HAL open science

Etudes sur l'état excité fluorescent d'impuretés dans les cristaux ioniques

Robert Romestain

▶ To cite this version:

Robert Romestain. Etudes sur l'état excité fluorescent d'impuretés dans les cristaux ioniques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1972. Français. NNT : . tel-00011817

HAL Id: tel-00011817

https://theses.hal.science/tel-00011817v1

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.

UNIVERSITE DE PARIS VI

ECOLE NORMALE SUPERIEURE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'Université de PARIS VI

par

Robert ROMESTAIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ETUDES SUR L'ETAT EXCITE FLUORESCENT D'IMPURETES DANS LES CRISTAUX IONIQUES"

Soutenue le NOVEMBRE 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BROSSEL, Président

A. KASTLER
B. CAGNAC
J. MARGERIE
Y. MERLE d'AUBIGNE

Examinateurs

UNIVERSITE DE PARIS VI

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'Université de PARIS VI

par

Robert ROMESTAIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"ETUDES SUR L'ETAT EXCITE FLUORESCENT D'IMPURETES DANS LES CRISTAUX IONIQUES"

Soutenue le NOVEMBRE 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BROSSEL, Président

A. KASTLER
B. CAGNAC
J. MARGERIE
Y. MERLE d'AUBIGNE

Examinateurs

La première partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie Messieurs les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL de m'avoir permis de profiter de conditions matérielles et intellectuelles exceptionnelles.
B. CAGNAC a assuré la direction de cette thèse, je le remercie vivement du temps qu'il m'a consacré, d'autant plus, que c'est lui qui a eu la tâche ingrate d'effectuer la critique, constructive, de mon manuscrit. J'ai eu la chance de travailler au milieu d'une équipe de chercheurs dynamiques, je ne peux tous les citer, mais je ne peux pas ne pas remercier ici J.P. DESCOUBES qui m'a si souvent fait profiter de son expérience.

Je remercie l'ensemble des techniciens des ateliers de Mécanique et d'Electronique, j'ai bénéficié de la collaboration de tous, je citerai plus particulièrement Monsieur MALLET et Monsieur QUILBEUF qui, tout au long de cette thèse, n'ont pas ménagé leurs efforts pour m'aider. Mes remerciements vont également à Monsieur MACHORINE et à son équipe, au Laboratoire d'Ultrasons de la Faculté des Sciences, et à Monsieur FLORY qui s'est associé à eux pour la préparation des échantillons.

Madame E. LEMIRRE et Madame M. HEYVAERTS animent le Secrétariat. Je leur suis reconnaissant non seulement de la qualité et de l'efficacité de leur travail mais aussi de leur gentillesse.

Les chapitres III et IV résultent du travail effectué à Grenoble dans le Laboratoire de Spectrométrie Physique, je remercie son Directeur, Monsieur SOUTIF de m'y avoir accueilli.

C'est grâce à Y. MERLE d'AUBIGNE que ce déplacement a pu avoir lieu ; j'ai trouvé auprès de lui à la fois conseils et idées qui m'ont été extrêmement précieux ; qu'il soit assuré de ma gratitude et de mon amitié. J'ai particulièrement apprécié la qualité autant que la rapidité des services que m'ont rendus les techniciens du Laboratoire, je mentionnerai cependant à part R. LEGRAS : sa gentillesse et sa compétence sont irremplaçables.

Les expériences du chapitre IV ont bénéficié de la collaboration de P. EDEL, K. HENNIES et J. TWAROWSKI, je les en remercie vivement.

■ *TABLE DES MATIERES* ■

CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES

● A ● PRINCIPE DES METHODES

1. - RAPPEL SUR LE SPECTRE OPTIQUE D'UNE IMPURETE DANS UN SOLIDE. 1

2. - UTILISATION DE LA POLARISATION DE LA FLUORESCENCE.

a) - Comparaison avec les méthodes de dichroïsme. 3

b) - Etude de la décomposition du niveau excité. 5

c) - Etude des probabilités de transition. 8

d) - Etudes des mécanismes commandant les variations de populations. 9

● B ● TECHNIQUES UTILISEES

1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS. 11

2. - CRYOSTAT A HELIUM LIQUIDE. 12

3. - APPLICATION D'UNE PERTURBATION. 13

4. - DETECTION OPTIQUE. 17

CHAPITRE II : ETUDE DE L'ION Mn^{++} DANS UN CHAMP CRISTALLIN TETRAEDRIQUE 23

● A ● RAPPELS SUR LE CHAMP CRISTALLIN ET L'ION Mn^{++}

1. - LES NIVEAUX D'ENERGIE DANS UN CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE CUBIQUE OU TETRAEDRIQUE. 24

2. - MATRICES CRISTALLINES UTILISEES 27

• B • ETUDE DE L'ETAT FONDAMENTAL PAR DICHROISME CIRCULAIRE 31

1. - TECHNIQUES D'ETUDES.

2. - DETECTION OPTIQUE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE DE L'ETAT FONDAMENTAL. 35

3. - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION. 41

• C • ETUDE DE LA POLARISATION CIRCULAIRE MAGNETIQUE DE LA FLUORESCENCE DU NIVEAU $^4T_1$ 48

1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX 49

2. - ETUDE THEORIQUE DE L'ETAT $^4T_1$ FLUORESCENT. DECOMPOSITION DES NIVEAUX DANS LE CAS D'UNE SYMETRIE CUBIQUE. 52

3. - DECOMPOSTION DU NIVEAU $^4T_1$. INFLUENCE DES DEFORMATIONS. 55

4. - PRINCIPE DU CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION. 66

5. - CALCUL DES TAUX DE POLARISATION EXPERIMENTAUX. 73

• D • "CROSS RELAXATION" ENTRE L'ETAT FONDAMENTAL ET L'ETAT EXCITE.

1. - EFFET D'UNE ONDE HYPERFREQUENCE. 87

2. - EFFET DES IMPULSIONS DE CHAMP MAGNETIQUE. 100

3. - CALCUL DU TEMPS DE CROSS RELAXATION T_{CR}. 112

• E • DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS 122

a) - Polarisation de la fluorescence de ZnS : Mn^{++} 123

b) - Polarisation de la fluorescence de ZnSe : Mn^{++} 124

CHAPITRE III : ETUDE DE L'EFFET JAHN TELLER SUR L'ETAT EXCITE DU CENTRE F^+ DANS CaO.

• A • INTRODUCTION

1. - RAPPELS SUR L'EFFET JAHN TELLER. 127

2. - LE PROBLEME DU CENTRE F^+ DANS CaO. 137

• B • ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET JAHN TELLER DANS LE CAS D'UN TRIPLET ORBITAL COUPLE EGALEMENT A DES MODES DE VIBRATION E ET T_2 : SYMETRIE DES ETATS VIBRONIQUES.

1. - FORME ET SYMETRIES DE L'HAMILTONIEN JAHN TELLER. 140

2. - CLASSIFICATION DES FONCTIONS PROPRES DE L'HAMILTONIEN VIBRATIONNEL. 143

3. - INTRODUCTION DU COUPLAGE $\mathcal{H}_{el.vib}$ 146

4. - CALCUL DES FACTEURS DE REDUCTION. 149

5. - CONCLUSION. 150

• C • EFFET D'UNE CONTRAINTE UNIAXIALE SUR L'ETAT EXCITE DU CENTRE F^+ DANS CaO 153

1. - PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET MONTAGE OPTIQUE. 154

2. - ANALYSE DU DICHROISME LINEAIRE SOUS CONTRAINTE. 156

3. - ANALYSE PAR LA METHODE DES MOMENTS DE LA POLARISATION DE LA FLUORESCENCE. 161

4. - STRUCTURE VIBRONIQUE. 177

5. - CONCLUSION. 181

CHAPITRE IV : ETUDE PAR DOUBLE RESONANCE DE L'ETAT EXCITE $^3T_1$ DU CENTRE F' DANS CaO.

1. - RAPPEL DES PROPRIETES DU CENTRE F' DANS CaO. 183

2. - PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX. 186

3. - ETUDE THEORIQUE DU NIVEAU FLUORESCENT $^3T_1$. 191

4. - CONFIRMATION EXPERIMENTALE DU MODELE THEORIQUE. 210

5. - CONCLUSION. 216

CONCLUSION 217

APPENDICES :

APPENDICE 1 • Calcul du paramètre du couplage spin-orbite à l'intérieur du terme $^4T_1$ de Mn^{++} dans la spinelle. A.1

APPENDICE 2 • Calcul du facteur de Landé des sous-niveaux du terme $^4T_1$ résultant de la diagonalisation de $\mathcal{H}_{SO}$. A.3

APPENDICE 3 • Caractère "isotrope" de l'émission d'un doublet Γ_6 ou Γ_7 en symétrie cubique. A.5

APPENDICE 4 • Calcul de la polarisation circulaire de l'émission d'un niveau $^4T_1$ dont la dégénérescence orbitale est levée mais non la dégénérescence de spin. A.8

APPENDICE 5 • Calcul des coefficients de parentage fractionnaire liés aux représentations irréductibles [n,0,0,0,0] de U_5. A.12

APPENDICE 6 • Calcul de l'interaction spin-spin dans la configuration (s, p_z). A.18

Chapitre I

▪ *METHODES EXPERIMENTALES* ▪

• A •

PRINCIPE DES METHODES

1. - RAPPEL SUR LE SPECTRE OPTIQUE D'UNE IMPURETE DANS UN SOLIDE

Considérons un solide cristallin dans lequel a été introduit une petite quantité d'impuretés de nature chimique différente ou qui a été soumis à un traitement destiné à créer un certain nombre de défauts. Les bandes de valence et de conduction de la matrice pure sont suffisamment éloignées pour que l'on puisse dans la suite faire abstraction de ses propriétés optiques intrinsèques lors d'études dans le spectre visible ou le proche ultraviolet : cette condition est assez bien remplie par la plupart des cristaux ioniques que nous utiliserons et où l'absorption fondamentale de la matrice ne commence que pour des longueurs d'ondes inférieures à 3000 Å. Les électrons d'une impureté ou ceux piégés par des défauts pourront être considérés comme relativement bien isolés et l'on pourra définir des niveaux d'énergie électroniques (dont les séparations se chiffrent en milliers de cm^{-1}) comme on peut le faire pour un atome libre. Mais l'interaction avec le réseau peut rarement se réduire à un potentiel électrostatique fixe et la modulation de ce potentiel par les vibrations de l'entourage a des conséquences fondamentales sur le comportement du centre étudié. Chaque niveau électronique doit être remplacé par un ensemble de niveaux appelés vibroniques qui tiennent compte à la fois de l'état électronique et de l'état vibrationnel de l'entourage. Les vibrations ainsi couplées ayant un spectre d'énergie très dense (qui se situe entre zéro et quelques centaines de cm^{-1}) on n'arrive que rarement à distinguer les différentes composantes et le niveau électronique apparaît expérimentalement comme une bande dont la largeur est d'autant plus grande que le couplage avec les vibrations du réseau est plus grand. Parmi ces différents niveaux vibroniques correspondants au même niveau électronique, l'un d'eux joue un rôle particulier

c'est le niveau le plus bas : les transitions entre deux tels niveaux sont appelées transition à zéro phonon et donnent généralement lieu à des raies optiques assez fines.

Le système étant dans son état fondamental (à la fois électronique et vibronique) l'absorption d'un photon va l'amener dans un état électronique excité si la transition est permise du point de vue électronique. Un niveau vibronique plus ou moins excité sera atteint selon que les parties vibrationnelles des états de départ et d'arrivée auront un recouvrement suffisant : cette intégrale de recouvrement représente en fait la probabilité que les noyaux soient à la même position dans chacun des deux niveaux au moment de la transition optique (c'est le principe de Franck - Condon). Le spectre d'absorption optique ne sera donc sensible qu'à une partie seulement des niveaux vibroniques (voir figure 1).

Les niveaux vibroniques excités ne sont pas stables et le système va très rapidement relaxer vers les niveaux les plus bas par l'intermédiaire de l'interaction avec les phonons du réseau cristallin. On observe une thermalisation à l'intérieur de l'ensemble des niveaux vibroniques : comme ceux-ci ont couramment des différences d'énergie de l'ordre de 100 cm^{-1} on voit qu'à la température de l'Hélium liquide seul le niveau le plus bas est peuplé ; mais ceci n'est pas vrai à température ordinaire. Les processus de transition non radiative sont moins efficaces pour passer d'un niveau électronique à un autre ; et ils entrent en compétition avec le processus radiatif. Il existe peu de règles générales qui permettent de prévoir lequel sera le plus efficace ; mais, de fait, il est très rare qu'un niveau soit fluorescent si un autre niveau électronique est situé en dessous de lui à moins d'environ 10.000 cm^{-1} [1].

Il n'existe généralement qu'un niveau au plus qui fluoresce effectivement. L'absorption vers les différents niveaux électroniques excités conduit alors seulement à la fluorescence du premier niveau excité : le spectre d'excitation (intensité de la fluorescence en fonction de la fréquence d'une onde lumineuse incidente d'énergie constante) reproduit alors le spectre d'absorption. L'émission sera constituée par l'ensemble des transitions connectant le niveau vibronique fondamental de l'état électronique excité avec l'ensemble des niveaux vibroniques relatifs à l'état électronique fondamental, de façon semblable au processus d'absorption (voir figure 1). Cependant la bande de fluorescence est située à plus basse énergie que la raie à zéro phonon, alors que la bande d'absorption est à plus haute énergie, la raie à zéro phonon apparaîssant sur

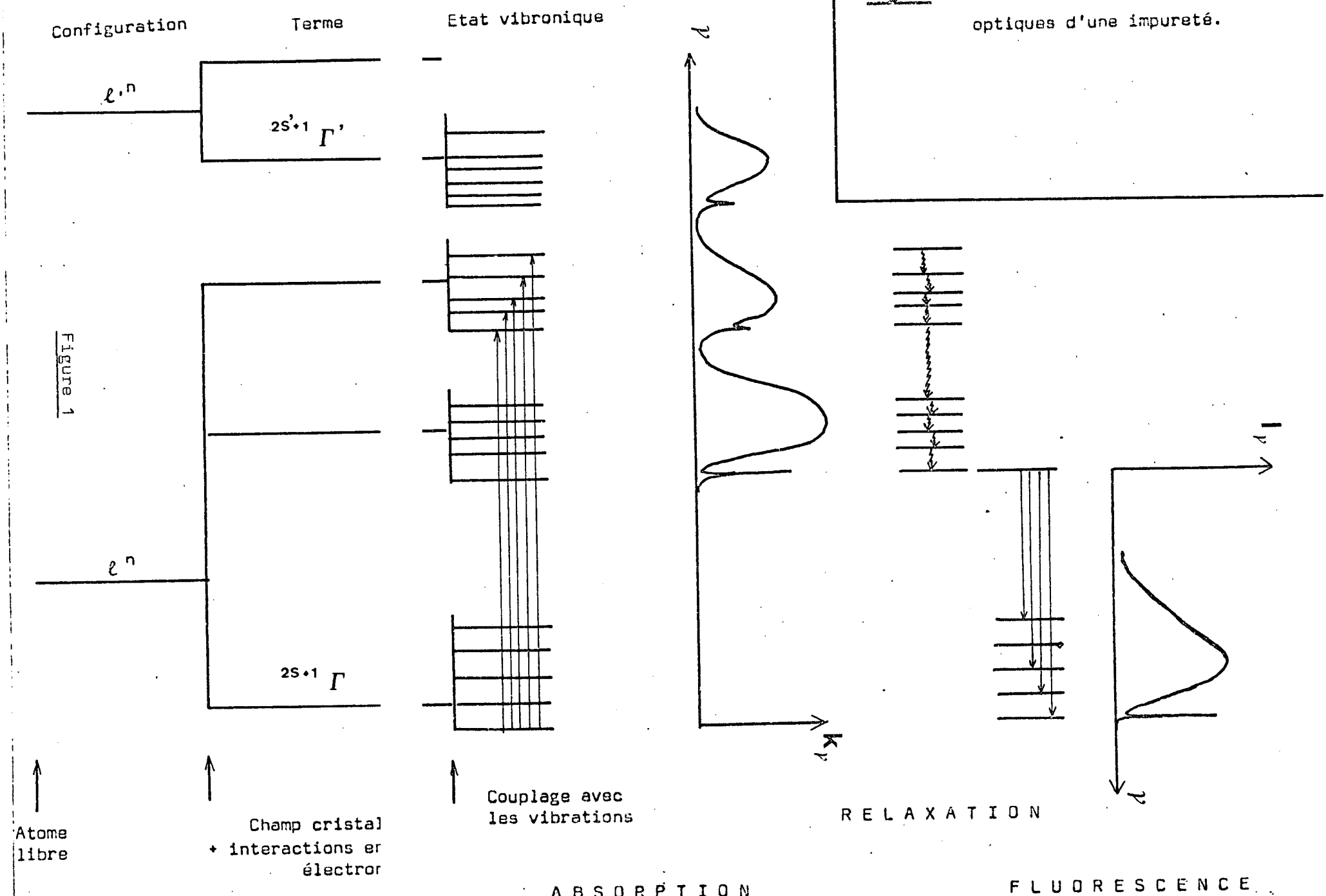


Fig. 1 - Schéma des proprietes optiques d'une impureté.

Figure 1

les deux spectres. Ceci correspond à ce que l'on appelle le déplacement de Stokes.

Absorption et fluorescence sont des processus très semblables : l'étude du premier en lumière polarisée, commencée par Margerie [3] s'est révélée extrêmement fructueuse ; nous allons essayer de décrire quelles sortes de renseignements l'étude du second permet d'atteindre.

2. - UTILISATION DE LA POLARISATION DE LA FLUORESCENCE

a) - Comparaison avec les méthodes de dichroïsme utilisées par Margerie.

Soit un niveau excité de départ qui possède une certaine dégénérescence qui peut être levée en totalité ou en partie par l'application d'une perturbation extérieure. Nous appelons n_j la population du sous-niveau j. Chacun de ces niveaux émet une intensité lumineuse $\alpha_j^\lambda(\nu)$ de polarisation λ et de fréquence ν .pour atteindre le niveau fondamental. Le système va donc émettre une intensité lumineuse totale $I^\lambda(\nu)$ de fréquence ν et de polarisation λ

(I.1) $$I^\lambda(\nu) = \sum_j \alpha_j^\lambda(\nu) \; n_j$$

Cette équation est tout à fait comparable à l'équation (II.2) de la thèse de Margerie :

$$k^\lambda(\nu) = \sum_i k_i^\lambda(\nu) \; n_i$$

où $k_i^\lambda(\nu)$ représente le coefficient d'absorption de la lumière de polarisation λ et de fréquence ν à partir du sous-niveau i du niveau fondamental.
En effet, k et α sont tous deux proportionnels aux carrés des mêmes éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique D^λ entre les sous-niveaux de l'état initial et de l'état final.

En faisant varier n_i de façon connue et en mesurant les variations relatives de $k^\lambda(\nu)$, Margerie en déduisait les valeurs de chacun des $k_i^\lambda(\nu)$. La connaissance des différents $k_i^\lambda(\nu)$ permet d'atteindre certains paramètres relatifs aux états excités : c'est ainsi par exemple qu'ont pu être déterminés les coefficients de couplage spin orbite de l'état excité des centres F

dans les halogénures alcalins [4,5,6]. La méthode a été systématisée par Henry Schnatterly et Slichter [7] qui ont montré comment l'utilisation des moments permet aussi d'atteindre les différents paramètres de couplage aux vibrations du réseau. Une fois les $k_i^\lambda(\nu)$ connus, la mesure de $k^\lambda(\nu)$ peut permettre d'étudier les variations des n_i : mise en évidence d'orientation par pompage optique des centres F dans KBr [8], mesure du temps de relaxation spin - réseau dans les centres F [9] ou de l'ion Tm^{++} dans CaF_2 [10], détection de la résonance paramagnétique acoustique de Tm^{++} dans CaF_2 [11].

De la même façon, le but du présent travail est de montrer comment l'étude de la polarisation de la fluorescence apporte des renseignements à la fois sur les probabilités de transition et sur les populations du niveau excité fluorescent. Les différences qui existent entre les deux types d'étude (fluorescence ou absorption) ne sont pas fondamentales : l'étude de la transition $A \rightarrow B$ en absorption aura les mêmes caractéristiques et conduira aux mêmes calculs théoriques que la transition $A' \rightarrow B'$ en fluorescence si les niveaux A et A' d'une part et B et B' de l'autre ont les mêmes propriétés, c'est à dire surtout les mêmes symétries et dégénérescences. Par contre, les conditions expérimentales seront généralement très différentes. Dans les mesures de dichroïsme les populations n_i de l'état fondamental à l'équilibre thermique sont connues au départ car la structure du fondamental peut être atteinte facilement par les techniques classiques de résonance paramagnétique électronique. Au contraire en fluorescence les populations n_j des sous-niveaux de l'état émetteur sont des paramètres qui restent souvent à déterminer.

Les coefficients k_i^λ ou α_j^λ sont fonction à la fois de l'état initial et de l'état final ; pour pouvoir en faire une analyse facile, il importe que l'un de ces deux états soit bien connu d'avance. En général, c'est l'état fondamental qui est le mieux connu, et ces mesures serviront donc dans les deux cas à déterminer les propriétés de l'état le moins connu c'est à dire l'état excité. Mais les mesures en absorption mettent en jeu l'ensemble des niveaux vibroniques correspondant au même niveau électronique et certains effets dus aux déformations ou aux vibrations du cristal dans l'état excité ont tendance à se moyenner à zéro [7]. Au contraire en fluorescence la structure du niveau émetteur est déterminée essentiellement par ces perturbations : celles-ci peuvent lever certaines dégénérescences et les structures résultantes peuvent être suffisamment grandes pour que seuls certains sous-niveaux soient peuplés à basse température. On conçoit que les caractéristiques de la fluorescence

puissent être alors extrêmement sensibles aux paramètres numériques et aux symétries qui décrivent ces sous-niveaux de l'état excité. Les études en fluorescence fourniront donc des renseignements plus précis sur la structure de l'état excité.

Dans la formule (I.1), les deux paramètres α_j^λ et n_j sont donc inconnus à priori ; nous allons voir dans quels cas et comment on peut espérer les déterminer indépendamment.

b) - Etude de la décomposition du niveau excité.

Les populations n_j des différents sous-niveaux sont connues si les énergies E_j le sont. En effet, si l'équilibre thermique est réalisé, on obtient :

(I.2)
$$n_j = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_{j'} \exp\left(-\frac{E_{j'}}{kT}\right)}$$

En fait pour que cette condition soit réalisée il faut que les processus de relaxation qui conduisent à l'équilibre thermique avec le réseau aient le temps de se produire pendant la durée de vie τ du niveau fluorescent. C'est le cas lorsque cette relaxation se produit entre des sous-niveaux orbitaux distincts car le couplage orbite - réseau est généralement important. Par contre, pour des sous-niveaux de spin, le couplage spin - réseau peut être beaucoup plus faible, et les populations relatives peuvent dépendre du processus d'excitation ou bien des populations réalisées dans un niveau intermédiaire où la relaxation a eu le temps de se produire [12,13,14].

α) - Par double résonance

La méthode la plus précise pour obtenir les valeurs E_j a été proposée initialement par Geschwind et Brossel [15] : c'est d'effectuer la résonance paramagnétique dans l'état excité. L'équation (I.1) nous fournit un moyen de la détecter. En effet il n'est pas nécessaire de connaître précisément les coefficients α_j^λ , il suffit que α_j^λ et $\alpha_{j'}^\lambda$ soient différents pour que la résonance entre le niveau j et le niveau j' crée une variation de

l'intensité J^{λ} , (nous verrons au § c à quelles conditions α_j^{λ} et $\alpha_{j'}^{\lambda}$ sont différents).

Prenons comme exemple le cas d'une transition en émission $^1P \rightarrow {}^1S$ en présence d'un champ magnétique (figure 2) et supposons que les probabilités de transition soient celles obtenues pour un atome libre ; c'est à dire :

$$\alpha_{+1}^{\sigma_+} = \alpha_{-1}^{\sigma_-} = \alpha_0^{\pi} \neq 0$$

et

$$\alpha_{+1}^{\sigma_-} = \alpha_{-1}^{\sigma_+} = \alpha_{+1}^{\pi} = \alpha_{-1}^{\pi} = \alpha_0^{\sigma_+} = \alpha_0^{\sigma_-} = 0$$

où les indices j égaux à +1 , 0 et -1 sont les valeurs de L_z des 3 sous-niveaux. A l'équilibre thermique on obtient :

(I.3) $$I^{\sigma_-} \propto n_{-1} = \frac{\exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right)}{\exp\left(+\frac{g\beta H}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{g\beta H}{kT}\right) + 1}$$

Nous verrons qu'il est expérimentalement plus facile de détecter la polarisation

(I.4) $$\mathbf{P} = \frac{I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}}{I^{\sigma_+} + I^{\sigma_-}} = \frac{n_{-1} - n_{+1}}{n_{-1} + n_{+1}} = \text{th}\,\frac{g\beta H}{kT}$$

Une transition hyperfréquence entre l'état m=0 et l'état m=1 se traduira par une augmentation de n_{+1} , d'où une diminution de $\mathbf{P}$. La valeur exacte de $\mathbf{P}$ obtenue dépend de l'intensité du champ hyperfréquence et aussi des processus de relaxation avec les autres sous-niveaux, mais la position de la résonance ne dépend que de la fréquence qui est connue. On en déduit donc la valeur de g . Nous verrons au chapitre IV un cas expérimental qui se rapproche beaucoup de ce cas simple. Cette méthode a permis la détection de la résonance de l'état excité de Cr^{+++} dans Al_2O_3 [16], MgO [17] ou de Eu^{++} dans CaF_2 [18].

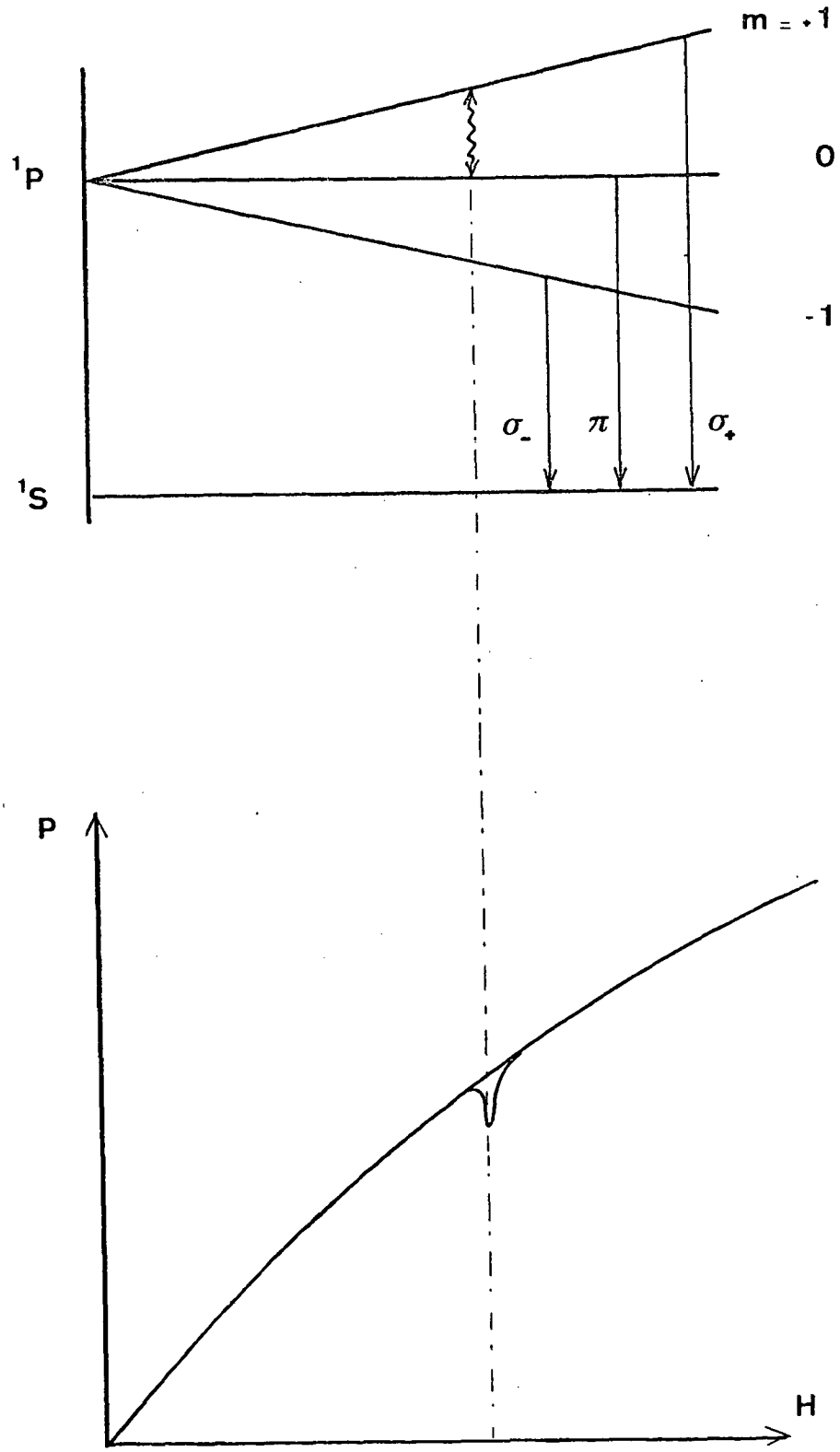


fig. 2 - Principe de la détection optique de la résonance magnétique

β) - Par la saturation de la polarisation en fonction de la perturbation qui lève la dégénérescence.

Dans le cas simple exposé ci-dessus nous avons vu que la polarisation P était fonction du champ magnétique en suivant une loi où intervient le paramètre g recherché. P atteindra plus ou moins rapidement sur asymptote suivant la valeur de g. On en déduit donc une détermination de ce paramètre même si P n'est pas connu de façon absolue.

Cette détermination sera valable dans le cas d'un doublet de Kramers $\pm 1/2$ car alors :

$$\alpha_{+1/2}^{\sigma_+} = \alpha_{-1/2}^{\sigma_-} \quad \text{et} \quad \alpha_{+1/2}^{\sigma_-} = \alpha_{-1/2}^{\sigma_+}$$

On a donc toujours :

$$P = \frac{\alpha_+^{\sigma_+} - \alpha_+^{\sigma_-}}{\alpha_+^{\sigma_+} + \alpha_+^{\sigma_-}} \cdot \frac{n_- - n_+}{n_- + n_+} = k \ \text{th} \frac{g\beta H}{2kT}$$

Si la dégénérescence est plus grande que 2, la variation de P avec H fait intervenir autant les α_j^λ que les n_j et la détermination de g n'est possible que si les α_j^λ sont connus.

γ) - Par l'intermédiaire de la raie à zéro phonon

Il se peut que la raie à zéro phonon reliant le niveau émetteur et le niveau fondamental soit assez fine pour que l'on puisse résoudre les différentes composantes lorsqu'on applique une perturbation. On peut alors mesurer directement les énergies des différents sous-niveaux, en absorption, ou bien vérifier les valeurs des populations n_j en mesurant le rapport des intensités des différentes composantes en émission.

c) - *Etude des probabilités de transition* α_j^λ

Nous supposerons dans ce paragraphe que l'état fondamental est un singulet orbital mais peut avoir une dégénérescence de spin. Pour étudier les coefficients α_j^λ il faut pouvoir créer des différences de population entre les sous-niveaux de l'état excité, en appliquant une perturbation qui lève leur dégénérescence. Divers cas sont envisagés :

α) - Le niveau électronique émetteur a une dégénérescence orbitale.

Dans ce cas le couplage avec le réseau est très important, il s'effectue de deux façons :

- d'une part par le couplage avec les vibrations qui ont pour effet de réduire le moment orbital et donc l'effet Zeeman orbital (dans certains cas d'un facteur 100) dans le niveau vibronique émetteur (cf. chapitre III).
- d'autre part par les contraintes internes qui lèvent complètement la dégénérescence et annulent le moment orbital par effet Van Vleck : les structures obtenues sont généralement supérieures à plusieurs cm^{-1} et atteignent sans doute plusieurs dizaines de cm^{-1} dans certains cas.

Pour faire varier les populations de ces sous-niveaux il faut être capable d'appliquer une perturbation qui ait un effet supérieur à celui des contraintes internes. Le champ magnétique est inefficace mais l'application d'une contrainte uniaxiale supérieure aux contraintes internes remplit ce rôle. Nous verrons au chapitre III que la détermination des probabilités de transition dans ce cas permet d'étudier certaines conséquences de l'effet Jahn Teller.

β) - Le niveau émetteur a une dégénérescence de spin

En ce cas il est toujours très facile de créer une différence de populations entre les sous-niveaux par l'application d'un champ magnétique à basse température. Mais les probabilités de transition optique correspondent à des éléments de matrice d'un opérateur agissant sur les variables électroniques orbitales seulement. Elles ne dépendront de l'état de spin m_S que

par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Comme nous l'avons rappelé au paragraphe précédent, l'interaction spin-orbite dans un solide est toujours plus ou moins bloquée ; et les états propres sont mieux représentés par un produit direct de la partie orbitale $|m_l>$ et de la partie de spin $|m_S>$.

Si la transition est interdite de spin $(\Delta S \neq 0)$ elle ne peut s'effectuer que dans la mesure où l'interaction spin-orbite réalise un mélange avec des niveaux excités pour lesquels $\Delta S = 0$: la probabilité de transition est faible mais dépend obligatoirement de m_S . Si au contraire la transition est permise $(\Delta S = 0)$, le couplage spin-orbite agit comme une petite perturbation et va modifier faiblement des probabilités de transition déjà importantes et indépendantes de m_S.

Le premier cas $(\Delta S \neq 0)$ est très intéressant car les polarisations sont très importantes et on peut montrer qu'elles dépendent très étroitement de la symétrie du niveau émetteur, qu'on pourra ainsi étudier ; il correspond aux cas du chapitre II et du chapitre IV.

d) - Etude des mécanismes commandant les variations des populations.

Une fois les coefficients α_j^λ connus, la relation (I.1) se présente comme une combinaison linéaire des populations. Si les α_j^λ ne sont pas tous égaux la mesure de I^λ permettra donc de suivre l'évolution relative des populations : c'est un excellent moyen d'étude des processus de relaxation spin - réseau par exemple. La méthode est très simple : il suffit de perturber l'équilibre thermique des populations et d'observer le retour à l'équilibre. Diverses possibilités sont offertes.

α) - Impulsions d'hyperfréquence

On sature une transition résonnante entre deux niveaux puis l'on coupe rapidement la puissance hyperfréquence. Ceci suppose évidemment que l'on soit capable d'envoyer une puissance suffisante ce qui n'est pas toujours possible dans un niveau excité où la durée de vie peut être courte. Cette méthode a été utilisée pour l'étude de Cr^{+++} dans Al_2O_3 [19].

β) - Impulsions de lumière

L'ensemble du processus d'excitation qui peuple le niveau émetteur n'aboutit pas nécessairement à peupler les différents sous-niveaux suivant la répartition de Boltzmann. L'évolution de I^{λ} après une impulsion lumineuse courte pourrait dans ce cas mettre en évidence un temps de relaxation spin-réseau, s'il est nettement plus court que la durée de vie.
Le renseignement le plus intéressant serait d'ailleurs l'amplitude du phénomène observé car elle est reliée aux règles de sélection qui gouvernent les processus non radiatifs, processus qui sont encore très mal connus.

γ) - Impulsions de champ magnétique

Si l'équilibre thermique a été atteint pour une valeur de champ magnétique H_o et que l'on augmente celui-ci d'une quantité ΔH en un temps bien plus court que le temps de relaxation, on observe l'évolution des populations vers l'équilibre correspondant au champ $H_o + \Delta H$. Cette méthode a l'avantage sur la première d'être utilisable pour n'importe quelles valeurs du champ magnétique et non seulement pour celles correspondant à une résonance. Par contre, l'effet étudié sera compliqué généralement par la présence d'un effet "diamagnétique" dû à la variation des coefficients α_j^{λ} avec le champ magnétique [3].

• B •

TECHNIQUES UTILISEES

1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons que nous avons utilisés provenaient de blocs monocristallins d'assez grandes dimensions, à partir desquels il était possible d'extraire des parallépipèdes rectangles (dont les dimensions étaient de plusieurs millimètres) orientés suivant des directions cristallines simples. Les matrices cristallines utilisées étant de symétrie cubique donc optiquement isotropes, l'orientation devait généralement être obtenue en utilisant des spectres de diffraction de rayons X de type Laüe [20,21]. Cependant certains possédaient des faces de clivage permettant une orientation plus rapide et plus sûre (en effet les macles n'apparaissent généralement pas sur un diagramme de Laüe, alors que elles se traduisent par une discontinuité de la surface de clivage.) : ainsi CaO se clive très facilement suivant les faces 100, Zn S et ZnSe suivant des faces 110. Quand le clivage n'était pas possible, on utilisait pour couper le cristal soit une scie à diamant (cristaux durs comme les spinelles) ou une scie à fil (cristaux plus fragiles tels que Zn S , ZnSe , CaO). Les deux opérations (orientation et sciage) étaient effectuées sur le même support ; une tête goniométrique munie de deux axes de rotations perpendiculaires, ce qui est suffisant pour obtenir une orientation quelconque de la surface de coupe (figure 3). Pour l'état des surfaces on se contentait généralement d'un "douci" (planéité de l'ordre de quelques centièmes de millimètres).

2. - CRYOSTAT A HELIUM LIQUIDE

On a utilisé des cryostats dans lequel l'échantillon est immergé dans l'Hélium liquide.

- les expériences sur l'ion Manganèse ont été faites dans un cryostat mixte (verre + métal) (figure 4) dont on trouvera une description détaillée dans la thèse de Margerie [3].
- les expériences sur CaO utilisaient un cryostat métallique, à fenêtres en silice fondue (figure 5). (Voir description dans la thèse de Gareyte [22]).

En pompant sur l'Hélium on arrive à descendre la température à une valeur de l'ordre de 1,6° K à 2° K suivant les conditions expérimentales : débit de la pompe utilisée, puissance lumineuse absorbée par l'échantillon, pertes par conduction thermique le long du support de l'échantillon et surtout des fils d'amenée du courant lorsqu'une bobine doit être aussi plongée dans l'Hélium. En mesurant la pression de vapeur de l'Hélium au moyen d'un manomètre à mercure ou à huile on arrive à déterminer la température avec une précision supérieure à 1%.

Pour obtenir des températures intermédiaires on diminue l'efficacité de la pompe en réinjectant de l'Hélium gazeux à pression atmosphérique : la vanne 1 pouce qui sert de by-pass est alors partiellement ouverte, ainsi qu'une vanne à aiguille mise en parallèle et permettant un réglage fin (voir figure 6). La commande de la vanne à aiguille par un moteur permet de réaliser une régulation de pression et donc de température très simple et efficace : le niveau d'huile du manomètre est contrôlé au moyen de l'ensemble d'une petite lampe à filament et d'une photorésistance mises de part et d'autre du tube en verre : la montée de l'huile dans le tube focalise la lumière sur la photorésistance dont la valeur décroît considérablement. La valeur de la résistance est comparée à une valeur fixe et le signal d'erreur commande la rotation du moteur dans un sens ou dans l'autre. On a obtenu ainsi une stabilité de température de l'ordre de 1% dans toute la gamme de 4,2 à 1,8° K.

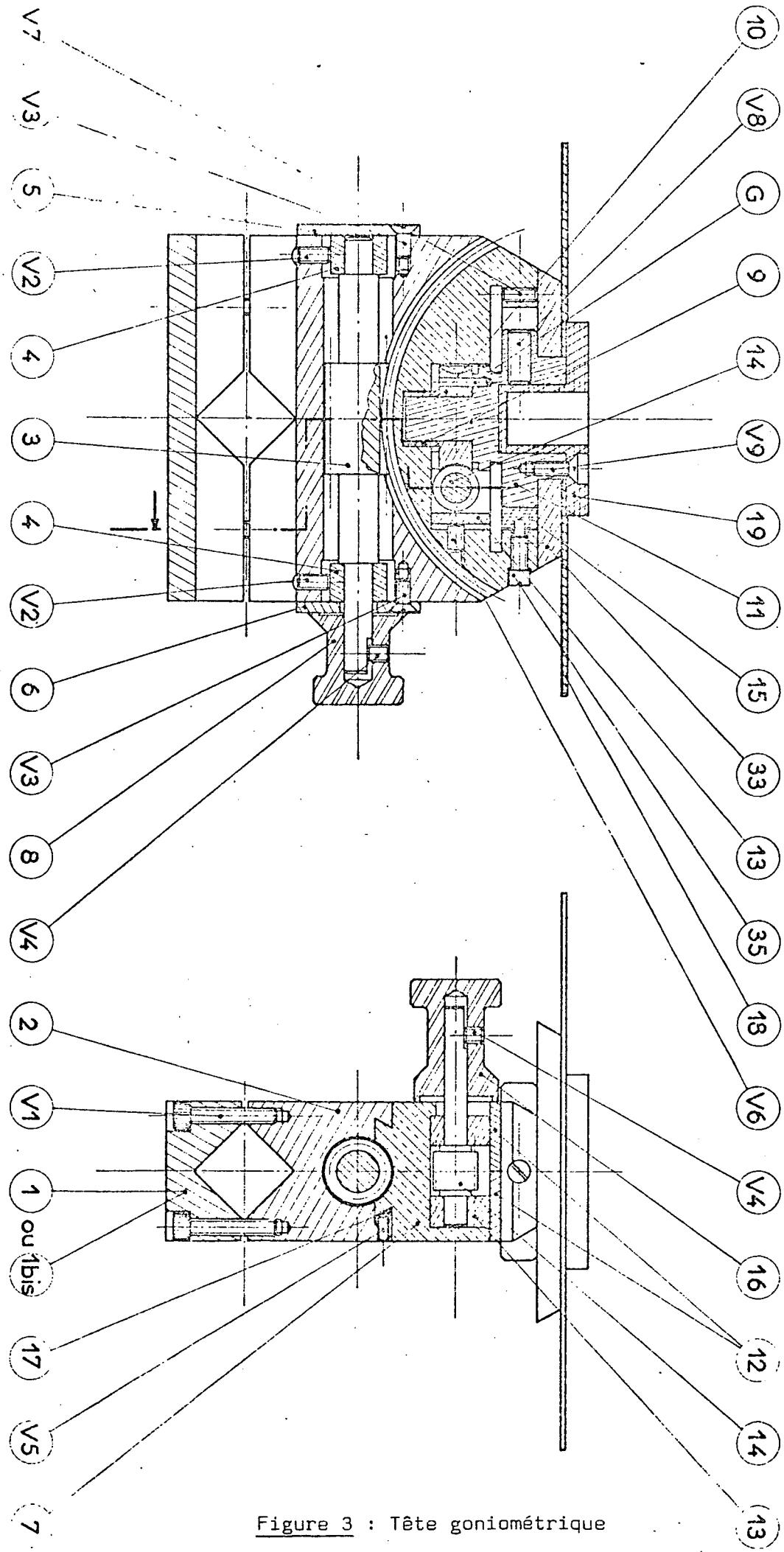


Figure 3 : Tête goniométrique

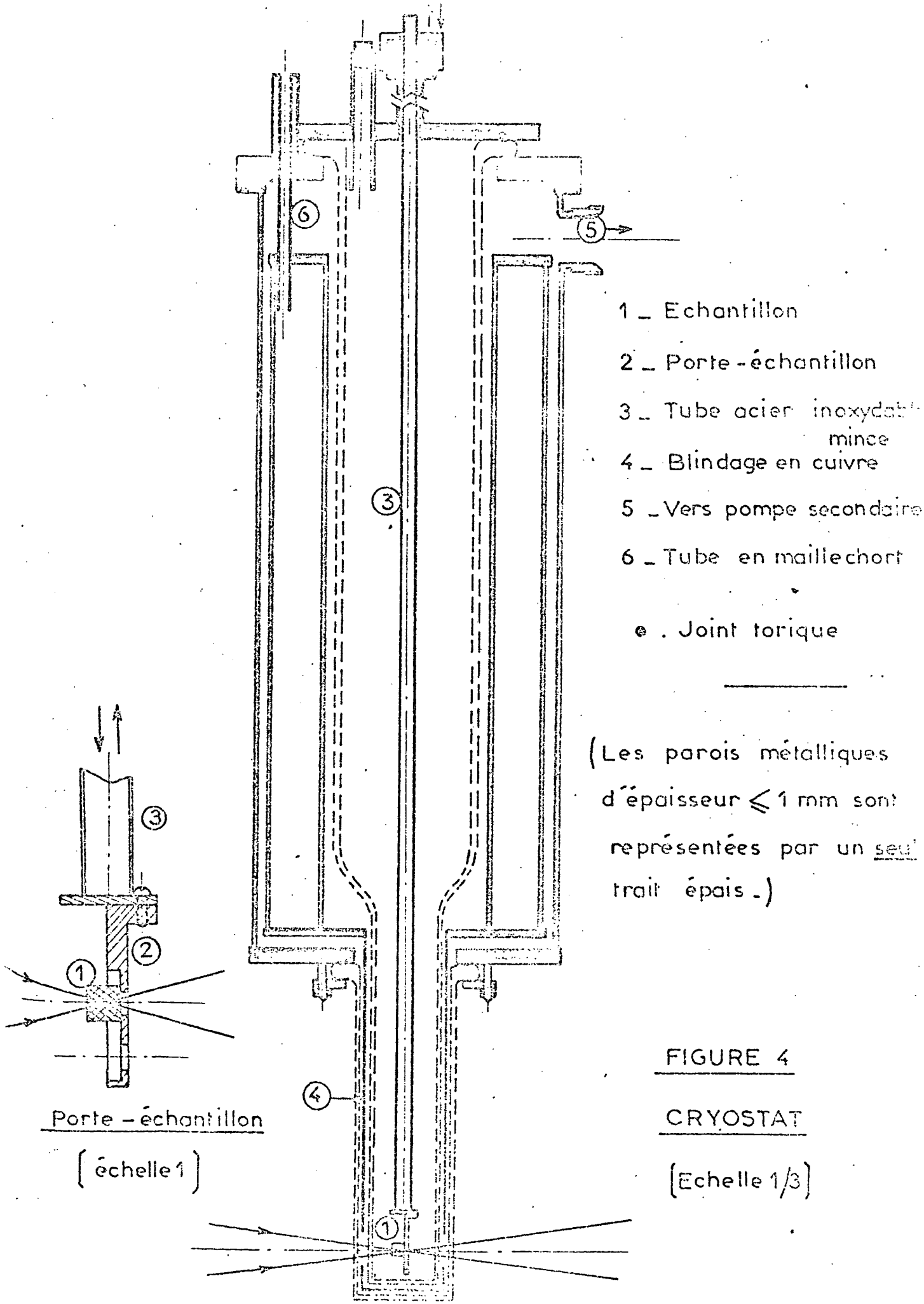


FIGURE 4

CRYOSTAT

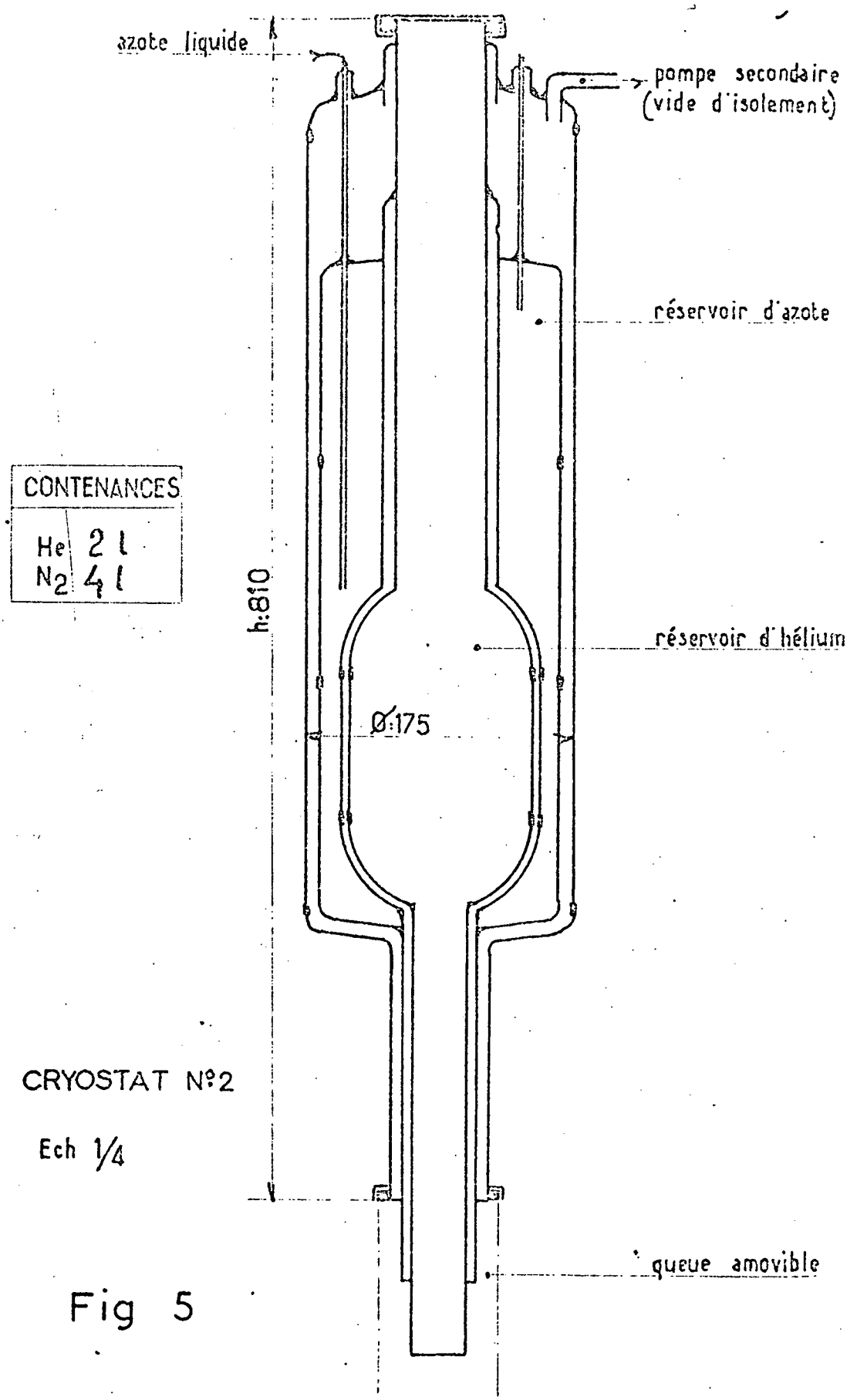

azote liquide
pompe secondaire
(vide d'isolement)
réservoir d'azote
CONTENANCES
He 2 l
N2 4 l
h:810
réservoir d'hélium
Ø:175
CRYOSTAT N°2
Ech 1/4
queue amovible

Fig 5

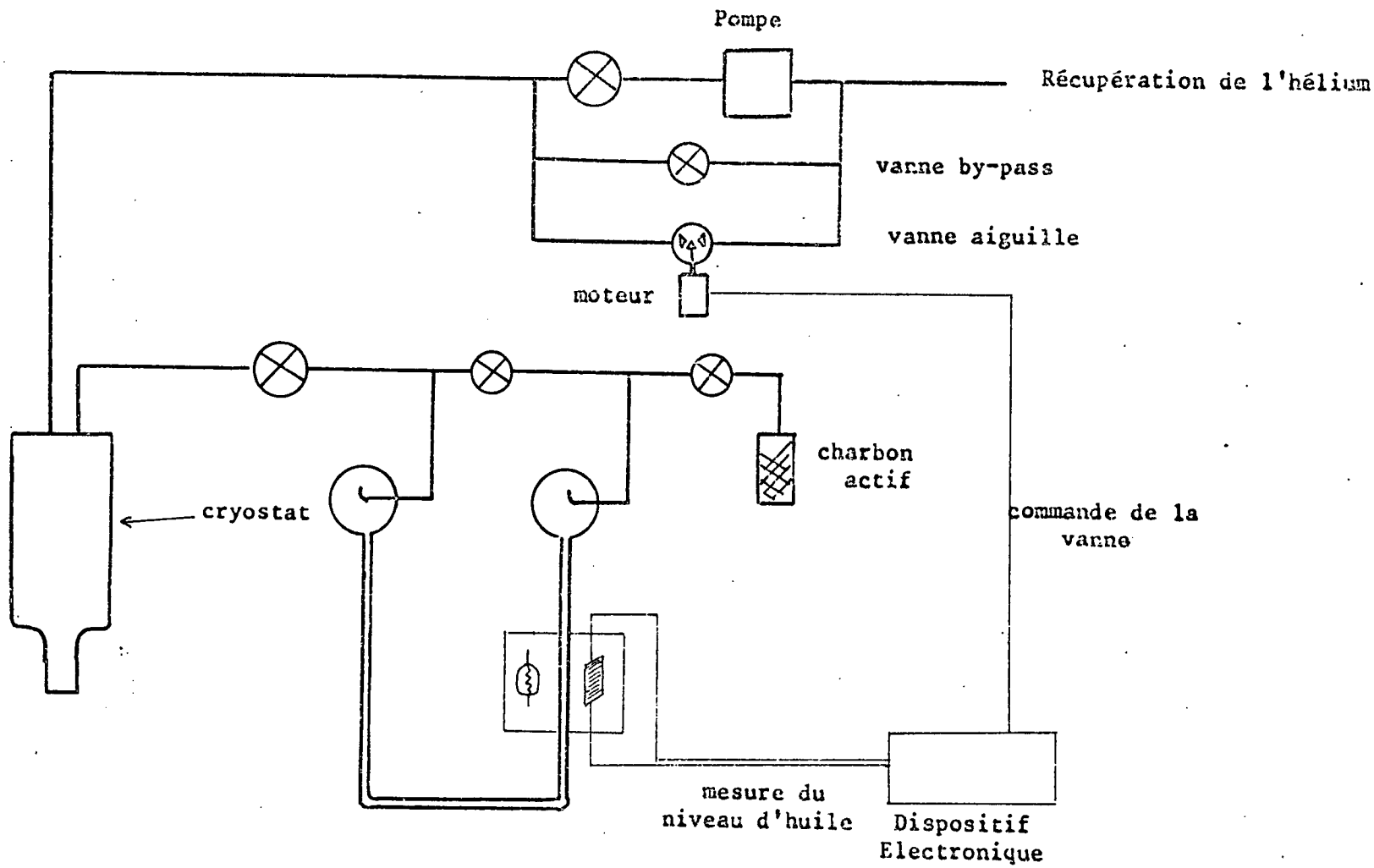


Figure 6

Fig. 6 - Dispositif de pompage sur l'hélium du cryostat

3. - APPLICATION D'UNE PERTURBATION

a) - Champ magnétique

α) - Electroaimant

Nous avons utilisé un électroaimant Varian 12 pouces V. 4012-3B et son alimentation régulée V. 2100 B permettant d'obtenir un champ supérieur à 9000 gauss. Le dispositif de balayage incorporé dans l'alimentation permet de faire varier linéairement le courant. Lors des enregistrements de courbes en fonction du champ magnétique, celui-ci était contrôlé par une sonde à effet Hall, Bell 240, dont le signal était envoyé sur l'échelle X de l'enregistreur XY . Pour des déterminations précises de la valeur absolue du champ magnétique cette sonde à effet Hall a une précision nettement insuffisante (quelques %) et nous utilisions une résonance à proton ou à deutons.

β) - Bobine supraconductrice

On a pu obtenir des valeurs de H supérieures à 20 kG à l'aide d'une petite bobine supraconductrice de Nb Ti de dimensions telles qu'elle pouvait s'introduire dans le cryostat (voir figure 7). L'homogénéité est évidemment bien inférieure à celle de l'électroaimant mais les écarts relatifs de champ restent inférieurs à 2% si l'on ne s'écarte pas de plus de 1 mm de l'axe ; on limite la partie du cristal étudiée par un diaphragme de 2 mm de diamètre situé dans l'axe de la bobine, le plus près possible de l'échantillon (voir figure 7).

Le courant est fourni par une alimentation Hewlett Packard 10 V 100 A régulée en courant, munie d'un disjoncteur sensible à la tension : si la bobine transite de l'état supraconducteur à l'état normal, sa résistance croît très rapidement, il faut pouvoir arrêter le courant en un temps très court. Vues les faibles dimensions de la bobine, l'énergie électrique emmagasinée est relativement faible (quelques joules) et nous avons pu faire transiter la bobine plusieurs fois sans aucun dommage.

Le courant est amené à la bobine par quatre bandes de cuivre étamé d'épaisseur 1/2 mm dont la largeur varie de 2 cm à 1 cm entre le haut et le bas du cryostat, la partie inférieure étant doublée par un fil supraconducteur : les pertes par conduction thermique sont nettement augmentées

et la température limite obtenue en pompant ne peut descendre en dessous de 2° K ; mais on minimise ainsi les pertes par effet Joule ce qui permet de conserver une température stable quel que soit le courant utilisé.

Les dimensions internes de la bobine sont telles qu'il n'est pas possible d'introduire une sonde autre que l'échantillon lui même pour mesurer le champ magnétique H_B créé par la bobine. C'est donc le signal de polarisation lumineuse $P(H_o)$ obtenu pour un champ connu H_o fourni par l'électroaimant (H_o = 9 k gauss par exemple) qui nous sert de calibration. L'électroaimant arrêté, on cherche le courant I dans la bobine pour lequel la polarisation $P(I) = P(H_o)$. On contrôle la linéarité de la relation $H_B = f(I)$ en enregistrant successivement les deux courbes $P(I)$ en absence et en présence du champ magnétique H_o fourni par l'électroaimant et en vérifiant qu'elles se déduisent l'une de l'autre par translation de l'échelle des abscisses (voir chapitre II-C-3). On a constaté qu'il fallait faire subir à la bobine plusieurs cycles d'aimantation pour faire disparaître des phénomènes d'hystéresis très gênants.

γ) - Impulsions de champ magnétique

Il n'est pas possible de modifier rapidement le courant qui circule dans une bobine supraconductrice sans la faire transiter à l'état normal. Pour produire des impulsions de champ magnétique on remplace donc la bobine supraconductrice par une bobine de cuivre de dimensions semblables à la précédente. On a pu obtenir des crénaux de champ magnétique dont l'amplitude est H = 300 gauss et le temps de coupure 50 µs. La bobine généralement utilisée était constituée de deux bobinages de 500 tours de fil de cuivre de 2/10 mm, sur un diamètre intérieur de 10 mm. Cela correspond à une self-inductance de 10 mH, et une résistance à la température de l'Hélium liquide de 0,3 Ω ; un courant de 2 A passant pendant le 1/10 du temps, la puissance consommée dans le cryostat était donc de 0,1 W. On a aussi utilisé une bobine de 2 x 50 tours dont la self est de 0,1 mH.

Cette bobine est alimentée par le dispositif représenté sur la figure 8. Le principe consiste à faire se décharger un condensateur C = 100 µF chargé sous la tension V = 500 V dans un circuit comprenant essentiellement une résistance R = 200 Ω et la bobine de self inductance L = 10 mH . A l'instant t_1 une impulsion débloque le thyristor T_1 qui

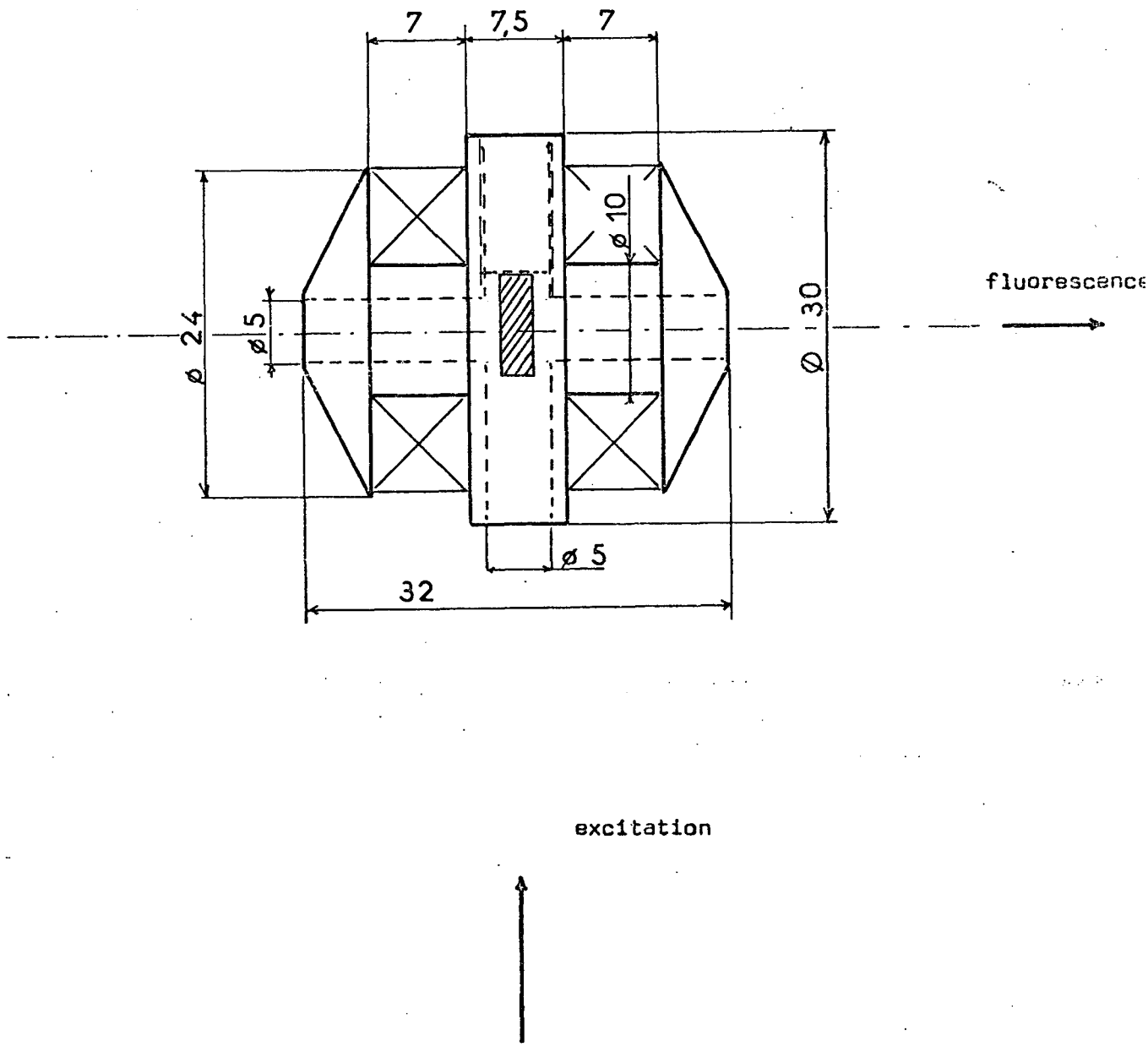
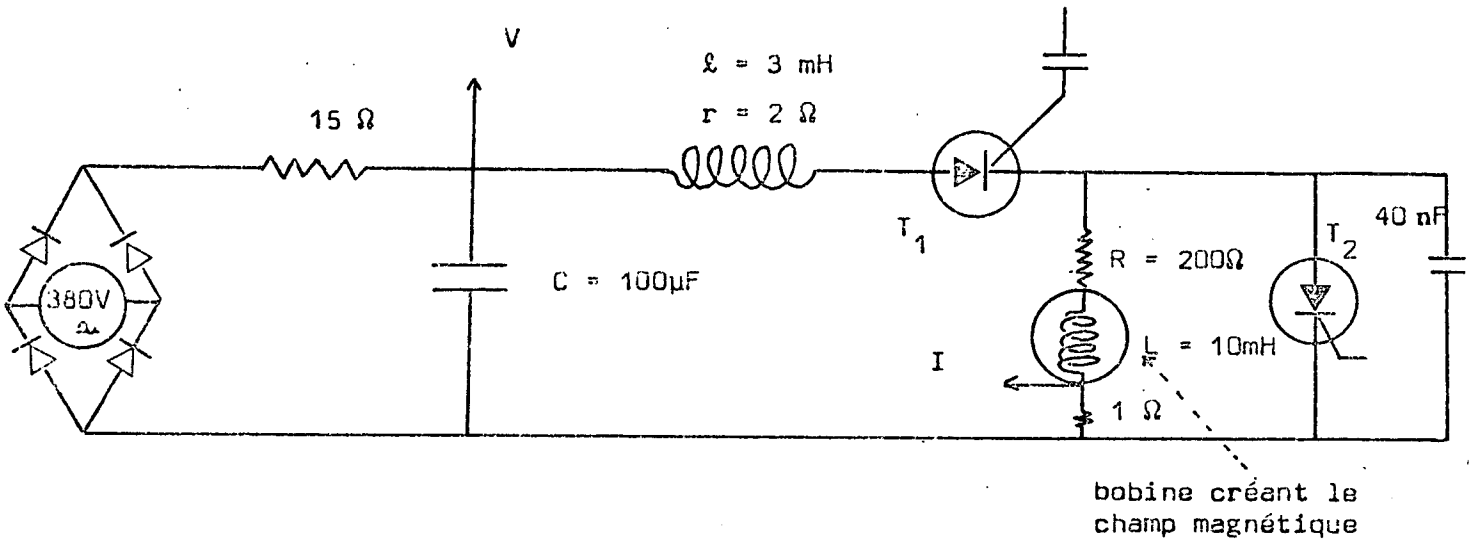
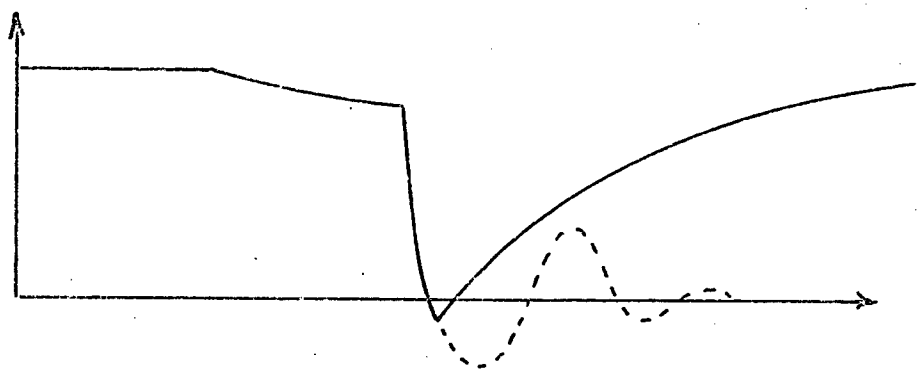


Fig. 7 - Bobine supraconductrice 15 kGauss à 50 A (Oxford Instrument)



V = tension aux bornes de C



I = courant dans la bobine

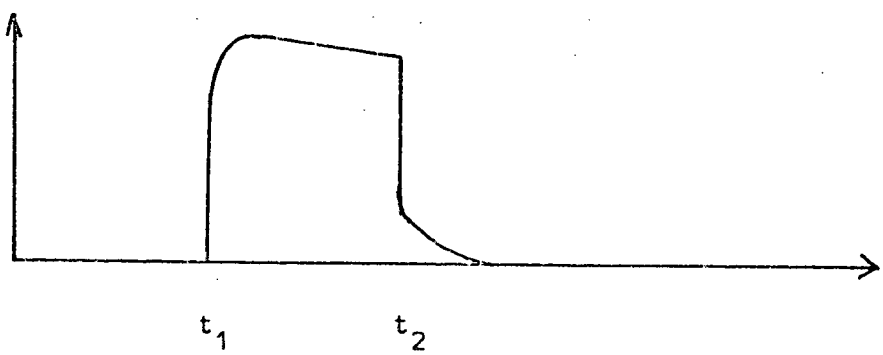


Fig. 3 - Schéma du dispositif électronique destiné à produire des impulsions rapides de champ magnétique.

ferme le circuit : le courant monte à la valeur $\frac{V}{R} = 2,5$ A en un temps $\frac{L}{R} = 50$ µs , puis redescend avec une constante beaucoup plus longue RC = 20 ms. A l'instant t_2 ($t_2 \ll RC$) une autre impulsion débloque le thyristor T_2 qui courtcircuite la résistance R et la bobine ; le courant I tombe à zéro avec une constante de temps $\frac{L}{R} = 50$ µs (cf. figure 8).

Le condensateur se décharge alors à travers un circuit dont les caractéristiques sont déterminées par une self d'inductance l = 3 mH et de résistance r = 2 Ω suffisamment faible pour que le système oscille. La première oscillation négative bloque les thyristors et le condensateur est rechargé par un pont de diode alimenté par une tension 380 V alternative, en série avec une résistance de 15 Ω . (Le rôle de cette résistance est essentiellement de limiter le courant délivré par le pont de diode et permettre au condensateur de se décharger complètement afin de bloquer les thyristors). Un condensateur de 40 nF en parallèle avec le thyristor T_2 empêche la tension à ses bornes de varier trop rapidement au moment du débloquage de T_1 (ce qui aurait pour effet de débloquer T_2 lui aussi trop tôt).

Les thyristors (RTC 600 R 6927) sont déclenchés par des impulsions d'une dizaine de volt fournies par un générateur d'impulsion Tecktronix et mises en forme par un circuit à transistors.

Les performances obtenues sont essentiellement limitées par des considérations de puissance. Avec une récurrence de 20 Hz et les valeurs numériques citées ci-dessus on consomme une puissance de 500 W qui doit être dissipée dans la self de 3 mH et dans la résistance de 15 Ω : ces deux pièces étaient plongées dans l'eau dont l'évaporation évacuait l'énergie. On diminue le temps de coupure d'un facteur 10 sans diminuer la valeur du champ magnétique H en utilisant une bobine comportant 10 fois moins de tours : on a alors L = 0.1 mH ; mais pour produire le même champ magnétique il faut prendre R = 20 Ω : la durée $t_2 - t_1$ de l'impulsion doit, elle aussi, être réduite d'un facteur 10 et peut devenir insuffisante dans certains cas.

Pour obtenir des impulsions plus longues, nous avons utilisé un simple relais de puissance moyenne (performances 2 A 220 V). Lorsqu'on prend la précaution de l'alimenter en courant continu et non en alternatif on arrive à obtenir une coupure en environ 1 ms. L'alimentation était elle même déclenchée par un relais sensible déclenché par un générateur TBF (figure 9).

b) - Hyperfréquence

Les techniques que nous utilisons sont celles, souvent simplifiées, de la résonance paramagnétique électronique. On en trouve une étude détaillée dans l'ouvrage de Poole [23].

Nous avons utilisé les bandes X (8 à 11 GHz) et K(18 à 26 GHz). La bande K est a priori préférable car elle permet d'étudier les résonances g = 2 dans des champs magnétiques plus élevés de l'ordre de 8 kG où les signaux optiques sont plus importants. Cependant il est souvent plus difficile de trouver des composants adaptés à cette fréquence.

On trouvera sur la figure 10 le schéma de principe du banc d'hyperfréquence. Son extrême simplicité résulte du fait que la détection n'est utilisée que pour les réglages et non pour de véritables mesures.

Les générateurs utilisés étaient des klystrons reflex :

- Varian X.15 délivrant 400 mW sur toute la bande X
- Raytheon RK 6254 délivrant 50 mW de 17 à 25 GHz

Certaines expériences nécessitaient de faire varier rapidement l'amplitude hyperfréquence soit pour mesurer des temps de relaxation soit pour faire une détection de phase de l'effet de cette hyperfréquence : cette modulation d'amplitude est obtenue de deux manières :

- par utilisation d'une "diode switch" (SRL : X 430) qui, intercalée dans le guide d'onde permet de couper à 40 db en 0.1 µs (en bande X).
- par modulation de la tension réflecteur (en bande K) : la tension réflecteur étant généralement définie par rapport à la haute tension du klystron, il convient d'ajouter la tension de modulation par l'intermédiaire d'un condensateur. On est limité en fréquence entre 20 c/s et 500 kc/s. Pour les très basses fréquences on mettait en série une pile de 60 V par l'intermédiaire d'un relais à mercure.

Les cavités utilisées en bande X étaient généralement du type TE_{102} rectangulaire, percées de deux trous de 5 mm de diamètre sur la petite ou sur la grande face pour permettre l'excitation et la détection de la fluorescence. Dans certaines expériences (chapitre IV) la rotation de l'échantillon autour d'un axe horizontal était commandée par un système de vis sans

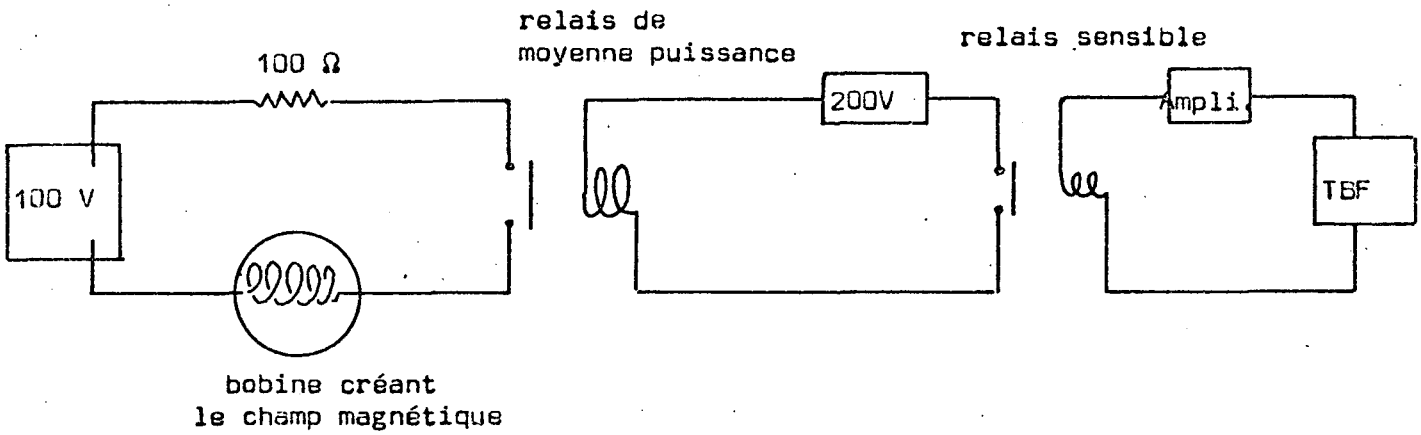


Fig. 9 - Production d'impulsion de champ magnétique de durée moyenne (de l'ordre de la seconde)

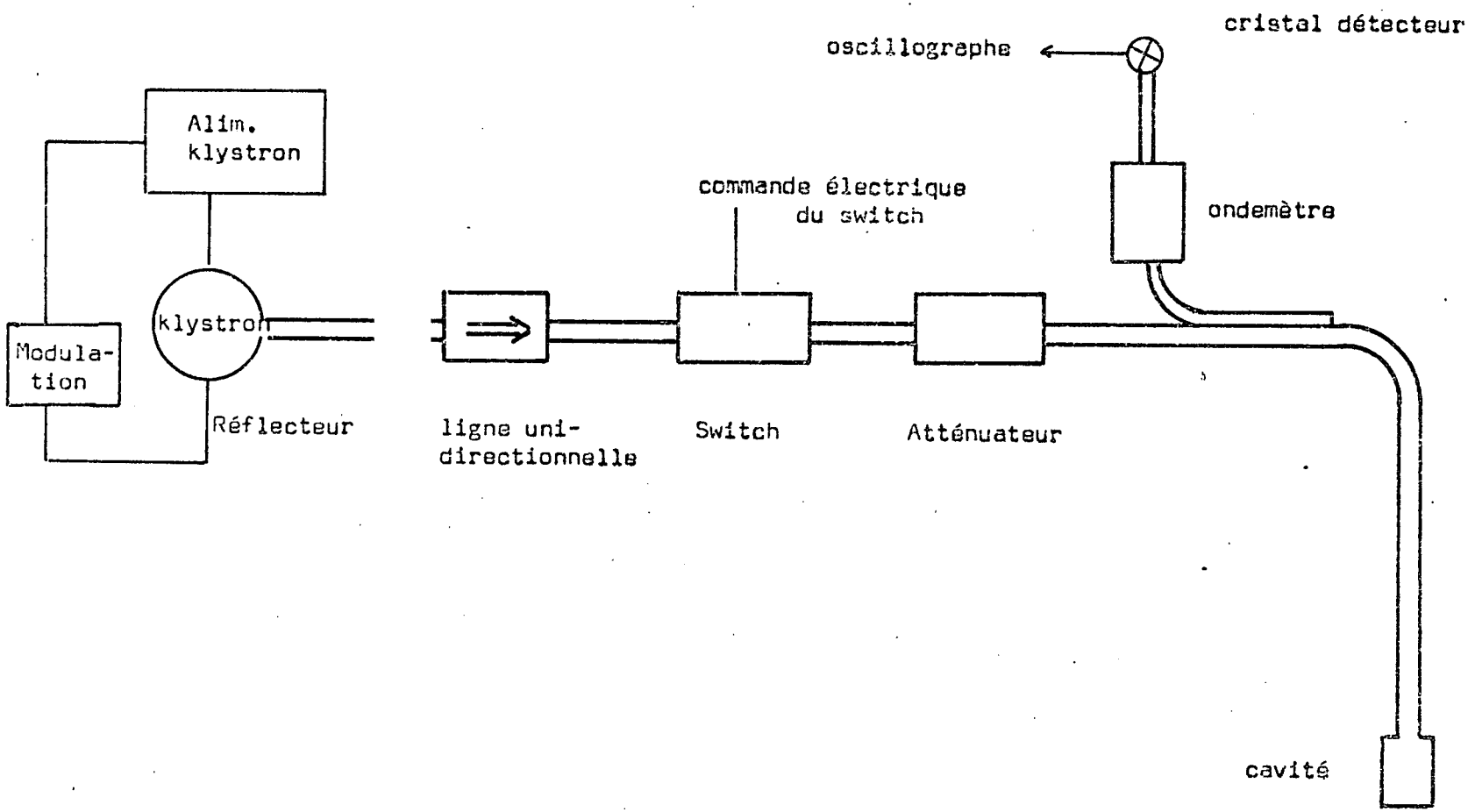


Fig. 10 - Sch du dispositif d'hyperfréquence

Figure 10

fin. En bande K nous avons employé des cavités cylindriques à cause de leur dimension, souvent sur le mode TE_{011} . En fait, la taille de l'échantillon est telle qu'elle modifie fortement la configuration du champ électromagnétique, et surtout diminue notablement le Q de la cavité (en pratique, on obtenait des Q inférieurs à 1000).

c) - Contrainte uniaxiale (voir figure 11)

Une contrainte de compression est appliquée en insérant l'échantillon entre deux blocs métalliques fixés à deux tubes en acier inoxydable concentriques. Pour diminuer les risques de flambage c'est le tube de plus gros diamètre qui est fixé au bloc supérieur et qui donc supporte l'effort de compression, il est par ailleurs solidaire du chapeau du cryostat. L'étanchéité au niveau du tube intérieur est assurée par un joint torique relié par un "tombac" au tube extérieur. La traction est appliquée au tube intérieur par un levier.

Au moment où il est comprimé longitudinalement, l'échantillon doit se dilater latéralement. Pour que ce déplacement s'effectue sans frottement on intercale entre les blocs métalliques et l'échantillon deux feuilles d'Indium d'environ 1/4 mm d'épaisseur.

Ce système nous a permis d'appliquer des forces de 150 kg alors que les forces de frottement n'excèdent pas 300 g. Ceci correspond pour les échantillons utilisés à des contraintes supérieures à 10 kg/mm^2.

4. - DETECTION OPTIQUE

Nous décrivons ici essentiellement le montage qui nous a servi à étudier la fluorescence de l'ion Mn^{++}. Les modifications importantes apportées à ce montage lors des autres expériences seront signalées au moment de leur étude.

a) - Faisceau lumineux d'excitation

L'excitation est réalisée à partir de la lumière émise par un arc à Xénon OSRAM XBO 450 alimenté par une alimentation Sodilec (40 V 50 A) régulée au courant pour obtenir une meilleure stabilité. La partie du spectre utile à l'excitation (entre 4000 et 5000 Å) est sélectionnée au moyen d'un filtre Wratten 34. Celui-ci laissant aussi passer l'infrarouge, on évite une élévation de température trop importante du cryostat en intercalant un filtre "froid" MTO Athervex qui réfléchit cette partie du spectre.

L'arc est très sensible au champ magnétique : à 50 cm de l'électroaimant il était "soufflé" par le champ de fuite qui devient très important lorsqu'on dépasse 8 k gauss. On a donc dû le mettre à une distance d'environ 1 mètre de l'échantillon.

b) - Faisceau lumineux de détection

On détecte la lumière de fluorescence émise à 90° de la direction de l'excitation, parallèlement au champ magnétique, puis réfléchie par un miroir vertical argenté face avant (figure 12). Il y a néanmoins une certaine partie de la lumière d'excitation qui est diffusée dans cette direction, elle est éliminée par le filtre Wratten 53 qui ne laisse passer que les longueurs d'onde de fluorescence (maximum vers 5300 Å). On a utilisé un photomultiplicateur RCA 1P21, la haute tension étant fournie par une alimentation stabilisée CRC (ALS 349). Pour le protéger du champ de fuite de l'électroaimant, le PM est entouré d'une enceinte en μ - métal de 2 mm d'épaisseur, placée dans un boîtier qui est lui même en acier doux de 1 mm d'épaisseur.

c) - Mesure de la polarisation lumineuse

L'analyse de la lumière selon ses composantes polarisées circulairement est effectuée en intercalant sur le trajet du faisceau de détection une lame quart d'onde en matière plastique et un polariseur HN22, tous deux provenant de la Polaroïd Corporation. Le faisceau de détection restant dans un plan horizontal, les composantes de polarisation circulaire

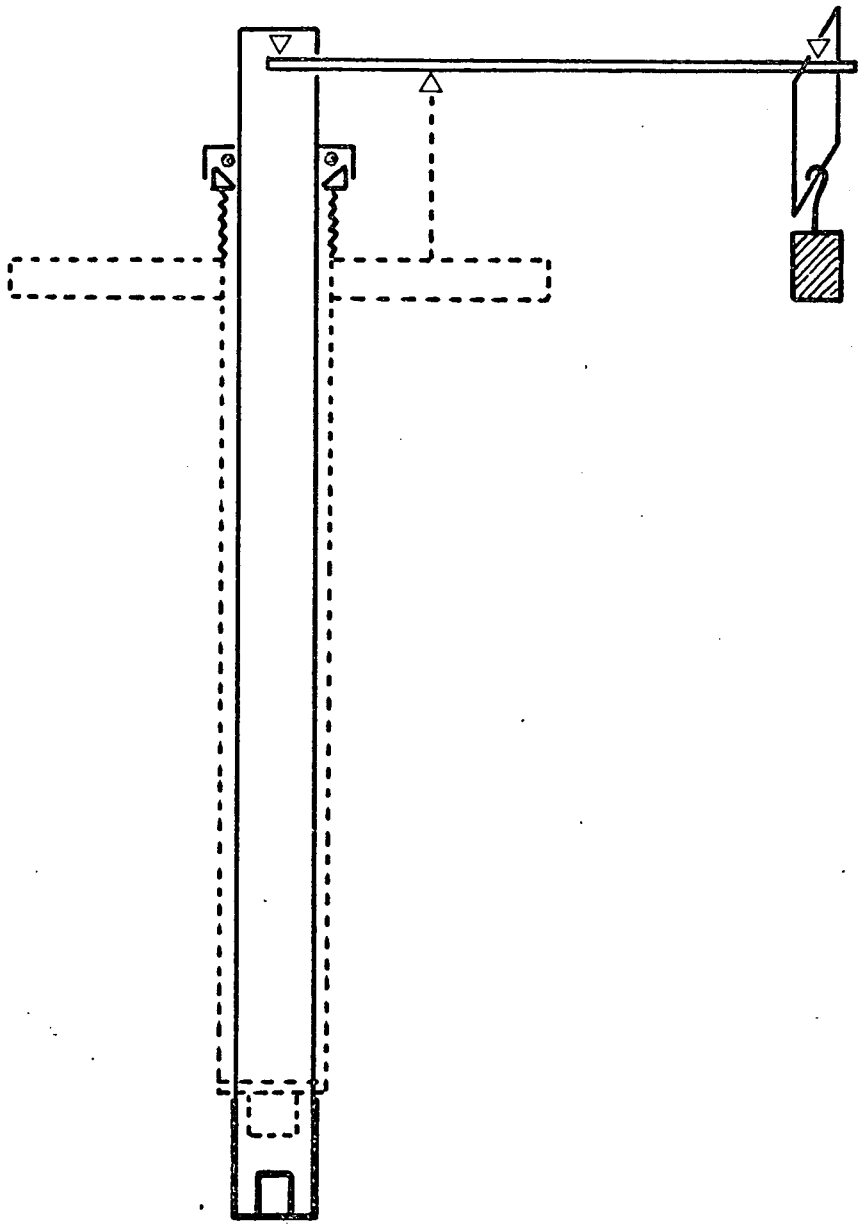


fig. 11 - Représentation schématique du système permettant d'appliquer une contrainte uniaxiale

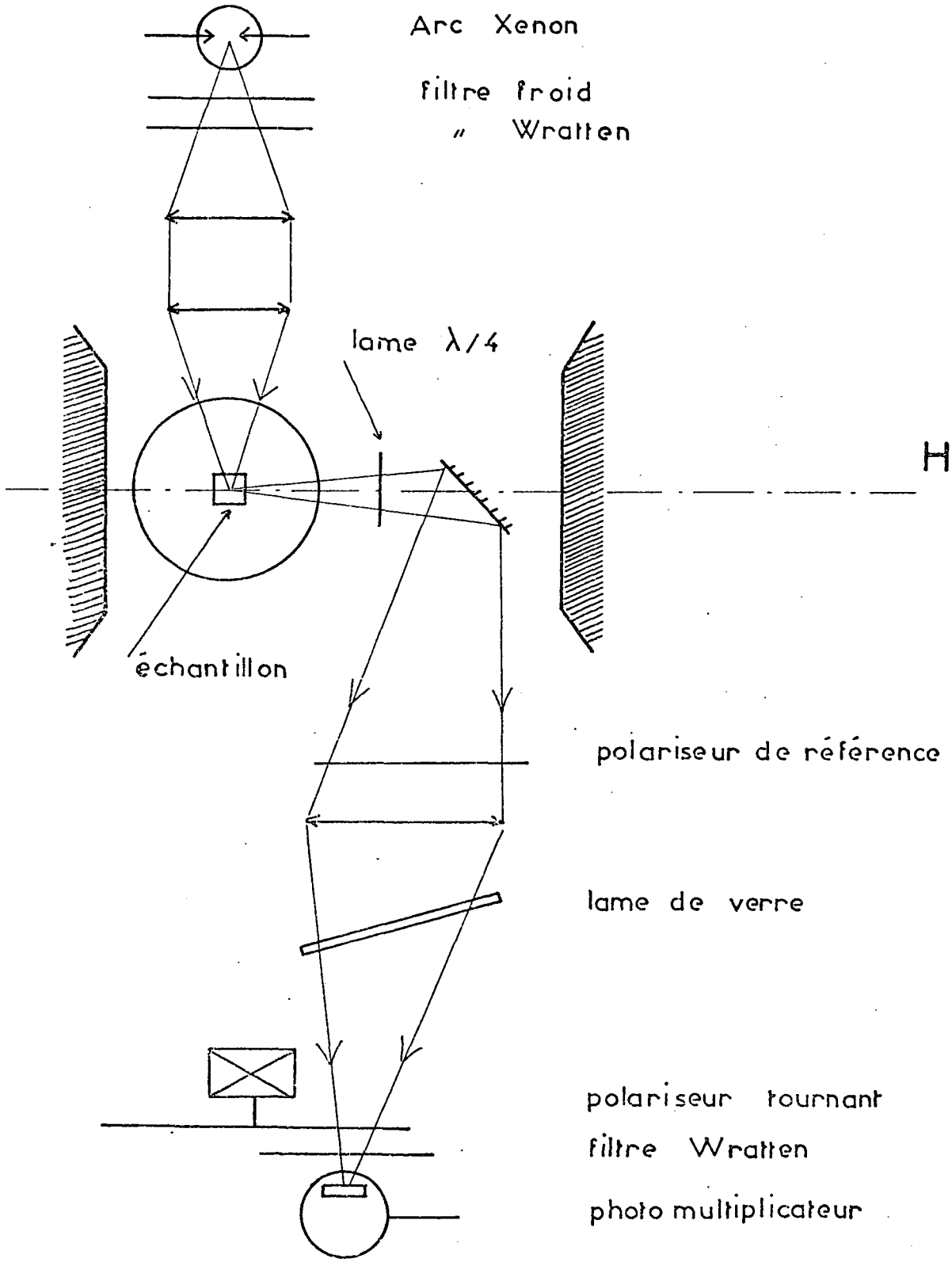


Fig. 12 - Schéma du banc d'optique

sont transformées en composantes de polarisation linéaire horizontale et verticale en plaçant avant le miroir la lame $\lambda/4$ dont les axes sont inclinés de 45° par rapport à la verticale ; elles sont donc transmises sans dépolarisation par le miroir. La différence entre les coefficients de réflexion des deux polarisations linéaires n'est pas très importante dans le cas d'une réflexion métallique (elle est inférieure à 5%) nous l'avons compensée en intercalant sur le faisceau lumineux une plaque de verre d'inclinaison réglable (figure 12). En fait, même en mettant la lame $\lambda/4$ après le miroir, on n'introduit qu'une dépolarisation d'environ 10% dont il est facile de tenir compte.

Beaucoup plus gênantes sont les dépolarisations produites au niveau de l'échantillon :

- par l'effet de "fontaine lumineuse" : l'indice des cristaux étant très élevé, beaucoup de rayons lumineux sont réfléchis sur les faces et partiellement dépolarisés avant de sortir du cristal.

- par la biréfringence induite par les contraintes du cristal : cet effet est difficile à évaluer car différents points du cristal participent à l'émission et les rayons lumineux parcourant des chemins de longueur différente dans le cristal subissent des dépolarisations variables. On le minimise en utilisant un échantillon de faible épaisseur, ou bien en n'excitant que la région proche de la surface.
  Dans le cas d'un échantillon présentant une biréfringence homogène, il est avantageux d'utiliser la fluorescence émise parallèlement à l'axe optique qui n'est pas dépolarisée ; malheureusement, à cause de l'ouverture importante de détection, on utilise des rayons lumineux qui font un certain angle avec l'axe optique et qui sont très rapidement dépolarisés. Ainsi les échantillons de ZnS que nous possédions contenaient une certaine partie de phase hexagonale fortement biréfringente, la polarisation circulaire était complètement détruite quand on excitait le centre d'un échantillon de 5 mm d'arêtes.

Ces deux causes de dépolarisation dépendent donc beaucoup des conditions géométriques de l'excitation et sont très difficiles à évaluer

quantitativement (voir cependant au chapitre III un exemple de détermination de la dépolarisation). Il en résulte que la valeur absolue de la polarisation est entachée d'une erreur systématique par défaut.

d) - *Amélioration du rapport signal sur bruit*

L'intensité de fluorescence mesurée est généralement très inférieure à celle que l'on mesure dans les expériences en absorption : en effet, une partie seulement de la puissance d'excitation est réémise, comme elle est rayonnée dans toutes les directions de l'espace, une faible proportion est finalement détectée. Puisque c'est le produit de l'intensité lumineuse par le temps, c'est à dire le nombre de photons reçus qui détermine le rapport signal sur bruit théorique maximum, on est conduit à accroître la durée des expériences. Ceci n'est intéressant que si l'on est affranchi des autres causes de fluctuations c'est à dire essentiellement des instabilités et des dérives dues à la lampe excitatrice et au photomultiplicateur de détection. Ceci conduit à compliquer un peu la technique de mesure.

α) - Mesure du taux de polarisation

La figure 13 montre le schéma de la détection du taux de polarisation circulaire de la lumière: la lumière passe d'abord à travers une lame $\lambda/4$ puis un polariseur linéaire tournant à la fréquence $\nu \simeq 35$ cycles , qui permet de détecter alternativement les deux polarisations principales. On obtient donc sur le photomultiplicateur un courant :

$$I = I_{\sigma_+} \cos^2 \omega t + I_{\sigma_-} \sin^2 \omega t = \frac{I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-}}{2} + \left(\frac{I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}}{2}\right) \cos 2\omega t$$

Le courant passe dans un adaptateur d'impédance, la composante alternative : $\left(\frac{I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}}{2}\right) \cos 2\omega t$ est envoyée sur une détection synchrone PAR HR8 ; la référence est fournie par le courant amplifié d'une cellule photoélectrique qui reçoit la lumière émise par une petite lampe après avoir traversé un polariseur fixe et le polariseur tournant..

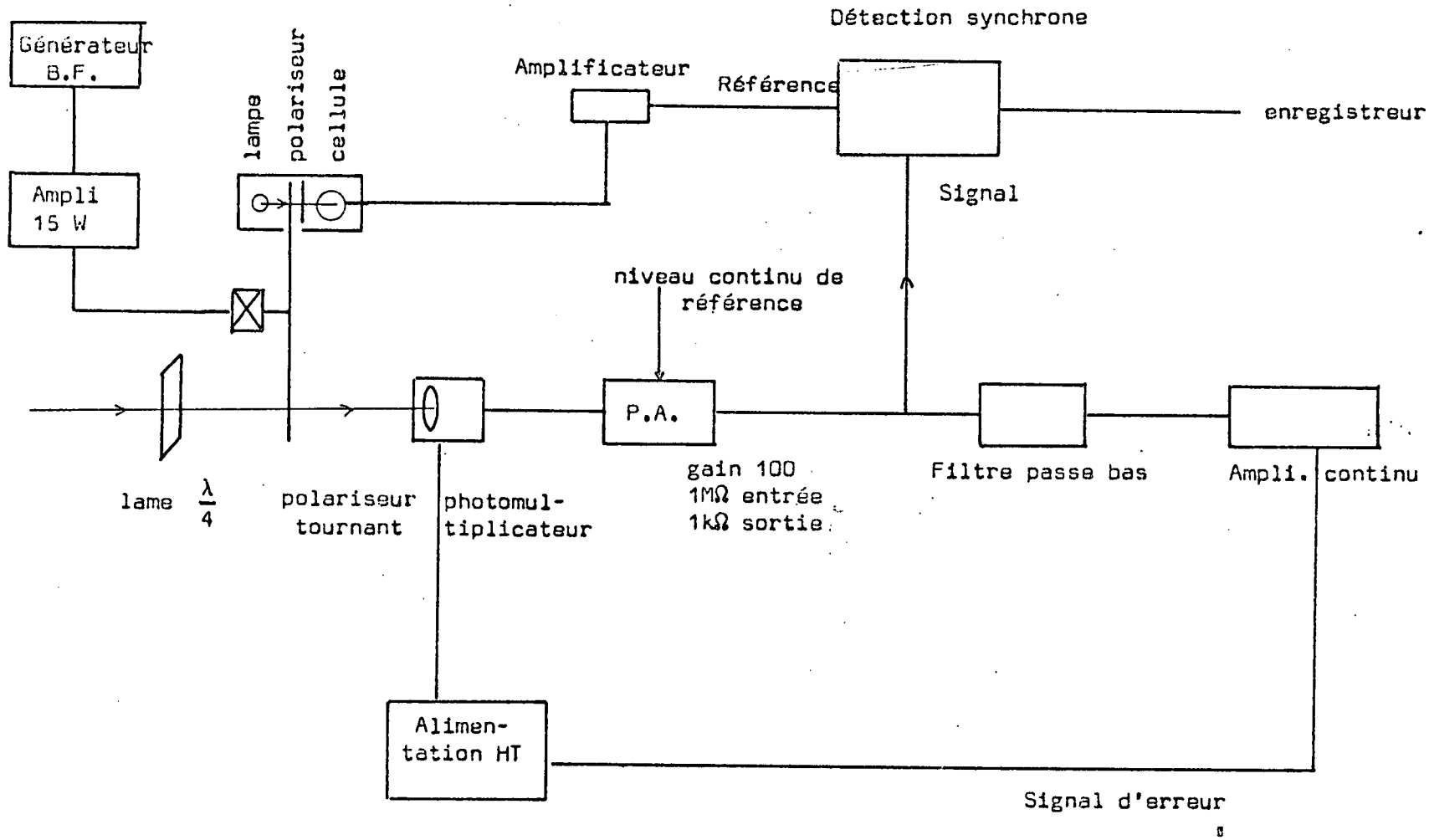


Figure 13

Fig. 13 - Mesure du taux de polarisation circulaire de la lumière

La composante continue du courant du photomultiplicateur $I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-}$ est transmise à un préamplificateur différentiel, qui constitue la première partie d'un système d'asservissement qui tend à la maintenir constante. La quantité $I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-}$ est comparée à un niveau de référence I_0 très stable, après un flitrage soigné la tension d'erreur est amplifiée puis appliquée à la chaîne de stabilisation de l'alimentation HT du photomultiplicateur (voir en annexe le schéma de l'électronique d'asservissement). On agit donc directement sur le gain de celui-ci. Le signal de sortie de la détection synchrone $I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}$ est donc proportionnel au taux de polarisation,

$$P = \frac{I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}}{I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-}} \quad \text{puisque} \quad I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-} = I_0 .$$

Le polariseur tournant est fixé sur l'axe d'un petit moteur synchrone LIP de 8 Watt. Alimenté par un générateur BF suivi d'un amplificateur de puissance il peut tourner à des fréquences allant de 20 à 70 c/s. Le faisceau lumineux ne traverse pas toujours la même région du polariseur : si celui-ci n'a pas une transmission uniforme les deux composantes de polarisation ne sont pas transmises avec la même amplitude et il en résulte une modulation parasite. Nous avons vu d'ailleurs que la réflexion sur le miroir vertical favorise légèrement la polarisation verticale. On utilise la lame de verre d'inclinaison réglable pour compenser simultanément des deux effets. L'angle d'inclinaison est réglé de sorte que le signal de la détection synchrone soit nul lorsque le cristal émet de la lumière non polarisée (dans un champ magnétique nul). La réponse du photomultiplicateur dépend de la polarisation de la lumière, on s'affranchit du risque d'une modulation parasite supplémentaire en faisant tourner l'ensemble d'une lame polarisante suivie d'une lame $\lambda/4$: c'est donc toujours de la lumière circulaire qui atteint le photomultiplicateur et ceci quel que soit l'angle du polariseur tournant. La calibration et le réglage de phase de la détection synchrone sont effectués en intercalant un polariseur linéaire sur le faisceau optique.

Ce système sous a donné entière satisfaction et la reproductibilité des signaux obtenus était telle que nous n'avons pas craint de les utiliser pour calibrer les valeurs du champ magnétique de la bobine supraconductrice (I.B.3.a.β.). La valeur limite du rapport signal sur bruit obtenu (pour des constantes de temps de l'ordre de 1s) correspond à un taux de polarisation qui varie entre 10^{-3} et mieux que 10^{-4} suivant l'intensité de la fluorescence des différents échantillons étudiés.

β) - Etude des phénomènes transitoires

Pour étudier les phénomènes transitoires (mesure de temps de relaxation essentiellement) il n'est pas possible d'utiliser une détection synchrone beaucoup trop lente. Nous avons eu recours aux techniques de moyennage numérique désormais classiques. Grâce à une base de temps répétitive le signal $S(t)$ est enregistré numériquement un grand nombre de fois N dans des conditions identiques.

On utilise pour cela un analyseur multicanaux (*) dont chaque canal i correspond à un instant déterminé t_i de la séquence et additione les N valeurs de $S(t_i)$ obtenue à chacun des N passages. Le rapport signal sur bruit croît alors comme $\sqrt{N}$. Pour analyser des signaux rapides (correspondant à des constantes de temps inférieures à 10 µs dans certains cas) la bande passante au départ doit être très grande : le rapport signal sur bruit est donc très mauvais (dans de nombreux cas très inférieur à 1) à l'entrée du moyenneur et de très nombreux passages sont nécessaires. Le signal du photomultiplicateur est envoyé dans un amplificateur différentiel dont la bande passante est soigneusement adaptée aux constantes de temps recherchées (une trop grande bande passante augmente inutilement le niveau de bruit).

La composante continue est soustraite et la différence est envoyée à l'analyseur multicanaux. On améliore le résultat obtenu en traitant successivement les deux polarisations opposées : en enregistrant $NI_{\sigma_+} - NI_{\sigma_-}$ on se débarrasse des variations parasites du signal dues par exemple au rayonnement des impulsions qui déclenchent les transitions étudiées. Nous avons pu ainsi analyser l'évolution dans le temps de phénomènes se traduisant par des variations d'amplitude relatives de quelques 10^{-3} dans des temps de l'ordre de 10 µs.

(*) *(du type Enhancetron fabriqué par Nuclear Data, ou bien Intertechnique SA41).*

Chapitre II

▪ *ETUDE DE L'ION Mn^{++} DANS UN CHAMP CRISTALLIN TETRAEDRIQUE* ▪

L'ion Mn^{++} s'incorpore facilement dans un grand nombre de composés cristallins et ses propriétés d'"activateur" de fluorescence sont bien connues [24,25,26]. Parmi les ions du groupe du Fer, il est le seul avec les ions isoélectroniques de Cr^{+++} à fluorescer efficacement dans de nombreux cas. Les propriétés des niveaux excités de Cr^{+++} ont été étudiées de façon intensive [27,3]. Plus particulièrement, le niveau ^2E qui émet la radiation rouge du laser à rubis est remarquablement connu et a permis la première expérience de double résonance dans un solide [16]. Ce n'est pas le cas de l'ion Mn^{++} ; alors que l'état fondamental de Mn^{++} est connu par de nombreux spectres de résonance paramagnétique électronique [28], les études effectuées sur les spectres d'absorption ou d'excitation ne permettaient généralement d'atteindre que le seul paramètre 10 Dq du champ cristallin cubique. Il faut cependant noter les travaux sur les structures vibrationnelles et les interactions d'échange dans les niveaux excités de Langer Ibuki [29], Langer et Richter [30], Mc Clure [31], Ferguson Guggenheim Tanabé [32] ; plus récemment Parrot et Blanchard [33] ont étudié les propriétés sous contrainte d'un des niveaux excités de Mn^{++} dans ZnS. L'étude du niveau luminescent, suggérée par Clogston [34], semblait extrêmement intéressante et les méthodes proposées au chapitre I devraient s'appliquer parfaitement à ce cas.

