



HAL
open science

**Dichroïsmes circulaire et linéaire magnétiques :
Application aux ions Nd³⁺ et Eu³⁺ dopant des
matrices uni-axiales, isotrope ou vitreuse.**

Claude Boccara

► **To cite this version:**

Claude Boccara. Dichroïsmes circulaire et linéaire magnétiques : Application aux ions Nd³⁺ et Eu³⁺ dopant des matrices uni-axiales, isotrope ou vitreuse.. Optique [physics.optics]. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1971. Français. NNT : . pastel-00595305

HAL Id: pastel-00595305

<https://pastel.hal.science/pastel-00595305>

Submitted on 24 May 2011

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.

Dauclé

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert-Claude BOCCARA

Sujet :

DICHOISMES CIRCULAIRE ET LINEAIRE MAGNETIQUES :
APPLICATION AUX IONS Nd^{3+} ET Eu^{3+} DOPANT
DES MATRICES UNIAXIALES, ISOTROPE OU VITREUSE.

Soutenu le 30 Mars 1971 devant la commission d'examen

MM. R. LUCAS Président

J.P. MATHIEU

J. MARGERIE Examineurs

M. BILLARDON

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert-Claude BOCCARA

Sujet :

DICHROISMES CIRCULAIRE ET LINEAIRE MAGNETIQUES :
APPLICATION AUX IONS Nd^{3+} ET Eu^{3+} DOPANT
DES MATRICES UNIAXIALES, ISOTROPE OU VITREUSE.

Soutenue le 30 Mars 1971 devant la commission d'examen

MM. R. LUCAS Président

J.P. MATHIEU

J. MARGERIE Examineurs

M. BILLARDON

R E M E R C I E M E N T S

=====

Le présent travail a été effectué au Laboratoire d'Optique Physique de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielle sous la responsabilité bienveillante de Monsieur le Professeur R. LUCAS que je tiens à remercier.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur J.P. MATHIEU, mon parrain au CNRS, pour les conseils et l'appui qu'il m'a toujours fournis au moment opportun.

Je remercie également très vivement Monsieur J. BADOZ, mon Directeur de Recherches au CNRS, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et m'a sans cesse éclairé, guidé et encouragé dans les travaux que j'ai entrepris.

Mes camarades, MM. BILLARDON et BRIAT, ont suivi de très près mon travail, tant du point de vue instrumental que théorique, et m'ont consacré une grande part de leur temps. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Optique Physique (chercheurs et techniciens) qui m'ont apporté un concours indispensable et tout particulièrement mes camarades N. MOREAU, J. FERRE, M. LELIBOUX et J.C. RIVOAL, qui ont pris une part très active et très fructueuse dans les expériences réalisées et dans leur interprétation.

C'est un plaisir pour moi de remercier MM. TOLEDANO, PETIT-LEDU et DEUTSCHBEIN du C.N.E.T., pour m'avoir fourni les cristaux de $\text{CaWO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ et $\text{CaF}_2 : \text{Nd}^{3+}$, ainsi que Mme LENAIN (Laboratoire de recherches physiques de la Faculté des Sciences de Paris) qui a taillé et orienté les cristaux.

"A mes parents"

"A ma femme!"

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - <u>ETUDES MAGNETO-OPTIQUES EN REGION</u>	
<u>D'ABSORPTION - INTERPRETATION DES SPECTRES</u>	
1) Définitions	4
2) Théorie de l'Effet Faraday à partir du diagramme Zeeman des transitions pour une transition Doublet → Doublet	6
3) Formalisme de STEPHENS	7
4) Expression générale du DCM, de la DRM et du DLM	10
CHAPITRE II - <u>DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE</u>	
1) Mesure des Effets magnéto-optiques ..	17
2) Mesure de l'absorption	24
3) Générateurs de Champ Magnétique	27
4) Cryostats - Mesure de la température	29
5) Problèmes liés à l'influence de la bande spectrale du monochromateur ...	36
CHAPITRE III - <u>MESURES MAGNETO-OPTIQUES DANS LE CAS D'IONS</u>	
<u>DOPANT DES MATRICES CRISTALLINES ANISOTROPES</u>	
<u>APPLICATION A L'ETUDE DE CaWO_4 DOPE AU Nd^{3+}</u>	
I - Mesures de DCM ou de DRM	43
II - Etude de l'ion Nd^{3+}	46

