}\right)_R$, $\left(\frac{dk}{dv}\right)_V$, $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})_R$ et $(k_{1/2}^{\sigma^+} - k_{-1/2}^{\sigma^+})_V$ sont définis sur la *figure* 51.

Numériquement :

$$\Delta = -188 (\pm 15) \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour KBr.} \quad (V,12)$$

Cette valeur est assez voisine de celle de KARLOV et al. [46] [la présence de sodium dans les échantillons qu'ils utilisaient avait causé une légère erreur par excès dans la mesure de Δ (1)].

Le signe — indique que la structure spin-orbite est inversée (contrairement à ce qui se passe dans un alcalin) : Γ_8 est au-dessous de Γ_6 , la constante λ de couplage spin-orbite est *négative*. Cette conclusion repose sur le sens du dichroïsme circulaire magnétique observé : en σ^+ , c'est l'absorption du niveau $| -1/2 \rangle$ qui est décalée vers le bleu (*fig.* 52). Nous avons été surpris de rencontrer une telle structure fine inversée et nous avons craint une erreur expérimentale (par exemple, une erreur sur le sens de la lumière circulaire utilisée). C'est pourquoi nous avons cherché une confirmation indépendante du signe de Δ par étude de l'effet Faraday : celui-ci présente une contribution paramagnétique dans la région de la bande F. Au sommet de la bande, cette contribution doit être positive si Δ est positif et négative si Δ est négatif. L'expérience nous a montré que l'effet Faraday paramagnétique est effectivement négatif au sommet de la bande F de KBr, ce qui confirme le signe de Δ indiqué par les expériences de dichroïsme circulaire.

Depuis lors, on a mesuré Δ pour un grand nombre d'halogénures alcalins [12], [13], [17], [18], [49], [50]. Les valeurs trouvées diffèrent d'un sel à l'autre mais elles sont *toutes de signe négatif*. D. Y. SMITH [48] a pu expliquer théoriquement le signe et l'ordre de grandeur de Δ .

b) LIMITATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA VALIDITÉ DU MODÈLE PRÉCÉDENT.

La *figure* 51 nous a montré que $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})$ a sensiblement la même forme que $\frac{dk}{dv}$ comme le voudrait la théorie du paragraphe V,B,1, *a*. Toutefois, il est apparent que les deux courbes ne sont pas réellement affines l'une de l'autre : en particulier, la courbe $\frac{dk}{dv}$ a une largeur plus grande que la courbe de dichroïsme circulaire :

$$\Delta_1 \nu < \Delta_2 \nu. \quad (V,13)$$

(1) KARLOV et al. [46] ne tiennent pas compte de l'effet Paschen Back mais ils aboutissent cependant à notre formule (V, 10). Comme nous venons de le mentionner, l'effet Paschen Back n'affecte pas l'effet paramagnétique mais seulement l'effet diamagnétique.

Par ailleurs, les ordonnées des maxima et minima des 2 courbes satisfont à l'inégalité :

$$\left| \frac{(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})_R}{(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})_V} \right| < \left| \frac{\left(\frac{dk}{dv}\right)_R}{\left(\frac{dk}{dv}\right)_V} \right|. \quad (V,14)$$

(La signification des divers paramètres des relations (V,13) et (V,14) est indiquée sur la *figure 51*.)

Ces inégalités sont valables *pour tous les halogénures alcalins de la structure de NaCl* étudiés jusqu'ici [13], [50]. La différence relative entre Δ_{1V} et Δ_{2V} est faible ($\sim 6\%$) dans le cas de KBr, mais elle est beaucoup plus importante avec d'autres halogénures alcalins comme KCl.

La non-coïncidence entre les deux courbes de la *figure 51* montre que le modèle de l'atome alcalin exposé au paragraphe V,B,1, *a* n'est qu'approximativement applicable à la structure de la bande F. Dans les publications de ROMESTAIN et MARGERIE [49] et de GAREYTE et MERLE d'AUBIGNÉ [50], le paramètre Δ a été évalué systématiquement par la formule (V,11) qui en donne un ordre de grandeur et permet de comparer commodément entre elles les structures fines dans les divers halogénures alcalins mais *qui ne peut prétendre à l'exactitude d'après ce que nous venons de voir*. Rappelons, par contre, que les *figures 51 et 52* expriment des *faits expérimentaux* qui ne dépendent pas des théories avancées pour les interpréter et qui *restent donc valables quels que soient les défauts de ces théories*.

c) DÉTERMINATION DE Δ PAR LA MÉTHODE DES MOMENTS.

HENRY et al. [47] ont calculé l'effet d'un champ magnétique (d'un champ électrique ou d'une tension mécanique) sur les propriétés optiques des centres F (ou F_A). Ils tiennent compte non seulement de l'interaction spin-orbite, mais *aussi de l'influence des vibrations (cubiques et non cubiques) du réseau cristallin*. Nous nous bornons à reproduire ici les principaux résultats, renvoyant à la référence [47] pour les détails de la démonstration (1). Si $k_0^{\sigma\nu}$ et $k_{H_0}^{\sigma\pm, \nu}$ sont les coefficients d'absorption en absence et en présence de champ magnétique respectivement, on définit les fonctions :

$$\left. \begin{aligned} f^\nu &\equiv \frac{k_0^{\sigma\nu}}{\nu} \\ g_\pm^\nu &\equiv \frac{k_{H_0}^{\sigma\pm, \nu}}{\nu} \end{aligned} \right\} \quad (V,15)$$

et

Nous allons étudier les premiers moments de la fonction f^ν et leurs variations sous l'effet du champ magnétique H_0 . Nous posons :

$$A \equiv \text{moment d'ordre 0} \equiv \int_0^\infty f^\nu d\nu. \quad (V,16)$$

(1) Nous avons modifié ci-dessous quelques-unes des notations de HENRY et al. pour les mettre en harmonie avec celles du présent mémoire. Nous avons également complété les formules (V, 21) et (V, 22) en y incluant les termes d'ordre supérieur négligés dans la référence [47].

On démontre que le moment d'ordre 0 n'est pas modifié par l'application du champ H_0 :

$$\int_0^\infty g_+^\nu d\nu = \int_0^\infty g_-^\nu d\nu = A. \quad (V,17)$$

On désigne par $\langle \nu^{(1)} \rangle$ le moment d'ordre 1 :

$$\langle \nu^{(1)} \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty f^\nu \nu d\nu}{A} \quad (V,18)$$

et on démontre que sa variation est donnée par la formule :

$$\delta \langle \nu_\pm^{(1)} \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty (g_\pm^\nu - f^\nu) \nu d\nu}{A} = \pm \left[g_{orb} \beta H_0 + \frac{1}{3} \Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \right], \quad (V,19)$$

$\langle \nu^{(2)} \rangle$, moment d'ordre 2, peut être mis sous la forme :

$$\langle \nu^{(2)} \rangle \equiv \frac{\int_0^\infty f_{(\nu)} [\nu - \langle \nu^{(1)} \rangle]^2 d\nu}{A} = \langle \nu^{(2)} \rangle_C + \langle \nu^{(2)} \rangle_{NC} + 2 \frac{\Delta^2}{9}. \quad (V,20)$$

Dans cette expression $\langle \nu^{(2)} \rangle_C$ représente la contribution au second moment (c'est-à-dire au carré de la largeur de la bande F) des modes de vibration totalement symétriques; $\langle \nu^{(2)} \rangle_{NC}$ représente la contribution des autres modes de vibration et $\frac{2\Delta^2}{9}$ la contribution de la structure spin-orbite. On démontre que la variation du second moment est donnée par :

$$\begin{aligned} \delta \langle \nu_\pm^{(2)} \rangle &\equiv \frac{\int_0^\infty (g_\pm^\nu - f^\nu) [\nu - \langle \nu^{(1)} \rangle]^2 d\nu}{A} \\ &= \pm \frac{\Delta^2}{9} (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) + \frac{2}{3} g_{orb} \beta H_0 \Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) + (g_{orb} \beta H_0)^2. \end{aligned} \quad (V,21)$$

Enfin, la variation du troisième moment s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta \langle \nu_\pm^{(3)} \rangle &\equiv \frac{\int_0^\infty (g_\pm^\nu - f^\nu) [\nu - \langle \nu^{(1)} \rangle]^3 d\nu}{A} \\ &= 3 \left[\pm \frac{\Delta}{3} (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \pm g_{orb} \beta H_0 \right] \left[\langle \nu^{(2)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu^{(2)} \rangle_{NC} - \frac{\Delta^2}{9} \right] \\ &\quad + \frac{2}{9} \Delta^2 \beta H_0 (1 + g_{orb}) [\pm 1 - \varpi_{1/2} + \varpi_{-1/2}] \\ &\quad \pm \Delta g_{orb}^2 \beta^2 H_0^2 (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \pm g_{orb}^3 \beta^3 H_0^3. \end{aligned} \quad (V,22)$$

Soit, en négligeant des termes du troisième ordre en Δ et en βH_0 :

$$\delta \langle \nu_\pm^{(3)} \rangle = 3 \delta \langle \nu_\pm^{(1)} \rangle \cdot \langle \nu^{(2)} \rangle \cdot \frac{1 + \frac{x}{2}}{1 + x}$$

avec :

$$x = \frac{\langle v^{(2)} \rangle_{NC} + 2 \frac{\Delta^2}{9}}{\langle v^{(2)} \rangle_C}. \quad (V,23)$$

On remarquera sur les équations (V,17), (V,19) et (V,21) que les vibrations du réseau cristallin n'ont aucune influence sur les variations des moments d'ordre zéro, un et deux. Effectivement, en utilisant le tableau VIII, il est facile de calculer les premiers moments de la bande F dans le modèle simple ⁽¹⁾ du paragraphe V,B,1, *a* ainsi que leur variation sous l'effet du champ H_0 . On retrouve ainsi sans modification les équations (V,17), (V,19) et (V,21) ⁽²⁾. Par contre, dans le modèle du paragraphe V,B,1, *a*, la variation du troisième moment serait donnée par l'équation (V,22) en y omettant le terme en $-\frac{1}{2} \langle v^{(2)} \rangle_{NC}$ dans le deuxième crochet. Nous voyons donc que l'effet des vibrations non cubiques est de diminuer la variation du troisième moment de f^ν sans changer les variations des moments d'ordre 0, 1 et 2 ⁽³⁾.

Les expériences décrites dans les pages 92 à 95 ont été conduites de sorte à éliminer la contribution de l'effet diamagnétique. Pour interpréter la courbe 51, nous emploierons donc les formules (V,19) et (V,21) amputées des termes diamagnétiques (en $g_{orb} \beta H_0$). De plus, grâce à l'équation (V,9), nous pouvons exprimer $(f^\nu - g_\pm^\nu)$ en fonction de $(k_{1/2}^{\sigma^\pm, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^\pm, \nu})$ dans les équations (V,17), (V,19) et (V,21) qui deviennent respectivement ⁽⁴⁾:

$$\int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})}{\nu} d\nu = 0; \quad (V,24)$$

$$\frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})}{\nu} \nu d\nu = \frac{2}{3} \Delta; \quad (V,25)$$

$$\frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})}{\nu} [\nu - \langle v^{(1)} \rangle]^2 d\nu = -\frac{2}{9} \frac{\Delta^2}{9}. \quad (V,26)$$

α) Moment d'ordre 0.

Sur la figure 53-*a*, on voit que l'aire sous la courbe $\frac{k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}}{\nu}$ se compose de deux parties : une partie hachurée négative et une partie non hachurée positive. Numériquement, pour KBr, nous trouvons que l'aire de la boucle « négative » est plus grande

(1) Au paragraphe V, B, 1, *a*, nous avons supposé que le coefficient d'absorption pour la bande F se met sous la forme $k_{H_0}^{\sigma^\pm, \nu} = \sum_i a_i K(\nu - \nu_0^i)$, la fonction K étant la même pour toutes les composantes Zeeman. Il est préférable de supposer [par analogie à l'équation (V, 15)] que c'est $g_\pm^\nu = \frac{k_{H_0}^{\sigma^\pm, \nu}}{\nu}$ qui se met sous la forme $\sum_i a_i H(\nu - \nu_0^i)$. En pratique, les deux hypothèses conduisent à des résultats numériques peu différents car la largeur de la bande F est faible devant sa fréquence moyenne.

(2) Cela implique, en particulier, que la même expression (entre crochets) figure au second membre de l'équation (V, 7) et de l'équation (V, 19).

(3) Ce résultat est en accord avec l'inégalité expérimentale (V, 13) : la courbe $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})$ est plus « ramassée » que la courbe $\frac{dk}{d\nu}$.

(4) Il y a une contradiction apparente entre les équations (V, 10) et (V, 25) : En effet, en intégrant (V, 10) entre 0 et ∞ , on trouve $-\frac{2}{3} \Delta [k^\nu = \infty - k^\nu = 0]$ c'est-à-dire 0 et non pas $\frac{2\Delta}{3}$: l'équation (V, 10) n'est plus valable dans nos hypothèses actuelles où l'on attribue un sens physique à $\frac{k}{\nu}$ (et non plus à k) [voir note ⁽¹⁾ ci dessus]. Dans ces hypothèses, (V, 10) est à remplacer par $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})/\nu = -\frac{2\Delta}{3} \frac{d(k_0^\nu/\nu)}{d\nu} + \dots$ dont l'intégration entre 0 et ∞ redonne bien l'équation (V, 25).

que l'aire de la boucle « positive » de 6 % environ. L'équation (V,24) n'est donc pas parfaitement satisfaite par nos résultats de la figure 51.

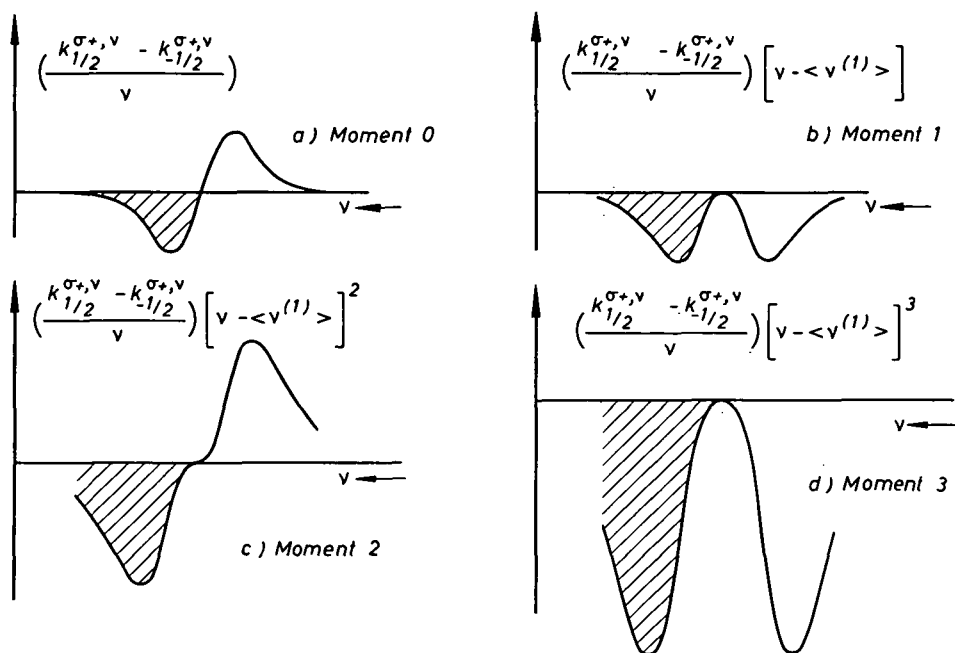


FIG. 53.