• A •

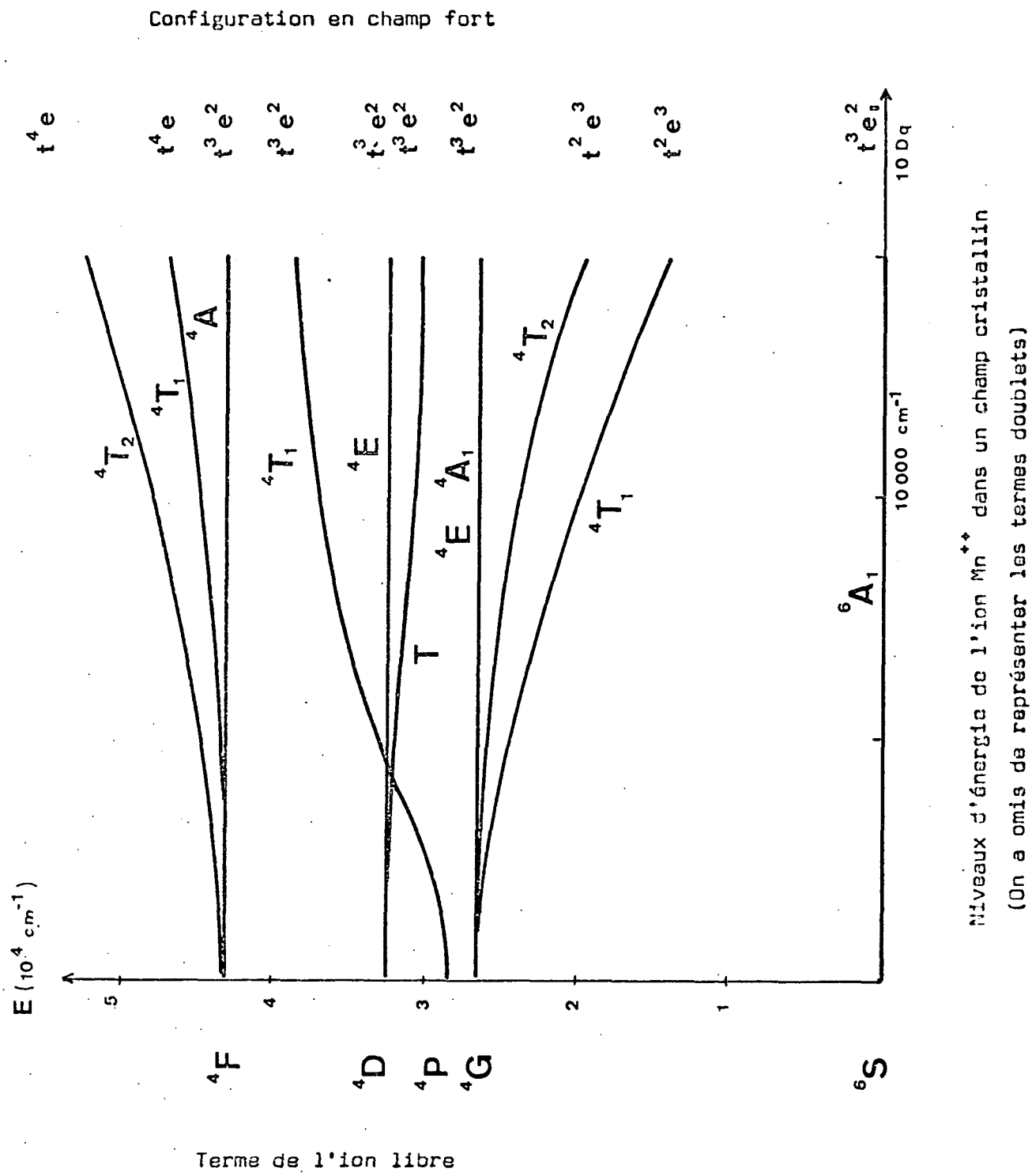
RAPPELS SUR LE CHAMP CRISTALLIN ET L'ION Mn^{++}

1. - LES NIVEAUX D'ENERGIE DANS UN CHAMP CRISTALLIN DE SYMETRIE CUBIQUE OU TETRAEDRIQUE.

a) - Principe des méthodes de calcul

L'ion Mn^{++} comporte cinq électrons en plus des couches remplies. Ces électrons appartiennent à la configuration fondamentale $(3d)^5$. L'interaction électrostatique $\mathcal{H}_{el}$ décompose cette configuration en différents termes. A ce stade du calcul la symétrie sphérique est conservée séparément pour la partie orbitale (invariante dans R^3) et pour la partie de spin (invariante dans SU_2) : les termes sont donc désignés par la notation ^{2S+1}L où L et S sont respectivement le moment orbital total et le spin total. Dans le langage de la théorie des groupes on dira que l'ensemble des fonctions d'ondes constituant un terme déterminé ^{2S+1}L se transforme comme la représentation irréductible $\mathfrak{D}_S \otimes \mathfrak{D}_L$ du produit tensoriel des groupes $SU_2 \otimes R^3$. On obtient ainsi un fondamental sextuplet ^6S, et quatre termes quadruplet (^4P, ^4D, ^4F, ^4G) et onze termes doublets (voir figure 14).

L'application d'un champ cristallin $\mathcal{H}_c$ de symétrie cubique O_h détruit en partie la dégénérescence de ces niveaux. Les nouveaux "termes" obtenus sont caractérisés par les représentations irréductibles du groupe $SU_2 \otimes O_h$, que l'on écrit généralement $^{2S+1}\Gamma_i$. Γ_i est une des cinq représentations irréductibles paires de O_h (A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}) car les orbitales d ont une parité positive. L'intensité du champ cristallin est décrite par le paramètre 10Dq positif ou négatif suivant que les plus proches voisins sont situés sur des directions 100 (entourage octaédrique) ou des directions 111 (entourage cubique ou tétraedrique). La perturbation est en général tellement forte qu'elle mélange de façon considérable



Niveaux d'énergie de l'ion Mn^{++} dans un champ cristallin
(On a omis de représenter les termes doublets)

Figure 14

les différents termes définis en symétrie sphérique. Les niveaux doivent être obtenus en diagonalisant simultanément les deux hamiltoniens $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c$. Comme la somme $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c$ respecte la symétrie cubique, elle n'a d'éléments de matrice qu'entre des termes de même symétrie $^{2S+1}\Gamma$. Ainsi par exemple les termes $^4T_1$ sont issus des 3 termes de l'ion libre ^4P , ^4G , ^4F et il suffit de diagonaliser une matrice 3x3 . Les matrices de $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c$ peuvent être calculées [35] dans la base de "champ faible" (celle des termes de l'ion libre qui diagonalise $\mathcal{H}_{el}$) en utilisant les tables de Nielson et Koster [36] .

Au contraire on peut utiliser la base qui diagonalise $\mathcal{H}_c$ comme le font Sugano et Tanabé [37] . Cette dernière base est définie par les configurations en champ fort : on utilise les orbitales t_2 (qui se transforment comme la représentation T_2 de O_h) et les orbitales e (qui se transforment comme la représentation E de O_h), qui sont issues des orbitales d définies en symétrie sphériques et qui sont séparées par l'énergie $10\ D_q$ caractéristique du champ cristallin [38] . Ainsi les 3 termes $^4T_1$ sont issus des configurations de champ fort $t_2^4\ e$, $t_2^3\ e^2$, $t_2^2\ e^3$. Les éléments de matrice de $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c$ sont tabulées dans les références [37] et [38] .

L'interaction électrostatique est généralement décrite par les deux paramètres B et C qui représentent les intégrales de Slater pour les électrons 3d , modifiées par rapport aux valeurs de l'ion libre pour tenir compte en première approximation des modifications de la forme des fonctions 3d par des effets de covalence (mélange avec les orbitales des ions voisins). Ces paramètres et le paramètre $10\ D_q$ du champ cristallin sont ajustés de façon à minimiser l'écart entre les valeurs calculées de l'énergie des niveaux et le spectre optique expérimental. L'accord obtenu est généralement assez bon et l'utilisation des méthodes plus élaborées (correction de Trees [39]) n'améliore pas sensiblement les résultats sans introduire un nombre important de paramètres ajustables. On a donc ainsi une bonne connaissance du spectre d'énergie dans un champ cristallin et de la symétrie des premiers niveaux excités. Par contre la forme des fonctions d'onde qui représentent ces niveaux est connue avec beaucoup moins de précision car elles dépendent de manière rapide de la valeur exacte des paramètres empiriques : il faut donc être extrêmement prudent dans l'utilisation des résultats de ces calculs pour l'étude des structures fines de ces

niveaux (effet de l'interaction spin-orbite, effet Zeeman ...).

Nous avons représenté sur la figure 14 les résultats des calculs d'Orgel [40] utilisant les valeurs B et C de l'ion libre. La dénomination des niveaux correspond à une symétrie O_h si l'on précise que ce sont des représentations paires. Si la symétrie est réduite à celle du groupe du tétraèdre T_d qui ne possède pas la symétrie d'inversion, le signe de $10\ D_q$ change mais la position et la dénomination des niveaux restent les mêmes (on sait que les représentations paires de O_h : A_{1g} , A_{2g} , E_g , T_{1g} , T_{2g} , correspondent aux représentations A_1 , A_2, E , T_1 , T_2 de Td ; alors que pour les représentations impaires cette correspondance inverse les suffixes 1 et 2 ; A_{1u} , A_{2u} , E_u , T_{1u} , T_{2u} donnent respectivement A_2 , A_1 , E , T_2 , T_1). Par contre, la forme des fonctions d'onde est modifiée, en champ fort surtout car ce sont les orbitales e qui sont plus basses que les orbitales t_2 .

b) - Transitions optiques

Le niveau fondamental reste $^6A_1$ tant que le champ cristallin n'est pas trop fort (en champ fort c'est un niveau doublet $^2T_2$ qui devient le plus bas). Les transitions optiques vers les différents niveaux excités $^4\Gamma_i$ sont doublement interdites. D'abord par la règle de Laporte en tant que transition entre niveaux d donc de même parité (+1) , ensuite par la non conservation du spin $\Delta S = 1$ (les transitions vers les niveaux doublets, pour lesquelles $\Delta S = 2$ sont encore plus interdites et c'est pour cela que nous ne les avons pas représentées sur la figure 14)

- La première interdiction est levée si le champ cristallin n'a pas la symétrie d'inversion : c'est le cas si le site a la symétrie tétraédrique, les orbitales électroniques 3d (qui se transforment comme les représentations $E + T_2$ du groupe Td) sont mélangées par la partie impaire du champ cristallin qui se transforme comme une harmonique sphérique $(Y_2^3 - Y_{-2}^3)$ (c'est à dire A_1 pour le groupe Td) aux orbitales électroniques plus excitées 4p (qui se transforment comme la représentation T_2 du groupe Td). Les niveaux obtenus n'ont plus une parité déterminée et les règles

POSITION DES IONS O^{--}

$[(l,m,n)]$

$+ \; [(0,0,0) \; ; \; (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)]$

$+[(+u,+u,+u) \; ; \; (+u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u) \; ; \; (\frac{1}{4}-u,+u,\frac{1}{4}-u) \; ; \; (\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u,+u)]$

$[(-u,-u,-u) \; ; \; (-u,\frac{3}{4}+u,\frac{3}{4}+u) \; ; \; (\frac{3}{4}+u,-u,\frac{3}{4}+u) \; ; \; (\frac{3}{4}+u,\frac{3}{4}+u,-u)]$

POSITION DES SITES A

$[(l,m,n)]$

$+ \; [(0,0,0) \; ; \; (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)]$

$+ \; [(\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}) \; ; \; (\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8})]$

POSITION DES SITES B

$[(l,m,n)]$

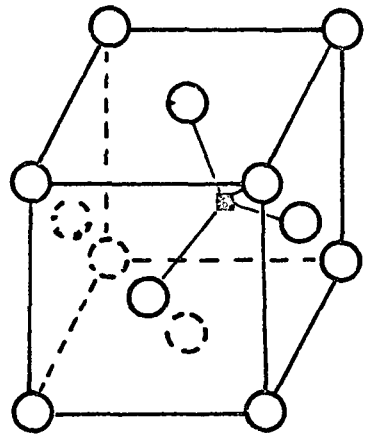
$+ \; [(0,0,0) \; ; \; (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)]$

$+ \; [(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \; ; \; (\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4}) \; ; \; (\frac{1}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4}) \; ; \; (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2})]$

STRUCTURE CRISTALLINE DE TYPE SPINELLE :

positions des différents ions

TABLE I

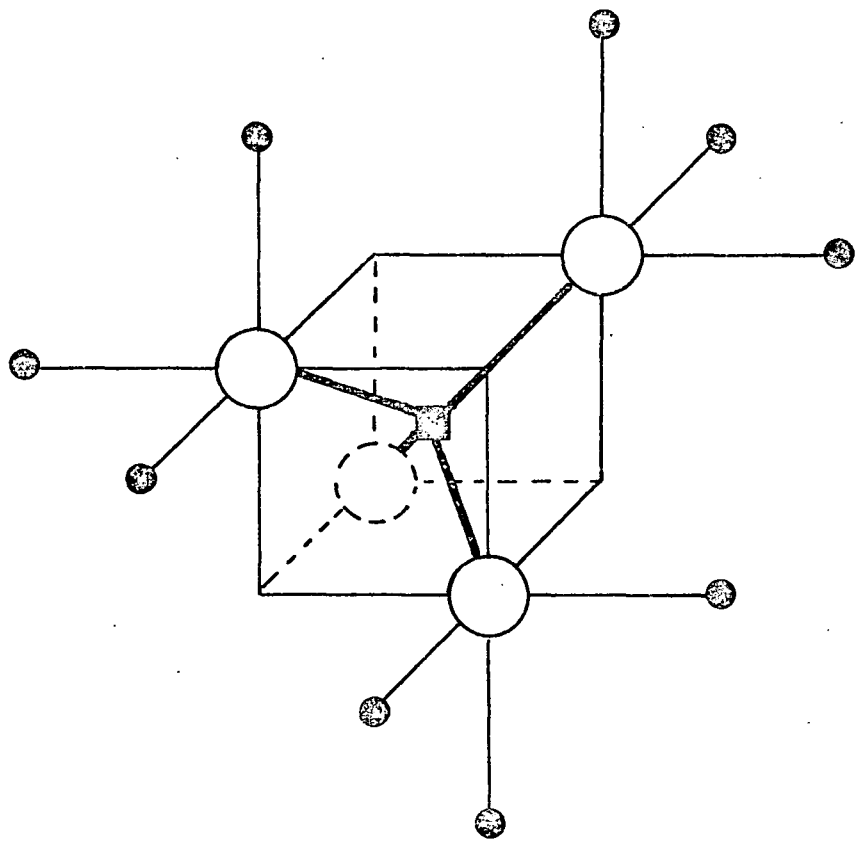


ion oxygène

site A

site B

a - Site interstitiel tétraèdrique dans un réseau cubique à faces centrées



b - Premiers et seconds voisins d'un site A dans un réseau spinelle

(On a omis de représenter les seconds voisins correspondant au 4ème ion oxygène)

Figure 15

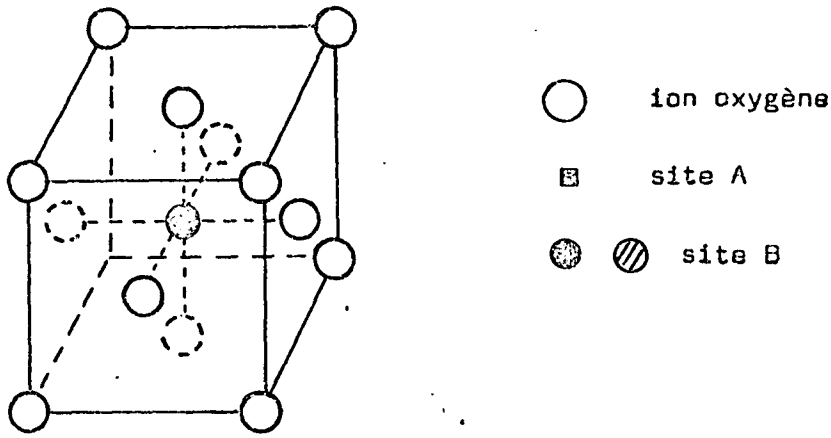


Fig. 16

a - Site interstitiel octaèdrique dans un réseau cubique à faces centrées

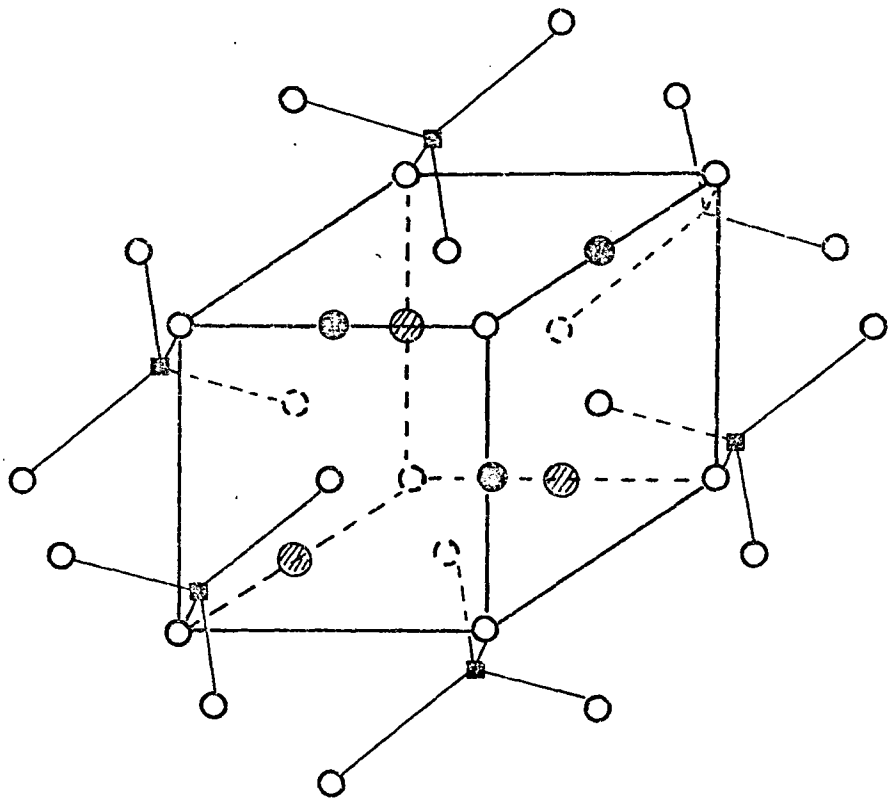


Fig. 16

b - Site B dans un réseau spinelle

de sélection optique sont alors simplement celles de l'opérateur dipolaire électrique, qui se transforme comme la représentation T_2 du groupe du tétraèdre.

- La deuxième interdiction est levée si l'on tient compte de l'interaction spin-orbite $\mathcal{H}_{S.O}$ qui mélange les termes de multiplicités de spin différentes ($\Delta S = 0$, ± 1).

Nous terminons ici ce rappel très général, nous reviendrons plus en déatil sur la structure du niveau excité au paragraphe C et sur le calcul des probabilités de transition optique dans les paragraphes B et C.

2. - MATRICES CRISTALLINES UTILISEES

Pour effectuer des expériences en lumière polarisée, nous avons besoin d'un cristal optiquement isotrope pour ne pas dépolariser la lumière, donc d'un cristal cubique. Pour que les probabilités de transition soient assez importantes nous avons été amenés à rechercher un cristal dans lequel Mn^{++} puisse s'incorporer dans un site tétraédrique.

a) - Spinelle

La structure de spinelle [41] est une structure qui se rencontre très souvent, principalement dans les oxydes doubles de la forme MR_2O_4 où M est un cation divalent et R un cation trivalent. Beaucoup de composés où M^{++} et R^{+++} sont des ions du groupe du fer sont des isolants magnétiques, antiferro - ou ferrimagnétiques, ils ont fait l'objet de nombreuses études [42],[43].

La maille élémentaire de la spinelle stoechiométrique comporte 8 molécules MR_2O_4 . Les positions des différents ions sont données dans la table I, en fonction de la période du réseau a , et d'un paramètre numérique u. Lorsque u vaut 1/4 les ions O^{--} forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce réseau d'oxygène il existe deux sortes de sites interstitiels :

- des sites caractérisés par un entourage tétraédrique d'ions oxygène (figure 15), il en existe 64 par maille mais 8 seulement peuvent être occupés : ce sont, les sites A. L'ensemble

des sites A forment un réseau cubique de type diamant [44] de période a.

- des sites caractérisés par un entourage octaédrique (figure 16), il en existe 32 par maille, mais 16 seulement peuvent être occupés : ce sont les sites B.

Comme on le voit sur la figure 15, un ion oxygène a un entourage dissymétrique constitué de 3 sites B et un site A et on conçoit qu'il puisse se déplacer le long de la diagonale principale du cube en direction du site A. Cette déformation caractérisée par le paramètre u conserve cependant la symétrie cubique de l'ensemble. La symétrie tétraédrique du site A est, elle aussi, conservée; mais il n'en est pas de même pour le site B dont la symétrie des premiers voisins passe alors de O_h à D_{3v} (il est vrai que même sans la déformation u - 1/4 la symétrie des 6 sites B seconds voisins était déjà D_{3v}, comme on le voit sur la figure 16 . Il y a en fait 4 sortes de sites B par maille caractérisés respectivement par les directions [1,1,1] , [1,1,$\bar{1}$] [1,$\bar{1}$,1] , [$\bar{1}$,1,1].

Dans la spinelle normale, les sites A sont occupés par les ions divalents M^{++} , les sites B par les ions R^{+++}. Certaines spinelles ont cependant des répartitions plus complexes : on dit qu'elles sont inversées [45].

Nous venons de décrire la spinelle stoechiométrique MR_2O_4. En fait, il est très difficile d'obtenir des monocristaux de bonne qualité, il existe des échantillons naturels mais on ne peut contrôler leur dopage en impuretés (*). Par contre, nous avons pu obtenir des cristaux de MgO , $3Al_2O_3$ qui cristallise dans une phase cubique : ces échantillons fabriqués par la méthode de Verneuil nous ont été fournis par le Rubis Synthétique des Alpes (38 - Jarrie) dopés à différentes concentrations.

Les spinelles non stoechiométriques ont été étudiées par Driffort [46,47] à l'aide de la diffraction des rayons X : il a montré que la

---

(*) *Nous avons pu récemment, grâce à l'obligeance de MM. Wood et White de l'Imperial College of Science and Technology (University of London) nous procurer des cristaux de $MgAl_2O_4$ dopés à Mn^{++} obtenus par la méthode du flux : il sera très intéressant de comparer leurs propriétés à celles de nos échantillons.*

non - stoechiométrie de ces composés ne détruisait pas la symétrie du réseau d'oxygène (qui reste décrit par les paramètres a et u) mais que la répartition des cations entre les sites A et les sites B se trouvait modifiée de la façon suivante :

site A :	0,4	Mg^{++}	0,6	Al^{+++}
site B :	1,8	Al^{+++}	0,2	□ (lacune)

Le cristal garde une symétrie macroscopique cubique mais au niveau microscopique, l'entourage de chaque site va être profondément perturbé.

C'est sur ces échantillons qu'ont été faites la plupart des expériences que nous allons présenter. Les concentrations en impuretés manganèse indiquées par le fabricant sont celles des poudres à partir des quelles est formé le monocristal, c'est à dire le rapport :

$$c = \frac{\text{masse de } MnO_2}{\text{masse de spinelle}}$$

Nous en déduisons la concentration molaire que nous définissons par la probabilité qu'un site A soit occupé par un ion Mn^{++} :

$$f = \frac{\text{nombre d'ions } Mn^{++}}{\text{nombre de sites A}} = 1,6\ c$$

Il est possible que cette quantité soit légèrement surestimée, car on ne connait pas le rendement d'incorporation au cours de la synthèse du monocristal. En définitive, la concentration molaire effective doit être peu différente de la concentration massique des poudres. A défaut de mesure précise, c'est cette dernière que nous indiquons par la suite.

b) - Blende

La structure cristalline la plus simple dans laquelle on rencontre des sites tétraédriques est celle de la blende (ZnS). On sait que Zn et S forment deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués l'un dans l'autre, de telle sorte que chaque cation Zn^{++} a un entourage de quatre ions S^{--} en position tétraédrique. Mn^{++} s'incorpore facilement tant à ZnS qu'à Zn Se qui tous deux peuvent cristalliser sous forme cubique.

Malheureusement ZnS admet aussi une forme cristalline hexagonale (wurtzite) plus stable à haute température, son énergie de formation est voisine de celle de la forme cubique : les conditions de préparation (et

de dopage) favorisent une forme ou l'autre : en fait; on constate qu'il est extrêmement difficile d'obtenir une forme pure mais qu'au contraire les deux formes coexistent dans les mêmes échantillons (ceci est dû à des défauts d'empilement [48]) La phase wurtzite est fortement biréfringente et une faible proportion de cette phase suffit à dépolariser complètement la lumière : pour cette raison les premières expériences ont été des échecs. Nous présenterons cependant les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur un échantillon de ZnS (prêté par Monsieur Martin) ainsi que sur un échantillon de Zn Se (prêté par Monsieur Bessermann) que nous remercions tous deux ici.

• B •

ETUDE DE L'ETAT FONDAMENTAL $^6A_1$ PAR DICHROISME CIRCULAIRE

Au cours de l'étude par résonance magnétique de l'état excité de Mn^{++} nous avons été conduit à émettre l'hypothèse que nous détections en fait la résonance de l'état fondamental. Pour justifier cette hypothèse il fallait connaître précisement les propriétés de l'état fondamental. Nous utiliserons les techniques optiques de dichroïsme circulaire.

1. - TECHNIQUES D'ETUDES

a) - Détection des populations par le dichroïsme circulaire

Les premiers travaux sur l'ion Mn^{++} dans une matrice de spinelle MgO , $3\ Al_2O_3$ ont été effectués par Margerie et Rousseau [49]. Ils ont montré que le spectre d'absorption correspond sensiblement au spectre d'excitation (figure 17) de la fluorescence du niveau $^4T_1$,et qu'il est assez bien décrit par les paramètres :

$$B = 709\ cm^{-1}$$
$$C = 3.190\ cm^{-1}$$
$$10\ Dq = -4.960\ cm^{-1}$$

D'autre part, en étudiant le dichroïsme circulaire magnétique, ils ont pu démontrer :

- que les transitions étaient bien dipolaires électriques, ce qui confirme que Mn^{++} est bien en substitution dans un site tétraédrique (sites A).
- que les probabilités de transition à partir des sous-niveaux de l'état fondamental $|^6A_1^{\cdots\cdots}, m_S>$ sont bien, au moins qualitativement, celles que l'on calcule en faisant intervenir un mélange des niveaux sextuplet et quadruplet de spin par

l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Ainsi le fondamental devient :

$$|^6\dot{\dot{A}}_1\ m_S\rangle = |^6A_1\ m_S\rangle + \sum_{\gamma,m'_S} \alpha_{\gamma,m'_S}\ |^4T_1\gamma\ m'_S\rangle$$

où α est un coefficient numérique de l'ordre de 0,01

Les probabilités de transition dépendent du niveau $|^4\Gamma\gamma m'_S\rangle$ vers lequel s'effectue l'absorption et nous avons représenté sur la table II les coefficients calculés en effectuant la sommation sur les sous-niveaux excités

$$M^{\lambda}_{(m_S)} = \sum_{\gamma m'_S} |\langle^4\dot{\dot{\Gamma}}\gamma m'_S\ |\ D^{\lambda}\ |^6\dot{\dot{A}}_1\ m_S\rangle|^2$$

pour différents niveaux $^4\Gamma$ en fonction de l'orientation du champ magnétique. D^{λ} représente l'opérateur dipolaire électrique (en symétrie tétraédrique, il se transforme comme T_2) de polarisation λ définie par rapport au champ magnétique. En sommant sur les différents sous-niveaux γ,m'_S du niveau excité $^4\Gamma$ nous convenons de ne nous intéresser qu'à l'aire de la bande correspondant à l'absorption vers ce niveau et non aux détails de la structure interne de la bande due aux couplages avec les déformations du réseau ou à l'interaction spin-orbite. Plus précisement M^{λ} représente le moment d'ordre zéro de la fonction de forme $\frac{k^{\lambda}(\nu)}{\nu}$ soit [7]

$$M^{\lambda} = \int \frac{k^{\lambda}(\nu)}{\nu}\, d\nu$$

où $k^{\lambda}(\nu)$ représente le coefficient d'absorption pour la polarisation λ et la fréquence ν.

On constate sur la table II que le dichroïsme [3] (*)

$$M^{\sigma_+} - M^{\sigma_-} = \sum_{m_S} n(m_S)\ [M^{\sigma_+}(m_S) - M^{\sigma_-}(m_S)]$$

est proportionnel à l'aimantation du niveau fondamental car

$$M^{\sigma_+}(m_S) - M^{\sigma_-}(m_S) \propto m_S$$

quels que soient le niveau $^4\Gamma$ et l'orientation du champ magnétique.

(*) *On rappelle que* $n(m_S)$ *est la population du sous-niveau* $|^6A_1\ m_S\rangle$.

$MgO, 3Al_2O_3$ n^{++} : SPECTRE D'EXCITATION A 1,8° K

CORRIGE DE LA L RE PARASITE ET DE LA BRILLANCE DE LA SOURCE

Largeur spectrale de la source excitatrice = 80 Å

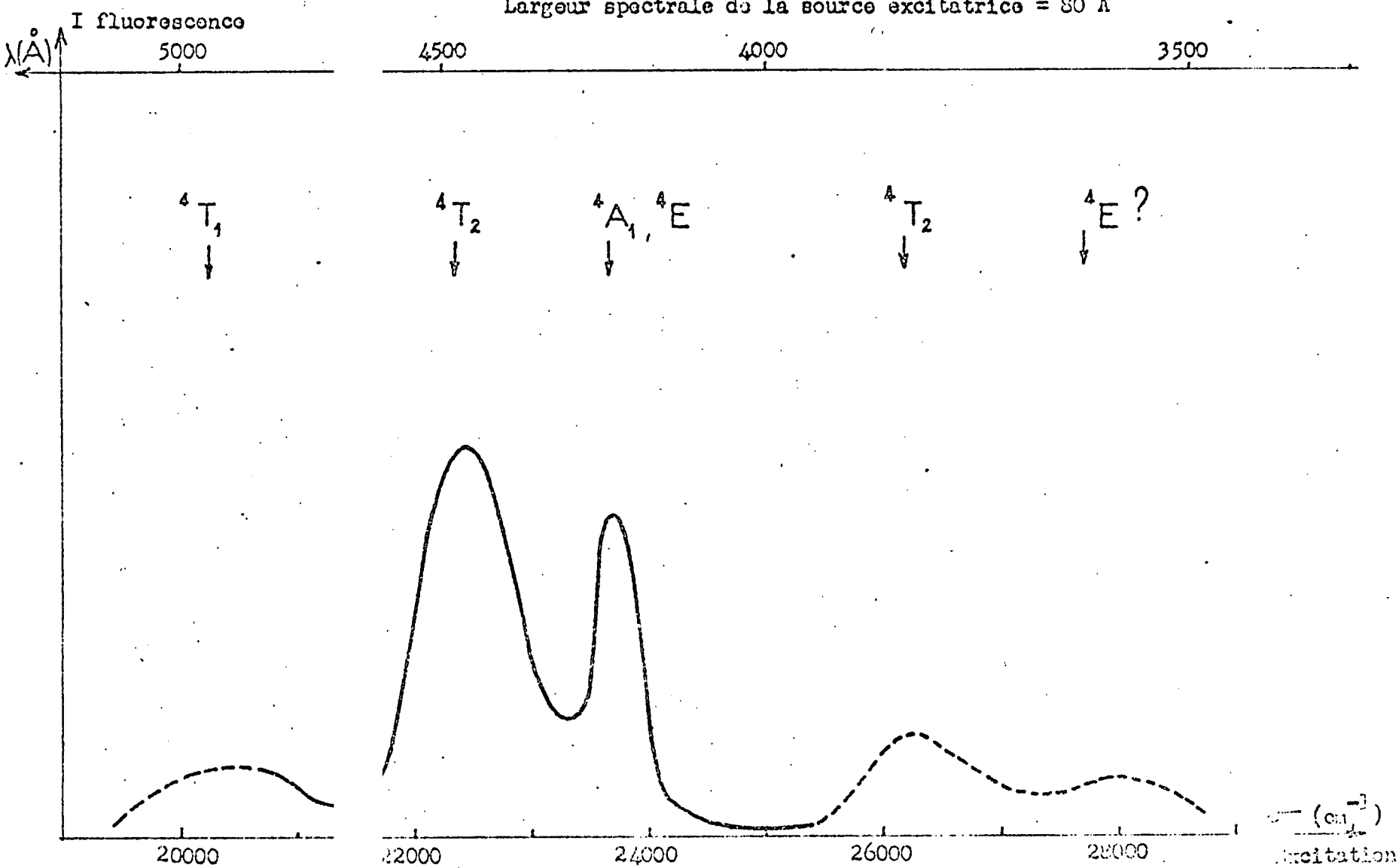


Figure 17

Niveaux d'arrivée		sous-niveaux de départ $\|^6A_1\ m_s\rangle$					
		$m_s = -\frac{5}{2}$	$m_s = -\frac{3}{2}$	$m_s = -\frac{1}{2}$	$m_s = +\frac{1}{2}$	$m_s = +\frac{3}{2}$	$m_s = +\frac{5}{2}$
$^4T_1$	M^{σ_+}	20Q	8-4Q	14-16Q	18-16Q	20-4Q	20+20Q
	M^{σ_-}	20+20Q	20-4Q	18-16Q	14-16Q	8-4Q	20Q
$^4T_2$	M^{σ_+}	20	20	18	14	8	0
	M^{σ_-}	0	8	14	18	20	20
^4E	M^{σ_+}	10-30Q	6+6Q	6+24Q	10+24Q	18+6Q	30-30Q
	M^{σ_-}	30-30Q	18+6Q	10+24Q	6+24Q	6+6Q	10-30Q

Q représente la quantité $Q = \alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$ où $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ sont les 3 cosinus directeurs du champ magnétique par rapport aux axes du cristal. $Q_{100} = 0$ si H est parallèle à la direction 100 mais vaut $Q_{110} = \frac{1}{4}$ si H // 110

PROBABILITES DE TRANSITION OPTIQUE ENTRE LE NIVEAU FONDAMENTAL $|^6A_1\ m_s\rangle$

ET LES DIFFERENTS NIVEAUX EXCITES $|^4\Gamma\rangle$

TABLE II

b) - Détection du dichroïsme par l'observation de la fluorescence

Nous avons détecté la résonance paramagnétique de l'état fondamental par dichroïsme circulaire. Comme nous l'avons vu plus haut les transitions optiques de Mn^{++} sont doublement interdites et donc de probabilité assez faible. Les échantillons ont des coefficients d'absorption faibles ; avec des cristaux de plusieurs millimètres d'épaisseur on obtient typiquement $kl = 0,1$ même pour des échantillons de concentration importante (1%). La quantité de lumière absorbée ΔI est donc sensiblement proportionnelle au coefficient d'absorption

(II.1) $$\Delta I^{\lambda} = I_o^{\lambda} - I_o^{\lambda} e^{-k^{\lambda} l} \# I_o k^{\lambda} l$$

Il en sera de même de la quantité de lumière émise en fluorescence (nous avons vu au chapitre I.A que le spectre d'excitation reproduisait sensiblement le spectre d'absorption).

(II.2) $$I_{fl} = \eta \, \Delta I^{\lambda} \frac{\Omega}{4\pi} \propto k^{\lambda} l$$

où le coefficient η représente le rendement quantique de la fluorescence et Ω est l'angle solide sous lequel on détecte la fluorescence. La relation (II.2) n'est en fait valable que si le diagramme d'émission est isotrope. La proportionalité de $k^{\lambda} l$ et de I_{fl} peut être aussi respectée, lorsque ce diagramme est anisotrope, mais à condition que cette anisotropie ne dépende pas du champ magnétique, que nous allons faire varier lors des expériences qui vont suivre.

Nous verrons au paragraphe C de ce chapitre que l'émission a lieu, vraisemblablement, à partir d'un doublet de Kramers $|j_+\rangle$, $|j_-\rangle$. Les diagrammes d'émission des deux sous-niveaux se déduisent donc l'un de l'autre par renversement du temps et sont donc confondus pour de la lumière polarisée linéairement ou non polarisée : la quantité I^{fl} ne dépendra par conséquent pas des populations respectives des sous-niveaux. Ce ne serait pas le cas si le niveau émetteur avait une dégénérescence supérieure à 2. Les niveaux $-\frac{1}{2}$ et $-\frac{3}{2}$ d'un quadruplet $S = \frac{3}{2}$ peuvent en effet avoir des diagrammes d'émission très différents même en polarisation linéaire.

Nous avons vérifié que le rayonnement émis était à peu près

isotrope en mesurant, pour différentes valeurs du champ magnétique et de l'orientation du cristal, le taux de polarisation linéaire de la fluorescence émise perpendiculairement au champ magnétique :

$$\tau_{\sigma\pi} = \frac{I^{\sigma} - I^{\pi}}{I^{\sigma} + I^{\pi}}$$

Nous avons trouvé une faible variation de τ, inférieure à 1%. La relation (II.2) est donc vérifiée avec une précision encore supérieure si nous détectons la lumière naturelle émise perpendiculairement au champ magnétique. La variation de τ peut être due au fait que le doublet $|j_+\rangle$ $|j_-\rangle$ n'est pas très isolé des autres niveaux excités et que le mélange avec ces niveaux par l'Hamiltonien Zeeman détruit partiellement la symétrie par rapport au renversement du temps.

Nous pouvons donc mesurer le dichroïsme circulaire en détectant la variation de l'intensité de fluorescence suivant que l'excitation est en lumière circulaire droite ou gauche. Margerie et Rousseau [49] avaient d'ailleurs vérifié que les deux types de mesure conduisaient sensiblement aux mêmes résultats. Nous mesurons en fait la quantité

(II.3.a) $$S = \frac{I_{fl}(\sigma_+) - I_{fl}(\sigma_-)}{I_{fl}(\sigma_+) + I_{fl}(\sigma_-)} = \frac{k^{\sigma_+} - k^{\sigma_-}}{k^{\sigma_+} + k^{\sigma_-}}$$

ce qui permet d'améliorer la qualité du signal mesuré (voir I.B.4) mais nous donne une fonction un peu plus complexe de la population des différents sous-niveaux

(II.3.a) $$S = \frac{5(n_{5/2} - n_{-5/2}) + 3(n_{3/2} - n_{-3/2}) + 1(n_{1/2} - n_{-1/2})}{5(n_{5/2} + n_{-5/2}) + 7(n_{3/2} + n_{-3/2}) + 8(n_{1/2} + n_{-1/2})} ,$$

lorsque le niveau d'excitation est le niveau $^4T_2$ (on voit dans la table II que c'est seulement pour ce niveau que S ne dépend pas de l'orientation du champ magnétique). S n'est donc pas rigoureusement proportionnel à l'aimantation de l'état fondamental car le dénominateur n'est pas constant. En fait sa variation maximum entre l'équilibre thermique à 8600 gauss et 1,8° K et l'égalité de population à 0 gauss ou à saturation complète de la résonance ne dépasse pas 8% [49].

Les avantages de la détection du dichroïsme par l'intermédiaire de la fluorescence sont doubles pour nous :

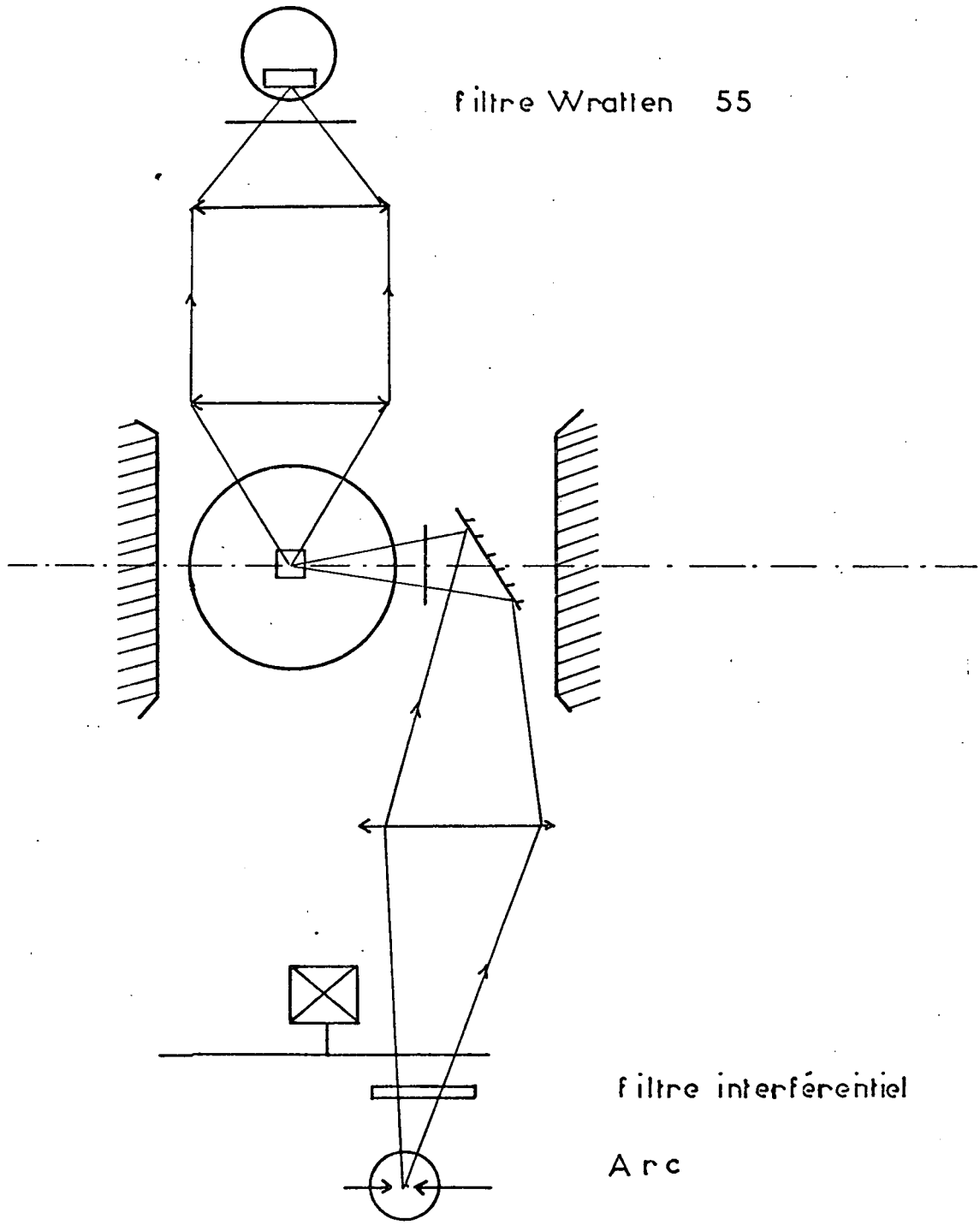


Fig. 18 - Montage optique utilisé pour la mesure du dichroïsme circulaire.

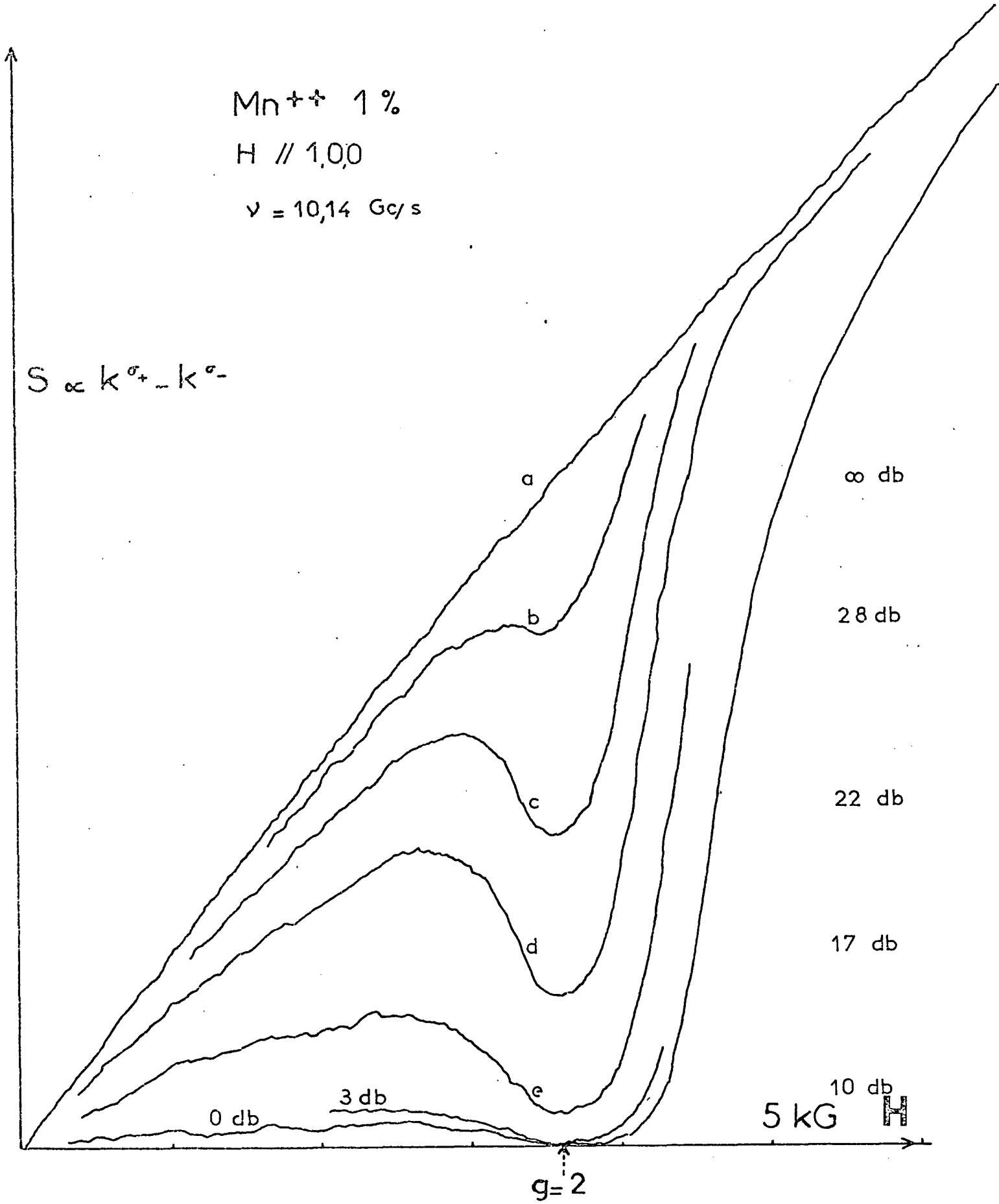


Fig. 19 - Détection optique de la résonance de l'état fondamental.

- le montage optique (figure 18) est presque identique à celui de la détection optique de la résonance dans l'état excité (figure 12) utilisée au paragraphe D ; il suffit d'échanger les positions respectives de la source lumineuse et du photomultiplicateur. Il était en effet intéressant de se mettre dans les conditions les plus semblables possibles pour pouvoir comparer les courbes de résonance magnétique (utilisation de la même cavité par exemple).
  L'excitation a lieu au moyen d'un filtre interférentiel qui permet de sélectionner une gamme de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption vers un niveau électronique déterminé. Nous avons choisi un filtre centré à 4450 Å ce qui permet de détecter le dichroïsme de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$.
  La modulation de la polarisation de l'excitation est effectuée par le même polariseur tournant mais avec une vitesse légèrement inférieure à celle utilisée dans les expériences de polarisation de la fluorescence. On a choisi 20 c/s pour minimiser les conséquences du fait que la réponse du système est déterminée par la durée de vie de la fluorescence (6 ms).

- Le rapport signal sur bruit est meilleur en excitation qu'en absorption lorsque le coefficient d'absorption est très petit puisque le niveau de bruit est proportionnel à la racine de l'intensité lumineuse reçue par le photomultiplicateur.

2. - DETECTION OPTIQUE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE DE L'ETAT FONDAMENTAL

a) - Résultats expérimentaux

Les premiers spectres, pris en bande X (figure 19), sont moins démonstratifs des caractéristiques de la résonance que ceux pris en bande K que nous analyserons plus bas. Ils sont néanmoins utiles pour les comparaisons que nous effectuerons au paragraphe D.

On a tracé un réseau de courbe indiquant la façon dont évolue l'aimantation du fondamental pour différentes puissances de radiofréquence

envoyées dans la cavité. En fait, le volume de l'échantillon que nous utilisons et la concentration sont suffisamment grands pour perturber de façon considérable la cavité lorsqu'on s'approche du centre de la résonance (à g = 2) : les pertes devenant plus importantes, le Q de la cavité diminue et le couplage avec le guide devient lui aussi moins bon ; d'autre part la fréquence de résonance est aussi modifiée. Ces raisons s'ajoutent pour diminuer le champ H_1 d'hyperfréquence à l'intérieur de la cavité. Cet effet est surtout important pour les faibles puissances hyperfréquence et diminue lorsqu'on se rapproche de la saturation de la résonance.

De l'analyse de la figure 19, nous retiendrons essentiellement 2 conclusions :

- avec la puissance (400 mW) fournie par le Klystron X.15 nous réussissons à saturer complètement la transition hyperfréquence au centre de la raie g = 2 (même pour un échantillon assez concentré 1%, et pour des températures allant jusqu'à 4,2° K) : nous annulons l'aimantation avec 3 db de moins que la puissance maximale.
- l'élargissement que nous constatons lorsque nous augmentons la puissance hyperfréquence est plus important sur l'aile bas champ : il ne peut être dû à un élargissement par l'hyperfréquence qui serait symétrique mais il est lié à l'apparition de transitions moins intenses en champ faible. C'est pour séparer ces différentes contributions que nous avons utilisé une fréquence supérieure.

La figure 20 correspond à un échantillon dilué, orienté de sorte que H soit parallèle à une direction [1,0,0] du cube. La fréquence est de 24,1 GHz On observe nettement des transitions à g = 2 , g = 4 , g = 6 et même avec la puissance radiofréquence maximale on voit apparaître un faible signal à g = 8. Il n'est pas possible que les transitions observées à g = 4 soient dues à une sous harmonique émise par le klystron à 12 GHz car cette fréquence est inférieure à la fréquence de coupure du guide. A faible puissance, la raie g = 2 montre clairement une structure : elle est la superposition d'une raie de 1100 gauss de large et d'une raie plus fine de 500 gauss environ.

La figure 21 a été obtenue à plus faible fréquence et sur un échantillon plus concentré. Les raies y sont un peu plus larges (1300 gauss)

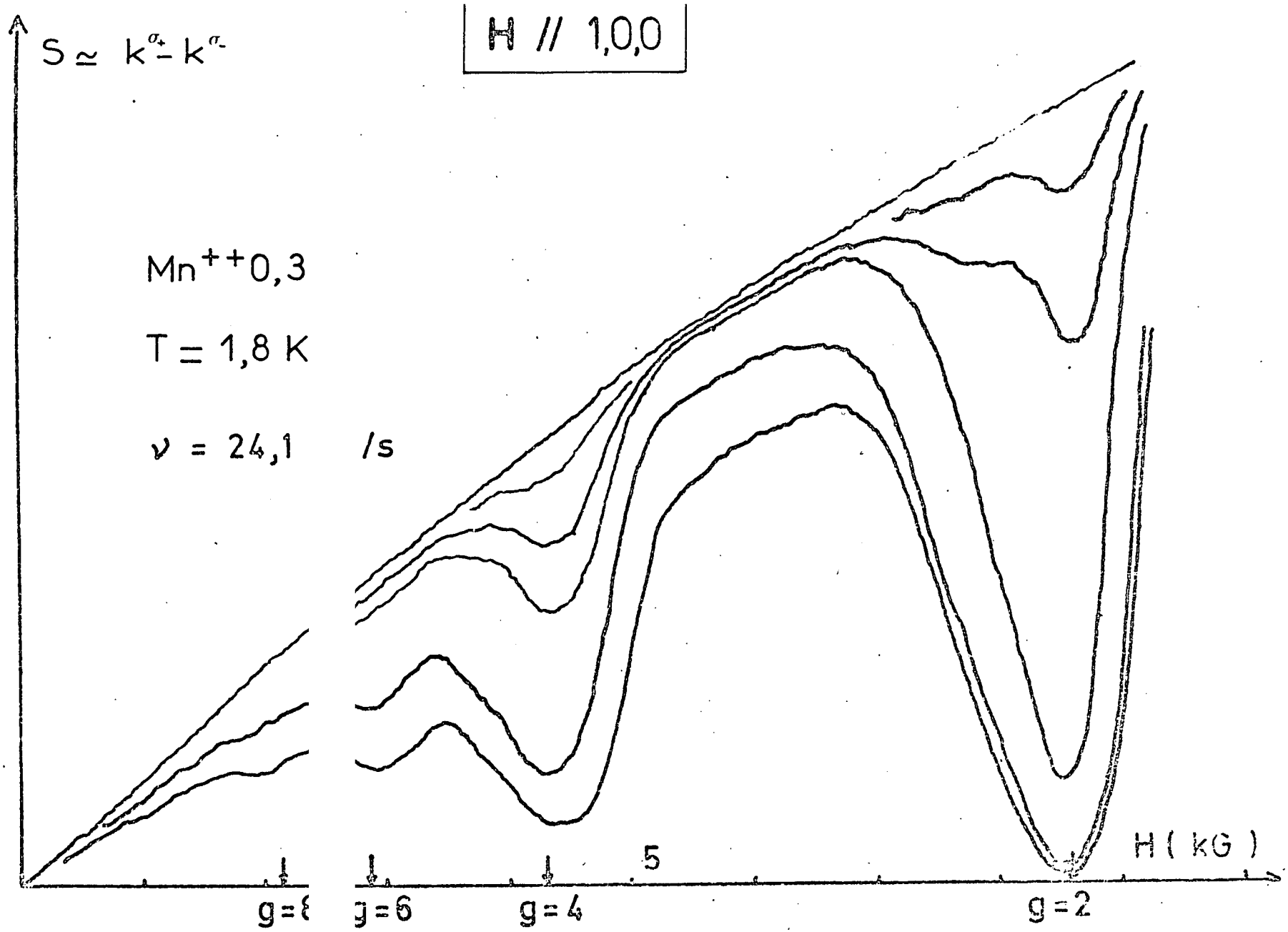


Figure 20

Détection ique de la résonance de l'état fondamental.

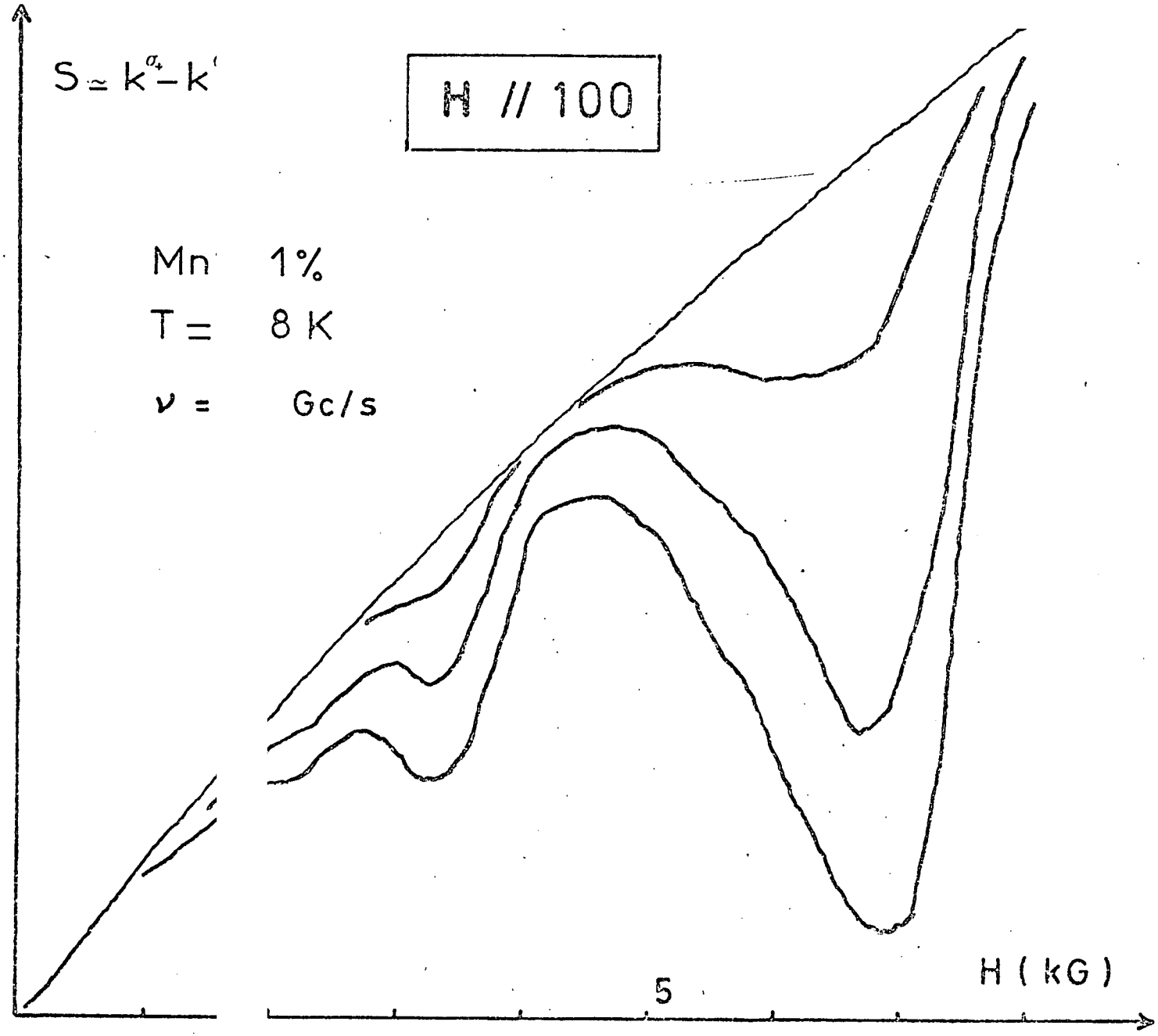


Figure 21

Déte n optique de la résonance de l'état fondamental.

mais les caractéristiques principales sont les mêmes : les positions des différentes raies ont changé proportionnellement à la fréquence et correspondent bien aux valeurs de g déjà indiquées.

En changeant l'orientation du cristal (figure 22) on constate par contre un changement considérable des raies observées (2000 gauss de large pour la transition $g = 2$).

b) - *Analyse théorique des propriétés de l'état fondamental*

L'état fondamental $^6A_1$ $(S = 5/2)$ est décrit par l'Hamiltonien de spin [28]

(II.4) $$\mathcal{H} = g\beta\vec{H}\,\vec{S} + A\,\vec{I}\,\vec{S} + D\,S_\zeta^2$$

auquel viennent s'ajouter des termes de quatrième degré en S qui sont généralement plus petits.

A représente l'interaction hyperfine avec le noyau de ^{55}Mn $(I = 5/2)$ il vaut $A = 84 \pm 2$ gauss mesuré sur un échantillon de concentration 0,3 % à la température ambiante par les techniques de RPE (voir plus loin figure 23).

Le terme D représente l'effet d'un champ cristallin de symétrie axiale de direction $O\zeta$ dû à la distorsion de l'environnement de l'ion Mn^{++} par rapport à la symétrie purement tétraédrique.

Ce terme est responsable de l'existence d'une structure fine : les cinq transitions $\Delta M = 1$ sont observées pour des valeurs de champ magnétique décalées respectivement de $-4D'$, $-2D'$, 0, $+2D'$, $4D'$ pour les transitions $(\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$ $(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ $(-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2})$ $(-\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2})$

(II.5) avec $$D' = D\,\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$$

θ est l'angle entre le champ magnétique de direction Oz et la direction $O\zeta$ de la déformation.

En fait nous ne nous attendons pas à trouver une valeur unique de D et de la direction $O\zeta$ mais plutôt une répartition de valeurs de D et au mieux des directions privilégiées pour $O\zeta$, le spectre obtenu devrait donc s'étendre sur une largeur $H \simeq 8D'$. Par contre, la transition $(+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2})$ n'est pas sensible à D, elle conserve sa finesse.

Une autre conséquence du terme DS_ζ^2 est due au fait que cet opérateur n'est pas diagonal dans la base qui diagonalise l'effet Zeeman $H_o S_z$. Les vecteurs propres de $\mathcal{H}$ ne seront donc pas rigoureusement les vecteurs propres de S_z mais seront mélangés par DS_ζ^2. En effet, DS_ζ^2 s'écrit dans le repère lié à H_o ($Oz \parallel H_o$, Ox dans le plan Oz, $O\zeta$) en introduisant $S^\pm = S_x \pm i S_y$.

(II.6)
$$DS_\zeta^2 = D\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} S_z^2 - D\frac{\cos\theta\sin\theta}{2}(S_zS^+ + S^+S_z + S^-S_z + S_zS^-) + D\frac{\sin^2\theta}{4}(S^{+2} + S^{-2})$$

Au premier ordre de perturbation le niveau $|M_s\rangle$ devient :

(II.7)
$$|\dot{M}\dot{}\rangle = |M\rangle + \frac{D\cos\theta\sin\theta}{2\,g\beta H}(2M+1)\sqrt{S(S+1) - M(M+1)}\;|M+1\rangle - \frac{D\cos\theta\sin\theta}{2\,g\beta H}(2M-1)\sqrt{S(S+1) - M(M-1)}\;|M-1\rangle - \frac{D\sin^2\theta}{4}\sqrt{S(S+1) - M(M+1)}\;\sqrt{S(S+1) - (M+1)(M+2)}\;|M+2\rangle + \frac{D\sin^2\theta}{4}\sqrt{S(S+1) - M(M-1)}\;\sqrt{S(S+1) - (M-1)(M-2)}\;|M-2\rangle$$

Un champ de radiofréquence décrit par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{rf} = H_1 S^+ e^{i\omega t}$$

pourra donc induire des transitions entre le niveau $|\dot{M}\dot{}\dot{}\dot{-2}\rangle$ et le niveau $|\dot{M}\dot{}\rangle$ grâce au mélange du terme $|M-1\rangle$. En fait on calcule l'amplitude de transition

(II.8)
$$\langle\dot{M}\dot{}|\; H_1 S^+ \;|\dot{M}\dot{}\dot{}\dot{-2}\rangle =$$

$$H_1\frac{D\sin\theta\cos\theta}{2g\beta H}\sqrt{S(S+1) - M(M-1)}\;\sqrt{S(S+1) - (M-1)(M-2)}\;[(2M-3) - (2M+1)]$$

les termes dûs au mélange de $|M\rangle$ et $|M-1\rangle$ d'une part, $|M-2\rangle$ et $|M-1\rangle$ d'autre part sont de signes opposés et se compensent en partie. La compensation est complète pour la transition $M \rightarrow M-3$ et à cet ordre de perturbation

$$\langle\dot{M}\dot{}|\; H_1 S^+ \;|\dot{M}\dot{}\dot{}\dot{-3}\rangle = 0$$

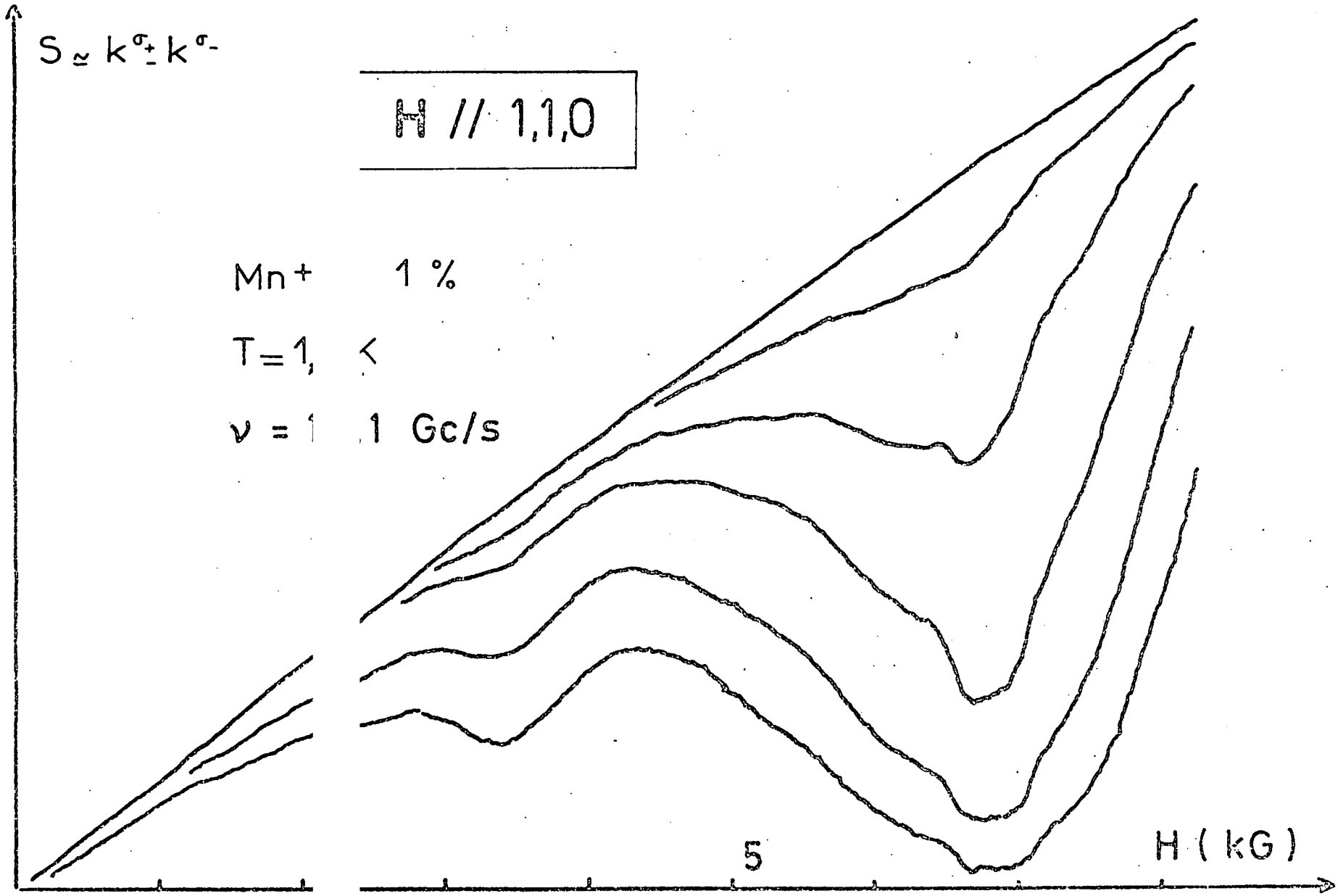
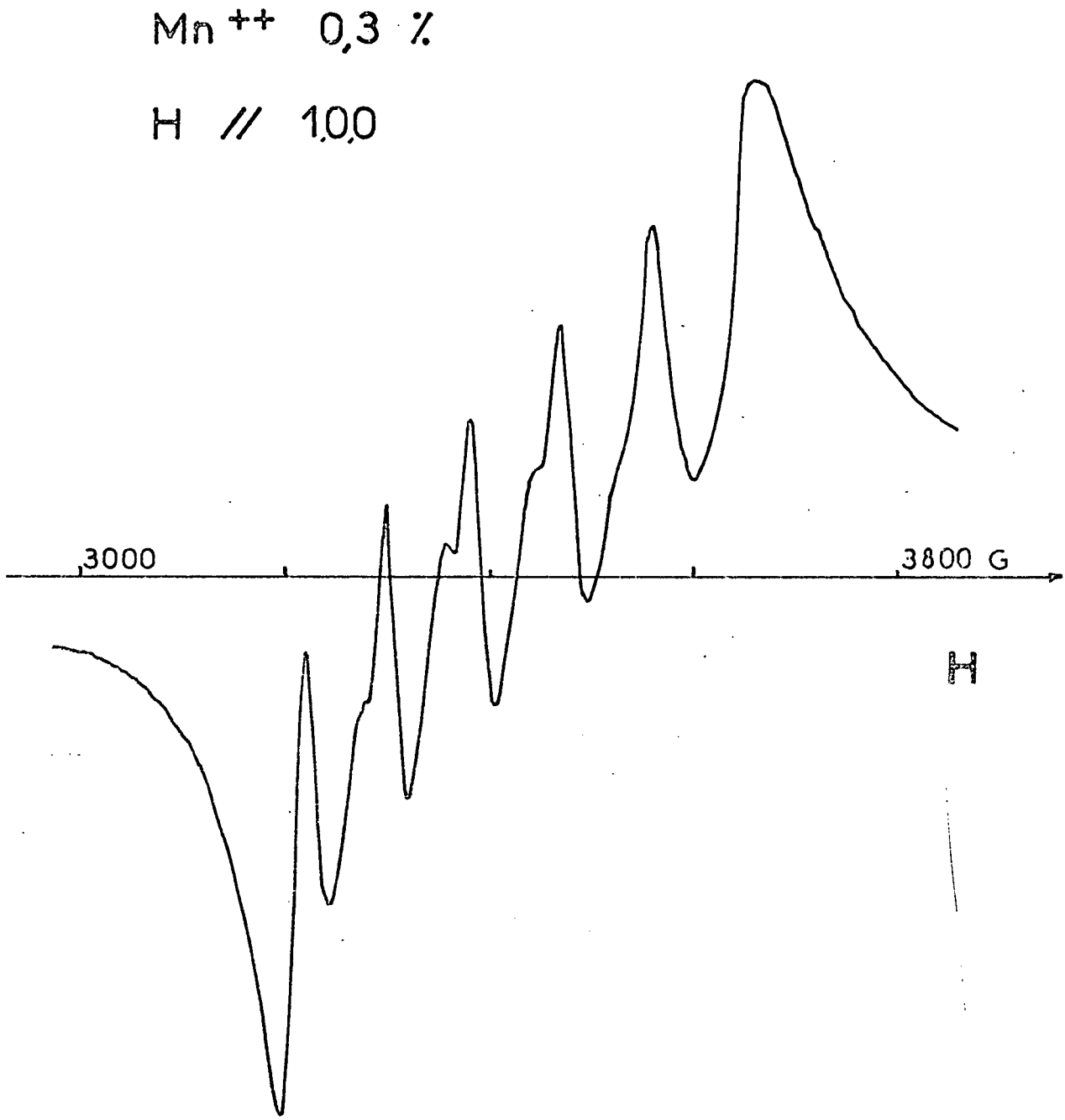


Figure 22

Détection ique de la résonance de l'état fondamental.



DETECTION RADIOELECTRIQUE DE LA RESONANCE DE L'ETAT $^6A_1$

Figure 23

Le spectre $\Delta M = 2$ fait aussi intervenir des transitions interdites de spin nucléaire $\Delta m_I = 1$ qui sont rendues permises par les mélanges dûs à la partie non diagonale de $A\,\vec{I}\vec{S}$ (c'est à dire à $A\,I^+S^- + A\,I^-S^+$) et à DS_ζ^2, qui interviennent au deuxième et au troisième ordre de perturbation. Leur intensité a été calculée dans la référence [50].

Si l'on pousse les calculs à un ordre de perturbation plus élevé (cela devient nécessaire puisque les transitions $\Delta M > 2$ apparaissent à des champs magnétiques de plus en plus faibles et les termes de mélange de l'ordre de $\frac{D}{g\beta H}$ deviennent plus importants), on voit apparaître la possibilité de transition entre $|\dot{M}\rangle$ et $|\dot{M}+3\rangle$ et $|\dot{M}+4\rangle$.

c) - *Interprétation des résultats*

α) - Transition g = 2

La transition $g = 2$ est observée comme la superposition d'une raie assez fine (transition $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ non déplacée par la perturbation D) et d'une bande plus large due aux autres transitions de structure fine. La largeur de cette bande dépend de la valeur de D', c'est à dire à la fois de la valeur de D et du facteur angulaire $\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$. En changeant l'orientation du cristal, nous avons mis en évidence que les déformations avaient une direction privilégiée. En effet, lorsque H est parallèle à une direction [1,0,0], des déformations selon des directions [1,1,1] ne déplacent pas les raies car le facteur angulaire est nul ; en fait, comme les déformations réelles ne sont pas rigoureusement parallèles à [1,1,1] on obtient quand même une largeur appréciable sur les figures 20 et 21. Quand H est parallèle à [1,1,0], le facteur angulaire prend les valeurs + 1/2 ou - 1/2 et la raie est beaucoup plus large (2000 gauss). On peut donc en déduire un ordre de grandeur de la valeur de D : le spectre s'étendant sur une largeur de $8D' = 4D$ on obtient $D \sim 500$ gauss.

Cette valeur élevée pour un ion dans un état S s'explique assez bien si l'on se rappelle la répartition des cations dans les sites B de la spinelle non stoechiométrique (A.II.a). Le site A dans lequel se trouve l'ion Mn^{++} a 12 sites B comme seconds voisins (voir figure 15) mais un site B sur dix n'est pas rempli : on s'attend donc à trouver un champ cristallin

très anisotrope ; il n'est pas invraisemblable que la direction principale de l'anisotropie soit celle de l'ion oxygène premier voisin proche de cette lacune.

La transition $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ ne doit sa largeur qu'à l'interaction hyperfine qui s'étend sur $5A = 420$ gauss. La structure hyperfine est d'ailleurs très facilement résolue par les techniques radioélectriques ordinaires (figure 23). Nous voyons d'ailleurs en comparant les figures 23 et 19, utilisant des fréquences comparables que les deux techniques optique et radioélectrique ne semblent pas donner les mêmes résultats : ceci est dû au fait que la détection radioélectrique fournit généralement un signal proportionnel à la dérivée de l'absorption, d'autant plus intense que les raies de résonance sont plus fines ; ainsi les bandes de structure fine $(\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2})$, $(\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2})$ qui sont très larges n'apparaissent pas de manière apparente sur les spectres obtenus avec la détection radioélectrique. La structure hyperfine est plus difficilement visible en détection optique car on utilise généralement des puissances hyperfréquence qui élargissent rapidement ces raies fines (au paragraphe D nous verrons que dans certains cas on la détecte très facilement).

β) - Transitions interdites

La valeur élevée de D est aussi responsable des transitions observées à $g = 4$, $g = 6$ qui apparaissent très clairement sur les figures 20 , 21 , 22. Il est cependant difficile de rechercher un accord quantitatif : pour la valeur de D que nous venons d'estimer, et la valeur de H de l'ordre de 4500 gauss qui correspond à la transition $\Delta M = 2$ (pour $\nu = 24$ g c/s) le rapport des probabilités de transition calculé entre la raie $\Delta M = 1$ et la raie $\Delta M = 2$ est de l'ordre de 20. Cependant le rapport des intensités mesurées optiquement ne dépasse pas 5, même à faible puissance, lorsqu'on est loin de la saturation. Il faut noter que les changements d'aimantation qui accompagnent les transitions de radiofréquence ne sont pas proportionnels aux probabilités de transition de radiofréquence. Ces changements représentent en fait la nouvelle répartition des populations, compte tenu d'une part de la relaxation spin-réseau, d'autre part de la "cross-relaxation" entre différents ions soumis à des champs axiaux D différents et ne résonnant pas pour la même valeur du champ H. Ces processus étant extrêmement complexes, nous ne chercherons

pas à les analyser dans notre cas. Dans un cas plus simple [51] (celui de Eu^{++} dans un cristal parfaitement cubique) Hayashi et Fukui [52] sont arrivés à expliquer de manière satisfaisante l'intensité des transitions interdites $\Delta M > 1$.

d) - Conclusion

L'étude de la résonance magnétique par détection optique nous a permis de mettre clairement en évidence l'existence de déformations importantes du site A dans la spinelle non stoechiométrique. Ces déformations décrites par un terme DS_{ζ}^{2} où D est de l'ordre de 500 gauss élargissent de manière considérable la transition $g = 2$ de Mn^{++} , et permettent l'existence de transitions qui seraient autrement interdites $\Delta M = 2$, $\Delta M = 3$ et même $\Delta M = 4$. Ces déformations ne sont pas réparties de manière isotrope dans le cristal mais ont des directions privilégiées approximativement parallèles aux directions [1,1,1] du cristal.

Les transitions $\Delta M = 2$ ont été effectivement observées sur Mn^{++} dans ZnS (phase wurtzite) par les méthodes classiques de résonance paramagnétique [53]. Dans ce cas D est déterminé par l'étude du spectre $\Delta M = 1$ qui présente une structure fine très bien résolue.

3. - MESURE DU TEMPS DE RELAXATION

Nous avons observé le retour à l'équilibre de l'aimantation du fondamental après que l'on ait perturbé la répartition des populations par une impulsion de radiofréquence. Ce processus de relaxation spin-réseau intervenant dans les expériences du paragraphe D nous l'avons étudié directement pour confirmer l'identification de certains phénomènes intervenant dans l'état excité et dans l'état fondamental. La détection optique est un outil très pratique pour ce genre d'étude : celle-ci n'étant pas résonnante, on détecte l'ensemble des populations de tous les ions pour n'importe quelle valeur du champ magnétique. A la différence des expériences utilisant la détection radioélectrique, on ne risque donc pas d'être gêné par la diffusion de l'aimantation sur la largeur d'une raie de résonance inhomogène [54].

Avec un système à 6 niveaux on pourrait trouver plusieurs temps de relaxation. Les amplitudes respectives des différentes exponentielles dépendent des conditions initiales ; et si les temps de relaxation étaient très différents, on pourrait faire varier la constante de temps mesurée en modifiant les populations initiales. Ceci peut se faire en changeant la puissance ou la fréquence de l'onde radioélectrique (saturation plus ou moins importante par l'intermédiaire de transitions différentes $\Delta M = 1$ ou $\Delta M = 2$ par exemple). Cependant en modifiant ces paramètres, nous n'avons pas pu mettre en évidence une variation de T_1 supérieure à l'incertitude des mesures (contrairement aux résultats trouvés sur l'échantillon utilisé par Margerie et Rousseau [49]) : nous admettons que la relaxation de l'aimantation est décrite par une seule constante T_1.

Les temps mesurés à 2° K se situent généralement autour de 0,2 secondes, ce sont donc des temps longs pour des ions paramagnétiques, même aux basses températures. Mais cela n'est pas étonnant puisque l'état étudié est un état S : le spin n'est pas couplé à l'orbite au premier ordre des perturbations ; le premier niveau excité qui puisse intervenir dans un calcul de perturbation est situé à plus de 20.000 cm^{-1} au dessus du fondamental.

La mesure des temps de relaxation ne constitue pas l'objet précis de notre étude. Nous avons néanmoins cherché à savoir quel genre de mécanisme était responsable de la relaxation spin-réseau, mais nous nous contenterons de donner quelques idées générales sans prétendre aboutir à une conclusion détaillée.

a) - Impossibilité d'une relaxation par un processus direct

α) - Variation de T_1 avec la température T

On voit sur la figure 24 obtenue avec un échantillon de concentration 0,3% que la dépendance de T_1 avec la température T est plus rapide ($T_1 \propto 1/T^2$) que celle à laquelle on aurait pu s'attendre pour un processus direct (absorption ou émission d'un phonon lors d'une transition). La loi obtenue théoriquement et expérimentalement dans ce cas est en effet $T_1 = \frac{A}{T}$ [55,28]. La dépendance en $1/T^2$ [56] est parfois obtenue en présence d'un "bottleneck" de phonons [57,58] mais cette explication est peu vraisemblable.

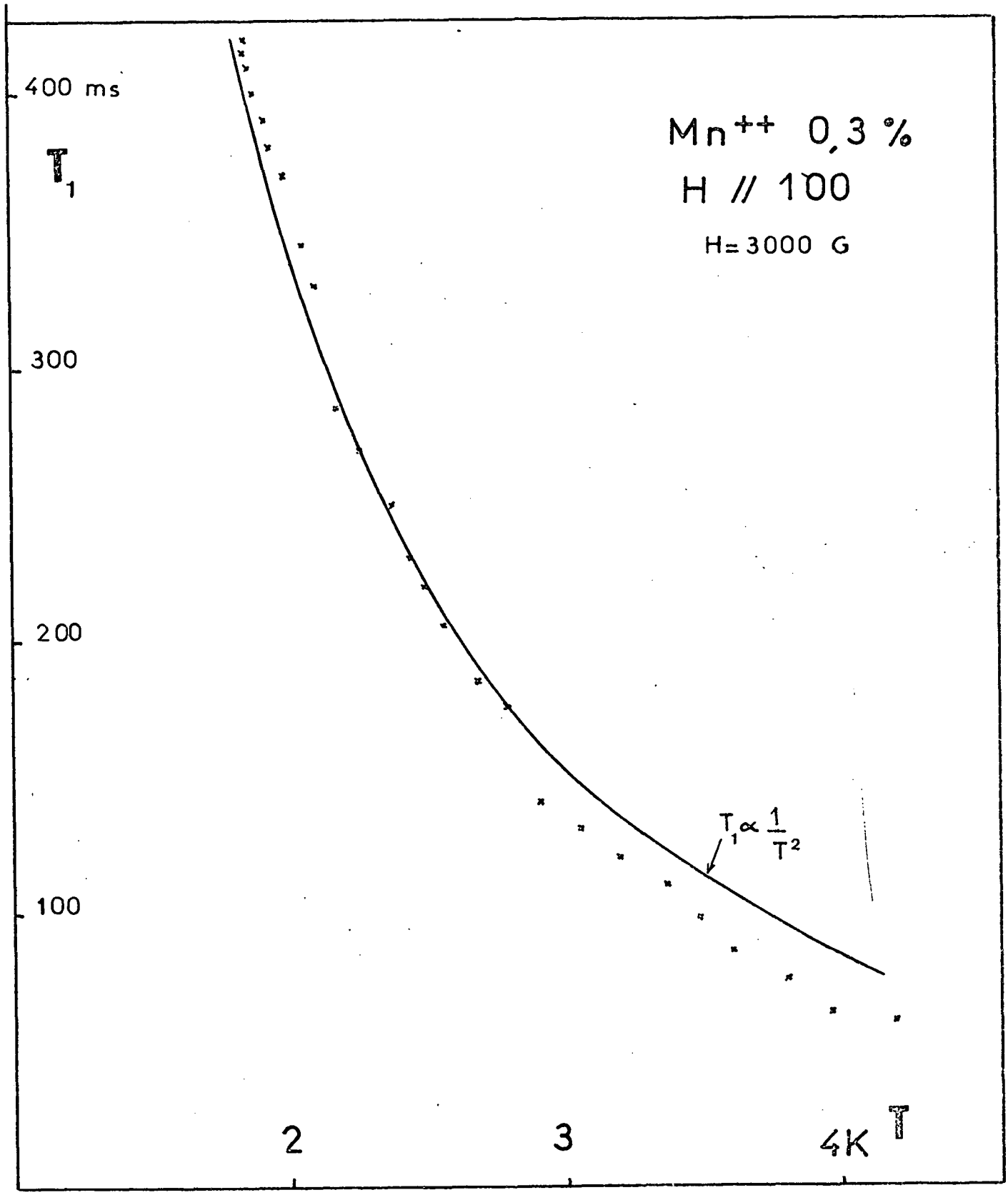


fig. 24 - Temps de relaxation de l'état fondamental

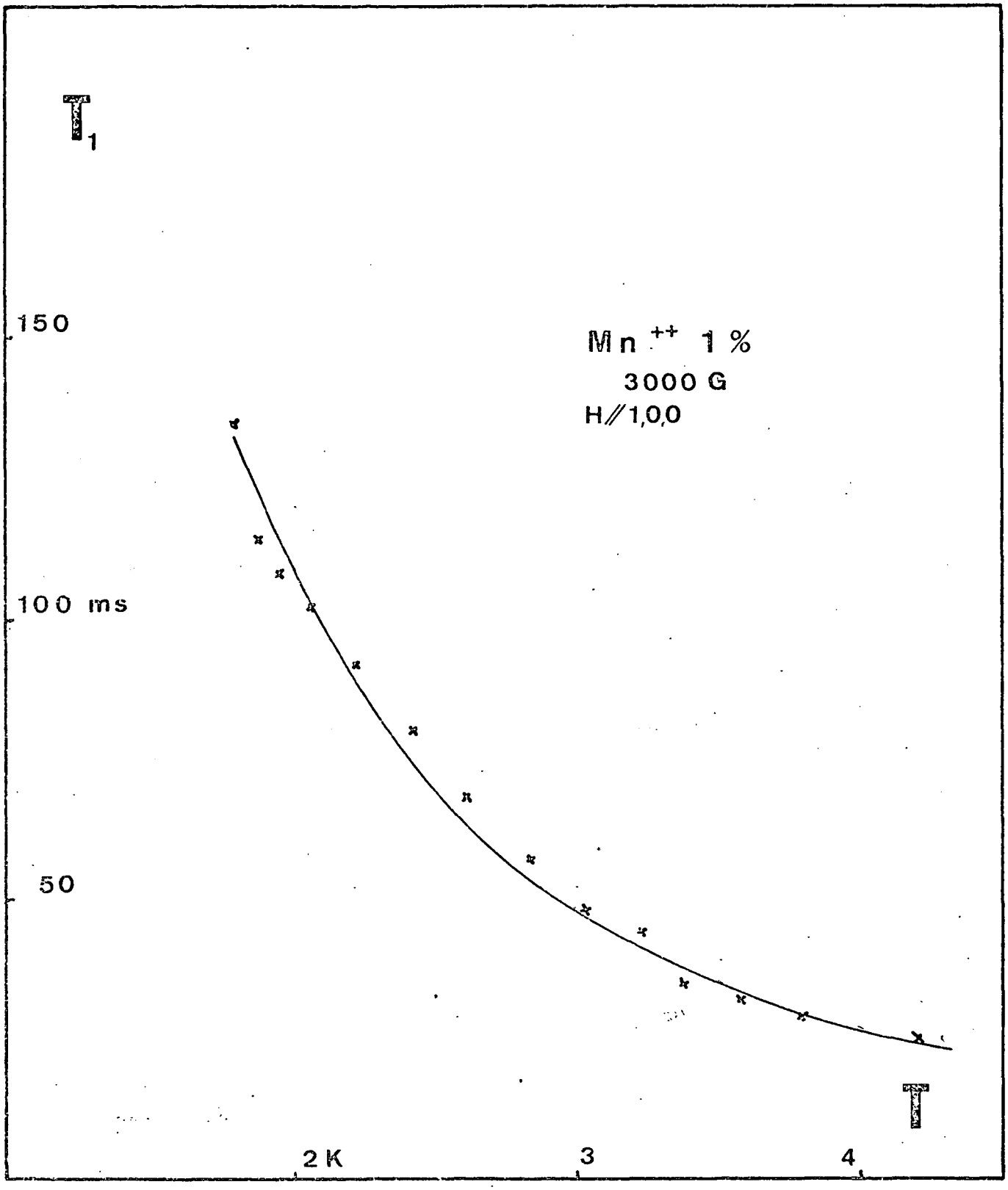


Fig. 25 - Temps de relaxation de l'état fondamental

En effet :

- le "bottleneck" a lieu lorsque le contact entre les spins et le thermostat se produit par l'intermédiaire du goulot d'étranglement constitué par le petit nombre de modes de phonon ayant la bonne énergie pour interagir avec les spins (phonons en "speaking terms"). Nous avons vu que la résonance de Mn^{++} dans MgO , $3\ Al_2\ O_3$ s'étendait sur plus de 1000 gauss pour la transition $\Delta M = 1$ et autant pour la transition $\Delta M = 2$ (figure 20), alors que les cristaux sur lesquels le bottleneck a été observé présentent des raies de quelques gauss de large.

- le bottleneck se traduit par l'accumulation d'énergie (un échauffement) dans certains modes de phonons. Le retour à l'équilibre thermique avec le bain d'Hélium après saturation est donc ralenti. Lorsque la concentration d'ions paramagnétiques croît, ce phénomène devient plus important encore et on devrait observer une augmentation du temps de relaxation mesuré. Au contraire, (figure 25) pour un échantillon de concentration 1% on observe des temps plus courts et une dépendance en température équivalente. Par ailleurs, le retour à l'équilibre du système couplé spins-phonons n'est plus décrit par une exponentielle et devrait dépendre fortement des conditions initiales or nous avons vu que la constante de temps T_1 ne dépendait pas du degré de saturation de la résonance.

β) - Variation de T_1 avec le champ magnétique H

Les constantes de temps mesurées ne peuvent donc s'expliquer par une relaxation directe à un phonon. Ceci est encore confirmé par l'étude de T_1 en fonction du champ magnétique H. Grâce à la largeur très importante des raies de résonance, nous pouvons modifier de manière très importante les populations de l'état fondamental dans un domaine de champ magnétique extrêmement étendu sans modifier la fréquence de résonance. Sur la figure 26, nous avons porté les résultats obtenus en utilisant une onde hyperfréquence dans la bande X (8,96 GHz) et deux fréquences dans la bande K (19,96 et 24,03 GHz): les points correspondant donc à des conditions de saturation très nettement

différentes et on vérifie bien que la constante mesurée n'en dépend pas, mais qu'elle dépend seulement de la valeur du champ H.

L'augmentation de T_1 avec H est tout à fait inhabituelle. Les modèles théoriques proposés pour expliquer la relaxation spin-réseau prévoient généralement pour le processus direct, une proportionnalité de T_1 à H^{-4} ou H^{-2} suivant que l'état considéré est ou non un doublet de Kramers [55]. Pour les autres processus localisés (relaxation à deux phonons de type Raman ou Orbach) [59] T_1 dépend du champ magnétique seulement lorsque celui-ci est comparable ou inférieur au champ dipolaire (de l'ordre de quelques dizaines de gauss pour les concentrations utilisées). Les expériences faites en utilisant la détection radioélectrique se prêtent très mal à ce genre d'étude ; on a en fait très peu de renseignements sur la dépendance réelle de T_1 avec H [60].

b) - *Hypothèse d'une relaxation par impureté*

Nous sommes donc conduits à admettre que la relaxation s'effectue non pas directement, mais par l'intermédiaire d'une autre espèce de spin plus couplée au réseau : ce peut être une impureté de nature différente, ou un ion Mn mais avec un degré d'ionisation différent, ou encore des paires d'ions Mn^{++}. Ces deux dernières hypothèses sont confirmées par le raccourcissement de T_1 quand la concentration croît. Le processus qui conduit à l'égalisation des températures des deux espèces de spin différentes est résonnant : la "cross - relaxation" est d'autant plus efficace que les raies de résonance des deux espèces ont un recouvrement plus important [54]. Sur la figure 27 on voit que si les g moyens des deux raies sont différents le recouvrement est d'autant plus petit que le champ est fort. Nous ne connaissons malheureusement pas le spectre de résonance de l'impureté relaxante mais la variation de T_1 avec H s'interprète très bien si il est décrit par une résonance assez large centrée sur $g = 2$. Tant que H est faible, la cross - relaxation a lieu en même temps sur les transitions $\Delta M = 2$ et $\Delta M = 1$ (sur la figure 19 ces transitions ne sont en fait pas très bien résolues); dès que ces deux transitions sont résolues, seule celle correspondant à $\Delta M = 1$ est effectivement couplée, le recouvrement ne varie plus avec H et T_1 n'en dépend plus. La même explication serait évidemment valable pour une raie centrée sur $g = 4$, il est d'ailleurs possible

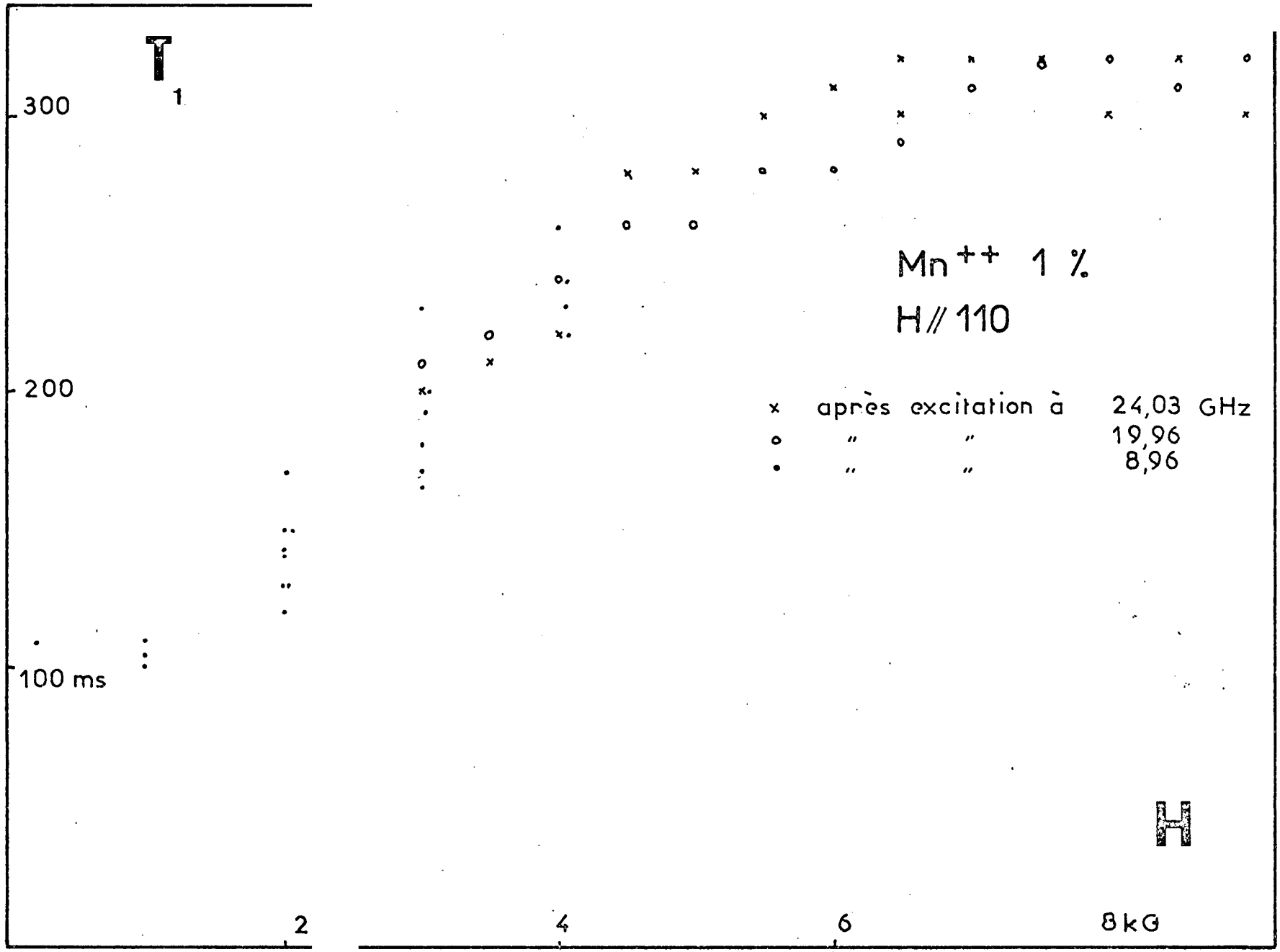


Figure 26

Fig. 26 - Temps relaxation de l'état fondamental.

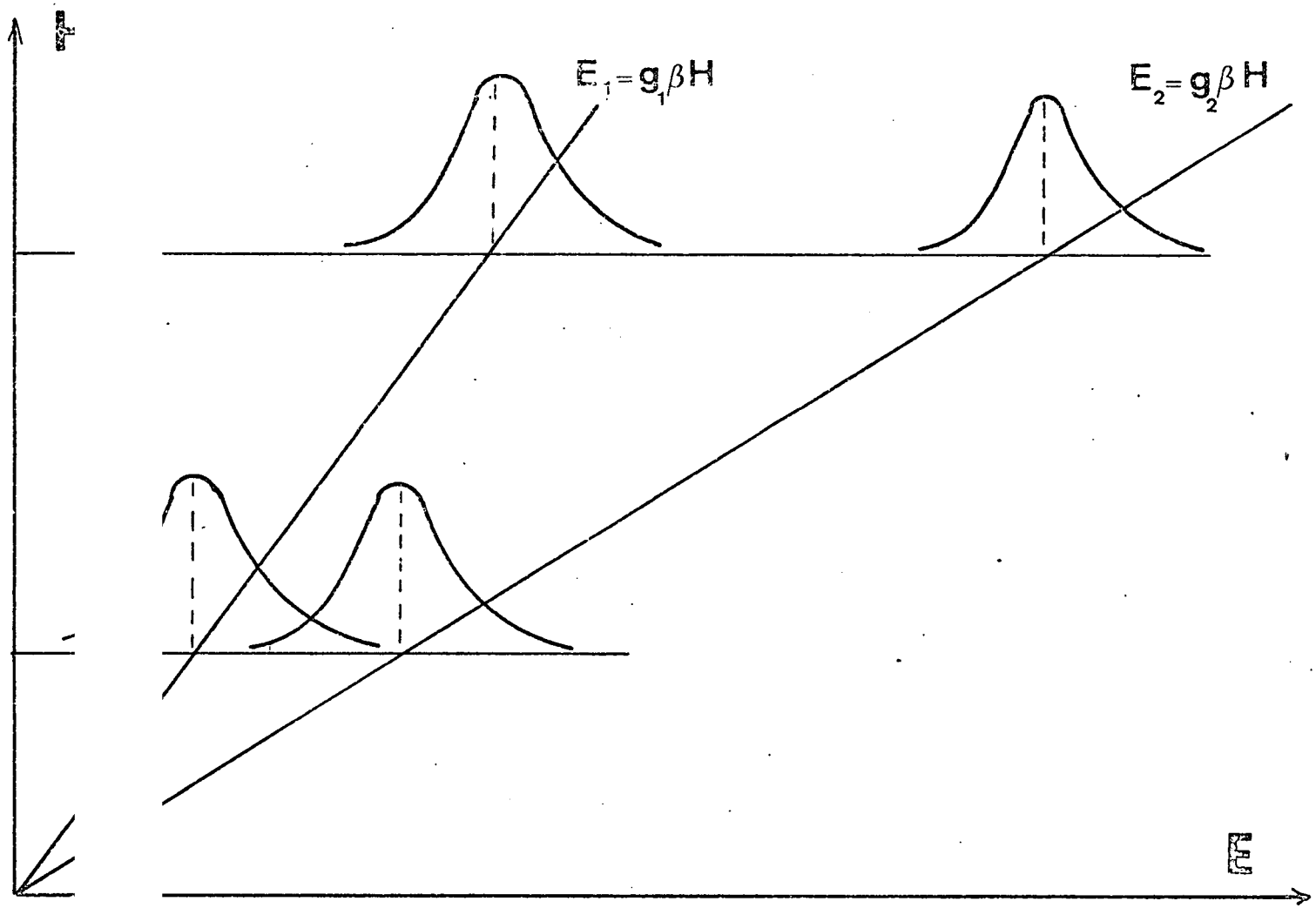


Figure 27

Cross relaxation lorsque les deux transitions d'énergie moyenne E dans un champ H correspondent à des valeurs de g distinctes mais ont une largeur importante.

que les deux coexistent. Ceci rend plausible l'identification de l'impureté relaxante à des paires d'ions Mn^{++}, pour lesquelles le facteur g doit être approximativement égal lui aussi à 2. On sait que la modulation de l'intégrale d'échange $J\,\vec{S}_1.\vec{S}_2$ par les vibrations du réseau est responsable d'une relaxation spin - réseau très efficace [61]. La valeur de T_1 mesurée sera donc pour un champ donné, déterminée par le temps de relaxation de l'impureté relaxante. La relaxation des paires d'ions Cr^{+++} décrite par Gill [61] conduit à une variation de T_1 en fonction de la température de la même forme que celle que nous avons obtenue et s'explique approximativement par la répartition des populations entre les niveaux de la paire lorsque l'interaction d'échange est de l'ordre de la température.

Les caractéristiques de la relaxation des ions Mn^{++} peuvent donc être qualitativement expliqués par la présence d'une impureté plus couplée au réseau. Nous n'avons aucune information directe sur la nature de cette impureté mais vu les fortes concentrations utilisées, il n'est pas exclus que ce soit des paires d'ions Mn^{++}.

c) - *Relaxation transversale*

Nous avons mesuré la constante de temps T_1 de relaxation de l'aimantation longitudinale, la relaxation de l'aimantation transversale est certainement beaucoup plus rapide et de toute façon plus difficile à mesurer, nous n'avons pas essayé de le faire directement. On peut cependant obtenir une évaluation de l'ordre de grandeur de T_2 en observant la saturation de la raie de résonance détectée optiquement. Le fait que nous ayons pu saturer complètement une raie inhomogène qui s'étale sur plus de 1000 gauss prouve déjà que les ions Mn^{++} doivent être très couplés entre eux par l'interaction dipolaire donc que la valeur de T_2 doit être courte. Nous pouvons évaluer le champ tournant d'hyperfréquence à l'intérieur de la cavité, en bande K. Pour une puissance P de 40 mW et un Q de la cavité de l'ordre de 1000, l'énergie emmagasinée dans la cavité est :

$$W = \frac{QP}{\omega} = 3.10^{-10} \text{ J}$$

ce qui correspond à une valeur maximale du champ tournant H_1 (au centre de la cavité de volume $V = 10\ cm^3$) :

$$H_1^2 = \frac{W}{\mu_o V} \quad \text{dans le spectre MKS soit}$$

$$H_1 \sim 0{,}06 \text{ gauss}$$

D'autre part les formules de Bloch [62] donnent la valeur de l'aimantation M en présence d'un champ hyperfréquence d'amplitude $H_1 = \frac{\omega_1}{\gamma}$ de fréquence $\omega = \gamma H_o + \Delta\omega$ (où H_o est le champ statique et γ le rapport gyromagnétique)

$$M = M_o \left[1 - \frac{\omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}}{\Delta\omega^2 + \frac{1}{T_2^2} + \omega_1^2 \frac{T_1}{T_2}} \right]$$

Cette formule est valable rigoureusement pour un spin 1/2 : dans le cas d'un spin 5/2, les résultats sont altérés par des facteurs numériques mais nous nous contenterons ici d'ordre de grandeur. L'augmentation du carré de la largeur de la courbe de résonance $\Delta^2 = 4\, H_1^2 \frac{T_1}{T_2}$ nous permet de calculer T_2. L'examen de la courbe 20 montre que la largeur passe de 1000 gauss pour une faible puissance à 2000 gauss pour la puissance maximale. Donc

$$\frac{T_1}{T_2} \sim 2.10^8$$

et compte tenu de la valeur de T_1 mesurée indépendamment (0,4 seconde dans un champ de 8000 gauss pour un échantillon de concentration 0,3 % en Mn)

$$T_2 \sim 2.10^{-9} \text{ s}$$

Cette valeur de T_2 correspond à une largeur "naturelle" en fréquence

$$\frac{1}{\pi T_2} \sim 2.10^8 \text{ Hz}$$

soit une largeur en champ magnétique de quelques dizaines de gauss. Cette largeur homogène est de l'ordre de grandeur de celle que l'on observe (40 gauss) sur les transitions $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ (figure 23), elle est suffisamment faible pour que l'on résolve les transitions hyperfines distantes de 80 gauss et est vraisemblablement due à une interaction dipolaire entre ions Mn^{++}. L'élargissement de la bande de résonance magnétique à saturation est donc bien

déterminé par la valeur du temps de relaxation transversal de chacune des composantes de la bande.

Au contraire la saturation de la bande n'est pas déterminée par le facteur $\omega_1^2 T_1 T_2$ caractéristique de la saturation d'une raie homogène mais comme l'ont montré Bloembergen et al [54] par $\omega_1^2 T_1 T_2^{\star}$ où $\frac{1}{T_2^{\star}}$ représente la largeur totale de la bande (largeur "inhomogène") égale ici à 850 gauss.