	Pages
III - Théorie du Champ cristallin - Application au groupe ponctuel S_4	49
1) Théorie du champ cristallin	
2) Forme de H_c dans le cas du groupe ponctuel S_4	50
IV - Règles de sélection	52
V - Structure du niveau fondamental $^4I_{9/2}$	56
1) Absorption en lumière polarisée	56
2) Calcul des positions des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde à partir des paramètres du champ cristallin ...	57
3) Effet Faraday : Etats dégénérés	60
4) Effet Faraday : Termes de "mélange" ..	63
VI - Etude des niveaux excités	67
1) Résultats expérimentaux	67
2) Dichroïsme circulaire magnétique	68
3) Discussion	68
VII - Dichroïsme linéaire magnétique (Effet Voigt-Cotton-Mouton)	71
1) Introduction	71
2) Règles de sélection entre sous-niveaux Zeeman lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe optique	72
3) Résultats expérimentaux	78
VIII - Conclusion	78

CHAPITRE IV - APPLICATION DES EFFETS MAGNETO-OPTIQUES
AU CAS DES CENTRES ANISOTROPES : ETUDE
SPECTROSCOPIQUE DE Nd³⁺ DANS CaF₂

I - INTRODUCTION	78
1) Définition	
2) Fluorine dopée avec des ions de terres rares trivalents	79
3) Etudes spectroscopiques	80
II - Effet Faraday	84
1) Le DCM met-il en évidence la levée de dégénérescence d'orientation ?	84
2) Mesures magnétiques par Effet Faraday, cas des centres "axiaux"	87
III - Cas des centres trigonaux à spin demi-entiers. Application à Nd ³⁺ Type II A dans CaF ₂	92
1) Règles de sélection	92
2) Nature de l'état fondamental	94
3) Application au cas de CaF ₂ Nd ³⁺ Type II A	95
4) Principe des mesures de s _⊥ excité ...	98
5) Résultats expérimentaux	100
IV - Dichroïsme linéaire magnétique des centres "axiaux"	102
1) Hypothèses	102
2) Schéma de calcul	103
3) Résultats expérimentaux	105
4) Discussion	106

CHAPITRE V - ETUDE DE CENTRES NON CUBIQUES ORIENTES DE
FACON ALEATOIRE - APPLICATION AUX IONS
DOPANT LES MATRICES VITREUSES.

I - Introduction	107
II - Calcul du DCM pour des centres anisotropes orientés de façon aléatoire	108
III - Application à l'étude de l'ion Eu^{3+} dans une matrice vitreuse	110
IV - Confrontation des résultats expérimentaux et des calculs théoriques	114
V - Conclusion	117
CONCLUSION	118
BIBLIOGRAPHIE	121

APPENDICES

I - Equivalence des deux formalismes exposés au Chapitre I	I
II - Calcul du DCM en présence d'une composante du champ cristallin de basse symétrie	V
III - Influence des vibrations de réseau. Application à CaWO_4 Nd^{3+}	VIII
IV - Renversement du temps : Application aux règles de sélection d'opérateurs tensoriels irréductibles entre doublets de Kramers	X
V - DLM : Influence des termes non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman	XVI
VI - DLM des centres anisotropes dans les matrices isotropes	XVII