La différence semble supérieure aux erreurs expérimentales. Des écarts analogues et de même sens se retrouvent pour le moment zéro de $(k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+})/v$ dans d'autres halogénures alcalins [13]. Nous ne savons pas si ces écarts sont dus à une cause insoupçonnée d'erreur systématique expérimentale ou à des approximations dans la théorie qui conduit aux équations (V,17) et (V,24) : comme le font remarquer HENRY et al. [47], ces équations supposent que d'autres états électroniques excités ne sont pas mélangés à l'état excité Γ_{4u} de la bande F par V_{SO} (ou par le champ magnétique appliqué). Si un tel mélange a lieu, il est possible que les équations (V,17) et (V,24) cessent d'être valables lorsqu'on limite l'intégration à la bande F (sans y inclure les bandes perturbatrices).

β) Premier moment.

Si l'équation (V,24) était satisfaite, on aurait, quelle que soit la constante v_0 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma+,v} - k_{-1/2}^{\sigma+,v})}{v} (v - v_0) dv &= \frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma+,v} - k_{-1/2}^{\sigma+,v})}{v} v dv - \frac{v_0}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma+,v} - k_{-1/2}^{\sigma+,v})}{v} dv \\ &= \frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma+,v} - k_{-1/2}^{\sigma+,v})}{v} v dv, \quad (V,27) \end{aligned}$$

de sorte que l'origine des énergies pour déterminer les variations du premier moment serait indifférente. Mais, comme l'équation (V,24) n'est pas satisfaite, la valeur exacte de l'intégrale (V,25) dépend de l'origine des v . Par analogie, avec les conventions adoptées pour le calcul des deuxième et troisième moments, nous avons pris cette origine au

barycentre $\langle v^{(1)} \rangle$ de la courbe, c'est-à-dire que nous avons remplacé (V,25) par :

$$\frac{1}{\Delta} \int_0^\infty \frac{(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})}{\nu} [\nu - \langle v^{(1)} \rangle] d\nu = 2/3 \Delta. \quad (V,28)$$

Appliquant cette méthode à la courbe de la *figure 51*, nous trouvons

$$\Delta = -186 (\pm 15) \text{ cm}^{-1}$$

en bon accord avec la valeur -188 cm^{-1} obtenue au paragraphe V,B,1, *a* en employant l'équation (V,11) (1). Peut-être cet accord est-il en partie fortuit. Il ne se renouvelle pas, en tout cas, pour les cristaux comme KCl [13] où le rapport $\frac{\Delta_1 \nu}{\Delta_2 \nu}$ est nettement plus petit que pour KBr. Pour de tels cristaux, l'application de la méthode des moments donne des valeurs de Δ franchement plus petites que l'équation (V,11). Nous pensons que, dans ces cas, les valeurs de Δ obtenues par la méthode des moments sont les plus sûres. Toutefois, avant de leur accorder une confiance totale, il faudrait savoir pourquoi la relation (V,24) n'est pas parfaitement satisfaite : faire des expériences plus soignées pour voir si l'effet est bien réel et, si oui, chercher son explication théorique.

MORT et al. [18], en étudiant l'effet Faraday des centres F dans KBr trouvent $\Delta = -155 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est un peu plus faible que la nôtre ($-186 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$) mais le désaccord est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience (2).

γ) *Moments d'ordre 2 et 3.*

Nous avons signalé dans la note (1) ci-dessous que la mesure du deuxième moment de $\frac{k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu}}{\nu}$ est très sujette à caution pour KBr (et pour tous ceux des halogénures alcalins dont le Δ est plus petit que $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$). La *figure 53 c* montre pourquoi il en est ainsi : le deuxième moment est la *somme* de deux aires de *signe opposé* et qui ne *diffèrent que de quelques pour cent* en valeur absolue. Au contraire, le premier moment (*fig. 53 b*) est la somme de deux aires de même signe : sa détermination est donc beaucoup plus précise comme le montrent les valeurs numériques citées dans la note (1) ci-dessous. Le troisième moment (*fig. 53 d*) apparaît, lui aussi, comme la somme de deux aires de même signe, mais à cause du facteur $[\nu - \langle v^{(1)} \rangle]^3$, de petites incertitudes sur les ailes entraîneront des erreurs énormes sur le résultat. A la précision de nos expériences actuelles (3), nous ne pouvons donc attacher aucune valeur à des calculs des deuxième et troisième moments de $(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{-1/2}^{\sigma^+, \nu})/\nu$ pour les centres F dans KBr.

(1) Les ailes des courbes expérimentales sont connues avec une mauvaise précision relative. Dans un calcul de moments, il faut faire une convention sur la façon de traiter ces ailes : on peut les décrire par une forme analytique simple (gaussienne [47]) ou les tronquer à une distance donnée du centre de la courbe. Nous avons choisi le deuxième procédé, prenant arbitrairement pour bornes dans les intégrales (V, 16), (V, 18) et (V, 28) $14\,706$ et $18\,519 \text{ cm}^{-1}$. Si nous remplaçons ces bornes par $14\,706$ et $18\,868 \text{ cm}^{-1}$, la valeur de Δ déduite de la formule (V, 28) est très peu modifiée (-192 cm^{-1} au lieu de -186). Par contre, la valeur de $|\Delta|$ déduite de l'étude du second moment (V, 26) passe de 70 cm^{-1} à 245 . On peut donc avoir confiance dans les valeurs de Δ tirées du 1^{er} moment, mais pas du tout dans celles tirées du second.

(2) Ce désaccord peut être également dû, en partie, à deux approximations que MORT et al. font dans l'interprétation de leurs expériences : 1° ils assimilent la bande F à une gaussienne pour calculer la courbe de dispersion anormale de leur échantillon à partir de son spectre d'absorption optique; 2° ils emploient notre modèle simple du paragraphe V, B, 1, *a* et non le modèle plus correct de HENRY et al. [47].

(3) On peut faire des expériences beaucoup plus soignées que les nôtres qui donneront une précision meilleure sur les ailes des courbes. Mais il subsistera des ambiguïtés à cause des bandes d'absorption voisines, incomplètement résolues de la bande F, par exemple à cause de la bande K.

2 Mesure du temps de relaxation T_1 de l'état fondamental.

Les équations (I,1) et (I,6) permettent d'écrire :

$$\delta\omega_{1/2} = -\frac{1}{e(k_{1/2}^{\sigma^+, \nu} - k_{1/2}^{\sigma^-, \nu})} \times \frac{1}{I} \times \delta I \quad (\text{V,29})$$

(dans la mesure où $\frac{\delta I}{I}$ est assez petit).

Si donc on opère avec une lumière de fréquence ν fixe, les variations d'intensité transmise δI sont proportionnelles aux variations de population du niveau $|1/2\rangle$ et fournissent une mesure de ces variations, quelle qu'en soit la cause. En particulier, on peut aisément mesurer le temps de relaxation de l'état fondamental dans un champ H_0 quelconque. Il suffit de laisser polariser les spins dans un champ H'_0 très différent de H_0 , puis, à l'instant t_0 , de porter brusquement le champ à la valeur H_0 . La population $\omega_{1/2}$ et, par suite, l'intensité lumineuse transmise I varient à partir du temps t_0 comme une exponentielle de constante de temps $T_1(H_0)$. Cette méthode permet d'atteindre des T_1 compris entre 20 s (valeurs les plus faibles observées avec KBr) et 300 s environ. Pour des T_1 plus longs, les dérives du signal optique deviennent très gênantes et il vaut mieux employer des procédés plus élaborés pour déterminer T_1 . Voici l'une de ces méthodes à titre d'exemple (les variantes sont nombreuses) :

— on laisse l'échantillon se polariser dans un champ de 8 810 Oe (arc AB sur la fig. 54). Puis, on envoie une forte puissance hyperfréquence (à 8 680 MHz) et on passe brusquement au champ $H_0 < 3\,100$ Oe. Ce faisant, on inverse la polarisation électronique de l'échantillon par passage adiabatique rapide : c'est-à-dire qu'on se trouve à $+H_0$ Oe avec une polarisation électronique correspondant à l'équilibre de Boltzmann à

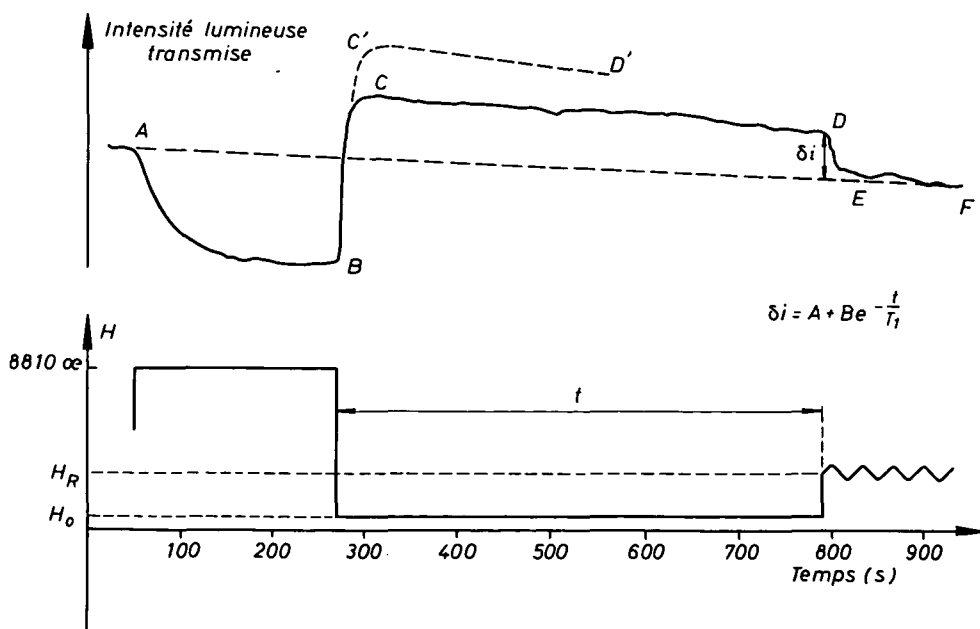


FIG. 54. — Une des méthodes de mesure du T_1 des centres F (applicable en champ H_0 faible).

— 8 810 OE (1). On laisse les spins relaxer dans le champ de H_0 gauss pendant un temps t (arc CD sur la *fig.* 54). Puis on passe au champ $H_R = 3\,100$ OE (l'échantillon étant toujours irradié par l'onde hyperfréquence à 8 680 MHz) et on balaie le champ sur ± 200 OE autour de H_R pour saturer tous les paquets d'onde et amener ainsi l'échantillon à la condition $\varpi_{1/2} = \varpi_{-1/2} = 0,500$ (arc EF de la *fig.* 54). On mesure la variation δI d'intensité lumineuse transmise au moment de la dernière opération. On recommence le cycle que nous venons de décrire pour diverses valeurs de t . On a : $\delta I = A + B e^{-t/T_1}$, T_1 étant le temps de relaxation de l'échantillon dans le champ H_0 . Ce procédé élimine, au premier ordre tout au moins, l'influence néfaste des dérives (2) du signal lumineux qui se produisent pendant le temps t , lequel peut être fort long, une demi-heure par exemple.

La mesure de T_1 a été faite pour trois échantillons de KBr contenant une impureté de Na. Deux d'entre eux, A et B, contenaient $6 \cdot 10^{15}$ centres F/cm³ et le troisième, C, $6,6 \cdot 10^{16}$. Les résultats (pour $T = 1,85$ °K) sont donnés sur la *figure* 55. Pour les deux échantillons dilués et pour H_0 compris entre 2 500 et 8 800 OE, T_1 varie en H^{-x} avec $x = 1,8 \pm 0,2$. Dans l'étroit domaine de températures (1,85 °K — 2,11 °K) où nous avons pu opérer (3), T_1 varie en $1/T$, ce qui suggère un processus de relaxation direct. Pour l'échantillon plus concentré T_1 est plus court et varie peu avec H_0 . Sa variation avec la température est aussi approximativement en T^{-1} ou, peut-être, plus lente.

Nous avons refait quelques-unes de ces mesures avec des échantillons dépourvus de sodium. Les résultats sont qualitativement les mêmes, aussi bien pour les échantillons dilués que pour les échantillons concentrés. Toutefois, à concentration égale, les échantillons dépourvus de sodium donnent des temps de relaxation plus *longs* que les autres. Nous avons porté, à titre d'exemple, sur la *figure* 55, les résultats relatifs à un échantillon D de KBr pur à $1,3 \cdot 10^{16}$ centres/cm³ qui donne des temps de relaxation $\sim 1,5$ fois plus longs que ceux observés avec des échantillons de KBr : (Na) pourtant deux fois plus dilués. La variation de T_1 avec H_0 pour cet échantillon D dans la région

$$2\,500 \text{ OE} < H_0 < 8\,800 \text{ OE}$$

est, elle aussi, sensiblement en $H^{-1,8}$. Il est probable que la différence de temps de relaxation des échantillons A et B d'une part et D d'autre part provient de l'impureté de sodium contenue dans les deux premiers échantillons. Mais ce n'est pas certain car les échantillons A et B ont été colorés à Grenoble par Y. MERLE d'AUBIGNÉ et l'échantillon D à Paris par R. ROMESTAIN. La différence observée peut donc provenir d'une technique de coloration légèrement différente (par exemple : rapidité de la trempe). Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour trancher cette question.