La puissance hyperfréquence $H_{1\alpha}^2$ nécessaire pour doubler la largeur inhomogène est bien supérieure à la valeur $H_{1\beta}^2$ nécessaire pour obtenir une amplitude moitié de la saturation ; on a en effet

$$\gamma^2 H_{1\alpha}^2 \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2^{\star}}\right)^2$$

alors que

$$\gamma^2 H_{1\beta}^2 T_1 T_2^{\star} = 1$$

Donc :

$$\frac{H_{1\alpha}^2}{H_{1\beta}^2} = \frac{T_2}{T_2^{\star}} = \frac{850}{40} \simeq 20$$

Nous voyons sur la figure 20 que la demi saturation est obtenue pour une puissance égale à 1/20 de la puissance maximale (- 13 db) alorsqu'il faut presque toute la puissance pour élargir de manière notable la bande de résonance.

• C •

ETUDE DE LA POLARISATION CIRCULAIRE MAGNETIQUE DE LA FLUORESCENCE DU NIVEAU $^4T_1$

INTRODUCTION

Mn^{++} dilué dans un cristal de spinelle MgO , $3Al_2O_3$ émet après excitation dans le bleu une fluorescence verte (Figure 28) centrée à 19420 cm^{-1} [49], dont la largeur Δ varie peu avec la température.

$$\Delta = 880 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 1,8° \text{ K}$$
$$\text{et } \Delta = 1080 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 300° \text{ K}$$

L'étude du spectre d'absorption a montré que le plus bas niveau excité est un niveau $^4T_1$; le maximum de sa bande d'absorption est situé à 20.250 cm^{-1} . Il est vraisemblable que c'est ce niveau qui fluoresce, la différence d'énergie 20.250 - 19.420 = 830 cm^{-1} correspond à un déplacement de Stokes relativement faible et on devrait s'attendre à observer une raie à zéro phonon [63] : dans ZnS le déplacement de Stokes est égal à 1800 cm^{-1} pour la transition $^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_1$, donc le couplage avec le réseau est plus important et on observe cependant une raie à zéro phonon [29]. L'absence de celle-ci dans la spinelle est sans doute due aux déformations que subit le site de Mn^{++} : ces déformations étant réparties de manière plus ou moins aléatoire, la raie à zéro phonon est élargie jusqu'à devenir inséparable du reste de la bande. Nous allons voir que ces déformations jouent un rôle extrêmement important dans les propriétés de l'état excité fluorescent. Nous analyserons les effets relatifs de l'interaction spin - orbite,de l'effet Jahn Teller et des déformations et nous verrons que ces dernières sont indispensables pour expliquer

les résultats expérimentaux.

Nous nous proposons donc d'étudier la structure du niveau fluorescent : des méthodes proposées au chapitre I-A, paragraphe 2-b seule la méthode β est utilisable dans ce cas. En effet nous ne pouvons pas détecter de résonance dans l'état excité (voir paragraphe D) ni séparer une raie à zéro phonon du reste de la bande. L'analyse de la saturation de la polarisation circulaire

$$P = \frac{I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}}{I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+}}$$

en fonction du champ magnétique nous permettra de calculer les valeurs effectives du facteur de Landé g de l'état excité. Nous en déduirons des renseignements assez précis sur la structure de l'état excité.

1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude de la polarisation circulaire dans un champ magnétique a été effectuée sur l'échantillon le plus dilué que nous possédions : sa concentration est de 0,1% (*). Margerie et Rousseau [49] avaient déjà montré qu'à basse température, la fluorescence de Mn^{++} dans un cristal de spinelle était polarisée dans un champ magnétique. Ils avaient par ailleurs trouvé que cette polarisation n'est pas constante sur la largeur de la bande d'émission (figure 29) : elle est d'autant plus grande que l'émission est à plus haute énergie, c'est à dire que l'émission se fait avec la participation d'un moins grand nombre de phonons. Les mesures que nous présentons ont été effectuées en analysant l'ensemble de la bande pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, elles seront affectées par cette dépendance. Nous pouvons nous attendre à observer des taux de polarisation plus faibles que ceux que nous calculerons plus loin en ne tenant pas compte de l'influence des vibrations.

(*) *Nous verrons au paragraphe D que les ions Mn^{++} restés dans l'état fondamental peuvent interagir avec les ions Mn^{++} excités : nous réduisons ainsi au maximum les effets éventuels de cette interaction (cross relaxation).*

$MgO, 3Al_2O_3 : Mn^{++}$

SPECTRE DE FLUORESCENCE

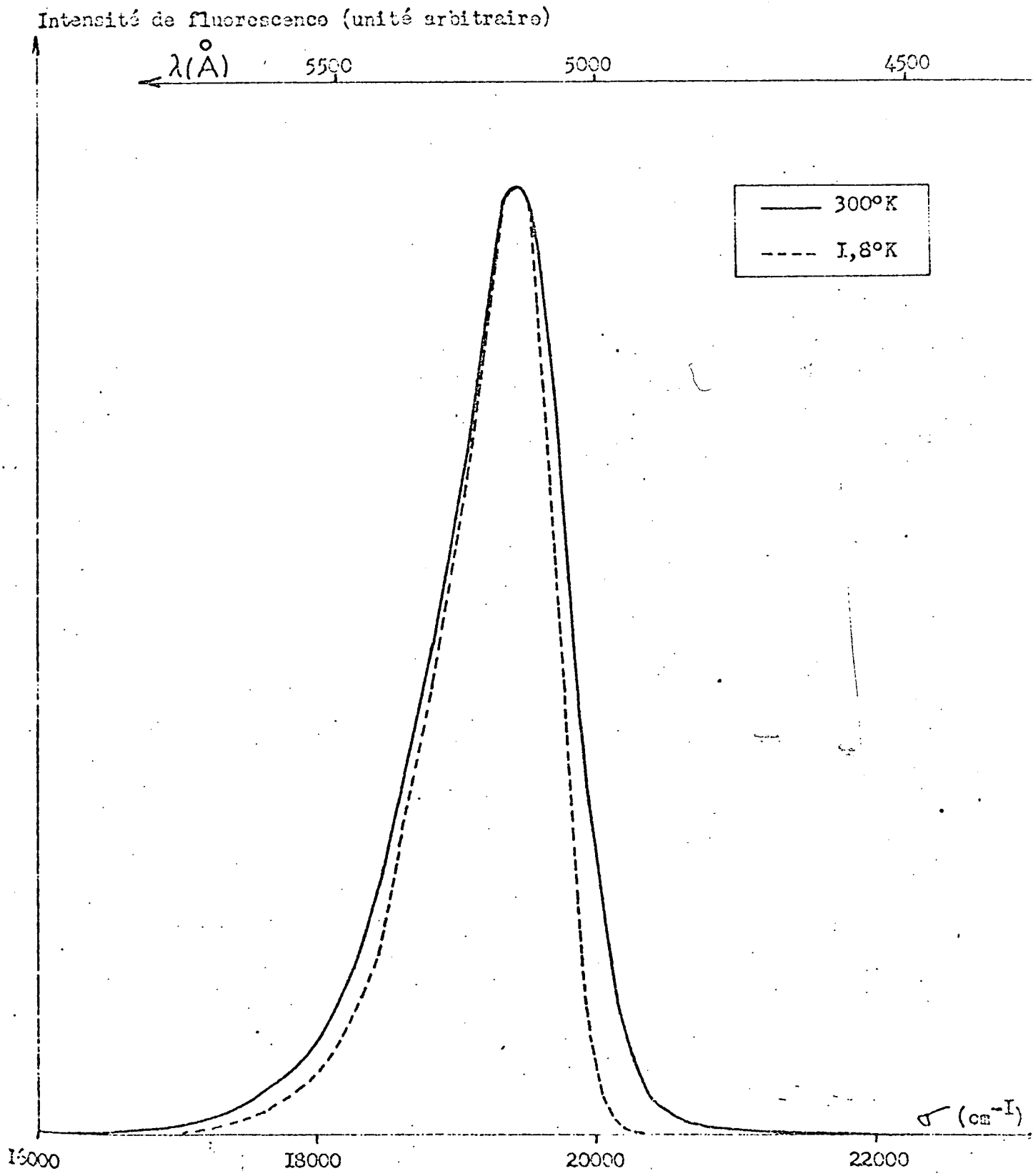


Figure 28

d'après référence 49

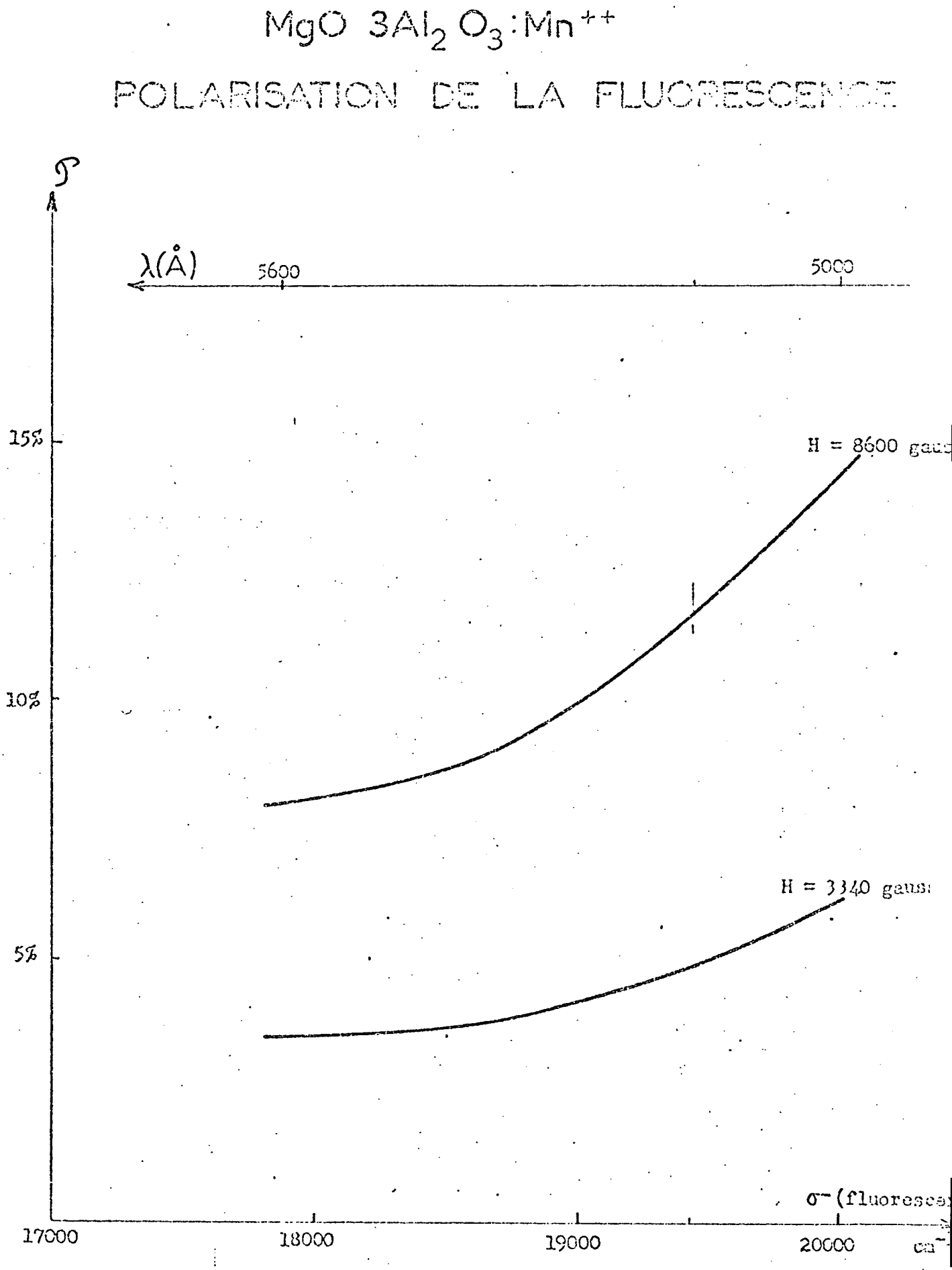


Figure 29

d'après référence 49

Précisons ici que la polarisation que nous observons n'est pas due à une éventuelle réabsorption dichroïque de la fluorescence. Ce phénomène est important [64] lorsqu'on analyse la raie à zéro phonon où absorption et émission coïncident en longueur d'onde mais devient tout à fait négligeable lorsque l'on utilise l'ensemble de la bande de fluorescence. Celle-ci est déplacée par rapport à la bande d'absorption d'une quantité de 800 cm^{-1} ; compte tenu du coefficient d'absorption déjà faible au sommet de la bande d'absorption du niveau $^4T_1$ sur les échantillons les plus concentrés (kl = 0,05 pour un échantillon de concentration égale à 1%) [49] ; la quantité de lumière fluorescente susceptible d'être réabsorbée est certainement inférieure à 10^{-3}.

La figure 30 montre les deux courbes obtenues en faisant varier le courant I de la bobine supraconductrice en présence ou en absence du champ magnétique H_0 créé par l'électroaimant. Ces deux courbes se superposent exactement : nous sommes ainsi assurés de la linéarité de la relation H(I) (voir I-B-3-a-β). La figure 31 permet de comparer les résultats obtenus pour deux orientations de l'échantillon à la même température T = 2° K. L'analyse qualitative de ces résultats nous conduit aux conclusions suivantes :

α - C'est l'intensité lumineuse émise avec la polarisation σ_- qui est la plus forte (P positive avec nos conventions de signe).

β - La polarisation est très anisotrope : elle est beaucoup plus importante pour une orientation (110) du champ magnétique que pour l'orientation (100).

γ - La forme de la courbe P(H) est elle aussi très anisotrope. Avec l'orientation (100) du champ magnétique nous obtenons presque la valeur asymptotique pour la valeur maximale du champ (30 kG) alors que la pente de la fonction P(H) est encore importante avec l'orientation (110) et pour la même valeur du champ magnétique.

La forme de ces courbes est très bien décrite par une fonction $A \text{ th } \frac{g\beta H}{2kT}$ où A et g sont deux paramètres expérimentaux dont nous donnons ci-dessous les valeurs :

	g	A
H // à 100	4,6	22%
H // à 110	3,5	37%

La forme seule de la courbe expérimentale $P(H)$ ne nous permet cependant pas de décider si elle correspond au cas de deux sous-niveaux ou d'un nombre supérieur de sous-niveaux. Dans le cas d'une dégénérescence d'ordre 4 par exemple, la fonction $P(H)$ est le rapport de deux sommes d'exponentielles et dépend de 5 paramètres. On conçoit facilement qu'il soit toujours possible de les ajuster pour obtenir un bon accord avec l'expérience. Nous avons fait le calcul dans un cas particulièrement simple où les probabilités de transition α_j^λ ont des valeurs telles que la polarisation soit proportionnelle à l'aimantation $M = \sum_{m_s} m_s\, n(m_s)$ d'un niveau de spin $\frac{3}{2}$ (ce qui revient à fixer 3 des 5 paramètres). La courbe $P(H)$ est alors décrite par la fonction de Brillouin $B_{3/2}$ avec deux paramètres ajustables dont le facteur de Landé g' :

$$P(H) = A' \; B_{3/2}\left(\frac{g'\beta H}{kT}\right)$$

On peut ajuster A' et g' en sorte que la courbe de Brillouin coïncide avec la courbe $A \; \mathrm{th} \frac{g\beta H}{2kT}$: l'écart maximum entre les deux courbes peut être réduit à 3% bien que l'on ait fixé à priori 3 des 5 paramètres. La précision de nos mesures ne nous permet donc pas dans un cas plus général de déterminer l'ordre de dégénérescence.

La forme régulière des courbes nous montre cependant qu'il ne doit pas exister en champ nul de niveaux séparés par une énergie comparable à kT et à $g\beta H$. Si cela était le cas l'Hamiltonien Zeeman provoquerait un mélange de ces niveaux excités et par conséquent une modification des probabilités de transition α_j^λ : la dépendance de P en fonction du champ magnétique serait alors beaucoup plus complexe. A plus forte température, ces niveaux pourraient être simultanément peuplés, ce qui modifierait considérablement la forme de fonction P : or nous avons constaté que à $T = 4{,}2°$ K les polarisations mesurées sont bien décrites par les mêmes valeurs de g (*). S'il existe par contre des niveaux séparés par des énergies en champ nul nettement plus petites que kT , cette séparation ne pourra pas être décelée sur la courbe $P(H)$ [38].

Pour expliquer l'ensemble de ces résultats expérimentaux, nous

---

(*) *Nous verrons au paragraphe E dans le cas de Mn^{++} dans ZnSe que la présence de deux niveaux excités séparés par une faible énergie est vraisemblablement l'explication de la forme inusuelle de la courbe P(H) et de sa variation avec la température.*

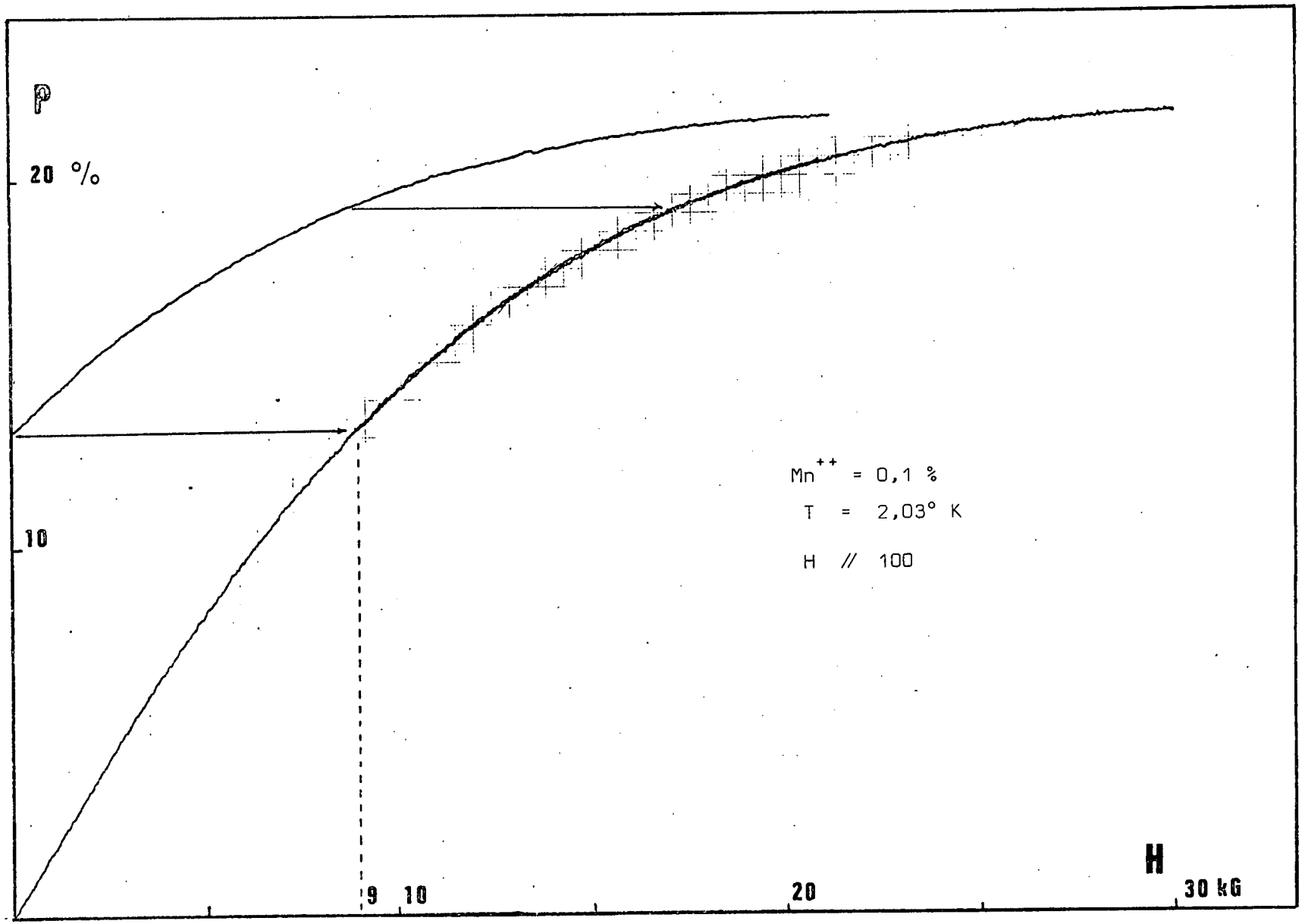


Figure 30

POLARISATION CIRCULAIRE DE LA FLUORESCENCE DE Mn^{++}

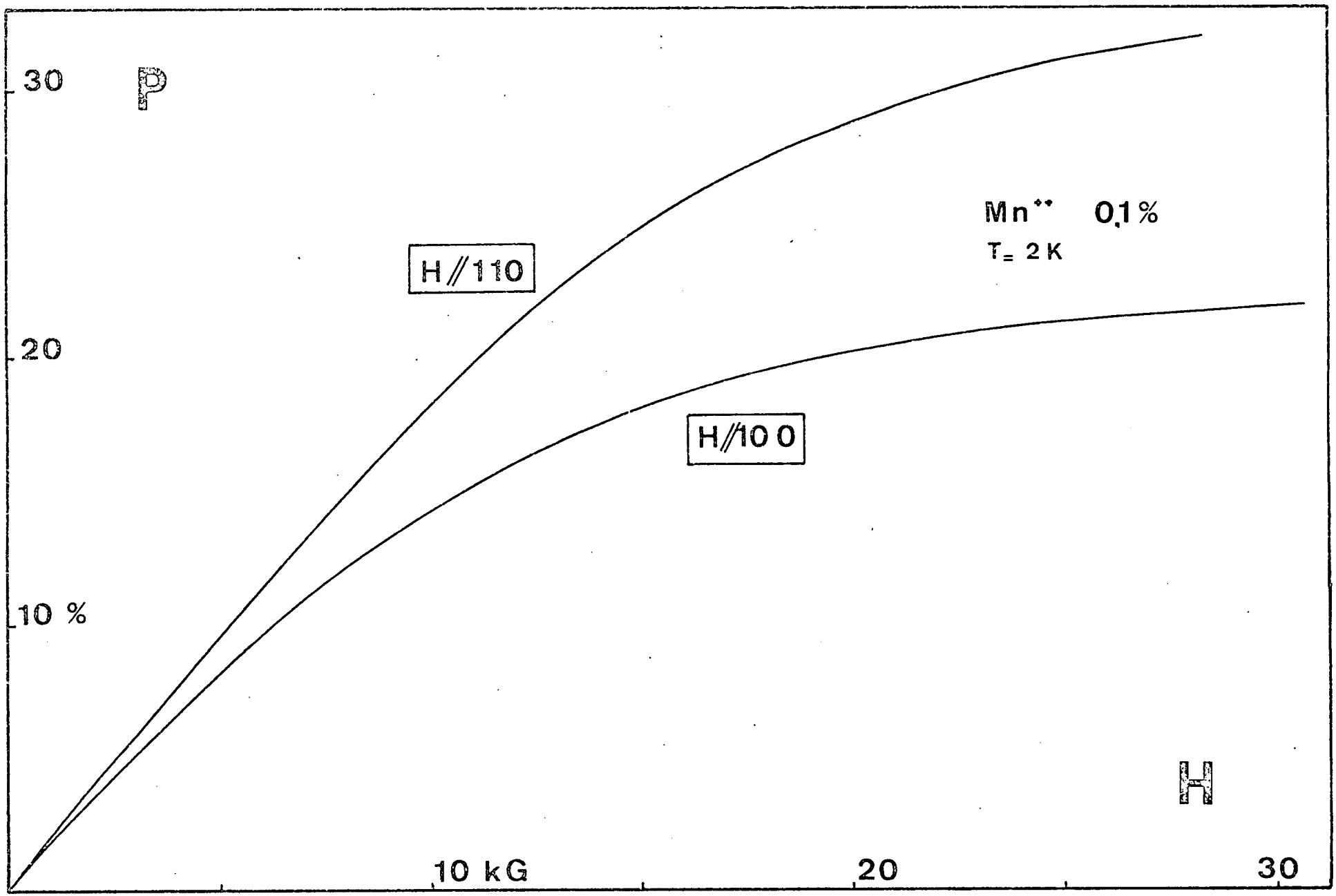


Figure 31

Polarisation circulaire de la fluorescence en fonction du champ magnétique

devons faire des hypothèses sur la structure de l'état excité $^4T_1$. Nous ferons d'abord l'hypothèse la plus naturelle : conservation de la symétrie cubique mais nous verrons qu'elle est insuffisante (paragraphe 2). Nous serons alors conduits dans le paragraphe 3 à étudier l'effet des déformations qui détruisent la symétrie cubique ; c'est alors seulement que nous pourrons rendre compte des faits exposés ci-dessus.

2. - ETUDE THEORIQUE DE L'ETAT $^4T_1$ FLUORESCENT : DECOMPOSITION DES NIVEAUX DANS LE CAS D'UNE SYMETRIE CUBIQUE

Le terme $^4T_1$ est obtenu en diagonalisant l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c$ (voir II-A-1) à l'intérieur de la configuration $(3d)^5$, sans tenir compte ni de l'effet des vibrations du cristal ni de l'interaction spin - orbite. Suivant l'importance relative de ces deux pertubations, les résultats obtenus sont radicalement différents [69] . En effet, un important effet Jahn Teller diminue le moment orbital et l'interaction spin - orbite (c'est le cas par exemple du niveau $^4T_1$ de Co^{++} dans CdS [65]) mais par contre, si l'interaction spin - orbite est suffisamment grande, c'est l'importance de l'effet Jahn Teller qui est réduite (Fe^{++} dans MgO [66]).

Nous examinerons d'abord l'importance de l'interaction spin - orbite quand on ne tient pas compte de l'effet Jahn Teller.

a) - *Influence de l'interaction spin - orbite*

On sait qu'à l'intérieur d'un terme $^{2S+1}T_1$ ou $^{2S+1}T_2$ l'Hamiltonien spin - orbite :

$$\mathcal{H}_{s.o} = \sum_i \zeta(r_i)\, \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

(où l'indice i représente chacun des 5 électrons) peut se mettre sous la forme d'un Hamiltonien effectif :

$$\mathcal{H}_{eff} = \lambda\, \vec{\mathcal{L}} \cdot \vec{S}$$

en introduisant un moment orbital fictif $\vec{\mathcal{L}}$ [28] défini dans le triplet T_1. La décomposition du niveau $^{2S+1}T_1$ est alors la même que celle d'un niveau

^{2S+1}P en symétrie sphérique : $^4T_1$ est décomposé en trois niveaux pour lesquels on définit un moment cinétique total fictif $\vec{J} = \vec{\mathcal{L}} + \vec{S}$ correspondant aux nombres quantiques :

$$J = 1/2 \ , \ 3/2 \ , \ 5/2$$

Le calcul de λ peut être fait, en utilisant les valeurs de B, C, Dq obtenues dans l'analyse du spectre de Mn^{++} (II-B-1). Il est exposé dans l'appendice A-1. Il conduit à la valeur :

$$\lambda \sim +22 \ cm^{-1}$$

et à la décomposition du niveau $^4T_1$ représentée sur la figure 32.

Si l'on tenait compte maintenant des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{s.o}$ entre $^4T_1$ et les autres termes, on s'apercevrait que $\mathcal{H}_{eff}$ n'est pas équivalent à $\lambda \vec{\mathcal{L}} . \vec{S}$, mais à la forme plus générale qui respecte la symétrie cubique :

$$\mathcal{H}_{eff} = \lambda \vec{\mathcal{L}} . \vec{S} + \mu(\mathcal{L}_x^2 S_x^2 + \mathcal{L}_y^2 S_y^2 + \mathcal{L}_z^2 S_z^2) + \nu(\vec{\mathcal{L}} . \vec{S})^2 \quad (II.9)$$

Le terme dont le coefficient est μ est responsable de la levée de dégénérescence du niveau $J = 5/2$ en ses deux composantes de symétrie cubique $\Gamma_7 + \Gamma_8$. L'effet de l'interaction spin - orbite au deuxième ordre est représenté schématiquement sur la figure 32 ; il est très difficile à évaluer de manière sûre car il dépend non seulement de la position (connue expérimentalement) et de la forme (connue de manière indirecte) des termes quadruplets mais aussi de la forme et de la position des termes doublets (tous deux mal connus). Nous ne pensons pas qu'on puisse raisonnablement se fier à une valeur obtenue de manière purement théorique, et nous n'essaierons pas de l'évaluer ; nous rappelerons cependant que les valeurs de μ et ν obtenues généralement sont inférieures mais comparables à λ.

En limitant l'interaction spin - orbite au terme $\lambda \vec{\mathcal{L}} . \vec{S}$, il est facile de calculer les valeurs des facteurs de Landé des différents niveaux (voir appendice A-2). Les valeurs obtenues pour les 3 niveaux de J différents sont évidemment isotropes et sont les suivantes :

$$g_{1/2} = 2,9 \ ; \ g_{3/2} = 1,6 \ ; \ g_{5/2} = 1,5$$

L'introduction du terme $\mu(\mathcal{L}_x^2 S_x^2 + \mathcal{L}_y^2 S_y^2 + \mathcal{L}_z^2 S_z^2)$ de symétrie plus basse que $\lambda \vec{\mathcal{L}} . \vec{S}$ entraînerait une anisotropie cubique de l'effet Zeeman des niveaux Γ_8 mais non des doublets de Kramers Γ_6 et Γ_7 (du moins tant que l'effet

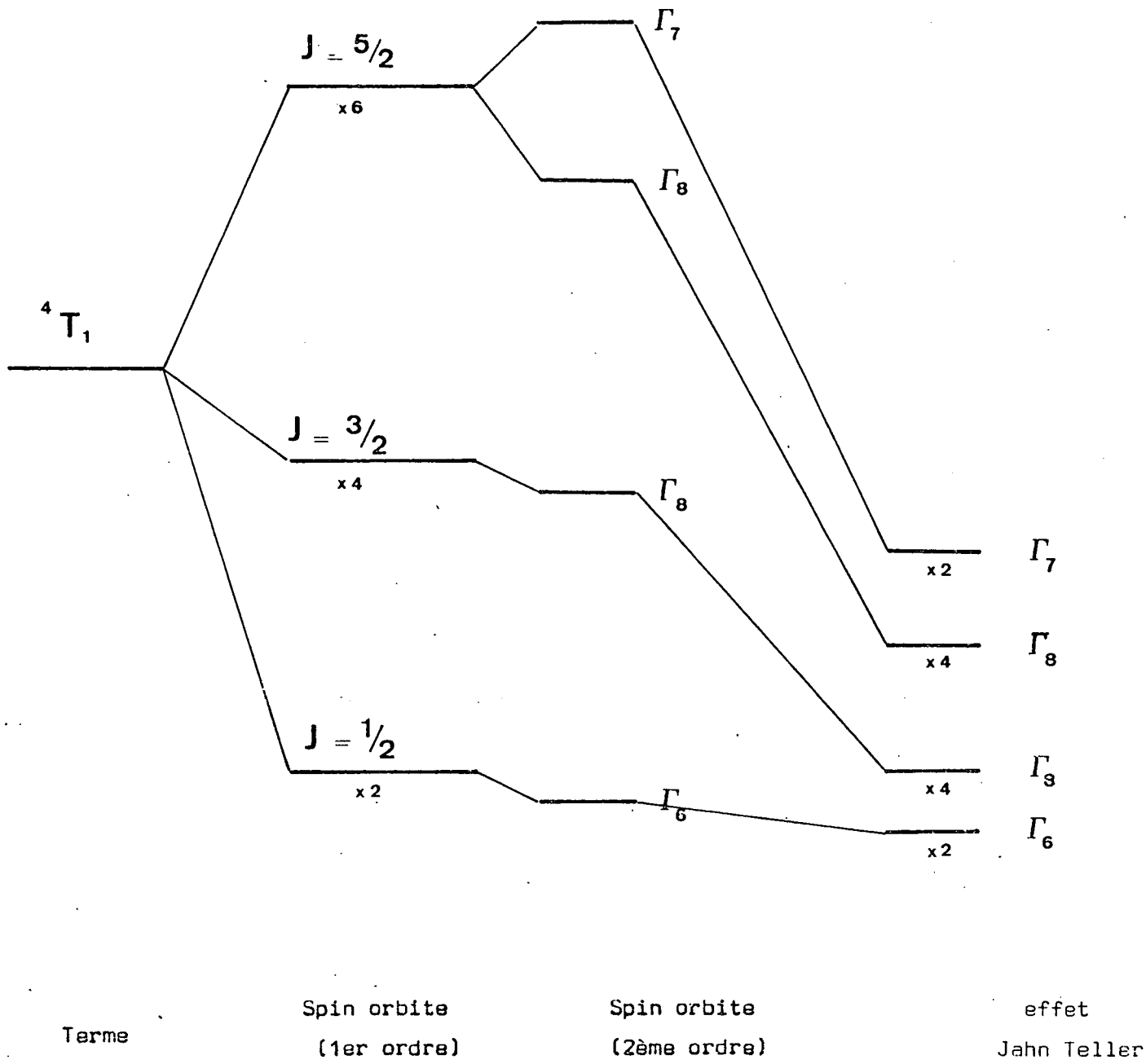


Fig. 32 - Décomposition des niveaux :
cas d'une symétrie cubique.

Zeeman ne devient pas comparable à la séparation en champ nul entre ces différents niveaux).

b) - *Influence de l'effet Jahn Teller*

L'influence de l'effet Jahn Teller sur la décomposition d'un niveau $^4T_2$ a été étudiée en détail pour les ions des configurations $(3d)^3$ et $(3d)^7$ par Sturge [67] et Guggenheim et Sturge [68] : ils ont démontré que l'importance de l'effet Ham [69] était dans ces deux cas considérables. Nous reviendrons plus en détail au chapitre III sur ses conséquences dans le cas d'un niveau triplet car nous disposerons à ce moment de plus de paramètres expérimentaux. Qualitativement, nous pouvons nous attendre aux conclusions suivantes :

La constante de couplage spin - orbite λ (22 cm^{-1}) calculée dans l'appendice A-1 est faible : dans le niveau $^4T_1$ de Mn^{++}, l'effet Jahn Teller est donc vraisemblablement plus grand et il faut introduire l'Hamiltonien de couplage Jahn Teller $\mathcal{H}_{J.T.}$ avant de considérer l'influence du couplage spin - orbite. On doit alors remplacer le triplet orbital T_1 par un triplet vibronique de même symétrie mais pour lequel les éléments de matrice des opérateurs électroniques sont réduits par un facteur numérique K qui dépend de la force de l'effet Jahn Teller et de la symétrie de l'opérateur électronique.

L'Hamiltonien $\mathcal{H}_{eff}$ de la formule (II.9) doit être remplacé à l'intérieur du triplet T_1 vibronique par un Hamiltonien $\mathcal{H}_{eff}$ de même forme, mais dans lequel la contribution de chaque terme se trouve plus ou moins réduite.

Dans le cas d'une symétrie cubique de l'entourage de l'ion Mn^{++} et même en présence d'un effet Jahn Teller important on trouvera une structure de 4 niveaux en champ magnétique nul (Figure 32). La faiblesse du déplacement de Stokes (800 cm^{-1}) montre que l'énergie Jahn Teller ne peut être supérieure à 400 cm^{-1}, la faible variation de la largeur de la bande de fluorescence avec la température montre que les fréquences ω de vibration du cristal qui interviennent dans le couplage sont importantes (sans doute supérieure à 300 cm^{-1}) : le paramètre qui définit la force du couplage $S = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}$ est donc de l'ordre de l'unité. On peut s'attendre à une réduction de l'Hamiltonien spin - orbite de l'ordre de $K(T_1) = \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{E_{JT}}{\hbar\omega}\right) = \frac{1}{4}$ [69]. Il est donc vraisemblable

que dans ce cas la structure spin - orbite s'étale sur une largeur de l'ordre d'une vingtaine de cm^{-1}.

c) - *Conclusion*

Nous retiendrons de cette étude, dans le cas où la symétrie cubique est préservée deux idées essentielles :

α - Les écarts en énergie entre les différents sous-niveaux résultant de la décomposition du niveau $^4T_1$ sont assez faibles. S'il existe des déformations non cubiques, leur rôle pourra être prépondérant, nous allons l'étudier au paragraphe suivant.

β - D'autre part, la valeur positive de λ. On en déduit que c'est un doublet Γ_6 qui est le plus bas (figure 32). Or, dans le cas d'un doublet Γ_6 (ou Γ_7) en symétrie cubique le facteur de Landé est isotrope et l'amplitude de la polarisation ne dépend pas de la direction du champ magnétique (voir Appendice A-3). Ceci est en contradiction avec l'anisotropie observée au paragraphe 1-γ sur la spinelle.

3. - DECOMPOSITION DU NIVEAU $^4T_1$ - INFLUENCE DES DEFORMATIONS

a) - *Introduction de l'Hamiltonien de déformation*

Nous avons vu au paragraphe B l'influence sur le niveau fondamental des déformations dues aux contraintes internes et surtout aux nombreuses lacunes ; elles sont responsables d'une structure en champ nul dont la valeur est de l'ordre de 0,1 cm^{-1}. Sachant que les déformations ont un effet aussi important sur un niveau A_1 de spin pur (où elles n'agissent pas dans un calcul au premier ordre de perturbation), on conçoit que leur effet puisse être considérable sur le niveau excité $^4T_1$ qui possède lui une dégénérescence orbitale (et sur lequel elles agissent dans un calcul au premier ordre de perturbation).

Nous avons déjà noté un effet de ces déformations en constatant l'absence de structure vibronique dans les spectres d'absorption ou d'excitation

(figure 17) et de fluorescence (figure 28). La répartition aléatoire de l'amplitude de ces déformations fait que la raie à zéro phonon $^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_1$ pour des sites différents est située à des positions différentes. Il en résulte que cette raie est considérablement élargie. De même, le spectre d'émission et le spectre d'absorption mesurés sur l'ensemble du cristal ont un recouvrement assez important (de 19500 à 20.000 cm^{-1} environ). On sait que dans le cas d'un cristal parfait, ce recouvrement se limite à la seule raie à zéro phonon ; l'intervalle de recouvrement de 500 cm^{-1} nous donne un ordre de grandeur du déplacement aléatoire de la position de la raie à zéro phonon, il n'est pas invraisemblable que les écarts d'énergie Δ entre les sous-niveaux issus du niveau $^4T_1$ soient comparables à cette valeur. On peut d'ailleurs évaluer l'effet du champ cristallin créé par une lacune située en position de deuxième voisin ; son ordre de grandeur correspond bien avec une valeur de Δ d'une centaine de cm^{-1}. Ce champ cristallin ne respecte pas la symétrie cubique, mais suivant les sites du cristal, ces déformations se déduisent les unes des autres par les opérations du groupe du cube, ce qui fait que macroscopiquement la symétrie du cube est préservée pour l'ensemble du cristal.

Nous introduisons donc un Hamiltonien $\mathcal{H}_{def}$ comme perturbation sur les états vibroniques résultant de la diagonalisation de l'Hamiltonien Jahn Teller $\mathcal{H}_{JT}$. Nous supposons que $\mathcal{H}_{def} >> \mathcal{H}_{so}$ car nous avons vu que $\mathcal{H}_{so}$ est relativement faible ; nous ne tenons donc pas compte du spin pour le moment. Nous ignorons, à priori, la symétrie de $\mathcal{H}_{def}$ mais nous verrons plus loin que c'est vraisemblablement la partie orthorhombique de $\mathcal{H}_{def}$ qui est le plus efficace : la matrice de $\mathcal{H}_{def}$ définie dans le triplet $^4T_1$ est alors diagonale dans la base $x\ y\ z$ liée aux axes du cube. Avant d'arriver à cette conclusion nous appellerons $\xi\ \eta\ \zeta$ les directions qui définissent la base pour laquelle $\mathcal{H}_{def}$ est diagonal : plus précisement $|T_1\zeta\rangle$ $|T_1\eta\rangle$ $|T_1\xi\rangle$ sont dans l'ordre d'énergie croissant les trois états qui diagonalisent $\mathcal{H}_{def}$ (voir figure 33).

Nous supposons aussi que la symétrie de $\mathcal{H}_{def}$ est assez basse pour que la dégénérescence du niveau le plus bas soit complètement levée : c'est donc $|T_1\zeta\rangle$ qui définira l'état orbital du niveau émetteur. Nous envisagerons par la suite les trois hypothèses simples suivantes : ζ est une des directions [1,0,0] du cube, une des directions [1,1,0] ou une des directions [1,1,1] .

REMARQUE : Les trois états $|T_1\zeta\rangle$, $|T_1\eta\rangle$, $|T_1\xi\rangle$ sont en fait des états vibroniques. Nous faisons ici l'hypothèse qu'ils conservent la symétrie T_1 du niveau électronique de départ. Cette hypothèse est légitime tant que la symétrie cubique est conservée. Par contre, $\mathcal{H}_{def}$ peut mélanger entre eux des états vibroniques de symétries différentes, nous supposerons que $\mathcal{H}_{def}$ est suffisamment faible par rapport à la distance des autres niveaux vibroniques pour que ce mélange soit peu important.

b) - *Introduction de l'Hamiltonien de Spin*

Nous introduisons maintenant les variables de spin (S = 3/2). La dégénérescence orbitale étant levée, le couplage spin - orbite $\mathcal{H}_{so}$ n'intervient qu'au deuxième ordre d'un calcul de perturbation par le mélange avec les autres niveaux excités. Il est alors représenté par un Hamiltonien de spin défini dans le singulet orbital $|\zeta\rangle$ par

$$\mathcal{H}_s = D\, S^2_{\zeta'} + E(S^2_{\xi'} - S^2_{\eta'}) \qquad \text{(II.10)}$$

La forme de (II.10) est en fait la plus générale pour un spin 3/2 dans un champ de symétrie quelconque. Les axes ζ' η' ξ' ne sont pas nécessairement confondus avec ceux qui définissent les états orbitaux $|\zeta\rangle$ $|\eta\rangle$ $|\xi\rangle$. Ils le sont cependant s'il se trouve que la partie la plus importante de $\mathcal{H}_{eff}$ a la symétrie sphérique (termes en λ et ν de la formule II.9), ou bien si les axes sont déterminés uniquement par des considérations de symétrie : c'est le cas dans deux des trois hypothèses que nous ferons par la suite (un cas de symétrie orthorhombique, un cas de symétrie trigonale).

Nous aurons besoin dans le paragraphe 4 (pour le calcul des probabilités de transition) de faire l'hypothèse que les axes ζ et ζ' sont confondus. Mais l'Hamiltonien de spin II.10 ne dépendant que des axes ζ' η' ξ' , cette hypothèse n'est pas nécessaire dans la suite de ce paragraphe.

Les valeurs de D et de E résultent des contributions des différents niveaux excités : les plus importantes parce que beaucoup moins affectées par la structure interne du niveau $^4T_1$ (due à $\mathcal{H}_{JT}$ et $\mathcal{H}_{def}$) sont celles qui proviennent des niveaux excités autres que $^4T_1$ et qui sont responsables

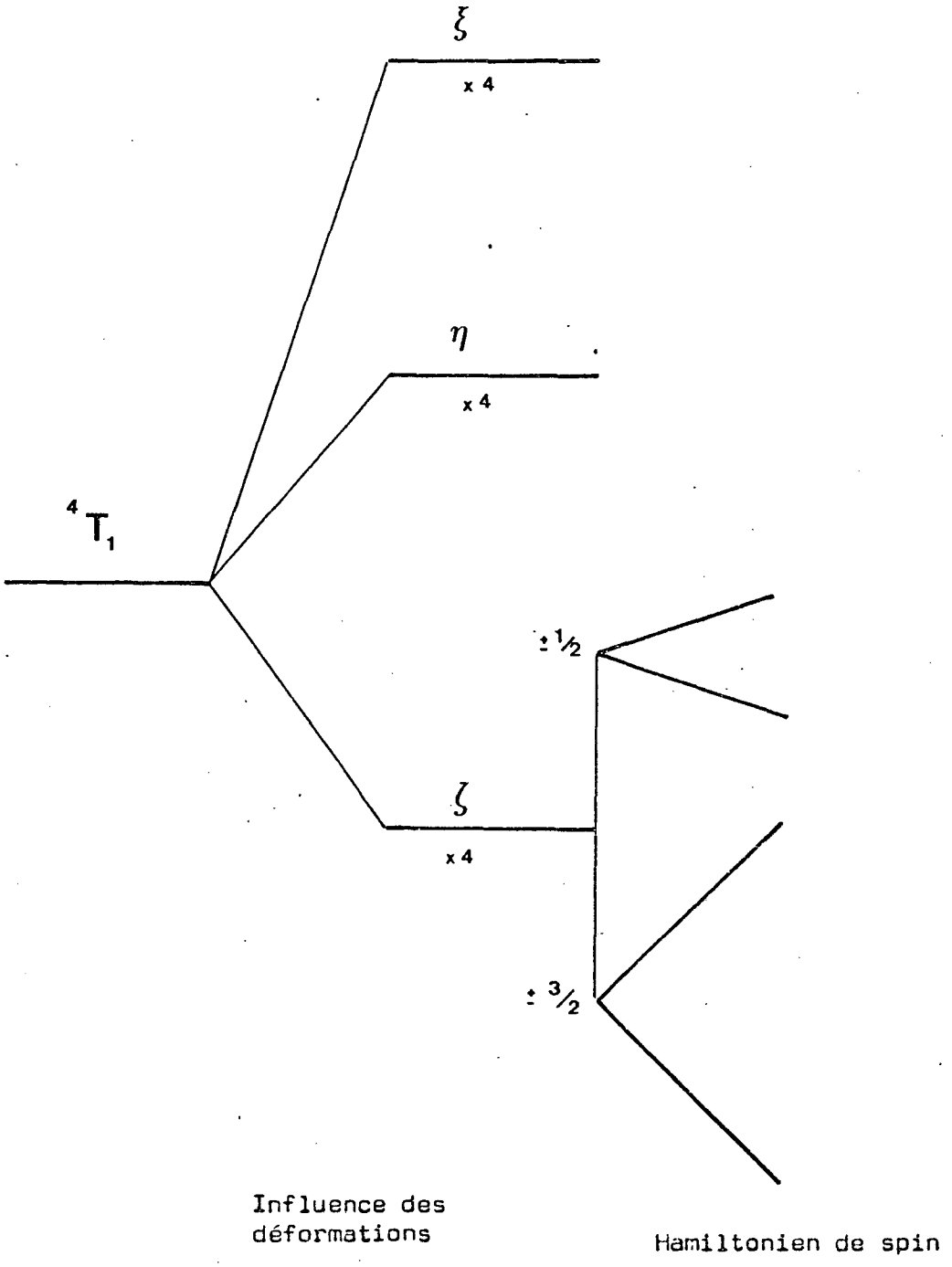


Fig. 33 - Décomposition des niveaux : influence des déformations.

des termes en μ et ν de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{eff}$ de la formule II.9. Nous ne sommes évidemment pas en mesure de faire un calcul détaillé; mais nous retiendrons le fait que D est du même ordre de grandeur que les constantes μ et ν estimées précedemment au paragraphe 2 : la valeur de D peut être de l'ordre d'une dizaine de cm^{-1}. Nous verrons d'autre part que la valeur de D est vraisemblablement négative. Par contre, le signe de E peut changer d'un site à l'autre (cela revient en fait à changer les rôles de ξ et η) : nous supposerons que dans le cristal la valeur moyenne de E est nulle.

Les calculs seront effectués en première approximation en admettant que $E = 0$. Mais nous serons amenés ensuite à tenir compte d'une valeur non nulle de E.

α) - Cas $E = 0$

La dégénérescence d'ordre 4 due au spin est levée : on obtient deux doublets $|\pm \frac{3}{2}>$ et $|\pm \frac{1}{2}>$ séparés par l'énergie 2D.

Si D est positif c'est le doublet $|\pm \frac{1}{2}>$ qui est le plus bas

Si D est négatif c'est le doublet $|\pm \frac{3}{2}>$ qui est le plus bas

Nous verrons que nos résultats sont explicables si seul le niveau le plus bas est effectivement peuplé, ce qui suppose une valeur de 2D supérieure à 10 cm^{-1}. L'identification de ce niveau avec un doublet $|\pm \frac{3}{2}>$ déterminera le signe de D .

β) - Cas $E \neq 0$

La matrice de l'Hamiltonien de spin dans la base des états propres de S_ζ s'écrit :

$$\mathcal{H}_s = \begin{pmatrix} \frac{9}{4}D & 0 & E\sqrt{3} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}D & 0 & E\sqrt{3} \\ E\sqrt{3} & 0 & \frac{1}{4}D & 0 \\ 0 & E\sqrt{3} & 0 & \frac{9}{4}D \end{pmatrix}$$

Les termes en E mélangent entre eux les états $m_S = \pm \frac{3}{2}$ et $m_S = \mp \frac{1}{2}$. Le mélange dépend de la quantité

$$\varepsilon = \frac{D}{E\sqrt{3}} \left[- 1 + \sqrt{1 + \frac{3E^2}{D^2}} \right]$$

qui lorsque le rapport $\frac{E}{D}$ est petit s'écrit :

(II.11) $$\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{E}{D}$$

Les deux doublets deviennent alors

(II.12) $$\begin{cases} |\dot{\dot{\dot{+}}}\frac{3}{2}> = \dfrac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} \left(|+\frac{3}{2}> + \varepsilon |-\frac{1}{2}> \right) \\ |\dot{\dot{\dot{-}}}\frac{3}{2}> = \dfrac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} \left(|-\frac{3}{2}> + \varepsilon |+\frac{1}{2}> \right) \end{cases}$$

correspondant à l'énergie $\frac{9}{4} D + \varepsilon E\sqrt{3}$

et

(II.12') $$\begin{cases} |\dot{\dot{\dot{+}}}\frac{1}{2}> = \dfrac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} \left(|+\frac{1}{2}> - \varepsilon |-\frac{3}{2}> \right) \\ |\dot{\dot{\dot{-}}}\frac{1}{2}> = \dfrac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} \left(|-\frac{1}{2}> - \varepsilon |+\frac{3}{2}> \right) \end{cases}$$

correspondant à l'énergie $\frac{1}{4} D - \varepsilon E\sqrt{3}$.

En fait, les expressions (II.12) et (II.12') se déduisent l'une de l'autre en remplaçant la quantité ε par $-\frac{1}{\varepsilon}$, les résultats que nous donnerons pour le doublet $|\dot{\dot{\dot{\pm}}}\frac{3}{2}>$ seront donc applicables au doublet $|\dot{\dot{\dot{\pm}}}\frac{1}{2}>$ à condition d'effectuer cette transformation.

c) - Calcul de l'effet Zeeman

En présence d'un champ magnétique H_0 , il faut ajouter à l'Hamiltonien de spin défini dans (II.10) , l'Hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_Z = g_S \beta \vec{H}_0 \vec{S} + g_L \beta \vec{H}_0 \vec{L}$$

Comme tous les éléments de matrice de $\vec{L}$ sont nuls à l'intérieur d'un singulet orbital (*), $\mathcal{H}_Z$ se réduit à la partie de spin et l'Hamiltonien de spin global s'écrit simplement :

(II.13) $$\mathcal{H} = g_S \beta \vec{H}_0 \vec{S} + D S_\zeta^2 + E(S_\xi^2 - S_\eta^2)$$

α) cas E = 0

Comme $g\beta H$ ne dépassera pas dans nos expériences $3cm^{-1}$, nous pouvons supposer $D \gg g\beta H_0$: le spin $\frac{3}{2}$ est donc quantifié suivant la direction ζ pour donner un doublet $m_S = \pm \frac{3}{2}$ et un doublet $m_S = \pm \frac{1}{2}$ séparés par une énergie $2D$, et nous négligerons les mélanges entre les deux doublets.

Le champ magnétique est défini par les angles θ et φ tels que

(II.14) $$\begin{aligned} H_\xi &= H_0 \sin\theta \cos\varphi \\ H_\eta &= H_0 \sin\theta \sin\varphi \\ H_\zeta &= H_0 \cos\theta \end{aligned}$$

La direction ζ n'étant pas orientée, il est possible de lui attribuer un sens tel que l'angle θ qu'elle fait avec le champ magnétique soit inférieur à 90° (Cette convention permettra d'écarter l'éventualité de facteur de Landé g_{eff} négatifs)

(*) *Nous négligeons les mélanges induits par $\mathcal{H}_{so}$ entre l'état $|T_1\xi\rangle$ et les états $|T_1\eta\rangle$. Ces mélanges d'états orbitaux conduiraient au calcul d'éléments de matrice non nuls pour le moment orbital $\vec{L}$, et par conséquent à une valeur de g différente de $g_S = 2$, et anisotrope. Cependant, cette variation de g serait de l'ordre de grandeur de $\frac{\lambda}{\Delta}$, donc sans doute inférieure à 0,1.*

L'action de $\mathcal{H}_Z$ sur le doublet $\pm \frac{3}{2}$, qui est le plus bas si D est négatif se réduit à la matrice

$$\mathcal{H}_Z = g_S \beta H_o \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \cos \theta & 0 \\ 0 & -\frac{3}{2} \cos \theta \end{pmatrix}$$

En introduisant un facteur de Landé $g_{eff} (\frac{3}{2})$ défini par analogie avec un doublet de spin $\frac{1}{2}$, la séparation des deux sous-niveaux Zeeman est donnée par

$$\Delta W = 3 g_S \cos \theta \, \beta H_o = g_{eff} (\tfrac{3}{2}) \, \beta H_o$$

c'est à dire :

$$g_{eff} (\tfrac{3}{2}) = 3 g_S \cos \theta$$

Sur le doublet $\pm \frac{1}{2}$, qui est le plus bas si $D > 0$, par contre l'action de $\mathcal{H}_Z$ se réduit à :

$$\mathcal{H}_Z = g_S \beta H_o \begin{pmatrix} \frac{\cos \theta}{2} & e^{i\varphi} \sin \theta \\ e^{-i\varphi} \sin \theta & -\frac{\cos \theta}{2} \end{pmatrix}$$

matrice dont les valeurs propres permettent de calculer :

$$g_{eff} (\tfrac{1}{2}) = g_S \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta}$$

Nous avons représenté sur la table III les valeurs de g_{eff} obtenues pour des sites individuels suivant que la direction ζ est une des 3 directions [1,0,0], des 4 directions [1,1,1] ou des 6 directions [1,1,0] du cube. On constate que ces valeurs dépendent fortement de l'orientation du champ magnétique. Une anisotropie aussi forte nous permettra d'expliquer les résultats expérimentaux dans le paragraphe γ. Une confrontation plus détaillée exigera que l'on tienne compte de la valeur de E.

β) cas $E \neq 0$

Si l'on suppose toujours que $D > g \beta H$ on peut diagonaliser l'Hamiltonien Zeeman séparément à l'intérieur de chacun des doublets. Nous

VALEURS DES FACTEURS DE LANDE g_{eff} LORSQUE LA DIRECTION ζ

A DES DIRECTIONS SIMPLES DANS LE CUBE

TABLE III

	ζ	H // 100			H // 110		
		θ	$g_{eff}(\frac{3}{2})$	$g_{eff}(\frac{1}{2})$	θ	$g_{eff}(\frac{3}{2})$	$g_{eff}(\frac{1}{2})$
ζ de type 100	100	0	6	2	45°	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10} = 3,2$
	010	90°	0	4	45°	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10}$
	001	90°	0	4	90°	0	4
ζ de type 110	110	45	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10} = 3,2$	0	6	2
	$1\bar{1}0$	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	90	0	4
	101	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	60	3	$\sqrt{13} = 3,6$
	$10\bar{1}$	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	60	3	$\sqrt{13}$
	011	90	0	4	60	3	$\sqrt{13}$
	$0\bar{1}1$	90	0	4	60	3	$\sqrt{13}$
ζ de type 111	111	55	$2\sqrt{3} = 3,5$	$2\sqrt{3}$	35	$2\sqrt{6} = 4,9$	$2\sqrt{2} = 2,8$
	$11\bar{1}$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	35	$2\sqrt{6}$	$2\sqrt{2}$
	$1\bar{1}1$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	90	0	4
	$\bar{1}11$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	90	0	4

ferons le calcul dans le seul cas du doublet $|\pm \frac{3}{2}>$ à l'intérieur duquel la matrice de $\mathcal{H}_Z$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_Z = \frac{g_S \beta H_o}{1 + \varepsilon^2} \begin{pmatrix} \frac{3 - \varepsilon^2}{2} \cos\theta & (\varepsilon\sqrt{3}\, e^{i\varphi} + \varepsilon^2 e^{-i\varphi}) \sin\theta \\ (\varepsilon\sqrt{3}\, e^{-i\varphi} + \varepsilon^2 e^{+i\varphi}) \sin\theta & \frac{-3 + \varepsilon^2}{2} \cos\theta \end{pmatrix}$$

Nous avons donc à diagonaliser une matrice de type :

$$\mathcal{H}_Z = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & -a \end{pmatrix}$$

Ses valeurs propres sont égales à $\sqrt{a^2 + |b|^2}$, et on en déduit les valeurs de g_{eff} :

- pour $\theta = 0$ $\quad g_{eff} = \frac{6 - 2\varepsilon^2}{1 + \varepsilon^2}$

- pour $\theta = 90°$ $\quad g_{eff} = 4 \frac{\varepsilon\sqrt{3} + \varepsilon^2}{1 + \varepsilon^2}$ (si $\varphi = 0$)

pour θ quelconque il est commode d'utiliser une formule négligeant les termes d'ordre supérieur à ε^2 :

$$g_{eff} = 6 \sqrt{\cos^2\theta + 4\varepsilon^2 (\frac{1}{3} - \cos^2\theta)}$$

dont on déduit deux cas particuliers simples :

- pour $\theta = 45°$ $\quad g_{eff} = 3\sqrt{2} (1 - \frac{2}{3}\varepsilon^2)$

- pour $\theta = 55°$ $\quad g_{eff} = 2\sqrt{3}$

La plupart des valeurs de g_{eff} sont donc diminuées, ce à quoi on pouvait s'attendre a priori puisque les termes en E mélangent les états $m_S = \pm \frac{3}{2}$ aux états $m_S = \pm \frac{1}{2}$ dont le moment magnétique est plus petit (voir tableau III).

Les vecteurs propres de la matrice $\mathcal{H}_Z$ sont de la forme

$$|j_\pm> = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} \left(|\overset{\cdots}{\pm}\tfrac{3}{2}> \pm \gamma\, |\overset{\cdots}{\mp}\tfrac{3}{2}> \right) \qquad \text{(II.15)}$$

Nous aurons besoin par la suite de connaître la valeur du rapport $\frac{1-|\gamma|^2}{1+|\gamma|^2}$.
Or il est facile de vérifier que :

$$\frac{1-|\gamma|^2}{1+|\gamma|^2} = \frac{a}{\sqrt{a^2+|b|^2}} \qquad \text{(II.16)}$$

Ainsi lorsque l'angle θ est égal à 45° on obtient l'expression valable au deuxième ordre en ε :

$$\frac{1-|\gamma|^2}{1+|\gamma|^2} = 1 - \frac{2}{3}\varepsilon^2$$

Par contre lorsque $\theta = 0°$ ce rapport est égal à 1 , lorsque $\theta = 90°$ il est égal à 0.

γ) Comparaison avec l'expérience

Nous avons insisté sur le fait que malgré les déformations microscopiques le cristal conserve globalement la symétrie cubique : les différents sites qui se déduisent les uns des autres par les opérations de symétrie du cube se trouvent en nombres égaux à l'intérieur du cristal. La polarisation mesurée est le résultat de l'ensemble de leurs contributions. Les sites identiques (même direction ζ) émettent ensemble les quantités de lumière polarisée I^{σ_-} et I^{σ_+}, dont la différence vaut (voir I.A.2;b;) :

$$\Delta I = I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+} = K \ \mathrm{th}\ \frac{g_{eff}\ \beta\ H}{2kT}$$

où le coefficient K dépend des probabilités de transitions α_j^λ. La différence globale des intensités polarisées émises par l'ensemble du cristal (par les sites correspondant à toutes les directions ζ) est de la forme :

$$\Delta I = \sum_\zeta K(\zeta)\ \mathrm{th}\ \frac{g_{eff}(\zeta)\ \beta\ H}{2kT} \qquad \text{(II.17)}$$

Bien que les niveaux fluorescents soient tous des doublets, la loi $\mathbf{P}(H)$ ne se réduit pas, dans le cas général, à une fonction th unique. On s'attend cependant à ce que $\mathbf{P}(H)$ ait pratiquement la forme d'une fonction th unique, dont le paramètre g aurait une valeur intermédiaire entre les valeurs de g_{eff} calculées pour les différents sites. Sans calculer les probabilités α_j^λ, des raisons de symétrie permettent de simplifier l'expression théorique (II.17) et dans de nombreux cas de la réduire à un seul terme :

- Les sites pour lesquels $g_{eff} = 0$ n'apportent pas de contributions.
- Les sites dont la direction ζ fait avec le champ H l'angle $\theta = 90°$ n'émettent pas de lumière polarisée (on montrera par la suite que la différence ΔI est proportionnelle à $\frac{1 - \gamma^2}{1 + \gamma^2}$).

En première approximation nous supposons $E = 0$ et faisons la comparaison à l'aide du tableau III.

L'examen du tableau III nous montre que l'hypothèse simple

- Les directions ζ sont de type 1,0,0
- Le doublet $\pm \frac{3}{2}$ est le plus bas (D négatif)

est <u>la seule des hypothèses simples</u> que nous avons envisagées, qui puisse expliquer les deux faits suivants :

- L'anisotropie qui fait que g_{eff} est nettement plus grand lorsque H est parallèle à la direction [1,0,0] qu'à la direction [1,1,0].
- La grande valeur de g_{eff} obtenue lorsque H est parallèle à [1,0,0]

On obtient même un accord quantitatif lorsqu'on tient compte du terme $E\,(S_\xi^2 - S_\eta^2)$.

	H // 100	H // 110
Valeur théorique lorsque $\varepsilon = 0$ ζ // [1,0,0]	$g_{eff} = 6$	$g_{eff} = 4,2$
Valeur théorique lorsque $\varepsilon^2 = 0,23$ ζ // [1,0,0]	$g_{eff} = 4,5$	$g_{eff} = 3,7$
Valeur expérimentale (figure 31)	$g = 4,6$	$g = 3,5$

La valeur $\varepsilon^2 = 0,23$ qui rend compte des résultats expérimentaux correspond à un rapport $\frac{E}{D} \simeq 0,7$. Notons que cette valeur ne contredit pas l'hypothèse que nous avons faite ; les deux doublets $|\pm\frac{3}{2}>$ et $|\pm\frac{1}{2}>$ restent séparés par une énergie qui est plus grande que 2D : seul le doublet $|\pm\frac{3}{2}>$ est peuplé.

Pour conclure, nous rappelerons que les hypothèses que nous avons dû faire pour obtenir ces valeurs théoriques sont très simples. Nous avons supposé que :

- La levée de dégénérescence orbitale du triplet T_1 est totale
- Le moment orbital dans le niveau fluorescent $|^4T_1\zeta>$ est effectivement bloqué
- Les directions ζ liées aux déformations sont confondues avec les axes du réseau cubique.
- Seul un des deux doublets est peuplé

L'accord obtenu indique que l'ensemble de ces hypothèses doit être vérifié avec une assez bonne approximation. Nous en aurons la confirmation en calculant les probabilités de transition qui nous permettront d'en déduire la valeur théorique du taux de polarisation P.

4. - PRINCIPES DU CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION

Les transitions optiques sont interdites entre le niveau $^4T_1$ et le niveau fondamental $^6A_1$ à cause de la non-conservation du spin total. Nous avons déjà dit que seul le couplage spin-orbite $\mathcal{H}_{so}$ peut lever cette interdiction en mélangeant des niveaux de S différents. Nous allons calculer ces mélanges et nous pourrons en déduire les règles de sélection des transitions optiques induites par l'opérateur dipolaire électrique. Les calculs que nous allons présenter découlent directement de considérations de symétrie. Nous aurons donc à faire appel essentiellement aux résultats de la théorie des groupes, et plus précisement au théorème de Wigner Eckart [38,70,71] qui nous permet de calculer les éléments de matrice d'un opérateur O^{Γ}_{γ} (qui se transforme comme la composante γ d'une représentation irréductible Γ du groupe) entre deux états $\langle\alpha'\ \Gamma'\ \gamma'|$ et $\langle\alpha''\ \Gamma''\ \gamma''|$ qui se transforment respectivement comme les composantes γ' et γ'' des représentations irréductibles Γ' et Γ'' du groupe : (*)

(II.18) $$\langle \alpha'\ \Gamma'\ \gamma'\ |O^{\Gamma}_{\gamma}|\ \alpha''\ \Gamma''\ \gamma''\rangle = \langle \alpha'\ \Gamma'\ \|O^{\Gamma}\|\ \alpha''\ \Gamma''\rangle \langle\Gamma'\ \gamma'|\ \Gamma\Gamma''\ \ \gamma\gamma''\rangle$$

Nous définissons ainsi un élément de matrice réduit $\langle\alpha'\ \Gamma'\ \|O^{\Gamma}\|\ \alpha''\ \Gamma''\rangle$ indépendant des composantes $\gamma'\ \gamma''$ et γ. Le coefficient de Clebsch - Gordan étant défini à un facteur arbitraire près, nous utiliserons les conventions de Griffith [38] tant que nous aurons à calculer les coefficients de Clebsch - Gordan du groupe du cube dans des <u>bases réelles</u>. Par contre, pour les calculs utilisant des bases complexes ou les coefficients de Clebsch - Gordan du groupe des rotations SU_2 nous utiliserons les conventions <u>standard</u> [72] qui ne sont pas celles de Griffith.

Le théorème de Wigner Eckart contient implicitement le résultat bien connu qu'un élément de matrice de la forme $\langle \alpha'\ \Gamma'\ \gamma'\ |O^{\Gamma}_{\gamma}|\ \alpha''\ \Gamma''\ \gamma''\rangle$ est nul, sauf si le produit direct des deux représentations $\Gamma \otimes \Gamma''$ contient la représentation Γ' : il prend la forme simple (II.18) dans le cas où Γ'

(*) : *Les notations Γ,γ sont généralement utilisées pour les groupes finis, elles correspondent aux notations k,q utilisées pour définir les opérateurs tensoriels irréductibles T^k_q dans le cas des groupes continus.*

n'intervient qu'une seule fois dans le produit $\Gamma \otimes \Gamma''$, (pour les représentations autres que Γ_8 du groupe du cube ceci est toujours vrai). La forme des coefficients de Clebsch Gordan est la plus simple lorsque les différentes composantes sont exprimées dans des bases liées au même référentiel, car beaucoup s'annullent à ce moment. Mais ceci n'est pas obligatoire [71] : si par exemple, on définit la composante M de la représentation Γ par

$$|\Gamma\ M\rangle = \sum_{\gamma} |\Gamma\ \gamma\rangle \langle\Gamma\ \gamma\ |\Gamma\ M\rangle$$

on peut définir un coefficient de Clebsch Gordan généralisé par la formule :

$$\langle\Gamma'\ \gamma'|\ \Gamma\ \ \Gamma''\ M\ \gamma''\rangle = \sum_{\gamma} \langle\Gamma'\ \gamma'\ |\Gamma\ \ \Gamma''\ \gamma\ \ \gamma''\rangle \quad \langle\Gamma\ \gamma|\ \Gamma\ \ M\rangle$$

Il est facile de voir que la formule (II.18) est vérifiée en échangeant γ et M

a) - Calcul des mélanges d'états induits par $\mathcal{H}_{so}$.

α) - Mélange du niveau fondamental $^6A_1$ aux différents niveaux $^4\Gamma^i$

Au premier ordre d'un calcul de perturbation l'état $|^6A_1\mu\rangle$ (μ désigne la composante du spin $S = \frac{5}{2}$; nous ne spécifierons la composante orbitale a_1 que dans les cas où cela sera nécessaire)

(II.19) $$|\overset{....}{^6A_1\mu}\rangle = |^6A_1\mu\rangle + \sum_{i,\ \gamma',\ m'} \frac{\langle^4\Gamma^i\ \gamma'\ m'|\ \mathcal{H}_{so}\ |^6A_1\mu\rangle}{E(^6A_1) - E(^4\Gamma^i)}\ |^4\Gamma^i\ \gamma'\ m'\rangle$$

Dans cette formule la sommation s'étend sur les différents termes excités $^4\Gamma^i$ issus ou non de la configuration $(3d)^5$.

Nous supposons que la structure spin - orbite de ces termes $^4\Gamma^i$ est suffisamment faible par rapport à l'écart d'énergie $E(^6A_1) - E(^4\Gamma^i)$ pour que cet écart puisse être considéré comme constant pour les différents sous-niveaux de $^4\Gamma^i$. Nous pouvons alors utiliser une base $|^4\Gamma\ \gamma\ m'>$ où γ représente la composante orbitale du niveau Γ et m' la composante du spin $S = \frac{3}{2}$ dans un système d'axes arbitraires pour l'instant. Dans cette base, il est facile d'exprimer $\mathcal{H}_{so}$. En effet pour chaque niveau $^4\Gamma^i$ on peut définir une constante $\lambda(^4\Gamma^i)$ telle que :

$$<^4\Gamma^i\gamma\, m|\, \mathcal{H}_{so}\, |^6A_1\mu> \;=\; \lambda(^4\Gamma^i)\; <^4\Gamma^i\gamma\, m|\, \vec{\mathcal{L}}\,\vec{S}\,|\, ^6A_1\mu>$$

où $\vec{\mathcal{L}}$ est un opérateur qui se transforme comme une représentation T_1 du groupe T_d, et dont l'élément de matrice réduit :

$$<A_1||\, \vec{\mathcal{L}}\, ||T_1> \;=\; 1$$

Le spin total S se transforme comme une représentation $J = 1$ dans le groupe des rotations R^3.

Dans une <u>base réelle</u> orthogonale $q = x, y, z$, $\vec{\mathcal{L}}\cdot\vec{S}$ s'écrit

$$\vec{\mathcal{L}}\,\vec{S} \;=\; \sum_q \mathcal{L}_q\, S_q$$

et l'élément de matrice de $\mathcal{H}_{so}$ qui intervient dans l'expression (II.19) s'écrit (en utilisant la notation a_1 pour désigner la composante de l'état orbital A_1) :

$$<^4\Gamma^i\ \gamma'\ m'|\, \mathcal{H}_{so}\, |^6A_1\mu> \;=\; \lambda(^4\Gamma^i) \sum_q <\Gamma\ \gamma'|\, T_1\ A_1\ q\ a_1><\frac{3}{2}\, m'|\, 1\ \frac{5}{2}\ q\ \mu>$$

$$= \;\lambda(^4\Gamma^i)<\frac{3}{2}\, m'\ |1\ \frac{5}{2}\ \gamma'\mu>\ \delta(\Gamma,\ T_1)$$

car, le produit $T_1 \otimes A_1$ ne contient que la représentation T_1, et le coefficient de Clebsch - Gordan du groupe T_d est égal à :

$$<\Gamma\ \gamma\ |T_1\ A_1\ q\ a_1> \;=\; \delta(\Gamma,\ T_1)\ \delta(\gamma,\ q)$$

et seuls les niveaux de symétrie $^4T_1$ sont mélangés avec le fondamental $^6A_1$. En définitive, au premier ordre des perturbations en $\mathcal{H}_{so}$, et en ne tenant

compte que des mélanges aux termes quadruplets, l'état perturbé $|\dot{\dot{\dot{\dot{{}^6A_1}}}}\ \mu>$ s'écrit :

(II.19') $$|\dot{\dot{\dot{\dot{{}^6A_1}}}}\ \mu> = |{}^6A_1\ \mu> + \sum_{i,\ q,\ m'} |{}^4T_1^i\ q\ m'> \frac{<\frac{3}{2}\ m'|1\ \frac{5}{2}\ q\ \mu>\ \lambda({}^4T_1^i)}{E({}^6A_1) - E({}^4T_1^i)}$$

β) - Mélange de l'état excité fluorescent ${}^4T_1$ aux niveaux ${}^6\Gamma^i$ excités

Au premier ordre d'un calcul de pertubation un sous-niveau quelconque γ, m du niveau excité fluorescent ${}^4T_1$ $<{}^4T_1\ \gamma\ m|$ devient de même :

(II.20) $$<\dot{\dot{\dot{\dot{{}^4T_1}}}}\gamma m| = <{}^4T_1\gamma m| + \sum_{\substack{i,q\\ \gamma' m'}} <{}^6\Gamma^i\gamma' m'|<\frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ qm'><T_1\gamma|T_1\Gamma q\gamma'> \frac{\lambda'({}^6\Gamma^i)}{E({}^4T_1) - E({}^6\Gamma^i)}$$

b) - Calcul de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire

L'intensité de la fluorescence de polarisation λ émise par l'état $|\dot{\dot{\dot{\dot{{}^4T_1}}}}\ \gamma\ m>$ vers l'état $|{}^6A_1\ \mu>$ est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice de la composante D^λ de l'opérateur dipolaire $\vec{D}$. Celui-ci se transforme comme la composante λ de la représentation T_2 du groupe T_d.

En se limitant toujours à un calcul au premier ordre des pertubations on peut séparer les contributions dues au mélange α et au mélange β .

α) - L'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique : $<{}^4T_1\gamma m|D^\lambda|\dot{\dot{\dot{\dot{{}^6A_1}}}}\mu>$ se calcule à partir des éléments de matrice (cf. II.19)

$$<{}^4T_1\ \gamma\ m|\ D^\lambda\ |{}^4T_1^i\ q\ m'>$$

L'opérateur dipôle électrique n'agissant pas sur les variables de spin, ses éléments de matrice ne dépendent que des variables orbitales. On a donc :

$$<{}^4T_1\ \gamma\ m|\ D^\lambda\ |{}^4T_1^i\ q\ m'> = \delta(m\ m')\ <{}^4T_1\|D\|{}^4T_1^i>\ <T_1\gamma\ |T_2T_1\lambda q>$$

En regroupant dans un coefficient M , les contributions des différents niveaux $^4T_1^i$:

$$M = \sum_i \frac{\lambda(^4T_1^i)}{E(^6A_1) - E(^4T_1)} \langle ^4T_1 \| D \| ^4T_1^i \rangle$$

on obtient la valeur de l'élément de matrice de D^λ

$$\langle ^4T_1\gamma m | D^\lambda | \overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^6A_1}\mu \rangle = M \sum_q \langle \frac{3}{2} m | 1 \frac{5}{2} q\mu \rangle \langle T_1\gamma | T_2T_1\lambda q \rangle$$

β) - De la même façon on calcule la contribution du mélange de l'état excité avec les niveaux $^6\Gamma^i$. L'opérateur $\vec{D}$ se transformant comme T_2 possède des éléments de matrice non nuls entre les états Γ et A_1 à condition seulement que le produit des représentations $T_2 \otimes A_1$ contienne la représentation Γ : c'est à dire que Γ soit une représentation T_2 .

$$\langle \overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^4T_1}\gamma m | D^\lambda | ^6A_1\mu \rangle = N \sum_q \langle \frac{3}{2} m | 1 \frac{5}{2} q\mu \rangle \langle T_1\gamma | T_1T_2q\lambda \rangle$$

où le coefficient N est défini par

$$N = \sum_i \frac{\lambda'(^6T_2^i)}{E(^4T_1) - E(^6T_2^i)} \langle ^6T_2 \| D \| ^6A_1 \rangle$$

(Il n'existe pas de niveaux $^6T_2$ dans la configuration $(3d)^5$ mais dans les configurations plus excitées, $(3d)^4\ 4s$ par exemple ; leur contribution est sans doute plus faible à cause de la plus grande distance en énergie).

Les contributions α et β se présentent donc sous la même forme, à part le coefficient de Clebsch - Gordan pour lequel l'interversion T_1T_2 ne change pas la valeur, et on peut donc écrire :

(II.21) $$\langle \overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^4T_1}\gamma m | D^\lambda | \overset{\bullet\bullet\bullet}{^6A_1}\mu \rangle = (M + N) \sum_q \langle \frac{3}{2} m | 1 \frac{5}{2} q\ \mu \rangle \langle T_1\gamma | T_2T_1\lambda q \rangle$$

où nous rappelons que nous avons supposé q réel.

Nous n'essaierons pas d'évaluer les coefficients numériques M et N , mais nous allons utiliser les propriétés des coefficients de Clebsch - Gordan pour en déduire les règles de sélection des transitions optiques observées, entre chacun des sous-niveaux de l'état excité et l'ensemble des sous-niveaux

fondamentaux. Dans l'expression (II.21), nous avons supposé que le niveau fluorescent avait la forme simple $|^4T_1\ \gamma m\rangle$. Plus généralement le niveau émetteur que nous désignons par $|j\rangle$ est une combinaison linéaire de tels états :

$$|j\rangle = \sum_{\gamma,m} b^j(\gamma,m)\ |^4T_1\ \gamma m\rangle$$

L'élément de matrice de D^λ est donné par :

$$\langle j|\ D^\lambda\ |\mu\rangle = \sum_{\gamma,m} \langle \overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^4T_1}\gamma m|\ D^\lambda\ |\overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^6A_1}\mu\rangle\ b^{j\star}(\gamma,m)$$

c) - Calcul des probabilités de transition

Nous ne pouvons pas distinguer optiquement les différentes composantes correspondant aux retombées dans les différents sous-niveaux de l'état fondamental. Nous observons en fait la somme des intensités émises par le niveau $|j\rangle$. Nous calculons la probabilité d'émission α_j^λ d'un photon de polarisation λ en faisant une sommation sur l'ensemble des sous-niveaux μ de l'état fondamental.

$$\begin{aligned}\alpha_j^\lambda &\propto \sum_\mu |\langle j|\ D^\lambda\ |\mu\rangle|^2\\ &\propto \sum_\mu \langle\mu|\ D^{\lambda\star}\ |j\rangle\ \langle j|\ D^\lambda\ |\mu\rangle\\ &\propto \text{Trace } D^{\lambda\star}\ |j\rangle\ \langle j|\ D^\lambda\end{aligned}$$

Or la trace d'un opérateur ne dépend pas de la base dans laquelle il est représenté : on peut donc prendre pour base $|^6A_1\mu\rangle$ un ensemble d'états qui ne diagonalisent pas forcément l'Hamiltonien Zeeman mais pour lequel le calcul des coefficients de Clebsch - Gordan $\langle \frac{3}{2}\ m\ |1\ \frac{5}{2}\ q\mu\rangle$ est simplifié. Nous avons vu au paragraphe 3 que le spin de l'état excité était généralement quantifié suivant une direction ζ différente de la direction du champ magnétique ; c'est dans cette direction que nous quantifierons aussi le spin μ de l'état fondamental et nos calculs pourront être effectués comme si μ était un bon nombre quantique. En définitive, la probabilité d'émission α_j^λ introduite au chapitre I est donc proportionnelle à :

$$\alpha_j^\lambda \propto \sum_\mu \left| \sum_{\gamma,m} \langle \overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^4T_1}\ \gamma m|\ D^\lambda\ |\overset{\bullet\bullet\bullet\bullet}{^6A_1}\mu\rangle\ b^j(\gamma,m)\right|^2 \qquad \text{(II.22)}$$

VALEURS DES FACTEURS DE LANDE g_{eff} LORSQUE LA DIRECTION ζ

A DES DIRECTIONS SIMPLES DANS LE CUBE

TABLE III

	ζ	H // 100			H // 110		
		θ	$g_{eff}(\frac{3}{2})$	$g_{eff}(\frac{1}{2})$	θ	$g_{eff}(\frac{3}{2})$	$g_{eff}(\frac{1}{2})$
ζ de type 100	100	0	6	2	45°	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10} = 3,2$
	010	90°	0	4	45°	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10}$
	001	90°	0	4	90°	0	4
ζ de type 110	110	45	$3\sqrt{2} = 4,2$	$\sqrt{10} = 3,2$	0	6	2
	$1\bar{1}0$	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	90	0	4
	101	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	60	3	$\sqrt{13} = 3,6$
	$10\bar{1}$	45	$3\sqrt{2}$	$\sqrt{10}$	60	3	$\sqrt{13}$
	011	90	0	4	60	3	$\sqrt{13}$
	$0\bar{1}1$	90	0	4	60	3	$\sqrt{13}$
ζ de type 111	111	55	$2\sqrt{3} = 3,5$	$2\sqrt{3}$	35	$2\sqrt{6} = 4,9$	$2\sqrt{2} = 2,8$
	$11\bar{1}$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	35	$2\sqrt{6}$	$2\sqrt{2}$
	$1\bar{1}1$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	90	0	4
	$\bar{1}11$	55	$2\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	90	0	4

VALEURS DES COEFFICIENTS DE CLEBSCH GORDAN

$$\left\langle \frac{3}{2}\, m \;\middle|\; 1\, \frac{5}{2}\, q\, \mu \right\rangle = \left\langle \frac{3}{2}\, m \;\middle|\; 1\, \frac{5}{2}\, m - \mu\, \mu \right\rangle$$

TABLE IV

	$\mu = \frac{5}{2}$	$\mu = \frac{3}{2}$	$\mu = \frac{1}{2}$	$\mu = -\frac{1}{2}$	$\mu = -\frac{3}{2}$	$\mu = -\frac{5}{2}$
$m = \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{10}{15}}$	$-\sqrt{\frac{4}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{15}}$			
$m = \frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$-\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{3}{15}}$		
$m = -\frac{1}{2}$			$\sqrt{\frac{3}{15}}$	$-\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{6}{15}}$	
$m = -\frac{3}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{4}{15}}$	$\sqrt{\frac{10}{15}}$

$q = -1$ $\quad$ $q = 0$ $\quad$ $q = +1$

L'élément de matrice de D^{λ} qui figure dans cette formule est donné par l'expression (II.21). Les coefficients b^{j} utilisables dans notre cas particulier ont été calculés au paragraphe 3.

d) - Remarque

Pour simplifier l'exposition des calculs, nous avons fait implicitement l'hypothèse que les états que nous utilisions étaient des états purement électroniques. Or nous savons que, à cause du couplage avec les vibrations du réseau, les états sont en fait des états vibroniques. Nos calculs s'appliquent cependant à des états vibroniques dans la mesure où ils conservent la même symétrie que les états électroniques, car nous n'avons fait qu'utiliser des résultats dûs à la symétrie du problème. On sait que le plus bas des niveaux vibroniques conserve la symétrie du niveau électrique dont il est issu : les calculs que nous avons fait s'appliquent donc à la transition à zéro phonon , tant que la symétrie cubique est préservée. En fait, les déformations peuvent mélanger le niveau vibronique $|^4T_1\rangle$ à des niveaux vibroniques excités qui possèderaient une symétrie différente $|^4T_2\rangle$ par exemple. Nous avons déjà dit que nous négligeons ces mélanges.

Par contre la bande d'émission comprend des transitions vers des niveaux vibroniques, correspondants à l'état électronique $^6A_1$ fondamental, qui peuvent avoir une symétrie différente : les règles de sélection peuvent avoir des valeurs différentes. Nous avons déjà constaté (figure 29) que la polarisation était plus faible lorsque l'on s'éloignait de la raie à zéro phonon. En mesurant la polarisation de l'ensemble de la bande, nous faisons donc une erreur systématique par défaut : l'examen de la figure 29 nous montre que la variation relative de P entre le sommet de la bande et la zone de la raie à zéro phonon est d'environ $\frac{\Delta P}{P} \simeq 0,2$. Nous pouvons donc chiffrer cette erreur à un facteur multiplicatif de 0,8 environ.

5. - CALCUL DES TAUX DE POLARISATION EXPERIMENTAUX

En utilisant les résultats du paragraphe précédent, nous allons calculer précisement les probabilités de transition, en tenant compte de l'influence des déformations introduites au paragraphe 3. Nous allons supposer à nouveau que la dégénérescence orbitale est complètement levée, et que c'est l'état orbital $|T_1\zeta\rangle$ qui est le plus bas. Nous utiliserons effectivement l'hypothèse déjà énoncée plus haut (mais non utilisée) que la direction ζ' du terme $DS^2_{\zeta'}$ de l'Hamiltonien de spin est confondue avec la direction ζ de l'état orbital. Nous calculerons d'abord les coefficients α_j^λ dans le référentiel lié à la direction ζ, lorsque cette direction est une direction simple du cristal : une direction [1,0,0], une direction [1,1,0], une direction [1,1,1].

Dans ce référentiel nous définissons les composantes du vecteur unitaire du champ électrique de l'onde lumineuse :

(II.23) $$\vec{e}^\lambda = a_\xi \vec{e}_\xi + a_\eta \vec{e}_\eta + a_\zeta \vec{e}_\zeta$$

ou

$$\vec{e}^\lambda = a_+ \vec{e}_+ + a_- \vec{e}_- + a_0 \vec{e}_0 = \sum a_k \vec{e}_k$$

ce qui fait que l'opérateur D^λ s'écrit $D^\lambda = \sum a_k D^k$ avec :

$$a_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(-a_\xi + i\, a_\eta) \qquad \vec{e}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_\xi + i\,\vec{e}_\eta)$$

et

$$a_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\xi + i\, a_\eta) \qquad \vec{e}_- = +\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_\xi - i\,\vec{e}_\eta)$$

$\vec{e}_\pm$ correspond à une onde lumineuse de type $\sigma_\pm$ par rapport à la direction ζ de la déformation. La probabilité de transition pour une polarisation λ quelconque s'exprimera par

(II.24) $$\alpha_j^\lambda \propto \sum_\mu \left| \sum_k \langle j|\, D^k\, |\mu\rangle\, a_k \right|^2$$

Nous verrons que les probabilités de transition s'expriment de manière simple dans le référentiel lié à la déformation ζ (paragraphe a) mais pour comparer aux valeurs expérimentales nous devrons utiliser un référentiel lié au champ magnétique ; ce changement de référentiel sera effectué au paragraphe b.

a) - Calcul des probabilités de transition dans le référentiel lié à la déformation.

α) - ζ est parallèle à la direction [0,0,1] .

ζ est une direction x,y,z du cube. L'élément de matrice de D^{λ} s'exprime alors à partir de l'expression générale (II.21) :

(II.25)
$$<{}^{4}\dot{T}_1\, zm \mid D^{\lambda} \mid {}^{6}\dot{A}_1\, \mu> = (M+N) \sum_{k,q} a_k < \frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2}\, q\, \mu> \; <T_1 z \mid T_2 T_1 kq>$$

$$= \frac{-M-N}{\sqrt{2}} \left[< \frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2}\; x\mu> a_y + < \frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2}\, y\mu> \; a_x \right]$$

En effet dans la base xyz du cube tous les coefficients de Clebsch Gordan réels $<T_1 z \mid T_2\, T_1\, kq>$ sont nuls sauf [38] :

$$< T_1 z \mid T_2\, T_1 xy > = <T_1 z \mid T_2\, T_1 yx > = - \frac{1}{\sqrt{2}}$$

En se rappelant que le coefficient $< \frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2}\, x\, \mu>$ représente le produit scalaire du "bra" $< \frac{3}{2} m \mid$ et du "ket" $|1\, x> \; |\frac{5}{2}\, \mu>$, on peut le transformer à l'aide des relations standard pour les opérateurs tensoriels :

$$|1x> = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1-1> - |1+1> \right] \qquad |1+1> = - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1x> + i|1y> \right]$$

$$|1y> = \frac{i}{\sqrt{2}} \left[|1-1> + |1+1> \right] \qquad |1-1> = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|1x> - i|1y> \right]$$

et réécrire l'expression (II.25) dans la base standard.

(II.26)
$$<{}^{4}\dot{T}_1\, zm \mid D^{\lambda} \mid {}^{6}\dot{A}_1 \mu> = \frac{-M-N}{2} \left[<\frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2} - 1\mu> (a_y + ia_x) + <\frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2} + 1\mu> (-a_y + ia_x) \right]$$

$$= (+M+N) \frac{i}{\sqrt{2}} \left[<\frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2} - 1\mu> a_+ - <\frac{3}{2} m \mid 1\, \frac{5}{2} + 1\mu> a_- \right]$$

Grâce aux règles de sélection sur les coefficients de Clebsch - Gordan, cet élément de matrice se réduit à un seul terme (si $\mu = m+1$ ou si $\mu = m-1$) à moins qu'il ne soit nul (pour les autres valeurs de μ).

Donc, tant que m est un bon nombre quantique, les seules transitions permises sont de nature σ^+ ou σ^- dans le référentiel lié à la direction $\zeta = z$:

- il n'y a pas de transition de vecteur électrique parallèle à z (transition π).

$$\langle {}^4\dot{T}_1 zm | D^0 | {}^6\dot{A}_1 \mu \rangle = 0$$

- le signe est opposé à celui auquel on s'attendrait en symètrie sphérique : pour une transition entre un niveau excité $J = \frac{3}{2}$ et un niveau fondamental $J = \frac{5}{2}$, la transition $-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$ serait polarisée σ^+, ici cette transition est polarisée σ^-.

(II.26') $$\langle {}^4\dot{T}_1 zm | D^{\pm 1} | {}^6\dot{A}_1 \mu = m \pm 1 \rangle \propto \langle \tfrac{3}{2} m | 1 \tfrac{5}{2} \pm 1 \mu \rangle$$

Cette inversion de signe est la conséquence du caractère T_2 du dipôle électrique en symétrie tétraédrique : les deux coefficients $\langle T_1 z | T_2 T_1 xy \rangle$ et $\langle T_1 z | T_2 T_1 yx \rangle$ ont le même signe.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV les valeurs des coefficients $\langle \frac{3}{2} m | 1 \frac{5}{2} q\mu \rangle$ dans la base standard. Leurs carrés représentent les probabilités de transition entre les sous-niveaux m et μ dans la base standard liée à la déformation ζ. Nous les avons indiqués sur le schéma de la figure 34.

Nous sommes donc en mesure d'expliquer théoriquement le signe de la polarisation circulaire magnétique observée au paragraphe 1. Nous allons montrer que les autres hypothèses que nous avions rejetées au paragraphe 3 ne peuvent, ici non plus, expliquer la valeur du taux de polarisation.

β) - <u>ζ est parallèle à la direction [1,1,1]</u>

En ce cas, l'état orbital $|T_1 \zeta\rangle$ s'écrit :

$$|T_1 \zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|T_1 x\rangle + |T_1 y\rangle + |T_1 z\rangle \right]$$

où x, y, z sont définis par rapport aux axes du cube.
En utilisant la formule (II.25) et celles qui s'en déduisent par permutation circulaire sur x, y, z et en introduisant la notation :

$$Q_q = \langle \tfrac{3}{2} m | 1 \tfrac{5}{2} q\mu \rangle$$

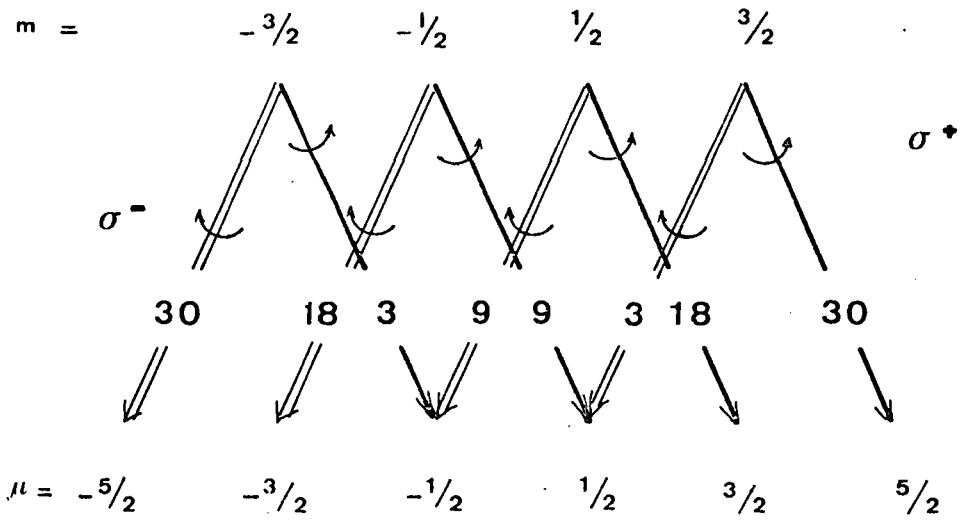
VALEURS DES COEFFICIENTS DE CLEBSCH GORDAN

$$\langle \tfrac{3}{2}\, m \mid 1\, \tfrac{5}{2}\, q\, \mu \rangle = \langle \tfrac{3}{2}\, m \mid 1\, \tfrac{5}{2}\, m - \mu\, \mu \rangle$$

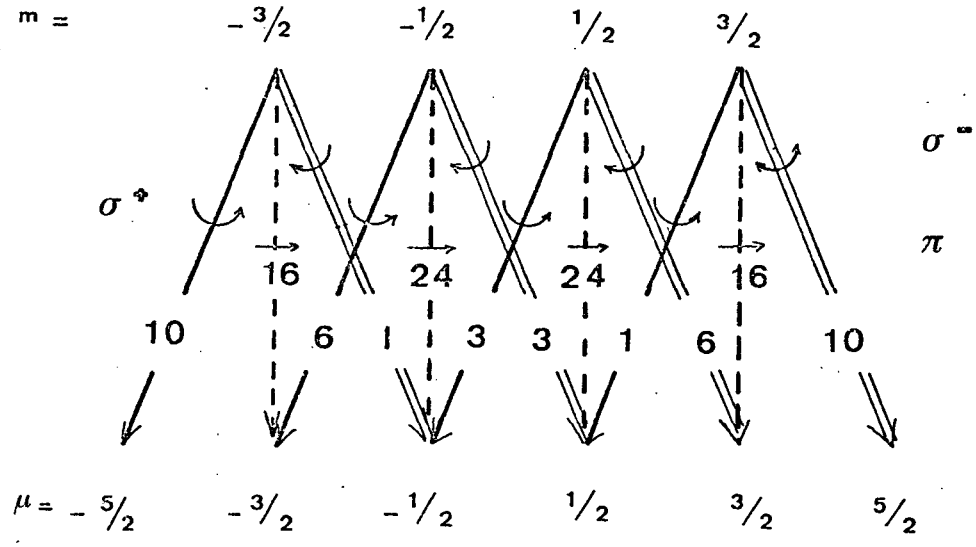
TABLE IV

	$\mu = \frac{5}{2}$	$\mu = \frac{3}{2}$	$\mu = \frac{1}{2}$	$\mu = -\frac{1}{2}$	$\mu = -\frac{3}{2}$	$\mu = -\frac{5}{2}$
$m = \frac{3}{2}$	$\sqrt{\frac{10}{15}}$	$-\sqrt{\frac{4}{15}}$	$\sqrt{\frac{1}{15}}$			
$m = \frac{1}{2}$		$\sqrt{\frac{6}{15}}$	$-\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{3}{15}}$		
$m = -\frac{1}{2}$			$\sqrt{\frac{3}{15}}$	$-\sqrt{\frac{6}{15}}$	$\sqrt{\frac{6}{15}}$	
$m = -\frac{3}{2}$				$\sqrt{\frac{1}{15}}$	$-\sqrt{\frac{4}{15}}$	$\sqrt{\frac{10}{15}}$

$q=-1$ $q=0$ $q=+1$



a) Direction de la déformation ζ // [1oo]



b) Direction de la déformation ζ // [11o]

Fig. 34 - Probabilités de transitions à partir des différents sous-niveaux d'un spin S = 3/2.

on obtient :

(II.27)
$$<{}^4\dot{T}_1\ \zeta m|\ D^\lambda\ |{}^6\dot{A}_1\mu> \simeq \frac{-(M+N)}{\sqrt{6}}\ (Q_x\ a_y + Q_y\ a_x + Q_y\ a_z + Q_z\ a_y + Q_z\ a_x + Q_x\ a_z)$$
$$= \frac{-(M+N)}{\sqrt{6}}\left[(Q_x + Q_y + Q_z)\ (a_x + a_y + a_z) - (Q_x\ a_x + Q_y\ a_y + Q_z\ a_z)\right]$$

Les coefficients Q_q se transforment comme les composantes d'un vecteur dans le groupe des rotations de l'espace qui laissent le spin fixe ; il en est de même des coefficients a_k . On voit facilement que, lorsque l'on passe du référentiel $x\ y\ z$ au référentiel $\xi\ \eta\ \zeta$,

$$Q_\zeta = \frac{1}{\sqrt{3}}\ (Q_x + Q_y + Q_z) \qquad a_\zeta = \frac{1}{\sqrt{3}}\ (a_x + a_y + a_z)$$

et

$$Q_x\ a_x + Q_y\ a_y + Q_z\ a_z = Q_\xi\ a_\xi + Q_\eta\ a_\eta + Q_\zeta\ a_\zeta$$

L'expression (II.27) se réécrit donc :

$$<{}^4\dot{T}_1\ \zeta m|\ D^\lambda\ |{}^6\dot{A}_1\mu> = \frac{-(M+N)}{\sqrt{6}}\left[2Q_\zeta\ a_\zeta - Q_\xi\ a_\xi - Q_\eta\ a_\eta\right]$$

ou en passant aux composantes standard :

(II.28)
$$= \frac{-(M+N)}{\sqrt{6}}\left[2 < \frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ 0\mu>\ a_o - < \frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ 1\mu>\ a_+ - < \frac{5}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ -1\mu>\ a_-\right]$$

Sur la figure 34 on a représenté le schéma des probabilités de transition calculées au moyen de la formule (II.28). A cause de l'importante composante polarisée π , on s'attend déjà à trouver un taux de polarisation plus faible ; mais surtout il est remarquable de constater que les polarisations circulaires sont de signes opposés à celles calculées au paragraphe α, et donc aussi à celles que nous avons observées.

γ) - ζ est parallèle à [1,1,0]

Le référentiel $\xi\ \eta\ \zeta$ se déduit du référentiel $x\ y\ z$ par la transformation :

$$\xi = z$$

$$\eta = \frac{x-y}{\sqrt{2}}$$

$$\zeta = \frac{x+y}{\sqrt{2}}$$

L'état orbital est $|T_1\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|T_1x\rangle + |T_1y\rangle\right)$ et l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire s'écrit :

$$\langle {}^4\dot{T}_1\ \zeta m|\ D^\lambda\ |{}^6\dot{A}_1\mu\rangle = \frac{-(M+N)}{2}\left(Q_x\ a_z + Q_z\ a_x + Q_y\ a_z + Q_z\ a_y\right)$$

$$= \frac{-(M+N)}{2}\left[Q_z(a_x + a_y) + (Q_x + Q_y)\ a_z\right]$$

(II.29)

$$= \frac{-(M+N)}{\sqrt{2}}\left[Q_\xi\ a_\zeta + Q_\zeta\ a_\xi\right]$$

$$= \frac{-(M+N)}{2}\left(Q_- - Q_+\right) a_\zeta + \sqrt{2}\ Q_0\ a_\xi$$

Tant que les états propres $|{}^4T_1\ \zeta m\rangle$ de l'état excité sont des vecteurs propres de S_ξ (avec la valeur propre m), les transitions $m \to \mu$ ne font intervenir qu'un seul des coefficients de Clebsch - Gordan Q_q. Toutes les transitions sont induites par un champ électrique linéaire : de type π (parallèle à [1;1,0]) pour les transitions $\mu = m\pm1$, de type ξ (parallèle à [0,0,1]) pour les transitions $\mu = m$. On n'observera donc aucune polarisation circulaire.

b) - Calcul du taux de polarisation dans le référentiel du champ magnétique lorsque $\varepsilon = 0$

L'observation se fait par rapport aux axes xyz liés au champ magnétique : les polarisations expérimentales σ_+ ou σ_- ne sont donc pas représentées par les vecteurs $\vec{e}_+$ et $\vec{e}_-$. Cependant, le calcul reste extrêmement simple tant que l'Hamiltonien de spin (II.14) ne mélange pas les différentes composantes de $S_\zeta = m$; c'est le cas si le niveau luminescent est le

doublet $|\pm 3/2\rangle$, c'est à dire si $D < 0$ et $E = 0$.

α) - Composantes de l'opérateur dipolaire dans le référentiel xyz du champ magnétique.

Les angles θ et φ définissent le vecteur unitaire $\vec{u}_z$ de $\vec{H}$ dans le référentiel $\xi\ \eta\ \zeta$. (Formules II.14). Les composantes circulaires de l'opérateur dipolaire, sont définies (à un facteur de phase près qui n'interviendra pas dans des calculs d'intensité) par les vecteurs unitaires

$$\vec{u}_+ = \vec{e}_+\, e^{-i\varphi}\, \frac{1+\cos\theta}{2} + \vec{e}_-\, e^{+i\varphi}\, \frac{1-\cos\theta}{2} + \vec{e}_o\, \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}$$

(II.29)

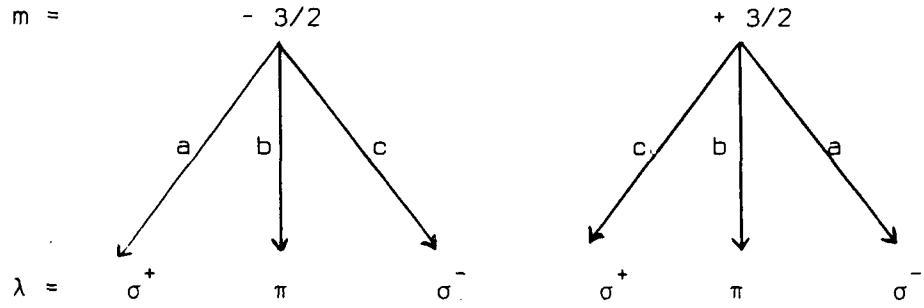
$$\vec{u}_- = \vec{e}_+\, e^{-i\varphi}\, \frac{1-\cos\theta}{2} + \vec{e}_-\, e^{+i\varphi}\, \frac{1+\cos\theta}{2} - \vec{e}_o\, \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}$$

Les formules (II.29) nous permettent donc de calculer les coefficients a_+ a_- et a_o introduits dans l'expression (II.23), dans le cas des polarisations circulaires $\sigma_\pm$ qui sont définies par rapport à la direction du champ magnétique $\vec{H}$, et dont les vecteurs unitaires sont $\vec{u}_\pm$.

β) - Calcul du taux de polarisation

Nous avons vu que tant que m reste un bon nombre quantique l'expression (II.25) ou (II.26) de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire se réduit à un seul terme. Il s'en suit que la probabilité de transition entre un niveau m et un niveau μ est proportionnelle au carré du module du coefficient a_k correspondant : l'intensité totale émise avec une polarisation λ est la somme des intensités émises avec une polarisation σ^+ σ^- ou π dans le référentiel ζ .

Appelons a, b et c les probabilités de transition à partir du sous-niveau $m = -\frac{3}{2}$ en lumière polarisée respectivement σ_+ , π et σ_- dans le référentiel ζ (vecteurs unitaires $\vec{e}_+$, $\vec{e}_o$ et $\vec{e}_-$) (ces valeurs sont en fait proportionnelles aux nombres indiqués sur la figure 34). Alors c, b et a sont les probabilités de transition avec les mêmes polarisations à partir du niveau conjugué de Kramers $m = +\frac{3}{2}$.