LEGENDE DES FIGURES

=====

Fig. N°	Page
1 Lumière circulaire droite	4a
2 Diagramme Zeeman : Transition Doublet → Singulet	6a
3 Diagramme Zeeman : Transition Doublet → Doublet (H parallèle à l'axe de quantification).....	11a
4 Allure des courbes de DCM (Absorption Lorentzienne)	14a
5 Allure des courbes de DRM (Absorption Lorentzienne)	14b
6 Diagramme Zeeman : Transition Doublet → Doublet (H perpendiculaire à l'axe de quantification) ..	15a
7 Spectropolarimètre :	18a
a) Principe	
b) Schéma synoptique	
8 Répartition de la luminance dans l'arc au Xénon. Montage de l'arc	20a
9 Dichromètre circulaire :	21a
a) Principe	
b) Gradateur de flux. Méthode de zéro	
10 Modulateur piezo-optique	22a
11 Mesure du Dichroïsme Linéaire avec un polarimètre	23a
12 Mesure du Dichroïsme Linéaire à partir du dichromètre circulaire	24a
13 Montage du densitomètre sur le spectropolarimètre	25a
14 Montage d'un électroaimant (DLM)	27a
15 Montage d'un électroaimant (Effet Faraday)	27a
16 Aimants Giffey Prêtre de faible encombrement ...	27a

Fig. N°	Page
17 Aimant à tores de Ferrite	28a
18 Aimant dans le cryostat à conduction	28a
19 Aimant dans le cryostat à refroidissement gazeux	31a
20 Variation de la température de l'échantillon avec le débit du gaz..... (cryostat à aimant interne)	33a
21 Montage d'un "anticryostat" dans le solénoïde supraconducteur	33b
22 Cryostat à refroidissement gazeux de faible encombrement	33c
(aimant externe)	
23 Influence de la largeur spectrale sur une courbe de DLM (dérivée seconde d'une Lorentzienne)	41a
Influence de la largeur spectrale :	
24 Réduction de l'amplitude au maximum des courbes de DCM (terme "a")	41b
25 Réduction de l'amplitude au maximum des courbes de DCM (Terme "b+c / κT^{ν} ") et évolution de la largeur à mi-hauteur	41c
26 Réduction de l'amplitude au maximum des courbes de DLM (Terme dérivée seconde)	41d
27 Opérations de symétrie du groupe ponctuel S_4 .	50a
28 Structure de la maille de $CaWO_4$	50a
29 Schéma des sous-niveaux de $^4I_{9/2}$ dans le champ cristallin de $CaWO_4$	57a
30 Absorption en lumière polarisée ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$)	57b
31 DCM, DRM et Absorption axiale pour les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	61a

Fig. N°	Page
32 DCM et Absorption axiale pour les transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ et ${}^2H_{11/2}$ (T = 92°K et 18°K)	67a
33 DCM et Absorption axiale pour les transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}, {}^2G_{9/2}$ et ${}^4G_{11/2}$ (T = 92°K et 18°K)	67b
34 Absorption σ et π à 90°K.....	67c
a) Transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ et ${}^2H_{11/2}$	
b) Transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}, {}^2G_{9/2}$ et ${}^4G_{11/2}$	
35 Transition $(\Gamma_7 \oplus \Gamma_8) \rightarrow (\Gamma_7 \oplus \Gamma_8)$. Règles de sélection pour H perpendiculaire à l'axe	75a
36 DLM Transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (Nd ³⁺ dans CaWO ₄ à 300°K)	76a
37 Variation du DLM avec H ²	76b
38 Variation du DLM avec φ	76c
39 DLM. Transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ et ${}^4F_{9/2}$ (à 90°K)	77a et b
et 39 bis	
40 a) Structure de la maille de CaF ₂	79a
b) CaF ₂ Nd ³⁺ type I	
41 CaF ₂ Nd ³⁺ type II	80a
42 Décomposition d'une lumière σ_+	84
43 Règles de sélection en C _{3V} et C _{4V} (Doublet \rightarrow Doublet)	88
43bis DCM de CaF ₂ Nd ³⁺	98a
44 Variation du DLM avec Φ (Nd ³⁺ dans CaF ₂) ...	105a
44bis DLM de la transition sur laquelle on a fait la mesure représentée sur la fig. 44	105b

Fig. N°

Page

- 45 Eu^{3+} dans une matrice de Baryum Crown.
DCM et Absorption de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 110a
- 46 Eu^{3+} dans une matrice de Baryum Crown.
DCM et Absorption de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 110b
- 47 Table de caractère du groupe C_3 112a
- 48 Fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans une matrice de
Baryum Crown (Transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1$ et 7F_2) 116a

INTRODUCTION

Les études magnéto-optiques se sont révélées très fructueuses pour le spectroscopiste en complétant utilement les mesures d'absorption ou de fluorescence. Les renseignements obtenus concernent non seulement les valeurs propres de l'hamiltonien du système étudié mais également les fonctions propres que l'on peut atteindre par la mesure des facteurs de Landé.