FELDMAN et al. [51] ont étudié en détail le temps de relaxation des centres F dans KCl. Ils ont montré que le processus de relaxation « intrinsèque » (c'est-à-dire celui que l'on observe dans les meilleurs échantillons dilués et ne contenant pas d'impuretés ou de centres M, R, etc.) est dû à la modulation par les vibrations du réseau du

(1) La droite AEF de la *figure* 54 correspond à une polarisation électronique nulle : $\varpi_{1/2} = \varpi_{-1/2} = 0,500$. On constate sur cette figure que les conditions de passage adiabatique rapide ne sont pas pleinement satisfaites : au lieu d'observer la courbe BC'D' (points B et C' équidistants de la droite AEF), on observe la courbe BCD qui correspond à une polarisation électronique nettement plus faible. C'est sans importance pour la mesure présente pourvu que la polarisation électronique au point C reste la même d'une expérience à l'autre.

(2) Une telle dérive est bien visible sur la *figure* 54 : la droite AEF n'est pas horizontale.

(3) Nous sommes limités inférieurement par les possibilités de notre cryostat et de notre système de pompage, supérieurement par le point λ de l'hélium.

couplage hyperfin entre l'électron F et les noyaux des ions voisins. A des températures suffisamment basses pour que le processus Raman soit négligeable, ils observent, comme nous, un processus direct $\frac{1}{T_1} = A^2 H_0^2$ (comme dans nos expériences, cette loi cesse d'être vérifiée dans des champs magnétiques trop faibles où des processus « extrinsèques » deviennent prédominants). Il y a donc un excellent accord qualitatif entre les résultats de FELDMAN et al. sur les centres F dans KCl et les nôtres sur les centres F dans KBr. Quantitativement, nous trouvons pour $H_0 = 3\,000$ OE que $T_1 T = 6 \cdot 10^2$ s.°K pour KBr alors que FELDMAN et al. trouvent $2,3 \cdot 10^4$ s.°K pour KCl. La relaxation des centres F dans KBr est donc environ 38 fois plus rapide que dans KCl.

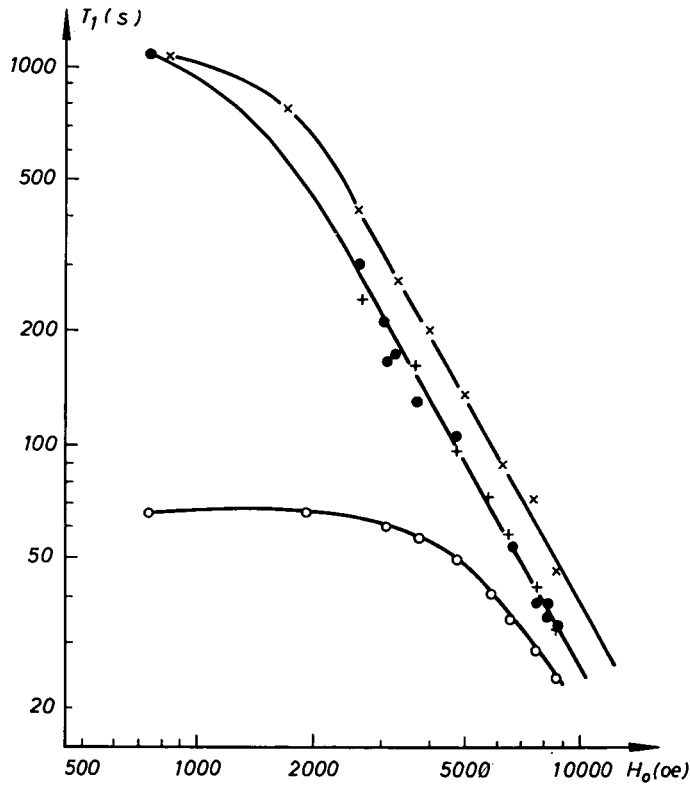


FIG. 55. — Temps de relaxation des centres F dans KBr ($T = 1,85$ °K).

●●●●●● : A } KBr: Na- $0,6 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.
 ++++++ : B }
 ○○○○○○ : C : KBr: Na- $6,6 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.
 ×××××× : D : KBr pur- $1,3 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.

DEIGEN et ZEVIN [52] ont fait un calcul de T_1 pour les centres F dans KCl. Ils trouvent (suivant la valeur adoptée pour la vitesse v du son dans le cristal) $0,5$ à $5 \cdot 10^3$ s.°K à $3\,000$ OE. Ce résultat est nettement plus petit que la valeur expérimentale, ce qui laisse supposer que le calcul de DEIGEN et ZEVIN contient des approximations illégitimes. Toutefois, nous pouvons admettre (conformément à la formule (2-13) de la référence [52]) que $\frac{1}{T_1}$ est proportionnel à A^2/v^2 où A est la constante de couplage hyperfin. Nous tenons

compte des potassiums premiers voisins et des halogènes seconds voisins. Utilisant les valeurs des constantes de couplage hyperfin de la référence [44], nous trouvons

$$\Sigma A^2(\text{KBr})/\Sigma A^2(\text{KCl}) = 7,5.$$

Le rapport des carrés de la vitesse du son dans les deux cristaux est, d'après les valeurs des constantes élastiques données par KITTEL [53], $v^2(\text{KBr})/v^2(\text{KCl}) \sim 0,62$ (la valeur exacte dépend de la direction de propagation et de la polarisation de l'onde sonore).

Nous prévoyons donc que les centres F auront un $T_1 \sim \frac{7,5}{0,62} = 12$ fois plus court dans

KBr que dans KCl. Nous expliquons ainsi une partie, mais non la totalité, du facteur 38 observé expérimentalement.

3 Effet Back Goudsmit.

Si on polarise l'échantillon à 8 800 OE et qu'on ramène brusquement le champ à 1 000 OE, on n'observe aucune variation brutale de l'intensité lumineuse transmise (si ce n'est la faible variation due à l'effet diamagnétique et aux effets parasites). La lumière varie avec une constante de temps de plusieurs minutes (T_1 à 1 000 OE). Si, au contraire, on ramène brutalement le champ à une valeur inférieure à 100 OE, on observe une variation brusque et importante de la lumière transmise. Cette variation est d'autant plus grande que la valeur atteinte par H_0 est plus voisine de zéro. L'effet est réversible, tout au moins partiellement. Nous pensons que ce phénomène est dû à un changement adiabatique de la polarisation électronique par effet *Back-Goudsmit*. Nous allons faire comprendre l'explication proposée en raisonnant sur un modèle simplifié. Puis, nous calculerons la valeur asymptotique (pour $g \beta H_0 \gg A_i$) de l'effet attendu dans le cas réel du centre F dans KBr.

a) CENTRE F EN INTERACTION AVEC UN SEUL SPIN NUCLÉAIRE $I = 1/2$.

Si, au lieu d'être couplé à six noyaux de K (de $I = 3/2$) et à douze noyaux de Br seconds voisins (de $I = 3/2$), le centre F n'interagissait qu'avec un seul noyau de spin $I = 1/2$, le hamiltonien de spin de l'état fondamental s'écrirait :

$$\mathcal{H} = A \vec{I} \cdot \vec{J} + g_s \beta H_0 S_z + g_i \beta H_0 I_z. \quad (\text{V},30)$$

La diagonalisation de (V,30) est un problème classique et la *figure 56* rappelle comment l'énergie des quatre sous-niveaux varie avec H_0 . Les fonctions d'onde des deux sous-niveaux $|m_j = 1/2, m_i = 1/2\rangle$ et $| -1/2, -1/2\rangle$ ne varient pas avec le champ magnétique. Pour les deux autres sous-niveaux, les fonctions propres sont $| -1/2, 1/2\rangle$ et $| 1/2, -1/2\rangle$ en champ élevé, mais elles varient progressivement dans la zone de découplage pour prendre les valeurs :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [| -1/2, 1/2\rangle - | 1/2, -1/2\rangle] \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [| -1/2, 1/2\rangle + | 1/2, -1/2\rangle]$$

en champ nul. Soient $a_{p\nu}$ et $b_{p\nu}$ les amplitudes de probabilités d'absorption lumineuse (fréquence ν , polarisation p) des sous-niveaux $| 1/2, m_i\rangle$ et $| -1/2, m_i\rangle$ respectivement.

Ces amplitudes sont indépendantes de m_i . En champ H_0 élevé, l'absorption optique sera de :

$$\begin{aligned} k^{p\nu} &= \varpi_{1/2, 1/2} a_{p\nu}^2 + \varpi_{1/2, -1/2} a_{p\nu}^2 + \varpi_{-1/2, 1/2} b_{p\nu}^2 + \varpi_{-1/2, -1/2} b_{p\nu}^2 \\ &= (\varpi_{1/2, 1/2} + \varpi_{1/2, -1/2}) a_{p\nu}^2 + (\varpi_{-1/2, 1/2} + \varpi_{-1/2, -1/2}) b_{p\nu}^2. \end{aligned} \quad (V,31)$$

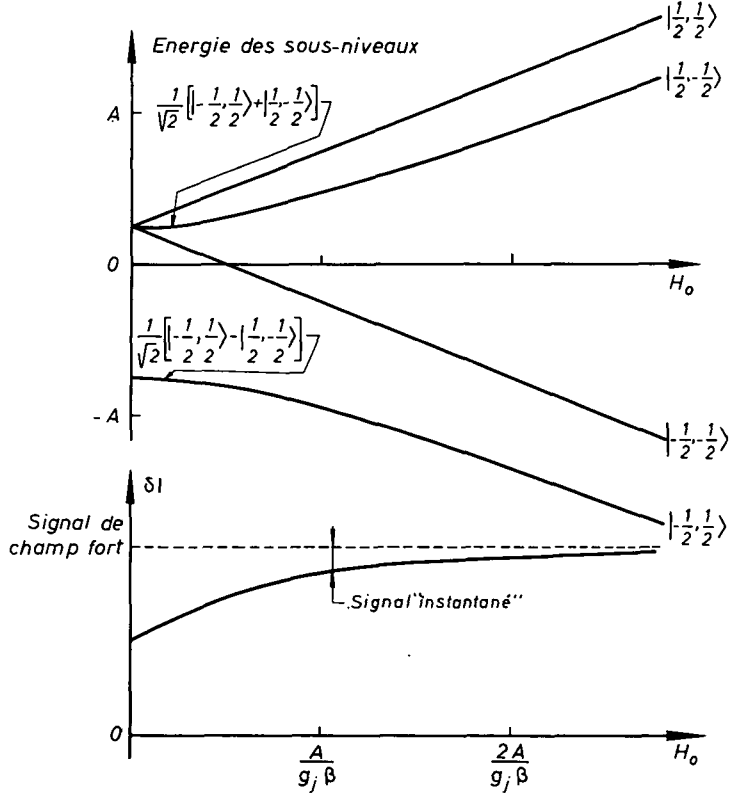


FIG. 56. — Modèle simple du centre F couplé à un seul spin nucléaire
 $I = 1/2$: signal « instantané » lorsqu'on abaisse le champ H_0 jusqu'à des valeurs de l'ordre de $A/g_j\beta$.

Il est donc bien permis d'assimiler le problème à un problème à deux niveaux comme nous l'avons fait dans tout ce qui précède, c'est-à-dire de négliger l'effet du spin nucléaire. Au contraire, dans la zone de découplage, les fonctions d'onde de deux des niveaux se modifient progressivement, ce qui fait varier le coefficient d'absorption. A la limite, en champ H_0 très faible :

$$\begin{aligned} k^{p\nu} &= \varpi_{1/2, 1/2} a_{p\nu}^2 + \varpi_{1/2, -1/2} \left(\frac{a_{p\nu}^2 + b_{p\nu}^2}{2} \right) + \varpi_{-1/2, 1/2} \left(\frac{a_{p\nu}^2 + b_{p\nu}^2}{2} \right) + \varpi_{-1/2, -1/2} b_{p\nu}^2 \\ &= (\varpi_{1/2, 1/2} + \varpi_{1/2, -1/2}) a_{p\nu}^2 + (\varpi_{-1/2, 1/2} + \varpi_{-1/2, -1/2}) b_{p\nu}^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} (a_{p\nu}^2 - b_{p\nu}^2) (\varpi_{-1/2, 1/2} - \varpi_{1/2, -1/2}). \end{aligned} \quad (V,32)$$

Si nous supposons la variation du champ magnétique adiabatique et, en même temps, suffisamment rapide devant T_1 pour que la relaxation thermique n'ait pas le

temps d'agir, les populations ϖ_i ne varient pas ⁽¹⁾ quand on passe du champ fort $H_0^{(1)}$ au champ faible $H_0^{(2)}$ et le coefficient d'absorption varie de la quantité δk :

$$\delta k = \frac{1}{2} (a_{p'}^2 - b_{p'}^2) (\varpi_{-1/2, 1/2} - \varpi_{1/2, -1/2}). \quad (V,33)$$

La *figure 56* montre comment varie, dans la zone de découplage, le signal « instantané » causé par une variation de H_0 « adiabatique rapide » telle que celles que nous envisageons actuellement.

b) CENTRE F COUPLÉ A 6 K^+ PREMIERS VOISINS ET 12 Br^- SECONDS VOISINS.

Le problème semble à peu près inextricable dans la zone de découplage. Mais nous pouvons facilement chercher la valeur asymptotique du signal pour $H_0 \gg \frac{A}{g_s \beta}$ par la méthode des perturbations. Nous ne tiendrons compte, pour alléger l'écriture, que des 12 Br^- seconds voisins que nous supposons être tous des Br^{81} ($I = 3/2$). Il sera facile, par la suite, de tenir compte de l'existence des Br^{79} et, également, de l'influence des 6 K premiers voisins. Les fonctions d'onde de champ élevé que nous prenons comme fonctions de base peuvent être désignées schématiquement par :

$$|S_z = 1/2; I_z = \underbrace{(3/2, 3/2 \dots)}_{n_1}; \underbrace{1/2, 1/2 \dots}_{n_2}; \underbrace{-1/2, -1/2 \dots}_{n_3}; \underbrace{-3/2, -3/2 \dots}_{n_4}\rangle \quad (V,34)$$

ou :

$$|S_z = -1/2; I_z = \underbrace{(3/2, 3/2 \dots)}_{n_1}; \underbrace{1/2, 1/2, \dots}_{n_2}; \underbrace{-1/2, -1/2 \dots}_{n_3}; \underbrace{-3/2, -3/2 \dots}_{n_4}\rangle \quad (V,35)$$

Avec $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 12$. Pour un choix donné de n_1, n_2, n_3 et n_4 , on a $\frac{12!}{n_1! n_2! n_3! n_4!}$ fonctions d'onde de la forme (V,34) et, en tenant compte des divers choix possibles pour n_1, n_2, n_3 et n_4 , 4^{12} fonctions d'onde (V,34) au total. Nous considérons $g_s \beta_s H_0 S_z + \sum_i A I_i S_z$ comme le hamiltonien principal et $\sum_i \frac{A}{2} (I_i^+ S_- + I_i^- S_+)$ comme le hamiltonien perturbateur (nous négligeons les termes en $g_I \beta_I H_0 I_z^2$ ainsi que les termes de couplage des spins nucléaires entre eux). Au premier ordre des perturbations, un des sous-niveaux de fonction d'onde (V,34) est mélangé à :

— n_2 sous-niveaux du type (V,35) ($m_s = -1/2$) avec n_1 augmenté d'une unité et n_2 diminué d'une unité : élément de matrice $= \frac{A\sqrt{3}}{2}$;

(1) L'effet observé expérimentalement n'est pas totalement réversible, sans doute parce que la durée totale d'une expérience (de l'ordre de la minute) n'est pas très courte par rapport au temps de relaxation $T_1(H_0^{(2)})$: T_1 est, en effet, très long pour un champ de quelques centaines de gauss, mais il passe par un maximum et décroît pour des champs plus faibles.