L'intensité émise se calcule en tenant compte des populations $n_+ = n(\frac{3}{2})$ et $n_- = n(-\frac{3}{2})$ des deux sous-niveaux :

$$I^{\sigma_+} \propto \left[\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}\, a + \frac{(1-\cos\theta)^2}{4}\, c + \frac{\sin^2\theta}{2}\, b\right] n_+$$

$$+ \left[\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}\, c + \frac{(1-\cos\theta)^2}{4}\, a + \frac{\sin^2\theta}{2}\, b\right] n_-$$

On calcule alors facilement que :

(II.30)

$$I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+} \propto \cos\theta\,(c-a)\,(n_- - n_+)$$

$$I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+} \propto \left[\frac{1+\cos^2\theta}{2}\,(c+a) + \sin^2\theta\, b\right]\,(n_- + n_+)$$

L'expression (II.30) est valable pour un site ayant un angle θ déterminé. Expérimentalement, nous faisons la somme sur les sites de même type mais pour lesquels θ peut prendre des valeurs différentes (cf. paragraphe 3, table III).

Nous avons vu que lorsque ζ est de type [1,1,0] il n'y a pas de polarisation circulaire, nous limiterons donc notre calcul au cas où ζ est de type [1,0,0] ou [1,1,1] . Lorsque H est lui aussi dans une direction simple [1,0,0] ou [1,1,0] , on voit que θ ne peut prendre que deux valeurs dont l'une est égale à 90° : les sites correspondants ne contribuent pas à la différence $I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}$. La valeur de $n_- - n_+$ se calcule à partir des résultats du paragraphe 3. On obtient alors les résultats suivants :

◆ ζ de type [1,0,0]

(II.31)

$$P_{100} = \frac{9}{22} \text{ th } \frac{3\beta H}{kT} \qquad \text{lorsque } H \parallel [1,0,0]$$

$$P_{110} = \frac{9}{22} \sqrt{2} \text{ th } \frac{3\sqrt{2}}{2} \frac{\beta H}{kT} \qquad \text{lorsque } H \parallel [1,1,0]$$

◆ ζ de type [1,1,1]

$$P_{100} = -\frac{1}{2\sqrt{3}} \text{ th } \sqrt{3} \frac{\beta H}{kT} \qquad \text{lorsque } H \parallel [1,0,0]$$

$$P_{110} = -\frac{1}{2\sqrt{6}} \text{ th } \sqrt{6} \frac{\beta H}{kT} \qquad \text{lorsque } H \parallel [1,1,0]$$

La comparaison avec les résultats expérimentaux (paragraphe 1) montre que l'hypothèse ($\zeta \parallel [1,1,1]$) est à écarter définitivement elle aussi car

- le signe de la polarisation est opposé
- les valeurs théoriques maxium de la polarisation A_{100} et A_{110} ont une anisotropie de signe opposé : $A_{100} > A_{110}$.
- Lorsque H est parallèle à [1,1,0] , la valeur théorique est inférieure en module à la valeur expérimentale.

Par contre, l'hypothèse ($\zeta \parallel [1,0,0]$) est corroborée par ces calculs simples : nous allons voir que l'importance du terme $E(S_\xi^2 - S_\eta^2)$ améliore l'accord.

c) - *Calcul du taux de polarisation dans le référentiel du champ magnétique lorsque $\varepsilon \neq 0$* .

Nous avons vu, lorsque nous avons introduit dans l'Hamiltonien de spin le terme $E(S_\zeta^2 - S_\eta^2)$, que les états propres sont des combinaisons linéaires des états propres de S_ζ (II.12 et II.15) :

(II.32)

$$|j_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{(1+\varepsilon^2)(1+\gamma^2)}} \left[|\tfrac{3}{2}\rangle + \varepsilon\gamma \, |\tfrac{1}{2}\rangle + \varepsilon \, |-\tfrac{1}{2}\rangle + \gamma \, |-\tfrac{3}{2}\rangle \right] = \sum_m b_m(j) \, |m\rangle$$

pour simplifier le calcul nous n'examinerons que la seule hypothèse $\zeta \parallel [1,0,0]$.

α) - Elimination des termes d'interférence

Les polarisations circulaires définies dans le référentiel du champ magnétique sont des combinaisons linéaires des polarisations circulaires définies dans le référentiel ζ (voir b - α). Le calcul des probabilités de transition (II.24) fait donc intervenir dans le cas général une somme sur 5 indices :

$$\alpha_j^\lambda \propto \sum_\mu \sum_m \sum_{m'} \sum_k \sum_{k'} b_m(j) b^\star_{m'}(j) \quad a_k(\lambda)\, a^\star_{k'}(\lambda) \langle\mu|\, D^{k'\star} |m\rangle \langle m'|\, D^k\, |\mu\rangle$$

Lorsque ζ est une direction [1,0,0] les règles de sélection sur les éléments de matrice de D imposent $\mu - m = k = \pm 1$. La somme se réduit donc à des termes de la forme :

$$|\langle m|\, D_+\, |\mu = m+1\rangle|^2\, |a_+|^2\, |b_m|^2$$

$$|\langle m|\, D_-\, |\mu = m-1\rangle|^2\, |a_-|^2\, |b_m|^2$$

auxquels viennent s'ajouter des "termes d'interférence"

$$\langle m-1|\, D_+\, |\mu = m\rangle \langle \mu = m|\, D^\star_-\, |m+1\rangle\, a_+\, a^\star_-\, b_{m+1}\, b_{m-1}$$

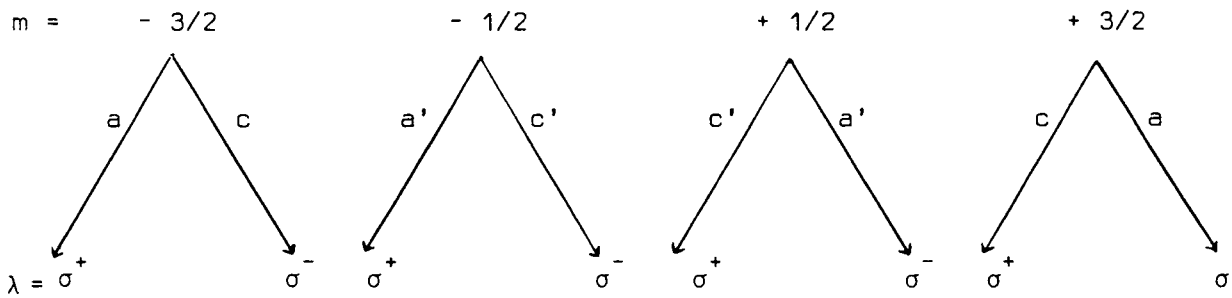
$$\langle m+1|\, D_-\, |\mu = m\rangle \langle \mu = m|\, D^\star_+\, |m-1\rangle\, a_-\, a^\star_+\, b_{m-1}\, b_{m+1}$$

La forme (II.32) de l'état $|j\rangle$ montre que les produits $b_{m+1}\, b_{m-1}$ sont linéaires en ε . Or nous avons supposé que ε n'avait pas un signe particulier, et donc que sa valeur moyenne sur l'ensemble du cristal était nulle. D'autre part le facteur de population $n_- - n_+$ est égal à $\mathrm{th}\ \frac{g_{eff}\beta H}{kT}$, et nous avons vu que g_{eff} n'avait pas de terme linéaire en ε. Donc, dans le calcul de $I^\lambda = \alpha_j^\lambda\, n_j$ la contribution des termes d'interférences reste linéaire en et sa valeur moyenne est nulle (à part une petite correction d'ordre supérieure (en ε^4) que nous négligerons).

β) - Calcul du taux de polarisation

Compte tenu de la simplification démontrée ci-dessus, le calcul du taux de polarisation est très équivalent à celui présenté en b - β :

nous gardons les mêmes notations a, b, c pour les probabilités de transition à partir des sous-niveaux $m = \pm \frac{3}{2}$ et nous définissons de la même manière les probabilités a', b', c' à partir des états $m = \pm \frac{1}{2}$ (les coefficients b et b' sont nuls lorsque $\zeta \parallel [1,0,0]$).



Il vient par exemple :

$$\alpha_{j_+}^{\sigma_+} = \left[\frac{(1+\cos\theta)^2}{4}\left(a + |\gamma|^2 c + \varepsilon^2 |\gamma|^2 a' + \varepsilon^2 c'\right)\right.$$

$$\left. + \frac{(1-\cos\theta)^2}{4}\left(c + |\gamma|^2 a + \varepsilon^2 |\gamma|^2 c' + \varepsilon^2 a'\right)\right] \times \frac{1}{(1+\varepsilon^2)\,(1+|\gamma|^2)}$$

Les intensités émises par un site sont donc telles que :

$$I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+} \propto \cos\theta \; \frac{(c-a) + \varepsilon^2(a'-c')}{1+\varepsilon^2} \; \frac{1-|\gamma|^2}{1+|\gamma|^2} \; (n_- - n_+)$$

$$I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+} \propto \frac{1+\cos^2\theta}{2} \; \frac{(c+a) + \varepsilon^2(c'+a')}{1+\varepsilon^2} \; (n_- + n_+)$$

Comme au paragraphe b, les sites correspondant à $\theta = 90°$ ne contribuent pas à la différence $I^{\sigma-} - I^{\sigma+}$ et le taux de polarisation s'exprime simplement, en remplaçant $\frac{1-|\gamma|^2}{1+|\gamma|^2}$ par sa valeur calculée au paragraphe 3.

$$P_{100} = \frac{1}{2}\,\frac{9-3\varepsilon^2}{11+9\varepsilon^2} \;\; \text{th.}\; \frac{3-\varepsilon^2}{1+\varepsilon^2}\;\frac{\beta H}{kT}$$

(II.33)

et

$$P_{110} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\frac{9-3\varepsilon^2}{11+9\varepsilon^2}\left(1-\frac{2}{3}\varepsilon^2\right) \;\; \text{th.}\; \frac{3}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{2}{3}\varepsilon^2\right)\frac{\beta H}{kT}$$

Compte tenu de la valeur de ε^2 déterminée au paragraphe 3 par la comparaison des valeurs de g théoriques et expérimentales, on calcule les valeurs limites A de la polarisation portées dans le tableau V ci-dessous :

	H // [1,0,0]		H // [1,0,0]	
	Polarisation limite	Facteur de Landé	Polarisation limite	Facteur de Landé
Valeur théorique lorsque $\varepsilon = 0$	A = 41%	$g_{eff} = 6$	A = 58%	$g_{eff} = 4,2$
valeur théorique lorsque $\varepsilon^2 = 0,23$	A = 31%	$g_{eff} = 4,5$	A = 38%	$g_{eff} = 3,7$
Valeur expérimentale	A = 22%	g = 4,6	A = 38%	g = 3,5

d) - Discussion et conclusion

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux dans le tableau V nous montre que nous sommes arrivés à expliquer l'ordre de grandeur de l'ensemble des phénomènes observés. L'accord obtenu sur les valeurs des polarisations limites n'est cependant pas aussi bon que celui relevé au paragraphe 3 sur les valeurs de g . Nous nous attendions cependant à trouver des valeurs expérimentales de la polarisation plus faibles que celles calculées. En effet la mesure de celle-ci est affectée :

- par la dépolarisation due aux imperfections macroscopiques de l'échantillon.
- par la dépendance de P avec la longueur d'onde d'émission analysèe au paragraphe 4 (figure 29).

Ces possibilités d'erreur expliquent fort bien l'écart obtenu entre valeurs théoriques et expérimentales lorsque le champ magnétique est parallèle à [1,0,0] . L'accord bien meilleur obtenu dans l'autre cas (H // [1,1,0]) est fortuit, il est vraisemblable qu'une mesure effectuée dans de meilleures conditions aurait donné une valeur expérimentale supérieure à la valeur théorique : cette dernière est donc sous estimée. Compte tenu de la complexité du problème qui est dû à l'influence prépondérante de déformation dont la nature est mal connue, l'accord obtenu est cependant très satisfaisant. Il est remarquable de constater que les hypothèses très simplificatrices que nous avons été amenés à envisager permettent d'interpréter nos expériences. Nous avons rassemblé ici les hypothèses fondamentales qui sont à la base des calculs exposés :

α) - L'état émetteur vibronique a la symétrie T_1

Nous avons supposé pour cela que l'Hamiltonien de déformation ne mélangeait pas l'état émetteur aux niveaux vibroniques excités de symétrie différente. D'autre part, nous avons considéré que le couplage spin - orbite était inférieur à l'effet des déformations : le spin est donc complètement découplé de la partie orbitale.

L'abandon de ces hypothèses conduirait à des calculs complexes où nous serions obligés de tenir compte de l'amplitude des déformations ; alors que dans nos calculs, nous n'avons fait qu'utiliser la forme de l'état $|\zeta\rangle$, forme qui suffisait pour décrire l'effet de la déformation.

β) - Le niveau émetteur est un doublet de Kramers

Nous avons supposé que le coefficient D de l'Hamiltonien de spin était suffisamment grand par rapport à kT pour que seul le niveau $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ soit peuplé. Si cela n'était pas le cas, la fluorescence serait émise à partir des 4 niveaux d'un spin $S = \frac{3}{2}$. Nous avons démontré dans l'annexe 4 que, dans le cas contraire, où $D \ll kT$, la polarisation aurait le bon signe et une forte valeur mais une très faible anisotropie, incompatible avec nos résultats.

γ) - La direction ζ liée à la déformation est une direction simple du cristal.

Nous avons supposé que la direction ζ est rigoureusement parallèle à une direction simple ; et d'autre part, la direction ζ' de quantification du spin a été prise parallèlement à ζ. Nous avons montré que parmi ces directions, seules les directions de type [0,0,1] sont compatibles avec nos résultats expérimentaux. Nous avons en outre étudié quelques cas particuliers où ζ et ζ' pouvaient prendre des directions plus complexes : les règles de sélection devenaient beaucoup moins strictes et la polarisation pour chaque site devenait plus faible. D'autre part, la sommation sur l'ensemble des sites qui se déduisent par les 24 opérations de symétrie du tétraèdre tend elle aussi à diminuer l'effet des règles de sélection. Un écart même faible entre les directions ζ, ζ' et les axes du cube entraînerait une diminution importante du taux de polarisation P.

En définitive, les déformations se comportent comme des déformations orthorhombiques : les états propres orbitaux sont définis par les directions [0,0,1] , [0,1,0] et [1,0,0] du cube. On peut se demander comment il se fait que la déformation du site du Manganèse soit de nature trigonale dans le fondamental et de nature orthorhombique dans l'état excité. Un problème semblable a été posé pour le rubis où le fondamental $^4A_1$ et les niveaux ^2E sont manifestement soumis au champ trigonal du cristal Al_2O_3 alors que la présence d'une déformation tétragonale semble indispensable pour expliquer la structure de la bande verte $^4T_1$ [3]. En fait la déformation est la même dans le niveau fondamental et dans le niveau excité et nous devons admettre qu'elle a, à la fois, des composantes orthorhombiques et des composantes trigonales. Le site tétraédrique de Mn^{++} dans MgO , $3Al_2O_3$ est effectivement très perturbé. Nous avons déjà insisté sur le fait que des 12 sites B voisins, un au moins en moyenne n'était pas occupé (voir Figure 15). De plus, les 4 sites A(qui sont à peu près à la même distance)sont remplis de manière aléatoire par des ions Mg^{++} (40%) et Al^{+++} (60%). On sait [65] que les ions du groupe du Fer ont des coefficients de couplage V (voir chapitre III) plus importants avec les déformations de symétrie E qu'avec celles de symétrie

T_2 ($V_E > V_{T_2}$) : il en résulte un effet Jahn Teller où le couplage se fait préférentiellement aux modes E et donc des facteurs de réduction $K(T_2)$ petits. L'effet des déformations trigonales e_{T_2}

$$K(T_2)\ V(T_2)\ e_{T_2}$$

est donc plus faible que l'effet des déformations orthorhombiques e_E

$$K(E)\ V(E)\ e_E$$

même si $e_{T_2} > e_E$. Pour le niveau fondamental de symétrie A_1, il n'y a pas de réduction par effet Jahn Teller ; les valeurs de D dues au champ axial résulte de calcul de perturbation à des ordres élevés, et les coefficients de couplage aux déformations peuvent être tout à fait différents.

L'effet Jahn Teller nous semble être la seule explication du résultat essentiel établi par la confrontation de nos calculs et de nos observations : le désordre apparent dû aux déformations du réseau se traduit sur le niveau émetteur par une régularité surprenante.

• D •

"CROSS RELAXATION" ENTRE L'ETAT FONDAMENTAL ET L'ETAT EXCITE

1. - EFFET D'UNE ONDE HYPERFREQUENCE

Nous avons essayé de détecter la résonance de l'état excité. Les résultats du paragraphe précédent nous ont montré que la polarisation circulaire P de la fluorescence nous renseignait sur les populations n_1 et n_2 des sous-niveaux de l'état excité et plus précisément que :

$$P = A \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = A \cdot \frac{\Delta n}{n}$$

où $\Delta n = n_1 - n_2$

et $n = n_1 + n_2$, population globale de l'état excité.

Nous devrions donc être capable de détecter la résonance de l'état excité en utilisant la méthode proposée au paragraphe I.A.b.α .

a) - Essai infructueux de détection de la résonance dans l'état excité.

Effectivement, en soumettant l'échantillon à un champ hyperfréquence $H_1 \cos 2\pi\nu t$ (ν = 8,5 GHz), Margerie et Rousseau [49] avaient déjà constaté que la polarisation P diminue pour certaines valeurs du champ magnétique. Nous avons repris cette expérience sur différents échantillons, ce qui nous a permis de préciser leurs conclusions.

Les figures 35-a et 35-b représentent l'action du champ hyperfréquence sur deux échantillons différents. Sur chacune d'elle on a tracé la polarisation P en fonction du champ magnétique pour différentes puissances d'hyperfréquence. La courbe (0) est tracée sans hyperfréquence ; elle correspond au début de la courbe P(H) déjà vue sur la figure 30.

On voit sur ces deux figures que la modification relative de la polarisation $\frac{\Delta P}{P}$ sous l'action de l'hyperfréquence présente un maximum vers $g = 2$, mais aux fortes puissances on note l'apparition d'un effet notable en champ plus faible.

Si l'on coupe brusquement le champ hyperfréquence H_1 , on constate que la polarisation reprend sa valeur d'équilibre en suivant une constante de temps de l'ordre de 0,2 s, bien supérieure à la durée de vie de l'état excité $\tau = 6{,}6$ ms [49]. Or on verra plus bas que le retour à l'équibre des populations d'un état excité de durée de vie τ , soumis à une relaxation avec le réseau de constante de temps T_1^{ex} , est décrit par une exponentielle dont la constante de temps T est donnée par :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1^{ex}} + \frac{1}{\tau}$$

et est nécéssairement inférieure à la fois à τ et à T_1^{ex} même si ce dernier était plus long que τ.

Nous verrons au paragraphe suivant que c'est la résonance du fondamental que nous détectons ainsi. Nous nous sommes cependant assurés que la résonance de l'état excité n'apportait pas une contribution, d'amplitude plus faible, qui serait masquée par la résonance de l'état fondamental. Dans ce cas, l'exponentielle de retour à la valeur d'équilibre de la polarisation, dont la constante de temps est 0,2 s, serait précédée d'un signal plus rapide : nous avons essayé de mettre en évidence une variation rapide de la polarisation par deux méthodes différentes :

- observation d'impulsions répétitives avec un moyennage numérique (I.B.4.d.β).
- détection synchrone lorsqu'on module la puissance hyperfréquence à une fréquence de 100 c/s (dont la période correspondante est inférieure à la constante de temps de l'état fondamental).

Nous aurions pu dans ces deux cas détecter une variation relative de la polarisation $\frac{\Delta P}{P}$ inférieure à 1% : nous ne sommes donc pas capables de modifier

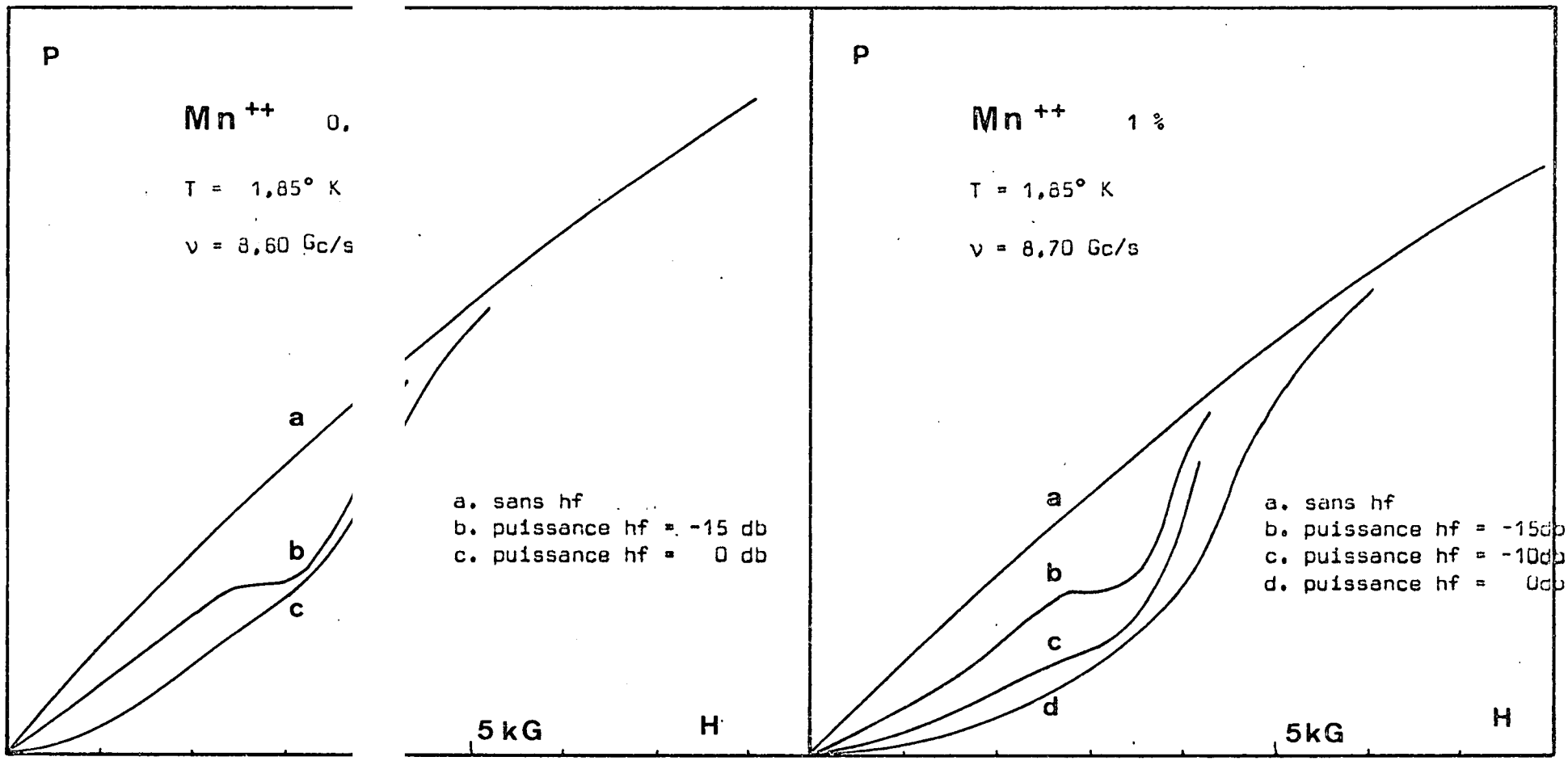


Figure 35

Figure 35

directement les populations de l'état excité d'une quantité supérieure à 1%.

Nous avons aussi essayer de détecter la résonance paramagnétique acoustique en utilisant les techniques classiques de production d'ondes ultrasonores dans le gamme des hyperfréquences [73]. Cette expérience s'est elle aussi soldée par un échec (*).

b) - Interprétation qualitative des phénomènes observés.

Les résultats du paragraphe a (figure 35) nous ont montré qu'à défaut d'être capable d'effectuer la résonance dans l'état excité, une onde hyperfréquence modifiait considérablement la polarisation. Nous chercherons maintenant à interpréter ce phénomène. La comparaison avec les résultats du paragraphe II.B (voir par exemple la figure 19) nous montre que la courbe de résonance obtenue est en fait très semblable à celle de l'état fondamental. De même, la constante de temps mesurée pour le retour à l'équilibre de la polarisation de l'état excité après une impulsion d'hyperfréquence se trouve être égale au temps de relaxation T_1 = 0,2 seconde mesuré sur le niveau fondamental (voir § B.3). C'est donc la résonance de l'état fondamental que nous détectons par la fluorescence de l'état excité. Nous avons déjà éliminé (au paragraphe C.1) la possibilité d'une réabsorption de la lumière de fluorescence. Les populations de l'état excité sont donc affectées par celles de l'état fondamental. Deux processus peuvent alors être envisagés pour expliquer ce fait

α) - Mémoire des spins

La polarisation des spins acquise dans l'état fondamental pourrait être conservée au moins en partie lors du processus d'excitation. C'est ce qui arrive pour les centres F [149,74], pour Cr^{+++} dans Al_2O_3 [12] pour les ions Tm^{++} dans CaF_2 [13]. Ce processus est très important lorsque la transition est permise par les règles de sélection relatives au spin et si le couplage spin orbite est peu intense. Mais ici c'est le couplage spin orbite lui-même qui permet les transitions optiques : les polarisations obtenues dans l'état excité juste après l'absorption devraient dépendre considérablement non seulement de la polarisation de l'état fondamental mais aussi de la polarisation de la lumière absorbée. Le calcul de ces contributions a été fait

---

(*) *(Nous remercions ici MM Joffrin et Levelut sans l'aide et les conseils des quels cette expérience aurait été impossible).*

par Margerie et Rousseau [49], mais ils ont constaté expérimentalement que la polarisation P de la fluorescence ne dépendait pratiquement pas, ni de la longueur d'onde d'excitation (et donc de la symétrie du niveau orbital atteint) ni de sa polarisation. D'autre part nous verrons (au paragraphe D.2) que le temps de relaxation de l'état excité T_1^{ex} est de l'ordre de 1 ms : même si le processus d'excitation pouvait conserver quelque mémoire de la polarisation de l'état fondamental, celle-ci serait détruite, pendant les 6 ms de durée de vie de l'état excité, par la relaxation avec le réseau.

β) - Cross relaxation

Par le jeu des "flip-flop" les ions à l'état excité ont tendance à prendre la température des ions à l'état fondamental qui sont beaucoup plus nombreux. Pour tester cette hypothèse, il suffit de faire diminuer l'interaction entre les ions Mn^{++} en utilisant des échantillons de concentrations plus faibles. Même lorsqu'on sature la résonance de l'état fondamental (c'est à dire quand les courbes tracées à puissances hyperfréquence différentes se rejoignent) P diminue fortement sur l'échantillon concentré (figure 35.b) ; au contraire la diminution de P est beaucoup moins importante sur l'échantillon dilué (figure 35.a). Nous allons rendre compte quantitativement de ce phénomène en utilisant les équations d'évolution des populations du système, obtenues dans le cadre d'un modèle très simple.

C) - *Modèle théorique*

L'évolution des nombres n_1 et n_2 d'ions dans chacun des deux sous-niveaux de l'état excité (que nous supposons être un doublet de Kramers grâce aux résultats du paragraphe C) résulte de plusieurs phénomènes que nous avons schématisés sur la figure 36, et que nous décrivons conformément aux hypothèses suivantes :

α - Le peuplement grâce au processus de l'excitation lumineuse puis des retombées non radiatives sur le niveau fluorescent. Nous supposons qu'il n'y a pas de mémoire de spin et donc que les deux sous-niveaux sont également approvisionnés. Nous décrivons ce peuplement par une seule constante A positive proportionnelle à l'intensité lumineuse

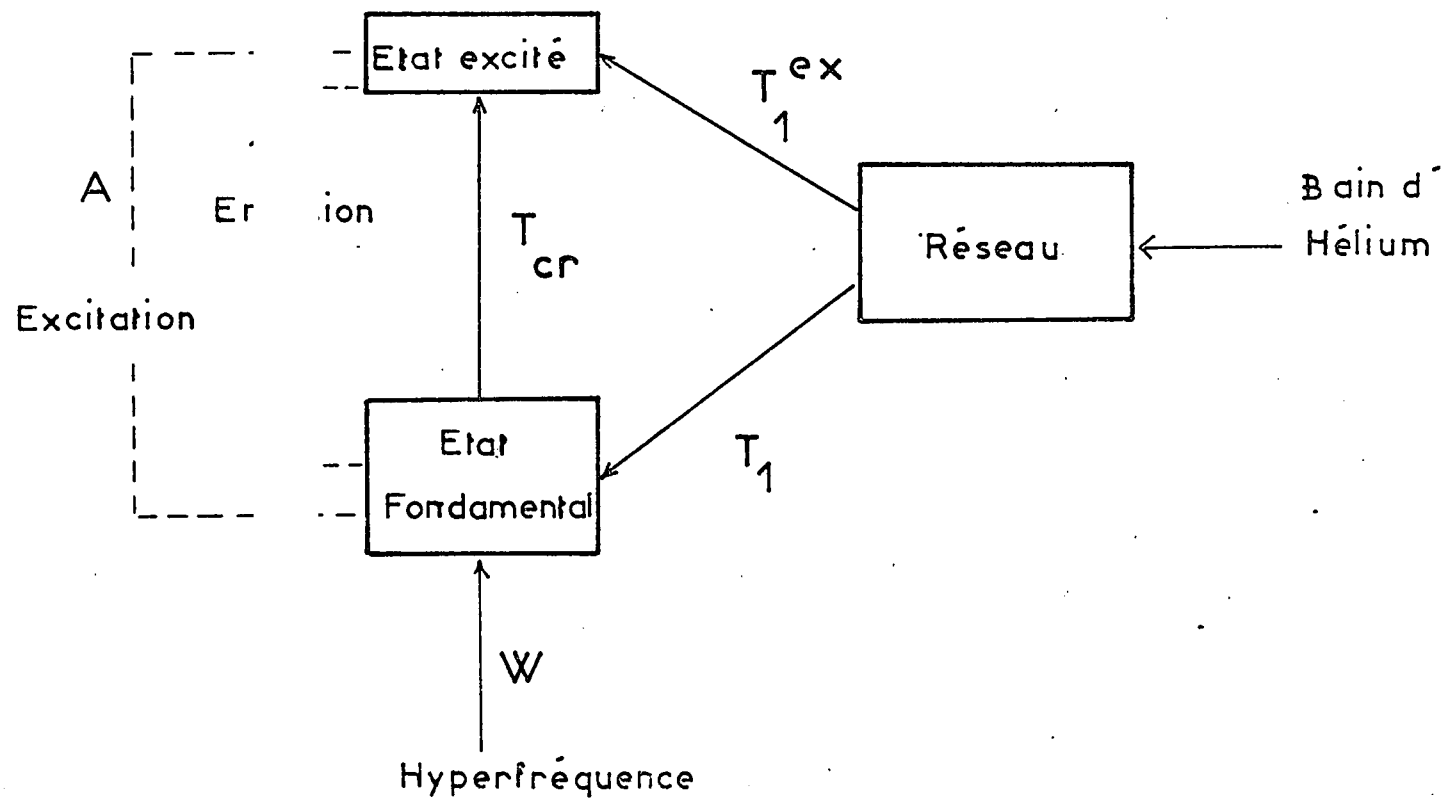


Figure 36

FIG. 36 - P OCESSUS DYNAMIQUES DANS L'ETAT EXCITE

de l'excitation.

$$\left.\frac{dn_1}{dt}\right)_\alpha = \left.\frac{dn_2}{dt}\right)_\alpha = A$$

β - La durée de vie (radiative ou non) du niveau fluorescent .
La probabilité de retombée à l'état fondamental est la même $\frac{1}{\tau}$ pour les deux niveaux conjugués de Kramers :

$$\left.\frac{dn_1}{dt}\right)_\beta = -\frac{n_1}{\tau}$$

$$\left.\frac{dn_2}{dt}\right)_\beta = -\frac{n_2}{\tau}$$

γ - L'interaction avec le réseau à la température T qui fait tendre le rapport $\frac{n_1}{n_2}$ vers la valeur caractéristique de l'équilibre de Boltzmann

$$\mu = \exp \frac{E_2 - E_1}{kT}$$

En effet, la probabilité d'absorber un phonon [59] pour passer de l'état 1 (d'énergie E_1) à l'état 2 (d'énergie E_2) est proportionnelle à M, la densité d'occupation du mode de phonon résonnant (résultant de la statistique de Bose - Einstein), alors que la probabilité d'émettre un phonon pour passer de l'état 2 à l'état 1 est proportionnelle à M + 1 . On a donc :

$$\left.\frac{dn_1}{dt}\right)_\gamma = -\left.\frac{dn_2}{dt}\right)_\gamma = -KMn_1 + K(M+1)n_2$$

où K est une constante caractéristique du couplage spin phonon.

On peut réécrire cette expression sous une forme plus habituelle en introduisant les quantités $\Delta n = n_1 - n_2$ et $n = n_1 + n_2$

$$\left.\frac{d}{dt}\Delta n\right)_\gamma = -\frac{\Delta n - \Delta n_B}{T_1^{ex}}$$

Cette équation représente l'évolution de l'aimantation de l'état excité vers la valeur à l'équilibre de Boltzmann

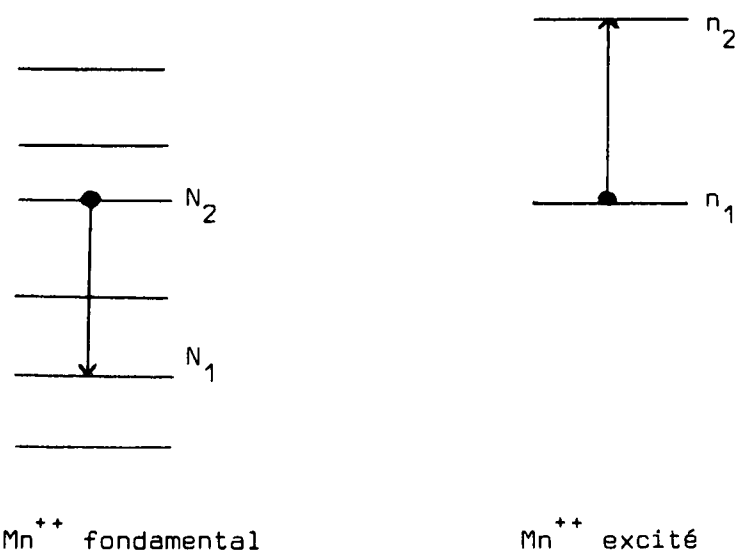
$$n_B = \frac{n}{2M + 1} = n \text{ th } \frac{E_2 - E_1}{2kT}$$

avec une constante de temps $T_1^{ex} = \frac{1}{(2M+1)K}$

On obtient ainsi une expression plus générale, valable même si le processus de relaxation est plus complexe (de type Orbach ou Raman par exemple)

δ - Cross relaxation : interaction avec des ions Mn^{++} dans l'état fondamental.

Nous supposons que parmi les sous-niveaux de l'état fondamental il en existe deux dont la différence d'énergie est égale à la différence d'énergie $E_2 - E_1$ des sous-niveaux de l'état excité. Vu l'importance de la structure de l'état fondamental (D ∿ 500 gauss) les niveaux de structure fine ne sont pas équidistants et l'on peut raisonnablement supposer qu'il existe un seul couple de sous-niveaux satisfaisant à cette condition. Nous appelons N_1 et N_2 le nombre d'ions Mn^{++} qui se trouvent respectivement dans chacun de ces deux sous-niveaux.



Sous l'effet des "flip - flop" pendant lesquels la quantité d'énergie $E_2 - E_1$ est échangée entre un ion à l'état fondamental et un ion à l'état excité, les populations évoluent et :

$$\left.\frac{dn_1}{dt}\right)_\delta = -\left.\frac{dn_2}{dt}\right)_\delta = -C\,N_2\,n_1 + C\,N_1\,n_2$$

où C est une constante caractéristique du couplage entre les deux types d'ions (*).

Cette expression très semblable à celle du processus γ montre que ce processus tend à égaliser les rapports $\frac{N_1}{N_2}$ et $\frac{n_1}{n_2}$. On peut aussi la réécrire sous la forme :

$$\left.\frac{d}{dt}\,\Delta n\right)_\delta = -\frac{\Delta n - \Delta n_{CR}}{T_{CR}}$$

en définissant les quantités $\Delta n_{CR} = n \cdot \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = n\,\frac{\Delta N}{N}$

$$\text{et}\quad \frac{1}{T_{CR}} = C(N_1 + N_2) = CN$$

(Attention N n'est pas égal à la population de l'état fondamental). L'évolution de l'état fondamental par ce processus est décrite par une équation semblable où N et n sont interchangés. Les populations de l'état fondamental pourraient donc en principe être influencées par l'évolution de l'état excité. En fait le nombre d'ions dans l'état excité est relativement très faible par rapport au nombre total d'ions : compte tenu de la faible probabilité d'absorption et de la puissance de l'arc au Xénon utilisé, on calcule que le rapport $\frac{n}{N}$ doit être inférieur à 10^{-6}. Il faudrait donc que la constante de temps T_{CR}

(*) *(Nous supposons ici que la même constante C décrit l'évolution de tous les ions de l'état excité. Ceci est évidemment une approximation destinée à simplifier la présentation des résultats : nous pouvons considérer que C est une valeur moyenne mais il convient d'être prudent quant à la définition d'une telle moyenne).*

mesurée dans l'état excité soit extrêmement rapide pour que la constante de temps de l'état fondamental $T_{CR} \times \frac{N}{n}$ puisse être comparable au temps de relaxation spin réseau $T_1 = 0{,}2$ s (§ B.3).

En faisant varier le nombre n d'ions dans l'état excité (c'est à dire l'intensité d'excitation de la fluorescence) nous n'avons pas pu mettre en évidence une variation quelconque de l'évolution de l'état fondamental au cours des expériences du paragraphe B.3. On en déduit donc que :

$$T_{CR} \frac{N}{n} > T_1$$

soit

$$T_{CR} > 2.10^{-7} \text{ s}$$

Nous pouvons donc admettre par la suite que les valeurs de N_1 et N_2 sont celles qui résultent de l'évolution de l'état fondamental indépendamment de l'état excité. Ainsi lorsque le fondamental est à l'équilibre thermique, la différence $E_2 - E_1$ étant la même dans l'état fondamental et dans l'état excité, la cross relaxation fait tendre les populations de l'état excité vers les valeurs de l'équilibre thermique :

$$\Delta n_{CR} = n \cdot \frac{\Delta N_B}{N} = n \cdot \text{th} \frac{E_2 - E_1}{2kT} = \Delta n_B$$

Par contre si la résonance de l'état fondamental est saturée ($\Delta N = 0$) on obtient simplement :

$$\Delta n_{CR} = 0$$

L'effet conjugué des 4 processus est représenté simplement par l'évolution de $n = n_1 + n_2$ et $\Delta n = n_1 - n_2$:

(II.34.a) $$\frac{d}{dt} n = 2A - \frac{n}{\tau}$$

(II.34.b) $$\frac{d}{dt} \Delta n = - \frac{\Delta n}{\tau} - \frac{\Delta n - \Delta n_B}{T_1^{ex}} - \frac{\Delta n - \Delta n_{CR}}{T_{CR}}$$

On voit sur ces équations que, tant que l'on ne change pas les conditions d'excitation (A = constante) l'ensemble des atomes à l'état excité se comporte exactement comme un système de n atomes ($n = 2A\tau$) subissant une interaction avec le réseau et avec N atomes voisins, le fait que ces n atomes ne soient pas toujours les mêmes n'a d'autres conséquences, dans ce modèle, que d'ajouter le terme $\frac{\Delta n}{\tau}$ que l'on peut considérer comme un cause de relaxation supplémentaire (et faible dans le cas que nous étudions).

Nous n'avons pas fait figurer l'influence de l'hyperfréquence sur les populations n_1 et n_2 puisque ce phénomène n'a pu être mis en évidence par contre l'influence indirecte par l'intermédiaire de l'état fondamental est contenue dans le terme Δn_{CR} .

La solution de l'équation (II.34) est une exponentielle dont la constante de temps θ vérifie

(II.35) $$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{T_1^{ex}} + \frac{1}{T_{CR}} + \frac{1}{\tau}$$

La solution stationnaire (Δn_S) est donnée par l'expression générale :

(II.36) $$\Delta n_S = \theta \left(\frac{\Delta n_{CR}}{T_{CR}} + \frac{\Delta n_B}{T_1^{ex}} \right)$$

Dans le cas où l'état fondamental est à l'équilibre thermique ($\Delta n_{CR} = \Delta n_B$) la valeur de Δn_S est presque égale à la valeur Δn_B (à la contribution du terme $\frac{1}{\tau}$ près) ; on obtient en fait :

$$\Delta n_o = \theta \left(\frac{1}{T_{CR}} + \frac{1}{T_1^{ex}} \right) \Delta n_B$$

Par contre lorsque la résonance de l'état fondamental est saturée ($\Delta n_{CR} = 0$) on obtient :

$$\Delta n_{sat} = \frac{\theta}{T_1^{ex}} \Delta n_B$$

La mesure de la polarisation circulaire P de la fluorescence nous fournit

le rapport $\frac{\Delta n}{n}$ (au coefficient numérique près de la formule II.31 ou II.33). Suivant que la résonance de l'état fondamental est saturée ou absente, la polarisation prend les valeurs P_{sat} ou P_o telles que

(II.37) $$\frac{P_o - P_{sat}}{P_{sat}} = \frac{\Delta n_o - \Delta n_{sat}}{\Delta n_{sat}} = \frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$$

d) - Etude détaillée des résultats

L'analyse des courbes telles que celles de la figure 35, nous fournit donc directement le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ pour la valeur du champ magnétique où l'on sature la résonance de l'état fondamental (comme on peut le vérifier sur la figure 19), et qui est de l'ordre de 3000 gauss. En faisant varier différents paramètres, nous allons pouvoir étudier avec précision T_{CR} et T_1^{ex} .

α) - Variation avec la concentration

Nous nous attendons, d'après notre modèle, à ce que $1/T_{CR}$ soit proportionnel à la concentration f d'ions dans l'état fondamental. D'autre part, en faisant varier f, il est peu vraisemblable que T_1^{ex} varie. En effet, le temps de relaxation mesuré peut bien dépendre en général de la concentration (voir par exemple II.B.4.) mais ici la concentration en ions dans l'état excité n est très faible ($\frac{n}{N} \sim 10^{-6}$) : les processus d'interaction entre ions dans l'état excité sont négligeables par rapport aussi bien à la relaxation spin - réseau, qu'à la cross relaxation avec l'état fondamental. C'est donc la variation de T_{CR} que l'on pourra observer, ce qui démontrera l'existence du phénomène de cross relaxation.

On trouve dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus pour 3 échantillons de concentrations différentes pour la valeur du champ H de 3000 gauss. Nous représentons ainsi quantitativement le fait que l'influence de l'hyperfréquence est d'autant plus importante que l'échantillon est concentré.

	Concentration	1 %	0,3 %	0,1 %
H // 100	$\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ =	1,7	0,7	0,2
H // 110	$\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ =	4,9	1,8	

On constate que $1/T_{CR}$ est bien approximativement proportionnel à la concentration, ce qui confirme notre modèle d'une interaction à deux spins (les processus faisant intervenir les transitions simultanées de 3 ou 4 spins font intervenir des puissances plus élevées de la concentration).

Ne connaissant pas T_1^{ex} nous ne pouvons pas non plus connaître la valeur de T_{CR}. Mais, nous verrons au paragraphe D.2 la détermination de la valeur réelle de T_{CR} par l'observation de transitoires.

β) - Variation avec le champ magnétique

On n'atteint la saturation complète de l'état fondamental que pour la valeur de H correspondant à g = 2 (voir figure 35). Pour les autres valeurs du champ on atteint une polarisation $P > P_{sat}$. Cependant ce n'est pas pour la valeur résonnante de H que l'on perturbe le plus les populations de l'état excité. On a représenté de manière plus détaillée sur la figure 37.a la portion de la figure 35.a correspondant aux faibles valeurs du champ H. On constate qu'en champ faible, on arrive presque à annuler la polarisation : le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ donné par (II.37) est supérieur à la valeur $\frac{P_o - P_3}{P_3}$ où P_3 est la valeur de la polarisation obtenue par la puissance maximum. Or ce rapport est supérieur à 4 lorsque H est égal à 1000 gauss et croît encore pour

des valeurs inférieures de H (cf. figure 37.b) (alors qu'il est égal à 0,7 pour le champ de 3200 gauss).

Une telle variation avec H est très probablement due à ce que la cross relaxation a lieu entre des ions dont les valeurs de g sont différentes : quand le champ croît les raies s'écartent (voir figure 27) et l'interaction devient plus faible.

γ) - Variation avec l'orientation du champ magnétique

On s'attend à ce que les interactions spin-spin et spin-réseau dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins. Nous avons vu en particulier au paragraphe C que la valeur du facteur de Landé de l'état excité dépendait fortement de l'orientation du champ magnétique.

On constate effectivement pour l'orientation [1,1,0] de H (voir figure 38 et tableau du paragraphe D.1.c.α) la cross-relaxation est beaucoup plus efficace relativement à la relaxation spin-réseau que pour l'orientation [1,0,0] de H.

δ) - Variation avec la température

En faisant varier la température, nous ne nous attendons pas à ce que T_{CR} soit modifié. Au contraire, T_1^{ex} est généralement très sensible à la température et sa variation peut nous renseigner sur la relaxation spin-réseau dans l'état excité.

La variation de T_1^{ex} est extrêmement importante et à 4,2° K l'influence de l'hyperfréquence est pratiquement réduite à zéro (sauf lorsque le champ H est inférieur à 1000 gauss) pour l'échantillon dont la concentration est égale à 0,3%.

La figure 39 représente la variation du rapport $\frac{P_{sat}}{P_o - P_{sat}} = \frac{T_{CR}}{T_1^{ex}}$ en fonction de 1/T inverse de la température absolue. En fait, au cours du pompage sur l'Hélium, qui permet d'obtenir les températures intermédiaires entre 4,2° K et 1,8° K , nous avons souvent constaté que la fréquence et le couplage de la cavité étaient perturbés sans que nous arrivions à éliminer ce phénomène ; il en résulte que les transitions hyperfréquence de l'état fondamental

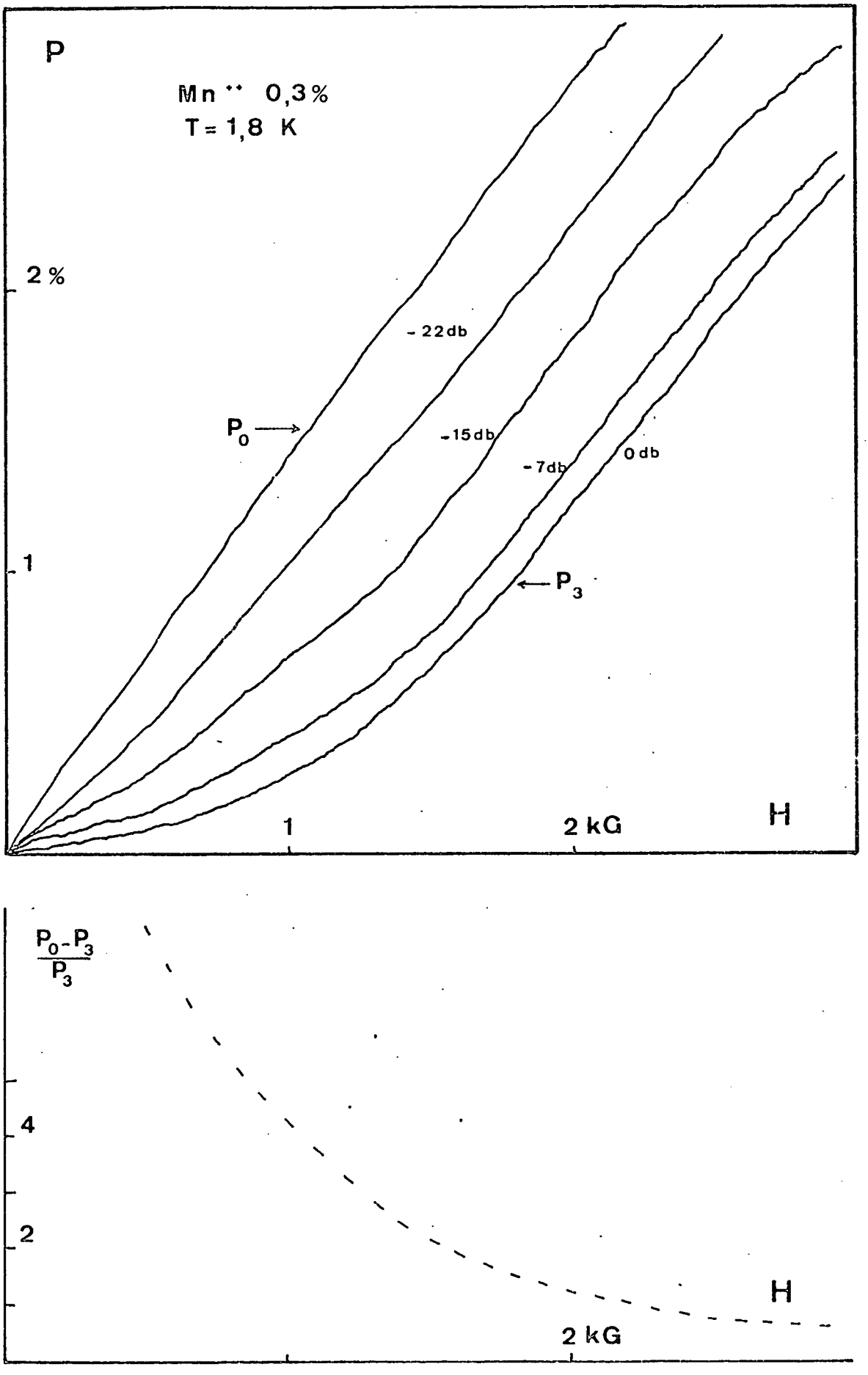


Fig. 37 - Effet de l'hyperfréquence sur la polarisation de la fluorescence en fonction du champ magnétique.

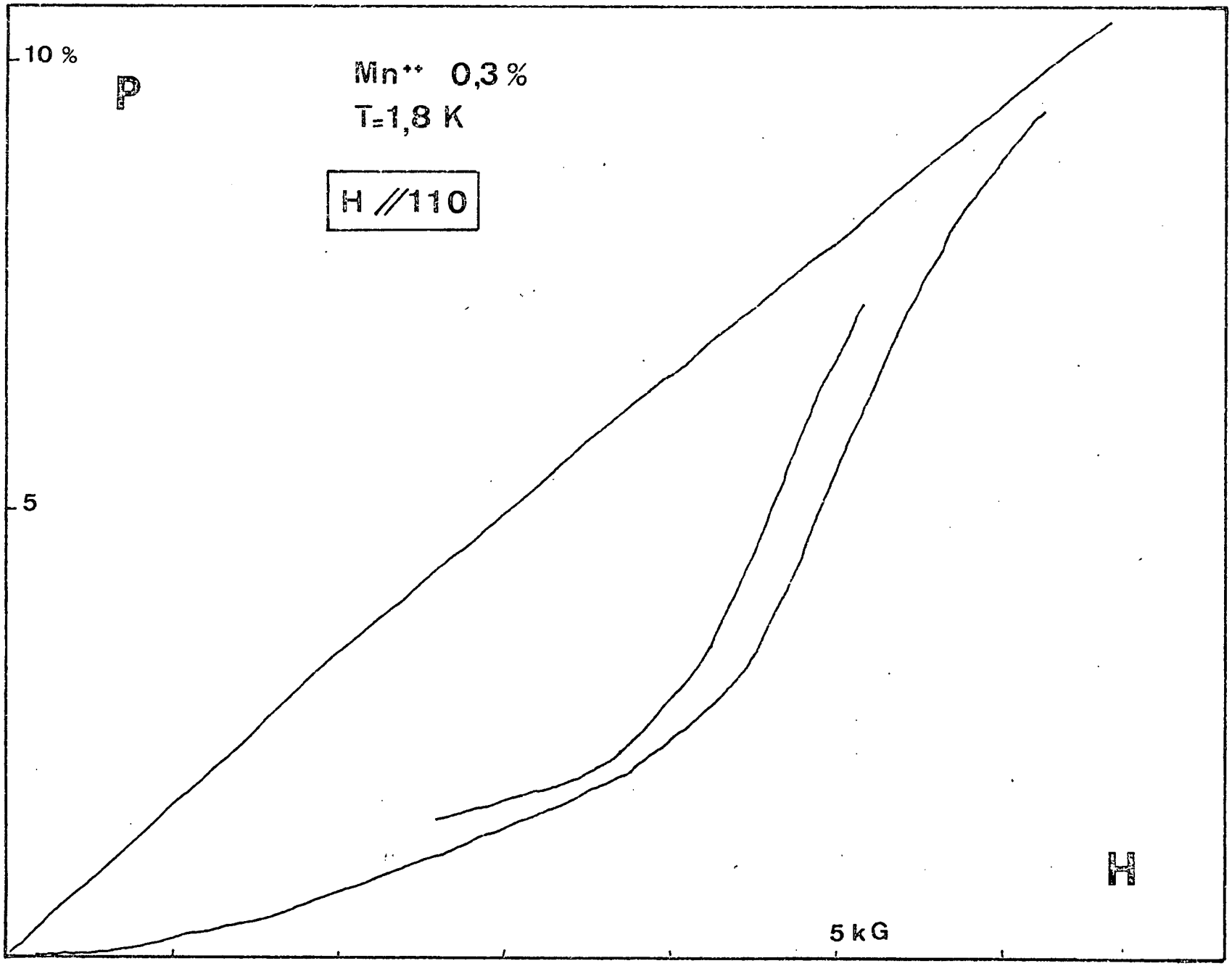


Figure 38

Fig. 38 - Effet de l'hyperfréquence sur la polarisation de la fluorescence.

ne sont pas toujours exactement saturées, et il est possible que le rapport $\frac{T_{CR}}{T_1^{ex}}$ soit entaché d'une imprécision importante. L'interprétation de la figure 39 est donc sujette à caution.

La courbe de la figure 39 est cependant bien décrite par une expression de la forme :

$$\frac{T_{CR}}{T_1^{ex}} = A \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) + B\,T$$

où $A = 3000$ $\qquad B = 0{,}64(°K)^{-1}$ $\qquad \Delta = 12\ cm^{-1}$

expression qu'on obtient quand la relaxation est due à la fois à un processus direct (terme en BT) et à un processus Orbach utilisant un niveau excité situé 12 cm^{-1} plus haut en énergie.

Une variation approximativement aussi rapide avec T a également été trouvée pour l'orientation [1,1,0] du champ magnétique.

On ne peut pas considérer que l'existence d'un processus Orbach soit réellement démontrée par ces résultats trop imprécis. Cette existence est cependant en bon accord avec l'analyse de la structure fine de l'état excité (paragraphe C.3) qui prévoyait un autre doublet de Kramers à une énergie 2D de l'ordre de la dizaine de cm^{-1} au-dessus du doublet fluorescent.

e) - Conclusion

L'étude de l'effet d'une onde hyperfréquence sur la polarisation de l'état excité nous a montré que, nous ne sommes pas capable d'observer une résonance directe dans l'état excité, mais qu'il est possible néanmoins de modifier et dans certains cas d'annuler la polarisation, grâce à l'interaction avec l'état fondamental.

Le fait que nous ne puissions pas détecter une résonance dans l'état excité n'est pas dû uniquement à une valeur trop courte du temps de relaxation (nous verrons au paragraphe D.2 que T_1^{ex} est de l'ordre de 1 ms) mais vraisemblablement à la grande largeur inhomogène de la raie de résonance et à la trop grande dilution des ions excités. Pour une valeur de H déterminée, nous

ne pouvons saturer que les ions excités qui résonnent à la bonne fréquence : la concentration d'ions excités est trop faible pour que la saturation puisse diffuser sur la largeur de la raie par interaction dipôle-dipôle [54] . Nous détectons la fluorescence de tous les ions excités et la variation de P à la résonance, déterminée par la proportion d'ions excités qui peuvent résonner, est trop faible par rapport à notre seuil de détection.

Au contraire, lorsque l'on sature la résonance de l'état fondamental, la concentration C est suffisamment importante pour que la saturation diffuse sur la largeur inhomogène (voir B.4) : on opère ainsi une redistribution des fréquences de résonance et chaque ion excité paut alors trouver parmi ses nombreux voisins à l'état fondamental celui qui résonne à la même fréquence et avec lequel il peut échanger son énergie.

2. - EFFET DES IMPULSIONS DE CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons pu, grâce aux résultats expérimentaux du paragraphe précédent et au modèle proposé, évaluer l'importance relative des deux processus qui conduisent à une relaxation dans l'état excité : interaction avec le réseau à la température T , interaction avec des ions dans l'état fondamental qui peuvent être à une autre température effective. Nous ne connaissons cependant séparément ni l'une ni l'autre des constantes de temps qui représentent ces deux interactions. Le retour à l'équilibre après une impulsion d'hyperfréquence ne nous apporte pas de renseignement intéressant car seules les populations de l'état fondamental sont directement perturbées et on obtient seulement la valeur T_1 du temps de relaxation de cet état. Aussi avons-nous cherché à exercer une perturbation qui modifie directement les populations de l'état excité : nous avons utilisé pour cela une technique d'impulsion de champ magnétique (voir I.B.3.a.γ).

a) - Séquences de mesure

Nous avons vu que la différence des populations des états excités résultant de la compétition entre relaxation spin-réseau et

cross-relaxation, était donnée à l'équilibre par (II.36)

(II.36) $$\Delta n_S = \frac{\theta}{T_1^{ex}} \Delta n_B + \frac{\theta}{T_{CR}} \Delta n_{CR}$$

où Δn_B représente la différence de population due à l'équilibre de Boltzmann (dans un champ H et à une température T) alors que $\Delta n_{CR} = n . \frac{\Delta N}{N}$ est déterminée par la différence de populations $\Delta N = N_1 - N_2$ des ions à l'état fondamental qui interagissent avec l'état excité. A l'équilibre thermique (en l'absence d'hyperfréquence) Δn_{CR} est égal à :

$$\Delta n_B (H) = n . \text{th} \frac{g\beta H}{2kT}$$

Si l'on change brutalement la valeur du champ magnétique $H \rightarrow H+h$, l'équation (II.36) donne toujours la valeur Δn_S vers laquelle Δn évolue avec la constante de temps θ définie par (II.35)

(II.35) $$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{T_1^{ex}} + \frac{1}{T_{CR}} + \frac{1}{\tau}$$

Mais les quantités Δn_B et Δn_{CR} qui figurent dans (II.36) changent de valeur.

Nous avons représenté sur la figure 40 les variations des différentes quantités Δn_B , Δn_{CR} , Δn_S et Δn , à la suite d'une impulsion de champ magnétique (ces quantités sont toutes égales entre elles à l'équilibre thermique, avant l'impulsion).

- $\Delta n_B(H)$ est lié directement à la valeur du champ magnétique H ; il prend donc instantanément la valeur $\Delta n_B(H+h)$: sa variation est donc représentée par un créneau parfait (dans la mesure où la variation de H est instantanée).

- Δn_{CR} par contre évolue vers le nouvel équilibre thermique avec la constante de temps T_1 de l'état fondamental :

$$\Delta n_{CR} = \Delta n_B (H+h) + [\Delta n_B(H) - \Delta n_B(H+h)] \; e^{-t/T_1}$$

sa variation est représentée par une exponentielle unique, et relativement lente.

- La valeur de Δn_S après l'impulsion est donnée par (II.36) :

$$\Delta n_S = \frac{\theta}{T_1^{ex}} \Delta n_B (H+h) + \frac{\theta}{T_{CR}} \{\Delta n_B(H+h) + [\Delta n_B(H) - \Delta n_B(H+h)] e^{-t/T_1}\}$$

Δn_S subit donc une variation instantanée correspondant à la partie $\frac{\theta}{T_1^{ex}} \Delta n_B$ puis une variation lente (avec la constante de temps T_1) correspondant à la partie $\frac{\theta}{T_{CR}} \Delta n_{CR}$

- Ce n'est donc pas une exponentielle simple de constante de temps θ qui va représenter la variation de la différence instantanée Δn qui est détectée expérimentalement. Δn va répondre à la variation instantanée de Δn_S avec la constante de temps θ caractéristique de l'état excité ; puis il va suivre la variation lente. Comme θ est bien inférieur à T_1 (il est au plus égal à 6 ms alors que T_1 est de l'ordre de 0,2 s) on s'attend à ce que la variation de Δn soit donnée par la somme de deux exponentielles de constantes de temps θ et T_1 et d'amplitudes respectives :

$$E = \frac{\theta}{T_1^{ex}} [\Delta n_B(H+h) - \Delta n_B(H)]$$

(II.38)

$$F = \frac{\theta}{T_{CR}} [\Delta n_B(H+h) - \Delta n_B(H)]$$

Sur la figure 40 , on a exagéré la valeur du rapport θ/T_1 pour faire apparaître plus clairement la présence des deux exponentielles. La première représente la modification des populations de l'état excité pour permettre à Δn d'atteindre sa valeur d'équilibre Δn_S , la seconde représente la modification de cette valeur d'équilibre due à la relaxation de l'état fondamental.

Le signal optique $I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+} \propto \Delta n$ est enregistré de façon répétitive (chapitre I, § 4) en soumettant l'échantillon successivement aux

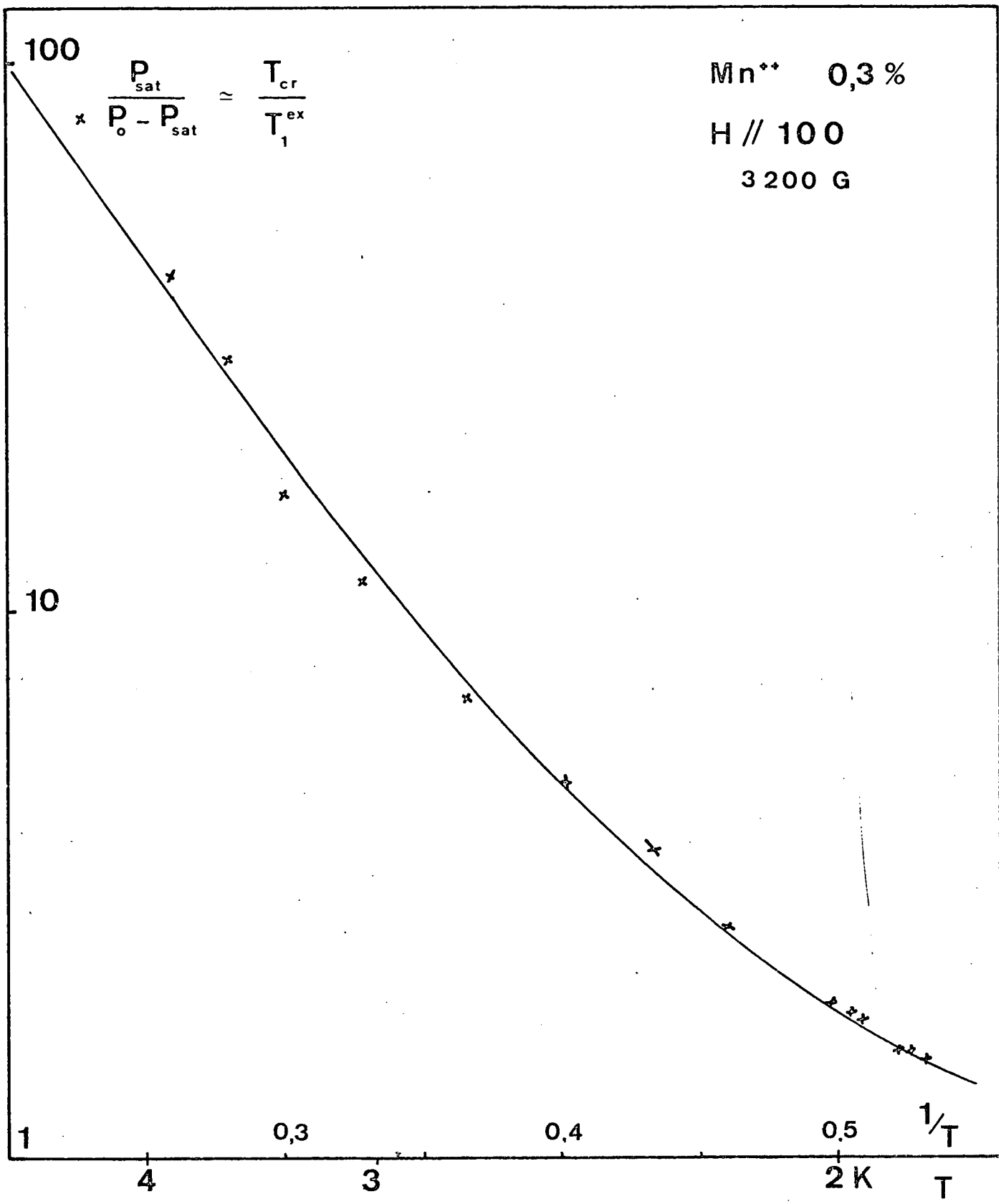


Fig. 39 - Effet de l'hyperfréquence sur la polarisation de la fluorescence en fonction de la température.

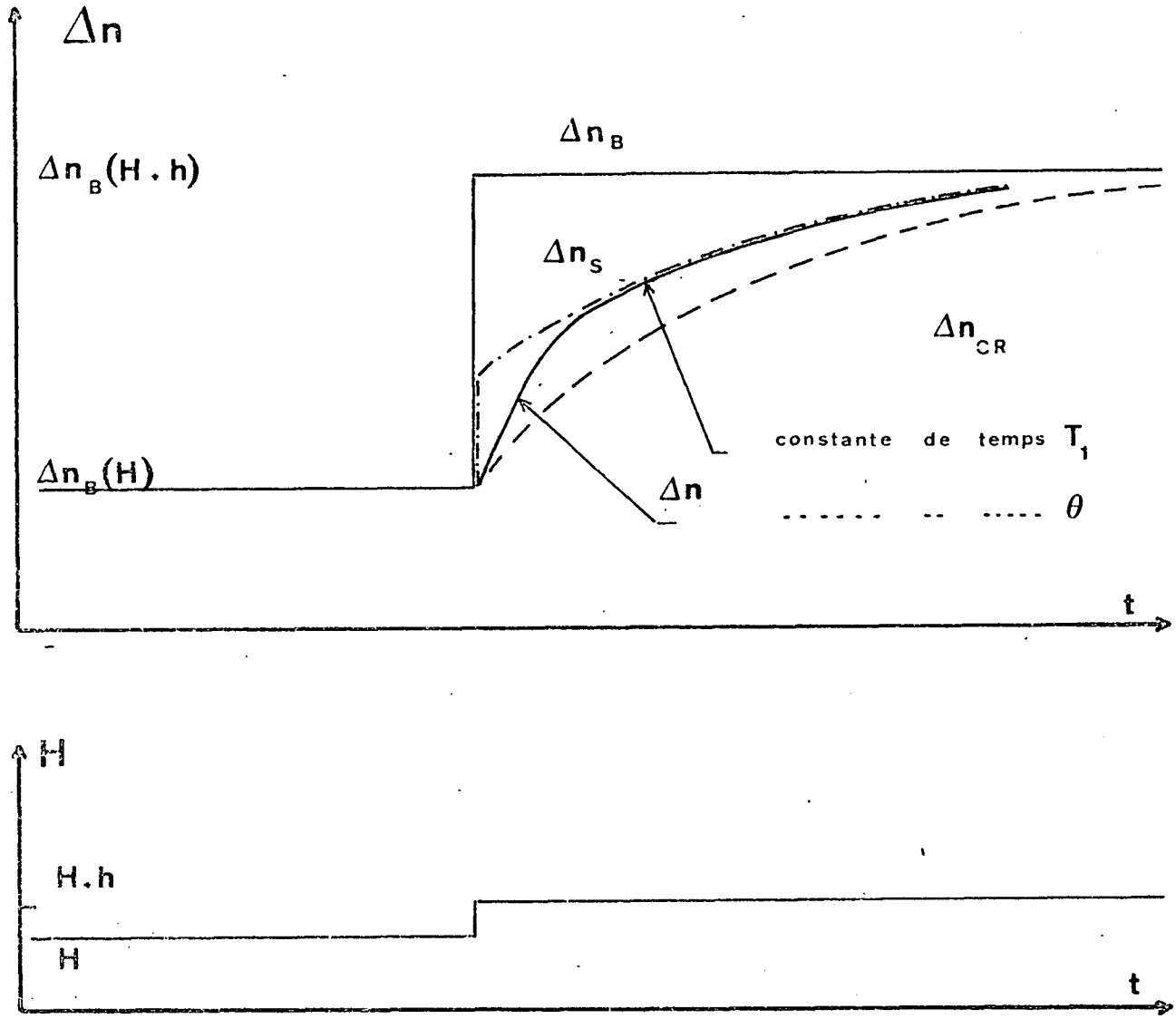
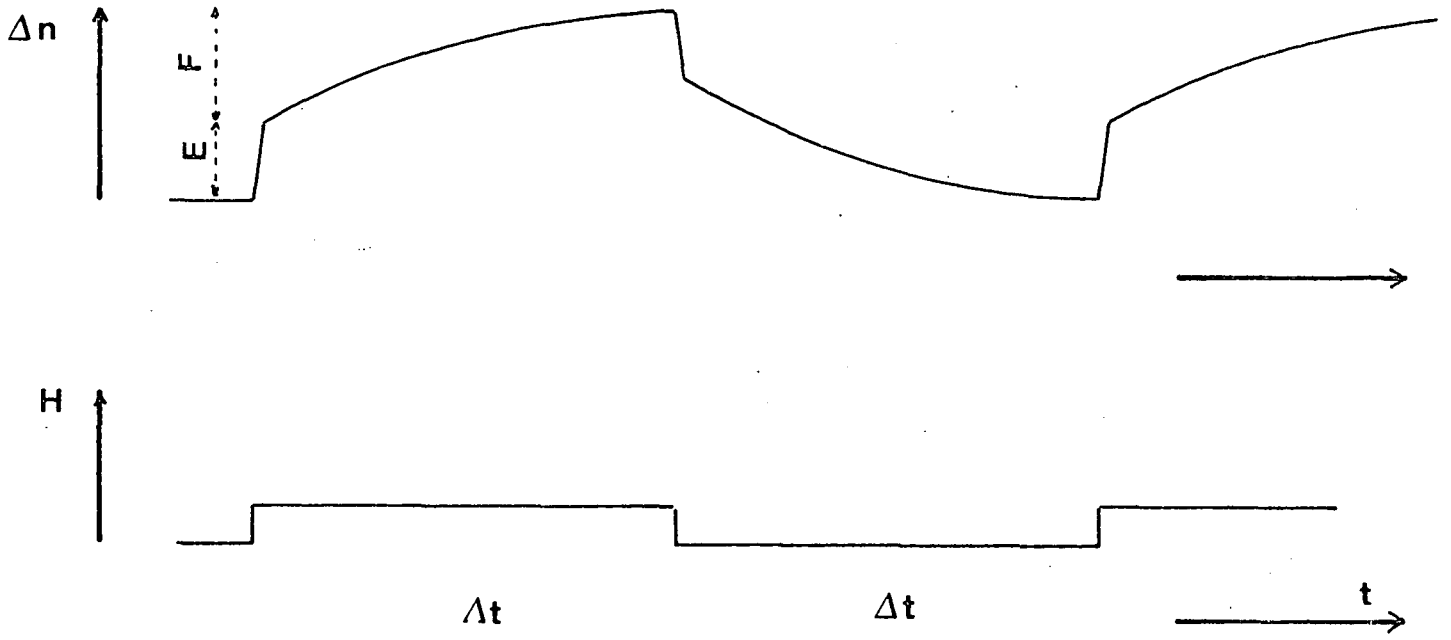
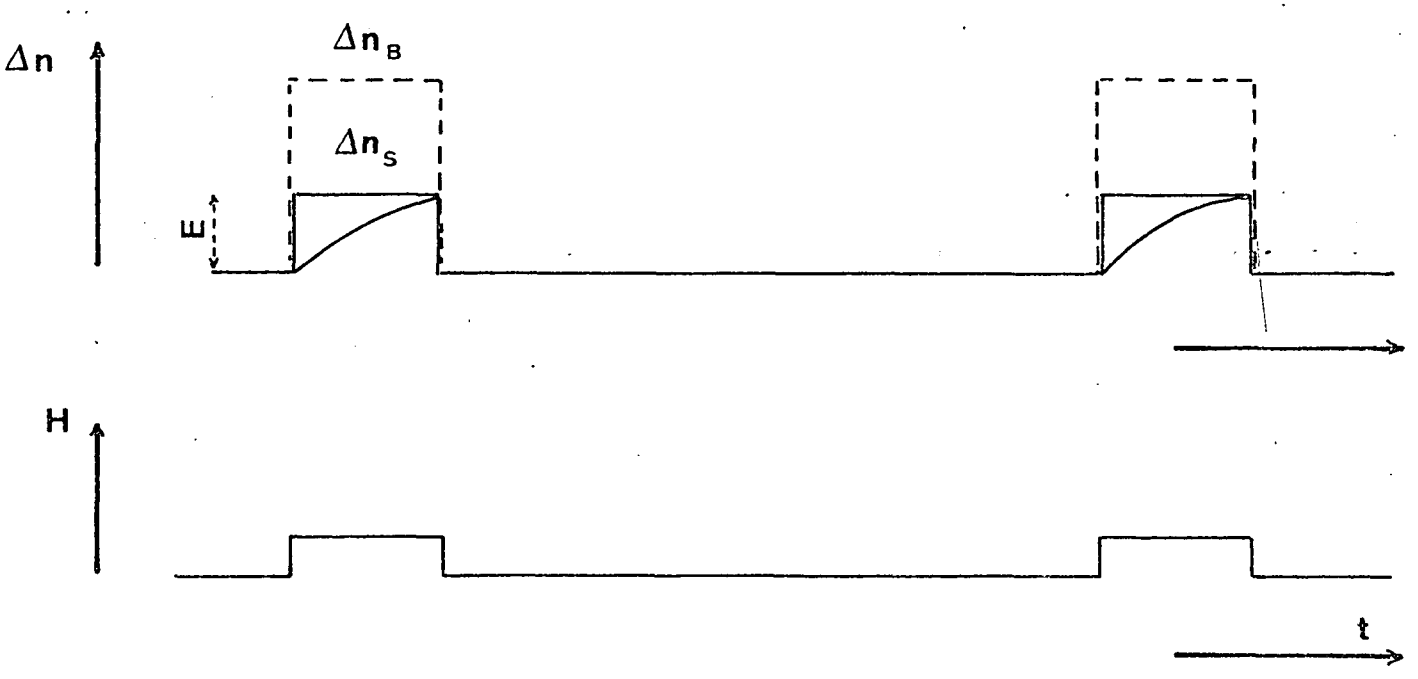


Fig. 40 - Evolution de Δn après une impulsion de champ magnétique



a — Séquence lente



b — Séquence rapide

Fig. 41 - Différents types de séquences utilisées

champs H et H+h pendant des temps Δt assez longs devant T_1 pour que le fondamental ait effectivement le temps d'atteindre son état d'équilibre. La figure 41.a représente schématiquement le résultat d'une telle séquence : on observe successivement le retour à l'équilibre dans un champ H et dans un champ H+h. Comme h est de l'ordre de quelques centaines de gauss, c'est à dire faible devant H, ces deux valeurs sont sensiblement égales et nous avons vérifié que nous obtenions des résultats identiques. Cette séquence sera appelée par la suite une <u>séquence lente</u>.

Cependant comme θ et T_1 sont d'ordre de grandeur très différents, il est techniquement très difficile de mesurer simultanément les deux constantes de temps. θ étant court la bande passante de l'électronique utilisée doit être importante, le signal sur bruit est donc mauvais au départ, et il est nécessaire d'enregistrer un grand nombre de fois le signal pour l'améliorer. Ceci demanderait de nombreuses heures de mesure, compte tenu de la largeur $2\Delta t$ de la période de récurence fixée par T_1 et en fait il n'est pas possible d'utiliser la séquence lente pour mesurer θ . C'est pourquoi, nous utilisons pour mesurer θ une <u>séquence rapide</u> où le champ H+h n'est appliqué que pendant un temps nettement supérieur à θ mais court par rapport à T_1. L'état fondamental n'a donc pas le temps d'évoluer et on doit observer seulement une exponentielle de constante de temps θ et d'amplitude E. (L'impulsion h de champ magnétique n'étant appliquée que pendant un temps court par rapport à la période de récurrence, pour les raisons techniques exposées au chapitre I, paragraphe 3, le champ moyen dans lequel se polarisent les ions à l'état fondamental, est, à très peu près, le champ H correspondant à h=0.)

Quels résultats pouvons-nous espérer tirer de cette étude ? Ils sont en fait de nature très différente selon le type de séquence utilisée. La séquence lente ne nous fournit que la constante de temps T_1 du fondamental déjà connue. Par contre, elle nous fournit les amplitudes relatives E et F, qui permettent de mesurer indirectement le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ (cf. équations (II.38).Cette technique est en fait très semblable à la mesure du paragraphe D.1 : c'est en perturbant sélectivement Δn_B ou Δn_{CR} et en mesurant la valeur Δn_S correspondante qu'on mesure l'importance relative de ces deux paramètres dans la formule (II.36). L'avantage de la

méthode de ce paragraphe est son caractère non résonnant : on peut espérer mesurer le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ pour toutes les valeurs du champ magnétique. L'intérêt de la séquence rapide est évident : c'est à partir de la valeur de θ qu'on peut espérer déduire les valeurs expérimentales T_1^{ex} et T_{CR}.

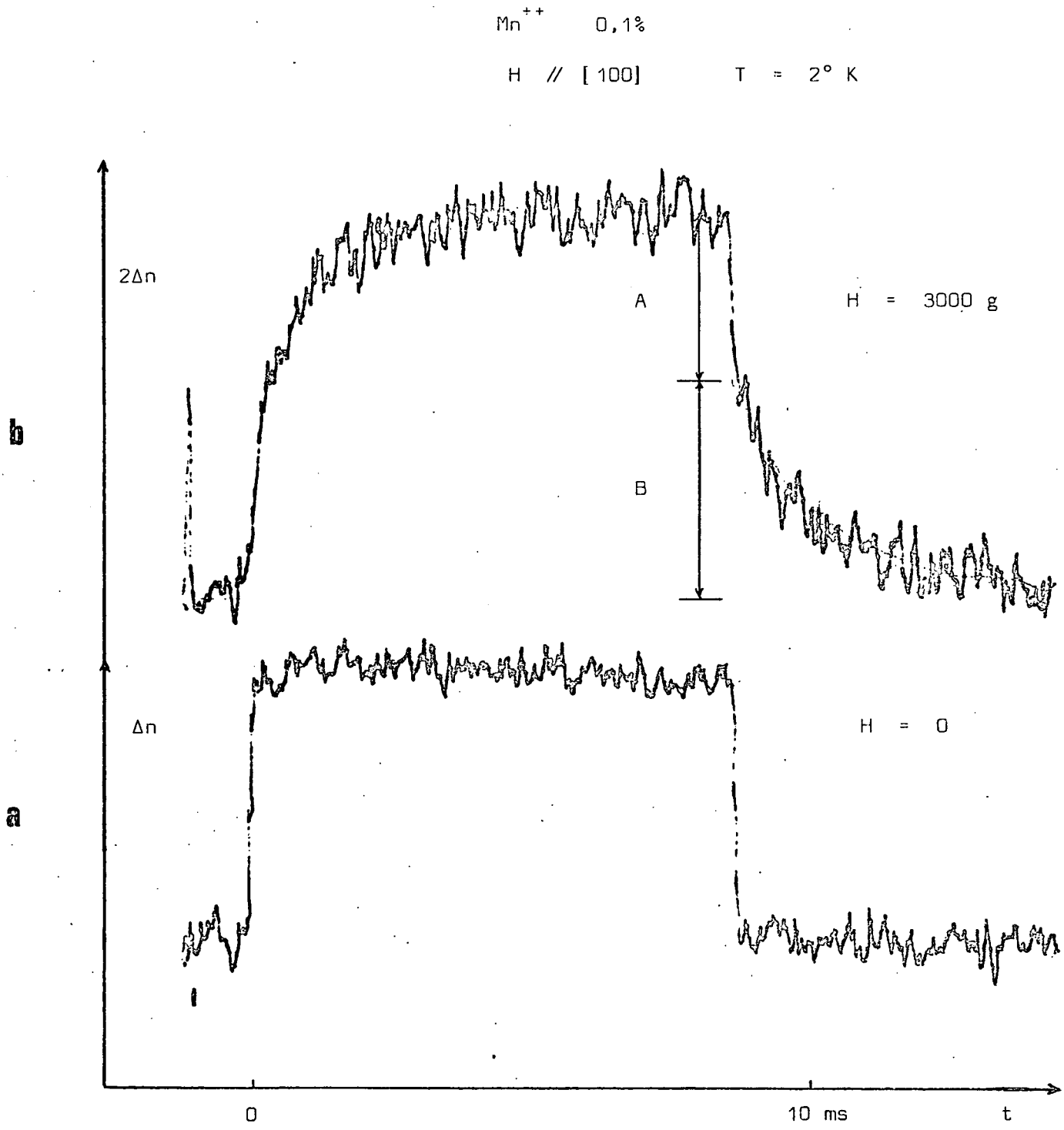
Nous allons maintenant voir que nos résultats ne s'interprètent que partiellement dans le modèle, sans doute trop simple, que nous avons exposé. Nous pourrons néanmoins déduire de nos résultats un ordre de grandeur expérimental de T_{CR} que nous comparerons à une estimation calculée.

b) - Résultats de la séquence rapide : mesure de T_{CR}

Nous avons effectué une série de mesures pour différentes valeurs du champ magnétique sur quatre échantillons de concentrations différentes mais tous orientés de sorte que la direction [1,0,0] soit parallèle à H (*). Nous avons reproduit sur la figure 42 le résultat du moyennage de 8000 passages, pour deux valeurs du champ magnétique sur l'échantillon le plus dilué (0,1%). On voit que le rapport signal sur bruit à la température de 2°K (où l'Hélium liquide est suprafluide) est encore fort mauvais malgré un nombre considérable de passages. Nous n'avons pas effectué ces mesures à des températures plus élevées (4°K par exemple) car non seulement le signal est plus faible alors, mais le bruit est considérablement augmenté par les fluctuations de la transmission optique à travers l'Hélium liquide bouillant. De telles mesures cependant seraient extrêmement intéressantes pour la comparaison avec les résultats du paragraphe D.1.C.δ .

La figure 42 représente dans deux cas particuliers la variation de la polarisation de la fluorescence qui est de l'ordre de quelques 10^{-3} lorsqu'on applique une impulsion de champ magnétique de 300 gauss. C'est la réalisation expérimentale du schéma théorique de la figure 41.b. Le résultat obtenu est en fait assez différent de ce que nous nous attendions à observer;

(*) *Une série de mesures effectuées sur des échantillons orientés de sorte que H soit parallèle à [1,1,0] a conduit à des résultats comparables.*



RESULTATS EXPERIMENTAUX D'UNE SEQUENCE RAPIDE

Figure 42

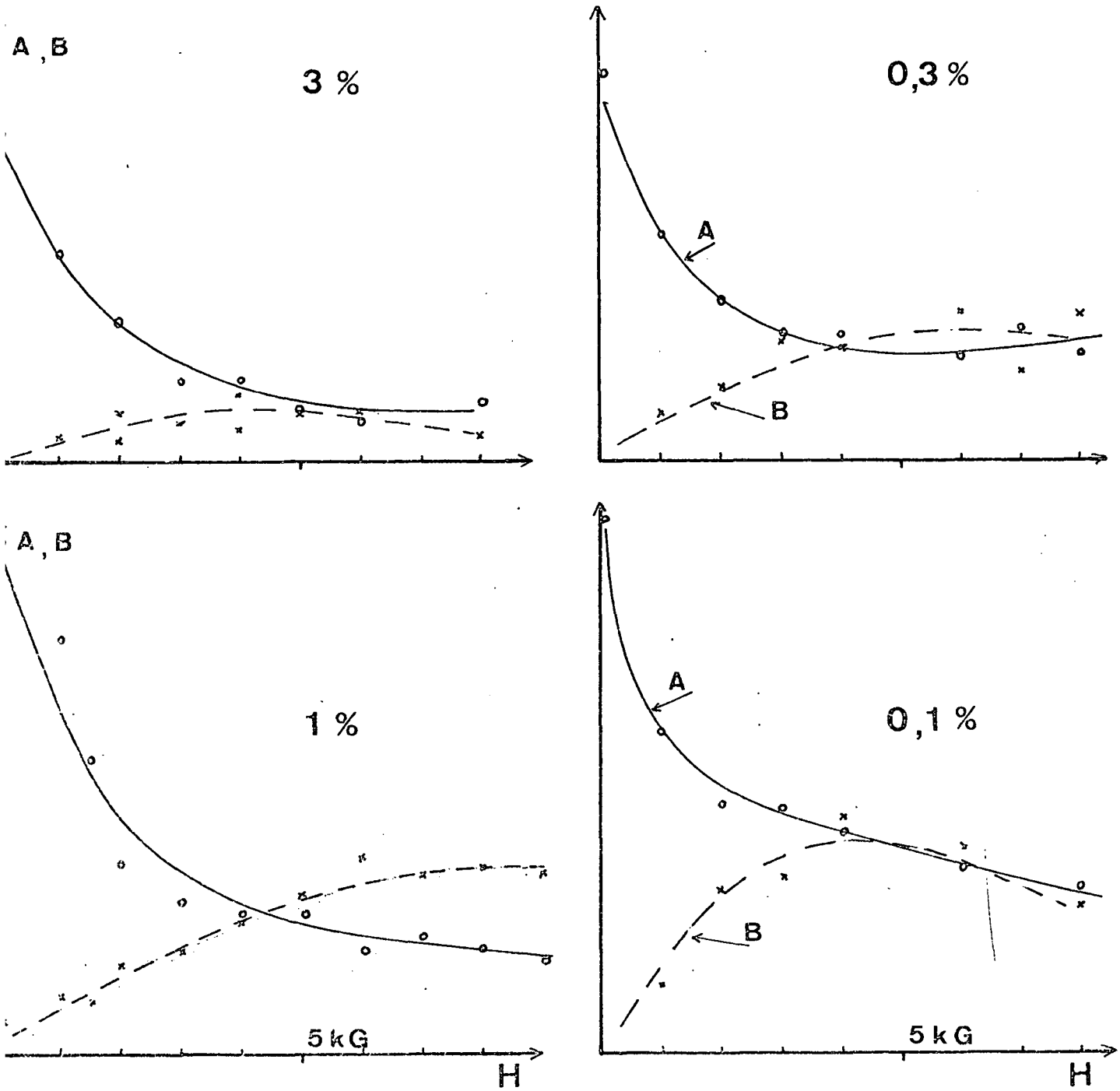


Fig. 43 - Amplitudes relatives A et B des variations rapides de Δn en fonction du champ magnétique pour différentes concentrations en Mn^{++}

on constate que :

- Nous sommes bien capables de produire et détecter optiquement un créneau de champ magnétique dont les temps de montée et de descente sont inférieures à 20 µs qui est la résolution minimum de notre analyseur multicanaux (on le vérifie en observant le signal lorsque $H = 0$, c'est la figure 42.a).

- La variation de Δn ne peut en général s'interpréter simplement par une exponentielle de constante de temps (cf. figure 42.b avec $H \neq 0$). Il semble par contre qu'on observe la succession de deux phénomènes. L'un apparaît instantanément à notre échelle de temps : nous appellerons A son amplitude. L'autre est plus lent et peut être décrit par une exponentielle d'amplitude B, dont la constante de temps est de l'ordre de la milliseconde.

Pour essayer de séparer exactement les contributions A et B des deux signaux nous devons utiliser une bande passante très large : c'est ce qui explique la mauvaise qualité du rapport signal sur bruit obtenu même après un nombre considérable de passages. Les résultats obtenus sont donc très imprécis, et souvent moins bons que ceux reproduits sur la figure 42. L'identification du signal le plus lent à une exponentielle doit être considérée comme une façon simple de présenter les résultats ; l'ajustement à une autre forme de courbe pourrait conduire à des valeurs de A et B (voir figure 43) ou à des constantes de temps effectives (voir figure 44) légèrement différentes. Nous dégageons ici les caractéristiques essentielles des résultats, portés sur les figures 43 et 44.

α) - Variation instantanée d'amplitude A

La constante de temps du signal instantané est certainement inférieure à 20 µs qui est le temps de coupure le plus rapide que nous puissions produire.

On voit sur la figure 43 que l'amplitude A de ce signal décroît très rapidement lorsque le champ magnétique augmente. Lorsque $H = 0$, il est le seul visible (amplitude $B = 0$) mais il est divisé par un facteur de l'ordre de 3 lorsque H est supérieur à 3000 gauss. L'amplitude A dépend assez peu

de la concentration de l'échantillon utilisé.

β) - Variation progressive d'amplitude B

L'amplitude B au contraire (figure 43) croît lentement avec le champ magnétique. Elle est d'autant plus grande que l'échantillon est plus dilué.

Comme on l'a expliqué plus haut, le rapport signal sur bruit était généralement assez mauvais, l'imprécision sur la mesure de la constante de temps est très grande : elle est au moins de 50%. On constate cependant sur la figure 44, que cette constante de temps est plus courte (0,7 ms) pour l'échantillon plus concentré (1%) alors que l'échantillon dilué (0,1%) à une constante de temps de 1,6 ms ; et cet effet de la concentration est plus important dans les champs faibles, où la cross-relaxation doit être plus efficace.

Nous chercherons plus tard à expliquer la variation instantanée A et nous ferons l'hypothèse que notre modèle théorique s'applique à la seule variation progressive B ; d'autres raisons viendront confirmer cette hypothèse. La constante de temps mesurée doit être alors assimilée à la constante θ recherchée, et nos résultats s'interprètent bien en considérant que $\frac{1}{\theta}$ est la somme d'un taux de relaxation spin-réseau $\frac{1}{T_1^{ex}}$ et d'un taux de cross-relaxation $\frac{1}{T_{CR}}$. Lorsque l'échantillon est dilué (0,1%) $\frac{1}{T_{CR}}$ est suffisamment faible pour être négligeable devant $\frac{1}{T_1^{ex}}$ et c'est $T_1^{ex} \simeq 1,5$ ms que nous mesurons à 3000 gauss par exemple. Par contre pour l'échantillon de concentration égale à 1% une valeur de $T_{CR} \simeq 1,5$ ms ramène θ à la valeur de 0,7 ms.

Le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}} \simeq 1$ pour l'échantillon 1% à 3000 gauss est à comparer à la valeur 1,7 obtenue par les mesures de saturation de la résonance du paragraphe D.1. Compte tenu de la précision des mesures décrites ici, ces résultats sont tout à fait compatibles et nous assurent que nous mesurons bien ici séparément les valeurs de T_1^{ex} et T_{CR}, au moins en ordre de grandeur.

De même le raccourcissement de θ pour les valeurs plus faibles de H est à relier aux résultats du paragraphe D.1.C.β où nous avons vu que

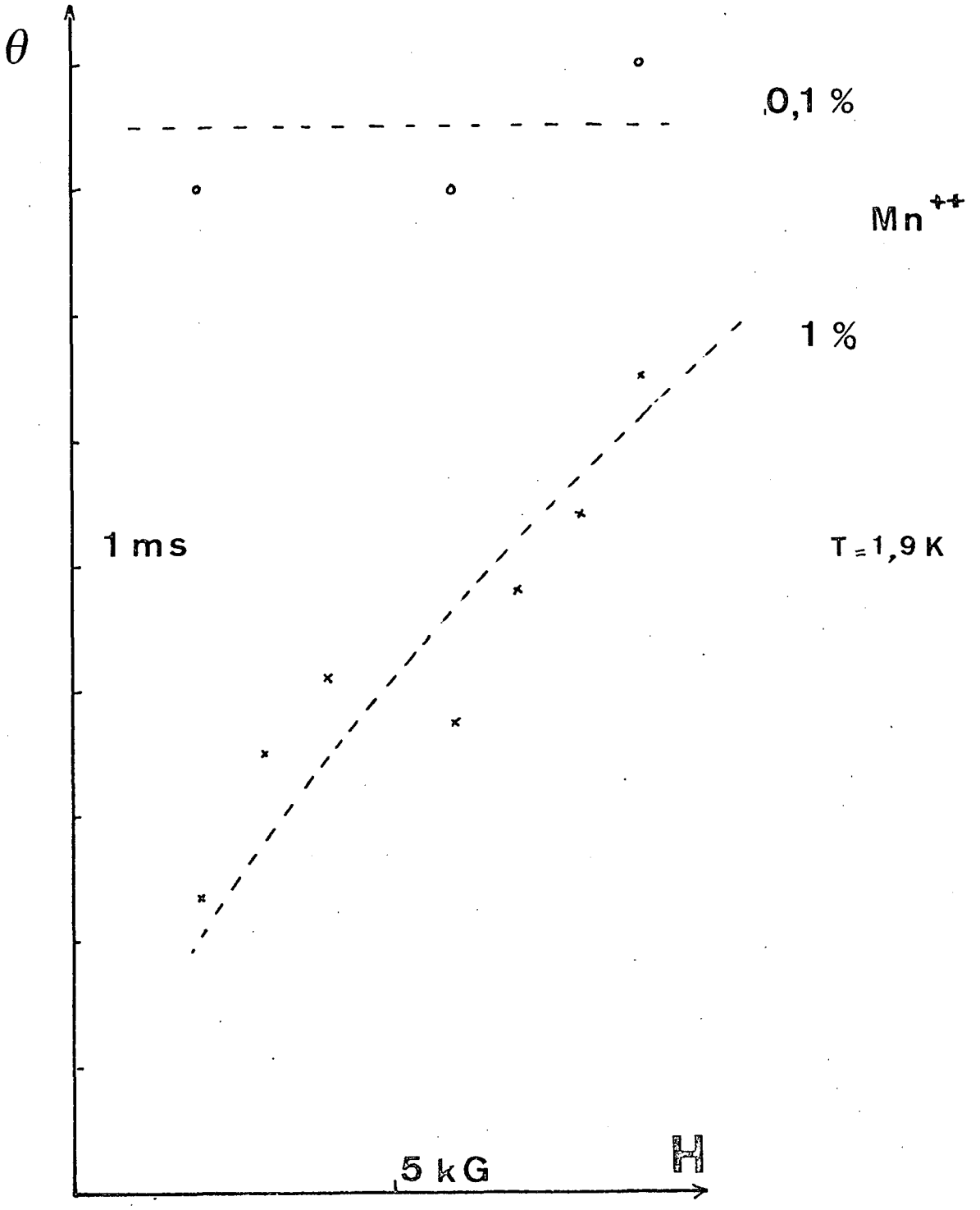


Fig. 44 - Temps de relaxation dans l'état excité après une impulsion de champ magnétique.

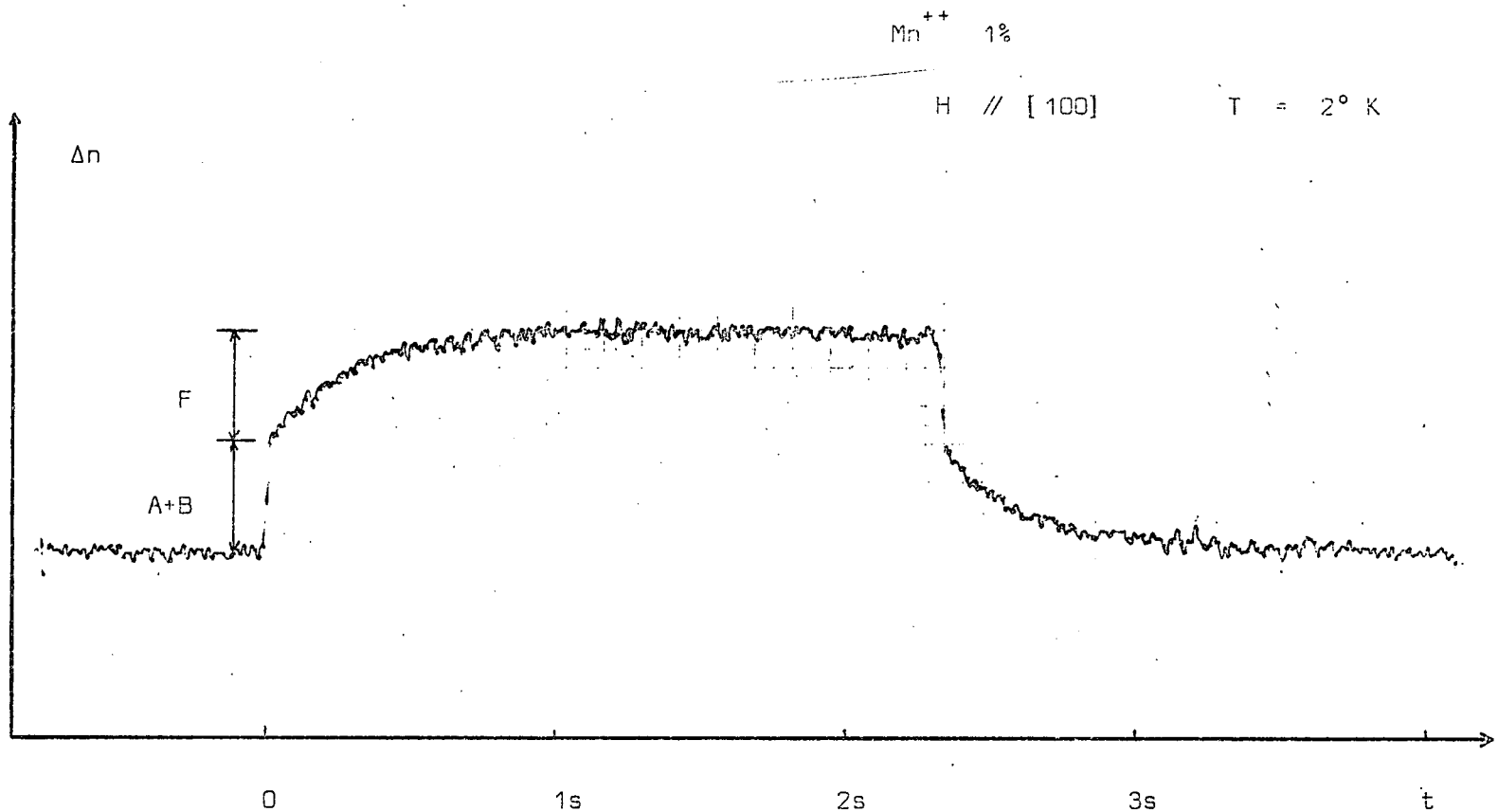


Figure 45

RESULTAT EXPERIMENTAL D'UNE SEQUENCE LENTE

$\frac{T_{CR}}{T_1^{ex}}$ diminuait notablement avec le champ magnétique.

c) - Résultat de la séquence lente : analyse des amplitudes relatives des différents signaux

Lorsque nous effectuons une séquence plus lente, nous observons effectivement le résultat prévu par notre modèle (comparer figure 45 et figure 41.a) : une variation du signal suivie d'une évolution lente dont la constante de temps est celle de l'état fondamental : nous appelons donc F son amplitude. La variation rapide a une amplitude A+B qui correspond exactement à celle qui a été mesurée au moyen de la séquence rapide (paragraphe b).

Nous avons vu dans notre modèle du paragraphe a que le rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$ devrait être égal au rapport des amplitudes du signal lent F et du signal rapide E : $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}} = \frac{F}{E}$ (cf. formule II.38). Nous utilisons cette relation dans la discussion qui suit :

α) - Faisons d'abord l'hypothèse que l'amplitude A+B définie ci-dessus correspond à l'amplitude E de notre modèle, en supposant donc que A+B est due à la relaxation paramagnétique dans l'état excité (contrairement à l'hypothèse adoptée au paragraphe b-β). Nous avons porté dans la figure 46.a la valeur du rapport mesuré $\frac{F}{A+B}$ en fonction du champ magnétique pour différentes concentrations. Conformément à l'étude du paragraphe D.1.C, nous nous attendions donc à ce que $\frac{F}{A+B}$ augmente avec la concentration, et soit le plus grand pour les valeurs du champ magnétique plus faible. Il est évident que ce n'est pas le cas. Le désaccord est surtout important en champ faible (inférieur à 2000 gauss) : $\frac{F}{A+B}$ tend vers 0 lorsque H tend vers 0 et, de plus, dans cette région $\frac{F}{A+B}$ ne dépend que très peu de la concentration. Pour des valeurs plus importantes du champ magnétique on observe par contre une variation de $\frac{F}{A+B}$ plus conforme à nos prévisions : décroissance avec H et croissance avec la concentration. C'est donc quand le processus A, que nous n'avions pas prévu dans notre modèle, est le plus important que notre interprétation est en défaut.

β) - Faisons au contraire l'hypothèse que seule la variation progressive B représente la relaxation paramagnétique (conformément à l'hypothèse adoptée au paragraphe b-β).

Nous admettons qu'une partie de la polarisation est régie par un processus dont nous n'avions pas tenu compte dans notre modèle. Une fois la contribution A soustraite, c'est donc B et F que nous sommes amenés à comparer dans la figure 43.b, en identifiant la contribution B au signal E du modèle. Effectivement, on contaste sur la figure 46.b que le rapport $\frac{F}{B}$ s'interprète assez bien comme étant égal au rapport $\frac{T_1^{ex}}{T_{CR}}$. On voit en effet que $\frac{F}{B}$ croît considérablement quand le champ magnétique diminue : l'extrapolation des résultats conduit à une valeur infinie de ce rapport lorsque H = 0. De même, $\frac{F}{B}$ est, pour chaque valeur de H, une fonction croîssante de la concentration. Cependant l'accord numérique avec les résultats du paragraphe D.1. n'est pas excellent et la dépendance avec la concentration est moins importante ici que celle qu'on avait trouvée là.

d) - *Discussion des résultats*

Les résultats que nous venons d'exposer ne confirment que partiellement notre modèle, aussi avons-nous été tentés d'envisager d'autres explications.