Les premières mesures d'effet Zeeman datent de 1902 ; elles ont été effectuées principalement sur des corps à l'état gazeux et ont contribué à l'essor de la spectroscopie atomique des atomes libres. Dans le cas des phases condensées les spectres optiques présentent souvent des raies trop larges pour être directement résolues par effet Zeeman.

La résonance paramagnétique électronique qui a permis la détermination de la structure Zeeman des états fondamentaux a également apporté une moisson de renseignements supplémentaires (structure hyperfine, interaction spin-réseau...) ; cette méthode, couplée avec une résonance optique (double résonance) ne permet que rarement une étude des états excités ; ceux-ci sont en effet peu fluorescents dans les solides où le processus de désexcitation est principalement non radiatif.

L'effet Faraday* peut se substituer à l'effet Zeeman lorsque les raies sont larges ou que les champs magnétiques dont on dispose ne permettent pas une étude directe. Les mesures fines d'effet Faraday en région d'absorption sont assez récentes. Elles ont été introduites en France par

* Nous entendons par effet Faraday aussi bien la dispersion rotatoire magnétique que le dichroïsme circulaire magnétique.

MARGERIE (1), BRIAT (2) et MERLE D'AUBIGNE (3), aux États-Unis par SHASHOUA (4), SHEN et BLOEMBERGEN (5), LUTY et MORT (6), en Angleterre par BUCKINGHAM et STEPHENS (7), et, plus récemment, en URSS par ALEKSEYEVA et FEOFILOV (8).

Ces expériences sont souvent simples dans leur principe et, si elles ne connaissent pas encore la diffusion qu'elles méritent, il semble que les difficultés instrumentales en soient la cause. Les progrès récents dans le domaine des détecteurs de flux à faible bruit (photomultiplicateurs), la généralisation des mesures photo-électriques différentielles, et enfin l'utilisation de la détection de phase, qui permettent d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit et la fiabilité des mesures, ont imposé l'effet Faraday comme un outil spectroscopique de choix. De plus, l'emploi commode des basses températures et des champs magnétiques élevés a considérablement élargi le domaine d'investigation des expérimentateurs. Les résultats que nous avons déduits récemment des mesures de dichroïsme linéaire magnétique en région d'absorption (Effet Voigt-Cotton Mouton) se sont avérés complémentaires des précédents (9) ; le phénomène, proportionnel au carré du champ magnétique (mais avec un coefficient de proportionnalité le plus souvent très petit), n'avait, à notre connaissance, pas encore été mis en évidence sur des substances non magnétiques et dans les bandes d'absorption.

L'essor qu'a connu récemment l'électronique quantique, principalement depuis l'apparition des "Lasers", a orienté les spectroscopistes vers l'étude de nombreux ions de métaux de transition dans des matrices solides. Les problèmes posés concernent non seulement les niveaux d'énergie de ces ions, mais également leur entourage.

Dans l'étude que nous présentons nous avons abordé les problèmes suivants :

- Comparaison des différents formalismes utilisés pour déduire le maximum d'information des courbes d'effet Faraday (facteurs de décomposition spectroscopiques parallèles).