— n_3 sous-niveaux du type (V,35) avec n_2 augmenté d'une unité et n_3 diminué d'une unité : élément de matrice = A;

— n_4 sous-niveaux du type (V,35) avec n_3 augmenté d'une unité et n_4 diminué d'une unité : élément de matrice = $\frac{A\sqrt{3}}{2}$.

Nous négligeons dans les dénominateurs d'énergie de la formule de perturbations les termes en A_i devant les termes en $g_s \beta H_0$. Un niveau tel que (V,34) prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} N|m_s = 1/2; \dots\rangle + n_2 \text{ termes en } \frac{A\sqrt{3}}{2 g_s \beta H_0} |m_s = -1/2; \dots\rangle \\ + n_3 \text{ termes en } \frac{A}{g_s \beta H_0} |m_s = -1/2; \dots\rangle \\ + n_4 \text{ termes en } \frac{A\sqrt{3}}{2 g_s \beta H_0} |m_s = -1/2; \dots\rangle \quad (\text{V,36}) \end{aligned}$$

N est un coefficient de normalisation. On n'a écrit, dans les différentes fonctions d'onde de base, que le nombre quantique électronique, représentant par des pointillés tous les nombres quantiques nucléaires. En ce qui concerne l'absorption optique, ces nombres quantiques nucléaires n'interviennent que pour donner des règles de sélection $\Delta m_i = 0$ qui suppriment tout terme d'interférence dans le calcul des probabilités d'absorption. Comme précédemment, nous appelons $a_{p\nu}$ l'amplitude de probabilité d'absorption de $|m_s = 1/2\rangle$ et $b_{p\nu}$ celle de $|m_s = -1/2\rangle$. L'absorption optique du niveau de fonction d'onde (V,36) est donc :

$$k_i^{p\nu} = \left\{ 1 - \frac{A^2}{g_s^2 \beta^2 H_0^2} \left[\frac{3}{4} (n_2 + n_4) + n_3 \right] \right\} a_{p\nu}^2 + \frac{A^2}{g_s^2 \beta^2 H_0^2} \left[\frac{3}{4} (n_2 + n_4) + n_3 \right] b_{p\nu}^2. \quad (\text{V,37})$$

Il nous reste à moyenner l'expression (V,37) sur les 4^{12} sous-niveaux de $m_s = 1/2$. Comme $\frac{A}{kT} \ll 1$, les populations de chacun de ces sous-niveaux peuvent être considérées comme égales et la moyenne s'obtient simplement en remplaçant n_2 , n_3 et n_4 par $\frac{12}{4} = 3$. L'absorption de l'ensemble des niveaux $m_s = 1/2$ est donc, au premier ordre des perturbations :

$$k_{1/2}^{p\nu} = a_{p\nu}^2 + \frac{15 A^2}{2 g_s^2 \beta^2 H_0^2} (b_{p\nu}^2 - a_{p\nu}^2). \quad (\text{V,38})$$

De même, l'absorption de l'ensemble des niveaux $m_s = -1/2$ est :

$$k_{-1/2}^{p\nu} = b_{p\nu}^2 + \frac{15 A^2}{2 g_s^2 \beta^2 H_0^2} (a_{p\nu}^2 - b_{p\nu}^2), \quad (\text{V,39})$$

d'où :

$$k_{1/2}^{p\nu} - k_{-1/2}^{p\nu} = (a_{p\nu}^2 - b_{p\nu}^2) \left(1 - \frac{15 A^2}{g_s^2 \beta^2 H_0^2} \right). \quad (\text{V,40})$$

Pour tenir compte de l'existence de deux isotopes du brome Br^{81} et Br^{79} (de spin $I = 3/2$) d'abondances relatives 49,43 % et 50,57 % et de l'influence des six potassiums

premiers voisins (93,1 % de K^{39} et 6,9 % de K^{41} de même spin $I = 3/2$), nous modifions ainsi l'expression (V,40) :

$$k_{1/2}^{p\nu} - k_{-1/2}^{p\nu} = (a_{p\nu}^2 - b_p^2) \left[1 - \frac{15}{g_S^2 \beta^2 H_0^2} (0,494\,3\,A_{81}^2 + 0,505\,7\,A_{79}^2) - \frac{15}{2\,g_S^2 \beta^2 H_0^2} (0,931\,A_{K39}^2 + 0,069\,A_{K41}^2) \right]. \quad (V,41)$$

En utilisant les résultats ENDOR de HOLTON et BLUM [44], nous trouvons numériquement :

$$(k_{1/2}^{p\nu} - k_{-1/2}^{p\nu})_{H_0} = (k_{1/2}^{p\nu} - k_{-1/2}^{p\nu})_{(H \gg \infty)} \times \left[1 - \left(\frac{H_1}{H_0} \right)^2 + \dots \right], \quad (V,42)$$

$$H_1 = 59 \text{ OE.}$$

D'après la façon dont nous avons conduit le calcul, l'expression (V,42) n'est valable que pour $H_0 \gg H_1$. C'est ce que l'expérience confirme : on polarise l'échantillon à 8 810 OE, puis on amène adiabatiquement le champ à une valeur faible H_0 et on regarde quelle est la variation relative du signal (déduction faite des effets diamagnétique et parasite). Tant que H_0 est supérieur ou égal à 200 OE, la variation relative observée est bien en $-\left(\frac{59}{H_0}\right)^2$ aux erreurs d'expérience près. Mais lorsque H_0 devient inférieur à 200 OE, on ne peut plus considérer $H_1 \ll H_0$ et, effectivement, la diminution relative de signal observée est plus petite que $\left(\frac{59}{H_0}\right)^2$.

4 Pompage optique.

Le pompage optique est une technique par laquelle on modifie les populations ω_i des sous-niveaux fondamentaux en irradiant l'échantillon par une lumière de polarisation et de longueur d'onde convenablement choisies [54], [55], [56]. Cette technique est très utile pour l'étude des atomes « libres » (jets atomiques ou vapeurs) et on s'est préoccupé [55], [57] de son extension possible aux centres paramagnétiques dans les solides. Généralement les conditions expérimentales n'y sont pas favorables pour réaliser un pompage optique efficace : les temps de relaxation thermique T_1 sont trop courts, les forces d'oscillateur des transitions optiques sont trop faibles, les sources lumineuses disponibles trop peu intenses. BROSSEL [55] a fait remarquer qu'une partie de ce handicap pouvait être comblé si, au lieu d'utiliser pour le pompage, des raies fines (comme dans le cas des spectres atomiques), on employait des raies larges. Dans les spectres d'ions de transition inclus comme impuretés dans des cristaux, les raies fines ont des forces d'oscillateur environ mille fois plus faibles que les bandes larges et, de plus, l'intensité lumineuse pompante intégrée disponible sur une bande large est bien plus grande que celle disponible sur une raie fine (à moins qu'on ne puisse utiliser une coïncidence accidentelle entre la raie d'absorption du solide à pomper et une raie d'émission très intense d'un spectre de décharge gazeuse). Le seul problème est de savoir si le pompage sera efficace, c'est-à-dire si les différents sous-niveaux du fondamental seront vidés à des vitesses différentes par l'absorption de photons (convenablement polarisés) dans une

bande d'absorption large. En d'autres termes, de savoir si les $k_i^{p\gamma}$ pour divers i sont différents les uns des autres (1). Nous avons montré ci-dessus qu'il en est bien ainsi, tant pour le rubis (§ III,B,2) que pour les centres F (§ V,B,1) à condition de ne pas utiliser pour le pompage la totalité de la bande mais seulement une fraction de celle-ci, fraction qui peut d'ailleurs être notable (presque la moitié).

Les centres F sont un cas particulièrement favorable pour l'étude du pompage optique dans les solides. La force d'oscillateur de la bande d'absorption est voisine de l'unité et, de plus, à très basse température, les temps de relaxation T_1 sont particulièrement longs (§ V,B,2). LAMBE et BAKER [58] puis Mac AVOY et al. [59] ont mis à profit ces deux propriétés pour réaliser un pompage optique des centres F de KCl en lumière non polarisée. Ils éclairaient leur échantillon en lumière F non polarisée à 2,1 °K. Pour raison de symétrie, les deux sous-niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ se trouvaient ainsi dépeuplés avec des vitesses proportionnelles à leurs populations respectives. Il se trouve, comme nous le verrons ci-dessous, que le retour des centres F à l'état fondamental se fait (du moins en bonne première approximation) avec les mêmes probabilités vers chacun des deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental. La lumière se conduit donc comme une *cause de relaxation* supplémentaire qui tend à égaliser $\varpi_{1/2}$ et $\varpi_{-1/2}$. Sous l'effet combiné de la lumière et de la relaxation thermique, les populations prennent une valeur stationnaire intermédiaire entre 0,500 et l'équilibre de Boltzmann. Cette expérience a reçu le nom de « chauffage de spin ». Elle réussit à accroître la température de spin de l'échantillon (on détecte cet effet par résonance paramagnétique) mais elle ne peut ni la rendre négative (réaliser une inversion de populations) ni la faire décroître (créer une différence de populations plus grande que celle causée par le facteur de Boltzmann).

Ayant montré (§ V,B,1) que dans KBr $k_{1/2}^{\sigma^+, \gamma}$ est plus grand que $k_{-1/2}^{\sigma^+, \gamma}$ pour les fréquences inférieures à 16 700 cm⁻¹ et plus petit pour les fréquences supérieures, il était naturel de reprendre l'expérience de LAMBE et BAKER [58] avec une lumière pompante *circulairement polarisée*, dans une bande de fréquences soit entièrement inférieures, soit entièrement supérieures à 16 700 cm⁻¹. Nous avons réalisé cette expérience et observé, suivant le sens de la polarisation de la lumière pompante, les effets de « réchauffement » ou de « refroidissement » de spin escomptés. Nous donnons ci-dessous un calcul phénoménologique simple du cycle de pompage optique et nous décrivons ensuite des expériences qui vérifient les prédictions de cette théorie.

a) CALCUL DU CYCLE DE POMPAGE OPTIQUE.

La durée de vie de l'état excité des centres F dans KBr ($1,1 \cdot 10^{-6}$ s) [60] est très brève devant les autres temps en jeu dans le problème. Nous pouvons donc négliger la population de l'état excité et conserver la relation $\varpi_{1/2} + \varpi_{-1/2} = 1$. Dans ces conditions, la population du niveau $|1/2\rangle$ obéit à l'équation différentielle :

$$\frac{d\varpi_{1/2}}{dt} = -\alpha k_{1/2}^p \varpi_{1/2} + \frac{1}{2} \alpha (k_{1/2}^p \varpi_{1/2} + k_{-1/2}^p \varpi_{-1/2}) + \frac{1}{T_1} (\pi_{1/2} - \varpi_{1/2}). \quad (V,43)$$

(1) Le travail relaté dans le présent mémoire a été initialement entrepris pour répondre à la question posée par BROUSSEL au Premier Congrès de Quantum Electronics [55], c'est-à-dire pour étudier la possibilité de réaliser un pompage optique efficace en utilisant une bande d'absorption large.

Le premier terme du second membre rend compte de l'absorption lumineuse, le deuxième du retour des centres à l'état fondamental après le cycle de pompage, le troisième de la relaxation thermique. Le cycle de pompage optique est relativement compliqué : après excitation, les centres subissent une modification de la position des ions voisins, suivie de fluorescence, suivie d'un nouveau réarrangement des ions voisins. Il est douteux qu'après cette suite d'événements le centre se « rappelle » encore de la façon dont il a été excité et c'est pourquoi nous postulons que le retour se fait avec des probabilités égales vers chacun des deux sous-niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ (pompage de « type Dehmelt » [55]). D'où la forme du deuxième terme de l'équation (V,43). Les k_i^p de l'équation (V,43) sont les coefficients d'absorption individuels convenablement moyennés sur la bande de fréquence utilisée pour le pompage. $\pi_{1/2}$ est la population relative du niveau $|1/2\rangle$ à l'équilibre de Boltzmann :

$$\pi_{1/2} \neq 1/2 - \frac{g \beta H_0}{4 kT}. \quad (V,44)$$

Le coefficient α est de la forme $[T_p(k_{1/2}^p + k_{-1/2}^p)]^{-1}$ où T_p est un « temps entre absorption de photons » inversement proportionnel à l'intensité lumineuse incidente I_0 . Si nous posons :

$$p_{1/2} = k_{-1/2}^p (k_{1/2}^p + k_{-1/2}^p)^{-1}, \quad (V,45)$$

l'équation (V,43) peut s'écrire :

$$\frac{d\varpi_{1/2}}{dt} = \frac{1}{2 T_p} (p_{1/2} - \varpi_{1/2}) + \frac{1}{T_1} (\pi_{1/2} - \varpi_{1/2}). \quad (V,46)$$

Donc, la population relative du niveau $|1/2\rangle$ tend vers la limite :

$$\varpi_{1/2} \rightarrow \frac{T_1 p_{1/2} + 2 T_p \pi_{1/2}}{T_1 + 2 T_p} \quad (V,47)$$

avec la constante de temps τ telle que :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{2 T_p}. \quad (V,48)$$

On réalisera une température négative lorsque $\varpi_{1/2} > 0,5$ donc, d'après l'égalité (V,47), lorsque :

$$T_1 \left(\frac{k_{-1/2}^p - k_{1/2}^p}{k_{-1/2}^p + k_{1/2}^p} \right) > T_p \frac{g \beta H_0}{kT}. \quad (V,49)$$

Pour que l'on puisse réaliser une température négative, il faut, évidemment, comme condition préalable que $k_{-1/2}^p$ soit plus grand que $k_{1/2}^p$ ce qui, d'après la figure 52, est réalisé pour $\nu > 16\,700 \text{ cm}^{-1}$ si on pompe en σ^+ et pour $\nu < 16\,700 \text{ cm}^{-1}$ si on pompe en σ^- . Cette première condition étant remplie, T_p doit être d'autant plus petit (c'est-à-dire l'intensité pompante I_0 doit être d'autant plus grande) que T_1 est plus court et que H_0 est plus grand. Or, nous avons vu (§ V,B,2) que, pour un échantillon dilué T_1 varie sensiblement en $H_0^{-1,8}$ dans la région $2\,500 < H_0 < 8\,800 \text{ G}$. Dans ce domaine, l'intensité lumineuse nécessaire pour créer un pompage optique efficace variera donc en en $H_0^{2,8}$.

b) ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU POMPAGE OPTIQUE.