α) - Dégénérescence supérieure à deux du niveau émetteur

C'est seulement lorsque le niveau émetteur est un doublet qu'il n'existe qu'un seul temps de relaxation. L'existence de deux temps de relaxation correspondant aux deux contributions A et B, pourrait être due à une dégénérescence supérieure à deux du niveau émetteur. Nous ne retiendrons pas cette hypothèse car :

- L'anisotropie de la polarisation circulaire (§C.3) nous a conduit à un modèle où le niveau émetteur est un doublet de Kramers.
- La très grande différence entre les deux constantes de temps (leur rapport est supérieur à 100) est difficilement

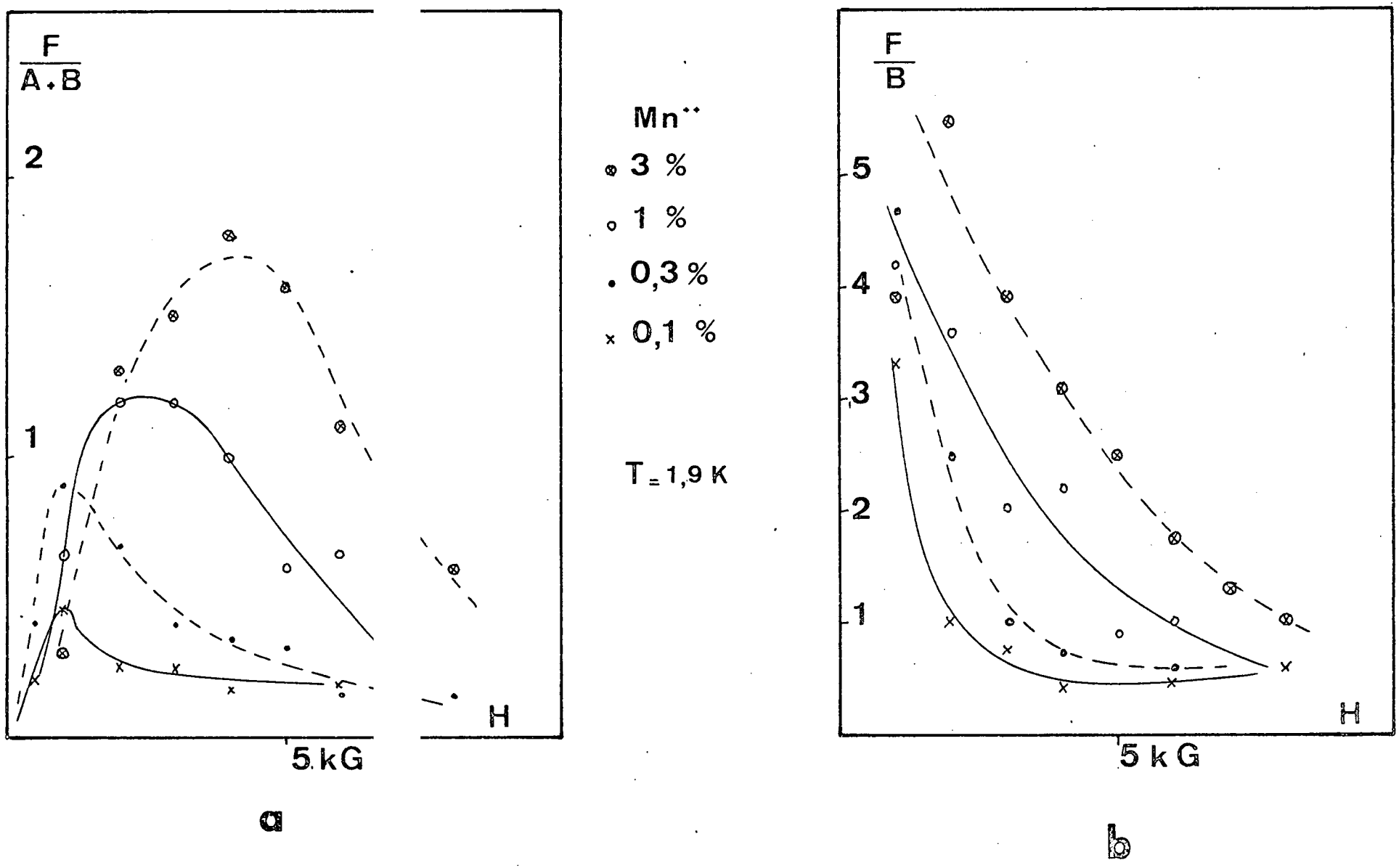


Figure 46

Fig. 46 - pport des amplitudes A,B et F des diverses séquences.

explicable dans cette hypothèse. Il faudrait postuler pour cela l'existence de règle de sélection très stricte pour les processus de relaxation ; or ces règles de sélection seraient détruites quand on change l'orientation du cristal ce qui revient à mélanger les états propres de l'Hamiltonien Zeeman. Nous avons constaté qualitativement les mêmes phénomènes pour les deux orientations $H \parallel [1,0,0]$ et $H \parallel [1,1,0]$, ce qui détruit cette possibilité.

- Cette hypothèse ne changerait pas l'interprétation qualitative de la "séquence lente". L'amplitude A+B représenterait toujours la relaxation dans l'état excité, c'est à dire le signal E attendu, et c'est le rapport $\frac{E}{A+B}$ qui devrait qualitativement représenter l'influence relative de la cross-relaxation et de la relaxation spin-réseau. Or nous avons vu que cette interprétation contredit les résultats obtenus en saturant la transition hyperfréquence.

β) - Influence des ions fondamentaux voisins

Nous avons supposé que la température de l'état fondamental n'était pas perturbée par ce qui se passait dans l'état excité : ceci est vrai en moyenne seulement. Les quelques ions Mn^{++} situés dans le voisinage immédiat d'un ion Mn^{++} excité et les autres ions dans l'état fondamental. L'évolution du système pourrait alors être déterminée par les constantes T_1^{ex} et T_{CR} , définies comme auparavant, aùx quelles s'ajouterait la constante de temps T_{dif} représentant la diffusion de l'orientation de l'état fondamental : T_{dif} est en fait un temps de cross-relaxation entre 2 ions à l'état fondamental. Cette explication est cependant peu vraisemblable.

- Pour que la constante de temps T_{dif} apparaisse dans l'évolution de l'état excité, il faudrait qu'elle soit plus longue que T_{CR}. Or, T_{dif} est vraisemblablement plus court que T_{CR} car le processus de cross-relaxation a plus de chances d'être efficace entre des ions semblables. En fait, nous avons vu que la saturation de l'état fondamental par la résonance hyperfréquence diffuse très rapidement sur la largeur de la bande de

résonance. Notons toutefois que T_{dif} est vraisemblablement plus long que T_2 évalué au §.B.3.C : T_{dif} contribue évidemment à la relaxation de l'orientation transversale mais celle-ci est surtout due à l'existence d'un champ local dipolaire inhomogène.

- Cette hypothèse ne modifie pas non plus les interprétations qualitatives en ce qui concerne le rapport des amplitudes des différents processus.

γ) - Effet diamagnétique

La variation de l'intensité lumineuse $I^\lambda = \sum_i \alpha_i^\lambda n_i$ lors d'une variation du champ magnétique peut avoir deux contributions d'origines différentes ; en effet

$$\delta I^\lambda = \sum_i \alpha_i^\lambda \delta n_i + \sum_i \delta\alpha_i^\lambda n_i$$

Le premier terme correspond à la variation des populations des sous-niveaux de l'état excité : c'est l'effet paramagnétique ; il est dû à une variation des probabilités de transition, et il est donc instantané. Dans les expériences du paragraphe D.1 seul le premier terme intervient puisque nous modifions les populations n_i sans changer la valeur du champ magnétique.

Nous n'avons pas tenu compte du deuxième terme dans le modèle proposé en D.2 car nous avons supposé que le niveau émetteur était un doublet de Kramers et donc qu'il n'y avait pas de structure en champ nul (le terme D défini dans l'Hamiltonien de spin du paragraphe C.3.b , est supposé grand devant kT et l'autre doublet excité n'est pas peuplé). Les fonctions propres de l'Hamiltonien Zeeman sont alors indépendantes de H (tant que $g\beta H$ est petit devant D), il en est de même des probabilités de transition (*).

Par contre, nous n'avons pas tenu compte de la structure hyperfine. Ceci est légitime dans le calcul de la polarisation circulaire de la lumière émise : en effet, celle-ci est sensible à l'aimantation électronique

---

(*) *Le déplacement de la position des sous-niveaux du à l'effet Zeeman peut modifier la longueur d'onde moyenne de l'émission mais la détection que nous utilisons ne doit pas y être sensible car nous détectons l'ensemble de la bande d'émission.*

$\langle S_z \rangle$. Or $\langle S_z \rangle$ n'est pas modifié par le champ hyperfin, au moins au premier ordre, puisque la valeur moyenne de ce dernier prise sur les différentes orientations du spin nucléaire est nulle. Mais lorsque le champ magnétique H extérieur est comparable à la structure hyperfine, les états propres de l'Hamiltonien total deviennent des mélanges des différents états propres de S_z , mélanges qui dépendent fortement de la valeur de H : on s'attend donc à ce que α_i^λ varie rapidement avec H et donc à ce que l'on observe une variation δI^λ avant même que les populations n_i n'aient eu le temps de varier. Cet effet est particulièrement net pour les centres F dans les halogènes alcalins [3] où l'on a constaté l'existence d'un fort "signal diamagnétique" lorsque le champ H appliqué est inférieur à 1000 gauss.

Nous expliquons ainsi que l'amplitude A de la variation instantanée du signal soit importante pour les faibles valeurs du champ magnétique. Cependant, il est plus difficilement explicable qu'elle persiste pour des valeurs supérieures à 1000 gauss, sans faire intervenir des valeurs anormalement élevées de l'interaction hyperfine, valeurs invraisemblables ici puisque dans l'état fondamental qui appartient à la même configuration $(3d)^5$ la structure hyperfine s'étale sur 420 gauss seulement.

Pour des valeurs plus élevées du champ magnétique, il est possible qu'il faille faire intervenir le mélange par l'Hamiltonien Zeeman avec le doublet excité. Un tel mélange semble contradictoire avec les résultats du paragraphe C où nous avons vu que les courbes représentant la saturation de la polarisation en fonction du champ magnétique, s'interprétaient comme une fonction des populations seules $(\mathrm{th}\,\frac{g\beta H}{2kT})$, en supposant que les probabilités de transition étaient indépendantes de H. Mais nous avons vu aussi que plusieurs interprétations voisines peuvent conduire à des formes de courbes indiscernables.

Il est vraisemblable qu'une explication complète de la variation instantanée A fait aussi intervenir un "effet diamagnétique" dans le niveau fondamental. En effet, nous avons vu au paragraphe B que les déformations produisaient une structure en champ nul considérable (le terme D de l'Hamiltonien de spin vaut en moyenne 500 gauss). L'orientation de l'état fondamental au cours d'une impulsion de champ magnétique a certainement une variation rapide de type "diamagnétique" dans une zone de champ magnétique moyen très large, zone dans laquelle les états propres sont fortement perturbés par le terme DS_z^2 . La façon dont cette variation se répercute sur l'aimantation du niveau excité est complexe. Car ce ne sont pas

nécessairement les mêmes ions à l'état fondamental qui sont en condition de résonance et donc de cross-relaxation, avant et après l'impulsion de champ magnétique. Quoiqu'il en soit, nous devons admettre la possibilité d'observer une variation diamagnétique de la quantité Δn_{CR} , bien qu'il soit à peu près impossible de l'exprimer quantitativement.

On conçoit que dans ces conditions l'interprétation des amplitudes relatives du paragraphe C (qui repose essentiellement sur le fait que Δn_{CR} n'évolue que lentement) ne puisse aboutir à des résultats quantitatifs. Par contre, l'évaluation de la valeur de θ permet effectivement d'atteindre les valeurs de T_1^{ex} et de T_{CR}.

Ne connaissant pas les paramètres de l'interaction orbite-réseau de l'état excité il ne nous est pas possible d'évaluer la quantité T_1^{ex} , par contre nous allons montrer qu'on peut essayer de calculer T_{CR} en supposant que c'est l'interaction dipôlaire qui est responsable de la cross-relaxation, et qu'on aboutit ainsi à un ordre de grandeur comparable à celui de nos mesures.

3. - CALCUL DU TEMPS DE CROSS-RELAXATION T_{CR}

Nous avons défini plus haut (voir D.1) la cross-relaxation comme étant un échange d'énergie magnétique dû à deux transitions simultanées, l'une à l'intérieur du niveau fondamental d'un ion, l'autre à l'intérieur du niveau excité d'un autre ion. Nous avons vu au paragraphe B que les raies de résonance de l'état fondamental avaient une très grande largeur : la condition de résonance entre les deux énergies de transition lors de la cross-relaxation sera donc assez facilement satisfaite ; ceci explique donc que la cross-relaxation soit efficace dans une gamme étendue de valeurs du champ magnétique, et non pas pour une valeur précise de celui-ci, comme c'est généralement le cas quand les ions qui interagissent possèdent des raies fines. On explique en même temps d'ailleurs que c'est pour les valeurs faibles du champ magnétique que la cross-relaxation est la plus rapide puisque le recouvrement des bandes est plus important (voir figure 27).

Des divers mécanismes susceptibles d'échanger de l'énergie entre deux ions voisins nous retiendrons l'interaction dipôlaire magnétique, et nous montrerons que l'ordre de grandeur calculé est compatible avec nos résultats. L'interaction dipôlaire électrique aurait été un candidat sérieux dans la mesure où nous avons vu (paragraphe C) que l'opérateur dipôle électrique a des éléments de matrice entre des états de spin différent. On aurait pu donc s'attendre à ce qu'un échange d'excitation optique entre deux ions conduise à une redistribution de l'aimantation de spin entre le nouvel ion à l'état excité et le nouvel ion à l'état fondamental. Deux raisons font que ce processus est peu probable :

- Les éléments de matrice de l'opérateur dipôlaire électrique sont faibles car la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ est doublement interdite, et de plus, la force d'oscillateur est répartie sur l'ensemble de la bande.

- La répartition aléatoire des contraintes fait que la condition de résonance des deux transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ et $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ pour deux ions voisins a une probabilité faible.

Nous considérons donc l'interaction dipôlaire magnétique entre deux ions de spin $S_1 = \frac{3}{2}$ (à l'état excité) et $S_2 = \frac{5}{2}$ (à l'état fondamental), de moment magnétique $g_1 \beta S_1$ et $g_2 \beta S_2$. Comme le moment magnétique de l'état excité et de l'état fondamental est dû au seul spin, g_1 et g_2 sont en fait égaux à $g_S = 2$. Soit $\vec{r}$ la distance d'un ion à l'autre, le vecteur $\vec{r}$ fait l'angle α avec la direction du champ magnétique $\vec{H}$. L'interaction dipôlaire est décrite par un Hamiltonien [62] :

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{g_S^2 \beta^2}{r^3} \left[(\vec{S}_1 \vec{S}_2) - \frac{3(\vec{S}_1\vec{r})(\vec{S}_2\vec{r})}{r^2} \right]$$

Du développement de cet Hamiltonien nous retiendrons seulement un terme, celui qui correspond au "flip-flop" et dont la forme est :

$$B = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{4} g_S^2 \frac{\beta^2}{r^3} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$$

où les opérateurs S^+ et S^- sont définis par : $S^{\pm} = S_x \pm i S_y$

Nous allons calculer un ordre de grandeur du temps T_{CR} pour un échantillon de concentration 1% pour un champ magnétique de 3000 gauss environ, orienté suivant une direction [1,0,0] du cristal. Pour cela nous commençons au paragraphe a par évaluer l'élément de matrice de B : B n'est pas le seul terme de $\mathcal{H}_{SS}$ qui puisse conduire à une cross-relaxation mais nous cherchons surtout à donner une idée de l'importance de l'interaction dipôlaire plus qu'à déterminer la valeur exacte du temps T_{CR}, car nous verrons au paragraphe b quelles sont les difficultés que l'on rencontre.

a) - Calcul de l'élément de matrice de B

Ce terme permet aux deux ions d'effectuer une transition simultanée, correspondant à une transition $\Delta m = 1$ pour l'un et $\Delta m = -1$ pour l'autre, pourvu que l'énergie totale soit conservée. Nous avons vu que pour une orientation du champ magnétique parallèle à [1,0,0] la valeur effective moyenne du facteur de Landé de l'état excité était d'environ $g = 4,6$, la forme de la fonction d'onde étant (voir page 59) :

$$|S_1 \pm \tfrac{3}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} \{ |\pm\tfrac{3}{2}\rangle + \varepsilon\, |\pm\tfrac{1}{2}\rangle \}$$

D'autre part, nous avons vu que les fonctions propres du niveau fondamental $|S_2\, M\rangle$ n'étaient pas rigoureusement des fonctions propres de S_z mais avaient la forme plus générale donnée par l'équation (II.7). Ceci nous a permis d'expliquer l'existence de transitions de radio fréquence (induites par l'opérateur S_2^-) entre des niveaux pour lesquels $\Delta M = 2$. De même ici nous pouvons prévoir l'existence de transitions induites par le même opérateur S_2^- entre des niveaux pour lesquels $\Delta M = 2$ et dont l'écart d'énergie correspondrait à celui de l'état excité (le centre de la raie $\Delta M = 2$ correspond à une valeur $g_{eff} \simeq 4$ mais la raie est suffisamment large pour qu'elle comprenne des transitions correspondant à $g_{eff} = 4,6$.

A titre d'exemple nous calculerons l'élément de matrice de B entre les deux états :

$$|a\rangle = |\overset{\cdots\cdot}{S_1} + \frac{3}{2} \quad , \quad \overset{\cdots\cdot}{S_2} + \frac{1}{2}\rangle$$

et

$$|b\rangle = |\overset{\cdots\cdot}{S_1} - \frac{3}{2} \quad , \quad \overset{\cdots\cdot}{S_2} + \frac{5}{2}\rangle$$

pour une valeur du champ magnétique égale à 3000 gauss. Pour cela nous évaluons séparément l'élément de matrice de S_1^+ et celui de S_2^-. Ainsi nous trouvons (cf. II.8, page 38) :

$$\langle \overset{\cdots\cdot}{S_2} + \frac{1}{2} \mid S_2^- \mid \overset{\cdots\cdot}{S_2} + \frac{5}{2}\rangle = \frac{D \sin\theta \cos\theta}{g_S \beta H} \; 2\sqrt{5}\sqrt{8} \simeq 0,5$$

car l'angle θ entre la direction de la déformation (à peu près parallèle à [1,1,1] responsable du terme D = 500 gauss de l'Hamiltonien de spin de l'état fondamental) et de la direction [1,0,0] du champ magnétique, est tel que $\sin\theta \cos\theta \simeq \sqrt{\frac{2}{9}}$.

D'autre part (cf. II.12 , page 59)

$$\langle \overset{\cdots\cdot}{S_1} + \frac{3}{2} \mid S_1^+ \mid \overset{\cdots\cdot}{S_1} - \frac{3}{2}\rangle = \frac{2\varepsilon\sqrt{3}}{1+\varepsilon^2} = 1,4$$

car $\varepsilon^2 = 0,23$

Pour deux ions séparés par une distance égale à la maille du réseau spinelle (r=d=8Å) , l'élément de matrice de B est donc égal à

(II.39) $$\langle a|B|b\rangle = \frac{3\cos^2\alpha - 1}{4} \cdot \frac{g_S^2 \beta^2}{d^3} \cdot 0,7$$

$$= (3\cos^2\alpha - 1) \; 1,3 \; 10^{-19} \text{ erg}$$

Soit $$\frac{\langle a|B|b\rangle}{\hbar} \simeq 10^{+8} \text{ sec}^{-1}$$

b) - Calcul de la probabilité de transition

La probabilité de transition sous l'influence du terme B entre l'état $|a\rangle$ et l'état $|b\rangle$ se calcule en utilisant la règle d'or de Fermi [75]

(II.40) $$W_{a\to b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle a|B|b\rangle\right|^2 g(E)$$

α) - Evaluation de la densité d'états g(E)

Cette formule est généralement utilisée pour des perturbations B dépendant du temps à la fréquence $\nu = \frac{E}{h}$. g(E) représente alors la densité des états $|b\rangle$ par unité d'énergie. Le terme B ne dépendant pas du temps on peut considérer que $\nu = 0$ et remplacer g(E) par g(0) : E désignant la différence d'énergie entre l'état $|a\rangle$ et l'état $|b\rangle$.

Nous mesurons l'ensemble des populations des ions dans l'état excité quand nous détectons la polarisation de la fluorescence. Mais, nous l'avons déjà remarqué plus haut, la concentration des ions dans l'état excité est tellement faible que ces ions n'interagissent pas entre eux : il n'y a pas diffusion de l'aimantation sur la largeur de la raie de résonance de l'état excité. Chacun des ions excités a donc une évolution indépendante des autres ; ceci est très différent de l'état fondamental où, malgré une largeur inhomogène $\frac{1}{T_2^*}$ de l'ordre de 1000 gauss, on arrive à saturer l'ensemble de la raie en irradiant avec une fréquence unique, c'est à dire en ne produisant la résonance que d'une faible partie des spins (nous avons évalué la largeur homogène $\frac{1}{T_2}$ d'un paquet de spin à une quarantaine de gauss).

La densité d'états g(0) doit donc être calculée pour un ion excité particulier, dont la fréquence de résonance est ν_{ex} . Elle représente donc la densité d'état d'ions à l'état fondamental pour lesquels la condition de résonance $\nu_{fond} = \nu_{ex}$ est réalisée, à la largeur homogène près. La largeur homogène est due au champ local produit par l'interaction dipôlaire (pas nécessairement résonnante) des ions Mn^{++} voisins, ce champ varie rapidement et on peut considérer que la fréquence de résonance d'un

ion à l'état fondamental suit des variations dues à ce champ local et explore rapidement cette largeur "homogène". Nous savons cependant peu de choses sur la statistique de ce champ local : dans la zone de concentration correspondant à 10^{-2} ou moins, on admet généralement que la forme de la raie homogène ressemble à une courbe de Lorentz tronquée, dont la largeur varie comme la concentration (équation 57' de la référence [62]). Cependant nous n'avons pas de moyen expérimental de nous assurer de cette forme. Or la connaissance de la forme de la raie homogène est indispensable si nous voulons savoir quels sont les ions fondamentaux qui ont une chance d'interagir avec un ion excité déterminé. Nous ferons l'approximation grossière que :

◆ les ions dans l'état fondamental qui peuvent interagir sont ceux pour lesquels la fréquence moyenne de résonance ν_f est égale à la fréquence de résonance de l'état excité à la quantité $\frac{1}{T_2}$ près : ceci revient à remplacer la fonction densité $g(E)$ par un créneau de largeur $\frac{\hbar}{T_2}$ et d'amplitude $g(o) = \frac{T_2}{\hbar}$. Ce créneau représente une partie des ions fondamentaux qui sont répartis sur une courbe de résonance correspondant à un g_{eff} moyen égal à 4, et dont la largeur $\frac{\hbar}{T_2^*}$ est de l'ordre de 1000 gauss. La valeur $g_{eff} = 4,6$ correspondant à l'état excité est décalée par rapport au centre de la courbe de résonance du fondamental d'une quantité approximativement égale à la demi largeur de cette courbe : nous admettrons que seule une fraction $x = \frac{1}{2}\,\frac{T_2^*}{T_2} \simeq \frac{1}{50}$ des ions à l'état fondamental peuvent interagir.

En fait le champ local agit aussi sur l'état excité et perturbe la fréquence de résonance de l'ion à l'état excité en même temps que celle de l'ion à l'état fondamental. Ces deux perturbations sont de même ordre de grandeur mais sont sans doute corrélées de manière complexe. Nous n'avons pas essayé d'en tenir compte car nous ne cherchons qu'une évaluation d'ordre de grandeur.

β) - Répartition des distances au centre relaxant

La formule (II.40) compte tenu de la discussion précédente nous permet de calculer la probabilité de transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ pour une valeur r de la distance entre les deux ions Mn^{++} excité, Mn^{++} fondamental.

Un ion Mn^{++} excité est entouré d'un réseau de type diamant de sites tétraedriques (voir II.A.2.a) dont une proportion $f = 10^{-2}$ est occupée de manière aléatoire par des ions Mn^{++}, mais dont seule une proportion $\frac{1}{A} = fx = 2\ 10^{-4} = \frac{1}{5000}$ est en condition résonnante et peut interagir.

La probabilité W_{CR} décroît très vite avec la distance r puisqu'elle est fonction de $\frac{1}{r^6}$; nous admettrons que W_{CR} est en fait fixée par la distance de l'ion le plus proche, c'est à dire que les autres contributions à W_{CR} sont négligeables devant la première, ou du moins que leur somme est du même ordre de grandeur. De plus, nous ne tiendrons pas compte du facteur angulaire $3 \cos^2 \alpha - 1$ puisqu'il ne doit pas changer l'ordre de grandeur du résultat.

Le nombre A = 2000 qui représente le nombre moyen de sites sans interaction pour un site efficace est grand. Nous pouvons donc supposer que les sites sont répartis de manière pseudo-continue en fonction de la distance, avec une densité de 8 dans le volume d^3 de la maille ; c'est à dire qu'il y a

(II.41) $$N = \frac{8}{d^3} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$$

sites dont la distance est inférieure à r. Comme les sites sont occupés de manière aléatoire, la probabilité qu'il y ait N sites sans interaction plus proches que le premier site efficace, est égale à

(II.42) $$p(N) = \frac{1}{A} e^{-N/A}$$

Nous voyons ici que nous ne pourrons pas définir de manière précise une valeur N et la valeur r correspondante (par II.41) qui nous permettrait de déterminer W_{CR}. Au contraire, les divers ions excités ont des valeurs de W_{CR} différentes, dont la distribution est définie à partir de (II.42). Comme W_{CR} est proportionnelle à $\frac{1}{r^6}$ il est aussi égal à $\frac{k}{N^2}$. L'évolution de l'état excité sous l'influence de la seule cross-relaxation est obtenue en faisant la somme des contributions exponentielles des diverses catégories d'ions excités ; et la différence des populations est donnée en fonction du temps par :

$$\Delta n(t) = \int_0^\infty p(N) \; e^{-kt/N^2} \; dN = \int_0^\infty e^{-N/A} \; e^{-kt/N^2} \; dN$$

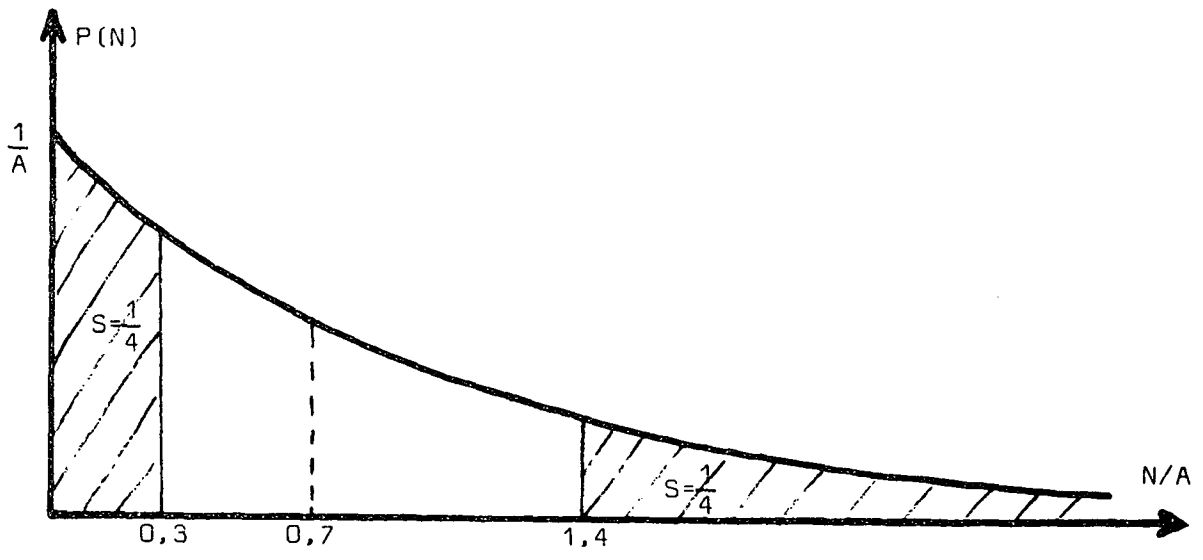
Nous ne savons pas calculer cette intégrale, par contre une intégrale qui se présente sous une forme très analogue :

$$\int_0^\infty e^{-N^2/A^2} \; e^{-kt/N^2} \; dN$$

conduit à une dépendance en t de la forme :

$$\Delta n(t) \propto e^{-\sqrt{kt/N}}$$

De toute façon, la variation de $n(t)$ n'est pas une exponentielle ; et il est donc difficile de définir une valeur du temps de cross-relaxation, d'autant plus que la distribution de ces valeurs est très étendue. La figure ci-dessous qui représente la distribution $p(N)$ de la formule (II.42) montre bien qu'environ un quart des ions excités correspond à une valeur de N supérieure à 1,4 A , c'est à dire à une valeur de W_{CR} inférieure à $\frac{k}{2A^2}$ alors qu'un autre quart a une valeur de W_{CR} supérieure à $\frac{11k}{A^2}$ (valeur de N inférieure à 0,3 A). 50% des ions excités seulement ont une valeur de W_{CR} égale, à un facteur 5 près, à la valeur "centrale" $W_o = \frac{2k}{A^2}$, obtenue pour $N = 0{,}7\ A$, c'est à dire d'après (II.41) pour $r \sim 4d$.



Distribution des centres relaxants autour d'un ion excité (N = nombre de sites plus proches que le premier site efficace)

Nous calculerons cependant cette valeur "centrale" pour la comparer aux résultats expérimentaux que nous avons présentés sous la forme d'une seule constante de temps T_{CR} . On obtient la valeur de

$$W_o = 2\pi T_2 \left| \frac{\langle a | B | b \rangle}{\hbar} \right|^2$$

en utilisant la valeur de l'élément de matrice de B pour $r = 4d$ (cf. II.39), soit :

(II.43) $$W_o = 2.\ 10^{20} \frac{T_2}{A^2}$$

La dépendance en fonction de la concentration est contenue dans les paramètres A et T_2 qui, pour l'échantillon pour lequel $f = 1\%$ sont respectivement donnés par $A = 5000$ et $T_2 = 2\ .\ 10^{-9}$ s.

La valeur $W_o = 1{,}6\ 10^4\ s^{-1}$ correspond à une valeur T_{CR} centrale :

$$T_{CR} \simeq 60\ \mu s$$

Il faut se rappeler que le résultat a été calculé comme un ordre de grandeur et qu'il ne faut pas espérer un accord très bon avec l'expérience ; celle-ci, d'autre part, ne fournit pas un rapport signal sur bruit excellent ni une bonne précision. Le désaccord avec la valeur expérimentale $T_{CR} = 1{,}5$ ms est cependant assez important : il reflète moins la difficulté de dépouiller les résultats, que l'impossibilité de traiter simplement la cross-relaxation dans le cas d'une impureté trop diluée pour qu'il y ait diffusion de l'aimantation.

Par ailleurs, la dépendance en fonction de la concentration est contenue dans la formule (II.43) où l'on rappelle que

$$A = \frac{1}{fx} \propto \frac{1}{f} \frac{T_2}{T_2^*}$$

Comme on s'attend à ce que $1/T_2$ croîsse avec la concentration, on obtient une variation bien plus rapide que celle que nous avons observée.

La valeur de W_o calculée, même si l'accord n'est pas excellent, montre cependant que l'interaction dipôlaire est sans doute suffisante pour

expliquer la cross-relaxation efficace que nous observons.

CONCLUSION

Les résultats que nous avons présentés dans le paragraphe D nous ont permis de mettre en évidence un phénomène de cross-relaxation : par interaction dipôlaire magnétique, la température des ions à l'état fondamental est partiellement transmise aux ions à l'état excité. Ce phénomène est certainement très général et pour les concentrations couramment utilisées dans les expériences optiques sur les ions du groupe du Fer, il devrait se manifester dès que la condition de résonance entre les deux états est réalisée : c'est ce qui arrive en particulier lorsque les raies de résonance magnétique des deux états sont larges comme dans notre cas. Le cas de l'ion Mn^{++} dans un cristal de spinelle est particulièrement favorable pour son étude dans la mesure où le phénomène de relaxation spin-réseau avec qui la cross-relaxation entre en compétition a, à peu près, la même importance. Il a alors été facile de favoriser l'un ou l'autre en faisant varier certains paramètres (concentration, température, champ magnétique) et ainsi de confirmer notre modèle (§ D.1). La détermination tant expérimentale (§ D.2) que théorique (§ D.3) de la constante de temps de cross-relaxation s'est révélée beaucoup plus délicate ; dans ces conditions l'accord obtenu, bien qu'imparfait, peut être considéré comme très satisfaisant.

• E •

DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS

Les expériences que nous avons effectuées ont montré l'extrême importance des déformations sur le comportement de l'état $^4T_1$ de l'ion Mn^{++}. Malheureusement, les échantillons que nous avons utilisés avaient des déformations réparties de manière aléatoire et donc très mal connues. Il serait extrêmement intéressant de confirmer notre modèle dans le cas de cristaux où les déformations sont connues par l'étude de la structure du cristal. Du point de vue expériemntal, il est évidemment préférable d'utiliser un cristal cubique, pour ne pas dépolariser la lumière, ceci implique donc que les déformations puissent se déduire les unes des autres par les opérations du groupe du cube : on observe alors le résultat d'une moyenne sur les différentes orientations de ces déformations. Par contre, un cristal ne comportant qu'une orientation des déformations (qui serait donc un cristal uniaxe) permettrait une étude beaucoup plus fine quoique plus délicate expérimentalement. Sur de tels échantillons où le champ cristallin serait bien défini, on peut espérer obtenir des raies fines et donc être capable de détecter une double résonance dans l'état excité : nous verrons au chapitre IV, que c'est le moyen le plus précis d'obtenir des informations sur l'état excité. Une étude en fonction de la température devrait permettre de voir l'influence du peuplement du doublet excité $|\pm\frac{1}{2}>$ qui apporterait la confirmation la plus sûre de notre modèle. D'autre part la variation de la polarisation avec la longueur d'onde d'émission, donnera des renseignements précis sur la forme du couplage Jahn Teller.

Des expériences sur des échantillons dans lesquels les sites conservent une symétrie cubique complète tels que ZnS ou ZnSe sont évidemment très intéressantes. Elles constituent un champ d'étude différent : les résultats qu'on obtiendra dépendant alors essentiellement de l'importance relative de l'effet Jahn Teller et de l'interaction spin-orbite (voir la discussion du paragraphe C.2).

Nous avons entrepris cette étude mais, pour chacune des deux matrices ZnS et ZnSe nous n'avons pu disposer que d'un seul échantillon

de concentration en ion Mn^{++} déterminée et dont l'orientation ne pouvait être modifiée.

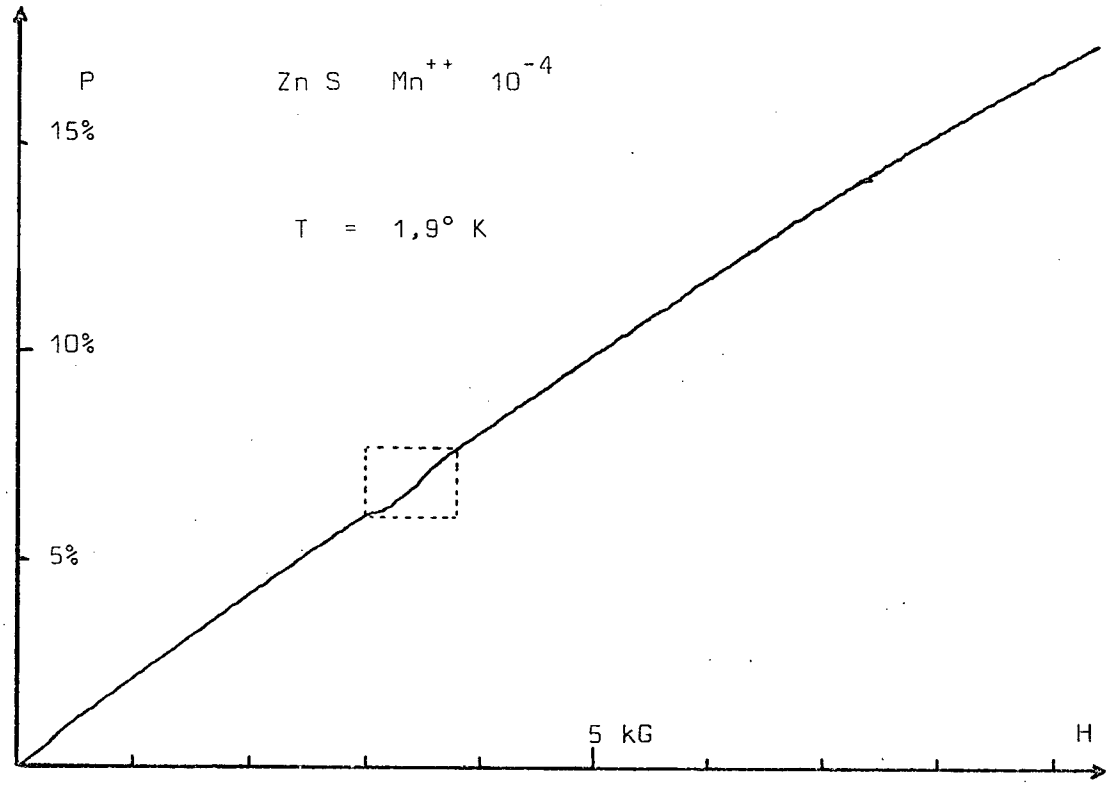
Nous donnerons ici les résultats préliminaires que nous avons obtenus car ils semblent très prometteurs, bien que, faute de données expérimentales suffisantes, nous ne puissions en donner une interprétation détaillée.

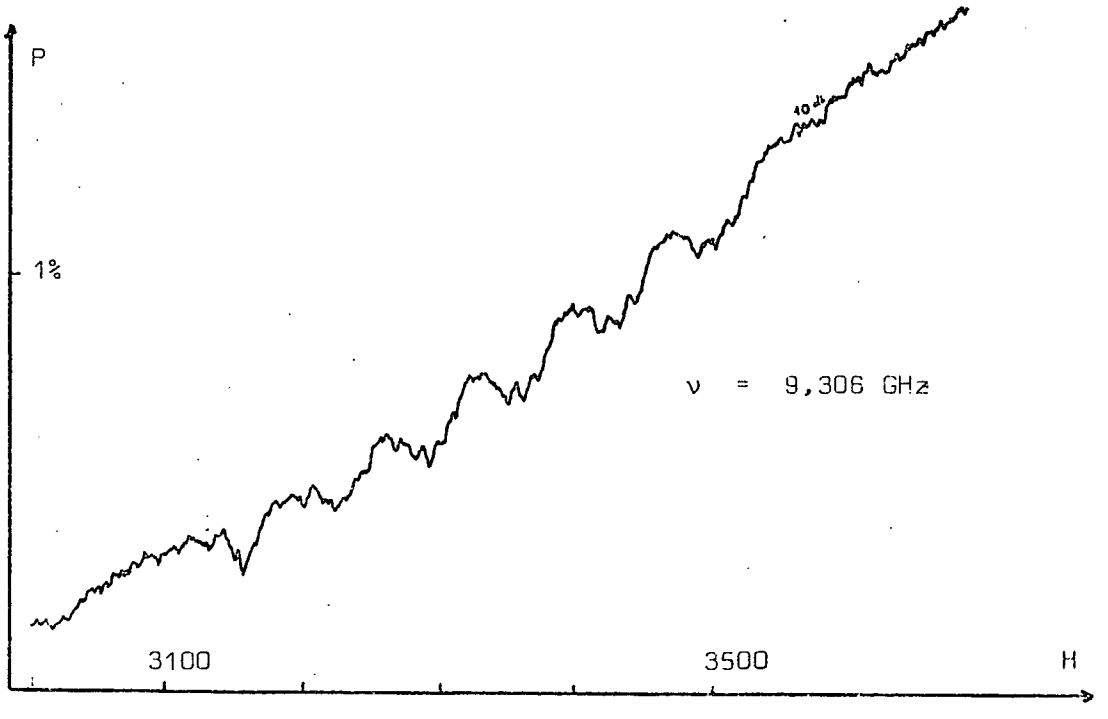
a) - Polarisation de la fluorescence de ZnS Mn^{++}

Nous disposions d'un échantillon de faible concentration (10^{-4}). A cause des fautes d'empilement présentes dans cet échantillon, le cristal présente une direction privilégiée et une forte biréfringence. Nous avons dû utiliser une plaquette perpendiculaire à cet axe et dont l'épaisseur était égale à 1 mm, pour minimiser la dépolarisation qui, sur un échantillon de forme cubique, avait complètement annulé la polarisation circulaire magnétique. Une étude détaillée des propriétés optiques de ZnS dopé avec l'ion Mn^{++} a été effectuée par Langer et Ibuki [29]. La transition $^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_1$ a été identifiée en absorption (5350 Å) et en fluorescence (5860 Å).

Nous excitons la fluorescence au moyen d'un arc à Xénon filtré par un filtre Wratten 47B ; et nous la détectons par l'intermédiaire d'un filtre W 16. La figure (47) montre la variation de la polarisation circulaire émise parallèlement à l'axe [1,1,1] , en fonction du champ magnétique. Cette polarisation est importante : 17% à 9 k gauss. La concavité de la courbe est compatible avec celle d'une fonction $\text{th}\,\frac{g_{eff}\beta H}{2kT}$ où le facteur g_{eff} a la valeur $g \simeq 3,2$.

Nous avons essayer de détecter une résonance de l'état excité, comme dans le cas de la spinelle exposé plus haut, nous n'avons en fait pu voir que l'effet de la résonance de l'état fondamental ; grâce à la finesse des raies de l'état fondamental, on distingue très nettement sur la figure (47) la structure hyperfine, et on devine même la structure fine de chacune des composantes. Même pour la puissance maximum de radiofréquence, l'effet quantitatif est cependant très faible (< 0,4%) ; compte tenu de la grande dilution du manganèse (10^{-4}) ceci s'interprète très bien sur la base de notre modèle de cross-relaxation. Il est cependant plus délicat d'interpréter l'absence de résonance détectée directement dans l'état excité ; un élargissement des raies de résonance en est sans doute responsable, mais on pouvait





POLARISATION CIRCULAIRE DE LA FLUORESCENCE DE Mn^{++} DANS Zn S

Figure 47

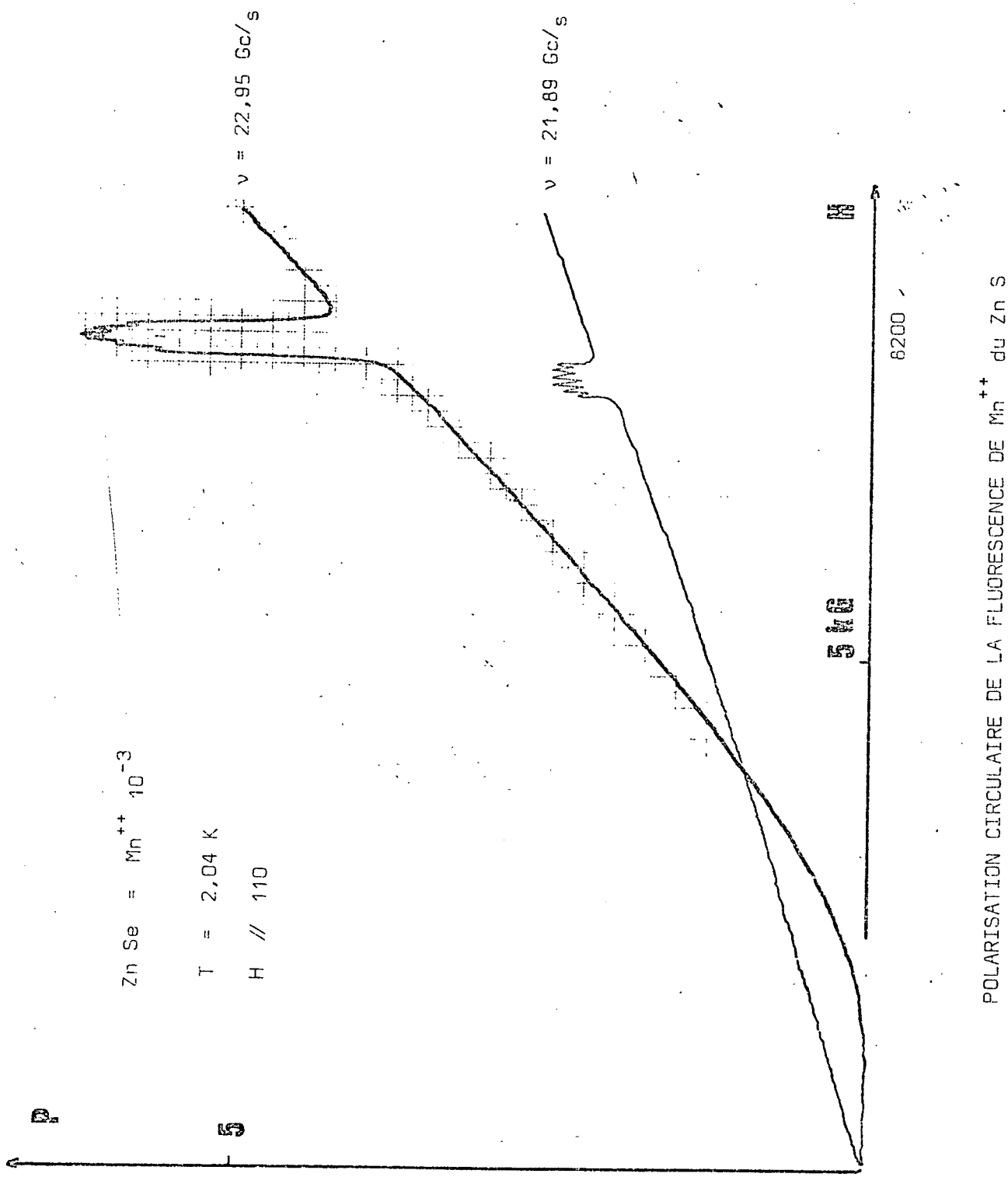

ν = 22,95 Gc/s
ν = 21,89 Gc/s
Zn Se = Mn++ 10-3
T = 2,04 K
H // 110
B.
5
5
8200
POLARISATION CIRCULAIRE DE LA FLUORESCENCE DE Mn++ du Zn S

Figure 48

raisonablement s'attendre à ce que l'effet des contraintes aléatoires internes soit bien inférieur à celui des déformations du réseau d'une spinelle non stoechimétrique.

b) - Polarisation de la fluorescence de ZnSe Mn^{++}

Nous disposions d'un échantillon sous forme d'une plaquette orientée perpendiculairement à un axe [1,1,0] du cube. La concentration est égale à 10^{-3}.

La transition $^4T_1 \leftrightarrow {}^6A_1$ se manifeste par une bande d'émission dont la longueur d'onde du sommet est égale à 5815 Å. Nous l'excitons à l'aide d'un filtre Wratten 47 et la détectons à l'aide du filtre Wratten 21.

La polarisation **P** de la fluorescence (figure 48) présente des caractéristiques exceptionnelles. Assez inférieure en grandeur (5%) à celles que l'on mesure dans ZnS et dans la spinelle, la fonction P(H) a une concavité opposée. Cette concavité, très marquée pour la plus basse température 2° K, est bien moins importante à 4,2° K : il en résulte que lorsque le champ magnétique a une valeur inférieure à 3000 gauss un abaissement de la température entraîne une diminution de la polarisation. Ceci n'est plus vrai à 9000 gauss où P(2° K) est deux fois supérieur à P(4,2° K).

Un modèle qualitatif que nous n'avons pas cherché à rendre quantitatif sans données expérimentales supplémentaires, rendrait compte assez bien des phénomènes observés : le niveau fluorescent est constitué de deux doublets de Kramers séparés en champ nul par une énergie de l'ordre de 2° K. Le plus bas a une polarisation circulaire faible ou nulle : c'est à dire que chacun des deux sous-niveaux a un diagramme de rayonnement non polarisé, ou bien l'écart Zeeman est trop faible pour créer une différence de population appréciable entre les deux sous-niveaux. Le plus haut a une polarisation importante. Lorsqie T = 4,2° K il est suffisamment peuplé pour être responsable de la polarisation observée. Lorsque T = 2° K par contre, il faut attendre que le déplacement Zeeman d'une des deux composantes la rapproche du doublet fondamental pour qu'une émission polarisée soit observée.

L'effet de la résonance hyperfréquence est non moins surprenant. Comme dans les deux cas précédents nous n'avons pu détecter que l'effet de la

résonance de l'état fondamental et non celle de l'état excité, mais ici, l'augmentation de la température de l'état fondamental lors de la résonance de celui-ci a tendance à augmenter la polarisation circulaire observée. Ceci est sans doute à rapprocher de la constatation faite au-dessus sur la dépendance de P avec la température pour un champ déterminé : la résonance de l'état fondamental a sans doute pour effet d'augmenter la population d'une composante du doublet excité.

c) - *Conclusion*

Les résultats que nous venons d'exposer semblent extrêmement prometteurs. Particulièrement, le cas de ZnSe Mn^{++} : une étude détaillée de la polarisation en fonction de la température mais surtout de l'orientation de l'échantillon doit permettre d'avoir une confirmation très précise de la structure et de la symétrie du niveau émetteur.

L'effet de la résonance du fondamental sur l'état excité est plus délicat à interpréter : il semble qu'il soit la règle dans tous les cas que nous avons envisagés mais nos résultats préliminaires ne nous permettent pas une conclusion sur le processus responsable dans le cas de ZnS et ZnSe, processus qui peuvent être radicalement différents de la cross-relaxation mise en évidence dans la spinelle.

Nous avons pu montrer dans ce chapitre tout l'intérêt que pouvait présenter la mesure de la polarisation circulaire de la fluorescence dans l'étude de la structure et des caractéristiques dynamiques d'un niveau excité fluorescent. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la nature des déformations qui perturbent ce niveau (paragraphe C) et l'interaction qui relie un ion Mn^{++} excité à ses voisins restés dans l'état fondamental. Pourtant, l'impossibilité de détecter une résonance dans l'état excité rend ce cas peu favorable à priori. Au cours de l'étude de la cross-relaxation, nous avons été amenés à insister sur le fait que la détection optique, que nous avions proposée au chapitre I, nécessite qu'une proportion importante des ions excités soient affectés en même temps par la résonance. Dans le cas, malheureusement assez fréquent pour les impuretés dans les solides, où les raies de résonance sont larges, la concentration en ions excités est trop faible

pour qu'il y ait réellement diffusion de l'aimantation sur la largeur de la raie : la résonance "creuse" donc un trou dans la raie, trou dont l'aire est faible devant l'aire de la raie entière et qui est donc difficilement détectable. Au contraire, le chapitre IV nous montrera un exemple de résonance représentée par des raies fines aisément détectées.

Chapitre III

▪ *ETUDE DE L'EFFET JAHN TELLER* ▪

SUR L'ETAT EXCITE DU CENTRE F^+ DANS CaO

• A •

INTRODUCTION

1. - RAPPELS SUR L'EFFET JAHN TELLER

Nous avons déjà dû, au cours du chapitre II (paragraphe C) faire intervenir le couplage avec les vibrations du réseau pour essayer d'expliquer le comportement de l'état excité de l'ion Mn^{++}. Nous ne diposions pas alors, malheureusement, de renseignements quantitatifs suffisants pour effectuer une étude détaillée des conséquences de ce couplage. Dans le cas du centre F^{+} dans CaO que nous allons étudier dans ce chapitre, nous allons voir, par contre, que l'ensemble des résultats expérimentaux s'interprète très bien quantitativement en tenant compte d'une assez forte interaction "Jahn Teller". C'est pour cette raison que nous présentons ici les principales notions qui nous seront utiles par la suite. Il ne s'agira ici que d'un rappel rapide des définitions, nous renvoyons le lecteur, pour une compréhension plus complète,aux deux excellents articles de revue que l'on peut trouver sur ce sujet, faits par Ham [77] et Sturge [65].

a) - *Forme générale de l'Hamiltonien Jahn Teller*

Les théories qui utilisent le concept de "champ cristallin" supposent que les positions des ions qui entourent l'impureté ou le défaut étudié sont déterminées. L'hamiltonien du problème ne contient comme variables que les coordonnées q_i et les quantités de mouvement p_i des électrons localisés sur l'impureté. L'interaction avec les vibrations du réseau est due au fait que le champ cristallin dépend fortement des positions $\vec{R}_i$ des ions du voisinage de l'impureté. Dans certaines conditions [65] on peut considérer les variables $\vec{R}_i$ comme des paramètres qui varient lentement

vis à vis des mouvements électroniques et diagonaliser séparément les différents Hamiltoniens électroniques $\mathcal{H}(\vec{R}_1..\vec{R}_n)$ relatifs aux différentes positions $\vec{R}_i$ des ions. L'ensemble des valeurs propres les plus basses $E(\vec{R}_1 .. \vec{R}_n)$ constituent un potentiel appelé potentiel adiabatique. Ce potentiel s'ajoute au potentiel d'interaction entre les ions (responsable des vibrations du réseau parfait) pour déterminer le mouvement des ions au voisinage de l'impureté. En fait, cette approximation adiatique n'est valable que lorsque les différences entre les énergies $E(\vec{R}_1..\vec{R}_n)$ sont grandes par rapport aux énergies des vibrations.

Plus généralement, on est donc conduit à introduire un Hamiltonien Jahn Teller où l'on introduit simultanément les variables électroniques q_i p_i et les variables nucléaires Q_i P_i représentant les coordonnées de la position $\vec{R}_i$ et de l'impulsion des différents ions. On écrit donc :

$$\mathcal{H}_{JT} = \mathcal{H}(q_i , p_i , Q_i , P_i)$$

Si le couplage aux vibrations du réseau était nul, cet Hamiltonien s'écrirait simplement :

$$\mathcal{H}_{el}(q_i\ p_i) + \mathcal{H}_{vib}(Q_i\ P_i)$$

Le premier terme représente l'Hamiltonien électronique. Le second, représentant les vibrations du réseau, peut (en négligeant les termes anharmoniques) se mettre sous la forme :

(III.1) $$\mathcal{H}_{vib}(Q_i\ P_i) = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m} + \frac{m_i \omega_i^2}{2} Q_i^2 \right)$$

où m_i représente la masse d'un ion et ω_i la fréquence propre de vibration. L'introduction du couplage avec les vibrations se traduit par l'apparition d'un nouveau terme qu'on écrit en première approximation (en négligeant les termes quadratiques en Q)

(III.2) $$\mathcal{H}_{el.vib} = \sum_i \mathcal{V}_i Q_i$$

où $\mathcal{V}_i$ représente un opérateur purement électronique.

L'Hamiltonien "Jahn Teller" apparaît comme la somme des trois termes

$$\mathcal{H}_{JT} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{vib} + \mathcal{H}_{el.vib}$$

b) - Fonctions vibroniques

Nous verrons qu'il est souvent commode pour diagonaliser cet Hamiltonien d'utiliser les fonctions propres de l'Hamiltonien sans couplage, fonctions propres qui s'écrivent simplement comme des produits de la partie électronique par la partie nucléaire :

$$|\Psi\rangle\rangle = |\chi_{vib}\rangle\,|\varphi_{el}\rangle$$

La notation $|\ \rangle\rangle$ est destinée à matérialiser l'existence dans la fonction Ψ de deux sortes de variables différentes (*). On appelle ces états et plus généralement leurs combinaisons linéaires

$$\sum_{ij} a_{ij}\,|\chi^j_{vib}\rangle\,|\varphi^i_{el}\rangle$$

des états vibroniques (vibr-ationnels, électr-oniques).

Les différences d'énergie entre les valeurs propres de $\mathcal{H}_{el}$ sont généralement grandes (de l'ordre de plusieurs milliers de cm^{-1}) par rapport à celles de $\mathcal{H}_{vib}$ (les fréquences ω correspondent à des énergies de "phonons" de deux ou trois cents cm^{-1}). L'Hamiltonien d'interaction couplera donc plus facilement des états vibrationnels d'excitation différente que des niveaux électroniques distincts. On se limitera donc généralement au cas où les différentes fonctions $|\varphi^i_{el}\rangle$ appartiennent au même niveau électronique, dont la symétrie est bien déterminée : nous n'envisageons d'ailleurs que le cas où ce niveau est un triplet T_1 en symétrie cubique.

(*) *Pour éviter des confusions, nous essaierons, dans la mesure du possible, de faire figurer en premier la fonction d'onde vibrationnelle puis la fonction d'onde électronique, pour représenter les "kets" vibroniques, bien que cet ordre n'ait pas de signification mathématique.*

c) - Modes normaux

Pour utiliser au mieux les propriétés de symétrie du problème, il est commode de représenter les vibrations des ions voisins par des combinaisons linéaires des coordonnées qui sous-tendent des représentations irréductibles du groupe ponctuel du site considéré. Ainsi les 3x6 coordonnées des 6 ions formant un entourage octaédrique sont combinées pour former les représentations irréductibles (*) :

$$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

Nous avons représenté sur la figure (49) les déplacements des ions correspondant aux modes qui interviennent effectivement : A_{1g} , E_g , T_{2g} . Ces modes ne sont pas les seuls couplés, ceux qui correspondent aux 12 seconds voisins interviennent théoriquement aussi, nous les differencierons par l'indice i.

L'Hamiltonien Jahn Teller s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{JT} = \mathcal{H}_{el} + \sum_{i,\Gamma,\gamma} \frac{1}{2\,\mu^i_\Gamma} \left[(P^i_{\Gamma\gamma})^2 + (\mu^i_\Gamma\, \omega^i_\Gamma\, Q^i_{\Gamma\gamma})^2 \right] + \sum_{i,\Gamma,\gamma} \mathcal{V}^i_{\Gamma\gamma}\, Q^i_{\Gamma\gamma} \qquad \text{(III.3)}$$

Dans cette expression Γ désigne chacune des représentations irréductibles ; la composante γ du mode i de symétrie Γ est représentée par la coordonnée $Q^i_{\Gamma\gamma}$ et la quantité de mouvement $P^i_{\Gamma\gamma}$; la fréquence, la masse effective sont représentées par les quantités ω^i_Γ , μ^i_Γ . L'opérateur électronique $\mathcal{V}^i_{\Gamma\gamma}$ doit avoir la même symétrie $\Gamma\gamma$ que la coordonnée $Q^i_{\Gamma\gamma}$,

---

(*) *Beaucoup d'auteurs ne mentionnent pas, souvent sans le justifier, le mode qui se transforme comme T_{1g} car il représente la rotation d'ensemble du complexe.*

Par ailleurs, dans tous les cas où ce n'est pas indispensable, nous négligerons d'indiquer le caractère pair (g) ou impair (u) des représentations de Oh que nous utiliserons.

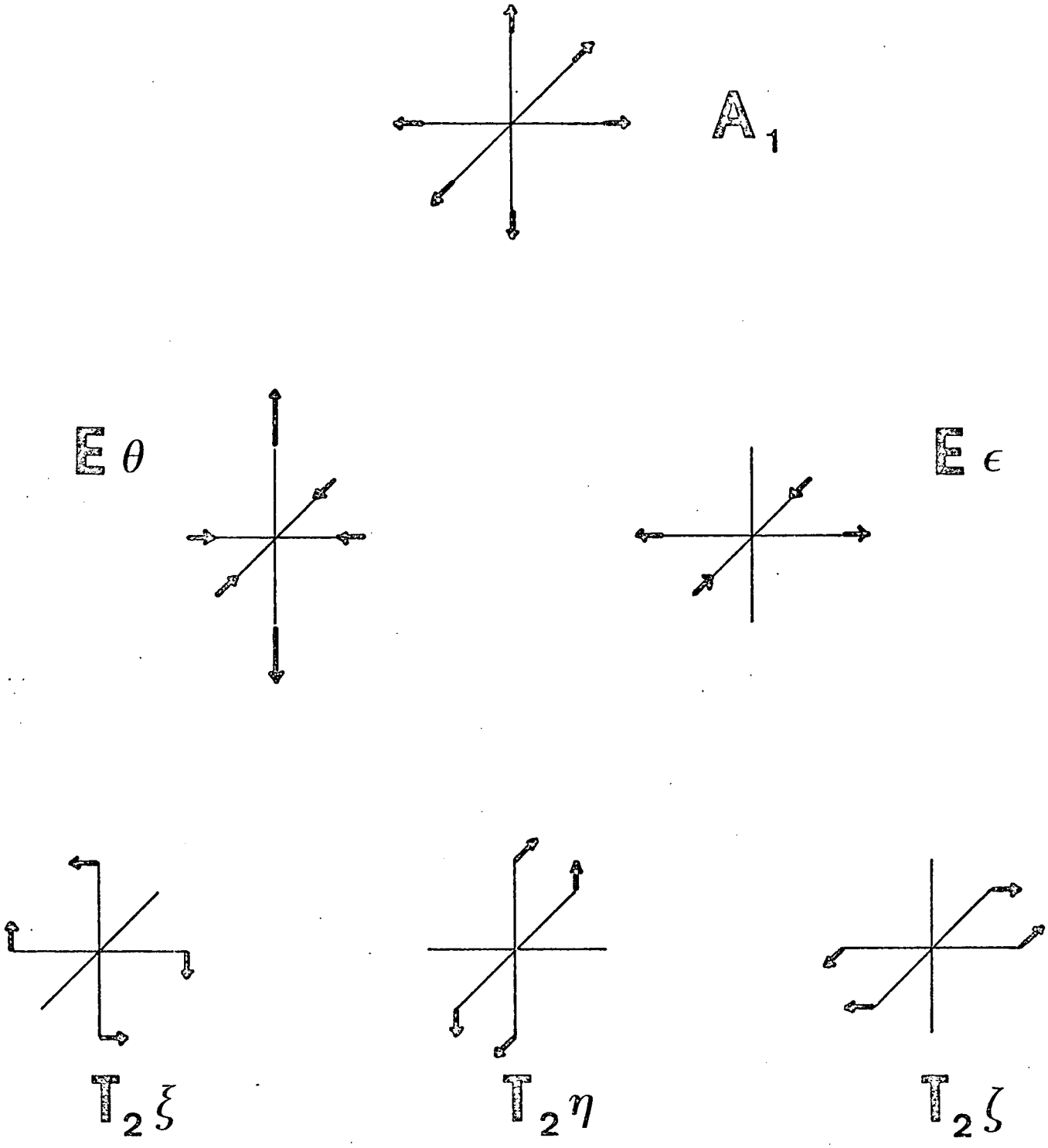


Fig. 49 - Modes pairs de déformation de l'octaèdre.

de sorte que l'Hamiltonien Jahn Teller soit invariant vis à vis du groupe de rotation du cube.

L'état excité du centre F^+ que nous allons étudier est un triplet électronique. Comme nous l'avons dit, nous négligerons l'interaction avec d'autres niveaux excités, tous les opérateurs électroniques $\mathcal{V}^i_{\Gamma\gamma}$ sont donc définis à l'intérieur du sous-espace à trois dimensions défini par les trois composantes de T_{1u} : x,y,z . A l'intérieur de cet espace les opérateurs réels de symétrie Γ ne peuvent avoir d'éléments de matrice non nuls [28] que si Γ appartient au produit symétrique $(T_{1u} \times T_{1u})_S = A_{1g} + E_g + T_{2g}$. Donc ne seront couplés que les modes qui possèdent ces symétries. Les opérateurs $\mathcal{V}^i_{\Gamma\gamma}$ peuvent alors être représentés grâce au théorème de Wigner Eckart par des matrices $O_{\Gamma\gamma}$ définies à partir des coefficients de Clebsch Gordan du groupe du cube, multipliées par un coefficient numérique V^i_Γ appelé constante de couplage :

$$\mathcal{V}^i_{\Gamma\gamma} = V^i_\Gamma \; O_{\Gamma\gamma}$$

Les matrices $O_{\Gamma\gamma}$ sont définies à un facteur numérique près, nous utiliserons généralement la convention la plus courante [69] et définirons les 6 matrices :

$$O_{A_1} = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} = \mathcal{J}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O_{E\theta} = \begin{Vmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{Vmatrix} = \mathcal{E}_\theta \\ O_{E\varepsilon} = \begin{Vmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & +\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} = \mathcal{E}_\varepsilon \end{array} \right. \qquad \text{(III.4)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O_{T_2\xi} = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{Vmatrix} = \mathcal{T}_{2\xi} \\ O_{T_2\eta} = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{Vmatrix} = \mathcal{T}_{2\eta} \\ O_{T_2\zeta} = \begin{Vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix} = \mathcal{T}_{2\zeta} \end{array} \right.$$

Nous utiliserons par la suite la notation $\mathcal{J}$, $\mathcal{E}_\theta$, $\mathcal{T}_{2\xi}$ ... qui est celle de Ham [69] .

Même avec cette réduction du nombre de modes couplés, le problème est bien trop général pour être facilement résolu, et on doit encore faire d'autres simplifications. Bien qu'il existe un bon nombre d'indications (voir la référence [78] et la suite du chapitre) montrant que de nombreux modes sont effectivement couplés, nous supposerons généralement qu'un seul mode de chaque symétrie est effectivement couplé (cela revient à supprimer l'indice i dans l'équation (3)). On réduit donc considérablement le nombre de paramètres : nous n'aurons à faire intervenir que trois ensembles de coefficients V_Γ , μ_Γ , ω_Γ qui peuvent être considérés comme des moyennes sur les valeurs des différents modes de symétrie (★).

d) - Définition des facteurs de Huang et Rys

Les énergies Jahn Teller, correspondant au minimum de l'énergie potentiel dans l'approximation adiabatique [81], se déduisent simplement des paramètres V_Γ , μ_Γ ,ω_Γ par les formules :

$$E_{JT,E} = \frac{V_E^{\,2}}{2\mu_E\,\omega_E^{\,2}} \qquad E_{JT,T_2} = \frac{2}{3}\,\frac{V_{T_2}^{\,2}}{\mu_{T_2}\,\omega_{T_2}^{\,2}}$$

(III.5)

et

$$E_{JT,A_1} = \frac{V_{A_1}^{\,2}}{2\mu_{A_1}\,\omega^2_{A_1}}$$

Dans le cas où le couplage aux modes T_2 est faible, la somme $E_{JT} = E_{JT,E} + E_{JT,A_1}$ représente la distance entre la raie à zéro phonon et le centre de gravité de la bande d'absorption (voir figure 50), lors d'une transition d'absorption $A_1 \rightarrow T_1$.
On génaralise la notion de facteur de Huang et Rhys S [63] défini lorsque l'on tient compte du seul couplage aux modes de symétries A_1 , en introduisant

---

(★) *Cette simplification a récemment été justifiée théoriquement par les travaux de Fletcher* [79] *et O'Brien* [80].

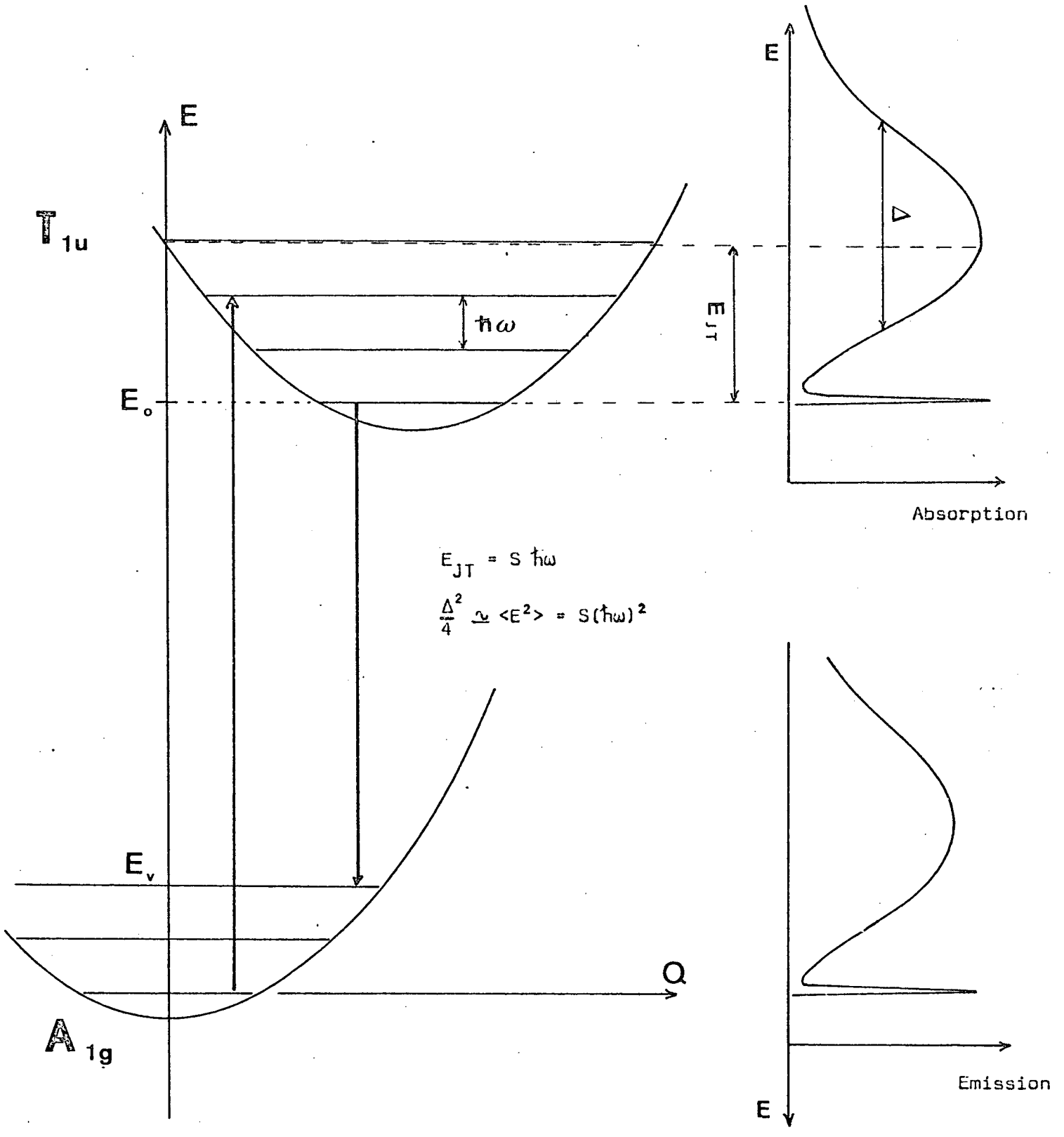


Fig. 50 - Représentation schématique de la transition optique $A_{1g} \rightarrow T_{1u}$ - Facteur S de Huang et Rhys

de manière non ambigüe :

$$S_E = \frac{E_{JT,E}}{\hbar\omega_E} \qquad S_{T_2} = \frac{E_{JT,T_2}}{\hbar\omega_{T_2}} \qquad S_{A_1} = \frac{E_{JT,A_1}}{\hbar\omega_{A_1}}$$

Le facteur numérique S_Γ représente le nombre moyen de phonons de type Γ qui interviennent lors de la transition optique.

La théorie des moments développée par Henry Schnatterly Slichter [7] montre que le second moment de la bande d'absorption de la transition $A_1 \rightarrow T_1$ (représenté grossièrement par la largeur à mi hauteur de cette bande) est lui aussi lié directement à ces paramètres :

(III.7) $$\langle E^2 \rangle = S_{A_1} (\hbar\omega_{A_1})^2 + S_E (\hbar\omega_E)^2 + \frac{3}{2} S_{T_2} (\hbar\omega_{T_2})^2$$

quand on ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite.

De même l'intensité A_o de la raie à zéro phonon relativement à l'intensité A_B du reste de la bande s'exprime simplement à l'aide des facteurs S

$$\frac{A_o}{A_B} = \exp(- S_{A_1} - S_E)$$

dans le cas du couplage aux seuls modes A_1 et E .

e) - *Facteurs de réduction*

Considérons toujours le cas d'un triplet orbital, couplé avec des vibrations de symétrie quelconque. Il se trouve que, dans tous les cas où on a pu le calculer, l'introduction du couplage ne change pas la symétrie du niveau fondamental : le niveau vibronique fondamental est un triplet, de même symétrie que le niveau électronique. En effet, dans le cas d'un couplage nul, la partie vibrationnelle, qui correspond à l'état fondamental de chacun des oscillateurs, a la symétrie A_1 (★) ; le niveau vibronique le plus bas a

---

(★) *(Au demi quantum de vibration près les atomes sont immobiles et la symétrie A_1 du cube est préservée).*

donc la symétrie $T_1 \times A_1 = T_1$: l'introduction du couplage répousse ce niveau par rapport aux autres niveaux excités (tout en les mélangeant avec eux), et il n'est pas invraisemblable (mais n'est pas démontré) que ce soit le même niveau qui reste le plus bas de manière continue.

Le triplet vibronique s'écrit donc, en toute généralité, en fonction des trois composantes du triplet orbital, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$:

$$|T_1x\rangle\rangle = |\alpha_x\rangle\,|x\rangle + |\alpha_y\rangle\,|y\rangle + |\alpha_z\rangle\,|z\rangle$$

$$|T_1y\rangle\rangle = |\beta_x\rangle\,|x\rangle + |\beta_y\rangle\,|y\rangle + |\beta_z\rangle\,|z\rangle$$

$$|T_1z\rangle\rangle = |\gamma_x\rangle\,|x\rangle + |\gamma_y\rangle\,|y\rangle + |\gamma_z\rangle\,|z\rangle$$

Dans ces expressions les 9 fonctions vibrationnelles $|\alpha_x\rangle$ ... $|\gamma_z\rangle$ ne sont pas indépendantes car elles doivent se transformer les unes dans les autres de sorte que les trois fonctions vibroniques $|T_1x\rangle\rangle$ $|T_1y\rangle\rangle$ $|T_1z\rangle\rangle$ constituent une représentation T_1. En fait, chacune de ces 9 fonctions n'est autre que le produit scalaire d'une fonction vibronique par une fonction électrique ; ainsi :

$$|\alpha_y\rangle = \langle y|\,T_1x\rangle\rangle$$

Elles se transforment donc comme ce produit. L'ensemble des $|\alpha_x\rangle$ .. sous tend donc la représentation réductible T_1xT_1. Or $T_1xT_1 = A_1 + E + T_1 + T_2$. En exprimant chacun des $|\alpha_x\rangle$ .. en fonction des composantes irréductibles de ce produit, on obtient :

$$|T_1x\rangle\rangle = \{|A_1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}\,|E\varepsilon\rangle - \frac{1}{2}\,|E\theta\rangle\}\,|x\rangle$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\,\{-\,|T_1z\rangle + |T_2z\rangle\}\,|y\rangle$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\,\{|T_1y\rangle + |T_2y\rangle\}\,|z\rangle$$

.../...

$$|T_1 y>> = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |T_1 z> + |T_2 z> \} |x>$$

$$+ \{ |A_1> - \sqrt{\frac{3}{2}} |E\varepsilon> - \frac{1}{2} |E\theta> \} |y> \qquad \text{(III.8)}$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ - |T_1 x> + |T_2 x> \} |z>$$

$$|T_1 z>> = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ - |T_1 y> + |T_2 y> \} |x>$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |T_1 x> + |T_2 x> \} |y>$$

$$+ \{ |A_1> + |E\theta> \} |z>$$

Les fonctions vibrationnelles $|A_1>$, $|E\theta>$ .. $|T_1 x>$ .. $|T_2 x>$ ... ne sont pas normées mais les fonctions $|T_1 x>>$ et $|T_1 x>$ le sont. On doit donc avoir :

$$A_1^2 + E^2 + T_1^2 + T_2^2 = 1 \cdot$$

en définissant les normes :

$$A_1^2 = <A_1 | A_1>$$

$$E^2 = <E\theta | E\theta> = <E\varepsilon | E\varepsilon>$$

$$T_1^2 = <T_1 x | T_1 x> \quad ...$$

$$T_2^2 = <T_2 x | T_2 x > ...$$

Les fonctions vibrationnelles n'ont pas la même symétrie que les modes auxquels elles sont liées : nous avons vu par exemple que l'état fondamental a toujours la symétrie A_1 ; par contre, la fonction vibrationnelle correspondant à l'excitation d'un <u>seul</u> phonon, a, elle, la symétrie du mode.

Nous pouvons calculer les éléments de matrice d'un opérateur électronique à l'intérieur du triplet vibronique : nous voyons que, les états n'étant plus purs du point de vue électronique, différentes contributions vont s'ajouter ou se retrancher.

Ainsi un opérateur électronique de symétrie E_θ a, à un facteur numérique près, les éléments de matrice de la matrice $\mathcal{E}_\theta$ écrite plus haut (formule III.4) ; on calcule :

$$\langle\langle z|\, E\theta\, |z\rangle\rangle = (A_1^2 + E^2)\, \langle z|\, E_\theta\, |z\rangle - \left(\frac{T_1^2 + T_2^2}{2}\right) \langle x|\, E_\theta |x\rangle - \left(\frac{T_1^2 + T_2^2}{2}\right) \langle y|\, E_\theta |y\rangle$$

$$= \left[\, A_1^2 + E^2 - \frac{T_1^2}{2} - \frac{T_2^2}{2} \right] \langle z|\, E_\theta\, |z\rangle$$

$$= \left[\, 1 - \frac{3}{2}\, (T_1^2 + T_2^2)\right] \langle z|\, E_\theta\, |z\rangle$$

L'élément de matrice de l'opérateur électronique est donc multiplié par le facteur :

(III.9.a) $$K(E) = 1 - \frac{3}{2}\, (T_1^2 + T_2^2)$$

qui ne dépend que de la symétrie de l'opérateur.
On trouve facilement, de même, que des opérateurs électroniques de symétrie T_1 (*) ou T_2 ont leurs éléments de matrice réduits d'un facteur :

(III.9.b) $$K(T_1) = 1 - \frac{3}{2}\, E^2 - \frac{1}{2}\, T_1^2 - \frac{3}{2}\, T_2^2$$

(III.9.c) $$K(T_2) = 1 - \frac{3}{2}\, E^2 - \frac{3}{2}\, T_1^2 - \frac{1}{2}\, T_2^2$$

Le rôle fondamental que jouent ces facteurs de réduction a été mis en évidence

---

(*) *Les éléments de matrice non nuls d'un opérateur de symétrie T_1 sont de la forme*

$$\langle x|T_{1y}|z\rangle = - \langle x|T_{1z}|y\rangle = i$$

par Ham [69]. On voit qu'ils sont liés de manière très précise à la forme de la fonction vibronique. Leur connaissance est donc précieuse pour tester un modèle. Prenons d'abors l'exemple d'un couplage aux seuls modes de vibration de symétrie E : les fonctions vibrationnelles correspondantes ont alors toutes la symétrie A_1 , A_2 ou E . Les coefficients T_1^2 et T_2^2 étant nuls, il s'en suit que $K(E) = 1$. Une interaction représentée par un opérateur ayant la symétrie E n'est pas réduite par effer Jahn Teller. Par contre, on démontre que des opérateurs se transformant comme T_1 ou T_2 ont des éléments de matrice qui tendent vers zéro quand la force du couplage augmente.

Considérons maintenant le cas d'un couplage avec des modes de symétrie T_2 : on démontre alors que c'est au contraire les opérateurs de symétrie E ou T_1 qui sont fortement réduits, tandis que $K(T_2)$ reste supérieur à 2/3 .

Nous exposerons par la suite dans le cas particulier du centre F^+ dans CaO comment nous avons calculé et mesuré certains de ces facteurs. Nous démontrerons alors de manière générale pourquoi la polarisation linéaire de la fluorescence est liée à ces facteurs de réduction. Il est déjà possible de comprendre ce phénomène en examinant la forme de la fonction vibronique. La polarisation linéaire reflète le caractère électronique des états émetteurs : ainsi un état $|T_1x\rangle$ émet en direction du fondamental $|A_1\rangle$ une lumière totalement polarisée parallèle à la direction x. Par contre, l'état vibronique $|T_1x\rangle\rangle$ émet une intensité $I_x \propto A_1^2 + E^2$ de lumière polarisée parallèlement à x et $I_y \propto \frac{T_1^2 + T_2^2}{2}$ polarisée parallèlement à y (ou à z). La différence $I_x - I_y$ est donc proportionnelle à $K(E)$ défini dans (9.a).

2. - LE PROBLEME DU CENTRE F^+ DANS CaO

Dans l'oxyde de calcium (dont la structure est celle de NaCl) irradié aux neutrons, il se forme des lacunes d'ion O^{--} , ces lacunes peuvent piéger un électron : ce centre qui correspond encore à une charge positive est appelé centre F^+. Ses propriétés optiques sont dues à l'existence d'une transition entre un état fondamental de symétrie $^2A_{1g}$ et un état excité $^2T_{1u}$. La transition est donc permise, elle donne lieu à une bande d'absorption

centrée à 3400 Å, et à une bande d'émission centrée à 3700 Å.

L'existence d'une structure vibronique à la fois en absorption et en émission a soulevé beaucoup d'intérêt. On peut se demander pourquoi, parmi le grand nombre de cristaux dans lesquels on a étudié des centres F (à un électron), c'est le seul exemple d'une telle structure. Du point de vue expérimental, l'existence de la raie à zéro phonon[82,83,84] semblait très prometteuse car elle devait permettre une étude détaillée de l'état excité "relaxé" (*).

Ainsi l'absence de structure spin-orbite[83] dans la raie à zéro phonon, comparée à une valeur de la constante d'interaction spin-orbite $\lambda = 40\ cm^{-1}$, mesurée elle sur la bande large par des techniques de rotation Faraday [85] prouvait que le facteur de réduction de Ham $K(T_1)$ est inférieur à 0.05. La valeur de $K(T_1) = 0.02$ a plus récemment, été mesurée par des techniques de dichroïsme circulaire magnétique appliquées à la fois à la bande large et à la raie à zéro phonon [86]. Ces mesures, utilisant la théorie des moments [7] montrent clairement que la contribution des modes non cubiques à la largeur de la bande est beaucoup plus forte que celles des modes cubiques. Un résultat équivalent est obtenu par l'étude détaillée de la variation avec la température, de la forme de la bande d'absorption [78]. L'ensemble de ces résultats prouvait donc que le centre F^+ dans CaO est soumis à un fort effet Jahn Teller.

Une question fut cependant soulevée par Hughes et Runciman [87] quand ils mesurèrent l'effet d'une contrainte uniaxiale sur la raie à zéro phonon : cet effet est important (donc peu réduit par effet Jahn Teller) quelle que soit la direction de la contrainte, c'est à dire quelle que soit la symétrie (E ou T_2) de l'opérateur électronique représentant la contrainte. Ceci était en contradiction avec les résultats théoriques établis lorsque le couplage Jahn Teller a lieu avec des modes de vibration de symétrie déterminée (voir le paragraphe précédent consacré aux facteurs de réduction).

Une première réponse à cette question fut donnée par O'Brien [81] qui établissait le résultat suivant : si le couplage Jahn Teller avec les modes de vibration E et T_2 est égal, l'effet des opérateurs se transforment comme E et T_2 n'est réduit que d'un facteur $K(E) = K(T_2) = 2/3$. Dans son calcul, elle utilisait l'approximation adiabatique qui entraîne une valeur du

---

(*) *C'est à dire du niveau vibronique fondamental* $|T_1\rangle\rangle$.

facteur de réduction $K(T_1)$ identiquement nulle. Puis Hughes [88] montrait que cette égalité de couplage expliquait raisonnablement aussi les caractéristiques du spectre optique.

Cependant, la valeur de l'énergie Jahn Teller mesurée par Merle d'Aubigné et Roussel [86] n'est pas assez grande, comparée à l'énergie $\hbar\omega$ des modes vibrationnels, pour que l'approximation adiabatique soit valable. Une solution du problème quantifiant en même temps les mouvements électroniques et vibrationnels est donc seule susceptible de fournir des renseignements précis sur la valeur de $K(T_1)$ ou sur l'intensité de la raie à zéro phonon, qui nécessitent une connaissance de la fonction vibronique exacte. Un tel calcul n'est malheureusement pas possible dans le cas général ; dans le cas de l'égalité des couplages à un mode E et à un mode T_2 par contre, des propriétés de symétrie simplifient énormément le problème. Ce calcul sera l'objet du paragraphe B.

Nous présenterons, au paragraphe C, les mesures qui nous ont permis de déterminer directement les valeurs des coefficients $K(E)$ et $K(T_2)$. Nous avons pour cela utilisé la polarisation linéaire de la fluorescence émise sous contrainte uniaxiale par le centre F^+, nous présenterons aussi le résultat de mesures en absorption (effectuées dans un autre Laboratoire (*)) qui permettent une détermination indépendante de ces mêmes paramètres. Les valeurs ainsi déterminées montreront clairement que l'état excité du centre F^+ est soumis à un type très particulier d'effet Jahn Teller dont nous présentons la théorie dans le paragraphe suivant. Cependant, nous verrons qu'une étude détaillée des caractéristiques des spectres polarisés montre qu'un grand nombre de modes interviennent effectivement dans le couplage Jahn Teller c'est seulement en moyenne qu'est réalisée l'égalité des couplages aux modes de symétrie E et aux modes de symétrie T_2.

(*) *par M. Duran de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris*

• B •

ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET JAHN TELLER DANS LE CAS D'UN TRIPLET ORBITAL COUPLE EGALEMENT A DES MODES DE VIBRATION E ET T_2.

SYMETRIE DES ETATS VIBRONIQUES

Quand un triplet orbital en symétrie cubique est couplé également à des modes de symétrie E et de symétrie T_2, l'Hamiltonien qui décrit l'effet Jahn Teller a une symétrie supérieure à la symétrie cubique. Cette symétrie "mathématique" permet de réduire considérablement le nombre des états vibrationnels couplé à un état électronique. Le calcul des éléments de matrice entre ces états se fait par l'intermédiaire du calcul de coefficients de parentage fractionnaire ; nous en donnerons l'expression générale en appendice. Indépendamment de la diagonalisation numérique de la matrice précédente, des considérations de pure symétrie nous permettrons de trouver une relation générale entre les facteurs de réduction.

1. - FORME ET SYMETRIES DE L'HAMILTONIEN JAHN TELLER

Nous avons rappelé dans l'introduction que pour traiter le couplage d'un état électronique avec son voisinage, on devait faire un grand nombre de simplifications pour réduire le nombre de degrés de liberté du problème, qui, sans cela, serait insoluble.

Nous supposons ici que nous sommes capables d'analyser le problème en faisant intervenir un seul ensemble de modes de chaque symétrie : deux modes de symétrie E, trois modes de symétrie T_2. (Les modes A_1 n'ayant que des éléments diagonaux sont en fait très simples à traiter). De plus, et c'est là le point le plus important, nous supposerons que ces 5 modes ont la même fréquence et le même coefficient de couplage.

L'Hamiltonien représentant la vibration de ces 5 oscillateurs harmoniques :

$$\mathcal{H}_{vib} = \sum_i \frac{P_i^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2} Q_i^2$$

peut s'écrire plus simplement en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation de phonons a_i^+ et a_i

$$a^+ = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\, Q - i\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega\hbar}}\, P \qquad a = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\, Q + i\sqrt{\frac{1}{2\mu\omega\hbar}}\, P$$

$$\mathcal{H}_{vib} = \sum_i \hbar\omega \, (a_i^+ a_i + \frac{1}{2})$$

La sommation sur i s'étend sur les cinq modes $E\theta$, $E\varepsilon$, $T_{2\xi}$, $T_{2\eta}$, $T_{2\zeta}$ ou sur n'importe quelle combinaison linéaire orthonormée.

L'hamiltonien d'interaction sera réécrit lui aussi en fonction de a_i^+ et a_i

$$\mathcal{H}_{el.vib} = \sum_{\Gamma=E,T_2} V_\Gamma \quad O_{\Gamma\gamma} \quad Q_{\Gamma\gamma}$$

$$= \sum_{\Gamma=E,T_2} V_\Gamma \quad O_{\Gamma\gamma} \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}} \, (a_{\Gamma\gamma}^+ + a_{\Gamma\gamma})$$

L'égalité des coefficients de couplage V_Γ dépend des conventions qui ont été adoptées pour définir les matrices $O_{\Gamma\gamma}$ (voir paragraphe A), car ces matrices sont définies à un facteur numérique près. Nous définirons l'égalité des couplages des deux types de modes de manière non ambigüe, en imposant l'égalité de deux quantités physiques : les énergies Jahn Teller $E_{JT,E}$ et E_{JT,T_2} .

En introduisant le coefficient K

$$K = V_E \sqrt{\frac{5}{4} \frac{\hbar}{\mu\omega}} = V_{T_2} \sqrt{\frac{5}{3} \frac{\hbar}{\mu\omega}}$$

on réécrit l'hamiltonien d'interaction

$$\mathcal{H}_{el.\ vib} = K \quad O_i' \quad (a_i^+ + a_i)$$

On introduit ainsi les nouveaux opérateurs O_i' ayant la symétrie des modes i proportionnels aux opérateurs $O_{\Gamma\gamma}$ précédents. Les éléments de matrice de ces cinq opérateurs sont ceux que l'on peut trouver en calculant les éléments de matrice des cinq composantes réelles d'un tenseur irréductible [70] de

deuxième ordre, à l'intérieur d'un état $J = 1$, défini dans le groupe des rotations à trois dimensions R_3. En fait, on sait bien qu'un ensemble d'opérateurs se transformant comme une représentation irréductible $\mathcal{D}_2$ est décomposé par un champ cubique [70] en deux ensembles se transformant l'un comme une représentation E, l'autre comme une représentation T_2, alors qu'un état P (se transformant comme $\mathcal{D}_1$) est inchangé. Si les coefficients K et $\hbar\omega$ qui définissent le couplage et la fréquence des modes E et T_2, sont égaux, la restriction de la symétrie physique n'apparaît pas sur la forme mathématique de l'Hamiltonien.

Au lieu de considérer une base réelle pour les états des phonons, il est plus pratique d'utiliser des combinaisons linéaires complexes choisies en sorte que les 5 opérateurs O'_i se transforment comme les cinq composantes <u>standard</u> d'un tenseur irréductible de deuxième ordre. Pour cela on introduit les opérateurs de création et d'annihilation de phonon (*)

$$a_2^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\varepsilon^+ + i\, a_\zeta^+) \qquad a^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\varepsilon - i\, a_\zeta)$$

$$a_1^+ = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_\xi^+ - i\, a_\eta^+) \qquad a^1 = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_\xi + i\, a_\eta)$$

$$a_o^+ = a_\theta^+ \qquad a^o = a_\theta$$

$$a_{-1}^+ = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_\xi^+ + i\, a_\eta^+) \qquad a^{-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_\xi - i\, a_\eta)$$

$$a_{-2}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\varepsilon^+ - i\, a_\zeta^+) \qquad a^{-2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\varepsilon + i\, a_\zeta)$$

de sorte que a_i^+ et $a^{-i}(-)^i$ se transforment comme une harmonique spérique Y_i^2. Chaque phonon ainsi défini peut être considéré comme ayant un moment orbital égal à 2, la projection de ce moment orbital étant égale à i : par analogie avec les termes spectroscopiques usuels, on peut donc appeler ces

---

(*) *On introduit des notations covariantes ou contravariantes pour tenir compte du fait que la métrique correspondant aux composantes standard est définie par :*

$$g_{ij} = \delta_{i,-j}\,(-)^i$$

modes de vibrations des modes D.

L'Hamiltonien total $\mathcal{H}_{vib} + \mathcal{H}_{el.vib}$ a donc été transformé en sorte qu'il semble avoir la symétrie de R^3, alors que, le problème physique n'est certainement pas invariant dans les opérations du groupe R^3.

En définitive, l'Hamiltonien que nous avons obtenu est absolument identique à celui que l'on calculerait dans le cas où la symétrie R_3 existerait réellement. Considérons par exemple le couplage d'un état P avec un continuum isotrope de matière entourant le défaut. A ce moment la déformation serait représentée par le tenseur à 9 composante

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

la partie paire de ce tenseur sous-tend les représentations $\mathcal{D}_o + \mathcal{D}_2$ du groupe R_3. La vibration et le couplage des cinq modes de $\mathcal{D}_2$ serait représenté par exactement le même Hamiltonien que celui que nous avons écrit.

2. - CLASSIFICATION DES FONCTIONS PROPRES DE L'HAMILTONIEN VIBRATIONNEL

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que des considérations de symétrie permettent de classer les fonctions d'onde vibrationnelles, en leur affectant des nombres quantiques caractéristiques. Nous serons obligés de faire appel aux résultats de la théorie des groupes continus [70] mais l'essentiel des conclusions que nous utiliserons est en fait lié aux propriétés de symétrie du groupe R_3, c'est à dire au moment angulaire des fonctions d'onde vibrationnelles : on trouvera les caractéristiques de ce moment angulaire à la fin de ce paragraphe 2.

Nous avons vu que l'Hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}_{el.vib}$ avait une symétrie plus grande que la symétrie cubique. Nous allons voir que la partie vibrationnelle $\mathcal{H}_{vib}$ a une symétrie encore plus élevée. En utilisant les propriétés de commutation des opérateurs de création et d'annihilation des phonons :

$$[a^j , a_i^+] = \delta_i^j$$

il est très facile de démontrer que $\mathcal{H}_{vib}$ est invariant dans les opérations représentées par les 25 opérateurs $a_i^+ a^j$, c'est à dire qu'il commute avec eux : l'effet de ces opérateurs est simplement de transferer un phonon de l'état j dans l'état i , l'énergie est donc conservée dans cette opération.

Ces 25 opérateurs peuvent être considérés comme les opérateurs infinitésimaux du groupe continu U_S , dont R_3 est un sous-groupe [70]. Les fonctions propres de $\mathcal{H}_{vib}$ peuvent être classées selon les représentations irréductibles de ce groupe. Ces représentations sont généralement caractérisées par l'ensemble des cinq "poids" les plus hauts (*). L'ensemble des états qui correspondent à l'excitation de n phonons sous-tend la représentation [n,0,0,0,0] de U_5 , représentation qui a

$$C_{n+4}^4 = \frac{(n+1)\ (n+2)\ (n+3)\ (n+4)}{24} \quad \text{dimensions}$$

(En toute rigueur nous devons désigner les représentations irréductibles par l'ensemble des cinq poids les plus hauts ; mais, dans la suite, nous omettrons souvent les 4 zéros car en fait, toutes les représentations de U_S que nous considérerons auront cette même forme).

Notre problème est très analogue à celui de l'oscillateur harmonique à trois dimensions dont l'Hamiltonien est, en plus, invariant dans les opérations du groupe U_3 ; c'est ce qui explique les dégénérescences additionnelles observées dans ce cas.

Pour classifier de manière plus complète les états, il est profitable de considérer la chaîne de réduction $U_5 \to R_5 \to R_3$. En réduisant U_5 à R_5 on se limite aux opérateurs infinitésimaux antisymétriques

$$W_{\mu\nu} = a_\mu^+ a^\nu (-)^\nu - a_{-\nu}^+ a^{-\mu} (-)^\mu$$

où $\mu = 1$ à 5 et $\nu = 1$ à 5

Parmi ces 25 opérateurs, 10 seulement sont linéairement indépendants. On peut montrer [90] que la représentation [n,0,0,0,0] de U_S est décomposée selon

---

(*) *Les "poids" sont en fait les valeurs propres des cinq opérateurs* $a_i^+ a^i$.

les représentations irréductibles de R_5 notées $[\alpha,\beta]$ d'après l'ensemble des poids les plus grands :

$$[n,0,0,0,0] \rightarrow [n,0] + [n-2,0] + [n-4,0] + \ldots + \begin{cases} \text{soit } [1,0] \\ \text{soit } [0,0] \end{cases}$$

suivant la parité de n.

Cette réduction est analogue à celle que l'on observe pour l'oscillateur harmonique à 3 dimensions ; là, la réduction $U_3 \rightarrow R_3$ décompose la représentation irréductible $[n,0,0]$ en

$$[n,0,0] \rightarrow [n] + [n-2] + \ldots + \begin{cases} [1] \\ \text{ou } [0] \end{cases}$$

Les représentations de R_3 sont désignées par un seul nombre qui correspond à la valeur propre la plus élevée de l'opérateur moment orbital L_z ; la représentation $[n]$ n'est rien d'autre que la représentation $\mathfrak{D}_n$ usuelle.

La réduction suivante consiste à se restreindre aux 3 opérateurs de R_3 (*)

$$L_{+1} = \sqrt{2}\ W_{21} - \sqrt{3}\ W_{10}$$

$$L_o = 2\ W_{22} - W_{11}$$

$$L_{-1} = \sqrt{2}\ W_{-2-1} - \sqrt{3}\ W_{-10}$$

La décomposition obtenue :

$$[\alpha,0] \rightarrow \sum_L \mathfrak{D}_L$$

(*) *On notera que cette réduction R_5 R_3 n'est pas la réduction triviale qui consisterait à prendre comme sous-groupe de R_5, un sous-espace à 3 dimensions au sens des espaces vectoriels. Le groupe R_3 défini par les opérateurs $L_{\pm 1}$ et L_o agit encore sur chacune des cinq composantes des vecteurs de R_5 quelle que soit la base choisie (sinon la représentation $\mathfrak{D}_2$ serait réductible). Aussi ne peut-on espérer obtenir une chaîne de réduction plus précise telle que $R_5 \rightarrow R_4 \rightarrow R_3$ car l'espace R_3 que l'on obtiendrait ainsi n'aurait plus aucun sens physique.*

correspond à un ensemble de valeurs du moment orbital L des fonctions vibrationnelles. Cet ensemble de valeurs de L ne peut pas être exprimé de façon très simple, mais il a des propriétés intéressantes [91] :

α) - Le moment orbital $L = 1$ n'apparaît jamais.

β) - La valeur $L = 0$ et la valeur $L = 2$ n'apparaissent qu'une seule fois et jamais ensemble ; $L = 0$ est obtenu seulement quand α est un multiple de 3 , $L = 2$ ne peut être obtenu que pour les autres valeurs de α.

Nous sommes donc maintenant capable de décrire chaque fonction vibrationnelle par l'ensemble des nombres quantiques

$$|n , \alpha , L , m\rangle \qquad \text{où}$$

- n désigne la représentation irréductible $[n,0,0,0,0]$ de U_5 c'est à dire le nombre de phonons.
- α désigne la représentation irréductible $[\alpha, 0]$ de R_5
- L désigne la représentation irréductible $\mathcal{D}_L$ de R_3
- m désigne la composante de $\mathcal{D}_L$ suivant la notation habituelle.

L est le moment orbital résultant du couplage de n moments orbitaux égaux chacun à 2. C'est un problème équivalent que l'on résout quand on calcule les différents termes d'une configuration électronique d^n , mais ici nous avons affaire à des bosons sans spin au lieu de fermions.

3. - INTRODUCTION DU COUPLAGE $\mathcal{H}_{el.vib}$

Nous sommes maintenant dans une situation telle que nous pouvons calculer l'effet de l'interaction électron-vibration en cherchant les fonctions d'onde vibroniques qui diagonalisent $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{vib} + \mathcal{H}_{el.vib}$. Comme $\mathcal{H}$ est

invariant dans R_3 , ces fonctions sous-tendent différentes représentations irréductibles de R_3 mais pour le problème physique qui nous intéresse, nous pouvons nous contenter de considérer les états de moment orbital total $J = 1$, que nous appellerons états $|P\rangle\rangle$, pour la raison que nous allons exposer :

> L'état fondamental du centre F est un état S (J = 0) et par absorption optique on ne peut atteindre qu'un état électronique P (J = 1). A assez basse température seul l'état vibronique le plus bas va être peuplé ; cet état, à partir duquel va s'effectuer la fluorescence conserve la même symétrie que l'état électronique non perturbé $|P\rangle$.

La symétrie que nous considérons maintenant est une symétrie totale incluant à la fois les coordonnées électroniques et vibrationnelles : nous avons donc à coupler deux moments orbitaux exactement comme l'on couple $\vec{L}$ et $\vec{S}$ lors de l'introduction du couplage spin-orbite en physique atomique. Le moment électronique est égal à 1 ; l'autre doit être choisi de sorte que le moment résultant soit aussi égal à 1 : c'est dire que le moment orbital vibrationnel doit être égal à 2 , 1 ou 0.

Comme $L = 1$ n'apparaît jamais, les seules fonctions vibrationnelles qui peuvent intervenir dans le problème s'écrivent :

$$|n\ ,\ \alpha\ ,\ D\ ,\ m\rangle$$

et $$|n\ ,\ \alpha\ ,\ S\ ,\ 0\rangle$$

où S et D désignent les états $L = 0$ et $L = 2$ respectivement. Pour respecter la symétrie de l'état $|P\mu\rangle\rangle$ (où $\mu = \pm 1$ ou 0 désigne la composante du moment orbital $J = 1$) les vecteurs

$$|P\mu\rangle\rangle \qquad \sum_{n,\alpha=3} f(n,\alpha)\ |n,\alpha,S,o\rangle\ \ |P,\mu\rangle$$

$$\sum_{n,\alpha'\neq 3}\ \sum_{m} f(n,\alpha')\ |n,\alpha',D,m\rangle\ |P,\mu-m\rangle\ \langle 2,1,m,\mu-m|\ 1,\rangle$$

Les valeurs du coefficient Clebsch Gordan $\langle 21\ m\nu | 1\mu \rangle$ se trouvent dans les tables telles que celle de Rotenberg et al [92].

La valeur des coefficients $f(n,\alpha)$ se calcule numériquement en diagonalisant la matrice de $\mathcal{H}$ dans la base $|P\mu\rangle\rangle$. Ce calcul implique l'évaluation d'éléments de matrice réduits de la forme :

$$\langle n,\alpha,L || \ a^{+} || \ n'\ \alpha'\ L' \rangle$$

qui sont directement reliés à des coefficients de parentage fractionnaire. Ce calcul fait appel aux résultats de la théorie des groupes continus et il n'est pas indispensable pour la suite de cet exposé, on le trouvera dans l'appendice A.5.

En définissant les fonctions vibrationnelles $|S\rangle$ et $|D\rangle$ par les relations :

$$|S\rangle = \sum_{n,\alpha} f(n,\alpha)\ |n,\alpha,S,o\rangle$$

$$\text{et} \quad |D,m\rangle = \sum_{n,\alpha'} f(n,\alpha')\ |n,\alpha',D,m\rangle$$

on peut réécrire $|P\mu\rangle\rangle$ de façon plus simple :

$$|P1\rangle\rangle = \{|S\rangle + \sqrt{\frac{1}{10}}\ |D,o\rangle\}\ |P,1\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}}\ |D,1\rangle\ |P,o\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}\ |D,2\rangle\ |P,-1\rangle$$

$$|PO\rangle\rangle = \sqrt{\frac{3}{10}}\ |D,-1\rangle |P,1\rangle + \{|S\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}}\ |D,O\rangle\}\ |P,O\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}}\ |D,+1\rangle\ |P,-1\rangle$$

A cause de la présence des coefficients numériques $f(n,\alpha)$ les fonctions $|D\rangle$ et $|S\rangle$ ne sont pas normalisées et les quantités $S^2 = \langle S|S\rangle$ et $D^2 = \langle D,m|\ D,m\rangle$ sont différentes de l'unité. Mais les fonctions $|P\mu\rangle\rangle$ sont normalisées, ce qui impose que

$$S^2 + D^2 = 1$$

4. - CALCUL DES FACTEURS DE REDUCTION

La forme simple que prennent les fonctions vibroniques nous permet de calculer très aisément les éléments de matrice de n'importe quel opérateur électronique représenté sous forme d'un tenseur irréductible $T_q^{(k)}$. Ainsi le facteur de Ham apparaît de façon analytique et ne dépend clairement que de la symétrie de l'opérateur. On trouve en fait que l'élément de matrice réduit $\langle\langle P \| T^{(k)} \| P \rangle\rangle$ défini dans le niveau vibronique est égal à l'élément de matrice réduit $\langle P \| T^{(k)} | P \rangle$ défini dans le niveau électronique multiplié par un facteur $K^{(k)}$ qui est égal à

$$K^{(o)} = 1$$

$$K^{(1)} = S^2 - \frac{D^2}{2}$$

$$K^{(2)} = S^2 + \frac{D^2}{2}$$

(Les facteurs numériques qui apparaissent dans l'expression de K auraient pu être calculés directement à partir de la relation 3.37 de Judd [70]. Ils sont en fait égaux aux coefficients $6\,j\,\{\begin{smallmatrix}1 & k & 1\\ 1 & L & 1\end{smallmatrix}\}$ multiplié par le facteur $3(-1)^k$.