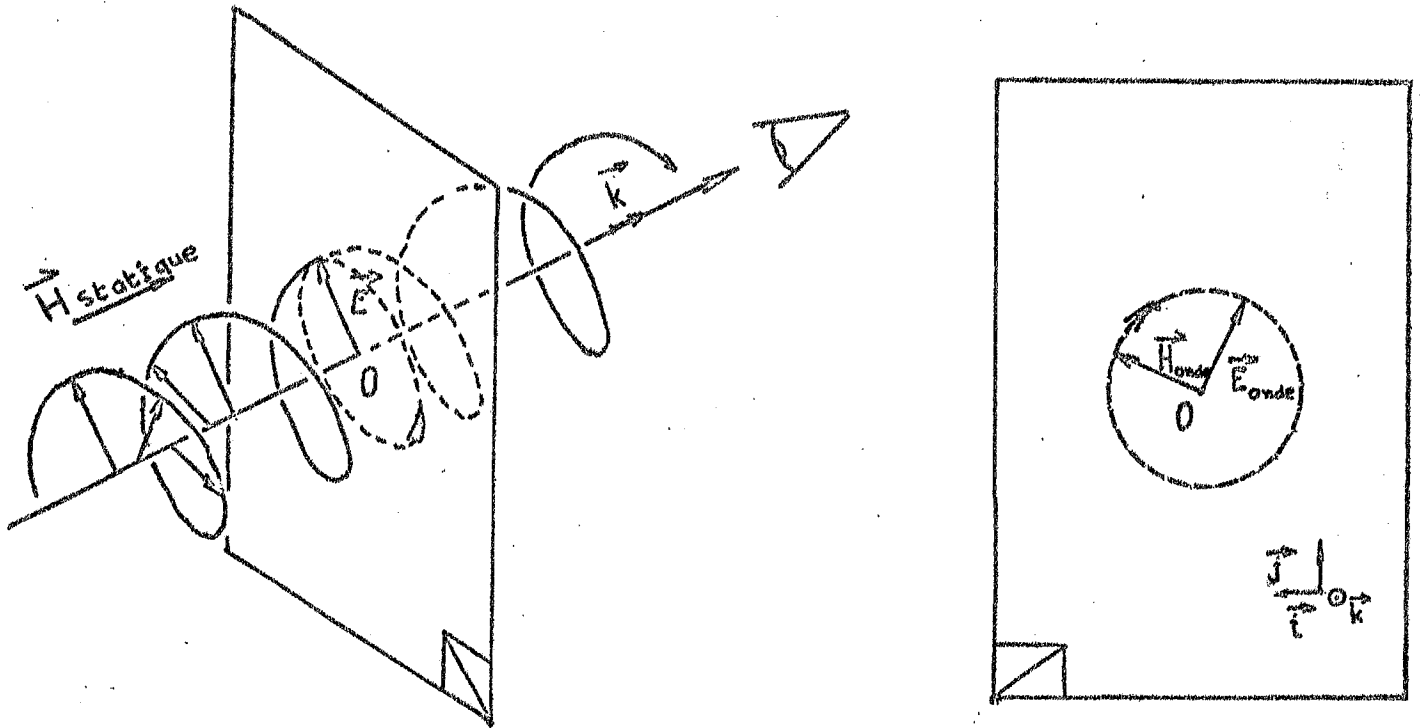
- Présentation d'une théorie de l'effet Voigt-Cotton-Mouton reliant les paramètres expérimentaux à des grandeurs atomiques (facteurs de décomposition spectroscopiques perpendiculaires).

- Extension de ces résultats au cas d'une anisotropie totale ou partielle de l'orientation des centres dopant une matrice.

- Application des considérations précédentes.

- 1) Au cas des cristaux dopés, la symétrie de l'ion dopant étant bien définie (CaWO_4 , Nd^{3+}).
- 2) A un centre partiellement anisotrope (CaF_2 , Nd^{3+}).
- 3) A un centre totalement désorienté (Eu^{3+} dans une matrice vitreuse).

Certains calculs qui font partie intégrante de l'exposé ont été reportés dans divers appendices afin de ne pas alourdir le texte et de ne pas limiter les applications au seul cas envisagé.



A UN INSTANT DONNE, LES EXTREMITES DES VECTEURS \vec{E} SONT SUR UNE HELICE DROITE. EN UN POINT DONNE, DANS UN PLAN PERDICULAIRE AU VECTEUR \vec{k} , L'EXTREMITÉ DE \vec{E} TOURNE A DROITE POUR L'OBSERVATEUR QUI RECOIT LA LUMIERE.