On augmente l'intensité lumineuse d'un facteur 300 environ par rapport à celles utilisées aux paragraphes V,B,1,2 et 3. Pour cela, on ouvre les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur (largeur spectrale admise $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) et on remplace la lampe excitatrice par une lampe Mazda d'éclairage de galvanomètre 8 V 6 A que l'on survolte jusqu'à 12 V. Les dimensions du filament de cette lampe sont en bon accord avec les largeurs de fentes employées et avec le diamètre (4 mm) du trou percé dans la cavité hyperfréquence de sorte que la lumière émise est utilisée au mieux. La puissance lumineuse reçue par la surface illuminée de l'échantillon ($0,12 \text{ cm}^2$) est de quelques microwatts. La lumière est polarisée circulairement et sa fréquence moyenne est de $17\,450 \text{ cm}^{-1}$. L'échantillon est un cristal de KBr : (Na) de concentration $6 \cdot 10^{15}$ centres F/cm³ et d'épaisseur 0,475 cm.

La *figure 57* reproduit l'enregistrement d'une expérience de pompage optique : l'intensité I_0 utilisée est suffisante pour créer un pompage efficace dans un champ faible (760 OE) mais, dans un champ élevé (8 810 OE), les effets du pompage optique quoique décelables, sont plus faibles que ceux de la relaxation thermique. Le polariseur circulaire utilisé est de sens tel que la lumière est σ^+ pour un champ H_0 négatif et σ^- pour un champ H_0 positif. Au début de l'enregistrement, on a mesuré $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{vc}$ quand on passe de + 8 810 à — 8 810 OE. Le signal relatif observé est moins grand qu'avec une intensité lumineuse faible, ce qui prouve que le pompage optique est partiellement efficace, même dans ces champs élevés. Une autre preuve est la dissymétrie du signal de variation de champ : la valeur absolue de $\frac{\delta I}{I}$ est plus grande pour + 8 810 OE que pour — 8 810 OE. Car, en σ^- (+ 8 810 OE) relaxation thermique et pompage optique tendent à créer une différence de populations ($\bar{\omega}_{1/2} - \bar{\omega}_{-1/2}$) de même sens tandis qu'en σ^+ (— 8 810 OE) relaxation thermique et pompage optique travaillent en sens inverse.

Au temps t_1 , le champ est ramené brutalement à la valeur $H_0 = -760$ OE. Après un faible « signal instantané » (dû à l'effet diamagnétique et aux effets parasites), $\frac{\delta I}{I}$ tend exponentiellement vers la valeur + 0,004 avec la constante de temps $\tau = 147$ s. La courbe observée est une exponentielle de pompage optique et la constante de temps est égale, d'après (V,48) à $\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{2 T_p}\right)^{-1}$. T_1 est supérieur à 1 000 s dans un champ de 760 OE : on a tracé en pointillés sur la *figure 57* ce qu'aurait été la variation relative de lumière à partir du temps t_1 s'il n'y avait pas eu de pompage optique, c'est-à-dire si l'intensité lumineuse employée avait été très faible. La différence entre la courbe en pointillés et la courbe expérimentale suffit à montrer qu'il y a eu du pompage optique.

A partir du temps t_2 , la température de spin de l'échantillon est devenue *négative* : $\frac{\delta I}{I}$ est *négatif* alors qu'il serait *positif* si les populations des deux sous-niveaux avaient leurs valeurs boltzmanniennes (cas d'une intensité lumineuse faible : asymptote de la courbe en pointillés de la *fig. 57*). Toutefois, des dérives pourraient nous induire en erreur sur la position de l'axe des abscisses $\frac{\delta I}{I} = 0$ et il est préférable d'avoir une preuve plus

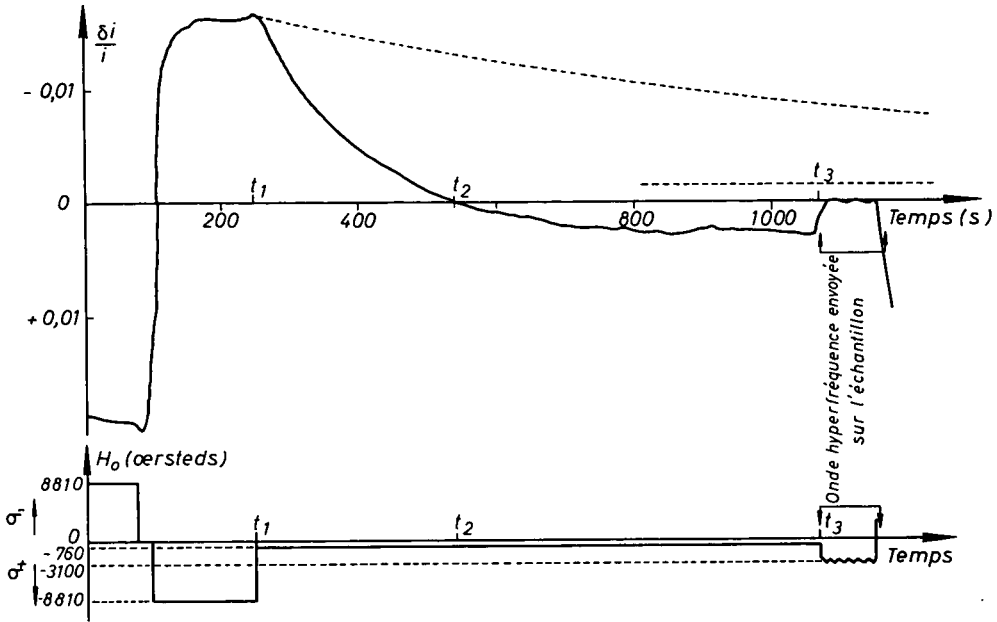


FIG. 57. — Pompage optique des centres F.
 $T = 1,85^\circ \text{K}$; $\nu = 17\,450 \text{ cm}^{-1}$; Concentration : $6 \cdot 10^{15} \text{ centres/cm}^3$.
 Épaisseur de l'échantillon : $0,475 \text{ cm}$.

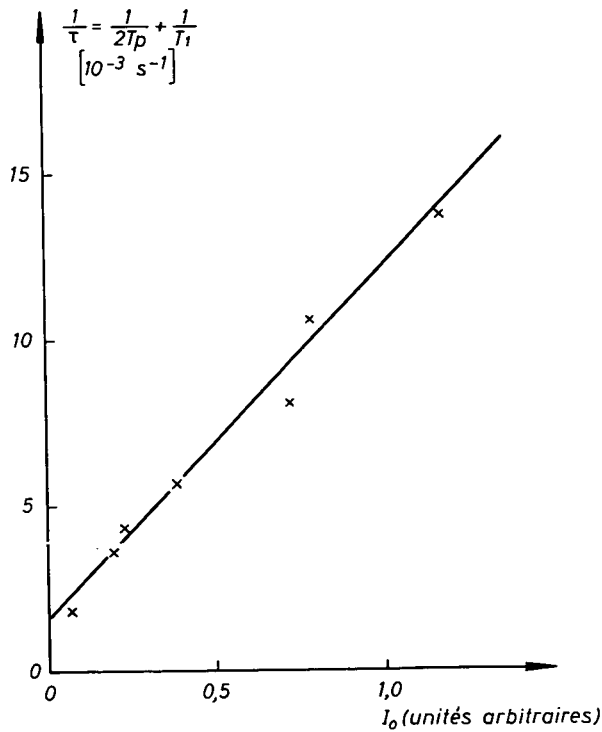


FIG. 58.
 $T = 1,85^\circ \text{K}$; Concentration : $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$; Lumière : σ^+ ; $\nu = 17\,450 \text{ cm}^{-1}$.

sûre de l'obtention de températures de spin négatives. C'est pourquoi, au temps t_3 , nous envoyons des micro-ondes à 8 860 MHz sur l'échantillon et nous portons le champ magnétique de $H'_0 = -760$ OE à $H_R = -3\,100$ OE, tout en balayant sur ± 200 OE de part et d'autre comme il a été expliqué précédemment (§ V,B,1). Ce faisant, nous égalisons les populations ($\varpi_{1/2} = \varpi_{-1/2} = 1/2$) car la puissance hyperfréquence employée est amplement suffisante pour vaincre à la fois les effets de la relaxation thermique et du pompage optique. Le sens de la variation du signal au point t_3 nous prouve, sans contestation possible, que la température de spin était bien négative entre les temps t_2 et t_3 . De plus, l'amplitude de la variation de $\frac{\delta I}{I}$ au temps t_3 nous permet d'évaluer le degré d'inversion de populations réalisé par pompage optique. Nous trouvons $\frac{\varpi_{1/2}}{\varpi_{-1/2}} = 1,08$ à comparer avec la valeur de 0,95 correspondant à l'équilibre thermique à 1,85 °K dans le même champ de 760 OE. La valeur observée 1,08 est, toutefois, notablement inférieure à la valeur calculée *a priori* d'après l'équation (V,47) soit 1,17. Nous ne connaissons pas la raison de la différence.

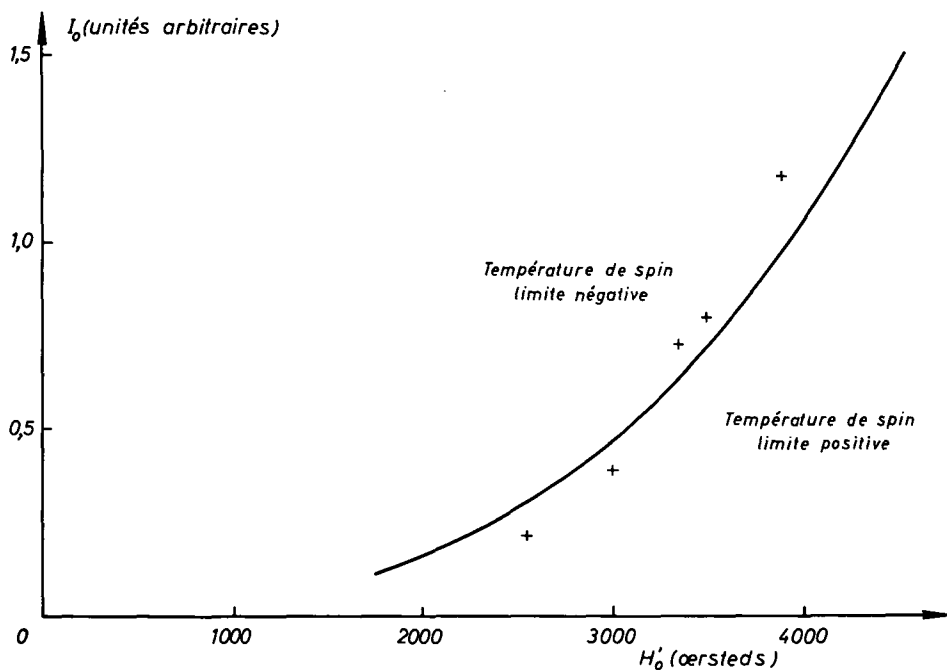


FIG. 59. — Efficacité du pompage optique en fonction de H_0 .
 $T = 1,85$ °K; $6 \cdot 10^{15}$ centres/cm³; Lumière σ^+ ; $\nu = 17\,450$ cm⁻¹.
 — : Calcul.
 + + + + : Expérience.

On a étudié la constante de temps τ en fonction de l'intensité lumineuse I_0 reçue par l'échantillon à champ magnétique fixe ($H'_0 = 760$ OE). La figure 58 montre que $1/\tau$ est fonction linéaire de I_0 en accord avec l'équation (V,48). La pente de la droite obtenue permet de calculer T_p en fonction de I_0 .

Nous avons ensuite étudié l'efficacité du pompage optique en fonction du champ magnétique. Pour une valeur donnée de l'intensité lumineuse I_0 , on répète l'expérience de la *figure 57* en donnant successivement diverses valeurs au champ H'_0 et on porte en fonction de H'_0 la variation de signal $\frac{\delta I}{I}$ observée au temps t_3 . Par interpolation, on détermine pour quelle valeur de H'_0 , la variation $\frac{\delta I}{I}$ est nulle, ce qui veut dire que le pompage optique (avec l'intensité lumineuse I_0) amène l'égalité de populations entre $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ en régime stationnaire. On recommence cet ensemble de mesures pour diverses valeurs de I_0 . Les résultats sont représentés par des croix sur la *figure 59*. La courbe en trait plein a été calculée grâce à l'équation (V,49) dans laquelle les différents paramètres nous sont connus par des expériences précédemment décrites :

- T_1 a été déterminé en fonction du champ (*fig. 55*);
- $k_{1/2}^{\sigma+,\nu}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+,\nu}$ sont connus (§ V,B,1) et on peut déterminer leurs valeurs moyennes sur la bande spectrale utilisée (soit $k_{1/2}^{\sigma+}$ et $k_{-1/2}^{\sigma+}$);
- T_p est connu en fonction de l'intensité lumineuse I_0 (*fig. 58*).

La courbe en traits pleins de la *figure 59* partage le plan H'_0, I_0 en deux régions. Dans la région inférieure, la température de spin, en régime stationnaire est positive. Dans la région supérieure, elle est négative. L'accord entre la courbe théorique et les résultats expérimentaux est assez bon, ce qui justifie notre hypothèse de départ : « la retombée sur les sous-niveaux $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ à la fin du cycle de pompage optique se fait avec des probabilités égales ». Toutefois, pour savoir si cette hypothèse est rigoureusement vraie, ou seulement approchée, il faudrait des expériences plus précises et s'étendant à des champs plus élevés, donc utilisant des intensités lumineuses plus grandes.