En se rappelant que $S^2 + D^2 = 1$ on trouve qu'une relation extrêmement simple relie les coefficients de réduction :

$$3K^{(1)} + 2 = 5\,K^{(2)}$$

Le coefficient $K^{(1)}$ est généralement appelé $K\,(T_1)$ puisqu'un opérateur $T_q^{(1)}$ se transforme comme une représentation T_1 du groupe du cube. Par contre, un opérateur $T_q^{(2)}$ se transforme comme une représentation réductible $E + T_2$ du groupe du cube ; à cause de la symétrie du problème $K(E)$ et $K(T_2)$ sont tous deux égaux au facteur $K^{(2)}$.

5. - CONCLUSION

La forme simple de la fonction d'onde vibronique a été établie sans aucun calcul, simplement en utilisant le fait qu'un couplage égal à des modes E et T_2 , de même fréquence, introduit une symétrie élevée. Cela nous a conduit à exprimer les facteurs de réduction de Ham, à l'aide d'un seul paramètre numérique, et d'en tirer une relation entre ces facteurs K , indépendante de la force de couplage. Á la limite du couplage fort où l'on s'attend à trouver un coefficient $K(T_1)$ très faible, on trouve une valeur des coefficients $K(E) = K(T_2) = 0,4$; valeur égale à celle que prévoyait la théorie adriatique développée par M. O'Brien [81].

Le formalisme que nous avons présenté permet aussi le calcul des fonctions propres et des valeurs propres de l'Hamiltonien vibronique. En réduisant par des considérations de symétrie le nombre de fonctions d'ondes vibrationnelles susceptibles d'être couplées aux fonctions d'onde électroniques, on rend possible une diagonalisation numérique du problème : des 462 fonctions vibrationnelles qui correspondent à un nombre de phonon inférieur ou égal à 6 , on peut montrer que seulement 16 sont utiles dans le calcul. La connaissance des fonctions d'onde et des énergies correspondantes permet d'atteindre à la fois les caractéristiques du spectre d'absorption et du spectre d'émission. En effet

- l'absorption à partir du niveau fondamental $|S\rangle\,|0,0,0,0\rangle$ (*) a lieu vers chacun des niveaux vibroniques $|P^i\rangle\rangle$ qui diagonalisent $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{vib} + \mathcal{H}_{el.vib}$

$$\mathcal{H}\ |P^i\rangle\rangle = E^i\ |P^i\rangle\rangle$$

avec une intensité proportionnelle au recouvrement des parties vibrationnelles qui n'est autre que le coefficient $|f^i(0,0)|^2$

(*) *Le mode D n'étant pas couplé à un état S (seule une perturbation de symétrie S peut avoir des éléments de matrice à l'intérieur d'un singulet S), les fonctions vibroniques correspondantes sont des produits simples de la partie électronique par la partie vibrationnelle non perturbée.*

défini pour le niveau i.

- L'émission a lieu à partir du plus bas niveau excité $|P^o\rangle$ vers les niveaux fondamentaux $|S\rangle\,|n,\alpha,L,m\rangle$ qui sont situés à une énergie $n\hbar\omega$ au dessus du niveau $|S\rangle\,|0,0,0,0\rangle$. L'intensité de cette émission est proportionnelle à $|f^o(n,\alpha)|^2$. Par exemple l'intensité de la raie à zéro phonon n'est autre que $|f^o(0,0)|^2$.

Nous avons calculé les éléments de matrice de $\mathcal{H}$, d'où l'on déduit les coefficients $f^i(n,\alpha)$ et les valeurs propres E^i de l'énergie, (voir appendice A.5). Au moment où nous nous préparions à effectuer les calculs numériques, nous avons reçu, avant publication, le texte d'un article de M. O'Brien [93], qui, en utilisant le même formalisme, donnait le résultat numérique de la diagonalisation : nous renvoyons donc le lecteur à cet article pour l'essentiel des conclusions quantitatives relatives aux spectres optiques. Une excellente étude expérimentale du spectre d'absorption optique du centre F^+ dans CaO et de sa variation avec la température [78] a par ailleurs confirmé les résultats de cette théorie.

Notons cependant que lors de la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux, on doit tenir compte de manière quantitative de l'effet des modes de vibration A_1 dont la contribution s'ajoute simplement en ce sens que :

- ils réduisent l'intensité de la raie à zéro phonon par un facteur égal à $e^{-S_{A_1}}$ (voir la définition de S_{A_1} dans l'introduction)
- ils déplacent la position de la raie à zéro phonon vers les basses énergies d'une quantité $S_{A_1}\ \hbar\omega_{A_1}$
- ils contribuent au second moment de la bande d'absorption par une quantité $S_{A_1}\ (\hbar\omega_{A_1})^2$

La contribution des modes cubiques (A_1) et non cubiques $(E$ et $T_2)$ au second moment de la bande d'absorption a été mesurée par Merle d'Aubigné et Roussel [86] (voir table II.C dans cette référence) de sorte que les coefficients

S_{A_1} et $S_{NC} = S_E + S_{T_2}$ sont connus expérimentalement. Ces auteurs ont déterminé aussi la valeur de $K(T_1) = 0{,}02$ ainsi que l'intensité relative de la raie à zéro phonon qui correspond à un facteur de Huang et Rhys effectif $S^{\star} = 5{,}6$. En utilisant les résultats numériques de O'Brien [93] et les valeurs de S_{A_1} et S_{NC} il est possible de déduire les valeurs de $K(T_1) = 0{,}025$ et de $S^{\star 1} = 5{,}2$ qui se comparent très bien aux valeurs expérimentales. Ces premiers résultats confirment donc l'hypothèse d'un effet Jahn Teller avec couplage simultané aux modes E et T_2. Mais l'égalité des couplages des modes E et T_2 n'apparaît pas clairement dans ces résultats expérimentaux. Par contre, les coefficients de réduction K(E) et $K(T_2)$ sont directement sensibles, comme on l'a vu dans l'introduction aux forces relatives des couplages aux modes E et T_2 ; leur mesure constituera un test beaucoup plus crucial de notre modèle. Aussi avons-nous insisté sur le calcul théorique de ces coefficients et utiliserons-nous le paragraphe suivant C à leur double détermination expérimentale.

• C •

EFFET D'UNE CONTRAINTE UNIAXIALE SUR L'ETAT EXCITE DU CENTRE F^+ DANS CaO

Nous avons mesuré la polarisation linéaire sous contrainte à la fois de la bande d'émission et de la bande d'absorption correspondant à la transition $^2A_{1u} \rightarrow {}^2T_{1g}$ du centre F^+ dans CaO.

Analysé par la méthode des moments [7] le dichroïsme linéaire dans la bande d'absorption permet la détermination directe des coefficients de couplage du mouvement électronique aux déformations statiques. En comparant ces valeurs aux coefficients obtenus dans l'étude de la raie à zéro phonon, on obtiendra les facteurs de réduction K(E) et $K(T_2)$. Les valeurs trouvées très proches de la valeur théorique 0,4 calculée au paragraphe B, montreront que l'énergie Jahn Teller de chacun des deux types de modes E et T_2 est à peu près égale. En utilisant cette égalité et les résultats de l'étude du dichroïsme circulaire magnétique [86] nous tenterons de donner la valeur des paramètres de couplage Jahn Teller.

L'analyse de la polarisation de la bande d'émission utilise aussi la méthode des moments de Henry Schatterly et Slichter [7], mais généralisée au cas où la transition a lieu à partir d'un triplet orbital. Nous montrerons que la polarisation est directement reliée aux facteurs de réduction de Ham, et que sa mesure donne donc un moyen de les déterminer directement. En fait, la situation est compliquée par les contraintes internes et l'interprétation des résultats nécessite quelques précautions. Cependant, les valeurs K(E) et $K(T_2)$ que nous déduirons de ces mesures de polarisation, seront en excellent accord avec les valeurs déterminées précédemment par les mesures d'absorption. Cette méthode de mesure à partir de la bande d'émission est très prometteuse car elle ne nécessite pas l'existence d'une raie à zéro phonon et peut donc être utilisée dans le cas d'une émission caractérisée par une bande large sans structure comme c'est le cas par exemple pour les centres F^+ dans MgO et SrO.

Nous avons aussi étudié au paragraphe 4 de manière plus détaillée la polarisation des différentes composantes de structure vibronique des bandes. Comme l'ont montré divers auteurs [94,95] ceci permet la détermination de la symétrie des modes de vibration qui produisent cette structure. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'analyse du pic étroit situé à 300 cm^{-1} de la raie à zéro phonon. Nous verrons que ce pic est en fait dû à l'effet combiné d'un mode E et d'un mode T_2 à peu près également couplés au centre F^+.

1. - PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET MONTAGE OPTIQUE

Les caractéristiques du cryostat et du système d'application des contraintes ont été exposées au chapitre I.

a) - Echantillon

Nous avons utilisé des monocristaux de CaO provenant de Spicer Ltd. Nous les avons clivés ou sciés puis polis avant l'irradiation. Nous avons constaté que la taille du cristal induisait des contraintes situées à la surface dans le voisinage des angles, contraintes qu'on peut faire disparaître en polissant soigneusement de façon à enlever quelques dizièmes de millimètres du cristal. Comme on peut le voir en observant l'échantillon entre polariseurs croisés, ces contraintes sont dirigées préférentiellement suivant des directions [110] ce qui correspond aux plans de glissement et non aux plans de clivage [100]. On aurait pu s'attendre à ce que des échantillons de forme cubique dont les faces sont orientées [001], [110], [$1\bar{1}0$], soient de meilleure qualité ; ils semblent en effet presque parfaits sans contrainte extérieure ; mais l'application d'une pression uniaxiale parallèle à la direction [110] (quelques kg/mm^2) se traduit par des déformations extrêmement inhomogènes. Nous avons essayé de tailler des échantillons cylindriques, avec encore moins de succès, même en l'absence de contrainte extérieure.

Les cristaux ont été irradiés avec des doses de neutrons rapides comprises entre 5×10^{15} et $1,5 \cdot 10^{16}$ n.v.t (*), créant de faibles concentrations de centre F^+ (de l'ordre de 10^{16} centres/cm^3)

(*) *Unité de flux intégré.*

b) - Montage optique

Le dichroïsme linéaire a été mesuré en collaboration avec J. Duran, on trouvera la description de son montage dans la référence 96. La figure 51 représente le diagramme du montage sur lequel ont été effectuées les autres mesures (essentiellement en fluorescence). Il est différent de celui décrit dans le chapitre I et utilisé au chapitre II.

L'excitation est effectuée au moyen de la raie 3340 Å du mercure : un arc au mercure OSRAM (HBO 500) est filtré au moyen d'un monochromateur Bausch et Lomb suivi d'un filtre Wratten 34 A qui sert à réduire la lumière parasite à 3650 Å. Cette lumière est focalisée sur la surface émettrice du cristal dans la partie centrale de l'échantillon. Cette géométrie permet d'étudier le cristal là où la contrainte est la plus homogène et de minimiser les effets de la réabsorption dans la région de la raie à zéro phonon.

Le spectre d'émission est détecté au moyen d'un monochromateur Spex suivi d'un photomultiplicateur bialcali EMI QB9635 dont la réponse spectrale est à peu près constante dans la région d'émission. L'analyse de la polarisation est faite généralement en tournant de 45° une lame $\lambda/2$ en silice fondue comprimée, placée devant un analyseur Glazebrook fixe. De cette façon, on n'a pas à tenir compte du fait que la différence de transmission du monochromateur dépend de la polarisation. Lorsque le niveau de la polarisation est faible, nous utilisons un modulateur analogue à celui décrit par Jasperson [97]. Il est composé d'une lame en silice fondue modulée à 50 kHz entre $\pm\lambda/4$, suivi d'une lame $\lambda/4$ fixe.

Le banc d'optique de détection est utilisable directement sans réalignement pour mesurer le spectre d'absorption. Dans ce cas, la lumière est celle d'une lampe à iode de 100 W. Le fait de pouvoir examiner la largeur et la décomposition de la raie à zéro phonon sous contrainte, permet d'avoir un contrôle de l'amplitude des contraintes (à la fois internes et appliquées) dans la région du cristal sélectionnée par l'entrée du monochromateur.

2. - ANALYSE DU DICHROISME LINEAIRE SOUS CONTRAINTE

a) - *Définition des coefficients de couplage aux déformations*

L'état excité du centre F^+ est un triplet électronique en symétrie octaédrique. Nous avons rappelé dans l'introduction les différents paramètres de couplage aux vibrations du cristal. Le couplage à une déformation statique du réseau s'introduit de façon semblable, en utilisant les notations de Ham [69].

Les composantes du tenseur des déformations

$$e_{ij} = e_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

se transforment entre elles comme une représentation réductible $A_1 + E + T_2$ du groupe du cube. Il est avantageux d'utiliser cette décomposition et d'introduire les composantes $e_{\Gamma\gamma}$ telles que :

$$e_{A_1} = \frac{1}{3} (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$$

$$e_{E\theta} = \frac{1}{2} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{E\varepsilon} = \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{T_2\xi} = e_{yz}$$

$$e_{T_2\eta} = e_{zx}$$

$$e_{T_2\zeta} = e_{xy} .$$

En fait, c'est le tenseur des contraintes f_{ij} qui est connu expérimentalement. On obtient le tenseur des déformations à partir de ce dernier en utilisant les constantes élastiques : la relation entre les deux tenseurs s'exprime de manière très simple lorsqu'ils sont représentés tout deux par leurs composantes

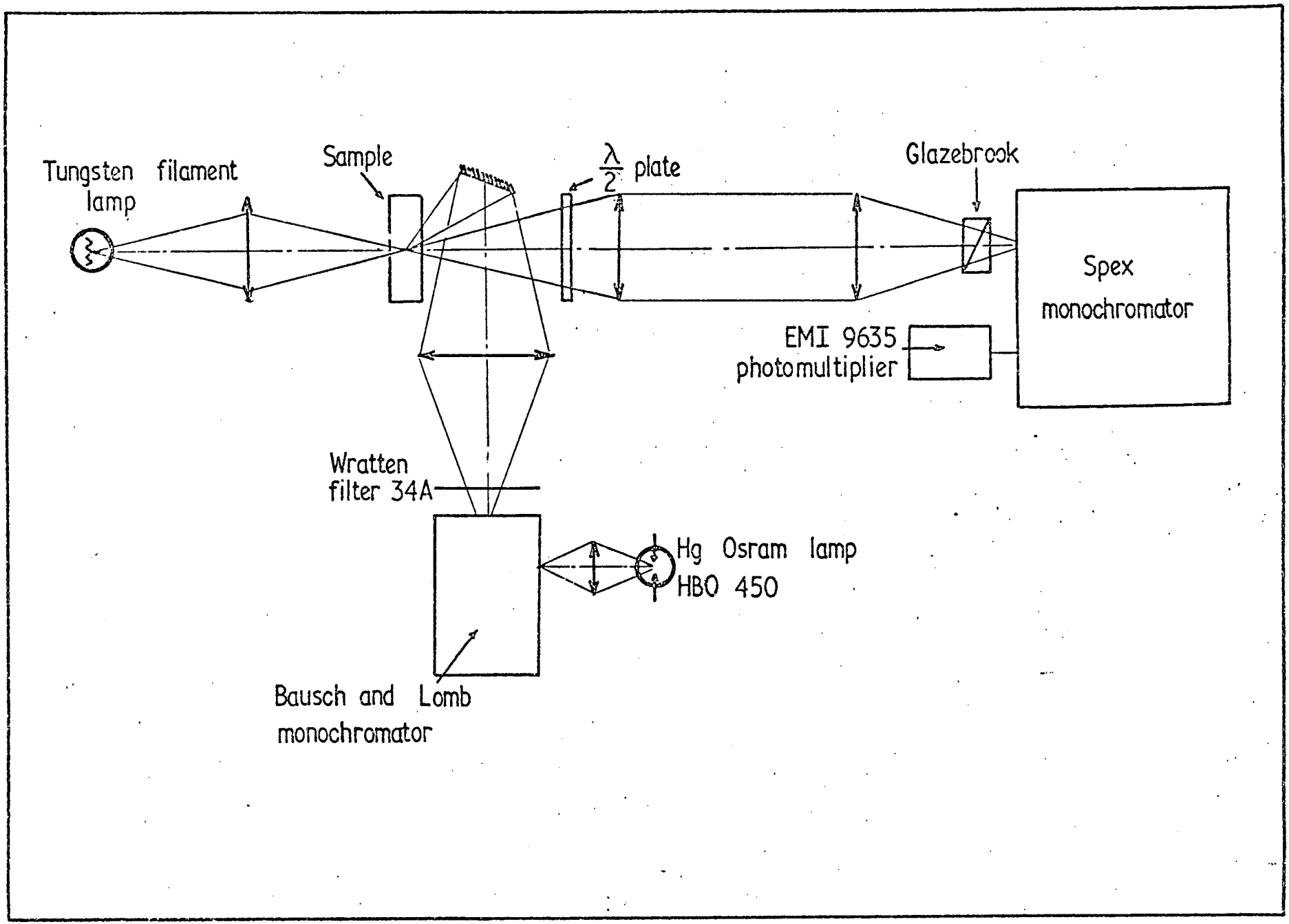


Figure 51

Fig. 51 - Schéma du montage optique d'étude des centres F^+ dans CaO

$e_{\Gamma\gamma}$ et $f_{\Gamma\gamma}$:

$$f_{\Gamma\gamma} = c_\Gamma \, e_{\Gamma\gamma}$$

où les c_Γ sont des combinaisons linéaires des constantes élastiques usuelles qui pour CaO sont données dans la référence [98]

$$c_{A_1'} = c_{11} + 2c_{12}$$

$$c_E = c_{11} - c_{12}$$

$$c_{T_2} = 2c_{44}$$

On peut introduire de manière phénoménologique un Hamiltonien de couplage aux déformations $\mathcal{H}_S^{(69)}$; il se présente comme l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{el.vib}$ introduit plus haut (paragraphe A) puisque, comme lui, il constitue le développement au premier ordre du champ cristallin par rapport aux mouvements des ions voisins, et que sa forme résulte essentiellement des propriétés de symétrie du problème. Nous utiliserons donc les matrices $\mathcal{I}$, $\mathcal{E}_\theta$, $\mathcal{E}_\varepsilon$, $\mathcal{T}_{2\xi}$, $\mathcal{T}_{2\eta}$, $\mathcal{T}_{2\zeta}$ introduites dans les relations (III.4), pour écrire $\mathcal{H}_S$

$$\mathcal{H}_S = V_1 \, e_{A_1} \mathcal{I} + V_2(e_{E\theta} \, \mathcal{E}_\theta + e_{E\varepsilon} \mathcal{E}_\varepsilon) + V_3(e_{T_2\xi} \, \mathcal{T}_{2\xi} + e_{T_2\eta} \, \mathcal{T}_{2\eta} + e_{T_2\zeta} \, \mathcal{T}_{2\zeta})$$

en définissant ainsi les 3 coefficients de couplage aux déformations V_1 V_2 V_3.

b) - *Détermination des coefficients de couplage aux déformations*

D'après la théorie des moments développée par Henry Schatterly et Slichter [7], quand une perturbation externe telle qu'un champ magnétique ou une contrainte, est appliquée, la variation du premier moment $\langle E^\lambda \rangle$ de la bande d'absorption $k^\lambda(\nu)$ de la lumière de polarisation λ

$$\langle E^\lambda \rangle = \frac{\int k^\lambda(\nu) \, d\nu}{\int \frac{k^\lambda(\nu)}{\nu} \, d\nu}$$

est la même que s'il n'y avait pas de couplage aux modes de vibration du réseau.

Plus précisemment, si l'on applique une contrainte de direction [100] et d'amplitude F, le triplet électronique se décompose en un singulet $|x\rangle$ et un doublet $|y\rangle$ $|z\rangle$ séparé de l'énergie $\frac{3}{2} V_2 e_\theta$: si la lumière se propage perpendiculairement à la contrainte, on obtient

(III.10) $$\Delta E^{100} = \langle E^\pi \rangle - \langle E^\sigma \rangle = \frac{3}{2} V_2 e_\theta = \frac{3}{2} \frac{V_2 F}{c_E} = 3 B_o F$$

Si la contrainte est parallèle à une direction [110] et la lumière se propage selon une direction [001]

(III.11) $$\Delta E^{110} = \langle E^\pi \rangle - \langle E^\sigma \rangle = 2V_3 e_{T_2\zeta} = \frac{V_3}{c_{T_2}} F = C_o F$$

Dans (III.10) et (III.11), π et σ représentent les polarisations de la lumière respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de la contrainte. B_o et C_o sont les paramètres de couplage aux contraintes définies par Kaplijanskii [99] (*).

La figure 52 montre la variation du dichroïsme linéaire (différence entre les coefficients d'absorption $k^\pi - k^\sigma$) en fonction de la longueur d'onde, mesurée sous assez faible contrainte (1 kg/mm^2). On remarque de grandes et rapides variations du côté basse énergie de la bande. Elles sont reliées à la structure vibronique comme on le verra au paragraphe 4. Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

Dans la détermination des moments, la principale cause d'erreur tient au choix d'une "ligne de base" correcte destinée à soustraire le fond continu d'absorption du cristal qui n'est pas dû au centre F^+. Cette ligne de base se déplace lors de l'application de la contrainte. Ceci nous a empêché d'effectuer l'évaluation du troisième moment et explique aussi les 20% d'erreur associés au premier moment.

(*) *Les formules (III.10) et (III.11) permettent donc de déterminer les deux coefficients V_2 et V_3. La valeur de V_1 ne se déduit pas de mesure de dichroïsme car une contrainte hydrostatique (de symétrie A_1) ne modifie pas la symétrie, elle ne produit pas de dichroïsme mais seulement un déplacement de la bande.*

Symétrie de la perturbation	A_1	E	T_2
Coefficients de couplage aux contraintes cm^{-1} $(kg\ mm^{-2})^{-1}$		ΔE_{100} = 3,6±0,7	ΔE_{110} = 2,4±0,5
Coefficients réduits de couplage aux contraintes cm^{-1} $(kg\ mm^{-2})^{-1}$		1,53 ± 0,09	0,90 ± 0,04
Facteurs de réduction K		0,45 ± 0,10	0,40 ± 0,09
Coefficient de couplage aux déformations x $(10^3\ cm^{-1})$ a)	V_1 = 46	V_2 = 38	V_3 = 39
b)	V_1' = 64	V_2' = 36	V_3' = 54
c)	V_1' = 38	V_3' = 42	V_3' = 63

a) Valeur mesurée (les coefficients d'élasticité sont supposés égaux à ceux de l'ensemble du cristal).

b) et c) Valeurs calculées en utilisant les équations (III.5) et (III.12). Les masses effectives sont supposées être celles des cations. Les paramètres de l'effet Jahn Teller sont ceux de :

b) Merle d'Aubigné et Roussel [86]: $S_E = S_{T_2} = 3,2$ $S_{A_1} = 2,5$ $\omega_E = \omega_{T_2} = \omega_{A_1} = 270\ cm^{-1}$

c) Hughes et al [78]: $S_E = S_{T_2} = 3,3$ $S_{A_1} = 1,6$ $\omega_E = \omega_{T_2} = 300\ cm^{-1}$ $\omega_A = 200\ cm^{-1}$

TABLE VI

COEFFICIENTS DE COUPLAGE AUX DEFORMATIONS

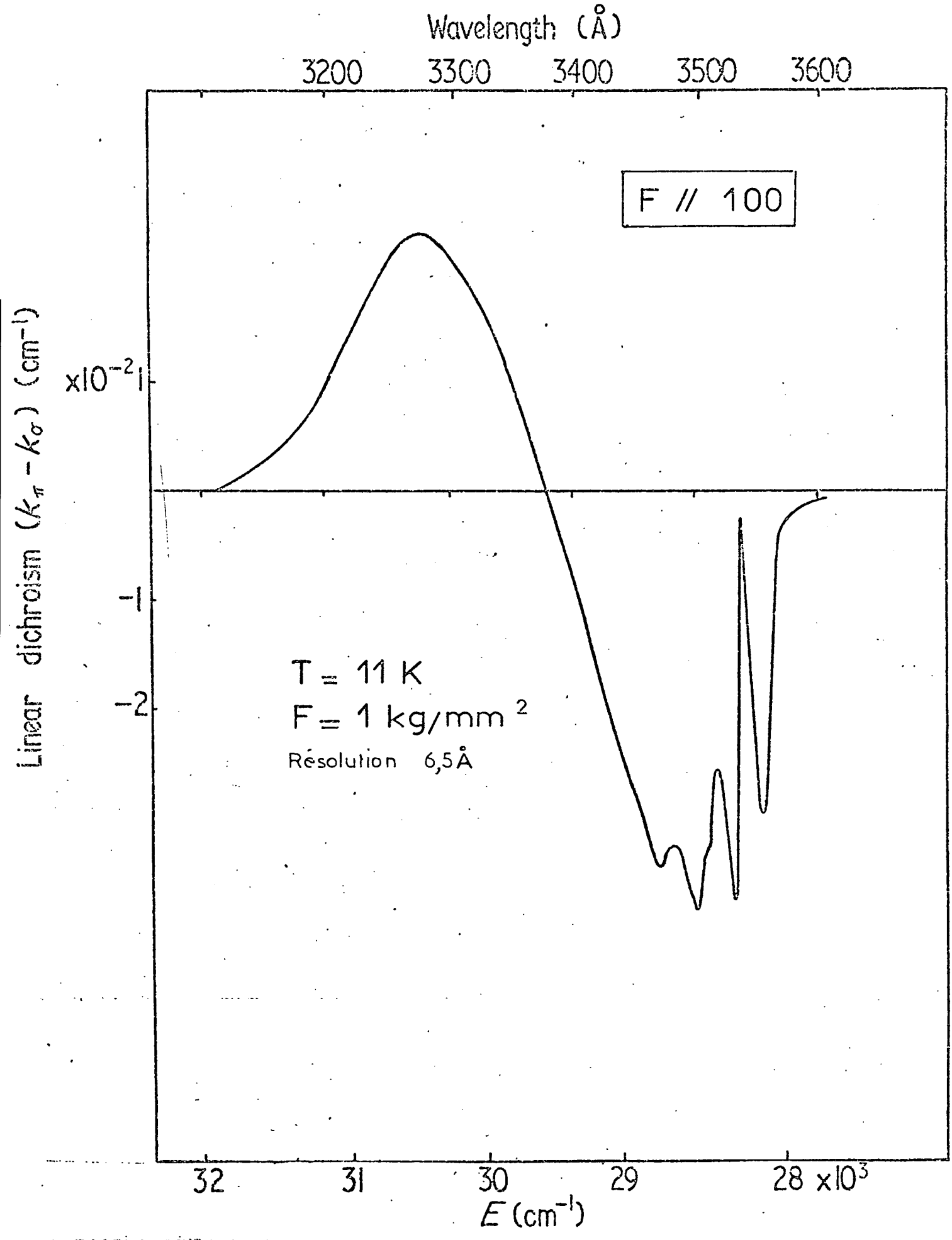


Fig. 52 - Dichroïsme linéaire du centre F^+ dans CaO.

(Pour cet échantillon le coefficient d'absorption maximum est k_M = 7,4 cm^{-1})

c) - Détermination des coefficients réduits à partir de la raie à zéro phonon.

La raie à zéro phonon est due à une transition vers le plus bas des niveaux vibroniques du niveau électronique excité. Ce niveau vibronique a la même symétrie T_{1u} que le niveau électronique ; aussi se décompose-t-il de façon analogue à ce dernier sous l'application d'une contrainte externe. Comme nous l'avons rappelé, l'importance de cette décomposition est réduite par le facteur $K(\Gamma)$ qui dépend de la symétrie Γ de la contrainte appliquée (cf. § A). Aussi les coefficients de couplage mesurés sur la transition à zéro phonon doivent se trouver réduits par le même facteur $K(\Gamma)$.

Nous avons étudié la décomposition de la raie à zéro phonon sous des contraintes parallèles aux directions [100] et [111]. Les coefficients de couplage aux déformations que nous avons trouvés sont en bon accord avec ceux déterminés par Hughes et Runciman [87], mais notre marge d'erreur est plus faible. En comparant les paramètres trouvés dans l'analyse de la raie à zéro phonon et dans celle de la bande large, on obtient les facteurs de réduction portés dans le tableau VI. La grande imprécision est due autant à la détermination des coefficients réduits que non réduits. Il est néanmoins surprenant de voir comme le modèle du couplage Jahn-Teller égal aux modes E et T_2, s'applique parfaitement à ces résultats, puisqu'il prévoit la même valeur pour $K(E)$ et $K(T_2)$, égale à 0,4.

D'après les résultats de la théorie adiabatique de M. O'Brien [81], une légère différence Δ entre les valeurs de $E_{JT,E}$ et E_{JT,T_2} conduit très rapidement à des valeurs de $K(E)$ et de $K(T_2)$ très différentes. En tenant compte des imprécisions des mesures et en utilisant la figure 3 de la référence [81] ($10E_d$ représente la séparation d'énergie entre les deux niveaux vibroniques les plus bas, il est relié à la fréquence des modes de vibration et à l'énergie Jahn Teller par la relation : $E_D = \hbar^2\omega^2/12\, E_{JT}$), on trouve que la plus grande valeur possible de Δ / E_d est égale à 7. En supposant que les valeurs de S_E et S_{T_2} sont celles déterminées par Merle d'Aubigné et Roussel [86] $S_E = S_{T_2} \cong 3,2$ on trouve que

$$\frac{E_{JT,E} - E_{JT,T_2}}{E_{JT}} \leq 10\%$$

d) - Discussion de la validité du modèle à une couche (modèle du "cluster")

A partir de la détermination des coefficients de couplage statique V_1 V_2 V_3 (voir tableau VI) il est possible de déduire quelle est l'interaction la plus efficace pour déplacer les différents sous-niveaux, comme l'a fait Schnatterly [100] dans le cas des halogénures alcalins. Les signes positifs de V_1 et V_2 démontrent que l'interaction avec les voisins les plus proches (les six ions Ca^{++}) est surtout répulsive ; le signe positif de V_3 , par contre implique la prédominance d'une interaction répulsive avec les seconds voisins (les ions O^{--}) sous l'action d'une contrainte [110].

On peut essayer de comparer les coefficients statiques V_1 V_2 V_3 aux coefficients dynamiques V_{A_1} V_E V_{T_2} . Ceci serait possible et en fait très simple si l'interaction avec le réseau était limitée à la première couche de voisins : c'est cette approximation que l'on appelle le modèle du "cluster". Si les six premiers voisins sont à une distance R du centre de la lacune, on peut montrer dans ce modèle que les coefficients

$$V_1' = \sqrt{6} \quad R \quad V_{A_1}$$

(III.12) $$V_2' = \frac{2}{\sqrt{3}} \quad R \quad V_E$$

$$V_3' = 2 \quad R \quad V_{T_2}$$

sont égaux aux coefficients correspondants V_1 V_2 V_3 .

La comparaison de ces deux ensembles de coefficients est faite dans le tableau VI. L'évaluation des paramètres dynamiques a été faite à partir des références 78 et 86. Nous avons utilisé des hypothèses supplémentaires pour la valeur des masses effectives μ_Γ et des fréquences ω_Γ des modes de vibration mais quelles que soient ces hypothèses, on constate que les coefficients V_i' ainsi calculés se comparent très bien aux paramètres statiques. L'accord entre

V_3' et V_3 n'est peut-être pas aussi bon mais cela n'est pas surprenant puisque nous avons vu que la valeur de V_3 elle-même n'était pas explicable dans le cadre du modèle à une couche.

Un accord analogue existe d'ailleurs dans le cas des centres F dans les halogénures alcalins, étudiés par Schnatterly [100]. Cet auteur a déterminé les paramètres dynamiques en mesurant la variation du troisième moment de la bande sous contrainte. Nous avons vérifié que, à part le cas de NaCl, V_1' et V_2' sont à peu près égaux à V_1 et V_2. De même l'accord entre V_3' et V_3 est moins bon.

3. - ANALYSE PAR LA METHODE DES MOMENTS DE LA POLARISATION DE LA FLUORESCENCE

A basse température, l'émission a lieu à partir du niveau vibronique le plus bas de l'état excité. En présence d'une contrainte extérieure la polarisation linéaire de la lumière émise va être très sensible aux détails de la fonction d'onde de ce niveau et va donc donner une information directe sur la nature du couplage Jahn Teller.

Nous allons montrer que la polarisation moyenne de la bande (moment d'ordre zéro) est directement reliée au facteur de réduction de Ham, de sorte que sa mesure permet une nouvelle détermination de ce facteur. Par contre, la polarisation de la raie à zéro phonon n'est pas réduite par le couplage Jahn Teller : c'est la situation opposée à celle qu'on a rencontrée en absorption où c'était au contraire la décomposition de la bande large qui n'était pas réduite alors que la raie à zéro phonon était sensible à l'interaction Jahn Teller.

a) - Expression générale de l'intensité d'émission

L'émission a lieu entre les trois sous-niveaux vibroniques les plus bas $|T_1\mu\rangle\rangle$ ($\mu = x,y,z$) dont les populations respectives sont égales

à $n(\mu)$, et les différents niveaux fondamentaux $|A_1 v>>$. L'état électronique fondamental n'étant pas dégénéré, les fonctions d'onde vibroniques $|A_1 v>>$ sont de simples produits d'une partie électronique $|A_1>$ par une partie vibrationnelle $|v>$. La fréquence de la raie à zéro phonon correspondant à l'énergie E_o , les photons émis lors de la transition vers le niveau vibrationnel $|v>$ (d'énergie E_v) ont l'énergie $E_o - E_v$ (voir figure 50). L'intensité $I^\lambda(E)$ émise avec la polarisation λ à la fréquence correspondant à l'énergie E, est proportionnelle à

$$I^\lambda(E) \propto \sum_v \sum_\mu n(\mu) \; |<<T_1 \mu|D^\lambda|A_1 v>>|^2 \; E^4 \; \delta(E - E_o + E_v)$$

où D^λ est le vecteur dipôlaire électrique correspondant. Il est utile d'introduire une "fonction de forme" d'émission par

$$f^\lambda(E) = \frac{I^\lambda(E)}{E^4}$$

de sorte que l'on puisse définir les moments de la bande d'émission en analogie avec ceux de la bande d'absorption. Le moment d'ordre zéro est donné par :

$$M^\lambda = \int f^\lambda(E) \, dE = \sum_\mu n(\mu) \sum_v |<<A_1 v| \; D^\lambda |T_1 \mu>>|^2$$

(III.13)
$$= \sum_\mu n(\mu) \sum_v <<T_1 \mu| \; D^\lambda |A_1>|v> \; <v| \; <A_1|D^{\lambda *}|T_1 \mu>>$$

$$= \sum_\mu n(\mu) \; << T_1 \mu \; |O^\lambda \; |T_1 \mu>>$$

si nous utilisons la relation de fermeture sur l'ensemble des niveaux vibrationnels $|v>$

$$\sum_v |v> <v| = 1$$

et si nous définissons l'opérateur

$$O^\lambda = D^\lambda \; |A_1> <A_1| \; D^{\lambda *}$$

Le moment d'ordre zéro apparaît donc comme la moyenne thermique de cet opérateur.

Comme nous n'aurons affaire ici qu'à des polarisations linéaires, nous supposerons D^{λ} réel et nous le définirons par ses trois composantes a_x a_y a_z suivant les axes du cube (cf (II.23)). Tenant compte des règles de sélection électroniques :

$$\langle A_1 | D^{\lambda} | T_1 \mu \rangle = \delta_{\lambda,\mu}$$

on peut écrire l'opérateur O^{λ} dans la base <u>électronique</u> $|x\rangle$ $|y\rangle$ $|z\rangle$

$$O^{\lambda} = \frac{1}{3}(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)\,\mathcal{J} + \frac{1}{3}(a_x^2 + a_y^2 - 2a_z^2)\,\mathcal{E}_{\theta} - \frac{1}{\sqrt{3}}(a_x^2 - a_y^2)\,\mathcal{E}_{\varepsilon}$$

$$- a_x a_y \mathcal{T}_{2\eta} - a_y a_z \mathcal{T}_{2\xi} - a_z a_x \mathcal{T}_{2\eta}$$

où les opérateurs électroniques $\mathcal{J}$, $\mathcal{E}_{\theta}$... $\mathcal{T}_{2\zeta}$ ... sont ceux qui ont été déf - nis plus haut.

Par exemple, pour de la lumière polarisée parallèlement à l'axe z l'opérateur O^{λ} prend la forme

$$O^{001} = \frac{1}{3}\mathcal{J} - \frac{2}{3}\mathcal{E}_{\theta}$$

Si la température est suffisamment basse pour que seul le triplet vibronique le plus bas soit peuplé, la moyenne thermique est calculée à l'intérieur de ce niveau de sorte que l'opérateur O^{λ} peut s'écrire en utilisant les facteurs de réductions définis dans ce triplet vibronique :

$$O^{\lambda} = \frac{1}{3}(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)\,\mathcal{J}_g + K(E)\left[\frac{1}{3}(a_x^2 + a_y^2 - 2a_z^2)\,\mathcal{E}_{\theta g} - \frac{1}{\sqrt{3}}(a_x^2 - a_y^2)\,\mathcal{E}_{\varepsilon g}\right.$$

$$- K(T_2)\left[a_x a_y \mathcal{T}_{2\zeta g} + a_y a_z \mathcal{T}_{2\xi g} + a_z a_x \mathcal{T}_{2\eta g}\right]$$

Les opérateurs $\mathcal{J}_g$ $\mathcal{E}_{\theta,g}$ .. $\mathcal{T}_{2\zeta,g}$ ... introduits par Ham [77] ont la même forme matricielle que les opérateurs $\mathcal{J}$, $\mathcal{E}_\theta$, ... $\mathcal{T}_{2\zeta}$ ... mais ils opèrent à l'intérieur d'un triplet vibronique $|x\rangle\rangle$ $|y\rangle\rangle$ $|z\rangle\rangle$

b) - *Calcul de la polarisation linéaire de l'émission sous contrainte*

Si les trois sous-niveaux du triplet vibronique sont également peuplés, la sommation sur l'indice μ annule la contribution des matrices à trace nulle $\mathcal{E}_\theta$ ... $\mathcal{T}_{2\xi}$ ... . Pour obtenir l'information liée à ces matrices, on doit donc peupler sélectivement certains de ces sous-niveaux : c'est ce qu'on fait en appliquant une contrainte à basse température dans une direction déterminée. On reconnait d'ailleurs là un cas particulier de l'équation (I.1) et la méthode d'étude proposée au paragraphe 2cα du chapitre I.

Du point de vue expérimental, il est plus simple de comparer l'intensité de la lumière polarisée dans une direction parallèle (π) ou perpendiculaire (σ) à la contrainte appliquée. Si nous définissons alors une polarisation linéaire moyenne comme :

$$P = \frac{M^\sigma - M^\pi}{M^\sigma + M^\pi}$$

cette quantité sera directement reliée au facteur de réduction.

Par exemple, pour une contrainte [100] , on trouve que

$$P_{100} = \frac{M^{001} - M^{100}}{M^{001} + M^{100}}$$

$$= \frac{K(E) \sum_\mu n(\mu) \langle\langle\mu| -\mathcal{E}_{\theta g} + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{E}_{\varepsilon g} |\mu\rangle\rangle}{\sum_\mu n(\mu) \langle\langle\mu| \frac{2}{3} \mathcal{J}_g - K(E) (\frac{1}{3} \mathcal{E}_{\theta g} - \frac{1}{\sqrt{3}} \mathcal{E}_{\varepsilon g}) |\mu\rangle\rangle}$$

ou encore

II.14) $$P_{100} = \frac{3K(E)}{1 - K(E) + 3 \coth \frac{\delta}{2kT}}$$

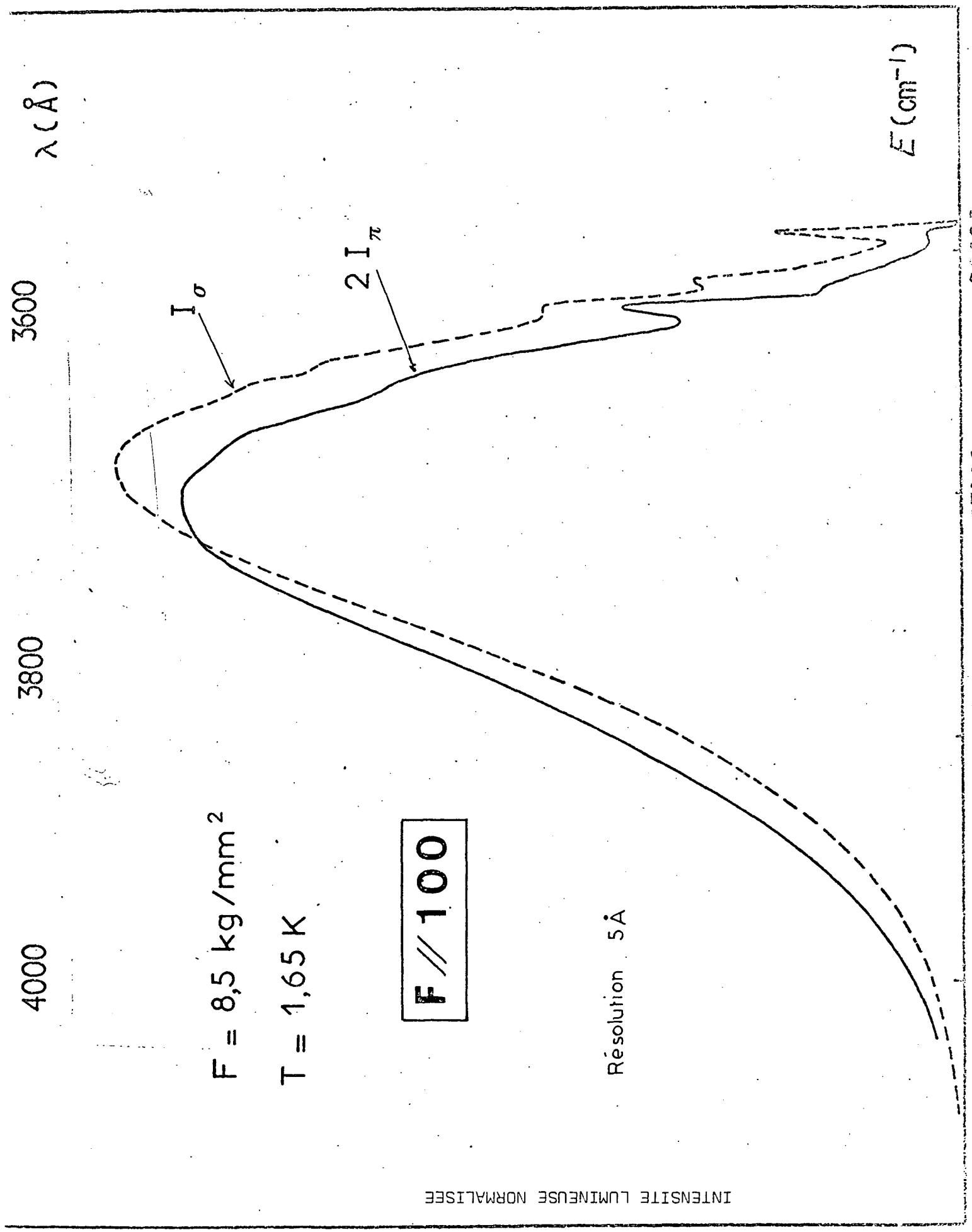

λ (Å)
4000
3800
3600
E (cm⁻¹)
25000
26000
27000
28000
I σ
2 I π
F = 8,5 kg/mm²
T = 1,65 K
F // 100
Résolution 5Å
INTENSITE LUMINEUSE NORMALISEE

Figure 53

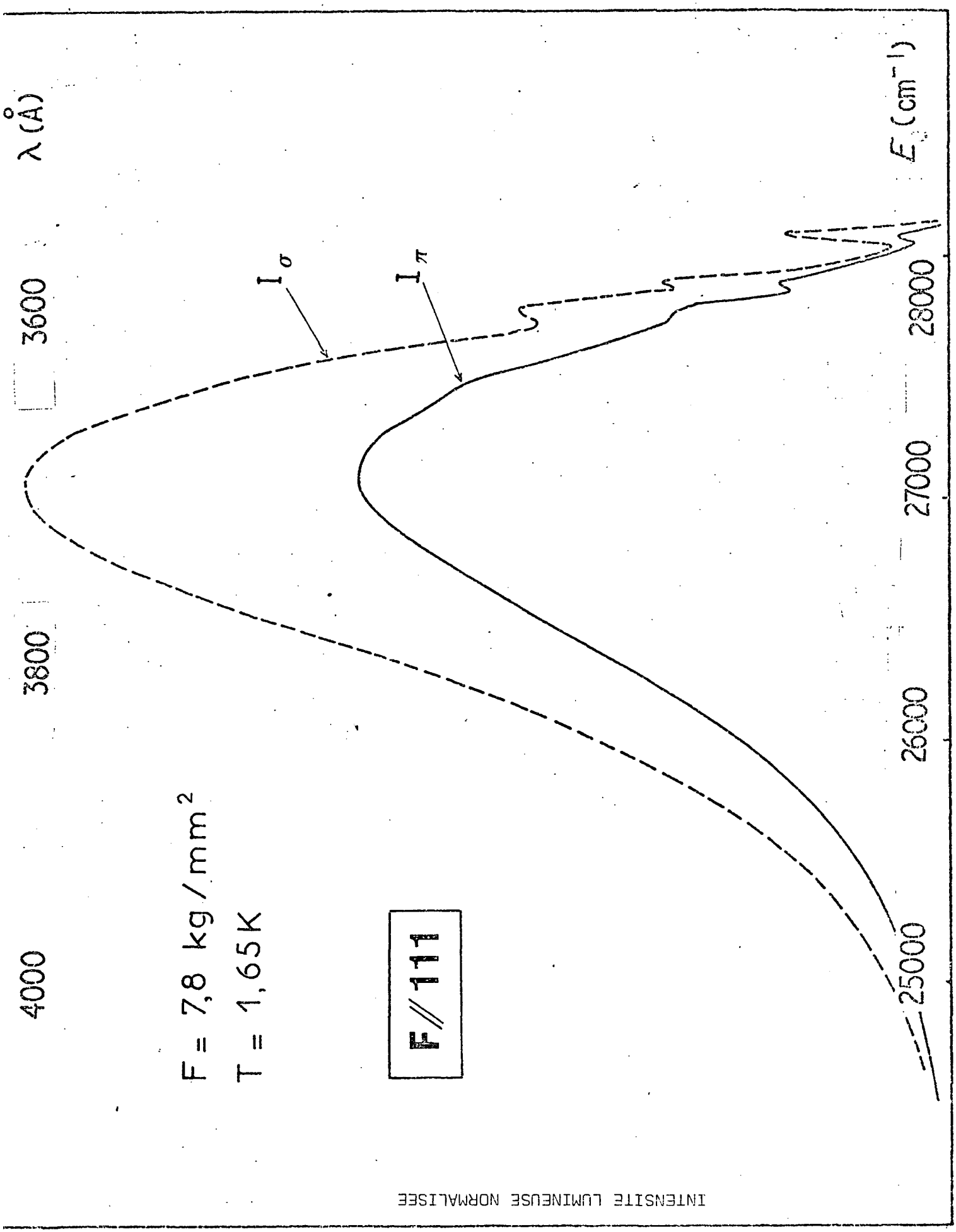

λ (Å)
4000
3800
3600
E (cm⁻¹)
25000
26000
27000
28000
I σ
I π
F = 7,8 kg / mm²
T = 1,65 K
F // 111
INTENSITE LUMINEUSE NORMALISEE

Figure 54

où T est la température et δ représente la séparation entre les 2 composantes du niveau excité :

$$\delta = 3B_o F_{100}$$

(δ est positif quand le doublet $|y\rangle$ $|z\rangle$ est le plus bas)

Dans la limite des basses températures et fortes contraintes, c'est à dire dès que $\delta \gg kT$, de façon à ce que seul les niveaux $|y\rangle$ et $|z\rangle$ soient peuplés, P est donné par

(III.15) $$P^o_{100} = \frac{3K(E)}{4 - K(E)}$$

Donc une mesure de cette valeur limite permet une détermination directe de la valeur de K(E). L'avantage de cette méthode sur la méthode du paragraphe 2 est qu'elle nécessite une seule mesure. Ceci peut s'expliquer par le fait suivant : la polarisation de la bande d'émission est réduite par rapport à celle de la raie à zéro phonon ; mais cette dernière étant théoriquement égale à 100% n'a donc pas à être mesurée (au moins en principe).

De même nous aurions trouvé que la polarisation linéaire de la lumière émise perpendiculairement à la direction [111] d'une contrainte est égale à

(III.16) $$P_{111} = \frac{3K(T_2)}{1 - K(T_2) + 3 \coth \frac{\delta'}{2kT}}$$

où $\delta' = C_o F_{111}$ est la séparation sous contrainte des sous-niveaux du niveau excité.

c) - *Discussion des expériences à basse température*

Les expériences ont été réalisées à 1,65° K. Des polarisations très importantes ont été obtenues comme l'on s'y attendait (voir les résultats sur les figures 53 et 54). La courbe A de la figure (55 et la courbe de la figure (56)

représentent la variation de la polarisation en fonction de la contrainte δ: on observe une courbure assez prononcée dans les deux cas ; mais on n'a pas pu mettre en évidence une dépendance en $\coth \frac{\delta}{2kT}$ (courbe B de la figure 55) et donc une saturation avec la contrainte : P continue à croître quand la fonction $\coth \frac{\delta}{2kT}$ devrait avoir à peu près atteint sa valeur asymptotique. Différentes explications peuvent être envisagées.

α) - Equilibre thermique non atteint

La durée de vie du niveau $^2T_1$ étant assez courte (inférieure à 30 ns selon Evans et al [101] ou de l'ordre de 60 ns selon Henderson et al [84]), on peut se demander si la relaxation thermique est assez rapide pour peupler les sous-niveaux les plus bas. En fait, on a pu contrôler, en observant l'émission de la raie à zéro phonon, que l'équilibre thermique était atteint : la composante à plus haute énergie disparaît quand on applique la contrainte.

β) - Mélange avec des états vibroniques excités

Nous n'avons pas tenu compte des mélanges avec d'autres états vibroniques induits par l'Hamiltonien de contrainte $\mathcal{H}_S$. Ceci est une approximation grossière car, selon le modèle adiabatique de M. O'Brien [81], le deuxième niveau vibronique est situé à une énergie $10E_D$ au-dessus du premier et

$$10\ E_D = \frac{10}{12}\ \frac{(\hbar\omega)^2}{E_{JT}} \simeq 70\ cm^{-1}$$

alors que la perturbation $\mathcal{H}_S$ fait intervenir des éléments de matrice dans la base vibronique de l'ordre de 15 cm^{-1} dans le cas d'une contrainte [100] de 10 kg/mm^2 .

Nous allons effectuer un calcul de l'ordre de grandeur de l'effet du mélange par une contrainte [100] en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre. Nous supposons que nous avons le droit d'utiliser le

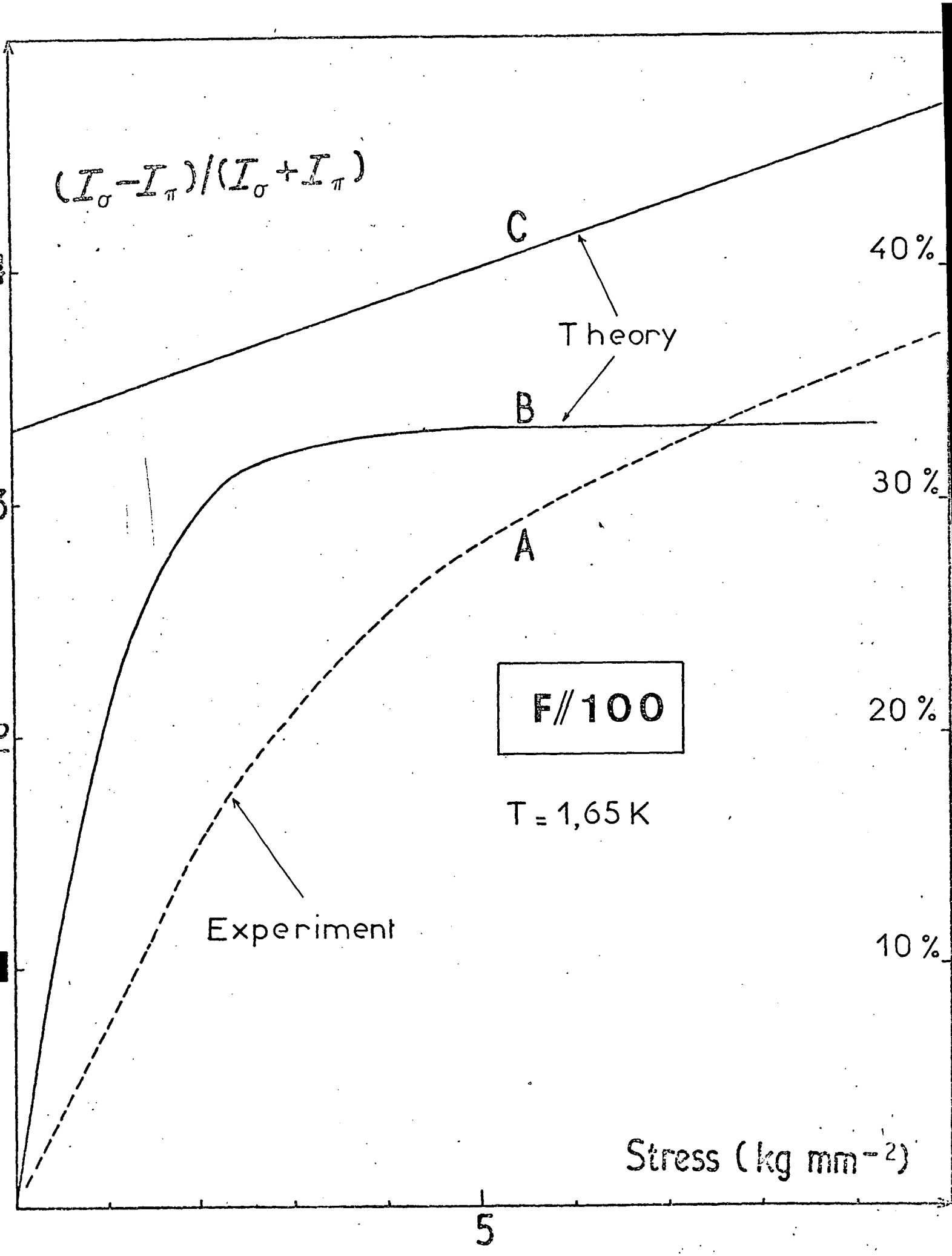


Fig. 55 - Polarisation de la luminescence sous une contrainte parallèle à [100]

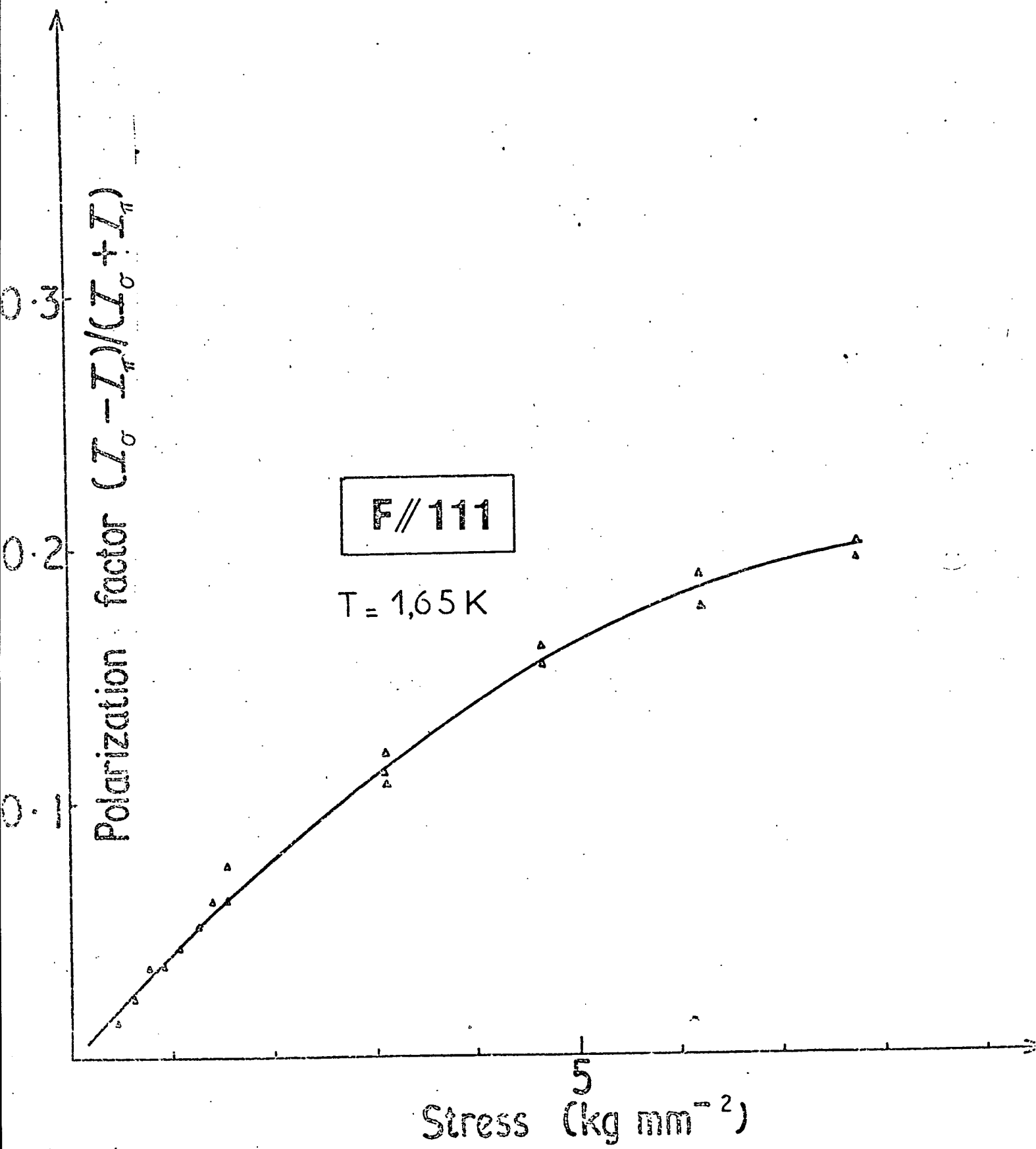


Fig. 56 - Polarisation de la luminescence sous une contrainte parallèle à [111

modèle adiabatique de M. O'Brien [81] dans le cas où $\Delta = 0$ (égalité des énergies Jahn Teller), cas où le problème mathématique a la symétrie sphérique. Nous ne considérerons que les niveaux les plus bas, c'est à dire les niveaux qui sont définis pour le mouvement des noyaux sur la surface à deux dimensions qui représente le minimum d'énergie potentielle adiabatique. D'autres niveaux vibroniques existent, ceux, par exemple, qui interviennent dans l'absorption optique ; ils sont aussi mélangés, mais leurs énergies étant plus élevées leur contribution sera plus faible et ne changera pas radicalement les conclusions de ce calcul d'ordre de grandeur.

Ces premiers niveaux sont définis par un moment angulaire vibrationnel L qui ne peut prendre que des valeurs impaires [81]. La perturbation $\mathcal{H}_S$ se transforme comme une composante d'un tenseur du deuxième ordre et peut coupler un état fondamental $L = 1$ à des états pour lesquels $L \leqslant 3$ seulement. L'état vibronique fondamental $|L = 1 , T_1 x\rangle\rangle$ n'est donc mélange qu'aux deux états $|L = 3 , T_1 x\rangle\rangle$ et $|L = 3 , T_2 x\rangle\rangle$. Il devient donc

$$|\dot{x}\dot{x}\dot{x}\rangle\rangle \equiv |1\dot{T}_1\dot{x}\dot{x}\rangle\rangle = |1T_1 x\rangle\rangle + \langle\langle 3T_1 x|\frac{\mathcal{H}_S}{10E_D}|1T_1 x\rangle\rangle \; |3T_1 x\rangle\rangle$$

$$+ \langle\langle 3T_2 x|\frac{\mathcal{H}_S}{10E_D}|1T_1 x\rangle\rangle \; |3T_2 x\rangle\rangle$$

Les éléments de matrice vibroniques $\langle\langle 3Tx|\mathcal{H}_S|1T_1 x\rangle\rangle$ de l'opérateur électronique peuvent être reliés aux éléments de matrice électroniques par l'intermédiaire de deux facteurs de réduction généralisés (référence 81, équation 4.8)

$$\langle\langle 3T_1 \,||\, E \,||\, 1T_1\rangle\rangle = k_1 = \frac{3\sqrt{3}}{5\sqrt{7}}$$

et

$$\langle\langle 3T_2 \,||\, E \,||\, 1T_1\rangle\rangle = k_2 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}$$

En définissant les quantités

$$\mu = \frac{V_2 k_1}{10E_d} \qquad \text{et} \qquad \mu' = \frac{V_2 k_2}{10E_d}$$

on peut donc écrire les trois nouveaux états vibroniques :

$$|\dot{\dot{\dot{x}}}>> = |1T_1 x>> - \frac{1}{2}\mu e_{E\theta}\,|3T_1 x>> + \frac{\sqrt{3}}{2}\,\mu'\,e_{E\theta}\,|3T_2 x>>$$

$$|\dot{\dot{\dot{y}}}>> = |1T_1 y>> - \frac{1}{2}\mu e_{E\theta}\,|3T_1 y>> - \frac{\sqrt{3}}{2}\,\mu'\,e_{E\theta}\,|3T_2 y>>$$

$$|\dot{\dot{\dot{z}}}>> = |1T_1 z>> + \mu e_{E\theta}\,|3T_1 z>>$$

Les éléments de matrice d'un opérateur électronique peuvent alors être calculés à l'intérieur de ces états : par exemple

$$<<\dot{\dot{\dot{x}}}|\mathcal{E}_\theta|\dot{\dot{\dot{x}}}>> = \frac{K(E)}{2} - \frac{1}{2}\mu\, e_{E\theta}\, k_1 - \frac{3}{2}\mu'\, e_{E\theta}\, k_2$$

$$<<\dot{\dot{\dot{y}}}|\mathcal{E}_\theta|\dot{\dot{\dot{y}}}>> = \frac{K(E)}{2} - \frac{1}{2}\mu\, e_{E\theta}\, k_1 - \frac{3}{2}\mu'\, e_{E\theta}\, k_2$$

$$<<\dot{\dot{\dot{z}}}|\mathcal{E}_\theta|\dot{\dot{\dot{z}}}>> = - K(E) - \mu\, e_{E\theta}\, k_1$$

On voit que l'on ne peut plus définir <u>un seul</u> facteur de réduction pour l'ensemble du triplet. Ceci est dû au fait que l'on a perdu la symétrie cubique.

En calculant les éléments de matrice de $\mathcal{E}_\varepsilon$ on s'aperçoit que $<<\dot{\dot{\dot{x}}}|\mathcal{E}_\varepsilon|\dot{\dot{\dot{x}}}>> = - <<\dot{\dot{\dot{y}}}|\mathcal{E}_\varepsilon|\dot{\dot{\dot{y}}}>>$, de sorte que les éléments de matrice de $\mathcal{E}_\varepsilon$ n'interviennent pas dans le calcul du taux de polarisation. La polarisation limite P^o_{100} se calcule donc comme dans l'expression 15 en remplaçant K(E) par

(III.17) $$K_x(E) = K(E) - \frac{V_2 e_{E\theta}}{10E_D}\,(k_1^2 + 3k_2^2) = 0{,}4 - 0{,}41\,\frac{V_2 e_{E\theta}}{10E_D}$$

L'énergie W des sous-niveaux du triplet peut aussi être calculée à cet ordre de la théorie des perturbations :

$$W_x = W_y = \frac{V_2 e_{E\theta}}{2} \left[K(E) - \frac{V_2 e_{E\theta}}{10E_D} \frac{k_1^2 + 3k_2^2}{2} \right]$$

(III.18)

$$W_z = V_2 e_E \left[K(E) + \frac{V_2 e_{E\theta}}{10E_D} k_1^2 \right]$$

Lorsqu'on applique une pression de 10 kg/mm^2 on calcule $\frac{V_2 e_{E\theta}}{10E_D} = \frac{2}{3} = \frac{36}{70} = -\frac{1}{3}$

et on obtient des coefficients de mélange de l'ordre de 10% qui ne sont pas anormalement élevés : le calcul développé ci-dessus devrait donc conduire à un bon ordre de grandeur. Cependant il est surprenant de constater que les éléments de matrice sont profondément modifiés : la valeur effective de $K_x(E)$ croît de 0,4 à 0,54. Le fait est à relier à la variation rapide de K avec la différence Δ des deux énergies Jahn Teller (voir figure 3 de la référence 81). Δ a comme effet d'abaisser les 3 puits du potentiel adiabatique correspondants aux trois distorsions tetragonales et donc d'augmenter les probabilités de présence des fonctions d'onde vibrationnelles à ces endroits, réduisant ainsi l'effet des distorsions trigonales. Une déformation $e_{E\theta}$ abaisse les deux puits correspondants aux distorsions tétragonales x et y, il a un effet semblable sur les fonctions d'ondes centrées sur ces deux distorsions : c'est ce qui conduit à l'augmentation de K(E).

Comme on le voit sur la figure 55), les résultats de ce calcul sont en bon accord avec l'expérience. On a tracé sur la courbe C, la variation calculée de la polarisation limite P^o_{100} donnée par l'équation (III.15) : quand seuls les niveaux les plus bas sont peuplés la polarisation croît de manière linéaire en fonction de la contrainte. La pente trouvée expérimentalement dans ce cas (courbe A) se compare très bien à la pente théorique.

Le même calcul devrait pouvoir être utilisé dans le cas d'une contrainte [111] puisque le modèle d'O'Brien implique une symétrie "sphérique". La seule différence provient du fait que les coefficients de couplage aux contraintes ne possèdent pas cette symétrie et qu'alors l'amplitude du mélange devrait

être réduite d'un facteur $\frac{C}{3B} = \frac{24}{36} = 0,7$.

Les résultats obtenus dans le cas d'une contrainte [111] (Figure 56) ne montrent pas aussi clairement une dépendance linéaire de P en fonction de la contrainte, et la saturation semble plus prononcée. Cela peut être dû au fait que le modèle supposant une symétrie sphérique est trop grossier : nous verrons en effet au paragraphe 4 d'autres résultats expérimentaux qui le suggèrent. La raison peut cependant être purement expérimentale : les corrections à faire sur ces résultats sont très grandes (voir paragraphe δ) et peuvent cacher un effet plus petit. Par ailleurs, le mélange des niveaux vibroniques devrait avoir une autre conséquence : un déplacement non linéaire des composantes de la raie à zéro phonon en fonction de la contrainte. Cet effet n'a pas pu être mis clairement en évidence pour aucune orientation.

On tient compte de cette non-linéarité en définissant un facteur de réduction effectif K'_x pour l'effet de la contrainte sur l'énergie du niveau x. Comme on l'a montré plus haut (équation 18) K'_x devrait croître de 0,4 à 0,47 lorsque la contrainte passe de 0 à 10 kg/mm^2. En même temps K'_z varie de 0,4 à 0,35 de sorte que la séparation entre les niveaux x et z est peu affectée par le mélange, le facteur de réduction correspondant variant de 0,4 à 0,39 seulement.

Le fait que nous n'ayons pu mettre ceci en évidence expérimentalement n'est dû qu'en partie aux imprécisions des mesures : on aurait dû observer une non-linéarité de la courbe représentant la position des composantes de la raie à zéro phonon en fonction de la contrainte appliquée. Nous avons repris l'expérience de Hughes et Runciman [87] mais nous n'avons pas pu obtenir de résultats convaincants à cause de la difficulté de définir la position de raies très asymétriques. Cependant, on peut dire qu'une variation de la pente supérieure à 10% et très improbable et donc qu'un calcul plus élaboré tenant compte du deuxième ordre de perturbation et des niveaux plus excités serait sans doute nécessaire pour expliquer l'ensemble de ces résultats.

γ) - Dépolarisation "microscopique"

Les contraintes locales aléatoires d'un site à l'autre perturbent l'analyse qui nous a conduit à la valeur de la polarisation P. Ce sont elles

qui sont responsables de la largeur de la raie à zéro phonon, largeur qui, même dans les meilleurs échantillons, n'est pas inférieure à 4 cm^{-1} ; on ne peut donc pas les négliger par rapport aux contraintes externes dont l'effet ne dépasse pas 15 cm^{-1}. En fait, seule la fraction des contraintes aléatoires qui ne respecte pas la symétrie de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_S$ des contraintes externes, induit des mélanges et en conséquence des dépolarisations. Si $\mathcal{H}_S$ est assez grand, elles ne contribuent presque pas à la largeur Δ_λ de la raie à zéro phonon (observée avec la polarisation λ) car n'étant pas diagonales, elles n'ont pas de contributions au premier ordre. On s'attend donc à observer un rétrécissement de la raie à zéro phonon (en absorption) quand une contrainte suffisante est appliquée. L'analyse de ce rétrécissement pour différentes directions de la contrainte appliquée devrait permettre la détermination des contributions moyennes $\langle\sigma_\Gamma^2\rangle$ au second moment Δ_λ^2, des contraintes se transformant comme la représentation Γ. Effectivement si Δ_λ^2 peut s'écrire

$$\Delta_\lambda^2 = \sigma_{A_1}^2 + \sigma_E^2 + 2\sigma_{T_2}^2$$

quand il n'y a pas de contrainte externe, on obtient par contre lorsque la contrainte [100] est grande, un second moment des composantes de polarisation π (pour le niveau z) et de polarisation σ (par le niveau x)

$$\Delta_\pi^2 = \sigma_{A_1}^2 + \sigma_E^2$$

$$\Delta_\sigma^2 = \sigma_{A_1}^2 + \sigma_E^2 + \sigma_{T_2}^2$$

On a effectivement observé un rétrécissement considérable de la composante de la raie à zéro phonon ; ceci montre que la contribution des distorsions trigonales aléatoires est très importante. La valeur obtenue $\sigma_T^2 = 7 \pm 2$ cm^{-2} correspond à des contraintes internes f_{xy} de l'ordre de 3 kg/mm^2.

Il s'en suit que la bande large et la raie à zéro phonon en émission seront affectées toutes les deux par une dépolarisation microscopique

importante tant que les contraintes externes ne sont pas plus grandes que cette valeur. A la limite des grandes contraintes externes, la polarisation est multipliée par un facteur $1 - (\frac{\sigma_T}{\delta})^2$. Comme on ne peut appliquer de contraintes supérieures à 11 ou 12 kg/mm^2 sans endommager le cristal, il reste un effet de dépolarisation de l'ordre de 3%. Une conclusion analogue est valable lorsque la contrainte appliquée est parallèle à une direction [111].

δ) - Dépolarisation "macroscopique"

Nous allons maintenant analyser une autre cause de dépolarisation. Les contraintes internes macroscopiques qui dépendent comme on l'a vu au paragraphe 1 de l'orientation et de la forme de l'échantillon, induisent une biréfringence dont les axes principaux ne coïncident pas avec la contrainte externe : il s'en suit une dépolarisation.

La dépolarisation totale peut être estimée à partir de la polarisation de la raie à zéro phonon observée en émission. A la limite d'une forte contrainte, et pour un cristal parfait, cette émission devrait être polarisée σ à 100% : la valeur mesurée permet donc de déduire la dépolarisation totale. En fait, la raie à zéro phonon est soumise à une autre cause de dépolarisation, la réabsorption qui n'affecte pas la bande large ; cette réabsorption est minimisée par la géométrie que nous utilisons et nous la négligerons dans ce calcul d'erreur.

La polarisation mesurée pour une contrainte [100] était d'environ 0,92. Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent γ la dépolarisation microscopique est de l'ordre de 3%, les deux dépolarisations sont donc d'ordre de grandeur comparable.

Pour une contrainte [111], la polarisation était seulement 0.57 ; c'est à dire que la dépolarisation macroscopique est très importante et les résultats expérimentaux devront être fortement corrigés.

ε) - Mélange à d'autres états électroniques

Jusqu'à présent, nous avons supposé que le niveau électronique excité était un pur triplet T_1 qui n'était pas mélangé à d'autres états électroniques. L'interaction électron-réseau aussi bien que les contraintes externes pourraient induire de tels mélanges. En fait, on sait très peu de choses au sujet

des autres états excités du centre F^+ : on n'a pas trouvé d'équivalents aux bandes K et L des centres F des halogénures alcalins, dans le spectre d'absorption. Il semble peu probable que d'autres niveaux soient situés en dessous de la bande 1s - 2p du centre F^+ puisque l'on a pu expliquer théoriquement la forme de cette bande [93] et que des méthodes plus sensibles comme le dichroïsme linéaire sous contrainte (paragraphe C.2) ou le dichroïsme circulaire magnétique [86] n'ont pu mettre en évidence d'autres niveaux P.

La seule observation expérimentale d'un autre niveau électronique est l'observation indirect de l'état 2s par effet Stark [102]. Le niveau 2s serait situé quelques 15 cm^{-1} au-dessous du niveau vibronique fondamental 2p ; mais il ne peut pas émettre de lumière, et il n'est pas sensible à des contraintes E ou T_2 , de sorte que son mélange avec l'état 2p (par l'intermédiaire de vibrations de symétrie impaire) ne devrait pas changer qualitativement les caractéristiques de la fluorescence (à part un facteur de normalisation qui pourrait agir comme un petit facteur de réduction supplémentaire).

En Conclusion

Si les corrections pour les dépolarisations microscopiques et macroscopiques sont faites et si l'effet de mélange aux autres niveaux vibroniques est soustrait, on obtient les valeurs asymptotiques suivantes :

$$P^o_{100} = 0,37 \pm 0,07 \qquad P^o_{111} = 0,35 \pm 0,14$$

En utilisant les relations (15) et (16) on obtient donc :

$$K(E) = 0,40 \pm 0,08 \qquad K(T_2) = 0,42 \pm 0,16$$

On notera que, malgré les nombreuses corrections effectuées, ces valeurs sont en excellent accord avec les mesures faites en absorption. Nous allons maintenant montrer, que en travaillant à des températures intermédiaires, les effets liés à la dépolarisation microscopique et aux mélanges de niveaux peuvent être annulés.

d) - Expérience à température moyenne

La discussion du paragraphe précédent nous a montré les difficultés de ce genre de méthode. Pour minimiser les effets microscopiques des contraintes locales, on doit appliquer de grandes contraintes externes et le mélange aux niveaux vibroniques excités peut alors devenir une source d'erreur. Nous allons maintenant montrer qu'en travaillant à plus haute température on peut éliminer l'effet microscopique des contraintes locales, de sorte qu'il devient possible d'appliquer de petites contraintes, et de minimiser ainsi les effets de second ordre. La polarisation étant plus faible, on doit la mesurer par des techniques plus élaborées mais l'interprétation des résultats peut être faite avec moins d'ambigüité.

Nous appelons δ_t la séparation des composantes du triplet vibronique, produites à la fois par les contraintes internes et externes. Supposons que l'on puisse choisir T assez grand pour que $kT \gg \delta_t$ mais assez faible pour que la population des niveaux vibroniques plus excités demeure négligeable $(kT \ll 10\ E_d)$. Ceci n'est possible que si la contrainte est assez faible : $\delta_t \ll 10\ E_d$; et le mélange avec les niveaux vibroniques est lui aussi négligeable. Comme les séparations dues aux contraintes internes sont de l'ordre de 5 cm^{-1} et que le deuxième état excité est situé à environ 70 cm^{-1} au-dessus du premier, des températures de l'ordre de 15-20° K devraient remplir ces conditions.

Utilisant l'équation (13) on peut écrire le moment d'ordre zéro de la bande d'émission :

$$M^\lambda = \sum_i \frac{1}{Z} \langle\langle i | O^\lambda | i \rangle\rangle \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

où

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{W_i}{kT}\right)$$

Comme aucun mélange avec des états vibroniques excités n'intervient les états $|i\rangle\rangle$ sont en fait des combinaisons linéaires des états non perturbés $|T_1\mu\rangle\rangle$ que nous avons utilisés jusqu'à présent, combinaisons qui diagonalisent l'Hamiltonien $\mathcal{H}_t$ incluant l'effet des contraintes internes et externes.
On a alors :

$$M^\lambda = \frac{1}{Z} \sum_i \langle\langle i | O^\lambda \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_t}{kT}\right) | i \rangle\rangle$$

En développant l'exponentielle, on obtient :

$$M^\lambda \simeq \frac{1}{3} \sum \langle\langle i | O^\lambda \left(1 - \frac{\mathcal{H}_t}{kT}\right) | i \rangle\rangle$$

On peut réduire Z au facteur 3 à condition que seule la partie non symétrique de $\mathcal{H}_t$ ait été conservée (la partie cubique déplace tous les niveaux de la même quantité sans modifier les populations).

Comme la trace de la matrice $O^{\lambda}\ (1 - \frac{\mathcal{H}_t}{kT})$ ne dépend pas de la base, on peut la calculer très facilement dans la base qui diagonalise la contrainte externe et O^{λ} (la base xyz dans le cas d'une contrainte [100]). Donc :

$$P_{100} = \frac{M^{\sigma} - M^{\pi}}{M^{\sigma} + M^{\pi}} \# - \frac{K(E)}{2} \left[\langle\langle x | \frac{\mathcal{H}_t}{kT} | z \rangle\rangle - \langle\langle z | \frac{\mathcal{H}_t}{kT} | z \rangle\rangle \right.$$

au premier ordre en $\frac{\mathcal{H}_t}{kT}$. Les deux éléments de matrice dépendent linéairement des contraintes internes particulières mais comme la valeur moyenne de celles-ci est nulle, la somme des contributions de tous les centres du cristal annule leur effet. On en déduit que :

(III.19) $$P_{100} = K(E)\ \frac{\delta}{2kT}$$

On aurait démontré de même que :

(III.20) $$P_{111} = K(T_2)\ \frac{\delta'}{2kT}$$

Ces expressions sont en fait identiques à celles données dans les équations 14 et 16 lorsque $kT \gg \delta, \delta'$, mais maintenant nous avons démontré qu'elles demeurent valables en présence de contraintes internes.

En pratique, nous nous sommes limités à la détermination de P_{100} car la mesure de P_{111} est de toute façon trop affectée par les dépolarisations macroscopiques. Le tableau VII ci-dessous montre qu'à une température qui n'est pas assez forte compte tenu des contraintes internes, la polarisation à faible contrainte est réduite mais ce n'est plus vrai à 15° K où une valeur de $K(E) = 0{,}38$ a pu être trouvée en bon accord avec les autres mesures.

Pentes à l'origine de la courbe représentant le facteur de polarisation P en fonction d'une contrainte F_{100} parallèle à [100], et valeurs de K déduites pour différentes températures.

T(°K)	$\frac{100\ P}{F_{100}}$ ($mm^2\ kg^{-1}$)	$K = P \cdot \frac{2kT}{\delta}$
1,65	9,7	0,14
4,2	7,4	0,28
15	2,8	0,38

TABLEAU VII

En conclusion, nous voyons que ce genre de mesures est très sensible aux contraintes internes et des conclusions définitives ne peuvent être obtenues que si les mesures sont faites sur un intervalle étendu de températures. Cette technique peut cependant se révéler très utile quand la raie à zéro phonon n'est pas observable, de telle sorte que le facteur de réduction ne peut pas être déduit des mesures en absorption seules. Alors si les paramètres non réduits $\frac{\delta}{K(E)}$ ou $\frac{\delta'}{K(T_2)}$ ont été mesurés par dichroïsme linéaire les équations (19) et (20) permettent d'obtenir les carrés des facteurs de réduction $K(E)$ et $K(T_2)$. Ces facteurs de réduction varient généralement de manière exponentielle avec les paramètres définissant le couplage avec le réseau. Ainsi, une détermination même grossière peut être extrêmement utile.

Nous pouvons remarquer que l'analyse présentée dans le paragraphe 3 peut servir également dans le cas où le triplet orbital est l'état fondamental et l'état excité est un singulet. Il suffit alors de remplacer les mots absorption par émission et réciproquement, et de modifier la définition des fonctions de forme en conséquence. Une telle analyse dans le cas d'une symétrie trigonale

a été effectuée par Silsbee [94] et Merle d'Aubigné et Duval [103].

4. - STRUCTURE VIBRONIQUE DE LA BANDE D'EMISSION

L'étude détaillée de la forme de la bande d'émission et de son comportement en présence d'une contrainte extérieure peut conduire à une connaissance précise de la symétrie des modes de vibration qui interviennent dans le couplage. L'état fondamental n'étant pas dégénéré, les états vibroniques correspondants sont de simples produits de Born-Oppenheimer $|v\Gamma\gamma\rangle\,|A_1\rangle$ où $|v\Gamma\gamma\rangle$ est une fonction vibrationnelle de symétrie $\Gamma\gamma$. Aussi les règles de sélection observées dans le spectre d'émission donneront des informations directes sur le développement de la fonction d'onde du niveau émetteur en fonction de ces états vibrationnels (voir la conclusion du paragraphe B). En fait, ce développement peut s'écrire comme nous l'avions fait au paragraphe B, mais de manière plus générale.

$$|T_1\mu\rangle\rangle = \sum f(v,\Gamma)\,|v\Gamma\gamma\rangle\,|T_1\lambda\rangle\,\langle\Gamma T_1\gamma\lambda|T_1\mu\rangle$$

où $\langle\Gamma T_1\gamma\lambda|T_1\mu\rangle$ est un coefficient de Clebsch-Gordan usuel. Compte tenu des règles de sommation sur les coefficients de Clebsch-Gordan, le carré du coefficient numérique $f(v,\Gamma)$ représente l'intensité de la luminescence vers l'ensemble des niveaux vibrationnels $|v,\Gamma,\gamma\rangle$: l'émission du photon d'énergie $E_0 - E(v,\Gamma)$ est suivie de l'émission du ou des phonons, d'énergie totale $E(v,\Gamma)$ correspondants à la désexcitation de la partie vibrationnelle $|v,\Gamma,\gamma\rangle$. Les fonctions vibrationnelles $|v,\Gamma,\gamma\rangle$ qui correspondent à l'excitation d'un seul quantum dans un mode sont particulièrement intéressantes car elles possèdent la symétrie du mode lui-même. Ce sont, de plus, ces fonctions qui apparaîssent généralement le plus clairement dans la structure de la bande.

Les règles de sélection inclues dans les coefficients de Clebsch-Gordan $\langle\Gamma T_1\gamma\lambda|T_1\mu\rangle$ ne sont autres que les règles de sélection usuelles que l'on rencontre dans une transition optique de polarisation λ entre un état $|T_1\mu\rangle$

et un état $|\Gamma\gamma>$. Nous les avons représentées dans le tableau VIII, après avoir effectué la sommation sur les composantes γ des états vibrationnels finals car ils ne sont pas résolus en général. L'intensité relative des modes E et T_2 a été choisie de sorte que s'ils ont même fréquence et qu'ils sont également couplés, leur somme correspond au mode D introduit au paragraphe B. On peut vérifier que pour les transitions faisant intervenir une fonction vibrationnelle de symétrie A_1, les règles de sélection sont celles de la raie à zéro phonon.

A basse température et forte contrainte [100] (ou [111]) la population du sous-niveau $|z>>$ (ou $|\zeta>>$) peut être rendue négligeable et on observe donc les règles de sélection des deux autres sous-niveaux.

C'est la sommation de ces différentes intensités pour $|x>>$ et $|y>>$ qui conduit à la polarisation globale de la bande que nous avons étudiée au paragraphe 3. Dans le cas du modèle utilisant un mode D, on voit que les fonctions vibrationnelles qui gardent la symétrie D correspondent à une émission à peu près égale en polarisation π et σ, les fonctions vibrationnelles de symétrie A_1 (ou S) correspondent à une émission totalement polarisée σ : nous avons vu, en effet, que c'est la proportion relative des fonctions S et D qui déterminait les coefficients de réduction et donc la valeur de la polarisation de l'émission.

α) - Etude des pics vibroniques

Le spectre d'émission pour des contraintes [100] et [111] a été reproduit sur la figure (57). Les deux pics très marqués à 200 et 300 cm^{-1} sont en accord avec les résultats d'Evans et Kemp [104].

La forte polarisation σ observée sous une contrainte [100] dans la région du pic à 200 cm^{-1} montre qu'il correspond à un mode A_1 ou E. Sous contrainte [111] , l'intensité de lumière π bien que plus petite que l'intensité σ est cependant trop importante pour être entièrement explicable par une dépolarisation macroscopique. On en déduit que le pic à 200 cm^{-1} est essentiellement dû au couplage à un mode de symétrie A_1 mais que des modes plus faiblement couplés de symétrie E interviennent aussi.

Une situation semblable apparaît pour le troisième pic à 344 cm^{-1} ; mais, là, ce sont les contributions de modes A_1 plus faiblement couplés qui doivent être ajoutés à une contribution due principalement à des modes T_2.

TABLE VIII

INTENSITES RELATIVES DES TRANSITIONS

COMPOSANT LA BANDE D'EMISSION

Direction de la contrainte	Symétrie de l'état vibrationnel final / Polarisation de la lumière / Etat émetteur	A_1		E		T_2		D	
		π	σ	π	σ	π	σ	π	σ
001	$\|T_1x\rangle\rangle$ $\|T_1y\rangle\rangle$	0	1	0	4	6	3	6	7
	$\|T_1z\rangle\rangle$	2	0	8	0	0	6	8	6
111	$\|T_1\xi\rangle\rangle$ $\|T_1\eta\rangle\rangle$	0	1	4	2	2	5	6	7
	$\|T_1\zeta\rangle\rangle$	2	0	0	4	8	2	8	6

Les états $\zeta\eta\xi$ sont les combinaisons linéaires des $|T_1\mu\rangle\rangle$ qui diagonalisent l'Hamiltonien de contrainte pour une déformation [111].

Pour des contraintes [100] ou [111] les règles de sélection ne dépendent pas de la direction de propagation de la lumière. Le triplet vibronique est décomposé en un doublet et un singulet ; pour la comparaison avec l'expérience les intensités doivent être multipliées par la population du singulet ou du doublet.

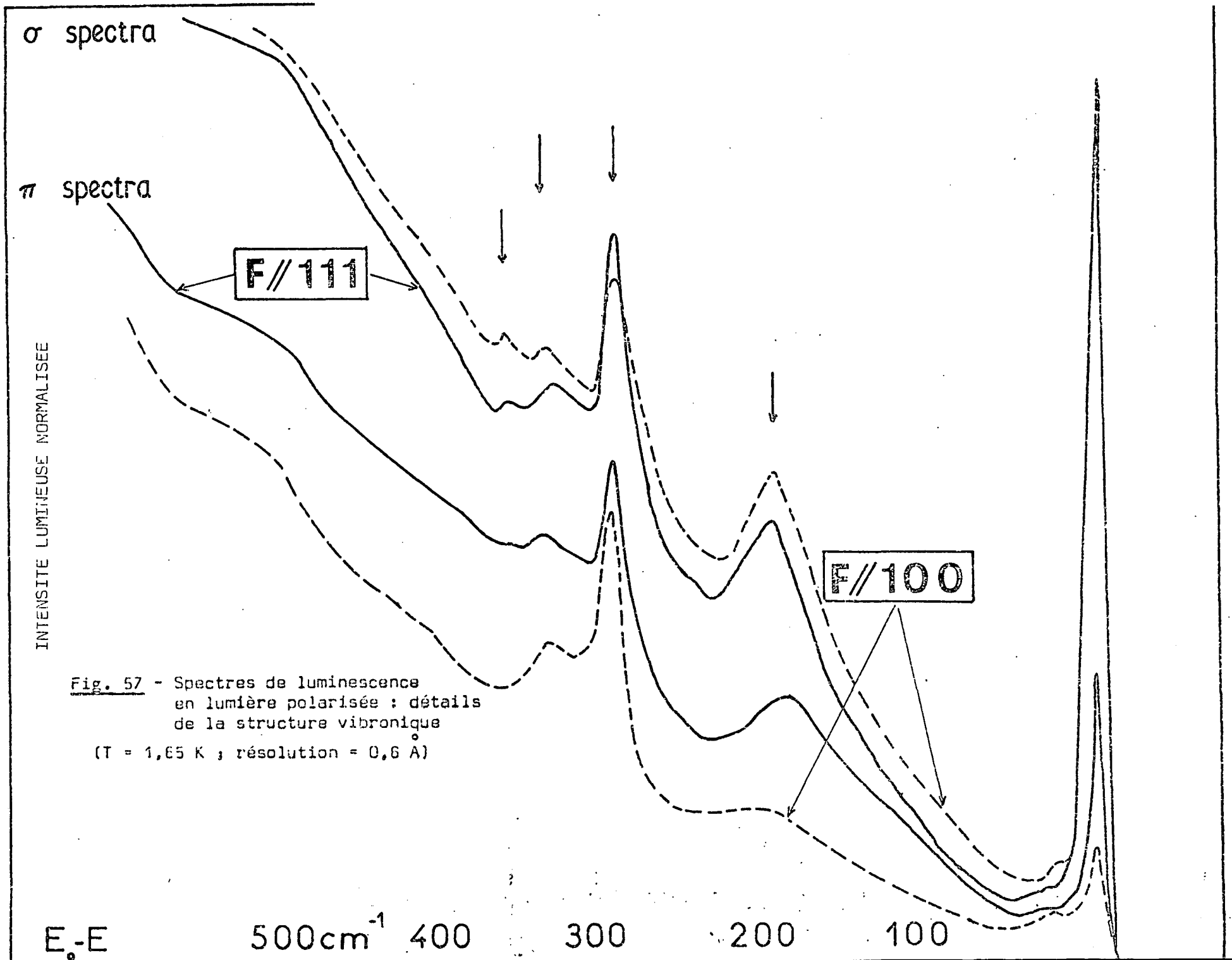


Fig. 57 - Spectres de luminescence en lumière polarisée : détails de la structure vibronique
(T = 1,65 K ; résolution = 0,6 Å)

Figure 57

Par contre, l'identification du pic à 376 cm^{-1} comme étant dû à un mode A_1 est plus sûre.

Le pic étroit à 300 cm^{-1} est beaucoup plus intéressant : il apparaît dans les quatre spectres avec à peu près la même intensité, c'est-à-dire presque complètement dépolarisé comme un mode D. La figure (58) montre le spectre sous contrainte [100] après soustraction du fond continu. Le spectre π apparaît très étroit alorsque le spectre σ est plus large et montre une structure. Cette situation peut s'expliquer si les modes E et T_2 formant le mode D n'étaient pas exactement dégénérés. Nous pouvons alors essayer d'utiliser la table VIII pour décomposer le spectre σ en ses composantes E et T_2. L'intensité de la composante σ due au mode T_2 devrait être proportionnelle à celle de la composante π dans le rapport 3 : 6. La composante σ due au mode E est alors obtenue par différence. C'est ce qu'on a fait sur la figure (58) (en fait nous avons soustrait une fraction égale à 0,55 et non à 0,5 du spectre π pour tenir compte des dépolarisations macroscopiques). Les composantes E et T_2 du spectre σ apparaissent à 13 cm^{-1} l'une de l'autre et ont approximativement la même intensité. Si le couplage aux modes E et T_2 était égal, ces intensités devraient en fait être dans le rapport 4 : 3. Il faut cependant garder à l'esprit l'aspect très qualitatif de ces déterminations, dû à la difficulté de séparer les contributions de la bande large et d'un pic modéremment étroit, et d'effectuer les corrections de dépolarisation. Une analyse similaire à partir de données expérimentales différentes a été faite indépendament par Hughes et al [105] et ces auteurs arrivent à la même conclusion.

Il est intéressant de voir si les pics vibroniques situés à 200 et 300 cm^{-1} correspondent à des maxima dans la distribution de phonon du cristal pur. La dynamique du réseau de CaO a été récemment étudiée par diffraction de neutrons (106). On a trouvé des maxima dans la densité de modes pour des valeurs de 200 et 340 cm^{-1}. Le premier maximum correspond à des points critiques de symétrie TA(X) et TA(L) dont les représentations se décomposent en modes E et T_2 seulement [107]. Ceci montre que le mode A_1 correspondant à ce pic (qui est observé en émission et en absorption) est en fait un mode résonnant. Il en est de même pour le mode à 300 cm^{-1} qui ne correspond pas à un maximum net de la densité de modes du réseau pur.

β) - Etude de la bande large

La bande large elle-même est polarisée comme nous l'avons déjà vu en analysant son moment d'ordre zéro au paragraphe 3. En étudiant les figures (53) et (54) on peut voir que la polarisation est distribuée sur l'ensemble de la bande de manière non uniforme, c'est-à-dire que les composantes de polarisation différente apparaissent décalées les unes par rapport aux autres. On obtient en fait les différences de premier moment

$$\langle E_\sigma \rangle - \langle E_\pi \rangle = 80 \text{ cm}^{-1}$$

(III.21) pour une contrainte [100] de 7,4 kg/mm^2

et $$\langle E_\sigma \rangle - \langle E_\pi \rangle = -21 \text{ cm}^{-1}$$

pour une contrainte [111] de 6,2 kg/mm^2

Ceci est à relier au fait que nous avons déjà relevé dans l'analyse des pics vibroniques : le pic à basse énergie ($\hbar\omega$ = 200 cm^{-1}) est surtout dû à des modes A_1 et E alors que le pic à plus haute énergie ($\hbar\omega$ = 344 cm^{-1}) est dû à des modes T_2. Les courbes de la figure (57) montrent qu'une distribution non uniforme en énergie des modes E et T_2 se retrouve aussi pour les modes moins couplés qui donnent lieu au reste de la bande large. Sous une contrainte 100 importante et à basse température, l'émission de lumière nécessite l'émission simultanée de phonons de type T_2 (voir table VIII), elle aura lieu à plus basse énergie que l'émission σ. Au contraire, pour une contrainte [111] , ce sont les phonons des modes E qui favorisent l'émission de lumière π, aussi a-t-elle lieu à plus haute énergie. En fait, une analyse quantitative des résultats contenus dans les expressions (III.21) nécessiterait un modèle beaucoup plus élaboré.

En conclusion de ce paragraphe, nous remarquerons que l'identification du pic à 300 cm^{-1} comme un mode D est très intéressante d'autant plus que cette énergie représente l'énergie moyenne des modes non cubiques, détermonée par l'analyse de l'élargissement avec la température de la bande d'absorption [78]. Son intensité est cependant deux fois plus faible que celle calculée au moyen du modèle à un mode D [93] : une partie importante du couplage Jahn Teller fait donc intervenir des modes non cubiques largement étalés en énergie.

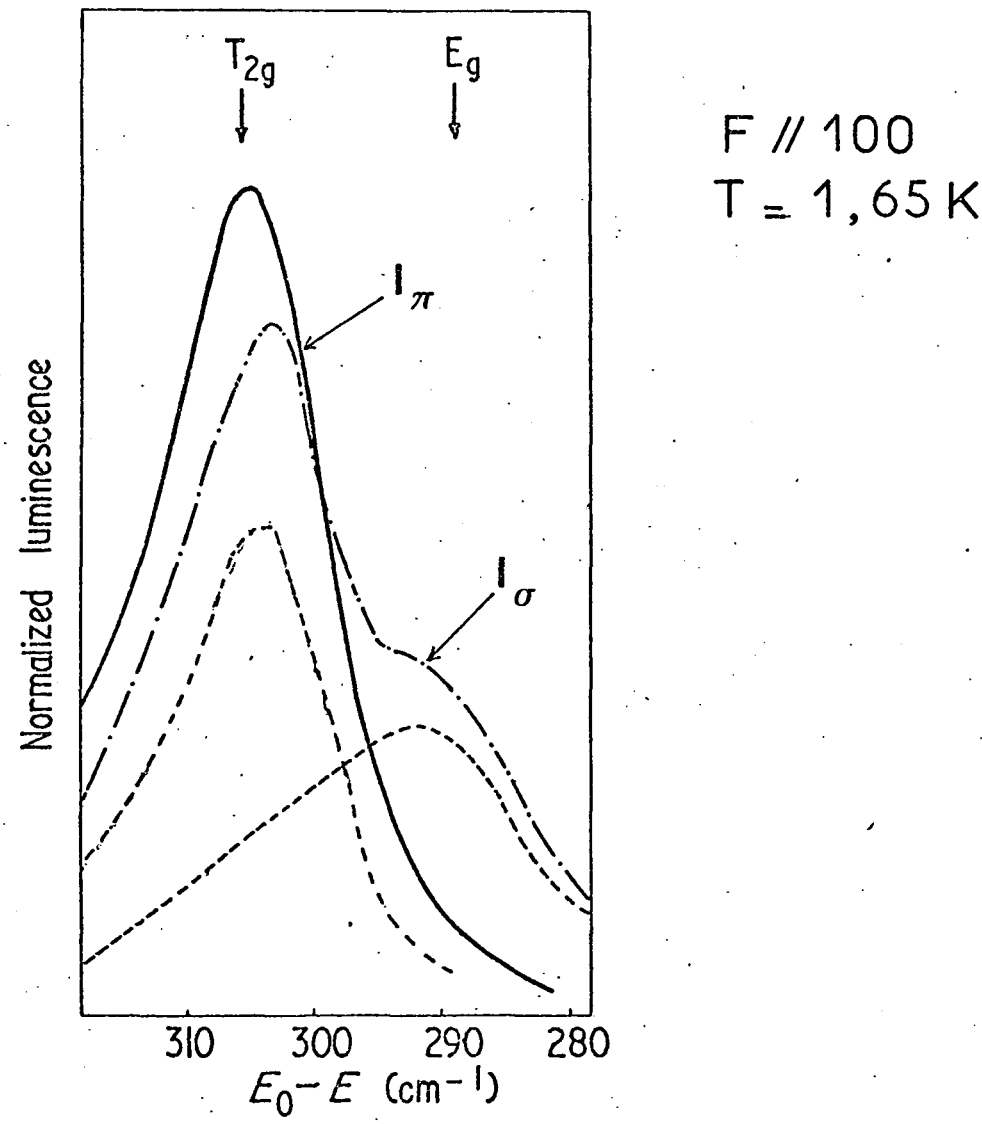


Fig. 58 - Détail du pic vibronique à 300 cm^{-1} : les courbes en traits pointillés représentent les deux composantes du spectre I_σ.

Comme on l'a montré la distribution en énergie des modes E et des modes T_2 est différente mais comme le prouve l'égalité de K(E) et de $K(T_2)$ leurs énergies Jahn Teller sont à peu près égales.

REMARQUE : Structure vibronique du spectre d'absorption

Au paragraphe 2 nous avons présenté l'analyse du premier moment du dichroïsme linéaire. Comme on le voit sur la figure (52), le dichroïsme linéaire a une structure très complexe dans la région basse énergie de la bande d'absorption. Ceci se comprend facilement quand on compare simplement les spectres d'absorption π et σ figure (59). On voit sur cette figure que toute la structure du spectre π apparaît décalée par rapport à celle du spectre σ d'une quantité équivalente à celle de la raie à zéro phonon. Ceci signifie que ces niveaux vibroniques excités ont à peu près le même facteur de réduction. Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que le premier moment de la bande large a une variation non réduite : cette variation [7] est en fait une conséquence non seulement du déplacement des niveaux individuels mais aussi de la modification des probabilités de transition.

5. - CONCLUSION

Nous avons montré que l'étude de la polarisation linéaire de la fluorescence sous contrainte permet d'obtenir des probabilités de transition des différents sous-niveaux, et conduit à la détermination des coefficients de réduction définis par Ham. Dans le Chapitre II, la connaissance des probabilités de transition nous avait permis de trouver de manière indirecte quelle était la nature de la déformation à laquelle était sensible le triplet fluorescent de l'ion Mn^{++}. La méthode proposée dans ce chapitre permet d'obtenir le même genre d'information puisque nous avons pu étudier la symétrie de la déformation Jahn Teller du niveau fluorescent. Insistons sur la différence essentielle séparant ces deux cas : l'importance considérable des déformations internes

statiques dans le cristal de spinelle fait que la dégénérescence orbitale est complètement levée et que la symétrie cubique n'est pas du tout préservée ; dans CaO au contraire, les contraintes locales sont relativement faibles et les corrections à la symétrie cubique sont assez faibles ; nous avons même montré qu'en travaillant à des températures intermédiaires les causes d'erreur liées à ces contraintes pouvaient être complètement éliminées.

Les valeurs de $K(E)$ et $K(T_2)$ déterminées en absorption et en émission sont en très bon accord. On contrôle ainsi les méthodes utilisées ; mais surtout, on montre que c'est le même niveau électronique $^2T_{1u}$ qui intervient dans les deux processus, situation très différente de celle que l'on rencontre dans les centres F des halogénures alcalins.

L'égalité des valeurs de $K(E)$ et $K(T_2)$ montre que les énergies Jahn Teller correspondent aux distorsions trigonales et tetragonales sont à peu près égales. Une analyse plus détaillée des spectres polarisés montre clairement que le couplage fait intervenir des modes de vibration dans une gamme d'énergie assez étendue. Il est en fait remarquable que le modèle simple que nous avons étudié au paragraphe B, qui ne fait intervenir qu'un seul mode D explique si bien à la fois la forme détaillée de la bande d'absorption et les valeurs des trois coefficients de réduction de Ham.