LUMIERE CIRCULAIRE DROITE

I - LES ETUDES MAGNETO-OPTIQUES EN REGION D'ABSORPTION

INTERPRETATION DES SPECTRES

Lorsque les bandes d'absorption sont larges (quelques dizaines à quelques milliers de cm^{-1}) les sous-niveaux Zeeman ne peuvent pas être séparés même en utilisant des champs magnétiques élevés. Les méthodes magnéto-optiques que nous allons présenter peuvent être substituées aux mesures d'effet Zeeman afin de déterminer les paramètres qui ne sont pas directement accessibles. Ces paramètres sont : a) les écarts entre les diverses composantes de la transition, qui conduisent à la détermination des facteurs de Landé des états fondamentaux et excités ; b) les intensités relatives de ces composantes qui peuvent être reliées au découplage du moment cinétique par le champ magnétique (Effet Paschen Back) ; c) éventuellement, la structure spin-orbite souvent masquée par la largeur des raies (états excités du centre F dans le visible (10) ou de complexes tétraédriques tels que FeBr_4^- (11)).

1) DEFINITIONS.

Avant d'aborder l'étude quantitative des effets magnéto-optiques, il convient de rappeler certaines définitions ou conventions que nous utiliserons par la suite.

Une lumière circulaire qui se propage dans la direction du champ magnétique est dite droite ou σ^+ si les extrémités des vecteurs de Fresnel à un instant donné sont situées sur une hélice droite.

La lumière est dite gauche ou σ^- si les extrémités des vecteurs de Fresnel sont situées sur une hélice gauche (Fig.1)

Dans les expériences que nous allons décrire, nous raisonnerons sur l'indice d'extinction $k(\nu)$, partie imaginaire de l'indice complexe ($\tilde{n} = n - jk$) ; et sur la densité optique $D(\nu)$ directement accessible par nos mesures. Par la suite, nous identifierons ν (fréquence de la vibration) à l'énergie associée à la longueur d'onde λ ($\nu = c/\lambda$) et nous l'exprimerons en cm^{-1} .

Dans ces conditions, pour un échantillon de longueur l , traversé par une onde électromagnétique de fréquence ν , on a la relation :

$$k(\nu) = \frac{\lambda \text{Log } 10}{4\pi l} D(\nu) \quad (1)$$

où λ et l sont exprimées dans la même unité.

Nous appellerons dichroïsme circulaire magnétique et densité optique dichroïque les quantités :

et

$$\begin{aligned} \Delta k(\nu) &= k_+(\nu) - k_-(\nu) \\ \Delta D(\nu) &= D_+(\nu) - D_-(\nu) \end{aligned} \quad (2)$$

où les indices + et - se rapportent respectivement aux polarisations σ_+ et σ_- .

La dispersion rotatoire magnétique est mesurée par la variation de l'azimut du plan de polarisation après traversée du milieu actif, c'est-à-dire par l'angle :

$$\alpha(\nu) = \frac{\pi l}{\lambda} [n_+(\nu) - n_-(\nu)] \quad (3)$$

Si la lumière se propage selon l'axe Z, perpendiculairement à la direction X du champ magnétique, l'axe Y étant défini tel que le trièdre trirectangle X, Y, Z soit direct, le dichroïsme linéaire magnétique est représenté par :