C. — ÉTUDE DU FACTEUR DE LANDÉ DE L'ÉTAT EXCITÉ DES CENTRES F DANS KBr ET KCl

Nous avons mesuré g_{orb} [défini par l'équation (V,3)] en étudiant le dichroïsme circulaire magnétique à des températures suffisamment élevées (110 °K, 295 °K) pour que l'effet diamagnétique soit prépondérant par rapport à l'effet paramagnétique dans la formule (V,7) (§ 1 ci-dessous). Nous chercherons un contrôle du résultat en opérant à 1,85 °K et en utilisant le caractère « instantané » de l'effet diamagnétique (§ 2 ci-dessous). Cette double étude se heurte à la même difficulté que la détermination exacte de la structure spin-orbite Δ du niveau excité (§ V,B,1). Comme celles de l'effet paramagnétique, les courbes de dichroïsme circulaire diamagnétique n'ont pas la même forme que la courbe $\frac{dk}{d\nu}$ (1). Une analyse des faits expérimentaux par une formule analogue à la formule (V,11) est ambiguë (§§ 1 et 2 ci-dessous). La théorie de HENRY et al. [47] amène une solution à cette difficulté, mais à condition de pouvoir mesurer le premier moment de la courbe expérimentale de dichroïsme circulaire diamagnétique. Cette mesure est extrêmement aléatoire avec notre appareillage actuel et, jusqu'ici, une seule de

(1) Il est bien entendu que, pour chaque expérience, dichroïsme circulaire et absorption optique de l'échantillon sont mesurés à la même température.

nos expériences « diamagnétiques » a été suffisamment précise pour qu'on ait pu lui appliquer la méthode des moments (§ 3 ci-dessous).

1 Expériences d'effet diamagnétique à 295 °K et 110 °K.

Les expériences sont rendues pénibles et imprécises par la petitesse du signal ($\frac{\delta I}{I} \leq 0,5 \%$), malgré l'emploi d'échantillons concentrés ($kl \sim 5$ au maximum de la bande F) (1). De plus, à ces températures relativement élevées, *les échantillons se décolorent* sous l'effet de la lumière et des précautions doivent être prises pour que cela ne fausse pas la mesure.

A 110 °K, les centres F se convertissent partiellement en centres F' [11]. Cet effet est réversible, c'est-à-dire que les centres F' se transforment thermiquement en centres F pendant la nuit, alors que la température de l'échantillon remonte jusqu'à 175 °K (cf. § II,B). Le même échantillon peut donc servir indéfiniment et il suffit de limiter l'intensité lumineuse employée de sorte que la décoloration n'excède pas $\sim 15 \%$ en une après-midi de mesures : le spectre d'absorption est pris au début de l'expérience. On mesure ensuite les $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{vc}}^{\sigma+}$ pour des valeurs croissantes de λ puis, symétriquement, pour des valeurs décroissantes et, finalement, on mesure à nouveau le spectre d'absorption. La moyenne des deux séries de mesures pour $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{vc}}^{\sigma+}$ est comparée à la moyenne des deux spectres d'absorption et l'on rend ainsi les erreurs dues à la décoloration de l'échantillon inférieures aux autres causes d'incertitudes (principalement, la dispersion des points expérimentaux à cause de la valeur médiocre du rapport signal/bruit).

A 295 °K, le problème est plus grave car les centres F, sous l'effet de la lumière se transforment en centres M (et R...) de façon *irréversible*. De plus, le centre M a une bande d'absorption notable à l'emplacement de la bande F [11] et nous risquons de commettre une erreur systématique en surestimant l'absorption optique due aux centres F : il faut donc limiter l'intensité admise sur l'échantillon plus sévèrement qu'à 110 °K, adopter le même procédé de mesures croisées pour éliminer les erreurs dues à la décoloration de l'échantillon et, en plus, contrôler fréquemment la concentration en centres M (par des mesures d'absorption sur la bande M dans le proche infrarouge). Nous avons éliminé tout échantillon dont le k_M (coefficient d'absorption au sommet de la bande M) est devenu supérieur à $0,06 k_F$ (k_F = coefficient d'absorption au sommet de la bande F). De plus, nous avons tenté d'estimer l'erreur résiduelle due à l'absorption des centres M à l'emplacement des centres F en admettant, avec SCHNATTERLY et COMPTON [61] que la contribution des centres M à k_F est d'environ $0,65 k_M$. Nous avons donc multiplié les courbes k^ν (et par suite $\frac{dk^\nu}{d\nu}$) observées par $\frac{k_F - 0,65 k_M}{k_F}$. Cette correction est approximative car les centres F et M ont probablement des bandes d'absorption optique de formes différentes dans la région de la « bande F » et, de plus, les centres M peuvent apporter

(1) A cause de la variation de k avec la température, nous avons choisi des échantillons plus concentrés (ou plus épais) à 295 °K qu'à 110 °K, afin d'avoir toujours un kl_{max} de 5 environ.

une contribution au dichroïsme circulaire aussi bien qu'à l'absorption optique. La justification principale de cette façon d'opérer est que la correction est petite.

Ces diverses précautions n'ont pas été prises lors de l'étude de KBr à 295 °K. Signalons, cependant, qu'à 295 °K, KBr se décolore beaucoup moins que KCl sous l'effet de la lumière.

Les courbes observées à 295 °K et 110 °K ont la même allure générale que les courbes d'effet paramagnétique observées à 1,85 °K (*fig. 51*): sur la *figure 60*, nous donnons, à titre d'exemple, $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{vc}^{\sigma+}$ en fonction de ν pour un cristal de KCl à 110 °K quand H_0 passe de 0 à 8 600 œ. On n'a pris que très peu de points pour pouvoir tracer un spectre plus rapidement et minimiser ainsi la décoloration de l'échantillon (par contre, on a répété quatre fois l'ensemble des mesures croisées de ek et de $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{vc}^{\sigma+}$ de sorte que chacun des points expérimentaux de la *figure 60* est la moyenne de huit mesures individuelles). La courbe des $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{vc}^{\sigma+}$ présente un fond continu dû aux effets *parasites* mal compris (§ II,G,2) et qui varie avec la longueur d'onde comme le montrent clairement les deux points expérimentaux extrêmes.

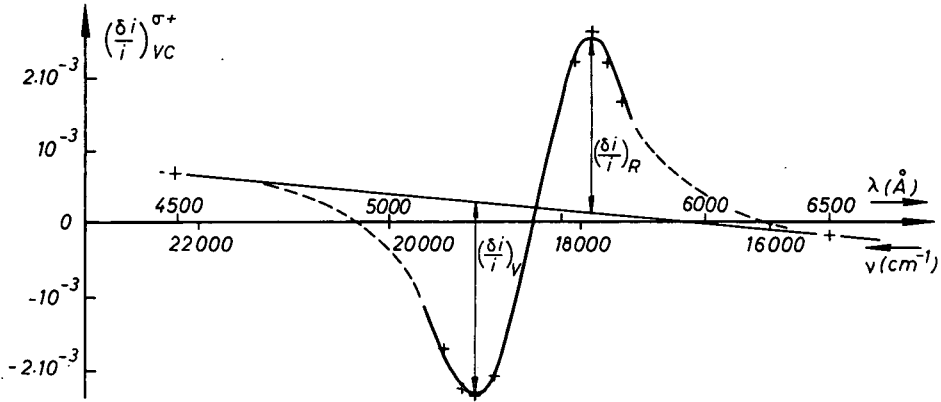


FIG. 60. — Dichroïsme circulaire magnétique des centres F dans KCl à 110 °K :
Effet principalement diamagnétique.

$T = 110$ °K; $H_0 : 0 \rightarrow 8\,600$ œ.

Bande F $\left\{ \begin{array}{l} (kl)_{\max} = 4/4. \\ \text{Largeur à mi-hauteur : } 1\,870 \text{ cm}^{-1}. \end{array} \right.$

Nous mesurons sur la courbe 60 le paramètre $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_R^{\sigma+} - \left(\frac{\delta I}{I}\right)_V^{\sigma+}$ (la définition de ce paramètre est donnée sur la figure) et, par analogie avec la formule (V,11), nous déterminons g_{orb} par :

$$\frac{\left(\frac{\delta I}{I}\right)_R^{\sigma+} - \left(\frac{\delta I}{I}\right)_V^{\sigma+}}{e \left[\left(\frac{dk}{d\nu} \right)_R - \left(\frac{dk}{d\nu} \right)_V \right]} = \frac{\Delta}{3} (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) + g_{orb} \beta H_0. \quad (V,50)$$

Δ est connu par les expériences réalisées à 1,85 °K. $\varpi_{1/2}$ et $\varpi_{-1/2}$ sont connues par la formule de Boltzmann. Le premier terme du second terme de (V,50) est une correction (aux températures élevées), la « correction paramagnétique ». Ce terme varie entre 10 % du terme principal (KCl à 295 °K) et 60 % (KBr à 110 °K). Dans ce dernier cas, on peut craindre que l'incertitude sur la correction ne vienne limiter la précision du résultat final.

Les résultats numériques des expériences que nous venons de décrire sont donnés dans le tableau IX, page 123, avec ceux du paragraphe suivant.

2 Expériences d'effet diamagnétique à 1,85 °K.

A 1,85 °K, l'étude de l'effet diamagnétique se fait autrement : les spins étant polarisés dans un champ de 8 600 OE, on ramène le champ aussi brutalement que possible à 1 720 OE (voir *fig.* 61). A cause de la self de l'électro-aimant, il faut quelques secondes pour faire ce passage (4 s pour atteindre 2 000 OE). On mesure le $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{\text{VC}}^{\sigma+}$ « instantané » par un procédé d'extrapolation illustré sur la *figure* 61 [le signal ne varie pas instantanément à cause du temps mis par H_0 pour décroître et à cause de la constante de temps $\tau = 6$ s du galvanomètre (1)]. On ne fait descendre le champ que jusqu'à 1 720 OE afin de rendre négligeable le signal supplémentaire qui serait dû à l'effet Back Goudsmit (§ V,B,3). La *figure* 61 montre, en fonction de ν , la courbe $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{8\,600 \rightarrow 1\,720}^{\sigma+}$ pour KCl à 1,85 °K. On observe sur cette figure le signal diamagnétique superposé à un signal parasite assez faible, mais variable avec la longueur d'onde (2). On a pu prendre ici un nombre relativement grand de points expérimentaux car l'échantillon ne se décolore pas sous l'effet de la lumière à 1,85 °K et qu'on n'est donc pas limité par le temps comme dans les expériences à température plus élevée.

L'échantillon de KCl employé avait une concentration de $2 \cdot 10^{16}$ centres F/cm³, ce qui lui assurait un temps de relaxation de plusieurs centaines de secondes à 8 600 OE et plus grand encore en bas champ. Ces conditions ont permis le succès de l'expérience. Au contraire, avec un échantillon de KBr de concentration analogue ($1,3 \cdot 10^{16}$ centres/cm³), nous n'avons pas pu mesurer correctement l'effet diamagnétique à 1,85 °K : le passage de H_0 à 8 600 à 1 720 OE n'est pas assez brutal. L'échantillon reste trop longtemps dans des champs intermédiaires où le temps de relaxation est encore relativement court et sa polarisation électronique diminue légèrement, ce qui mélange au signal diamagnétique cherché une contribution proportionnelle à l'effet paramagnétique (3). Nous avons cherché à évaluer l'ordre de grandeur de cet effet après avoir mesuré $T_1(H_0)$ pour cet échantillon de KBr et la loi de variation de H_0 avec le temps (voir appendice de la référence [13]). Nous avons trouvé qu'il faut faire subir aux résultats expérimentaux bruts une correction d'environ — 15 % pour obtenir l'effet diamagnétique « pur ». Cette correction est diffi-

(1) Il est nécessaire d'employer un galvanomètre à longue constante de temps pour minimiser le bruit.

(2) En dessous de 17 000 cm⁻¹ et au-dessus de 20 500, les signaux observés ne peuvent pas être liés au dichroïsme circulaire de l'échantillon (puisque celui-ci n'absorbe pas la lumière dans ces régions spectrales). Ils sont donc purement parasites.

(3) Cette cause d'erreur est réduite avec KCl jusqu'à devenir négligeable et ce pour deux raisons : les temps de relaxation sont beaucoup plus longs et l'effet paramagnétique est environ trois fois plus petit que dans KBr alors que les effets diamagnétiques sont du même ordre de grandeur.

cile à calculer avec certitude et nous avons une confiance limitée en nos résultats d'effet diamagnétique sur KBr à 1,85 °K.

Le tableau IX résume les résultats obtenus sur g_{orb} dans les expériences que nous venons de décrire. Les valeurs observées pour un même cristal à diverses températures sont généralement en bon accord entre elles. Mais la formule (V,50) qui nous

TABLEAU IX

	295 °K	110 °K	1,85 °K
$g_{orb} \text{ (KCl) } \dots\dots\dots$	$1,45 \pm 0,1$	$1,35 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
$g_{orb} \text{ (KBr) } \dots\dots\dots$	$1,45 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$\sim 1,75 ?$

a permis de les obtenir est sujette à caution. En effet, tout comme pour l'effet paramagnétique, les courbes expérimentales de dichroïsme circulaire (*fig. 60 et 61*) ne sont pas proportionnelles aux courbes $\frac{dk}{dv}$ correspondantes. Les deux inégalités (V,13) et (V,14) sont valables aussi bien pour les courbes d'effet diamagnétique que pour les courbes d'effet paramagnétique.

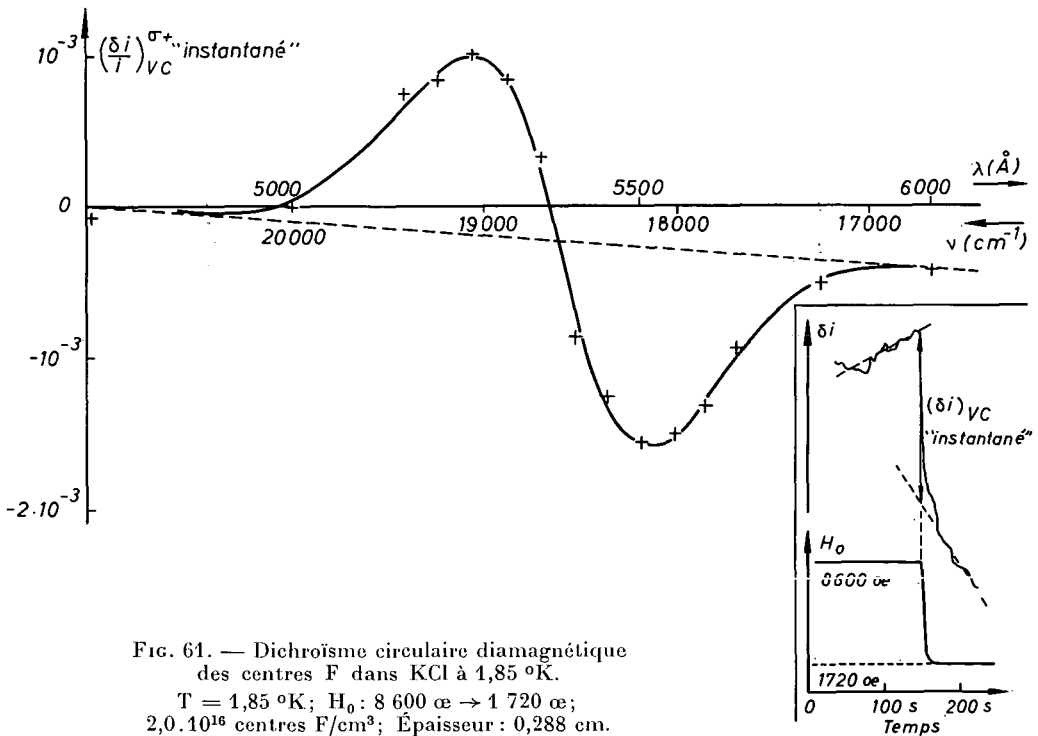


FIG. 61. — Dichroïsme circulaire diamagnétique des centres F dans KCl à 1,85 °K.
 $T = 1,85 \text{ °K}$; $H_0 : 8\,600 \text{ oe} \rightarrow 1\,720 \text{ oe}$;
 $2,0 \cdot 10^{16} \text{ centres F/cm}^3$; Épaisseur : 0,288 cm.