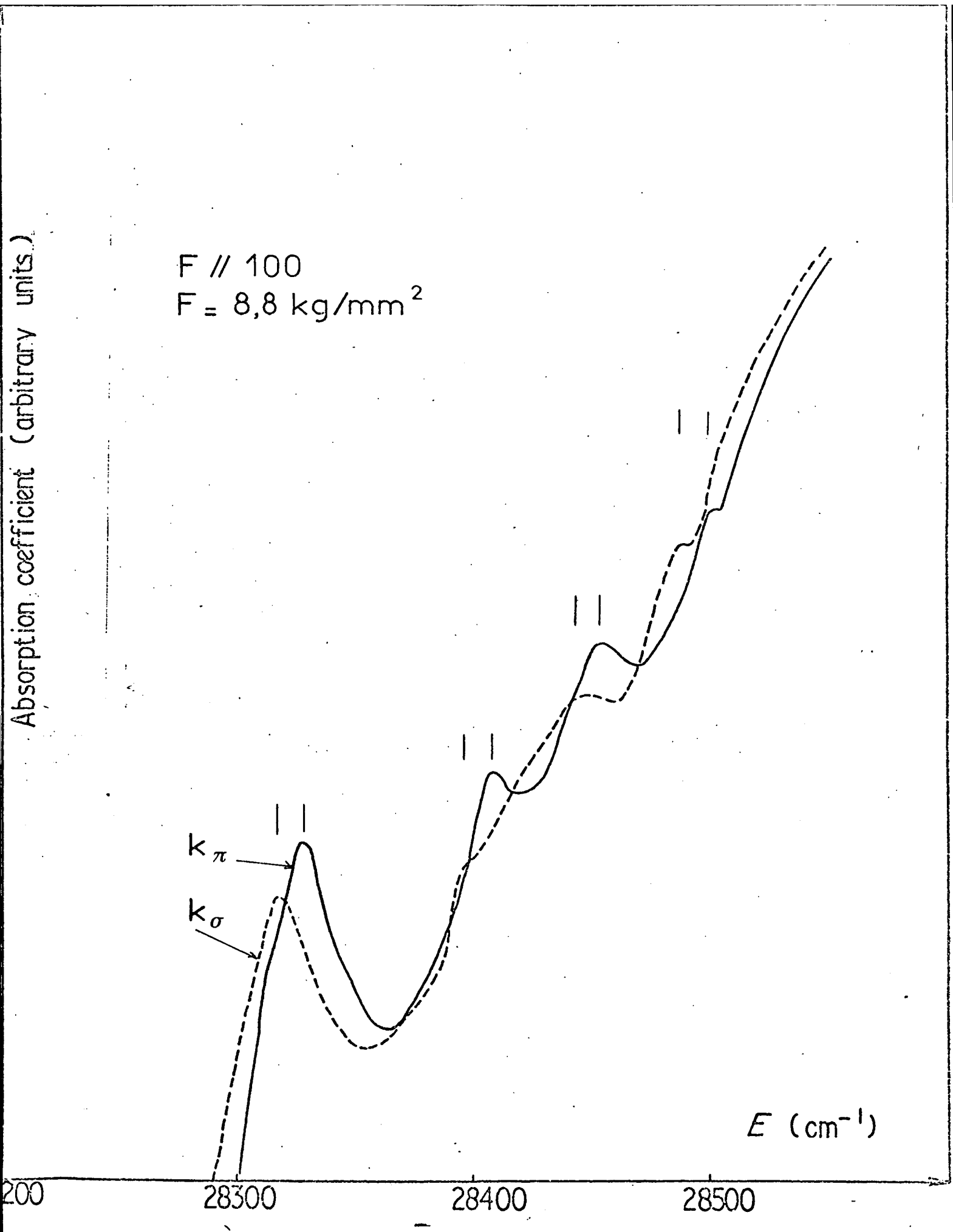


Fig. 59 - Spectre d'absorption en lumière polarisée : détails de la structure vibronique.

Chapitre IV

▪ *ETUDE PAR DOUBLE RESONANCE* ▪

DE L'ETAT EXCITE $^3T_1$ *DU CENTRE F' DANS CaO*

CHAPITRE IV

Le centre F' dans CaO est caractérisé par une grande simplicité : de la même façon qu'on peut comparer le centre F des halogénures alcalins à un atome d'hydrogène, le centre F' avec ses deux électrons est l'analogue direct d'un atome d'Hélium. On retrouve dans son spectre optique les équivalents des 3 termes les plus bas de l'hélium, ^1S , ^3P , ^1P , mais leur dénomination en symétrie cubique devient $^1A_{1g}$, $^3T_{1u}$, $^1T_{1u}$. C'est le niveau "métastable" $^3T_{1u}$ fluorescent que nous avons pu étudier précisement grâce à la méthode de double résonance [15] , décrite au paragraphe I.A.2.b.α :

La finesse des raies détectées (due en partie à la possibilité d'obtenir des cristaux de CaO de très bonne qualité) et la simplicité théorique du centre F' nous ont permis de comprendre précisément la structure du niveau étudié : ces deux facteurs devraient donner au centre F' un rôle d'outil de qualité comparable à celui du rubis.

1. - RAPPEL DES PROPRIETES DU CENTRE F' DANS CaO

Dans le chapitre III, nous avons étudié les propriétés du centre F^+, lacune d'un ion O^{--} du réseau de CaO qui a piégé un électron. Ce premier centre a, par rapport au reste du cristal, une charge positive et est donc susceptible d'accepter un électron supplémentaire, devenant ainsi un nouveau centre appelé F ou F', suivant les auteurs. L'analogue de ce nouveau centre existe dans les halogénures alcalins où il s'appelle F' ou F^- ; mais dans ce réseau d'ions monovalents le deuxième électron est beaucoup moins lié et on ne connait que l'état fondamental de ce centre F^- : l'absorption d'énergie entraîne l'ionisation, c'est-à-dire la formation d'un centre F à 1 électron, et d'un électron dans la bande de conduction. Ce centre F^-, dans les halogénures alcalins, a été mis en évidence de façon indirecte ;

mais il joue un rôle extrêmement important dans la luminescence du centre F [108].

a) - *Production de centres F' dans CaO*

Le centre F' a pu être mis en évidence dans des cristaux de CaO qui ont subi les différents traitements qui conduisent aussi, pour les halogénures alcalins, à la production de centre F :

- Coloration additive [109] consistant à chauffer le cristal en présence d'une vapeur de Ca.
- Coloration électrolytique [110] : en fait cette coloration a été obtenue accidentellement lors de la préparation de monocristaux de CaO, dont la fusion avait été réalisée par effet Joule.
- Irradiation par un faisceau d'électrons énergiques [111]

b) - *Propriétés optiques*

Dans un réseau divalent, certains états excités du centre F' sont encore liés et correspondent à des transitions optiques [109,110] bien identifiées entre la configuration fondamentale $(1s)^2$ et la configuration excitée (1s)(2p). (Voir figure 60). A cette configuration correspondent 2 termes de spin total différent ^3P et ^1P .

La bande d'absorption correspond à la transition permise $^1S \rightarrow {}^1P$ dont la force d'oscillateur est proche de 1 : son maximum est à 4000 Å (25.000 cm^{-1}) et sa largeur de 2400 cm^{-1} correspond à une valeur élevée $S \simeq 16$ du facteur de Huang et Rhys caractérisant le couplage avec les vibrations du réseau.

L'excitation dans cette bande d'absorption conduit à une fluorescence intense de couleur rouge orangé : le maximum de l'émission a lieu vers 6010 Å mais la bande est beaucoup plus fine et l'étude en fonction de la température conduit à une valeur de S de l'ordre de 2,5 et à une énergie moyenne des modes de vibration $\omega = 280$ cm^{-1} [110]. La durée de vie $\tau = 3$ ms

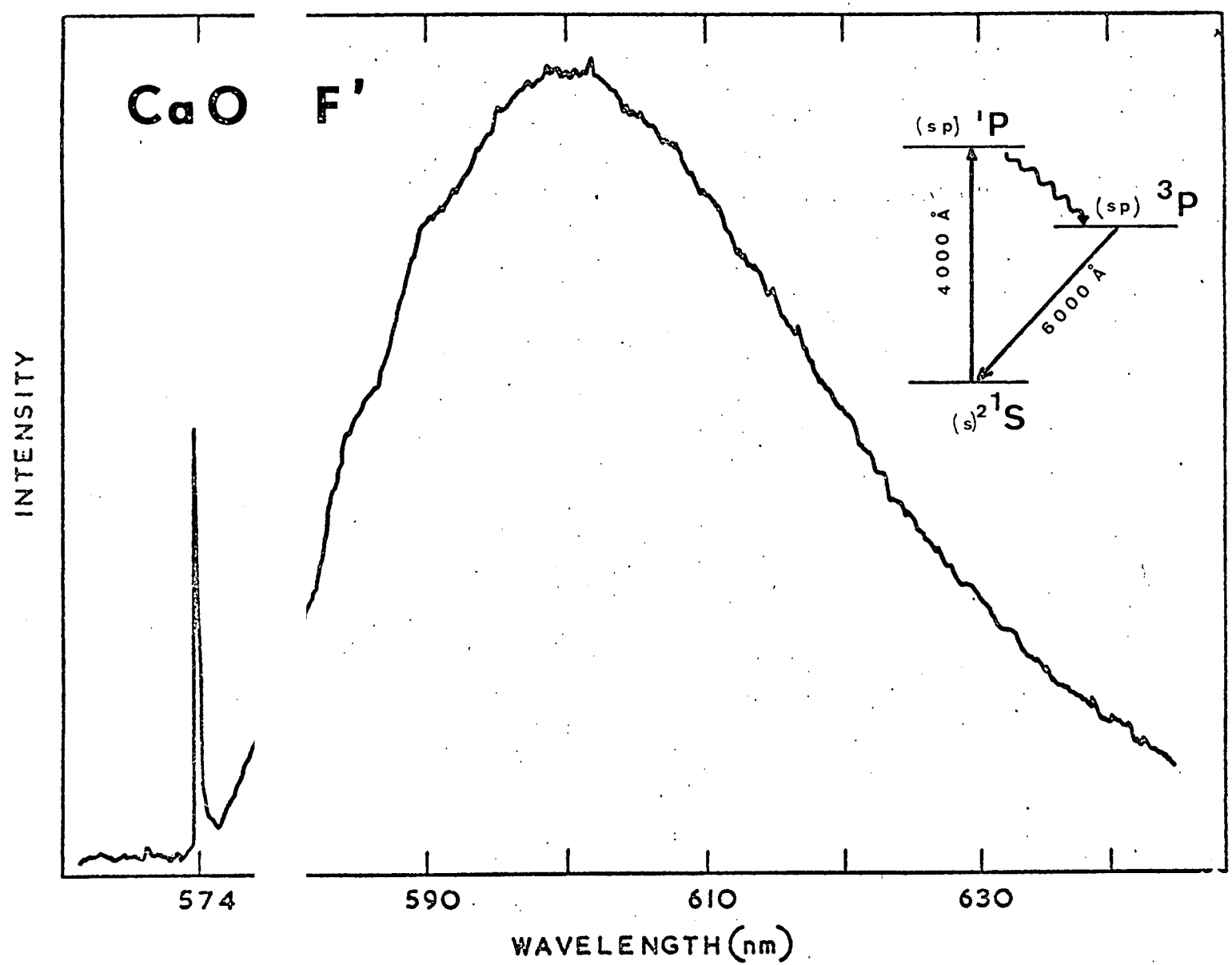


Figure 60

Spe d'émission des centres F' dans CaO (d'après la référence 11c)

mesurée à basse température suggère que la transition est interdite, et que le niveau émetteur est par conséquent le niveau ^3P ; nos expériences confirmeront cette interprétation. A plus haute température (77° K et au dessus) apparaît un phénomène de phosphorescence : l'émission est beaucoup moins intense (on perd un rapport de l'ordre de 20 en intensité entre la température de l'Hélium liquide et la température ambiante), et la phosphorescence dans le noir peut durer plusieurs minutes. (★)

Comme l'on peut s'y attendre pour un centre à deux électrons, aucun signal de résonance paramagnétique n'est associé à ce centre.

c) - *Conversion $F^+ \leftrightarrow F'$*

L'identification du centre F comme étant une lacune d'ion négatif ayant piégé deux électrons repose essentiellement sur la possibilité que l'on a de transformer le centre F' en centre F^+ et réciproquement.

En irradiant à 300° K simultanément avec de la lumière bleue (pour peupler le niveau métastable ^3P) et de la lumière de longueur d'onde inférieure à 1 μ , (pour ioniser le centre à partir de ce niveau) Henderson et al [110] ont constaté que le signal de résonance paramagnétique lié au centre F^+ augmente, c'est-à-dire que la concentration de ces centres augmente. Une expérience similaire effectuée par Kemp et al [112] conduit au même résultat : l'irradiation à 77° K avec de la lumière bleue conduit à la croissance de la bande d'absorption (3300 Å) des centres F^+ aux dépens de la bande des centres F' ; au contraire, l'illumination avec de la lumière rouge rétablit la bande F'.

expliquer

$F^+ = (O^{--})e$

$F = (O^{--})ee$

ou F'

(★) *Nous n'avons pas pu détecter dans nos échantillons la fluorescence verte ($\lambda \sim 5000$ Å) que Henderson et al [110] attribuaient à la transition $^1P \rightarrow {}^1S$ et qui était sans doute liée à une autre impureté.*

2. - PREMIERS RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) - *Echantillons et montage expérimental*

Les cristaux de CaO que nous avons utilisés, provenaient de Spicer Ltd. Ils avaient été colorés accidentellement lors de la formation, et leur concentration n'avait donc pas été contrôlée. Cette concentration est d'ailleurs variable non seulement d'un lot à l'autre, mais aussi d'une région du cristal à une autre. Elle est telle qu'il est souvent impossible de mesurer la densité optique au sommet de la bande d'absorption même pour un échantillon d'épaisseur inférieure à 1 mm : un coefficient d'absorption k_{max} égal à 50 cm^{-1} a pu être mesuré sur certains échantillons, mais il est souvent supérieur à cette valeur.

Les échantillons utilisés sont clivés sous forme d'une plaquette de quelques mm de côté (typiquement 3x5 mm) et d'épaisseur de l'ordre de 1 mm. L'échantillon est placé au centre de la cavité hyperfréquence (bande X ou bande K). La fluorescence est excitée au moyen d'un arc à mercure HBO 200 suivi d'un filtre MTO 395 B ; elle est détectée par un photomultiplicateur RCA 6217 précédé d'un flitre MTO 600.

b) - *Polarisation circulaire de la fluorescence*

F ou F'

La fluorescence du centre F émise à basse température en présence d'un champ magnétique a une forte polarisation circulaire.

Dans un champ magnétique de 10 kGauss et à une température de 1,65° K, le taux de polarisation

$$P = \frac{I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}}{I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+}}$$

atteint + 20%. Une détermination précise de la valeur de ce rapport est cependant assez délicate : la grande concentration en centres F conduit à utiliser des échantillons ayant une forme de plaquette car seule une faible épaisseur peut être excitée ; une telle forme favorise la dépolarisation par

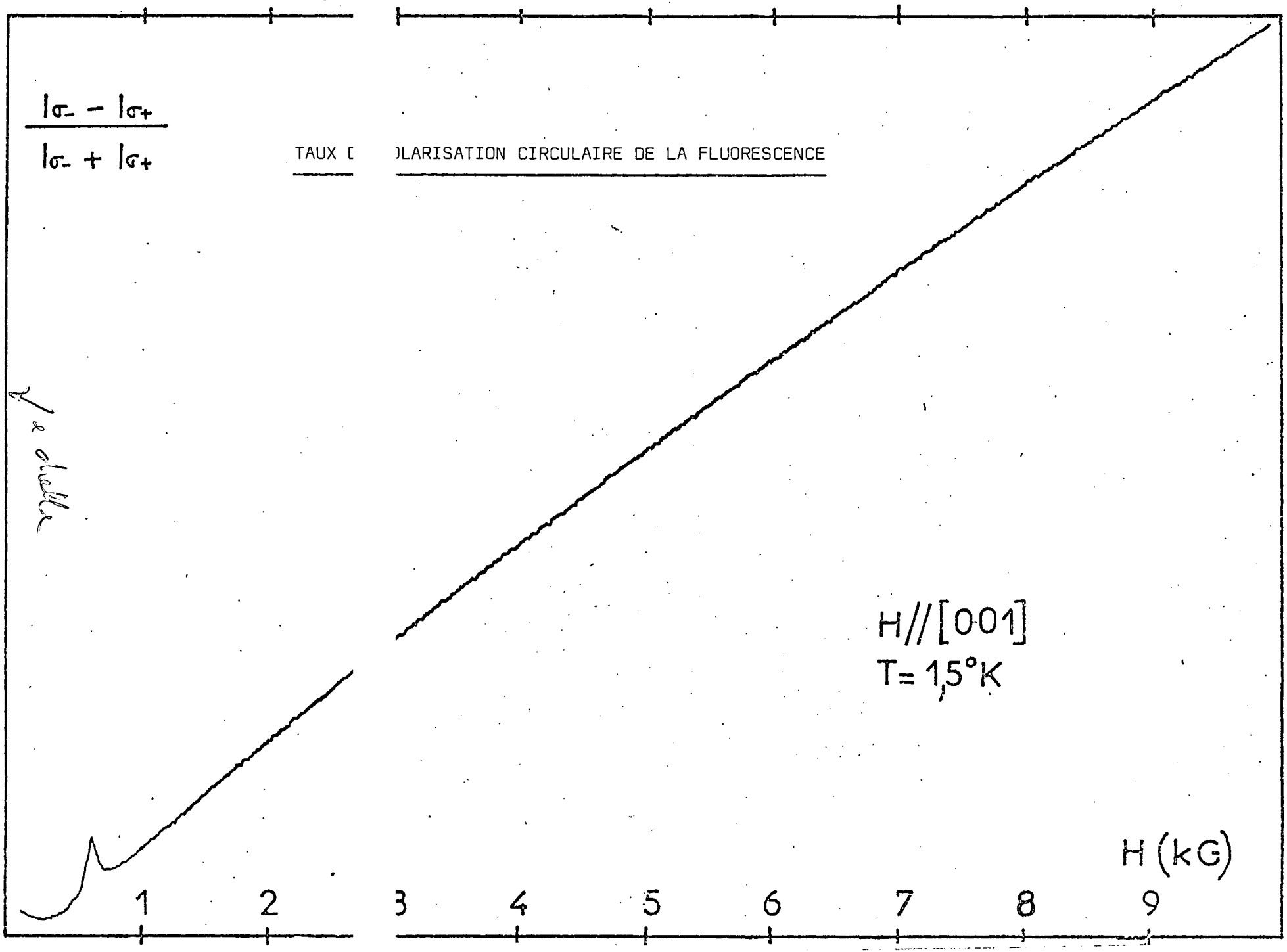

$\frac{I_{\sigma-} - I_{\sigma+}}{I_{\sigma-} + I_{\sigma+}}$
TAUX D OLARISATION CIRCULAIRE DE LA FLUORESCENCE
H//[001]
T= 1,5°K
H (kG)
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Figure 61

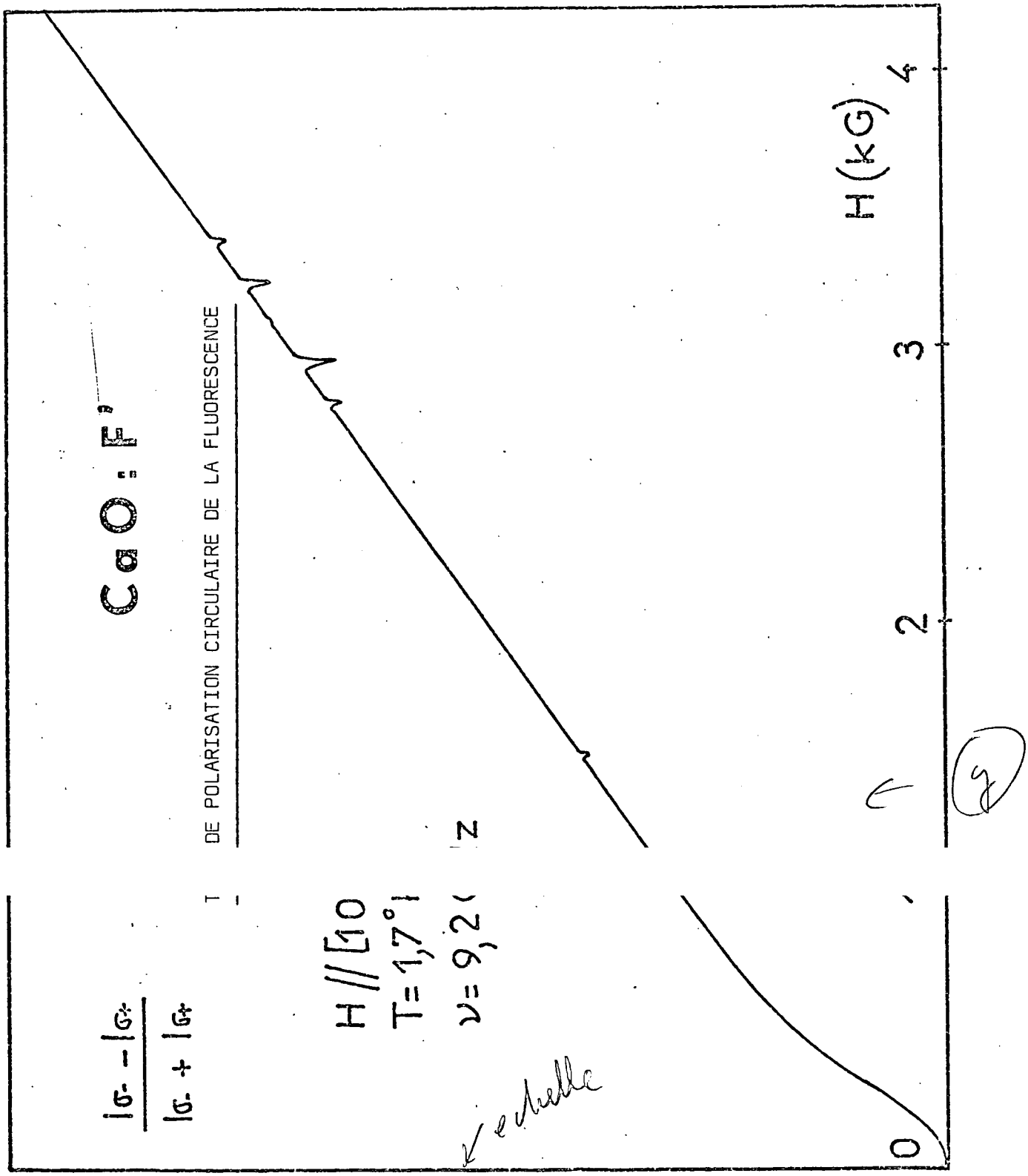

CaO : F
DE POLARISATION CIRCULAIRE DE LA FLUORESCENCE
H // [1 1 0]
T = 1,7°K
ν = 9,2
H (kG)
0
2
3
4

Figure 62

effet de "fontaine lumineuse" (voir I.B.4.c). D'autre part, il n'est pas impossible que la valeur de P dépende des échantillons utilisés : la présence d'impuretés (V^{++}) dans l'un d'eux semble être responsable d'une légère augmentation de la valeur de P mesurée (22% dans les mêmes conditions).

On peut voir sur la figure 61 la dépendance de P avec le champ magnétique H pour une orientation H // [100] de champ magnétique. Nous reviendrons plus loin sur la forme de la courbe P(H) en champ magnétique faible (voir § 4.b) ; pour les plus fortes valeurs de H on aperçoit un début de saturation de la courbe P(H), dont on rend très bien compte en assimilant P(H) à la fonction :

$$P = \text{th} \frac{g_{eff} \beta H}{2kT}$$

avec $g_{eff} = 2$.

Nous n'avons pas effectué une étude détaillée de la fonction P(H) en fonction de l'orientation et de la valeur du champ magnétique comme nous l'avions fait au chapitre II : les résultats du paragraphe suivant (action de la radiofréquence) donnent en effet de manière beaucoup plus sûre et plus précise le même genre d'information. Nous verrons plus loin (§ 3) néanmoins en quoi une telle étude pourrait être intéressante.

c) - *Détection de la résonance de l'état excité*

Comme nous l'avons vu, l'existence d'une polarisation circulaire met en évidence des différences entre les populations des divers sous-niveaux Zeeman du niveau émetteur, et rend possible la détection de la résonance dans l'état excité.

α) - Transitions permises $\Delta m = 1$

Effectivement, en soumettant l'échantillon a un champ de radiofréquence (ν = 9200 Mc/s), on constate que la polarisation circulaire décroît pour un certain nombre de valeurs du champ magnétique. La figure 62 correspond à une orientation du champ magnétique H // [110] ; elle montre

que la diminution relative $\frac{\Delta P}{P}$ ne dépasse pas 4%, pour les raies les plus intenses.

Le spectre se compose de raies disposées symétriquement par rapport à la valeur du champ magnétique correspondant à $g = 2$ ($H = 3{,}28$ kG). (On observe aussi une raie faible correspondant à $g = 4$). En faisant tourner l'échantillon autour d'un axe [010] du cristal perpendiculaire au champ magnétique, on constate que les raies centrales se dédoublent ; nous avons porté sur la figure 64 les positions des 6 raies en fonction de l'angle θ entre la direction [001] et celle du champ magnétique H. Cette dépendance montre clairement que le spectre obtenu est dû à la superposition de 3 spectres de deux raies chacun correspondants à trois sites de symétrie axiale et de spin effectif $S = 1$. L'hamiltonien de spin correspondant s'écrit [28] :

(IV.1) $$\mathcal{H}_S = g_{//}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + D S_z^2$$

où z désigne l'une des 3 directions [100], [010] et [001] du cube, x et y désignant les deux directions perpendiculaires.

$\mathcal{H}_S$ ne dépend que de l'angle α entre la direction axiale du site Oz et le champ magnétique $\vec{H}$. Les valeurs de α pour chacun des trois sites sont respectivement égales à θ, $\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{2} - \theta$.

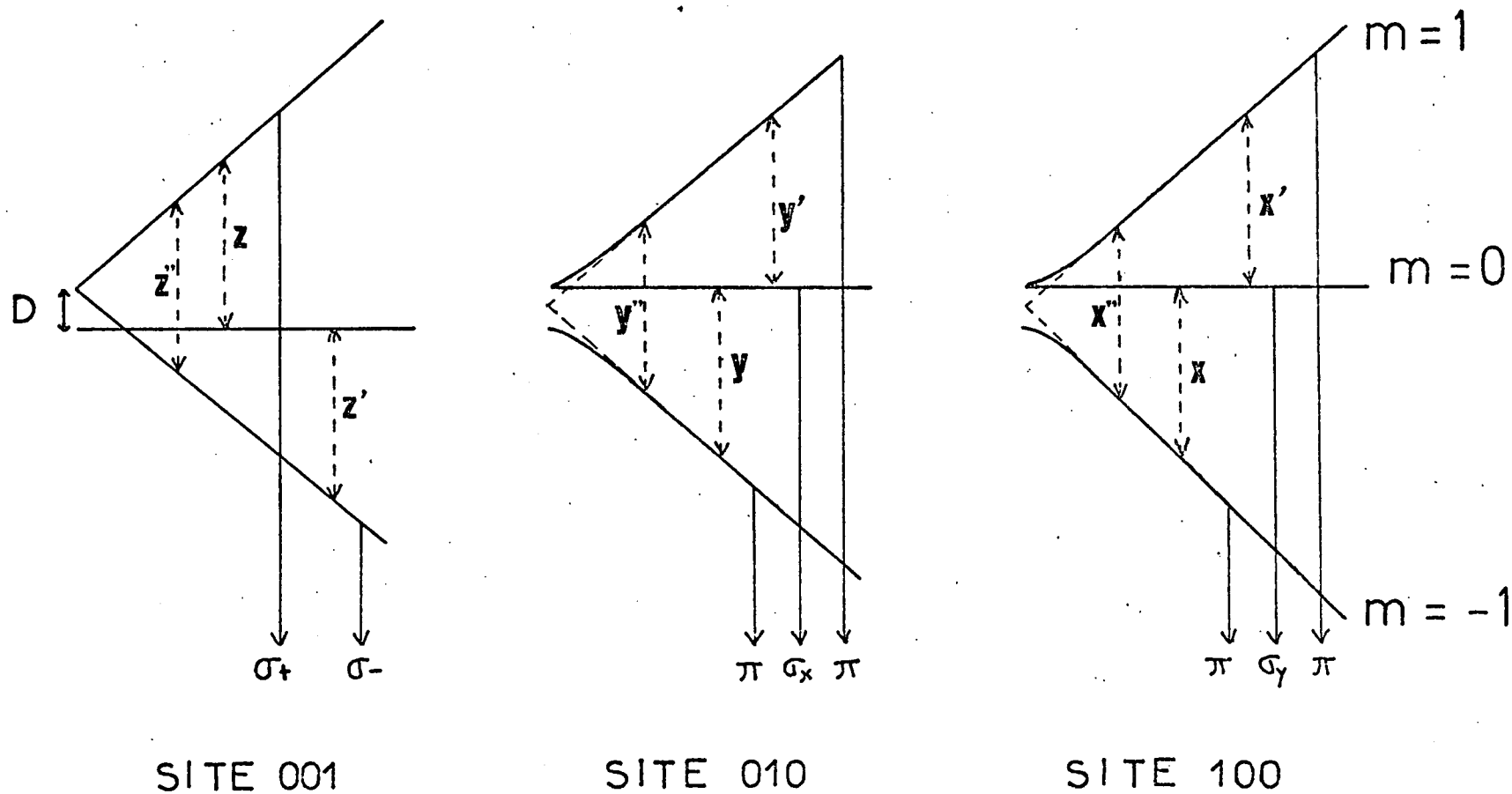
Les 3 spectres obtenus se déduisent l'un de l'autre par une opération de symétrie du cube ce qui fait que la symétrie globale du cube est préservée.

La figure 63 montre dans le cas particulier $H // [001]$ (c'est-à-dire $\theta = 0$) la position des sous-niveaux diagonalisant $\mathcal{H}_S$ pour chacun des 3 sites observés ainsi que la position des résonances hyperfréquence.

Les courbes tracées sur la figure 64 correspondent aux valeurs théoriques de résonance obtenues en diagonalisant $\mathcal{H}_S$: à des termes de l'onde de $\frac{D^2}{g\beta H}$ près, les résonances sont obtenues pour les valeurs de H suivantes :

(IV.2)
$$m = -1 \leftrightarrow m = 0 \qquad H = \frac{h\nu}{g\beta} + D\,\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}$$

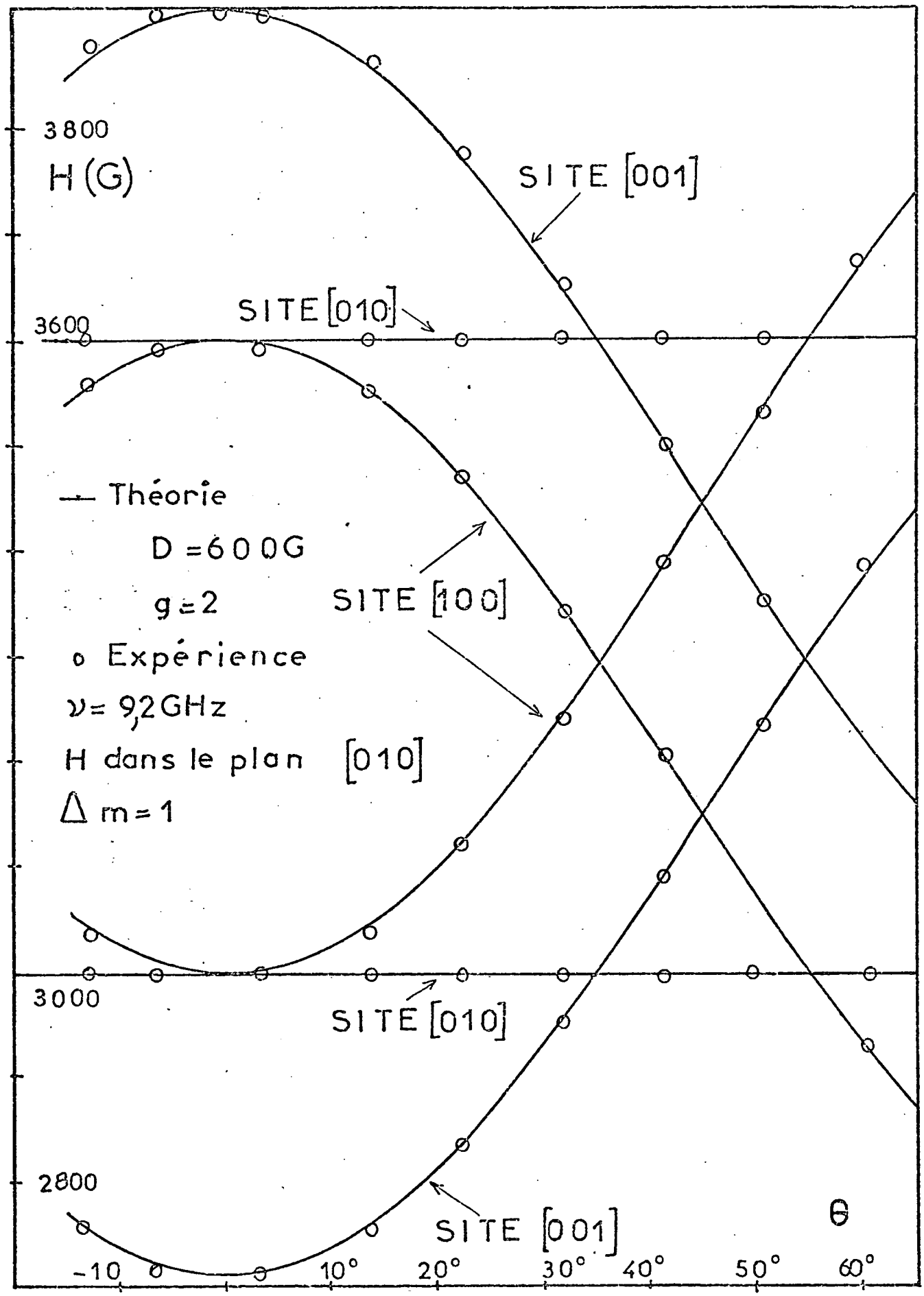
$$m = 0 \leftrightarrow m = +1 \qquad H = \frac{h\nu}{g\beta} - D\,\frac{3\cos^2\alpha - 1}{2}$$



SOUS NIVEAUX MAGNETIQUES DES DIFFERENTS SITES

H // 001

Figure 63



DEPENDANCE ANGULAIRE DU SPECTRE DE RESONANCE

(TRANSITIONS ΔM = 1)

Figure 64

Une détermination précise de la position du sommet des raies lorsque $\theta = 0$ nous a permis d'évaluer les paramètres de l'Hamiltonien de spin (IV.1)

$$D_{//} = 603,3 \pm 0,2 \text{ Gauss}$$

$$D_{\perp} = 604,1 \pm 0,3 \text{ Gauss}$$

$$g_{//} = 1,9991 \pm 5.10^{-4}$$

$$g_{\perp} = 1,998 \pm 10^{-3}$$

Les deux valeurs $D_{//}$ et $D_{\perp}$ sont obtenues à partir de la position des raies des sites pour lesquels $\alpha = 0$ et $\alpha = \frac{\pi}{2}$ respectivement. Elles devraient évidemment être égales. Le désaccord obtenu peut sans doute s'expliquer, du moins en partie, par la difficulté de définir la position des raies asymétriques des sites pour lesquels $\alpha = 0$.

L'Hamiltonien le plus général correspondant à un spin $S = 1$ comporterait un terme $E(S_x^2 - S_y^2)$: ceci conduirait à définir chaque site non seulement par une direction z mais aussi par la direction x (pour laquelle E est positif par exemple) : pour respecter la symétrie du cube il devrait donc y avoir 6 spectres distincts au moins. Ce n'est manifestement pas le cas, sauf si la largeur de chaque raie est suffisamment grande par rapport à E : nous pourrons donc admettre que s'il existe un terme E il intervient uniquement dans la largeur des raies.

La largeur des raies obtenues est en fait très faible. Elle est typiquement d'environ 20 Gauss pour une orientation quelconque (elle atteint 35 Gauss pour le plus mauvais échantillon que nous ayons étudié). Mais elle dépend de l'orientation du champ magnétique : lorsque celui-ci est parallèle à la direction du site, elle est encore plus petite : 10 Gauss (et pour certains échantillons moins concentrés 5 Gauss). La forme des raies est assez fortement asymétrique avec un flanc plus raide du côté extérieur à l'ensemble du spectre.

REMARQUE : En faisant tourner un échantillon autour d'une direction $[1\bar{1}0]$ perpendiculaire au champ magnétique, on amène l'ensemble des 6 raies à être confondu, ce qui confirme notre interprétation. Les 2 courbes de la figure 65 représentent la variation de la polarisation obtenue : l'une (a) lorsque H

est parallèle à la direction [111] , direction pour laquelle les 3 sites sont équivalents, l'autre (b) lorsque H fait un léger angle (0,5°) avec cette direction.

La raie de résonance (a) est en fait la superposition d'une raie de largeur comparable aux précédentes et d'une raie extrêmement fine (0,3 Gauss de large). Ce n'est pas une transition à deux quanta car son intensité est proportionnelle à celle du reste de la raie quand on fait varier la puissance hyperfréquence.

Faute d'une étude plus détaillée de ce phénomène, nous n'en donnerons pas d'explication définitive (voir cependant § 4.b.Remarque).

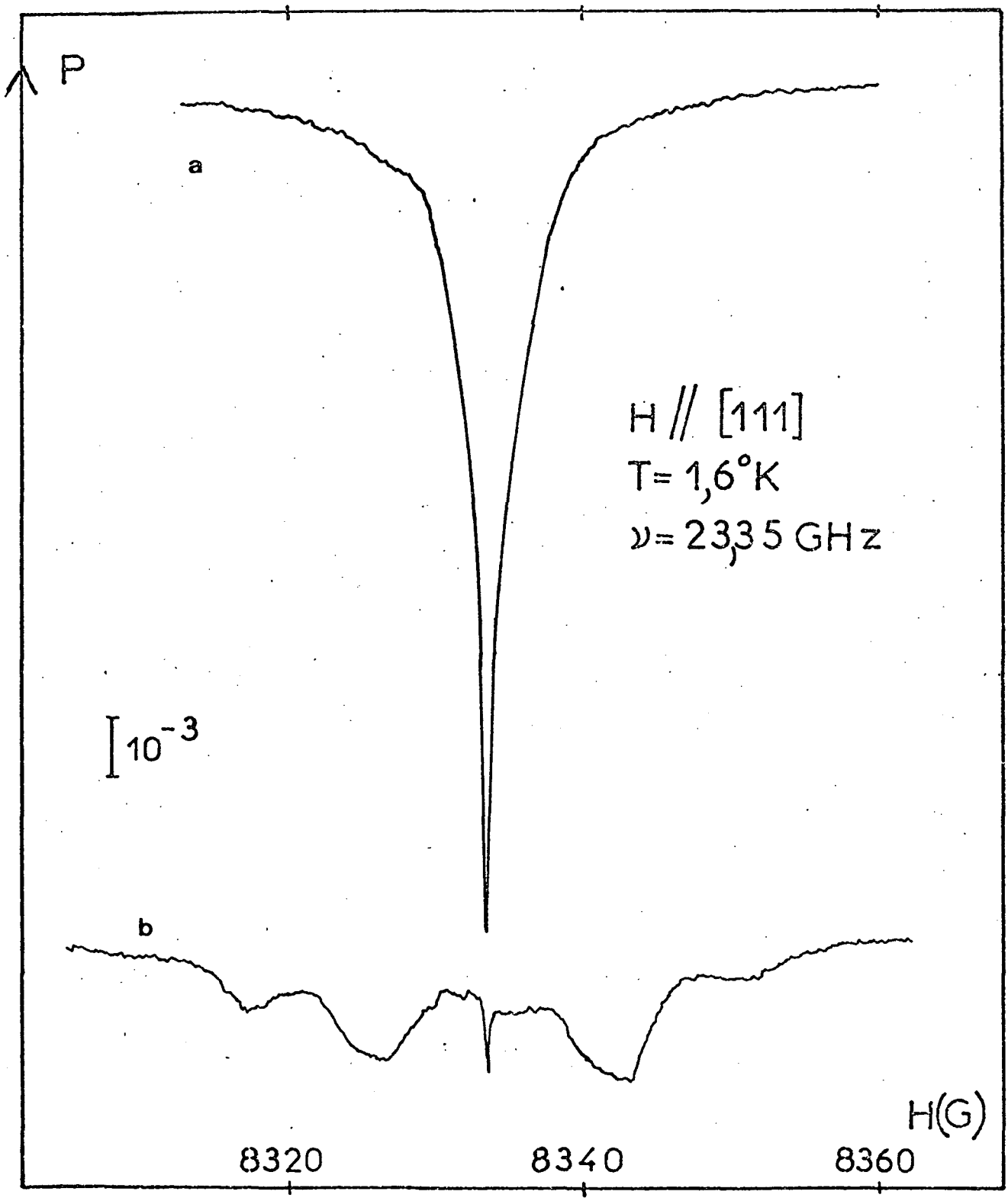
β) - Transitions interdites $\Delta m = 2$

Nous avons déjà noté sur la figure 62 l'existence d'une transition pour une valeur de champ moitié des valeurs précédentes. Cette transition s'interprète très bien avec l'Hamiltonien de spin proposé : elle correspond à une transition $\Delta m = 2$: $m = -1 \leftrightarrow m = +1$.

La largeur de ces raies est bien inférieure à celle mesurée sur les transitions $\Delta m = 1$; de l'ordre de 1 à 2 Gauss pour une orientation quelconque, elle devient égale à 0,2 Gauss lorsqu'on s'approche des directions pour lesquelles $\alpha = 0$ ou $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

La transition est rendue permise par le terme DS_z^2 , qui, lorsque le champ magnétique n'est pas parallèle à la direction z [28], mélange entre eux les états de m différents. Elle reste cependant interdite lorsque $\alpha = \frac{\pi}{2}$ car l'état $|m = +1\rangle$ n'est mélangé qu'à l'état $|m = -1\rangle$ et seul un champ de radiofréquence parallèle au champ magnétique statique pourrait induire une transition.

La figure 66 montre la variation de la position des raies $\Delta m = 2$ en fonction de θ , comparée à la variation théorique obtenue grâce à l'Hamiltonien (IV.1). L'accord est comme on le voit, excellent.



DETECTION DE LA RESONANCE EN POLARISATION CIRCULAIRE

figure 65

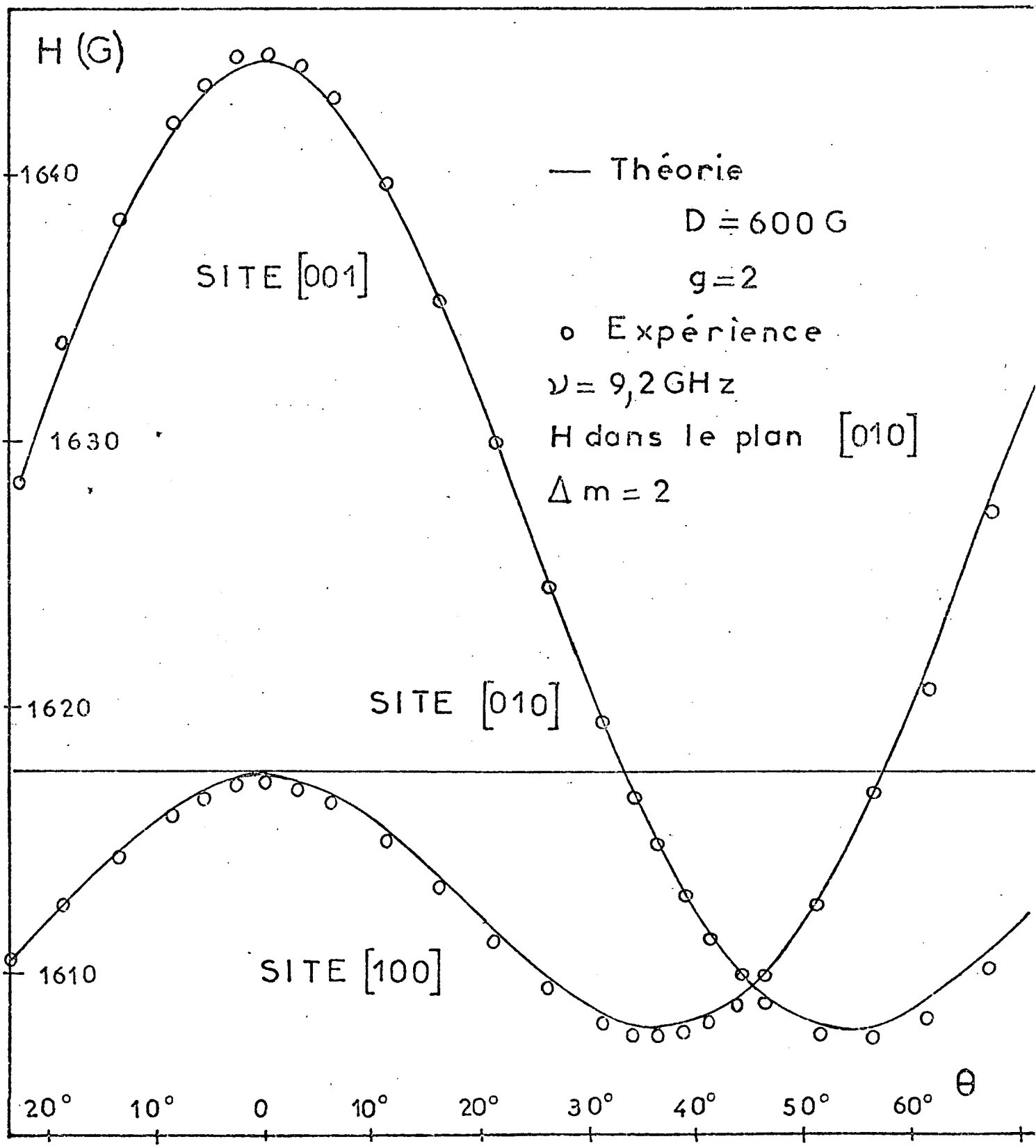


Figure 66

DEPENDANCE ANGULAIRE DU SPECTRE DE RESONANCE

(TRANSITIONS ΔM = 2)

3. - ETUDE THEORIQUE DU NIVEAU FLUORESCENT ^3P (OU $^3T_1$)

Les résultats que nous venons de présenter ont mis en évidence l'existence de trois sites, de symétrie tétragonale, pour chacun desquels l'axe principal est une des trois directions principales du cube [001] [010] ou [100]. L'environnement cristallin ne semble donc pas avoir la symétrie du cube. Cela pourrait être dû par exemple à la présence d'une impureté en substitution d'un des 6 ions positifs premiers voisins (de tels centres ont été mis en évidence dans les halogénures alcalins : ce sont les centres F_A [113]). En fait, l'existence d'une interconversion $F \leftrightarrow F^+$ [110,112] rappelée dans l'introduction de ce chapitre et les propriétés du centre F^+, pour lequel il ne fait aucun doute que l'entourage présente la symétrie cubique (voir chapitre III), interdisent toute hypothèse qui perturberait la symétrie du site ; ceci semble contredire nos résultats expérimentaux.

Cette contradiction est levée quand on fait intervenir l'effet Jahn Teller et plus précisement le couplage aux vibrations du réseau de symétrie E. Nous allons voir que les trois spectres que nous avons attribués à trois sites différents, peuvent être théoriquement obtenus pour un même centre : ils correspondent en fait à trois <u>états</u> différents du système électron-réseau. La symétrie cubique est donc conservée ; nous verrons cependant le rôle capital joué par les contraintes internes aléatoires qui sont pourtant faibles dans ce cas.

Après avoir introduit l'Hamiltonien Jahn Teller $\mathcal{H}_{JT}$ nous étudierons l'effet des différents termes de l'Hamiltonien du problème

(IV.3) $$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_Z$$

- $\mathcal{H}_C$ représente le couplage aux contraintes internes
- $\mathcal{H}_{SO}$, le couplage spin-orbite

(IV.4) $$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\xi}{2}(\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2)(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) + \frac{\xi'}{2}(\vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_2)(\vec{S}_1 - \vec{S}_2)$$

où ℓ_1 et ℓ_2 sont les moments orbitaux (*), S_1 et S_2 les moments de spin des deux électrons. ξ et ξ' peuvent être différents si l'on veut tenir compte du couplage entre le spin d'un électron et l'orbite de l'autre.

- $\mathcal{H}_d$ le couplage magnétique entre les deux spins.

(IV.5) $$\mathcal{H}_d = g_o^2 \frac{\beta^2}{r_{12}^3} \left(\vec{S}_1 \vec{S}_2 - 3 \frac{(\vec{S}_1.\vec{r}_{12})(\vec{S}_2.\vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right)$$

où $\vec{r}_{12}$ est la distance entre les deux électrons.

- $\mathcal{H}_Z$ L'Hamiltonien Zeemann

(IV.6) $$\mathcal{H}_Z = g_L \beta \vec{H}.(\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2) + g_o \beta \vec{H}.(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)$$

où g_L est le facteur orbital défini dans l'état ^3P et g_o le facteur de Landé du spin (g_o = 2,0023) .

a) - Influence de l'effet Jahn Teller

Comme nous avons vu dans l'introduction, il est logique de supposer que le niveau émetteur a la symétrie ^3P . Les résultats de la résonance dans l'état excité que nous venons de décrire sont par contre incompatibles avec la décomposition en trois groupes de niveaux $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, qui seraient due à l'interaction spin-orbite seule. Ils s'interprètent très bien par contre si l'on suppose que l'effet Jahn Teller avec couplage aux modes de vibration de symétrie E est plus important que le couplage spin-orbite.

Des résultats récents [114] ont montré que l'état excité n'était pratiquement pas couplé à des déformations de symétrie A_1 ou T_2 ce qui fait que le facteur de Huang et Rhys $S \simeq 2,5$ et donc la largeur de la bande d'émission (800 cm^{-1}) sont dus principalement au couplage aux vibrations de symétrie E. Nous verrons plus loin que le paramètre ξ de l'interaction

---

(*) *ou plus exactement les moments orbitaux fictifs (dont les éléments de matrice sont ceux d'un moment orbital dans un véritable état p) proportionnels aux moments orbitaux réels, le coefficient de proportionalité étant inclus dans* ξ.

spin-orbite est de l'ordre de 10 cm^{-1}. L'effet de couplage spin-orbite s'introduira donc naturellement après celui de l'effet Jahn Teller.

Nous ne reprendrons pas le calcul classique de l'effet du couplage des vibrations de symétrie de Ham [69] et de Sturge [65]. Rappelons cependant que lorsque l'état orbital est, par exemple, un état $|z\rangle$ défini par une direction [001] du cube, le nuage électronique, concentré dans une région proche de cet axe, repousse les deux ions de l'octadre situés dans cette direction, alors que les quatre autres situés dans le plan perpendiculaire se rapprochent (*) : cette déformation se transforme comme la composante θ d'un mode E.

Les états vibroniques s'écrivent alors :

$$|z\rangle\rangle^{(n)} = |\varphi_z^n\rangle \quad |z\rangle$$

où la fonction vibrationnelle $|\varphi_z^n\rangle$ représente le n-ième état de l'oscillateur harmonique à deux dimensions dont la position d'équilibre correspond à la déformation décrite ci-dessus.

La forme simple des états vibroniques montre que l'on peut traiter le problème en utilisant l'approximation adiabatique : pour un état électronique donné le mouvement des noyaux voisins est déterminé par le potentiel adiabatique représentant l'énergie potentielle du système en fonction de la position des noyaux. La figure 67 montre la variation de ce potentiel en fonction de la coordonnée Q_θ du mode E, ainsi que la position de quelques niveaux vibroniques. Aux 3 états électroniques correspondent trois puits de potentiel disjoints dans lesquels sont définies trois familles de niveaux vibrationnels $|\varphi_z^n\rangle$ $|\varphi_y^n\rangle$ $|\varphi_z^n\rangle$. Nous les avons représentés sur la figure 68. Pour plus de clareté, nous ne montrons qu'une section de ces puits de potentiel (la figure 67 est, en fait, une autre section). Définissant ρ et ω par

$$Q_\theta = \rho \cos\omega \text{ et } Q_\varepsilon = \rho \sin\omega$$

la figure 68 représente la dépendance en ω des fonctions vibrationnelles.

(*) *Le signe de la déformation Jahn Teller décrite est déduit des mesures effectuées sous contrainte externe* [114] *: elles montrent qu'une compression parallèle à* [001] *augmente l'énergie du niveau* $|z\rangle\rangle$

A ce stade de calcul, la dégénérescence 3 du niveau n'a pas été levée puisque les 3 états

$$|x\rangle\rangle^{(o)} \quad |y\rangle\rangle^{(o)} \quad |z\rangle\rangle^{(o)}$$

ont évidement la même énergie (ils sous-tendent toujours une représentation T_1 du cube).

Les opérateurs électroniques, tels que le moment orbital $\vec{L}$, ou l'Hamiltonien de couplage aux contraintes de symétrie T_2, (voir formule III.) n'ont que des éléments de matrice non diagonaux dans cette base : leurs éléments de matrice sont fortement réduits.

Ainsi :

$$^{(o)}\langle\langle x|L_y|z\rangle\rangle^{(o)} = \langle x|L_y|z\rangle \quad \langle\varphi_x^o|\varphi_y^o\rangle$$

Les éléments de matrice sont multipliés par le facteur de recouvrement $\langle\varphi_x^o|\varphi_y^o\rangle$ des fonctions vibrationnelles de deux puits distincts. Pour le triplet vibronique fondamental cette intégrale est facile à calculer [69] ; en adoptant la valeur $S \simeq 2,5$, le facteur de réduction introduit au chapitre III est trouvé égal à :

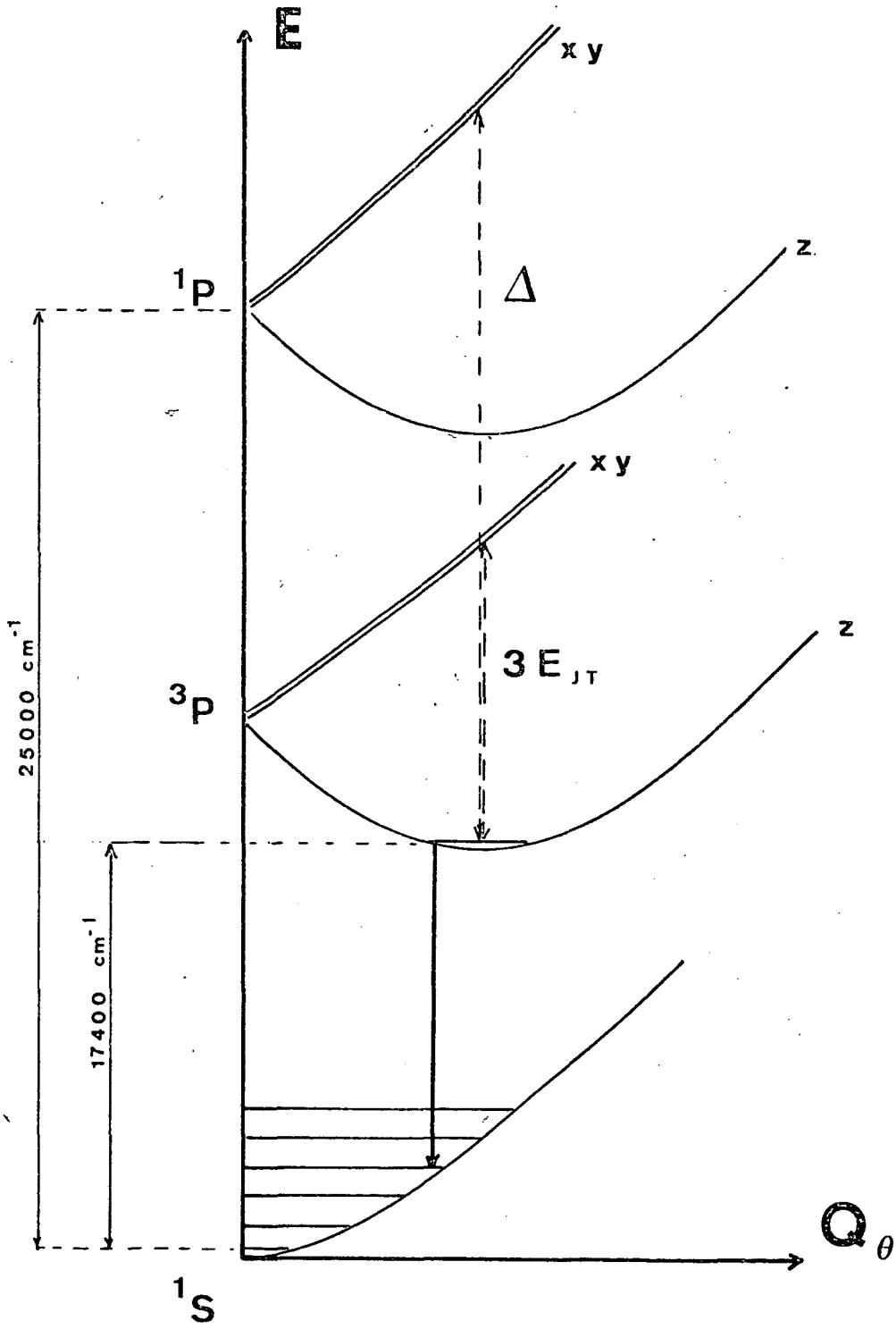
$$K(T_1) = K(T_2) = \exp\left(-\frac{3}{2}S\right) \simeq 0,02$$

Cette réduction des termes du premier ordre d'un calcul des perturbations est tellement importante qu'on ne peut négliger les termes du second ordre qui sont de la forme :

$$M_2 = \sum_{i \neq o} \frac{\left|{}^{(o)}\langle\langle z|\ L_y\ |x\rangle\rangle^{(i)}\right|^2}{E^o - E^i}$$

Ham [69] a montré que dans la limite d'un couplage fort (S >> 1) le calcul de ces termes conduisait au même résultat que si la déformation Jahn Teller était statique : le triplet électronique est alors décomposé en singulet $|z\rangle$ et un doublet $|x\rangle$ $|y\rangle$ situé à une énergie $3E_{JT}$ au-dessus (voir figure 67), et on a

$$M_2 = \frac{\left|\langle z|\ L_y\ |x\rangle\right|^2}{3E_{JT}}$$



Niveaux du centre F'

Fig. 67 - Effet du couplage avec un mode de vibration E θ

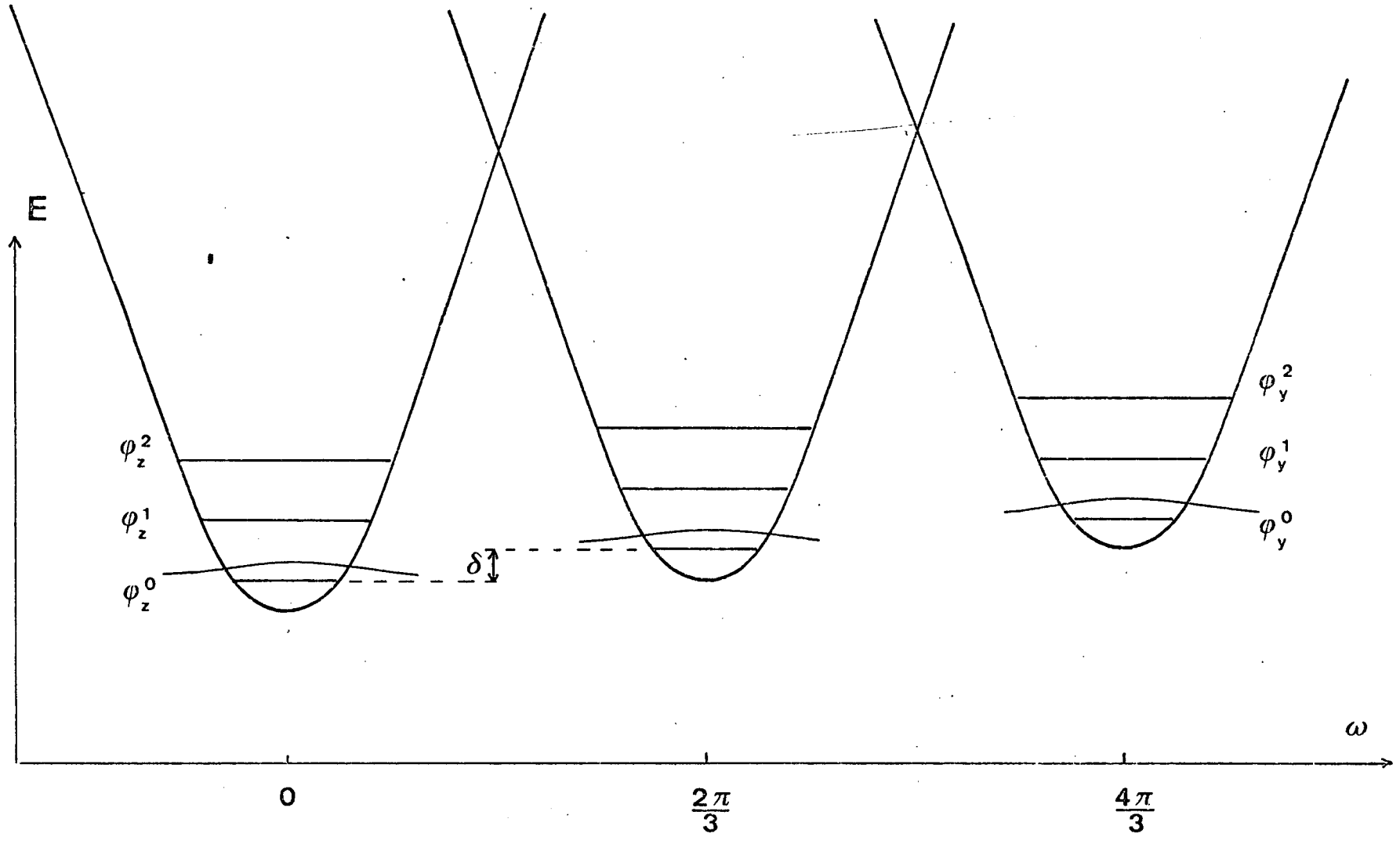


Figure 68

Fig. 68 - Section des surfaces de potentiel adiabatiques $E(Q_\theta, Q_\varepsilon) = E(\rho \cos \omega, \rho \sin \omega)$ en fonction de l'angle ω.

(ρ correspond au minimum des puits de potentiel)

Par contre, les éléments de matrice d'un opérateur diagonal, tel que l'Hamiltonien de couplage aux contraintes de syémtrie E, ne sont pas réduits. En effet

$$K(E) = \langle \varphi_x^o | \varphi_x^o \rangle = 1$$

b) - Influence des contraintes

L'effet de l'interaction spin-orbite étant réduite par le facteur $K(T_1)$, alors que les contraintes de symétrie E ne le sont pas, nous introduisons maintenant celles-ci.

La largeur de la raie à zéro phonon est de 5 cm^{-1} environ, même à la température de 2°K [114]. Cette largeur est due aux contraintes aléatoires qui lèvent la dégénérescence du triplet vibronique $|x\rangle\rangle^{(o)}$, $|y\rangle\rangle^{(o)}$ $|z\rangle\rangle^{(o)}$ (voir figure 68) : dans l'absence d'une étude détaillée de sa variation avec la température nous admettrons que la décomposition du triplet a une amplitude moyenne δ de l'ordre de 5 cm^{-1}.

Les contraintes de symétrie E sont diagonales dans la base $|x\rangle\rangle$ $|y\rangle\rangle$ $|z\rangle\rangle$ liée aux axes du cube ; ce sont donc bien les états que nous avons définis au paragraphe précédent qui sont les états propres du système.

c) - Influence de l'interaction spin-orbite

La valeur de la force d'oscillateur $f = 2.10^{-6}$ (déduite par Henderson et al [110] de la mesure de la durée de vie $\tau = 3$ ms) peut être interprétée comme due au mélange par l'intermédiaire du couplage spin-orbite au niveau ^1P situé à une énergie $\Delta \simeq 7500$ cm^{-1} au-dessus ; on en déduit alors que $\frac{\xi}{2\Delta}$ est de l'ordre de 1,5 10^{-3} . La faible valeur obtenue ainsi $\xi \simeq 10$ cm^{-1} n'est qu'un ordre de grandeur, et ne doit pas nous étonner car nous savons que la valeur mesurée dans l'état ^2P du centre F^+ dans CaO est égale à 30 cm^{-1} [86].

La matrice de l'interaction spin-orbite est déjà réduite par le facteur de Ham $K(T_1)$ dans le triplet vibronique : ses éléments sont donc de l'ordre de $\xi K \simeq 0,2$ cm^{-1} . Comme la dégénérescence de ce triplet est levée l'effet est encore plus faible : il n'intervient que dans un calcul au deuxième

ordre des perturbations, introduisant des éléments de l'ordre de

$$\frac{\xi^2 K^2}{\delta} \simeq 10^{-2} \ \mathrm{cm}^{-1}$$

et d'amplitude variable à cause du caractère aléatoire de δ : ces termes contribuent essentiellement à un élargissement des raies de résonance.

Nous traiterons maintenant l'influence du mélange $\mathcal{H}_{SO}$ avec les autres niveaux excités en utilisant l'approximation du couplage fort. Nous utiliserons ces résultats dans les paragraphes suivants, pour la détermination des termes de l'Hamiltonien de spin (§ d) et des probabilités de transition.

Soit le niveau $|^3P_1\ m_\ell m\rangle$ où m_ℓ représente la composante du moment orbital $\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$ et m la composante du spin total $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ (★). Nous prenons pour le moment comme axe de quantification l'axe de la déformation Jahn Teller, nous nous intéressons donc au niveau :

$$|^3P\ 0\ m\rangle \equiv |^3P\ z\ m\rangle$$

Les niveaux qui peuvent lui être mélangés sont ceux qui sont représentés sur la figure 67, c'est à dire

- Les niveaux $|^3P\ x\ m'\rangle$, $|^3P\ y\ m'\rangle$ situés à l'énergie $3E_{JT}$ au-dessus.
- Les niveaux $|^1Px\rangle$ $|^1Py\rangle$ ou leurs combinaisons linéaires $|^1P\pm1\rangle$ à l'énergie Δ au-dessus.

Δ tient compte du couplage avec les vibrations dans l'état ^3P et dans l'état ^1P , ainsi que de l'énergie d'échange purement électronique.

Au contraire, le niveau $|^1Pz\rangle$ n'est pas mélangé par $\mathcal{H}_{SO}$ aux niveaux $|^3Pz\ m\rangle$

α) - Mélange avec les niveaux $|^3P\ x\ m'\rangle$ $|^3P\ y\ m'\rangle$

A l'intérieur du terme ^3P, où les fonctions d'onde sont

(★) *Dans l'approximation du couplage fort où l'on suppose la déformation Jahn Teller statique, il n'est pas nécessaire de faire intervenir la fonction d'onde vibrationnelle du niveau vibronique* $|z\rangle\rangle^0$ *; nous écrirons donc seulement la partie électronique.*

antisymétriques pour la partie orbitale et symétriques pour la partie de spin (dans l'échange des deux électrons), seul le premier terme de $\mathcal{H}_{SO}$ (formule IV.4), symétrique séparément pour les deux parties, peut avoir des éléments de matrice non nuls. (Le deuxième a des éléments de matrice non nuls, au contraire, entre l'état ^3P et l'état ^1P de symétrie opposée).

On peut donc écrire :

$$\mathcal{H}_{SO}^{(3)} = \frac{\xi}{2} \vec{L}\,\vec{S} = \frac{\xi}{2} (L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z)$$

On sait que les éléments de matrice de $\vec{L}$ dans une base réelle sont de la forme :

$$\langle x| L_y |z\rangle = i$$
$$\langle z| L_y |x\rangle = - i$$

ou s'en déduisent par permutation circulaire sur x, y, z.

Les éléments de matrice de $\mathcal{H}_{SO}$ sont donc :

(IV.7)
$$\langle {}^3P\ z\ m|\ \mathcal{H}_{SO}\ |{}^3P\ y\mu\rangle = i\,\frac{\xi}{2} \langle m|\ S_x\ |\mu\rangle$$
$$\langle {}^3P\ z\ m\ |\mathcal{H}_{SO}\ |{}^3P\ x\mu\rangle = - i\,\frac{\xi}{2} \langle m|\ S_y\ |\mu\rangle$$

β) - Mélanges avec les niveaux $|{}^1P\pm1\rangle$

Entre le niveau ^1P et le niveau ^3P c'est l'autre terme de $\mathcal{H}_{SO}$ (IV.4) qui intervient

$$\mathcal{H}_{SO}^{1,3} = \frac{\xi'}{2} (\vec{\Lambda}.\vec{\Sigma}) = \frac{\xi'}{2} \sum_q \Lambda_q\, \Sigma_{-q}\, (-)^q$$

où $\vec{\Sigma} = \vec{s}_1 - \vec{s}_2$ et $\vec{\Lambda} = \vec{\ell}_1 - \vec{\ell}_2$ sont deux opérateurs vectoriels.

On utilise le théorème de Wigner Eckart et les coefficients de Clebsch Gordan usuels pour, écrire :

$$<^3P\ 0\ m\ |\mathcal{H}_{SO}|\ ^1P\ k0> \ = \sum \frac{\xi'}{2} (-)^q <^3P0|\ \Lambda_q\ |^1Pk> <1m|\ \Sigma_{-q}\ |00>$$

$$= \sum \lambda'(-)^q <10|11\ q\ k> <1m\ |10\ -\ q0>$$

en séparant la partie orbitale et la partie du spin. λ' est un élément de matrice réduit que nous calculerons dans un cas particulier. Comme le coefficient $<1m\ |10\ -\ q0>$ est simplement égal à $\delta(m+q)$ on a :

(IV.8) $$<^3P\ 0\ m|\ \mathcal{H}_{SO}\ |^1P\ k0> \ = \ \lambda'(-)^m <10|\ 11\ -\ m\ k>$$

Compte tenu de la valeur des coefficients de Clebsch Gordan :

$$<10\ |11\ \ 00> \ = \ 0$$

$$<10\ |11\ -11> \ = \ \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$<10\ |11\ \ 1\ -1> \ = \ -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Les seuls éléments de matrice non nuls de $\mathcal{H}_{SO}$ sont au nombre de deux :

$$<^3P\ 01|\ \mathcal{H}_{SO}\ |^1P1> \ = \ -\frac{\lambda'}{\sqrt{2}}$$

(IV.9) $$<^3P\ 0-1|\mathcal{H}_{SO}\ |^1P-1> \ = \ +\frac{\lambda'}{\sqrt{2}}$$

Pour calculer la valeur de λ', nous allons évaluer le premier de ces deux éléments de matrice, en écrivant pour chacun des électrons numérotés 1 et 2 les fonctions d'onde :

$s,\ p^o\ ,\ p^+,\ p^-$ pour la partie orbitale , $\alpha\ \beta$ pour le spin 1/2.

$$-\frac{\lambda'}{\sqrt{2}} \ = \ <\left(\frac{s_1p_2^o - s_2p_1^o}{\sqrt{2}}\right) \alpha_1\ \alpha_2\ |\ \xi'\ (\vec{\ell}_1.\vec{S}_1 + \vec{\ell}_2.\vec{S}_2)|\left(\frac{s_1p_2^+ + s_2p_1^+}{\sqrt{2}}\right) \left(\frac{\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1}{\sqrt{2}}\right)>$$

En utilisant le fait que $\vec{\ell}|s> = 0$ et que $<\alpha\ |\beta> = 0$, on obtient :

$$-\frac{\lambda'}{\sqrt{2}} = \frac{\xi'}{2\sqrt{2}}\ [\ <p_1^o\ \alpha_1\ \ |\vec{\ell}_1.\vec{S}_1\ |p_1^+\ \beta_1> + <p_2^o\ \alpha_2\ |\vec{\ell}_2.\vec{S}_2\ |p_2^+\ \beta_2>\ ]$$

Les contributions des deux électrons sont, bien sûr, égales, nous décomposons $\vec{\ell}\vec{s} = \ell^0 s^0 + \frac{\ell^+ s^- + \ell^- s^+}{2}$ pour obtenir

$$-\frac{\lambda'}{\sqrt{2}} = \frac{\xi'}{2\sqrt{2}} \langle p^0 | \ell^- | p^+ \rangle \langle \alpha | S^+ | \beta \rangle$$

Compte tenu des valeurs $\ell = 1$ et $S = 1/2$ on a donc

$$-\frac{\lambda'}{\sqrt{2}} = \frac{\xi'}{2\sqrt{2}} \sqrt{2}$$

On remplace donc dans (IV.9) $\frac{\lambda'}{\sqrt{2}}$ par $-\frac{\xi}{2}$, et on écrira

(IV.10) $$\langle {}^3P\ 0\ m | \mathcal{H}_{SO} | {}^1P\ m \rangle = \frac{\xi}{2} m$$

d) - Calcul de l'Hamiltonien de spin.

Nous allons utiliser les résultats précédents pour calculer un Hamiltonien effectif ou Hamiltonien de spin à l'intérieur du triplet de spin correspondant à un état vibronique déterminé $|z\rangle\rangle$ par exemple.

Les éléments de matrice de cet Hamiltonien $\mathcal{H}_S$ sont obtenus à partir de l'Hamiltonien total $\mathcal{H}$ (IV.3) par un calcul au deuxième ordre des perturbations :

$$\langle m | \mathcal{H}_S | m' \rangle = \langle m | \mathcal{H} | m' \rangle - \sum_{\psi} \frac{\langle m | \mathcal{H} | \psi \rangle \langle \psi | \mathcal{H} | m' \rangle}{E(\psi)}$$

en sommant sur les différents niveaux excités ψ (${}^3P$ ou ${}^1P$ dans notre cas) situés à l'énergie $E(\psi)$ au-dessus du niveau $|{}^3Pz\rangle$ ou $|{}^3P0\rangle$ auquel nous nous intéressons.

α) - Calcul de g

A la contribution du premier ordre venant de la partie spin de l'Hamiltonien Zeemann (IV.6) (la partie orbitale est bloquée dans un singulet orbital) s'ajoutent les contributions du second ordre venant des termes croisés en $\mathcal{H}_{SO}\ \mathcal{H}_Z$:

$$\sum_{\psi} \frac{-1}{E(\psi)} \langle {}^3Pzm| \mathcal{H}_{SO} |\psi\rangle \langle\psi| g_L (H_x L_x + H_y L_y + H_z L_z) |{}^3Pzm'\rangle$$

$$+ \sum_{\psi} \frac{-1}{E(\psi)} \langle {}^3Pzm| g_L (H_x L_x + H_y L_y + H_z L_z) |\psi\rangle \langle\psi| \mathcal{H}_{SO} |{}^3Pzm'\rangle$$

$\mathcal{H}_Z$ est symétrique dans l'échange des deux électrons et ne peut avoir d'éléments de matrice entre l'état ${}^1P$ et l'état ${}^3P$. Compte tenu des éléments de matrice de $\vec{L}$ et de $\mathcal{H}_{SO}$ (IV.7), la contribution du second ordre est la somme de deux termes, dont l'un s'écrit :

$$\sum_{\mu} \frac{-g_L}{3E_{JT}} \langle {}^3Pzm| \mathcal{H}_{SO} |{}^3Py\mu\rangle \langle {}^3Py\mu| H_x L_x |{}^3Pzm'\rangle$$

$$+ \sum_{\mu} \frac{-g_L}{3E_{JT}} \langle {}^3Pzm| H_x L_x |{}^3Py\mu\rangle \langle {}^3Py\mu| \mathcal{H}_{SO} |{}^3Pzm'\rangle = \frac{-g_L \xi}{3E_{JT}} H_x \langle m|S_x|m'\rangle$$

L'autre s'en déduit en remplaçant x par y on obtient donc la contribution linéaire en H à $\mathcal{H}_S$:

$$g_o \; H_z S_z + (g_o - \frac{g_L \xi}{3E_{JT}}) (H_x S_x + H_y S_y)$$

Comparons ce résultat à celui déterminé expérimentalement : nous avons trouvé $g_{//} = 1{,}9991 \simeq 5.\ 10^{-4}$ ce qui est nettement inférieur à la valeur du spin libre $g_o = 2{,}0023$. Cette différence ne doit pas nous surprendre, nous savons en effet que la valeur du facteur g dans l'état fondamental ${}^2S$ des centres F^+ dans CaO est aussi différente de g_o puisque $g = 2{,}0001$ [115]. Par contre, la différence :

$$\Delta g = g_{//} - g = + \frac{g_L \xi}{3E_{JT}}$$

peut être évaluée en fonction des ordres de grandeur de ces paramètres :

$$\Delta g \simeq g_L \frac{10}{2400} \simeq 4 g_L \; 10^{-3}$$

Il est vraisemblable que la valeur de g_L est de l'ordre de 1. La valeur obtenue expérimentalement

$$\Delta g = 11 \pm 15\ 10^{-4}$$

ne contredit donc pas nos évalusations grossières de l'ordre de grandeur des quantités ξ et E_{JT}.
Il serait cependant très utile de reprendre cette détermination expérimentale avec une valeur de champ magnétique plus élevée, permettant une précision plus grande sur la valeur de g.

β) - Calcul de D

Nous cherchons maintenant les termes de $\mathcal{H}_S$ qui sont fonctions quadratiques de S. On en trouve en faisant intervenir $\lambda\vec{L}.\vec{S}$ au deuxième ordre.

Les termes faisant intervenir le mélange avec les états ^3P s'écrivent en utilisant les formules (IV.7) :

$$\frac{-1}{3E_{JT}} \sum_{\substack{k=y,x \\ \mu}} \langle {}^3Pzm|\mathcal{H}_{SO}|{}^3Pk\mu\rangle \langle {}^3Pk\mu|\mathcal{H}_{SO}|{}^3Pzm'\rangle$$

$$= \frac{-\xi^2}{12E_{JT}} \sum_{\mu} \langle m|S_x|\mu\rangle \langle\mu|S_x|m'\rangle + \langle m|S_y|\mu\rangle \langle\mu|S_y|m'\rangle$$

$$= \frac{-\xi^2}{12E_{JT}} \langle m|S_x^2 + S_y^2|m'\rangle$$

$$= \frac{\xi^2}{12E_{JT}} \langle m|S_z^2|m'\rangle - \frac{\xi^2}{6E_{JT}}$$

(Nous avons utilisé la relation de fermeture $\sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu| = 1$)

Les termes faisant intervenir le mélange avec les états ^1P s'écrivent en utilisant les formules (IV.10) :

$$\frac{-1}{\Delta} \sum_{k} \langle {}^3P\ 0\ m|\mathcal{H}_{SO}|{}^1Pk\rangle \langle {}^1Pk|\mathcal{H}_{SO}|{}^3P\ 0\ m'\rangle = -\frac{\xi^2}{4\Delta} \langle m|S_z^2|m'\rangle$$

où nous avons introduit l'élément de matrice de S_z^2 pour rendre compte du fait que la contribution est nulle sauf si $m = m' = \pm 1$.

L'ensemble de ces deux termes donne une contribution au terme D de l'Hamiltonien de spin :

$$D_2 = \frac{\xi^2}{12E_{JT}} - \frac{\xi^2}{4\Delta}$$

L'ordre de grandeur calculé de $D_2 \simeq 75$ gauss (pour des raies à $g = 2$) est insuffisant pour expliquer la valeur expérimentale $D = 604$ gauss.

La valeur obtenue est sans doute explicable en faisant intervenir l'Hamiltonien $\mathcal{H}_d$ de l'interaction dipolaire (IV.5) dont la faible valeur habituelle est compensée par le fait qu'il intervient au premier ordre. Ne connaissant pas la forme des fonctions d'onde radiales des orbitales s et p (*), il ne nous est pas possible d'évaluer cette contribution D_1 au terme D. Notons cependant que pour deux spins situés à une distance $\vec{r}_{12} = 1$ Å l'un de l'autre, le champ magnétique H_o étant perpendiculaire à $\vec{r}_{12}$, la valeur efficace de $\mathcal{H}_d$ est égale à 400 gauss. Une telle valeur moyenne de r_{12} est très vraisemblable. La valeur de D constitue un test crucial pour un modèle théorique des fonctions d'onde du centre F. On trouvera dans l'appendice A.6, la détermination de D dans le cas simplifié où les fonctions orbitales sont de véritables fonctions s et p, solutions d'un Hamiltonien de symétrie sphérique; cette détermination conduit à une valeur de D négative.

e) - Calcul des probabilités de transitions optiques

α) - Calcul dans le référentiel lié à la déformation Jahn Teller.

Les transitions optiques entre le niveau ^3P et le fondamental ^1S sont interdites car elles ne conservent pas le spin total. C'est l'interaction spin-orbite qui, en mélangeant le niveau ^1P et le niveau ^3P, lève cette interdiction. Nous avons déjà calculé les éléments de matrice déterminant ce

---

(*) *Ni même la forme des fonctions angulaires puisque nous savons seulement qu'elles se transforment comme des représentations A_1 et T_1 du groupe du cube.*

mélange (formules IV.10). En négligeant le mélange avec les états $<^3Py|$ et $<^3Px|$ pour lesquels la transition est aussi interdite, l'état $<^3P\ 0\ m|$ devient :

$$<\overset{3}{P}\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{0}\ m| \ = \ <^3P\ 0\ m| - \frac{\xi}{2\Delta}\ m <^1Pm|$$

A l'état $|^3P\ 0\ m>$ de composante de spin m, est mélangé le seul état ^1P de composante orbitale m.

Nous n'avons plus qu'à déterminer les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique $\vec{D}$.

Nous utilisons les règles de sélection d'une transition $P \rightarrow S$:

$$<^1P\ m|\ D^\lambda\ |^1S> \ = \ <^1P||\ D\ ||^1S>\ \delta_{m,\lambda}$$

Le carré de l'élément de matrice réduit $<^1P||\ D\ ||^1S>$ représente la force d'oscillateur de la transition $^1P \rightarrow {}^1S$ qui est de l'ordre de l'unité [110].

Rappelons que, dans l'expression qui suit, le spin est quantifié selon la direction z de la déformation Jahn Teller ; et par conséquent, les états $m = +1, 0, -1$ ne sont les états propres de l'Hamiltonien de spin que si le champ magnétique est parallèle à z. On obtient l'expression :

(IV.11) $$<\overset{3}{P}\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{0}\ m|\ D^\lambda\ |^1S> \ = -<^1P||\ D\ ||^1S> \frac{\xi}{2\Delta}\ m\ \delta_{m,\lambda}$$

Il est clair sur la formule (IV.11) que seules sont permises des transitions σ^+ ou σ^-, c'est-à-dire des transitions dont le vecteur électrique est perpendiculaire à la direction de la déformation Jahn Teller. L'état $m = +1$ émet une polarisation circulaire σ^+, l'état $m = -1$ une polarisation circulaire σ^-. Par contre, la transition à partir du niveau $m = 0$ demeure interdite.

β) - Calcul dans le cas général

Supposons maintenant que le champ magnétique n'est plus parallèle à la déformation ζ. Comme dans le chapitre II (page 78), nous appellerons $\vec{u}_x$ $\vec{u}_y$ $\vec{u}_z$ les vecteurs de base du référentiel lié au champ magnétique ($\vec{H}$ // à $\vec{u}_z$) Quand le champ magnétique (grand par rapport au terme D de $\mathcal{H}_S$) quantifie le spin suivant une direction différente de la déformation Jahn Teller, les états propres deviennent des combinaisons linéaires des états $|^3P\ 0\ m>$ et les éléments de matrice de D^λ les combinaisons linéaires correspondantes des éléments que nous venons de calculer.

Ce calcul est de principe très simple, mais il nécessiterait d'envisager successivement les différentes valeurs de m, puis d'exprimer les polarisations D^{λ} obtenues dans le référentiel lié à la déformation ζ, en fonction des polarisations liées au champ magnétique, comme nous l'avons fait au Chapitre II. Il est plus pratique de revenir à la formule (IV.8), pour écrire l'état émetteur :

$$<\overset{\bullet\bullet\bullet}{{}^3P\zeta m}| = <{}^3P\zeta m| - \frac{\xi}{\sqrt{2}\Delta} (-)^m \sum_k <1\zeta|11 - mk> <{}^1Pk|$$

On remplace alors la formule (IV.11) par la nouvelle formule :

$$<\overset{\bullet\bullet\bullet}{{}^3P\zeta m}| D^{\lambda} |{}^1S> = \frac{-\xi}{\sqrt{2}\Delta} <{}^1P\| D \| {}^1S> <1\zeta|11 - m\lambda> (-)^m$$

Comme nous l'avons fait dans le chapitre II (page 66), nous pouvons définir des coefficients de Clebsch Gordan même si ζ, m et λ ne sont pas exprimés dans la même base, et calculer les coefficients de Clebsch Gordan comme le produit scalaire du bra $<1\zeta|$ et du ket $|11 - m\lambda>$ (cf page 74). m et λ sont définis dans le référentiel $\vec{u}_x$ $\vec{u}_y$ $\vec{u}_z$ lié au champ magnétique $\vec{H}$ alors que la direction ζ de la déformation Jahn Teller est la direction réelle de vecteur unitaire

$$\vec{e}_{\zeta} = \alpha \vec{u}_x + \beta \vec{u}_y + \gamma \vec{u}_z$$

Comme α, β, γ sont des coefficients réels, on a :

$$<1\zeta| = \alpha <1x| + \beta <1y| + \gamma <1z|$$

et par suite :

(IV.12) $$<1\zeta| 11 - m \lambda> = \alpha <1x|11 - m \lambda> + \beta<1y|11 - m \lambda> + \gamma <1z| 11 - m \lambda>$$

Les coefficients de Clebsch Gordan du type $<1x|11 - m \lambda>$ sont faciles à évaluer à partir des coefficients de Clebsch Gordan standards en utilisant les relations qui permettent de passer d'une base standard à une base réelle (cf page 74).

(IV.13) $$<1x| = \frac{1}{\sqrt{2}} [<1 - 1| - <1 + 1|]$$

$$<1y| = -\frac{i}{\sqrt{2}} [<1 - 1| + <1 + 1|]$$

La transition entre l'état $<^3P\zeta m|$ et le fondamental est caractérisée par les 3 coefficients $<1k|11 - m\ \lambda(-)^m$ correspondant aux 3 valeurs de λ . Nous pouvons représenter ces 3 coefficients par un vecteur

$$\vec{\varepsilon}\ (\zeta,m) = \sum_{\lambda} <1\zeta|11 - m\ \lambda>^{\star}(-)^m\ \vec{u}_{\lambda}$$

Ce vecteur caractérise à la fois l'intensité et la polarisation de la fluorescence issue de l'état $|^3P\zeta m>$. Il permet en effet de calculer la probabilité $\alpha^{\lambda}_{\zeta m}$ de l'émission en polarisation λ grâce à la relation

$$<^3P\zeta m|D_{\lambda}|^1S> \propto \vec{\varepsilon}^{\star}(\zeta,m)\ .\ \vec{u}_{\lambda}$$

(Cette convention nous permet de représenter une transition de polarisation σ^+ par un vecteur $\vec{\varepsilon}$ proportionnel à $\vec{u}_x + i\vec{u}_y$)

On en déduit :

$$\alpha^{\lambda}_{\zeta,m} \propto |\vec{\varepsilon}^{\star}(\zeta,m)\ .\ \vec{u}_{\lambda}\ |^2$$

Il nous faut calculer le tableau des vecteurs $\vec{\varepsilon}(\zeta,m)$ en fonction des directions réelles $\zeta(= x,y,z)$ et des sous-niveaux $m = (+1,0,-1)$. Comme intermédiaire de calcul, nous établissons d'abord le tableau $\vec{\varepsilon}(q,m)$ des vecteurs correspondant aux composantes standard $<^3Pqm|$ $(q = +1, 0, -1)$.

	$q = 1$	$q = 0$	$q = -1$
$m = 1$	0	$-\vec{u}_{+1} = \dfrac{\vec{u}_x + i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$	$-\vec{u}_0 = -\vec{u}_z$
$m = 0$	$\vec{u}_{+1} = -\dfrac{\vec{u}_x + i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$	0	$-\vec{u}_{-1} = -\dfrac{\vec{u}_x - i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$
$m = -1$	$\vec{u}_0 = \vec{u}_z$	$\vec{u}_{-1} = \dfrac{\vec{u}_x - i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$	0

Les relations (IV.13) nous permettent d'en déduire le tableau des vecteurs $\vec{\varepsilon}(\zeta,m)$ exprimé en fonction des composantes réelles.

	$\zeta = x$	$\zeta = y$	$\zeta = z$
$m = +1$	$-\dfrac{\vec{u}_z}{\sqrt{2}}$	$-\dfrac{i\vec{u}_z}{\sqrt{2}}$	$+\dfrac{\vec{u}_x + i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$
$m = 0$	$+i\,\vec{u}_y$	$-i\,\vec{u}_x$	0
$m = -1$	$-\dfrac{\vec{u}_z}{\sqrt{2}}$	$+i\,\dfrac{\vec{u}_z}{\sqrt{2}}$	$+\dfrac{\vec{u}_x - i\vec{u}_y}{\sqrt{2}}$

TABLEAU IX

Compte tenu de ce tableau, la relation IV.12 donne alors les caractéristiques de l'émission à partir d'un état orbital de direction ζ quelconque :

$$\vec{\varepsilon}(\zeta,m) = \alpha\,\vec{\varepsilon}(x,m) + \beta\,\vec{\varepsilon}(y,m) + \gamma\,\vec{\varepsilon}(z,m)$$

REMARQUE : On aurait pu retrouver le tableau IX directement en remarquant que les 3 coefficients de Clebsch Gordan correspondants aux mêmes paramètres ζ et m représentent le tenseur d'ordre 1 obtenu en couplant deux vecteurs : il représente donc un produit vectoriel. On voit en fait facilement que :

$$\vec{\varepsilon}(\zeta,m) = (-i)\,\vec{e}_\zeta \wedge \vec{A}$$

où le vecteur $\vec{A}$ est respectivement égal à $-\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x + i\vec{u}_y)$, $\vec{u}_z$, $\dfrac{+1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x - i\vec{u}_y)$ suivant que m est égal à + 1, 0, - 1.

(Le facteur de phase (-i) ne modifie pas les résultats physiques, il est dû aux conventions de choix de la base standard; il n'apparaitrait pas avec la convention utilisée par Griffith [38]).

γ) - Calcul des taux de polarisation expérimentaux

Le tableau IX nous permet de calculer directement les probabilités de transition pour les trois orientations de la déformation Jahn Teller lorsque le champ magnétique est parallèle à une direction [001]. Nous avons indiqué sur la figure 63 les polarisations lumineuses correspondantes ; le tableau ci-dessous représente les intensités $\alpha^{\lambda}_{\zeta m}$ émises par les différents niveaux.

	$\zeta = x$	$\zeta = y$	$\zeta = z$
$m = +1$	$\alpha^{\pi} = \frac{1}{2}$	$\alpha^{\pi} = \frac{1}{2}$	$\alpha^{\sigma_+} = 1$
$m = 0$	$\alpha^{\sigma_y} = 1$	$\alpha^{\sigma_x} = 1$	$\alpha = 0$
$m = -1$	$\alpha^{\pi} = \frac{1}{2}$	$\alpha^{\pi} = \frac{1}{2}$	$\alpha^{\alpha_-} = 1$

Comme nous l'avons vu, la valeur de ζ représente non seulement l'état électronique orbital mais aussi la déformation Jahn Teller correspondante. Un centre déterminé peut a priori se trouver dans un état quelconque correspondant à une déformation Jahn Teller différente. Par abus de langage, comme nous avons commencé à le faire au paragraphe 2, nous appelerons cependant site ζ ce qui n'est en fait qu'un état ζ.

Nous retrouvons bien sur ce schéma que chaque site n'émet que dans des directions perpendiculaires à la direction ζ. Ainsi, le site x perpendiculaire au champ magnétique émet de la lumière π polarisée parallèlement à H (pour les sous-niveaux $m = \pm 1$) et de la lumière σ_y polarisée perpendiculairement à H et à x (pour les sous-niveaux $m = 0$).

Nous verrons plus loin la confirmation expérimentale de ce résultat.

La polarisation circulaire de la fluorescence est due uniquement à la contribution du site z ; par contre, les sites x et y qui émettent de la lumière polarisée linéairement σ_y ou σ_x diminuent cette polarisation circulaire. La valeur du taux de polarisation circulaire dépend des populations n_{+1} et n_{-1} des 2 sous-niveaux $m = \pm 1$ des sites z et des populations n_o égales entre elles) des sous-niveaux $m = 0$ des deux sites x et y.

$$P_{cir} = \frac{I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}}{I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+}} = \frac{n_{-1} - n_{+1}}{n_{-1} + n_{+1} + 2n_o}$$

En supposant que l'équilibre thermique est réalisé à la température T dans un champ magnétique tel que la contribution de D à $\mathcal{H}_S$ soit négligeable, et donc que les populations n_{-1} , n_{+1} , n_o ne dépendent pas du site, on obtient :

$$P_{cir} = \frac{\operatorname{sh} \frac{g\beta H}{kT}}{1 + \operatorname{ch} \frac{g\beta H}{kT}} = \operatorname{th} \frac{g\beta H}{2kT}$$

avec un facteur de Landé efficace égal à celui du spin de l'électron ; la contribution du site z seul aurait, elle, conduit à une valeur de g_{eff} égale à 4 (correspondant à l'écart d'énergie entre les deux niveaux émetteurs).

Le signe de la polarisation, $I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+} > 0$, trouvé expérimentalement est donc en accord avec ce résultat. De même nous avons vu que la forme de la courbe $P(H)$ expérimentale était assez bien décrite par une fonction $\frac{g_{eff}\beta H}{2kT}$ avec $g_{eff} = 2$.

Par ailleurs, on constate, comme l'on pouvait s'y attendre pour un spin $S > \frac{1}{2}$, que la lumière de fluorescence transversale (émise perpendiculairement au champ $\vec{H}$) doit être polarisée linéairement;avec les mêmes hypothèses d'équilibre thermique que pour le calcul de P_{cir} on calcule le taux de polarisation linéaire transversale :

$$P_{lin} = \frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma} = \frac{n_{+1} + n_{-1} - 2n_o}{2n_o + 3(n_{+1} + n_{-1})} = \frac{\operatorname{ch} \frac{g\beta H}{kT} - 1}{1 + 3 \operatorname{ch} \frac{g\beta H}{kT}}$$

ce qui conduit à la saturation à une valeur de P_{lin} = 33%.

f) - Influence des processus dynamiques

Nous avons supposé dans le calcul du taux de polarisation que les populations étaient à l'équilibre thermique : la forme de la courbe expérimentale de la polarisation (figure 61) semble en excellent accord avec ce calcul pour les fortes valeurs du champ magnétique. Cependant, il apparaît clairement sur la figure 61 que pour de faibles valeurs de H la courbe expérimentale s'écarte notablement de la forme simple prévue. L'hypothèse de l'équilibre thermique est donc à remettre en cause au moins dans cette région de champ magnétique.

Pour pouvoir déterminer a priori les populations des différents sous-niveaux, il nous faudrait en fait connaître l'ensemble des processus dynamiques :

- α) - Le peuplement par un processus non radiatif après l'excitation du niveau ^1P : il est vraisemblable que lors de la transition interdite $^1P \rightarrow {}^3P$ il existe des règles de sélection pour le spin.

- β) - Les "relaxations" à l'intérieur des sous-niveaux ^3P qui sont de deux sortes :
  - Relaxation spin-réseau entre les sous-niveaux de spin définis pour un même état orbital (dans un même puits Jahn Teller).
  - Transition entre puits qui devraient dépendre fortement de la séparation aléatoire des différents niveaux $|x\rangle\rangle$ $|y\rangle\rangle$ $|z\rangle\rangle$, (la conservation de l'énergie étant assurée par l'émission ou l'absorption d'un phonon d'énergie δ).

- γ) - Le dépeuplement radiatif et non radiatif :
  - Le premier est connu par l'étude que nous avons faite au paragraphe précédent : il est clair que les durées de vie sont très différentes pour des sous-niveaux

différents. Ainsi le niveau $|^3P\ z\ 0>$ a une durée de vie radiative infinie : on peut s'attendre à ce que sa population soit supérieure aux autres.

- Les transitions non radiatives sont importantes à haute température, elles sont liées vraisemblablement à la phosphorescence et à l'existence de pièges. C'est elles qui sont responsables de la diminution d'un facteur 20 de l'émission lorsqu'on passe de 2° K à 300° K. Il est possible qu'elles soient dajà efficaces à basse température.

Des expériences préliminaires destinées à l'étude de ces processus dynamiques nous ont montré qu'ils étaient assez complexes et surtout qu'ils dépendaient notablement de la qualité de l'échantillon. Nous pensons qu'une étude détaillée avec des échantillons contrôlés sera extrêmement intéressante et résoudra un grand nombre de problèmes.

4. - CONFIRMATION EXPERIMENTALE DU MODELE THEORIQUE

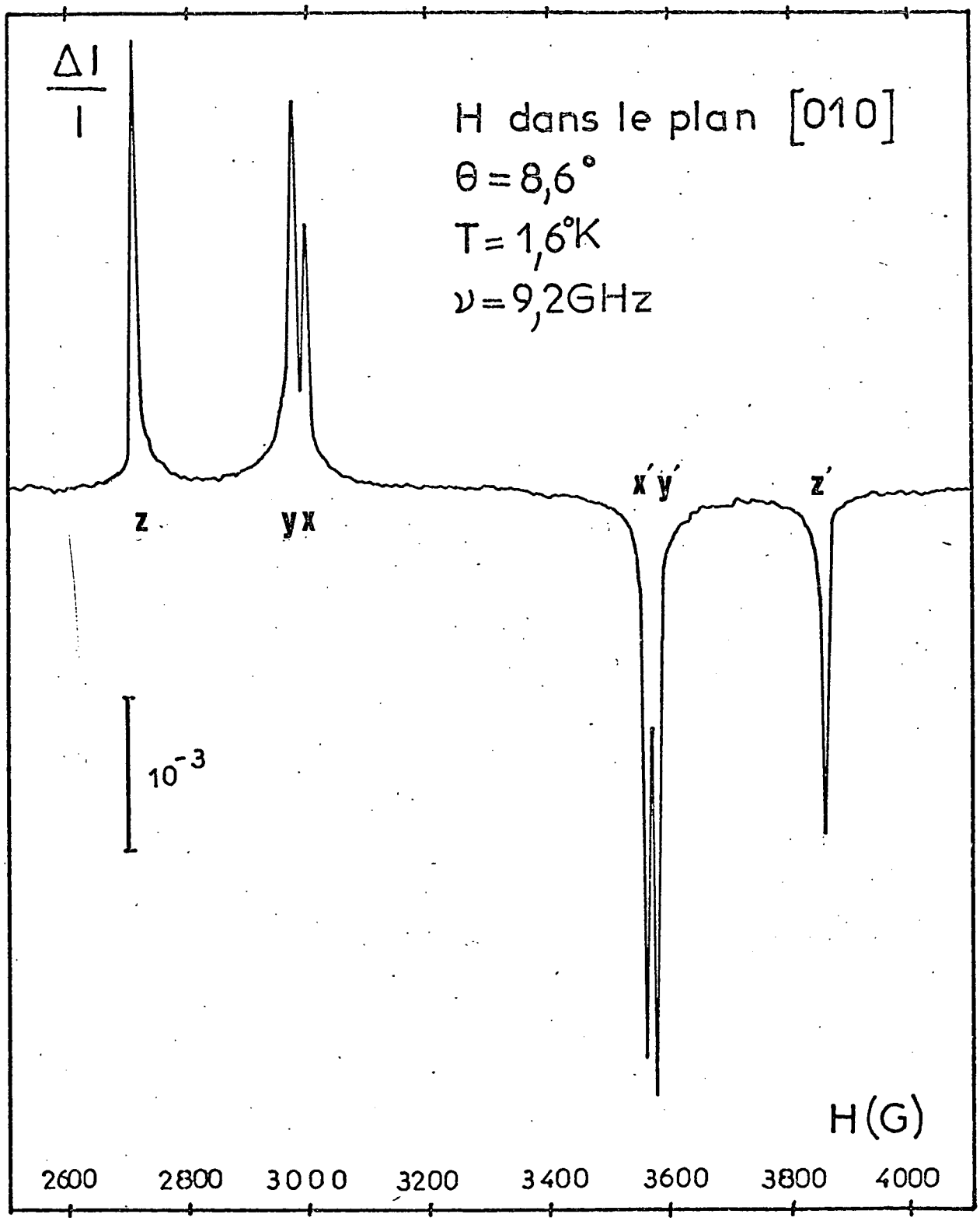
Les résultats du paragraphe 3.c nous ont montré que les différents sous-niveaux émettaient de la lumière dont la polarisation n'était pas forcément circulaire.

En détectant, à résonance, la variation de l'intensité lumineuse pour plusieurs polarisations déterminées, nous aurons un moyen encore plus précis de tester notre modèle. Les courbes que nous allons présenter ont été prises en modulant la puissance hyperfréquence (★) et en détectant en phase la variation de l'intensité lumineuse émise avec une polarisation déterminée.