Pour KCl à 1,85 °K, nous avons comparé la courbe d'effet paramagnétique et la courbe d'effet diamagnétique dans les mêmes conditions expérimentales. La *figure 62*

montre cette comparaison. On a retranché l'effet parasite sur la *figure 61* en le supposant fonction linéaire de la fréquence. Les points expérimentaux ainsi corrigés sont reportés sur la *figure 62* et comparés avec la courbe d'effet paramagnétique ramenée à une échelle convenable (1). Les deux courbes coïncident aux erreurs d'expériences près : à une température donnée, les dichroïsmes circulaires diamagnétique et paramagnétique ont tous les deux la même forme, mais ce n'est pas celle de $\frac{dk}{d\nu}$.

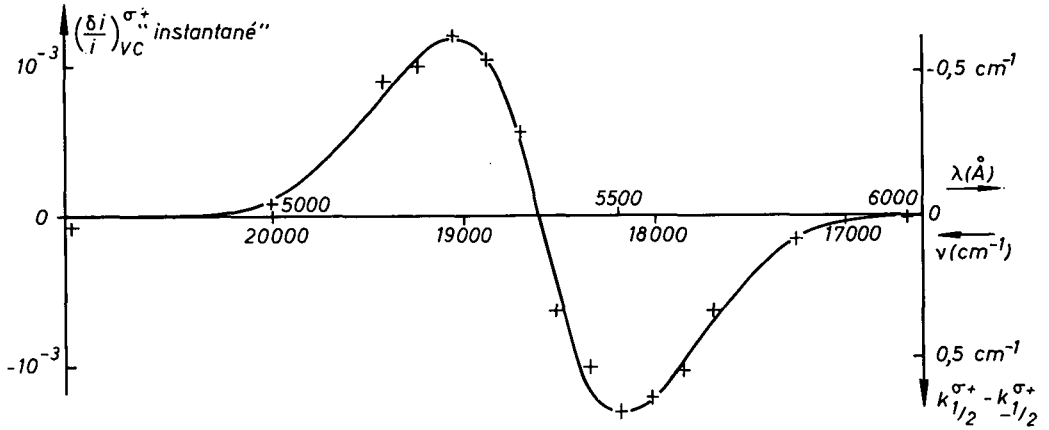


FIG. 62. — Comparaison des dichroïsmes circulaires diamagnétique et paramagnétique des centres F dans KCl à 1,85 °K.

T = 1,85 °K; H_0 : 8 600 œ → 1 720 œ; Échantillon d'épaisseur 0,288 cm à $2,0 \cdot 10^{16}$ centres/cm³.

+++++ : $\left(\frac{\delta I}{I}\right)_{VC}^{\sigma+}$ « instantané » (= Effet diamagnétique).
 — : $k_{1/2}^{\sigma+} - k_{-1/2}^{\sigma+}$ (~ effet paramagnétique).

3 Emploi de la méthode des moments.

De toutes les expériences décrites aux paragraphes V,C,1 et 2, seule la dernière, portant sur KCl à 1,85 °K, est suffisamment complète pour permettre l'application de la méthode des moments : cette expérience est « purement diamagnétique ». Il faut donc omettre le deuxième terme de l'équation (V,19) et écrire :

$$\frac{1}{A} \int_0^\infty \frac{(\delta k^{\sigma+}, \nu)_{VC}}{\nu} [\nu - \langle \nu^{(1)} \rangle] d\nu = g_{orb} \beta \delta H_0. \quad (V,51)$$

Appliquant la formule (V,51) aux résultats (2) de la *figure 61*, nous trouvons $g_{orb} = 0,95 \pm 0,1$. Cette valeur nous semble beaucoup plus sûre que celles déduites de la formule (V,50) et qui figurent sur le tableau IX. Il est fâcheux que nous n'ayons pas pu employer la méthode des moments également pour déterminer une valeur sûre du g_{orb} de KBr.

(1) En fait, on a employé la courbe d'effet paramagnétique mesurée à 1,85 °K sur un autre échantillon, plus concentré : Avec $2 \cdot 10^{16}$ centres/cm³, les temps de relaxation dans KCl sont trop longs pour que la mesure d'effet paramagnétique soit facile.

(2) En admettant la même correction empirique de signal parasite que celle qui fait passer de la *figure 61* aux « points expérimentaux » de la *figure 62*.

En étudiant la rotation Faraday diamagnétique, MORT et al. [18] ont mesuré le g_{orb} de l'état excité des centres F dans un certain nombre d'halogénures alcalins, en particulier KCl et KBr. Ils trouvent 1,6 pour KCl et 2,1 pour KBr ⁽¹⁾. Ces valeurs sont notablement supérieures aux nôtres [d'un facteur 1,7 pour KCl et d'un facteur certainement supérieur à 1,2 pour KBr ⁽²⁾]. Nous avons signalé [note ⁽²⁾ de la page 105] que la façon dont MORT et al. interprètent leurs expériences est basée sur deux approximations qui peuvent fausser le résultat. Mais ces approximations devraient agir de la même façon sur Δ et sur g_{orb} . Il est donc curieux de constater que les valeurs de g_{orb} trouvées par MORT et al. sont plus grandes que les nôtres alors que leurs valeurs de Δ sont généralement plus petites. Nous ne connaissons pas l'explication de ce désaccord.

Dans le cadre de la théorie de HENRY et al. [47], on explique très bien pourquoi les courbes d'effet paramagnétique et diamagnétique pour le même cristal (KCl) à la même température (1,85 °K) ont la même forme (*fig. 62*) : si dans les expressions (V,19), (V,21) et (V,22), nous ne retenons que les termes principaux, c'est-à-dire les termes linéaires en Δ et en $g_{\text{orb}} \beta H_0$, nous trouvons :

$$\delta \langle v_{\pm}^{(1)} \rangle = \pm \left[g_{\text{orb}} \beta H_0 + \frac{1}{3} \Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \right]; \quad (\text{V},52)$$

$$\delta \langle v_{\pm}^{(2)} \rangle = 0; \quad (\text{V},53)$$

$$\delta \langle v_{\pm}^{(3)} \rangle = \pm 3 \left[g_{\text{orb}} \beta H_0 + \frac{1}{3} \Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \right] \left[\langle v^{(2)} \rangle - \frac{1}{2} \langle v^{(2)} \rangle_{\text{NC}} \right]. \quad (\text{V},54)$$

On constate que les seconds membres des trois équations (V,52), (V,53) et (V,54) sont formés d'un même facteur $\left[g_{\text{orb}} \beta H_0 + \frac{1}{3} \Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2}) \right]$ multiplié par trois coefficients différents, respectivement ± 1 , 0 et $\pm 3 \left[\langle v^{(2)} \rangle - \frac{1}{2} \langle v^{(2)} \rangle_{\text{NC}} \right]$. La théorie de HENRY et al. prévoit donc que :

$$\frac{\delta \langle v^{(1)} \rangle_{\text{param}}}{\delta \langle v^{(1)} \rangle_{\text{diam}}} = \frac{\delta \langle v^{(2)} \rangle_{\text{param}}}{\delta \langle v^{(2)} \rangle_{\text{diam}}} = \frac{\delta \langle v^{(3)} \rangle_{\text{param}}}{\delta \langle v^{(3)} \rangle_{\text{diam}}} \left(= \frac{\Delta (\varpi_{1/2} - \varpi_{-1/2})}{3 g_{\text{orb}} \beta H_0} \right) \quad (\text{V},55)$$

en excellent accord avec le fait expérimental (*fig. 62*) que les deux courbes de dichroïsme circulaire paramagnétique et de dichroïsme circulaire diamagnétique sont affines.

Nous avons l'intention de reprendre et de préciser les expériences de dichroïsme circulaire diamagnétique de la bande F lorsque nous aurons bâti un montage mieux adapté que l'appareillage présent (§ II,G,3) et lorsque nous aurons réussi à nous débarrasser des effets parasites. De plus, nous hacherons la lumière et nous emploierons un système de détection synchrone pour diminuer le bruit des photomultiplicateurs. Cela permettra sans doute d'envoyer dix fois moins de lumière sur l'échantillon tout en conservant le même rapport signal/bruit que dans les expériences présentes. Nous pourrions donc prendre davantage de points expérimentaux sans décolorer exagérément les échantillons et, par suite, nous pourrions employer la méthode des moments même pour des expériences à 110 ou 295 °K.

(1) Les auteurs de la référence [18] posent $g_{\text{orb}} = \frac{m}{m^*}$ et c'est $\frac{m^*}{m} \left(= \frac{1}{g_{\text{orb}}} \right)$ qui figure dans leur tableau I.

(2) Les valeurs correctes de g_{orb} pour KBr telles qu'elles seraient déterminées par la méthode des moments sont certainement un peu inférieures aux valeurs données par le tableau IX [valeurs provenant de la formule (V, 50)].

CONCLUSION

En résumé, nous avons étudié des méthodes permettant de mesurer l'effet Zeeman des raies et bandes larges dans les spectres d'absorption des solides. Les renseignements obtenus sont moins précis que ceux que procurerait un effet Zeeman résolu. Mais ils sont de même nature, c'est-à-dire qu'ils portent à la fois sur les probabilités de transition en lumière polarisée et sur les facteurs de Landé des états excités. Nous avons appliqué ces techniques au spectre du rubis, du $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$ et des centres F dans KCl et KBr. Les principaux résultats obtenus sont :

- la détermination des coefficients d'absorption individuels, dans la bande U, en lumière σ^+ , σ^- ou π , de chacun des quatre sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental du rubis. Cette étude devrait aider à la compréhension théorique du spectre du rubis;
- l'identification des trois composantes de la transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_1$ du rubis;
- la mesure des facteurs de Landé de huit niveaux excités dans le spectre de $\text{CaF}_2 : \text{Sm}^{++}$. Six de ces facteurs n'étaient pas connus précédemment;
- la mesure en grandeur et signe de la structure spin-orbite dans l'état excité des centres F dans KBr;
- l'étude par voie optique de diverses propriétés de l'état fondamental des centres F dans KBr et la réalisation d'un pompage optique efficace de ces centres.

Nous avons obtenu des résultats moins satisfaisants en ce qui concerne les facteurs de Landé des états excités $|^2\text{T}_1, a_0\rangle$ et $|^2\text{T}_2, x_0\rangle$ du rubis et de la bande F dans KCl et KBr. Nous avons analysé les causes de ces difficultés et indiqué quels perfectionnements de nos expériences doivent permettre d'améliorer la précision (sauf pour le niveau $|^2\text{T}_1, a_0\rangle$ du rubis pour lequel il ne semble pas possible d'obtenir de bon résultat).

Les méthodes que nous avons employées sont tellement simples dans leur principe (sinon dans leur application) qu'on pourrait croire qu'elles ont déjà été largement employées dans le passé. Il semble que ce ne soit pas le cas. En plus des travaux décrits dans le présent mémoire et de ceux qui en découlent [12], [13], [49], [50], on peut citer :

- les expériences de ASAWA et SATTEN [62] sur Nd^{+++} dans l'éthylsulfate qui emploient une technique analogue à celles du paragraphe I,A pour déterminer le nombre quantique μ des états excités correspondant à diverses raies (fines) du spectre;
- les expériences de DILLON et al. [63] sur CrBr_3 , substance ferromagnétique pour laquelle à 1,5 °K, dans un champ magnétique de quelques milliers d'œrstedes, seul le sous-niveau Zeeman le plus bas de l'état fondamental de Cr^{+++} est peuplé. On peut donc mesurer directement les $k_{3/2}^{p'}$;
- les expériences récentes de HENRY et al. [47] sur le dichroïsme circulaire des bandes F et F_A dans les halogénures alcalins.

En outre, de nombreux auteurs ont abordé le même problème que nous en employant l'effet Faraday [16], [17], [18], [19], [20]. Les deux types de méthodes ont beaucoup de points communs puisque absorption et dispersion sont liées par les relations de Kramers Kronig. Mesurer l'effet Faraday en fonction de ν revient au même que mesurer le dichroïsme circulaire ($k^{\sigma+} - k^{\sigma-}$) en fonction de ν . Les mesures d'effet Faraday sont probablement plus précises que celles de dichroïsme circulaire car ces dernières peuvent être entachées d'erreurs systématiques dues à une mauvaise polarisation de la lumière employée.

Par contre, nous croyons les expériences d'effet Faraday plus difficiles à interpréter correctement : dans nos expériences, nous avons comparé directement un dichroïsme circulaire observé à un *coefficient d'absorption observé*. L'expérience analogue consisterait à comparer un effet Faraday observé à une *anomalie d'indice de réfraction observée*. Mais les anomalies d'indice sont très petites et les expérimentateurs sont amenés, en fait, à comparer l'effet Faraday observé à une *anomalie d'indice calculée* à partir du coefficient d'absorption, ce qui risque de limiter la précision du résultat. De plus, la dispersion est un phénomène qui a des « ailes » plus grandes que l'absorption si bien que les courbes d'effet Faraday risquent d'être moins bien résolues que les courbes de dichroïsme circulaire lorsque différentes bandes d'absorption sont trop voisines les unes des autres. Enfin, lorsque l'état fondamental compte plus de deux sous-niveaux Zeeman, la mesure du dichroïsme circulaire n'apporte pas tous les renseignements possibles. Les mesures en lumière π ou en lumière σ sont également intéressantes (voir un exemple au chapitre III,B). L'effet Faraday ne suffit donc plus dès que l'état fondamental du système contient trois sous-niveaux ou davantage.