Dans ces expériences le champ magnétique est en principe parallèle à la direction [0,0,1] . Mais pour pouvoir éventuellement séparer les contributions des deux sites x et y perpendiculaires à H, on fait tourner

---

(★) *La fréquence utilisée pour cette modulation est généralement de 10 kHz, valeur pour laquelle le rapport signal sur bruit est le meilleur.*



DETECTION DE LA RESONANCE SUR L'INTENSITE LUMINEUSE

(PROPAGATION LONGITUDINALE)

figure 69

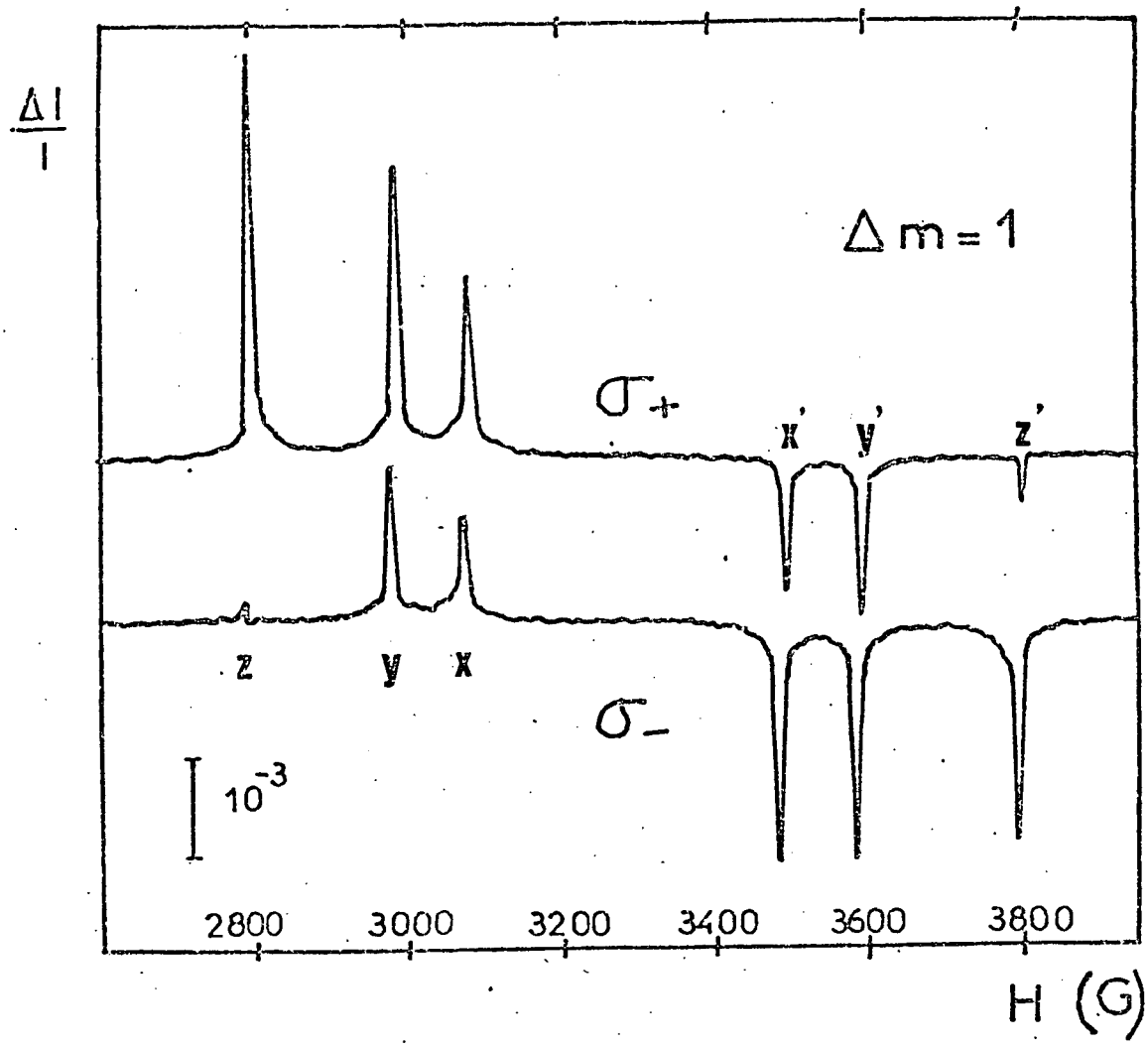


Figure 70 a

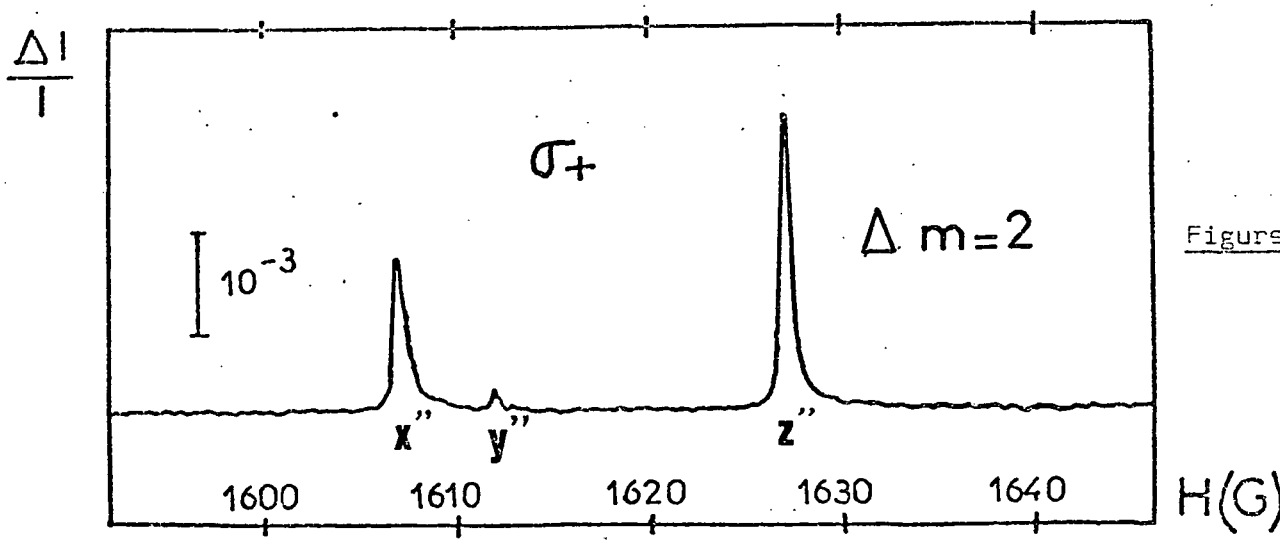


Figure 70 b

DETECTION DE LA RESONANCE EN LUMIERE CIRCULAIRE

ν = 9,2 GHz ; T 1,6°K ; H dans le plan [010] ; θ = 20°

Figures 70

l'échantillon autour d'une direction [0,1,0] d'un angle θ petit (voir figure 64).

Les règles de polarisation sont donc, à très peu près, celles du paragraphe 3.e et de la figure 63. L'analyse des spectres de résonance paramagnétique en fonction de l'orientation de H (figure 64) nous avait déjà permis de séparer les contributions des différents sites ; nous allons voir que nous pouvons aussi déterminer la nature de la transition hyperfréquence ($m = 0 \leftrightarrow m = -1$) ou ($m = +1 \leftrightarrow m = 0$) , et donc le signe de D.

a) - Détection de la résonance sur l'intensité longitudinale (figure 69).

Ne nécessitant pas de polariseur, cette détection a l'avantage de fournir un rapport signal sur bruit supérieur ; elle est cependant sélective dans la mesure où ne sont détectées que les transitions dont le dipôle électrique est perpendiculaire au champ magnétique H , c'est-à-dire de la force σ^+ , σ^- ou σ_x , σ_y.

On voit sur la figure 69 que les deux contributions de chaque site ont des signes opposés.

Examinons pour commencer les deux raies extrêmes (notées z et z' sur la figure 69) qui correspondent au même site z (voir figure 64). La raie z (en champ faible) correspond à une augmentation de l'intensité lumineuse. Or l'intensité I augmente quand augmente la population des niveaux $m = +1$ ou $m = -1$. La résonance $m = +1 \leftrightarrow m = 0$ augmente la population du niveau $m = +1$ moins peuplé auparavant ; la résonance $m = -1 \leftrightarrow m = 0$ diminue la population du niveau $m = -1$. La raie en champ faible est donc associée à la résonance $m = +1 \leftrightarrow m = 0$.

Comme l'indiquent les formules IV.2 (voir aussi la figure 63) cela implique que le signe de D est positif.

La résonance des sites x ou y a les mêmes caractéristiques (raies x et x' ou y et y') : la raie obtenue en champ faible correspond à une augmentation d'intensité. Cela s'explique parce que seul le niveau $m = 0$ émet de la lumière dans la direction perpendiculaire à $\vec{H}$. Le facteur $\frac{3\cos^2\alpha-1}{2}$ de la formule IV.2 étant égal à $-\frac{1}{2}$ la raie en champ faible correspond alors à la transition $m = -1 \leftrightarrow m = 0$ (cf figure 63).

b) - Détection de la résonance en lumière circulaire longitudinale (Figure 70).

En mesurant séparément l'intensité de la lumière polarisée soit en σ^+ soit en σ^-, on confirme cette interprétation : la transition des centres *z* $m = +1 \leftrightarrow m = 0$ qui correspond à la raie en champ faible z n'est détectée qu'en lumière σ^+ qui est la seule radiation émise à partir de ces deux sous-niveaux (courbe supérieure de la figure 70.a). De même la raie en champ fort 1' n'est détectée qu'en polarisation σ^- émise par le niveau $m = -1$ (courbe inférieure de la figure 70.a).

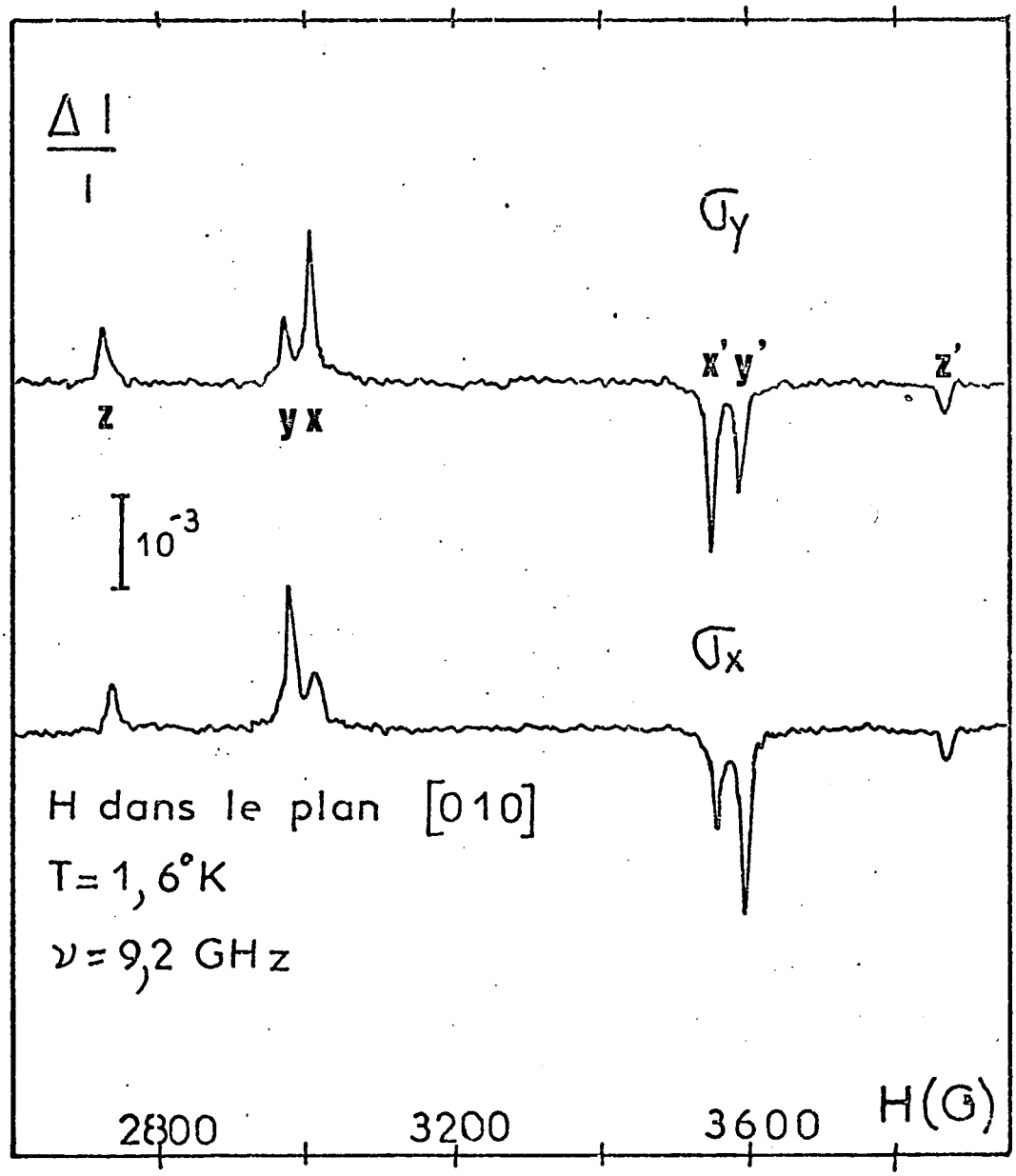
Au contraire, les résonances des sites *x* et *y* sont détectées à la fois en lumière polarisée σ^+ et σ^-. L'intensité des raies devraient cependant être égale dans ces deux polarisations puisque ces sites n'émettent que de la lumière polarisée linéairement. Nous constatons que ceci n'est pas exactement vérifié. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe e.

Nous avons également observé les transitions $\Delta m = 2$ en champ magnétique environ deux fois plus faibles (figure 70.b). La transition $\Delta m = 2$ se traduit par une augmentation de l'intensité σ^+ (et une diminution de I^{σ^-} non représentée sur la figure) à laquelle on s'attendait pour la transition liée au site *z* (raie z" sur la figure 70). Le signe de ΔI obtenu pour la raie x" ne pouvait être prévu a priori car ce n'est qu'indirectement (par la relaxation spin-réseau par exemple) qu'est modifiée la population du sous-niveau $m = 0$.

La transition y" liée au site *y* perpendiculaire au champ magnétique est théoriquement interdite lorsque le champ H_1 d'hyperfréquence est perpendiculaire à H_0 : c'est ce qui explique sa très faible intensité.

c) - Détection de la résonance sur la polarisation linéaire en propagation longitudinale (figure 71).

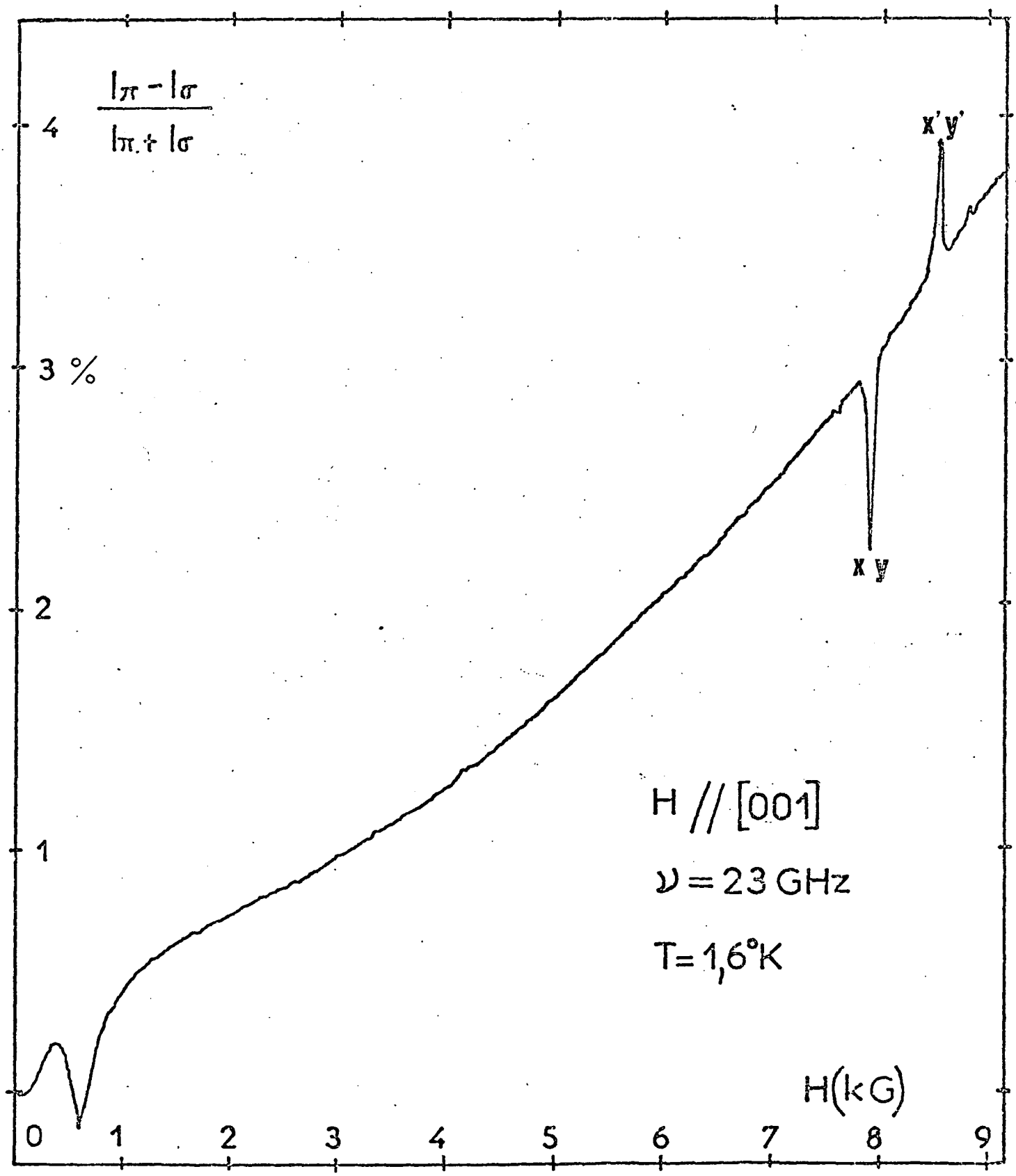
Si l'on sépare les contributions des deux sites *x* et *y* en faisant légèrement tourner l'échantillon, on constate que la lumière émise longitudinalement (dans la direction du champ magnétique), acquiert de la polarisation linéaire lors de la résonance d'un des deux sites. On voit en effet sur la figure 71 que la résonance du site *y* (raies y et y') modifie l'intensité



DETECTION DE LA RESONANCE EN POLARISATION RECTILIGNE

PROPAGATION LONGITUDINALE

Figure 71



TAUX DE POLARISATION LINEAIRE DE LA FLUORESCENCE

(PROPAGATION TRANSVERSALE)

Figure 72

en polarisation σ_x plus fortement que l'intensité en polarisation σ_y : c'est effectivement la polarisation σ_x qui est émise par le sous-niveau $m = 0$ du site y (figure 63).

Nous n'attendions en fait aucune variation d'intensité en polarisation σ_y lors de la résonance du site y : nous reviendrons sur ce phénomène au paragraphe e.

d) Détection de la résonance sur la lumière transversale.

L'existence de plus de deux sous-niveaux magnétiques permet l'apparition d'une polarisation linéaire en observation transversale. Nous avons effectivement mesuré un taux de polarisation linéaire (figure 72).

$$P_{lin} = \frac{I^{\pi} - I^{\sigma}}{I^{\pi} + I^{\sigma}}$$

de l'ordre de 4% dans un champ de 10 kGauss, à 1,6° K, dont le signe est celui que nous avions prévu mais dont l'amplitude est inférieure à la valeur P = 7% calculée dans ces conditions.

De plus, la figure 72 montre l'effet sur la polarisation linéaire de l'émission, de la résonance de l'état excité. Nous avons utilisé pour cette expérience une fréquence différente (ν = 23 GHz) ce qui permet par ailleurs de vérifier l'exactitude de l'Hamiltonien de spin proposé (IV.1). Les résultats que l'on peut tirer de la figure 72 apparaissent plus clairement sur la figure 73, où nous avons enregistré séparément les variations de I^{σ} puis de I^{π} et non seulement leurs différence. On constate à nouveau que les polarisations prévues par notre calcul sont bien vérifiées : les raies z et z' n'apparaissent pas en détection polarisée π . Par contre les raies x et y qui sont confondues ici, apporte une contribution négative à la lumière π puisqu'elles correspondent au dépeuplement du niveau $m = +1$ des sites x et y.

e) - Mise en évidence de phénomènes dynamiques

α) - Détection du "croisement" de niveau lorsque H = 600 Gauss

L'examen des figures 61 et 72 montre que pour de faibles

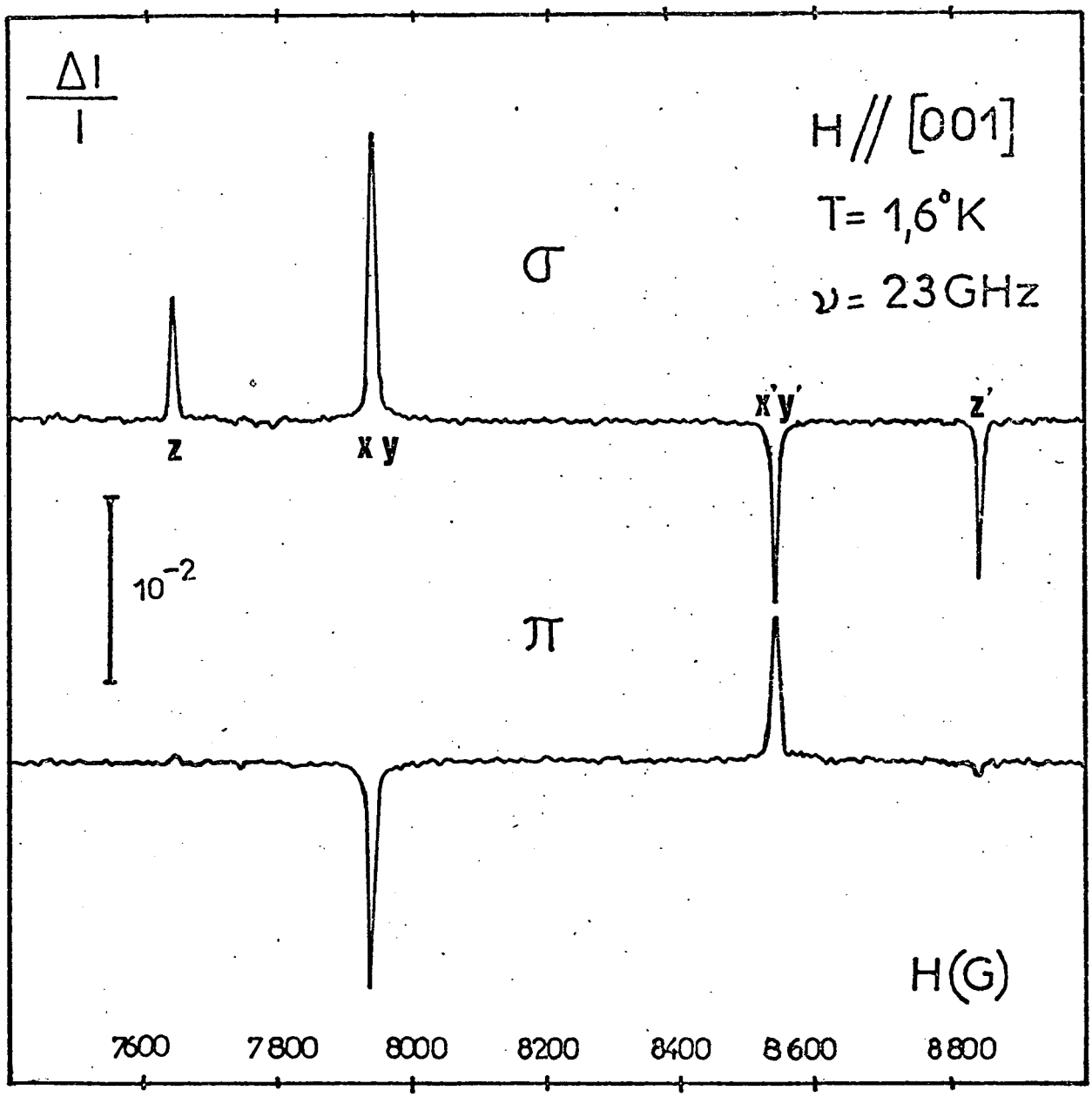
valeurs du champ magnétique la courbe P(H) n'a pas du tout la forme simple à laquelle on s'attendrait si l'équilibre thermique était atteint. Il apparaît clairement qu'un phénomène se passe aux environs d'un champ magnétique égal à 600 Gauss. La figure 74 montre la variation du taux de polarisation circulaire lorsque H est inférieur à 800 Gauss : c'est donc un détail de la courbe 61 ; mais l'échantillon utilisé ici est moins concentré, et la forme de la courbe légèrement différente. Le maximum de P à 600 Gauss se retrouve sur tous les échantillons que nous avons étudiés, la largeur de cet "accident" est légèrement variable d'un échantillon à l'autre mais toujours de l'ordre de 100 Gauss. Le maximum correspond à un doublement de la valeur de P.

. Lorsqu'on fait tourner l'échantillon et que H n'est plus parallèle à une direction [001] du cube, la bosse s'élargit rapidement ; on voit sur la figure 62 que pour $\theta = 45°$ elle a complètement disparue, mais la forme obtenue est néanmoins irrégulière (*)
Une observation semblable peut être faite sur le taux de la polarisation linéair $\frac{I^{\sigma} - I^{\pi}}{I^{\sigma} + I^{\pi}}$; mais on observe dans ce cas une diminution et même un changement de signe de celui-ci.

La valeur de 600 Gauss correspond exactement à la valeur pour laquelle le sous-niveau $m = 0$ croise le sous-niveau $m = -1$ du site (figure 63). Nous n'essaierons pas de donner une interprétation quantitative des conséquences de ce "croisement", en l'absence d'une étude plus complète des phénomènes dynamiques pour ces valeurs faibles de H. Il est vraisemblable que l'explication ne fait intervenir que des effets de populations : on conçoit mal qu'une cohérence puisse être créée dans l'état excité au moment des

---

(*) *La figure 74 montre en outre l'existence d'un accident équivalent mais de plus faible amplitude lorsque H = 300 gauss (et d'un autre plus faible encore lorsque H = 200 Gauss). Cet accident n'est pas reproductible selon les échantillons : il est vraisemblablement dû à une impureté qui "cross-relaxe" avec les centres F'. La présence d'impuretés V^{++} dans certains échantillons entraîne une forme encore plus irrégulière de P lorsque H < 400 Gauss.*



DETECTION DE LA RESONANCE EN POLARISATION RECTILIGNE

PROPAGATION TRANSVERSALE

figure 73

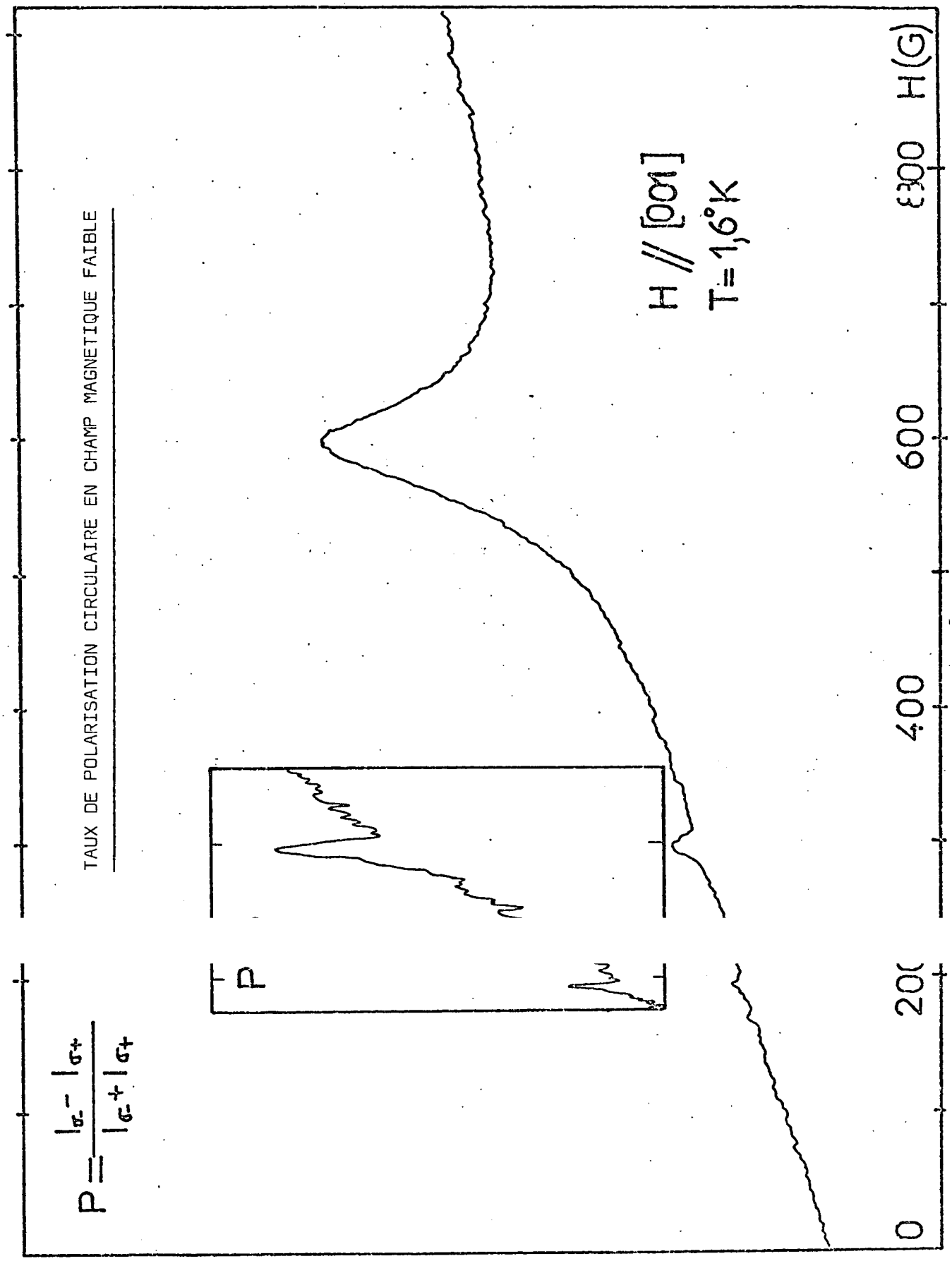

TAUX DE POLARISATION CIRCULAIRE EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE
$P = \frac{I_{\sigma^-} - I_{\sigma^+}}{I_{\sigma^-} + I_{\sigma^+}}$
P
H // [001]
T = 1,6°K
0
200
400
600
800
H(G)

Figure 74

retombées non radiatives (*).

Le niveau $m = 0$ apparaît comme un niveau métastable : sa population n'évolue que par des phénomènes non radiatifs. Si ceux-ci ne sont pas rapides par rapport à la durée de vie des autres niveaux, la population du niveau $m = 0$ est supérieure à celle de l'équilibre thermique. Au moment où les niveaux $m = 0$ et $m = -1$ se croisent, une légère perturbation (celle qui est responsable de la largeur des raies par exemple) suffit à les mélanger : on observe en fait un anticroisement. Le niveau $m = 0$ peut alors émettre de la lumière σ^-. L'augmentation de lumière σ^- émise expliquerait simultanément que $I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}$ augmente et que $I^{\pi} - I^{\sigma}$ diminue. Il serait intéressant de confirmer cette interprétation en mesurant séparément les intensités I^{π}, I^{σ}, I^{σ_-}, I^{σ_+} et non leur différence . Les techniques d'impulsions de champ magnétique (§.I.2.d.γ) seraient particulièrement appropriées.

β) - Détection de la résonance magnétique d'un site sur la polarisation d'un autre.

Nous avons relevé au cours des paragraphes précédents, plusieurs cas où les règles de sélection des transitions optiques ne semblaient pas respectées parfaitement. Ainsi la résonance sur le site x est détectée en lumière σ_x (paragraphe c, figure 71). On pourrait expliquer ceci en invoquant une importante dépolarisation de la lumière ; mais comment expliquer alors que la même résonance du site x modifie les polarisations circulaires σ_+ et σ_- de manière différente (paragraphe b, figure 70.a)?

L'explication du phénomène réside dans la possibilité qu'ont les centres F' d'effectuer des transitions d'un puits Jahn Teller à un autre. Une fois, la résonance effectuée dans l'état $|x\rangle\rangle$ par exemple, le système passe dans l'état $|z\rangle\rangle$ ou l'état $|y\rangle\rangle$ où il émet la fluorescence détectée. Une explication quantitative fait défaut pour le moment : elle doit en effet interpréter le fait que certaines règles de sélection sont presque

---

(*) *Une telle cohérence devrait en tout cas dépendre des conditions d'excitation : en changeant celles-ci (excitation parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique, polarisée ou non) on ne peut créer aucune polarisation linéaire ni modifier la polarisation circulaire de manière nette (la polarisation en champ faible H < 400 Gauss de certains échantillons semble néanmoins légèrement affectée).*

parfaitement respectées (les deux résonances du site z ne sont pas détectées en lumière π, figure 73) alors que d'autres le sont beaucoup plus mal : les transitions entre sites ont leurs propres règles de sélection.

REMARQUE Il est possible que la raie fine observée lorsque H est parallèle à [111] et que les 6 raies se confondent soit due à un rétrécissement par le mouvement [65] , le système transitant aisément entre trois sites équivalents. Il est aussi possible que cette raie soit liée à une impureté avec laquelle une cross-relaxation existerait.

5. CONCLUSION

Le spectre de résonance magnétique aussi bien que les règles de sélection des transitions optiques, observées dans l'état excité du centre F' dans CaO nous ont permis de confirmer la nature et la symétrie de cet état ^3P (ou $^3T_1$) . Il est soumis à un fort effet Jahn Teller qui se traduit par l'existence de trois déformations tétragonales équivalentes, les transitions entre ces déformations ont été mises en évidence mais nécessitent sans doute une étude plus détaillée. L'observation d'un anticroisement à 600 Gauss laisse prévoir qu'une étude des phénomènes dynamiques en champ faible sera extrêmement intéressante. La connaissance que nous avons maintenant de ce niveau excité permettra très certainement de l'utiliser pour étudier les phénomènes moins bien compris jusqu'à présent, que sont les processus de désexcitation non radiatives.

▪ *CONCLUSION* ▪

Les trois parties de cette étude ont été essentiellement consacrés à montrer l'intérêt que présente l'étude de la polarisation de la fluorescence pour comprendre les caractéristiques de l'état excité émetteur. Plus précisément, cette technique nous permet de connaître ou de confirmer la nature du niveau le plus bas des niveaux excités, car, c'est lui qui est le seul peuplé à basse température ; ce niveau est appelé parfois encore niveau excité relaxé, car il correspond à la désexcitation des vibrations du réseau mises en jeu au moment de l'absorption, désexcitation qui conduit généralement à une déformation du réseau par rapport à la position qu'il avait dans l'état fondamental.

Le niveau émetteur n'étant pas supposé connu, il importe que le niveau fondamental soit suffisamment simple pour qu'une étude de la fluorescence puisse apporter des résultats facilement exploitables. C'est le cas pour les transitions que nous avons étudiées qui sont toutes du type $T_{1u} \rightarrow A_{1g}$ (en symétrie cubique) reliant un triplet orbital excité à un singulet orbital fondamental. La connaissance de la dégénérescence de spin de ce niveau est alors suffisante.

Sur un état triplet orbital en symétrie cubique les perturbations qu'on peut supposer les plus efficaces sont d'une part l'interaction spin - orbite, d'autre part l'interaction avec les vibrations ou les déformations du réseau. La prédominance de l'une ou de l'autre de ces interactions modifie considérablement les résultats obtenus d'autant plus qu'une légère supériorité de l'une diminue considérablement l'influence de l'autre. Dans chacun des cas que nous avons étudiés, l'interaction spin - orbite est très faible devant le couplage avec les vibrations ou déformations du réseau. Nous avons montré que ce couplage prend suivant les cas

de calculer les probabilités de transition optique des différents sous-niveaux le rôle du théorème de Wigner Eckart est à cet effet primordial. Il n'est pratiquement jamais nécessaire de connaître quantitativement les différents paramètres de l'Hamiltonien du système ni donc la forme exacte des fonctions d'onde pour en déduire les probabilités relatives des transitions en lumière polarisée.

Les transitions $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ de l'ion Mn^{++} et $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ du centre F' dans CaO se calculent de manières assez semblables. Elles sont interdites de spin puisqu'elles connectent un état de spin $S_1 = 3/2$ à un état de spin $S_2 = 5/2$ dans un cas, et un état $S_1 = 1$ à un état $S_2 = 0$ dans l'autre. Pour lever cette interdiction, il faut tenir compte du couplage spin orbite en calculant le mélange avec d'autres états à partir desquels la transition est permise. Les probabilités de transition, que l'on obtient alors très facilement, sont fonction à la fois de l'état orbital et de l'état de spin. Ceci nous a permis de vérifier non seulement la forme de l'état orbital mais aussi la nature de l'Hamiltonien de spin décrivant les sous-niveaux correspondants.

Pour le centre F^+ au contraire, la transition $^2T_1 \rightarrow {}^2A_1$ est permise, et l'état de spin n'intervient pas. D'autre part nous venons de rappeler que l'état vibronique émetteur n'est pas caractérisé par une symétrie orbitale déterminée ; et le couplage aux vibrations modifie les probabilités de transition. Comme ces vibrations peuvent avoir différentes symétries, il n'est pas possible de déterminer a priori quelles seront les règles de sélection. Au contraire, la détermination expérimentale de ces dernières permet de calculer les contributions des différents modes de vibration ; on en a déduit la forme de couplage très spéciale que nous avons rappelée plus haut.

Nous avons également essayé de détecter la résonance magnétique dans l'état excité. Elle n'est malheureusement pas toujours observable : notre système de détection est sensible à des variations relatives $\frac{\Delta n_i}{n_i}$ des populations n_i des sous-niveaux de l'état excité. Etant donnée la faible concentration en ions excités la diffusion de l'aimantation peut difficilement se produire; dans le cas assez fréquent où les raies de résonance sont larges, une très faible proportion des ions seulement est susceptible d'être

des aspects très différents.

- Dans le cas de l'ion Mn^{++} dans le réseau cubique de spinelle MgO , $3Al_2O_3$ (chapitre II) la "déformation" résulte du caractère non stoechiométrique et donc lacunaire du réseau. L'entourage de l'impureté a un caractère très désordonné ; nous avons constaté cependant que l'ion Mn^{++} n'était sensible qu'à une composante particulière du champ cristallin possédant une certaine symétrie (correspondant à une représentation irréductible A_1 ou E). Il en résulte que ce sont toujours des états orbitaux très symétriques qui sont les états propres du système : l'état le plus bas est alors la composante du triplet définie par l'une des 3 directions principales du cube.

- Dans le cas du centre F' dans CaO (chapitre IV), le réseau est aussi déformé. Mais la déformation n'existe pas dans l'état fondamental. Elle est créée par l'interaction entre le réseau et les électrons dans l'état excité (effet Jahn Teller). Là encore, pour des raisons équivalentes à celle de l'ion Mn^{++} (couplage aux modes de symétrie) les états propres sont définis par les 3 directions principales du cube.

- Au contraire, le centre F^+ dans CaO (chapitre III) est sensible aux vibrations de son entourage que leur symétrie soit A_1 , E ou T_2. L'interaction avec les deux derniers étant égale, nous avons pu définir un moment angulaire vibrationnel le couplage de ce dernier au moment angulaire orbital de l'état triplet définit des états vibroniques. A la différence des exemples précédents aucune déformation ni aucun état orbital n'a de rôle particulier : le système est toujours dans une superposition de tels états et assez paradoxalement pour un cristal cubique, il se comporte de façon presque isotrope.

La détermination des résultats que nous venons de résumer repose essentiellement sur des considérations de symétrie qui nous ont permis

affectée par la radiofréquence pour chaque valeur du champ magnétique. La résonance magnétique est seulement capable de creuser un trou de très faible amplitude dans l'ensemble de la raie. Nous expliquons ainsi que nous n'ayons jamais pu détecter la résonance vraisemblablement très large de l'état excité de l'ion Mn^{++}. Au contraire, nous avons pu mettre en évidence dans ce cas une interaction importante entre les ions à l'état excité et les ions restés à l'état fondamental pour lesquels la grande concentration permet une diffusion très rapide de l'aimantation. Cette cross-relaxation a pu être évaluée quantitativement par une étude des processus dynamiques.

Pour le centre F' dans CaO, où le niveau fondamental n'est pas magnétique il ne peut pas y avoir de cross-relaxation. Grâce à la bonne qualité des échantillons utilisés, les raies de résonance sont fines et facilement détectées, elles ont permis une confirmation extrêmement précise des différentes probabilités de transition calculées.

Parmi les problèmes que nous avons soulevés un certain nombre restent en suspens.

- Si la structure du centre F' dans CaO semble bien comprise maintenant, nous n'avons pas encore étudié de manière systématique les phénomènes dynamiques qui régissent l'état excité. La possibilité de distinguer les différents "sites" par leur résonance magnétique en champ distinct permet d'attendre des résultats très précis.

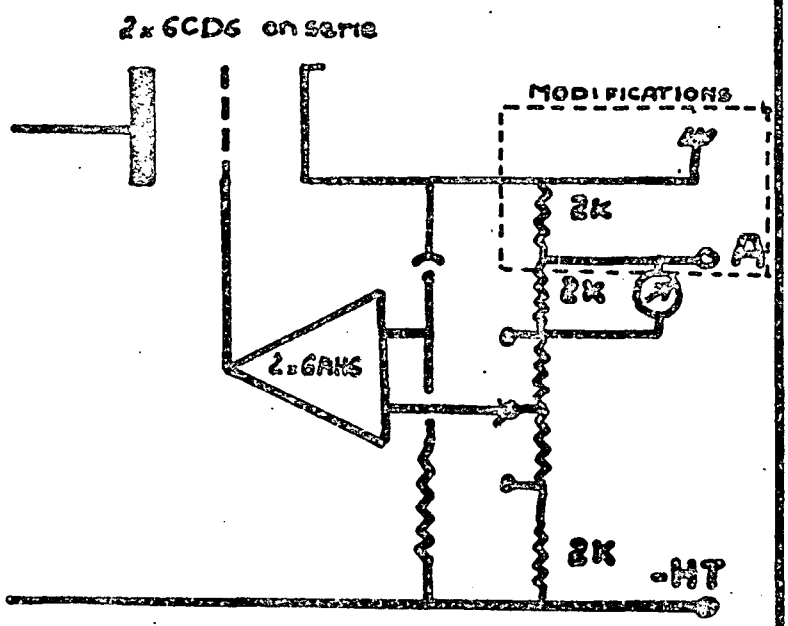
- L'étude de l'ion Mn^{++} dans des matrices plus simples par les mêmes techniques devrait permettre sans doute de résoudre certains problèmes qui se posent encore sur la nature de l'état émetteur. Cette étude a été esquissée ici (dans le cas de ZnS et ZnSe) mais nous n'avons pas eu le temps de l'approfondir.

D'autres développements sont à attendre de ces techniques d'étude de l'état excité, particulièrement en ce qui concerne d'autres états triplets fluorescents. La structure de l'état excité des centres F dans les halogénures alcalins semblent sur le point d'être bien comprise grâce aux études expérimentales et théoriques récentes [120,121]. Ce n'est pas le cas des ions isoélectriques de Tl^{+} dans différentes matrices d'halogénures alcalins des expériences récentes [122] ont cependant montré dans certains cas une

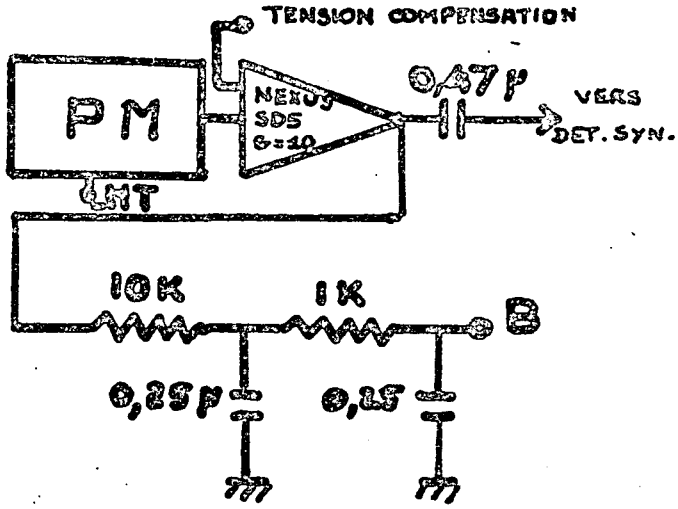
forte polarisation circulaire magnétique de la fluorescence qui pourrait permettre d'observer une résonance magnétique dans l'état excité. Un autre prolongement est en cours de réalisation dans le groupe de Grenoble : la détection de la résonance de l'état triplet de l'excitation autopiégé dans un halogénure alcalin dont l'on sait déjà qu'il présente une forte polarisation circulaire.

Annexe O : Schéma du dispositif électronique utilisé pour l'asservissement du courant continu $I^{\sigma_+} + I^{\sigma_-}$

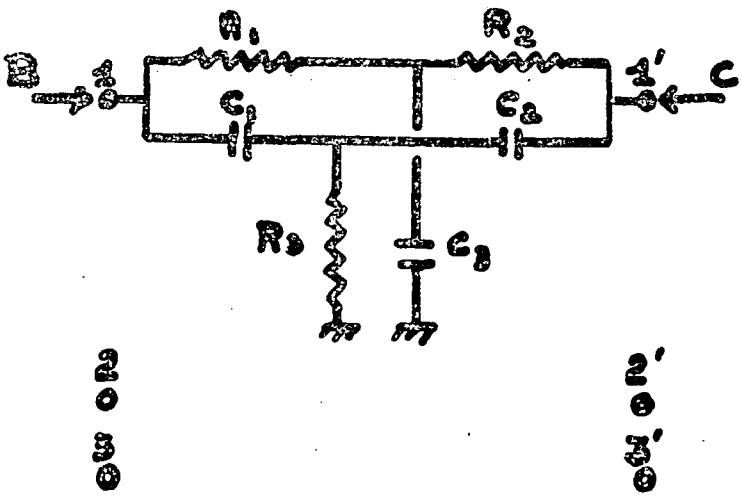
MODIFICATIONS PRINCIPALES ALIMENTATION P.M.
C.R.C. ALS 349



FILTRES SEPARATEURS



FILTRES REJECTEURS



FILTRE 34 HZ

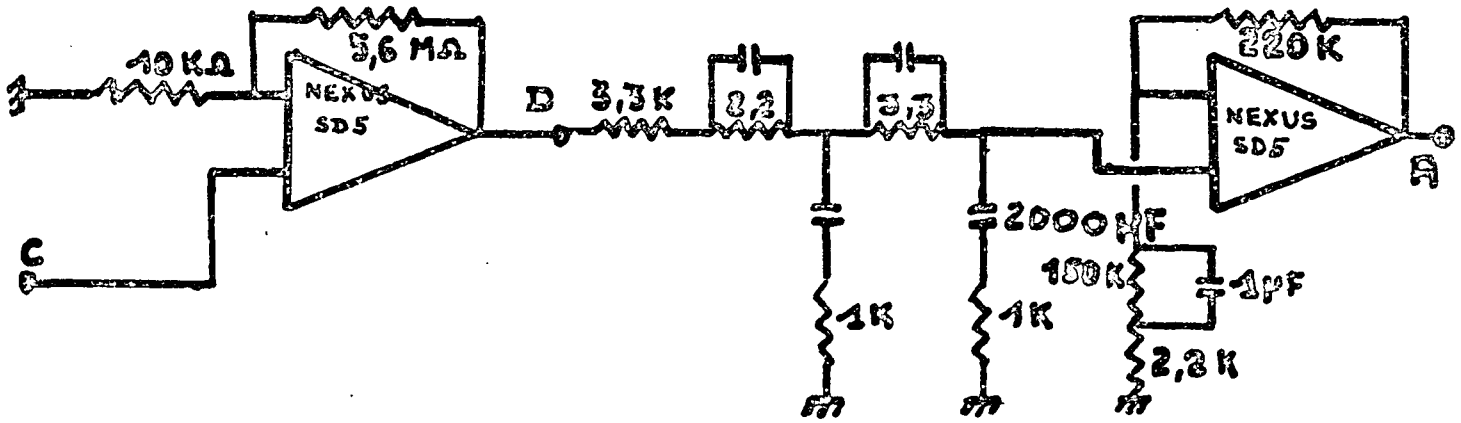
$R_1 = 47K$	$C_1 = 0,1\ \mu F$
$R_2 = 47K$	$C_2 = 0,1\ \mu F$
$R_3 = 25,5K$	$C_3 = 0,2\ \mu F$

FILTRE 75 HZ

$R_1 = 47K$	$C_1 = 0,05\ \mu F$
$R_2 = 47K$	$C_2 = 0,05\ \mu F$
$R_3 = 23,5K$	$C_3 = 0,1\ \mu F$

FILTRE 127 HZ

$R_1 = 47K$	$C_1 = 29\ nF$
$R_2 = 47K$	$C_2 = 29\ nF$
$R_3 = 23,5K$	$C_3 = 62\ nF$



AMPLIFICATEURS ET FILTRES CORRECTEURS

∘ *APPENDICE 1* ∘

CALCUL DU PARAMETRE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE A L'INTERIEUR DU TERME $^4T_1$ DE Mn^{++} DANS LA SPINELLE

Les éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \xi(r_i)\, \vec{\ell}_i\, \vec{s}_i$$

pour les différentes configurations formées avec des électrons d ont été calculés par Tanabé [116] à partir des méthodes de calcul développées par Sugano et Tanabé [37]. La base choisie par Tanabé dans son calcul est définie par les configurations en champ fort $t^n{}_2\, e^m$ (voir page 25).

Le niveau $^4T_1$ fluorescent est une combinaison linéaire des 3 termes $^4T_1$ issus de 3 configurations en champ fort

$$|^4T_1\rangle = \alpha_1\, |t_2^4\, e\, ,\, ^4T_1\rangle + \alpha_2\, |t_2^3\, e^2\, ,\, ^4T_1\rangle + \alpha_3\, |t_2^2\, e^3\, ,\, ^4T_1\rangle$$

On détermine les coefficients $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$ d'après les valeurs (approximatives) des paramètres B, C et D_q obtenues dans l'analyse du spectre de Mn^{++} dans le réseau de spinelle (voir paragraphe II, B, 1)

$$|^4T_1\rangle = -\,0{,}24\, |t_2^4\, e_1\, ^4T_1\rangle + 0{,}14\, |t_2^3\, e^2\, ,\, ^4T_1\rangle + 0{,}96\, |t_2^2\, e^3\, ,\, ^4T_1\rangle$$

Le tableau ci-dessous, relevé dans la référence [116], donne les éléments de matrice réduits de $\mathcal{H}_{SO}$ qui nous intéressent, en fonction de deux paramètres ζ et ζ', éléments de matrice réduit de l'opérateur spin-orbite de chaque électron :

$$\langle t_2 \| \xi(r)\vec{\ell} \cdot \vec{s} \| t_2 \rangle = 3i\zeta$$

$$\langle t_2 \| \xi(r)\vec{\ell} \cdot \vec{s} \| e \rangle = -3\sqrt{2}\, i\, \zeta'$$

Pour un atome libre où t_2 et e sont de véritables orbites d, ζ et ζ' sont égaux. Lorsqu'on tient compte des effets de covalence, les orbitales t_2 et e peuvent être modifiées, tout en conservant leurs propriétés de symétrie, ζ et ζ' peuvent alors être différents. Nous admettrons que $\zeta \simeq \zeta' \simeq 320\ cm^{-1}$ ce qui correspond aux valeurs de l'interaction spin-orbite mesurées sur RbMn F_3 [117].

	$\lvert t_2^4\, e\, ,\, {}^4T_1\rangle$	$\lvert t_2^3\, e^2\, ,\, {}^4T_1\rangle$	$\lvert t_2^2\, e^3\, ,\, {}^4T_1\rangle$
$\lvert t_2^4\, e\, ,\, {}^4T_1\rangle$	$-\frac{\zeta}{6}$	$\zeta'\,\frac{\sqrt{2}}{6}$	0
$\lvert t_2^3\, e^2\, ,\, {}^4T_1\rangle$	$\zeta'\,\frac{\sqrt{2}}{6}$	0	$-\zeta'\,\frac{\sqrt{2}}{6}$
$\lvert t_2^2\, e^3\, ,\, {}^4T_1\rangle$	0	$-\zeta'\,\frac{\sqrt{2}}{6}$	$\frac{\zeta}{6}$

Du tableau ci-dessus et de la forme de ${}^4T_1$ on déduit :

$$\lambda = (\alpha_3^2 - \alpha_1^2)\,\frac{\zeta}{6} + 2\ \alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3\ \zeta'\,\frac{\sqrt{2}}{6}$$

$$= 0{,}14\,\zeta - 0{,}08\,\zeta'$$

$$= 22\ cm^{-1}$$

◦ *APPENDICE 2* ◦

CALCUL DU FACTEUR DE LANDE DES SOUS-NIVEAUX DU TERME $^4T_1$ RESULTANT DE LA DIAGONALISATION DE $\mathcal{H}_{SO}$

La détermination du facteur de Landé fait essentiellement intervenir le calcul du moment orbital dans l'état $^4T_1$. Il n'existe malheureusement pas de tables analogues à celles de $\mathcal{H}_{SO}$ utilisées dans l'appendice précédent. Plutôt que de les recalculer, nous avons préféré présenter un calcul utilisant la base en champ faible (termes de l'ion libre) pour laquelle il est facile de déterminer le moment angulaire qui est diagonal.

Les trois états formant la base de champ faible $|^4G , {}^4T_1>$ $|^4P , {}^4T_1>$, $|^4F , {}^4T_1>$ diagonalisent la matrice d'interaction électrostatique tabulée dans les références [37], [38] dans la base de champ fort, lorsque $D_q = 0$.

Nous avons ainsi un artifice pour calculer rapidement la matrice de passage d'une base à l'autre. On obtient :

$$\begin{pmatrix} {}^4G , {}^4T_1 \\ {}^4P , {}^4T_1 \\ {}^4F , {}^4T_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ \sqrt{2}/\sqrt{5} & -1/\sqrt{5} & -\sqrt{2}/\sqrt{5} \\ 1/\sqrt{10} & 2/\sqrt{5} & -1/\sqrt{10} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_2^4\, e , {}^4T_1 \\ t_2^3\, e^2 , {}^4T_1 \\ t_2^2\, e^3 , {}^4T_1 \end{pmatrix}$$

L'état $|^4T_1>$ fluorescent s'exprime donc simplement par :

$$|^4T_1> \;=\; 0{,}51\, |^4G , {}^4T_1> - 0{,}82\, |^4P , {}^4T_1> - 0{,}25\, |^4F , {}^4T_1>$$

Les valeurs du moment orbital du triplet T_1 issu de la décomposition d'un état G, P ou F (L = 4 , L = 1 ou L = 3) sont données dans la référence [28] (table B 4) : le moment orbital $\vec{L}$ est égal à un moment orbital fictif $\vec{\mathcal{L}}$

multiplié par un coefficient $\alpha(L)$

$$\alpha(4) = \frac{1}{2}$$

$$\alpha(1) = 1$$

$$\alpha(3) = -\frac{3}{2}$$

En rappelant que L est diagonal dans la base de champ faible, on obtient

$$\vec{L} = \alpha \vec{\mathcal{L}} = +0{,}71 \vec{\mathcal{L}}$$

Le calcul du facteur de Landé des sous-niveaux dont le moment cinétique total $\vec{J}$ résulte du couplage de $\vec{\mathcal{L}}$ et $\vec{S}$ est classique, il conduit à la valeur

$$g_J = \gamma + (2-\gamma) \frac{J(J+1) + S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2\,J(J+1)}$$

soit

$$g_{1/2} = \frac{10 - 2\gamma}{3} = 2{,}9$$

$$g_{3/2} = \frac{22 + 4\gamma}{15} = 1{,}6$$

$$g_{5/2} = \frac{6 + 2\gamma}{5} = 1{,}5$$

∘ *APPENDICE 3* ∘

CARACTERE "ISOTROPE" DE L'EMISSION D'UN DOUBLET Γ_6 OU Γ_7 EN SYMETRIE CUBIQUE

Nous nous proposons de démontrer que la polarisation $\frac{I^{\sigma_+} - I^{\sigma_-}}{I^{\sigma_+} + I^{\sigma_-}}$ observée parallèlement au champ magnétique ne dépend pas de l'orientation de celui-ci par rapport aux axes cristallins, si le niveau émetteur est un doublet de Kramers en symétrie cubique.

a) - Pour cela, nous démontrerons d'abord que la quantité $I^{\sigma_+} - I^{\sigma_-}$ est proportionnelle à l'aimantation du niveau .

Comme nous l'avons fait au Chapitre III, § 3, nous introduisons l'opérateur

$$O^{\pm}_{\alpha} = \sum_f D^{\pm}_{\alpha} |f\rangle \langle f| D^{\pm}_{\alpha}$$

où $D^{\pm}_{\alpha} = \vec{e}^{\alpha}_{\pm} \cdot \vec{D}$ représente la composante de l'opérateur dipolaire électrique relatif à une polarisation $\sigma^{\pm}$ dans le référentiel α attaché au champ magnétique. $\sum_f |f\rangle \langle f| = F$ représente le projecteur sur l'ensemble des niveaux fondamentaux f ; grâce aux relations de fermeture, il est indépendant de la forme réelle des états propres de l'Hamiltonien total : F est donc scalaire vis à vis de toutes les rotations de l'espace (il est indépendant de α).

En définissant l'opérateur

$$K_{\alpha} = O^{+}_{\alpha} - O^{-}_{\alpha}$$

On calcule la quantité

$$\alpha^{\sigma_+}_{\gamma} - \alpha^{\sigma_-}_{\gamma} = \langle \Gamma\gamma | K_{\alpha} | \Gamma\gamma \rangle$$

émise par le sous-niveau γ du niveau Γ, vers l'ensemble des niveaux f.

L'opérateur dipolaire se transformant comme un vecteur de R^3 on voit facilement que l'opérateur $D^+FD^- - D^-FD^+$ se transforme lui aussi comme un vecteur.

La composante du moment magnétique M_α suivant la direction α se transforme aussi comme un vecteur, on peut utiliser le théorème de Wigner Eckart pour écrire :

(A.3.1) $$\langle\Gamma\gamma|\ K_\alpha\ |\Gamma\gamma'\rangle \ \propto\ \langle\Gamma\gamma|\ M_\alpha\ |\Gamma\gamma'\rangle$$

quels que soient α, γ, γ' .

Nous démontrons ainsi plus généralement que la quantité

$$I^{\sigma_+} - I^{\sigma_-} = \sum_\gamma n(\gamma)(\alpha_\gamma^+ - \alpha_\gamma^-)$$

de lumière émise vers un ensemble de niveaux $|f\rangle$ formant une représentation du groupe du cube, est proportionnelle à l'aimantation du niveau émetteur (cette démonstration est aussi valable pour le dichroïsme circulaire $k^{\sigma_+} - k^{\sigma_-}$ comme nous l'avions constaté sur le tableau II).

b) - Isotropie d'un opérateur Γ_4

On peut récrire le théorème de Wigner Eckart (A.3.1) sous une forme plus précise :

$$\langle\Gamma\gamma|\ K_\alpha\ |\Gamma\gamma'\rangle = \langle\Gamma\ \|K\|\ \Gamma\rangle\ \langle\Gamma\gamma|\ \Gamma_4\Gamma\alpha\gamma'\rangle$$

Les éléments de matrice de l'opérateur K_α qui se transforme comme Γ_4 dans le groupe du cube, sont entièrement déterminés par l'ensemble des coefficients de Clebsch Gordan $\langle\Gamma\gamma|\ \Gamma_4\Gamma\alpha\gamma'\rangle$. Pour un certain nombre de représentations Γ ces coefficients sont identiques aux coefficients du groupe R_3.

$$\langle\Gamma\gamma|\ \Gamma_4\Gamma\alpha\gamma'\rangle = \langle\mathcal{L}\gamma|1\mathcal{L}\alpha\ \gamma'\rangle$$

où $\mathcal{L}$ est un moment cinétique fictif.

$$\mathcal{L} = 1/2 \qquad \text{lorsque } \Gamma = \Gamma_6 \text{ ou } \Gamma_7$$

$$\mathcal{L} = 1 \qquad \text{lorsque } \Gamma = \Gamma_4 \text{ ou } \Gamma_5$$

Il en résulte que le calcul formel des éléments de matrice d'un opérateur Γ_4 est absolument identique à ce qu'il serait si le système présentait la symétrie sphérique.

Le spectre des valeurs propres de $\mathcal{H}_Z$, l'aimantation et donc la quantité $I^{\sigma_+} - I^{\sigma_-}$ sont donc indépendantes de l'orientation lorsque Γ est une des représentations Γ_4 Γ_5 Γ_6 ou Γ_7.

c) - Isotropie de la polarisation

Il nous reste à démontrer que la quantité $I^{\sigma_+} + I^{\sigma_-}$ est aussi isotrope. Cette propriété n'est valable que lorsque Γ est une représentation Γ_6 ou Γ_7 , car elle utilise l'invariance par rapport au renversement du temps de l'opérateur $O^+_\alpha + O^-_\alpha$. On sait [28] que seul un opérateur de symétrie A_1 peut avoir des éléments de matrice non nuls à l'intérieur d'un doublet Γ_6 (ou Γ_7) si il est invariant par rapport au renversement du temps.

Donc l'opérateur $O^+_\alpha + O^-_\alpha$ est proportionnel à la matrice unité quelle que soit la base $|\Gamma\gamma\rangle$ des vecteurs propres de $\mathcal{H}$. Sa valeur moyenne est donc indépendante de l'orientation du champ magnétique.

Le numérateur et le dénominateur de $P = \dfrac{I^{\sigma_+} - I^{\sigma_-}}{I^{\sigma_+} + I^{\sigma_-}}$ étant isotropes, P est isotrope.

• *APPENDICE 4* •

CALCUL DE LA POLARISATION CIRCULAIRE DE L'EMISSION D'UN NIVEAU $^4T_1$ DONT LA DEGENERESCENCE ORBITALE EST LEVEE MAIS NON LA DEGENERESCENCE DE SPIN.

Nous supposerons pour alléger les calculs que la direction ζ de l'état orbital est une direction [001] du cube. Comme la dégénérescence de spin n'est pas levée (D = E = 0 dans l'Hamiltonien II.10) l'Hamiltonien Zeeman s'écrit simplement :

$$\mathcal{H}_Z = g\,\beta\,\vec{H}\,.\,\vec{S}$$

Le spin est donc quantifié suivant la direction du champ magnétique.

Pour effectuer nos calculs nous aurons besoin de passer de la base $\vec{e}_x\ \vec{e}_y\ \vec{e}_z$ liée au cube, à la base $\vec{u}_+\ \vec{u}_0\ \vec{u}_-$ liée au champ magnétique, base dans laquelle nous calculerons les probabilités de transition. Ces deux bases sont reliées par une matrice unitaire $A_{\lambda i}$ telle que

$$\vec{u}_\lambda = \sum_i A_{\lambda i}\ \vec{e}_i$$

et

$$\vec{e}_i = \sum_\lambda A^*_{\lambda i}\ \vec{u}_\lambda$$

Nous représentons cette matrice au moyen des 3 angles d'Euler usuels $\alpha\beta\gamma$ [72] :

$$\begin{array}{c} x \\ y \\ z \\ \\ \end{array}
\begin{array}{c}
\left(\begin{array}{ccc}
\frac{e^{-i\alpha}}{\sqrt{2}}\,(i\sin\gamma - \cos\beta\cos\gamma) & -\sin\beta\cos\gamma & \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}}\,(i\sin\gamma + \cos\beta\cos\gamma) \\
\frac{e^{-i\alpha}}{\sqrt{2}}\,(-i\cos\gamma - \cos\beta\sin\gamma) & -\sin\beta\sin\gamma & \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}}\,(-i\cos\gamma + \cos\beta\sin\gamma) \\
\frac{e^{-i\alpha}}{\sqrt{2}}\,(-\sin\beta) & +\cos\beta & \frac{e^{i\alpha}}{\sqrt{2}}\,\sin\beta
\end{array}\right) \\
\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \end{array}
\end{array}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire D^{λ} s'écrivent (II.25)

$$<{}^{4}\dot{T}_{1}\ m|D^{\lambda}|{}^{6}\dot{A}_{1}\mu> \ = \ \frac{-M-N}{\sqrt{2}} \ <\frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ x\mu>\ a_{y} \ + \ <\frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ y\mu>\ a_{x}$$

En se souvenant que $|1x>$ se transforme comme un vecteur alors que a_{λ} est la composante du vecteur $\vec{e}^{\lambda}$ (voir formule II.23), on peut réécrire II.25 sous la forme :

$$<{}^{4}\dot{T}_{1}z\ m|D^{\lambda}|{}^{6}\dot{A}_{1}\mu> \ = \ \frac{-M-N}{\sqrt{2}} \sum_{k=\pm 1,0} <\frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ k\mu>\ (A^{\star}_{kx}\ A_{\lambda y} \ + \ A^{\star}_{ky}\ A_{\lambda x})$$

ce qui permet d'écrire facilement le coefficient de Clebsch Gordan puisque les composantes m, k et μ sont définies dans la même base.

Calculons maintenant l'intensité $\alpha^{\lambda}_{m,\mu}$ émise par l'ensemble des 3 sites ($\zeta = x, y$ ou z) lors des transitions $|{}^{4}T_{1}\zeta m> \rightarrow |{}^{6}A_{1}\mu>$.

En introduisant un coefficient :

$$M^{\lambda}_{k} \ = \sum_{\substack{\text{permutations} \\ \text{de } x\ y\ z}} \left|A^{\star}_{kx}\ A_{\lambda y} \ + \ A^{\star}_{ky}\ A_{\lambda x}\right|^{2}$$

On peut écrire :

$$\alpha^{\lambda}_{m,\mu} \propto \sum_{\zeta} \left|<{}^{4}T_{1}\zeta m|D^{\lambda}|{}^{6}A_{1}\mu>\right|^{2}$$

$$\propto \left|<\frac{3}{2}\ m|1\ \frac{5}{2}\ k\mu>\right|^{2}\ M^{\lambda}_{k}$$

A partir de la forme de la matrice A_{ki} on calcule assez facilement M^{λ}_{k} :

$$M^{\lambda}_{k} \ = \ \begin{bmatrix} Q & 1-2\ Q & 1+Q \\ 1-2Q & 4Q & 1-2Q \\ 1+Q & 1-2Q & Q \end{bmatrix}$$

La quantité $Q = \sin^{4}\beta\ \cos^{2}\gamma\ \sin^{2}\gamma + \sin^{2}\beta\ \cos^{2}\beta$ est donc le seul paramètre

de la matrice α_{ki} qui intervienne effectivement. Comme l'on pouvait s'y attendre, il ne dépend que de l'orientation de $\vec{H}$ par rapport aux axes cristallins. Ses valeurs particulières lorsque H a une direction simple sont :

$H \parallel [100]$ $\quad Q = 0$

$H \parallel [110]$ $\quad Q = 1/4$

$H \parallel [111]$ $\quad Q = 1/3$

En sommant les intensités émises pour les différentes valeurs de μ on peut calculer les coefficients $\alpha_m^\lambda = \sum_\mu \alpha_{m,\mu}^\lambda$ en utilisant les valeurs des coefficients de Clebsch Gordan de la table IV.

$\alpha_m^\lambda =$	$\lambda = \sigma^+$	$\lambda = \pi$	$\lambda = \sigma^-$
$m = +\frac{3}{2}$	$14 + 3Q$	$22 - 28Q$	$5 + 3Q$
$m = +\frac{1}{2}$	$12 - 3Q$	$18 - 12Q$	$9 - 3Q$
$m = -\frac{1}{2}$	$9 - 3Q$	$18 - 12Q$	$12 - 3Q$
$m = -\frac{3}{2}$	$5 + 3Q$	$22 - 28Q$	$14 + 3Q$

Il apparaît clairement que la quantité

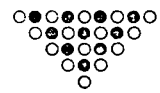
$$\alpha_m^{\sigma_+} - \alpha_m^{\sigma_-} \propto m$$

est indépendante de Q et de l'orientation du champ magnétique. Seules les quantités $\alpha_m^{\sigma_+} + \alpha_m^{\sigma_-}$ dépendent de Q mais on constate que les valeurs de ces coefficients sont toutes comprises entre 19 et 21.

La polarisation circulaire de l'émission

$$P = \frac{I^{\sigma_-} - I^{\sigma_+}}{I^{\sigma_-} + I^{\sigma_+}} = \frac{9[n(-\frac{3}{2}) - n(+\frac{3}{2})] + 3[n(-\frac{1}{2}) - n(+\frac{1}{2})]}{(19+6Q)\,[n(-\frac{3}{2}) + n(+\frac{3}{2})] + (21-6Q)\,[n(-\frac{1}{2}) + n(+\frac{1}{2})]}$$

dépend donc de l'orientation de H. L'anisotropie maximum serait observée à très basse température et très fort champ magnétique $(n(-\frac{3}{2}) = 1)$ auquel cas P_o varie de 47,5% à 43% suivant que H est parallèle à [100] ou [111].



• *APPENDICE 5* •

CALCUL DES COEFFICIENTS DE PARENTAGE FRACTIONNAIRE LIES AUX REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES [n,0,0,0,0] DE U_5

Le calcul des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{el.vib}$ introduit page 144 est immédiat dès qu'ont été calculés les éléments de matrice de la forme :

$$M = \langle n',\alpha',L',m' | a^+_\mu | n,\alpha,L,m \rangle$$

où n,α,L,m désignent les représentations irréductibles dans la chaîne de réduction $U_5 \to R_5 \to R_3 \to R_2$.

Nous appliquons d'abord l'extension du théorème de Wigner Eckart à U_5 en notant que a^+_μ se transforme comme la composante $1,2,\mu$ de la représentation $[1,0,0,0,0]$ de U_5 . On a donc :

(A.5.1) $$M = \langle n' \| a^+ \| n \rangle \langle n',\alpha',L',m' | 112\ \mu + n,\alpha,L,m \rangle$$

où le second facteur est un coefficient de Clebsch Gordan (C-G) généralisé.

L'élément de matrice réduit se calcule facilement en choisissant le cas particulier de la fonction vibrationnelle $|n,n,2n,2n\rangle$ où tous les phonons sont dans le même état $i = 2$, et en faisant agir a^+_2 sur elle. Comme le coefficient C-G est évidemment égal à 1, on obtient :

$$\langle n' \| a^+ \| n \rangle = \sqrt{n+1}\ \delta(n',n+1)$$

Le coefficient C-G peut être factorisé grâce à un théorème dû à Racak [118], que nous utilisons deux fois :

(A.5.2) $$\langle n',\alpha',L',m' | 1,1,2\mu + n,\alpha,L,m \rangle = \langle n',\alpha' | 1,1 + n,\alpha \rangle \langle \alpha',L' | 1,2 + \alpha,L \rangle \langle L',m' | 2,\mu + L,m \rangle$$

Le dernier facteur est un coefficient C-G de R_3 qu'on écrit d'habitude :

$$\langle L',m' | 2,\mu + L,m\rangle = \langle 2,L,L',m | 2,L,\mu,m\rangle$$

Le produit des deux premiers facteurs est un coefficient de parentage fractionnaire (c.p.f.) [70].

(A.5.3) $$\langle n',\alpha',L'\{|n,\alpha,L\rangle = \langle n',\alpha' | 1,1 + n,\alpha\rangle \langle \alpha',L' | 1,2 + \alpha,L\rangle$$

Les c.p.f. $\langle n',\alpha' | 1,1 + n,\alpha\rangle$ ont été calculés par Hecht [90]. Il a montré que les seuls coefficients non nuls étaient de la forme :

(A.5.4.a) $$\langle n+1 , \alpha+1 | 1,1 + n,\alpha\rangle = \sqrt{\frac{(n+\alpha+5)\ (\alpha+1)}{(2\alpha+5)\ (n+1)}}$$

et

(A.5.4.b) $$\langle n+1 , \alpha-1 | 1,1 + n,\alpha\rangle = \sqrt{\frac{(n-\alpha+2)\ (\alpha+2)}{(2\alpha+1)\cdot(n+1)}}$$

Ces règles de sélection sont dûes au fait que dans R_5 le produit $[n,0] \otimes [1,0]$ se réduit à

$$[n,0] \otimes [1,0] = [n+1,0] + [n,1] + [n-1,0]$$

Elles sont représentées sur la figure 75 où l'on montre quelles sont les connections existant entre les différentes fonctions Ψ.

FORMULE DE RECURRENCE UTILISEE DANS LE CALCUL DES c.p.f.

Il nous reste à calculer le coefficient lié à la réduction $R_5 \rightarrow R_3$ que nous avons avantage à considérer comme un c.p.f :

$$\langle n,n,L | \} n+1 , n+1 , L'\rangle = \langle n,L + 1,2 | n+1 , L'\rangle$$

Nous utilisons la formule de Redmond donnée par Judd [119] légèrement modifiée pour tenir compte du fait que nous avons affaire à des bosons sans spin.

$$(n+1) \sum_{\Psi'} \langle\Psi'\{|\overline{\Psi}\rangle \langle\overline{\Psi}'|\}\Psi'\rangle \, \delta(L,L')$$

$$(A.5.5.) \qquad = (-1)^{\overline{L}+\overline{L}'} \, n \, . \sqrt{2\overline{L}+1} \sqrt{2\overline{L}'+1} \sum_{\overline{\overline{\Psi}}} \langle\overline{\overline{\Psi}}|\}\overline{\Psi}\rangle \langle\overline{\Psi}\{|\overline{\overline{\Psi}}\rangle \begin{Bmatrix} \overline{L} & \ell & \overline{\overline{L}} \\ \overline{L}' & \ell & L \end{Bmatrix}$$

$$+ \delta(\overline{\Psi} , \overline{\Psi}')$$

où l'on utilise les notations suivantes :

$\{ \quad \}$ est un coefficient 6j usuel

ℓ est le moment orbital de chaque phonon, c'est-à-dire 2

Ψ' est une fonction quelconque à $n+1$ phonons :

$|n+1 , \beta , L'\rangle$ avec $L' = L$

$\overline{\Psi}$ $\overline{\Psi}'$ sont deux fonctions à n phonons déterminées

$|n,\beta,\overline{L}\rangle$ et $|n,\beta,\overline{L}'\rangle$

$\overline{\overline{\Psi}}$ est une fonction quelconque à $n-1$ phonons

$|n-1 ,\gamma , \overline{\overline{L}}\rangle$

connectée à la fois à $\overline{\Psi}$ et $\overline{\Psi}'$

Dans cette formule, $\overline{\Psi}$ et $\overline{\Psi}'$ sont choisis arbitrairement, il en est de même de L.

Choisissons maintenant $\overline{\Psi}$ et $\overline{\Psi}'$ parmi les fonctions $|n,n,L\rangle$. Grâce aux règles de sélection contenues dans les formules (A.5.4.) ou dans la figure 75, on voit que $\overline{\overline{\Psi}}$ ne peut être qu'une fonction du type $|n-1, n-1, \overline{\overline{L}}\rangle$. D'un autre côté, les valeurs possibles de Ψ' sont soit :

$$\Psi'_1 = |n+1 , n+1 , L\rangle$$

soit :

$$\Psi'_2 = |n+1 , n-1 , L\rangle$$

Le c.p.f. $\langle\overline{\Psi}|\}\Psi_2'\rangle$ est relié au c.p.f. $\langle\overline{\overline{\Psi}}|\}\overline{\Psi}\rangle$ par une relation de symétrie des coefficients C-G de R_5 , et les formules (A.5.3.) et (A.5.4.b) :

$$\langle n,n,L|\}\ n+1\ ,\ n-1\ ,\ L'\rangle$$

$$= \sqrt{\frac{2(n+2)}{(n+1)(2n+1)}}\ \langle n,L+1,2|\ n-1\ ,\ L'\rangle$$

(A.5.6)
$$= \sqrt{\frac{2(n+2)}{(n+1)(2n+1)}}\,(-1)^{L'-L}\ \sqrt{\frac{2L+1}{2L'+1}\cdot\frac{g(n-1)}{g(n)}}\ \langle n-1,L'+12|n,L\rangle$$

$$= (-)^{L'-L}\sqrt{\frac{2L+1}{2L'+1}\,\frac{2}{n+1}\,\frac{n}{2n+3}}\ \langle n-1\ ,\ n-1\ ,\ L'|\}\ n,n,L\rangle$$

où $g(n) = \dfrac{(n+2)(n+1)(2n+3)}{6}$ est la dimension de la représentation irréductible $[n,0]$ de R_5.

En utilisant la relation (A.5.6.), la formule de Redmond s'écrit :

(A.5.7)
$$(n+1)\sum_{\Psi_1'=|n+1,n+1,L'\rangle}\langle\overline{\Psi}|\}\overline{\Psi}_1'\rangle\ \langle\Psi_1'\{|\overline{\Psi}'\rangle\ \ \delta(L,L')$$

$$= \delta(\overline{\Psi}\ ,\ \overline{\Psi}') +$$

$$+\ n(-1)^{\overline{L}+\overline{L}'}\sqrt{(2\overline{L}+1)(2\overline{L}'+1)}\sum_{\overline{\overline{\Psi}}=|n-1,n-1,\overline{\overline{L}}\rangle}\langle\overline{\Psi}\{|\overline{\overline{\Psi}}\rangle\ \langle\overline{\overline{\Psi}}|\}\overline{\Psi}'\rangle\left|\left[\begin{Bmatrix}\overline{L} & \ell & \overline{\overline{L}}\\ \overline{L}' & \ell & L\end{Bmatrix}\right|-\frac{2\delta(L,\overline{\overline{L}})}{(2n+3)(2L+1)}\right]$$

La sommation sur Ψ_1' se réduit à une seul terme chaque fois que L n'apparaît qu'une seule fois dans la réduction de $[n+1;0]$ à R_3. A ce moment le c.p.f.

$\langle\overline{\Psi}|\}\Psi\rangle$ peut être calculé facilement dès que les c.p.f. $\langle\overline{\overline{\Psi}}|\}\overline{\Psi}\rangle$ sont connus. En fait, les relations (A.5.7.) et les relations d'orthonormalité sont surabondantes et ce système d'équations va nous permettre de calculer la valeur explicite de quelques c.p.f. dans quelques cas simples.

VALEURS EXPLICITES DE QUELQUES c.p.f.

Nous allons montrer que les c.p.f. relatifs aux termes $L = 0$ ou $L = 2$ peuvent être calculés explicitement. Ceci est dû au fait que de nombreux termes de petite valeur de L n'apparaissent pas dans la réduction $R_5 \rightarrow R_3$.

La figure 75.b montre les 9 types de c.p.f. reliant un terme $L = 2$ ou $L = 0$ à un autre état. En utilisant la formule (A.5.7.), on obtient les fonctions des c.p.f. d'ordre n α^2, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, δ^2, λ^2 et μ^2 en fonction des c.p.f. d'ordre $n-1$. ε^2 est donné simplement par la condition de normalité : $\varepsilon^2 + \delta^2 = 1$.

α^2 est fonction du seul c.p.f. $\langle D|\}S\rangle$ qui est évidemment égal à 1, on a donc :

$$\alpha^2 = \frac{1}{5}\,\frac{(2n+5)(n+3)}{(n+1)(2n+3)}$$

La norme de $|3k+1\ ,\ D\rangle$ impose la condition $\alpha^2+\beta^2+\gamma^2 = 1$. Utilisant les formules de récurrence calculées, ceci s'écrit comme une condition sur δ, on en tire δ:

$$\delta^2 = \frac{2}{7}\,\frac{2n+5}{n+1}$$

La table suivante donne les neuf c.p.f. qui sont ainsi calculés :

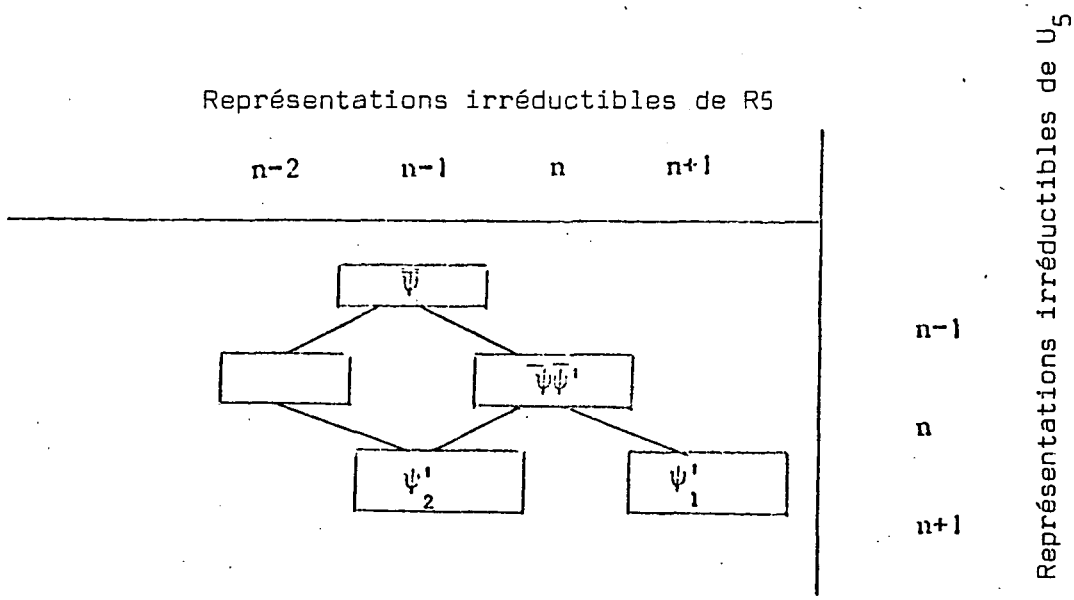


Figure 1 Fonctions intervenant dans la formule de Redmond.
Chaque ligne indique une connection entre deux fonctions Ψ : c'est à dire le c.p.f. correspondant est différent de zéro.

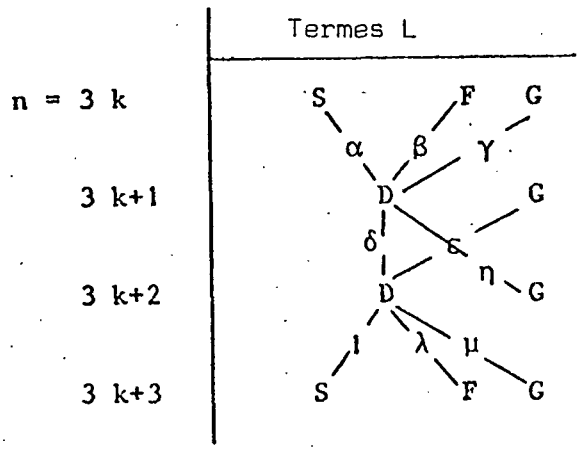


Figure 2 Définition schématique de différents c.p.f. calculés.

$N = 3k$

$$\langle N,S|\}\ N+1,\ D\rangle = \left(\frac{1}{5}\ \frac{2N+5}{2N+3}\ \frac{N+3}{N+1}\right)^{1/2} = \alpha$$

$$\langle N,F|\}\ N+1,\ D\rangle = \left(\frac{1}{2}\ \frac{2N+5}{2N+3}\ \frac{N}{N+1}\right)^{1/2} = \beta$$

$$\langle N,G|\}\ N+1,\ D\rangle = \left(\frac{3}{10}\ \frac{2N+1}{2N+3}\ \frac{N}{N+1}\right)^{1/2} = \gamma$$

$N = 3k+1$

$$\langle N,D|\}\ N+1,\ D\rangle = \left(\frac{2}{7}\ \frac{2N+5}{N+1}\right)^{1/2} = \delta$$

$$\langle N,D|\}\ N+1,\ G\rangle = \left(\frac{5}{21}\ \frac{2N+5}{2N+3}\ \frac{N+5}{N+1}\right)^{1/2} = \eta$$

$$\langle N,G|\}\ N+1,\ D\rangle = \left(\frac{3}{7}\ \frac{N-1}{N+1}\right)^{1/2} = \varepsilon$$

$N = 3k+2$

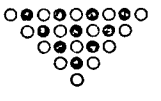
$$\langle N,D|\}\ N+1,\ S\rangle = 1$$

$$\langle N,D|\}\ N+1,\ F\rangle = \left(\frac{5}{14}\ \frac{N+4}{N+1}\right)^{1/2} = \gamma$$

$$\langle N,D|\}\ N+1,\ G\rangle = \left(\frac{1}{6}\ \frac{2N+7}{2N+3}\ \frac{N+2}{N+1}\right)^{1/2} = \mu$$

TABLE IX

VALEURS DES COEFFICIENTS DE PARENTAGE FRACTIONNAIRE RELIANT UN TERME S OU UN TERME D★



★ *Les phases des différentes fonctions peuvent être choisies de façon à ce que les différents c.p.f. soient positifs.*

• *APPENDICE 6* •

CALCUL DE L'INTERACTION SPIN - SPIN DANS LA CONFIGURATION (s , p_z) .

Nous calculons les éléments de matrice de l'interaction dipolaire en faisant l'hypothèse que les fonctions orbitales s,p du centre F' ont la même forme angulaire que si le centre F' avait la symétrie sphérique, et qu'un fort effet Jahn Teller (avec couplage aux seuls modes E) a levé la dégénérescence orbitale. Les fonctions d'onde ont la forme :

$$|m\rangle = |^3P\ z\ m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\ |s(1)\ p_o\ (2) - s(2)\ p_o\ (1)\rangle |S-1\ ,\ m\rangle$$

si la déformation Jahn Teller a la direction z.

Le calcul de l'Hamiltonien d'interaction dipolaire magnétique a été fait par Judd [70]. Il montre qu'il peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_6 = -\frac{2}{\sqrt{5}}\ \beta^2 \sum_k (-1)^k \sqrt{\frac{(2k+5)!}{(2k)!}}\ (A_{12} + A_{21})$$

avec

$$A_{ji} = \frac{r_i^{\,k}}{r_j^{\,k+3}}\ \{C^{(k+2)}(j)\,C^{(k)}(i)\}^{(2)} \cdot \{S_j\ S_i\}^{(2)}$$

si $r_j > r_i$

$$A_{ji} = 0$$

si $r_i < r_j$

Les harmoniques sphériques d'ordre k, $C^{(k)}(i)$,définies dans la référence [70], sont des fonctions des variables angulaires de l'électron i. Leur norme est choisie de façon telle que la relation suivante est vérifiée :

$$\langle \ell 0|\ C_o^{(k)}\ |\ell 0\rangle = \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}\ \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

La notation $\{\ \}^{(2)}$ désigne le tenseur d'ordre 2 formé à partir du produit des harmoniques sphériques $C^{(k+2)}(j)\ C^{k}(i)$, ou des spins $S_j\ S_i$. On fait ensuite le produit scalaire de ces tenseurs.

Le calcul des éléments de matrice de $\mathcal{H}_6$ fait intervenir des expressions de la forme

$$\langle s(1)\ p(2)|\ C_q^{(k+2)}\ (1)\ C_{q'}^{(k)}\ (2)|\ s(2)\ p(1)\rangle$$

$$= \langle s(1)|\ C_q^{(k+2)}\ (1)\ |p(1)\rangle\ \langle p(2)|\ C_{q'}^{(k)}\ (2)|\ s(2)\rangle$$

Il est clair que le premier facteur est nul pour toute valeur de k puisqu'une harmonique sphérique d'ordre k ne peut avoir d'élément de matrice non nul entre un état $s(\ell=0)$ et un état $p(\ell'=1)$ que si la relation du triangle est satisfaite $\ell'-\ell \leqslant k \leqslant \ell'+\ell$.

On se convaincra aisément que le seul terme non nul provenant de A_{21} est :

$$\frac{1}{2}\ \langle s(1)\ p_o(2)|C_o^{(2)}(2)\ C_o^{(o)}(1)|\ s(1)\ p_o(2)\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\ \langle s|C_o^{(o)}|s\rangle\ \langle p_o|C_o^{(2)}|p_o\rangle = \frac{1}{2}$$

où l'on a utilisé la valeur du coefficient 3j

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Ceci montre que parmi l'ensemble des composantes tensorielles, seule la composante $q = 0$ du tenseut d'ordre deux $\{C_q^{(2)}\ C_o^{(o)}\}$ a une constante non nulle. En effectuant le produit scalaire avec $\{S_1\ S_2\}^{(2)}$ seule intervient la composante :

$$\{\ S_1\ S_2\ \}_o^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}}\ (S_{1z}\ S_{2z} - \frac{\vec{S}_1.\vec{S}_2}{3}\ )$$

que l'on peut écrire en fonction du spin total $S = 1$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\ (S_z^2 - S(S+1)\ )$$

L'intégration radiale des deux termes A_{12} et A_{21} fournit le même résultat, leur somme conduit à :

$$<^3Pz\ m|\ \mathcal{H}_6\ |^3Pz\ m'> \ = -\frac{2}{\sqrt{5}}\ \sqrt{5!}\ \beta^2\ \frac{3}{8} <m|\ S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}\ |m'> <\frac{1}{r^3}>$$

avec :

$$<\frac{1}{r^3}> \ = \int_{r_2>r_1} \frac{|s(r_1)\ p(r_2)|^2}{r_2^3}\ dr_1\ \ dr_2$$

On peut dire grossièrement que l'interaction spin-spin est effective essentiellement pour la partie orbitale p à l'extérieur de l'orbitale s. Etant donné que l'orbitale p_o est localisée dans la direction z, l'interaction spin-spin agit sur deux spins dont la distance $\vec{r}_{12}$ est alignée sur cette direction.: le signe de D que nous trouvons dans ce calcul s'explique alors.

$$0 > D \ = \ -6\ \beta^2 < \frac{1}{r^3} >$$

Si l'on veut tenir compte du fait que les orbitales ne sont pas de type s ou p mais plus généralement a_1 ou t_1, les règles de sélection sur les harmoniques sphériques ne sont plus valables, la valeur et le signe de D peuvent alors être modifiés.

REMARQUE : Nous n'avons pas tenu compte de l'interaction de contact car celle-ci est nulle dans un état triplet (la probabilité que deux électrons de spins parallèles soient au même endroit est nulle). Mathématiquement, la partie orbitale de la fonction d'onde est antisymétrique dans l'échange des deux électrons, l'intégrale orbitale

$$< s(1)\ p(2) - s(2)\ p(1)|\ \ \delta(1,2)\ |\ s(1)\ p(2) - s(2)\ p(1) >$$

se décompose en 4 intégrales de la forme :

$$\iint \{\ s(1)\ p(2)\ \}^{\star}\ s(2)\ p(1)\ \ d\tau_1\ \ d\tau_2\ \delta(1,2)$$
$$= \int |s(1)\ p(1)|^2\ \ d\tau_1$$

toutes égales entre elles au signe près. Leur somme est nulle.

▫ BIBLIOGRAPHIE ▫

[1] G.H. DIEKE :
Quantum Electronics, édité par J.R. Singer, Columbia University Press, New-York (1961).

[2] P. KISLIUK, C.A. MOORE :
Phys. Rev. 160 n°2 (p.307) (1967).

[3] J. MARGERIE :
Thèse d'Etat, Paris (1965).

[4] R. ROMESTAIN, J. MARGERIE :
Comptes Rendus Acad. Sciences, 258 (p.2525) (1964).

[5] J. MARGERIE, R. ROMESTAIN :
Comptes Rendus Acad. Sciences, 258 (p.4490) (1964).

[6] J. GAREYTE, Y. MERLE d'AUBIGNE :
Comptes Rendus Acad. Sciences, 258 (p.6393) (1964).

[7] C.H. HENRY, S.E. SCHNATTERLY, C.P. SLICHTER :
Phys. Rev. 137 A (583) (1965).

[8] N.V. KARLOV, J. MARGERIE, Y. MERLE d'AUBIGNE :
J. Phys. 24 (717) (1963).

[9] H. PANEPUCCI, L.F. MOLLENAUER :
Phys. Rev. 178 (589) (1969).

[10] E.S. SABISKY, C.H. ANDERSON :
Phys. Rev. B 1 n°5 (2028).

[11] E.S. SABISKY, C.H. ANDERSON :
Applied Physics Letters, Vol. 13 n°6 (214) (1968).

[12] G.F. IMBUSCH, S. GESCHWIND :
Phys. Rev. Letters 17 (238) (1966).

[13] *C.A. ANDERSON, E.S. SABISKY :*
Phys. Rev. 178 n°2 (547) (1969).

[14] *L.F. MOLLENAUER, S. PAN, S. YNGVESSON :*
Phys. Rev. Letters, 23 n°13 (683) (1969).

[15] *J. BROSSEL, S. GESCHWIND, A. SCHAWLOW :*
Phys. Rev. Letters, vol. 3 n°12 (548) (1959).

[16] *S. GESCHWIND, R.J. COLLINS, A. SCHAWLOW :*
Phys. Rev. Letters, vol. 3 n°12 (545) (1959).

[17] *L.L. CHASE :*
Phys. Rev. vol. 68 n°2 (341) (1968).

[18] *L.L. CHASE :*
Phys. Rev. B, 27 (2308) (1970).

[19] *S. GESCHWIND, G.E. DEVLIN, R.L. COHEN, S.R. CHINN :*
Phys. Rev. 137 A (1087) (1965).

[20] *A. GUINIER :*
Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod.

[21] *G.L. CLARK :*
Applied X Rays. Mc Graw Hill Book (New York) (1942).

[22] *J. GAREYTE :*
Thèse d'Ingénieur Docteur, Grenoble (1965).

[23] *C.P. POOLE :*
Electron Spin Resonance, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York (1967).

[24] *D. CURIE :*
Luminescence cristalline, Dunod (Paris) (1960).

[25] *W.A. RUNCIMAN :*
Rep. Prog. Phys. XXI (30) (1958).

[26] *P. PRINGSHEIM :*
Fluorescence and phosphorescence, Wiley Interscience New York, (1949)

[27] S. SUGANO, Y. TANABE :
J. Phys. Soc. Japan 13 (880) (1958).

[28] A. ABRAGAM, B. BLEANEY :
Resonance Paramagnétique Electronique des ions de transition (Bibliothèque Sciences Techniques Nucléaires) (Saclay).

[29] D.W. LANGER, S. IBUKI :
Phys. Rev. 138 3A (809) (1965).

[30] D.W. LANGER, H.J. RICHTER :
Phys. Rev. 146 n°2 (554) (1966).

[31] J. Mac CLURE :
J. Chem. Phys. Vol. 39 n°11 (2850) (1963).

[32] J. FERGUSON, H.J. GUGGENHEIM, Y. TANABE :
J. Phys. Soc. Japan 21 n°4 (692) (1966).

[33] A. LANDI, C. BLANCHARD, R. PARROT :
Phys. Letters 36A n°4 (267) (1971).

[34] A.M. CLOGSTON :
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 7 (201) (1958).

[35] R. STEVENSON :
Multiplet Structure of Atoms and Molecules, W.B. Saunders Company (1965), Philadelphia, London.

[36] C.W. NIELSON, G.F. KOSTER :
Spectroscopic Coefficients for p^n d^n f^n configurations, MIT press Cambridge Mass. (1963).

[37] Y. TANABE, S. SUGANO :
J. Phys. Soc. Japan 9 (753) (1954).

[38] J.S. GRIFFITH :
Theory of Transition metal ions, Cambridge University Press (1961).

[39] R.E. TREES :
Phys. Rev. 82 (683) (1951).

[40] L.E. ORGEL :
J. Chem. Phys. 23 (1004) (1955).

[41] *R.W.G. WYCKHOFF :*
Crystal Structures, Vol. 2 Interscience Publishers.

[42] *J.B. GOODENOUGH :*
Magnetism and the Chemical Bond, Wiley Interscience New York (1963).

[43] *LANDOLT - BORNSTEIN :*
New Series III.4B., K.H. HELLWEGE A.M. HELLWEGE Springer Verlag (Berlin).

[44] *C. KITTEL :*
Introduction à la physique de l'état solide, Dunod (Paris) (1958).

[45] *F.C. ROMEIJN :*
Philips Research Rep. 8 (304) (1953).

[46] *M. DRIFFORD :*
Comptes Rendus Acad. Sciences, 261 (2205) (1965).

[47] *M. DRIFFORD :*
Thèse d'Etat, (1966).

[48] *W. DEKEYSER, S. AMELINCKX :*
Les dislocations et la croissance des cristaux (Masson).

[49] *M. ROUSSEAU :*
Thèse 3ème cycle, Paris (1966).

[50] *C. MARTI, R. ROMESTAIN, R. VISOCEKAS :*
Phys. Status Solidi 28 (97) (1968).

[51] *Y. HAYASHI, M. FUKUI, H. YOSHIOKA :*
J. Phys. Soc.Japan, 23 n°2 (312) (1967).

[52] *H. YOSHIOKA, M. FUKUI :*
J. Phys. Soc.Japan, 25 n°4 (1043) (1968).

[53] *B. CLERJAUD, C. MARTI, R. VISOCEKAS :*
Comptes Rendus Acad. Sciences, 266 (1030) (1968).

[54] *N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P.S. PERSHAN, J.O. ARTMAN :*
Phys. Rev. 114 n°2 (445) (1959).

[55] *R. de L. KRONIG :*
Physica 6 (33) (1939).

[56] *P.L. SCOTT, C.D. JEFFRIES :*
Phys. Rev. 127 (32) (1962).

[57] *J.H. van VLECK :*
Phys. Rev. 59 (724 et 730) (1941).

[58] *W.J. BRYA, P.E. WAGNER :*
Phys. Rev. Letters, 14 (431) (1965).

[59] *R. ORBACH :*
Proc. Royal Society (London) A 264 (458 et 485) (1961).

[60] *D.A. DAVIDS, P.E. WAGNER :*
Phys. Rev. Letters, 12 (141) (1964).

[61] *J.C. GILL :*
Proc. Phys. Society (London), 79 (58) (1962).

[62] *A. ABRAGAM :*
Les principes du magnétisme nucléaire, Bibliothèque Sciences techniques nucléaires, (Saclay).

[63] *D.B. FITCHEN :*
Physics of Color Centers, Ed. W.B. Fowler, (New York) (1968).

[64] *F.L. VARSANYI, D.L. WOOD, A.L. SCHAWLOW :*
Phys. Rev. Letters, 3 (544) (1959).

[65] *M.D. STURGE :*
Solid State Physics, n°20 (F.Seitz, D. Turnbull Editors) Academic Press (New York and London) (1967).

[66] *J.H. van VLECK :*
Physica 26 (544) (1960).

[67] *M.D. STURGE :*
Phys. Rev. B 1 n°3 (1005) (1970).

[68] *M.D. STURGE, H.J. GUGGENHEIM :*
Phys. Rev. B 4 n°7 (2092) (1971).

[69] F.S. HAM :
Phys. Rev. 138 A (1727) (1965).

[70] B.R. JUDD :
Operator Techniques in atomic spectroscopy, Mc Graw Hill New York, (1963).

[71] Y. TANABE, H. KAMIMURA :
J. Phys. Soc. Japan, 13 (394) (1958).

[72] A. MESSIAH :
Mécanique Quantique, Dunod (Paris).

[73] E.H. JACOBSEN :
Phys. Rev. Letters 2 (249) (1959).

[74] D. SCHMID, V. ZIMMERMANN :
Phys. Letters 27A n°7 (459) (1968).

[75] L. SCHIFF :
Quantum Mechanics, Mac Graw Hill, (New York, Toronto, London).

[77] F.S. HAM :
Electron Paramagnetic Resonance, édité par S. Geschwind, Plenum Press (New York).

[78] C. ESCRIBE, A.E. HUGHES :
J. of Physics C, Solid State Physics 4 (2537) (1971).

[79] J.R. FLETCHER :
J. of Physics C, Solid State Physics 5 n°8 (852) (1972).

[80] M.C.M. O'BRIEN :
J. of Physics C, Solid State Physics 5 n°15 (2045) (1972).

[81] M.C.M. O'BRIEN :
Phys. Rev. 187 (407) (1969).

[82] B.D. EVANS, J.C. KEMP :
Phys. Rev. B 2 (4179) (1970).

[83] J.C. KEMP, W.M. ZINIKER, J.A. GLAZE, J.C. CHENG :
Phys. Rev. 171 (1024) (1968).

[84] B. HENDERSON, S.E. STOKOWSKI, T.C. ENSIGN :
Phys. Rev. 183 (826) (1969).

[85] R.G. BESSENT, B.C. CAVENETT, I.C. HUNTER :
J. Phys. Chem. of Solids 29 (1523) (1968).

[86] Y. MERLE d'AUBIGNE, A. ROUSSEL :
Phys. Rev. B.3. (1421) (1971).

[87] A.E. HUGHES, W.A. RUNCIMAN :
J. of Physics C, Solid.State Physics 2 (37) (1969).

[88] A.E. HUGHES :
J. of Physics C, Solid State Physics 3 (627) (1970)

[89] M. MOSHINSKY :
Group Theory and the many body problem, Gordon and Breach (New York).

[90] K.T. HECHT :
Nuc. Phys. 63 (177) (1965).

[91] S.A. WILLIAMS, D.L. PURSEY :
J. Math. Phys. 9 (1230) (1968).

[92] M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, J.K. WOOTEN :
^3j ^6j symbols, MIT Press (Cambridge Mass.) (1959).

[93] M.C.M. O'BRIEN :
J. of Physics C, Solid State Physics, Vol. 4 (2524) (1971).

[94] R.H. SILSBEE :
Phys. Rev. 138 A (180) (1965).

[95] P. DUVAL, J. GAREYTE, Y. MERLE d'AUBIGNE :
Phys. Letters 22 (67) (1966).

[96] J. DURAN, M. BILLARDON, S. PAUTHIER CAMIER :
Comptes Rendus Acad. Sciences B 268 (1172) (1969).

[97] S.N. JASPERSON, S.E. SCHNATTERLY :
Rev. Sci. Inst. 40 (761) (1969).

[98] *P.R. SON, R.A. BARTELS :*
J. Phys. Chem. Solids 33 (819) (1972).

[99] *A.A. KAPLYANSKII :*
Opt. and Spectroscopy, 16 (557) (1964).

[100] *S.E. SCHNATTERLY :*
Phys. Rev. 140 A (1364) (1965).

[101] *B.D. EVANS, J.C. CHENG, J.C. KEMP :*
Phys. Letters A 27 (506) (1968).

[102] *A.L. HARMER, W. HAYES, M.C.M. O'BRIEN :*
J. of Physics C, Solid State Physics, 4 (108) (1971).

[103] *Y. MERLE d'AUBIGNE, P. DUVAL :*
J. Phys. Paris 29 (896) (1968).

[104] *B.D. EVANS, J.C. KEMP :*
Phys. Rev. B.2. (4179) (1970).

[105] *A.E. HUGHES, G.P. PELLS, E. SONDER :*
J. of Physics C, Solid State Physics, 5 (709) (1972).

[106] *D.H. SAUNDERSON, G. PECKAM :*
J. of Physics C, Solid State Physics, 4 (2009) (1971).

[107] *R. LOUDON :*
Proc. Phys. Soc. 84 (379) (1964).

[108] *F. LÜTY, F. PORRET :*
Phys. Rev. Letters 26 (843) (1971).

[109] *W.C. WARD, E.B. HENSLEY :*
Phys. Rev. 175 (1230) (1968).

[110] *B. HENDERSON, S.E. STOKOWSKI, T.C. ENSIGN :*
Phys. Rev. 183 (826) (1969).

[111] *Y. CHEN, W.A. SIBLEY, F.D. SRYGLEY, R.A. WEEKS, E.B. HENSLEY, R.L. KROERS :*
J. Phys. Chem. Solids 29 (863) (1968).

[112] *J.C. KEMP, W.M. ZINIKER, E.B. HENSLEY :*
Phys. Letters A.25 (43) (1967).

[113] *F. LÜTY :*
Physics of Color Centers, ed. W.B. Fowler (Academic Press New York) (1968).

[114] *P. EDEL, Y. MERLE d'AUBIGNE, R. LOUAT :*
à publier.

[115] *B. HENDERSON, A. TOMLINSON :*
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1801) (1969).

[116] *Y. TANABE :*
Prog. Theor. Phys. Supp. 14 (17) (1960).

[117] *A. MEHRA, P. VENKATESWARLU :*
Phys. Rev. Letters, Vol. 19 n°4 (145) (1967).

[118] *G. RACAH :*
Phys. Rev. 76 (1352) (1949).

[119] *B.R. JUDD :*
Second Quantification and Atomic Spectroscopy (the John Hopkins Press,Baltimore) (1966).

[120] *F.S. HAM :*
Phys. Rev. Letters, vol. 28 n°16 (1048) (1972).

[121] *L.F. MOLLENAUER, S. PAN, A. WINNACKER :*
Phys. Rev. Letters, vol. 26 n°26 (1643) (1971)

[122] *A. FUKUDA :*
à paraître.

ACADEMIE DE PARIS

UNIVERSITE PARIS VI

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V°

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25
325-12-21

POSTE :

CONVOCATION DE JURY

Monsieur le Professeur BROSSEL Jean
Labo de Physique de l'E.N.S
24, rue Lhomond

PARIS 5ème

Monsieur le Professeur,

J'ai l'honneur de vous faire connaître que le jury de la soutenance de thèse :

- [x] Doctorat es-sciences
- [ ] Docteur-Ingénieur
- [ ] Diplôme d'Etudes Supérieures

de Monsieur ROOMESTAIN Robert . . . . . dont vous faites partie

se réunira le 23 novembre 1972 . . à . 16 . . heures . . . . précises.

Lieu : Bibliot. ~~du labo de spectroscopie~~ Tour 12 - Ier étage
Quai St Bernard - PARIS 5ème

Veuillez agréer, Monsieur le Professeur, l'expression de mes sentiments dévoués.

PARIS, le 13 novembre 1972

Pour le Secrétaire Général,
l'Attaché d'Administration Universitaire
chef de bureau du 3e cycle

Mme S. BLAYAC

Sc.3e c. 71-02