Il semble que les méthodes décrites dans ce mémoire aient, devant elles, des perspectives assez vastes. Il faut, tout d'abord, améliorer l'appareillage et éliminer le « signal parasite » qui est gênant, surtout pour la détermination des facteurs de Landé. Il faudra terminer les expériences que nous n'avons pas pu mener à bon terme dans la présente étude. Ensuite, il y a un très grand nombre de cristaux qui sont justiciables des méthodes que nous avons exposées. Il serait évidemment sans intérêt de les étudier au hasard, un par un, sans idée préconçue. Mais, parfois, quand un problème se pose à propos d'un spectre cristallin, on peut avoir intérêt à le résoudre par application des méthodes du chapitre I. Nous en avons vu un exemple en ce qui concerne l'identification des raies R' du rubis. De même, la nature de la structure partiellement résolue de la bande F dans CsCl et CsBr à très basse température a causé beaucoup de spéculations théoriques jusqu'à ce que l'étude expérimentale du dichroïsme circulaire paramagnétique ait montré [12], [13] que cette structure provient, principalement, de l'effet spin-orbite dans l'état excité. Des cas du même genre ne manqueront pas de se présenter à l'avenir, fournissant ainsi un champ d'application fructueuse aux méthodes que nous venons d'étudier.

Dans un ordre d'idées différent, on peut essayer, comme nous l'avons suggéré dans notre introduction, de réaliser des expériences « inverses » de celles du paragraphe I,A : lorsqu'un centre localisé dans un solide possède une bande de fluorescence large, on peut rechercher si les différents sous-niveaux de l'état excité ont les mêmes probabilités d'émission en lumière polarisée. Pour ce faire, on regardera la fluorescence à basse température, dans un champ magnétique, en lumière circulairement polarisée et à travers un monochromateur. Si on observe ainsi que le degré de polarisation circulaire

de la lumière émise varie avec H_0 , on aura une présomption que le centre est resté assez longtemps dans l'état excité pour qu'il y ait eu thermalisation entre les divers sous-niveaux Zeeman et, de plus, on saura que les probabilités d'émission individuelles de ces sous-niveaux en lumière polarisée sont différentes. Si cette double éventualité se réalise, on peut chercher à la mettre à profit pour réaliser sur des bandes larges des expériences de double résonance analogues à celle de GESCHWIND et al. [10] sur la raie fine R_1 du rubis. On observera, dans ces expériences, la structure de l'état excité « relaxé » qui n'est probablement pas la même que la structure de l'état excité au moment de l'absorption (étudiée dans le présent mémoire). On peut tenter ce type d'expériences, par exemple sur la bande F dans des halogénures alcalins ou sur l'ion Mn^{++} dans divers cristaux.

APPENDICE

Soit une raie d'absorption de largeur $\Delta\nu$ qui, sous l'effet d'un champ magnétique H_0 , se déplace sans changer de forme de $\varepsilon = g_{\text{exc}}^H \beta H_0$. Si nous employons pour étudier cette raie et son déplacement une lumière de largeur spectrale $\delta\nu$ trop grande, les quantités $\frac{\delta I}{I}$ et $\frac{dk}{d\nu}$ des équations (I,8) et (I,9) seront toutes les deux mal estimées, mais *elles le seront dans le même rapport* de sorte que la mesure de g_{exc}^H par l'étude du rapport $\left(\frac{\delta I}{I}\right) / \left(\frac{dk}{d\nu}\right)$ n'en sera pas affectée :

En effet, soit $I_0(\nu)f(\nu - \nu_1)$ la répartition spectrale de la lumière émise par le monochromateur où ν_1 est la fréquence centrale émise, $f(\nu - \nu_1)$ est une fonction « en cloche » de largeur $\delta\nu$ et I_0 est une fonction lentement variable de ν (I_0 tient compte de l'intensité de la source, de la transparence des lentilles, du facteur de réflexion des miroirs, etc. I_0 rend également compte de la variation de la sensibilité du photomultiplicateur avec la fréquence lumineuse). On suppose que $\frac{1}{I_0} \frac{dI_0}{d\nu} \times \delta\nu \ll 1$. Dans ces conditions le signal reçu par le photomultiplicateur :

$$\bar{I}_{(\nu_1)} = \int_0^\infty I_0(\nu) f(\nu - \nu_1) e^{-ek(\nu)} d\nu \neq I_0(\nu_1) \int_0^\infty f(\nu - \nu_1) e^{-ek(\nu)} d\nu \quad (\text{A},1)$$

devient, sous l'effet du champ magnétique qui déplace la raie de ε :

$$\bar{I}_{(\nu_1)} + \delta\bar{I} = \int_0^\infty I_0(\nu) f(\nu - \nu_1) e^{-ek(\nu - \varepsilon)} d\nu \neq I_0(\nu_1) \int_0^\infty f(\nu - \nu_1 + \varepsilon) e^{-ek(\nu)} d\nu = \bar{I}_{(\nu_1 - \varepsilon)}. \quad (\text{A},2)$$

D'où :

$$\delta\bar{I} \neq \bar{I}_{(\nu_1 - \varepsilon)} - \bar{I}_{(\nu_1)} \neq -\varepsilon \frac{d\bar{I}}{d\nu_1}. \quad (\text{A},3)$$

(Si ε est beaucoup plus petit que la largeur de la raie, y compris la contribution à cette largeur due au manque de résolution du monochromateur.)

Par ailleurs, le coefficient d'absorption que nous mesurons est, lui aussi, un coefficient moyen $\bar{k}_{(\nu_1)}$ avec :

$$e\bar{k}_{(\nu_1)} = \text{Log } \bar{I}_0(\nu_1) - \text{Log } \bar{I}_{(\nu_1)}. \quad (\text{A},4)$$

On a posé :

$$\bar{I}_0(\nu_1) = \int_0^\infty I_0(\nu) f(\nu - \nu_1) d\nu \neq I_0(\nu_1) \int_0^\infty f(\nu - \nu_1) d\nu. \quad (\text{A},5)$$

En dérivant les deux membres de (A,4) par rapport à v_1 et en tenant compte de ce que $I_0(v_1)$ est très lentement variable :

$$e \frac{d\bar{k}}{dv_1} = - \frac{1}{\bar{I}} \frac{d\bar{I}}{dv_1}. \quad (A,6)$$

D'où :

$$\left[\frac{\delta \bar{I}}{\bar{I}} \right]_{vc} = \varepsilon e \frac{d\bar{k}(v_1)}{dv_1}, \quad \text{c.q.f.d.} \quad (A,7)$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. A. RUNCIMAN. — *Rep. Prog. Phys.*, **XXI**, 30, 1958.
- [2] S. SUGANO et Y. TANABE. — *J. of the Physical Society of Japan*, **13**, 880, 1958.
- [3] S. SUGANO et I. TSUJIKAWA. — *J. of the Physical Society of Japan*, **13**, 899, 1958.
- [4] B. P. ZAKHARCHENYA, A. I. SIBILEV, L. M. KANSKAYÀ et A. Ya. RYSKIN. — *Soviet Physics, Solid State*, **3**, 2563, 1962.
- [5] K. AOYAGI, A. MISU et S. SUGANO. — *J. of the Physical Society of Japan*, **18**, 1448, 1963.
- [6] S. SUGANO, A. L. SCHAWLOW et F. VARSANYI. — *Physical Review*, **120**, 2045, 1960.
- [7] Très nombreux travaux de l'équipe du Professeur DIEKE à Baltimore dont, par exemple : K. S. THOMAS, S. SINGH et G. H. DIEKE : *Jour. Chem. Phys.*, **38**, 2180, 1963.
G. H. DIEKE et B. PANDEY : *J. of Chemical Physics*, **41**, 1952, 1964, etc.
- [8] B. P. ZAKHARCHENYA et A. Ya. RYSKIN. — *Optics and Spectroscopy*, **13**, 501, 1962.
- [9] D. L. WOOD et W. KAISER. — *Physical Review*, **126**, 2079, 1962.
- [10] S. GESCHWIND, R. J. COLLINS et A. L. SCHAWLOW. — *Physical Review Letters*, **3**, 545, 1959.
- [11] J. H. SCHULMAN et W. D. COMPTON. — *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, 1962.
- [12] J. MARGERIE et R. ROMESTAIN. — *C.R. de l'Académie des Sciences*, **258**, 4490, 1964.
- [13] R. ROMESTAIN. — *Thèse de 3^e Cycle*, Paris, 1965.
- [14] J. MARGERIE. — *Electronic magnetic resonance and solid dielectrics*, p. 69, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [15] K. H. HELLWEGGE. — *Annalen der Physik*, **VI**, **4**, 97, 1948.
- [16] D. L. DEXTER. — *Physical Review*, **111**, 119, 1958.
- [17] F. LÜTY et J. MORT. — *Physical Review Letters*, **12**, 45, 1964.
- [18] J. MORT, F. LÜTY et F. C. BROWN. — *Physical Review* **137**, A 566, 1965.
- [19] Y. R. SHEN et N. BLOEMBERGEN. — *Physical Review*, **133**, A 515, 1964.
- [20] Y. R. SHEN. — *Physical Review*, **134**, A 661, 1964.
- [21] A. A. MANENKOV et A. M. PROKHOROV. — *J. Experimentalnoi i Teoretitcheskoï Fiziki*, **28**, 762, 1955. (La traduction anglaise dans *J.E.T.P.*, **1**, 611, 1955, contient une erreur d'impression pour la valeur de g_{II} .)
- [22] H. STATZ, L. RIMAI, M. J. WEBER, G. A. de MARS et G. F. KOSTER. — *J. of Applied Physics*, **32**, 218 S, 1961.
- [23] S. SUGANO et M. PETER. — *Physical Review*, **122**, 381, 1961.
- [24] W. LOW. — *J. of Chemical Physics*, **33**, 1162, 1960.
- [25] A. L. SCHAWLOW, D. L. WOOD et A. M. CLOGSTON. — *Physical Review Letters*, **3**, 271, 1959.
- [26] P. KISLIUK, A. L. SCHAWLOW et M. D. STURGE. — *Comptes rendus de la Troisième Conférence Internationale d'Électronique Quantique*, t. I, p. 725, Dunod, Paris, 1964.

- [27] J. MARGERIE. — *C.R. de l'Académie des Sciences*, **255**, 1598, 1962.
- [28] B. N. GRECHUSHNIKOV et P. P. FEOFILOV. — *J.E.T.P.*, **2**, 330, 1956.
O. DEUTSCHBEIN. — *Annalen der Physik*, **V, 14**, 729, 1932 (Table 13).
- [29] J. BROSSEL et J. MARGERIE. — *Paramagnetic Resonance*, vol. II, p. 535, Academic Press, New York, 1963.
- [30] J. MARGERIE. — *C.R. de l'Académie des Sciences*, **257**, 2634, 1963.
- [31] D. S. McCLURE. — *J. of Chemical Physics*, **36**, 2757, 1962.
- [32] M. G. COHEN et N. BLOEMBERGEN. — *Physical Review*, **135**, A 950, 1964.
- [33] J. O. ARTMAN. — *Communication personnelle*.
- [34] M. PETER. — *Communication personnelle*.
- [35] Y. TANABE et H. KAMIMURA. — *J. of the Physical Society of Japan*, **13**, 394, 1958.
- [36] Y. TANABE. — *Progress of Theoretical Physics*, **Sup. 14**, 17, 1960.
- [37] J. J. MARKHAM. — *Reviews of Modern Physics*, **31**, 956, 1959.
- [38] H. K. PAETZOLD. — *Z. für Physik*, **129**, 123, 1951.
- [39] P. P. FEOFILOV. — *Optika i Spektroskopia*, **1**, 992, 1956.
- [40] P. P. SOROKIN et M. J. STEVENSON. — *I.B.M. Journal of Research*, **5**, 56, 1961.
- [41] W. KAISER, C. G. B. GARRETT et D. L. WOOD. — *Physical Review*, **123**, 766, 1961.
- [42] P. P. FEOFILOV et A. A. KAPLYANSKII. — *Optics and Spectroscopy*, **12**, 272, 1962.
- [43] M. H. CROZIER. — *Physical Review Letters*, **13**, 394, 1964.
- [44] Voir par exemple W. C. HOLTON et H. BLUM. — *Physical Review*, **125**, 89, 1962.
- [45] H. RABIN et J. H. SCHULMAN. — *Physical Review*, **125**, 1584, 1962.
- [46] N. V. KARLOV, J. MARGERIE et Y. MERLE D'AUBIGNÉ. — *J. de Physique*, **24**, 717, 1963.
- [47] C. H. HENRY, S. E. SCHNATTERLY et C. P. SLICHTER. — *Physical Review Letters*, **13**, 130, 1964 et *Physical Review*, **137**, A 583, 1965.
- [48] D. Y. SMITH. — *Physical Review*, **137**, A 574, 1965.
- [49] R. ROMESTAIN et J. MARGERIE. — *C.R. de l'Académie des Sciences*, **258**, 2525, 1964.
- [50] J. GAREYTE et Y. MERLE D'AUBIGNÉ. — *C.R. de l'Académie des Sciences*, **258**, 6393, 1964.
- [51] D. W. FELDMAN, R. W. WARREN et J. G. CASTLE Jr. — *Physical Review*, **135**, A 470, 1964.
- [52] M. F. DEIGEN et V. Ya. ZEVIN. — *J.E.T.P.*, **12**, 785, 1961.
- [53] C. KITTEL. — *Introduction to Solid State Physics*, p. 93, Wiley and Sons, New York, 1956.
- [54] A. KASTLER. — *Nuovo Cimento*, **Sup. VI**, 1148, 1957.
- [55] J. BROSSEL. — *Quantum Electronics*, p. 81, Columbia University Press, 1960.
- [56] J. BROSSEL. — *Advances in Quantum Electronics*, p. 95, Columbia University Press, 1961.
- [57] G. SERIES et M. J. TAYLOR. — *J. de Physique et le Radium*, **19**, 901, 1958.
- [58] J. LAMBE et J. BAKER. — *Quantum Electronics*, p. 93, Columbia University Press, 1960.
- [59] B. R. McAVOY, D. W. FELDMAN, J. G. CASTLE Jr et R. W. WARREN. — *Physical Review Letters*, **6**, 618, 1961.
- [60] R.K. SWANK et F. C. BROWN. — *Physical Review*, **130**, 34, 1963.
- [61] S. SCHNATTERLY et W. Dale COMPTON. — *Physical Review*, **135**, A 227, 1964.
- [62] C. K. ASAWA et R. A. SATTEN. — *Physical Review*, **127**, 1542, 1962.
- [63] J. F. DILLON Jr., H. KAMIMURA et J. P. REMEIK. — *J. of Applied Physics*, **34**, 1240, 1963.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

PERTURBATIONS DU SPECTRE DE PHONONS
D'UN CRISTAL
PAR LA PRÉSENCE DE DÉFAUTS PONCTUELS

Vu et approuvé :

Paris, le 19 janvier 1965.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

SEDOCAR



IMPRIMERIE