$$\Delta k(\nu) = k_x(\nu) - k_y(\nu) \quad (4)$$

6a

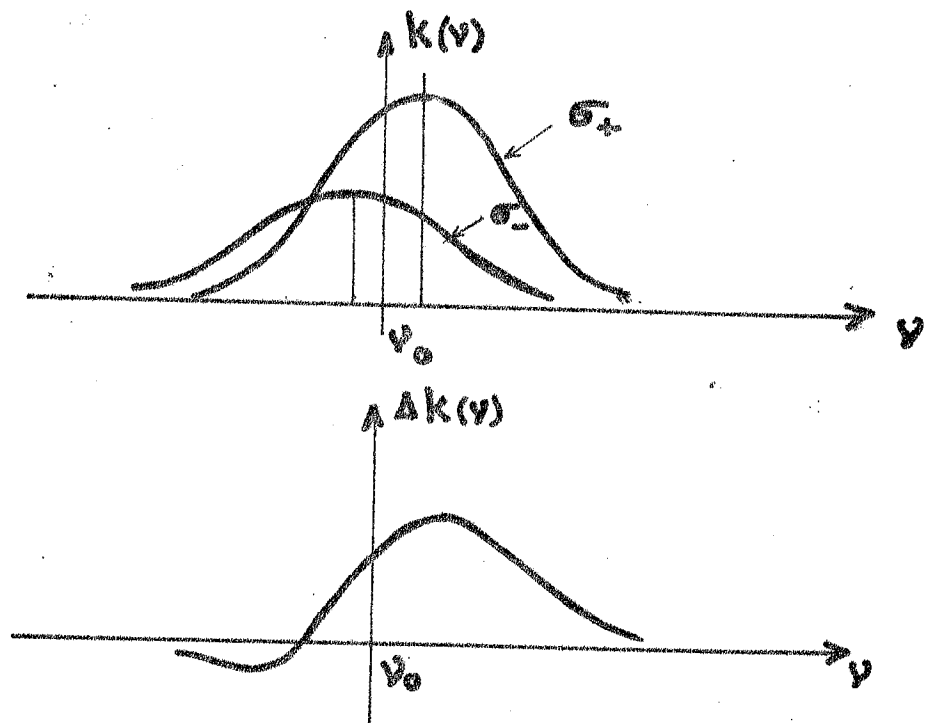
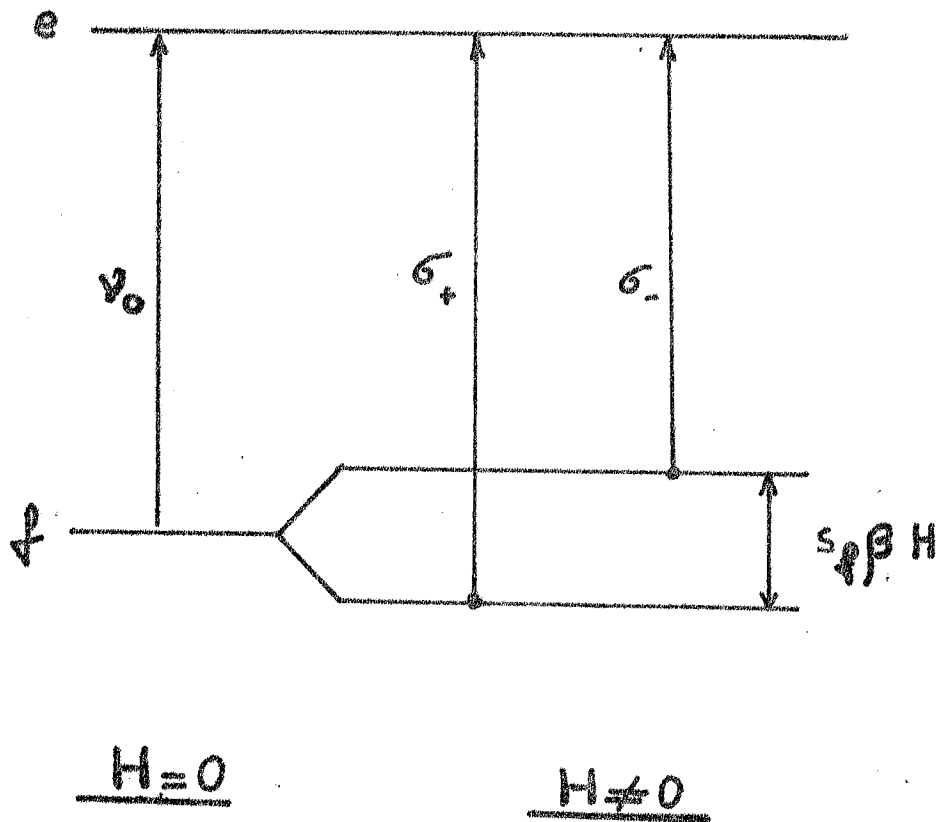


Fig 2

la densité optique dichroïque correspondante étant :

$$\Delta D(\nu) = D_x(\nu) - D_y(\nu)$$

Les indices X et Y se rapportant respectivement à deux ondes rectilignement polarisées dont les champs électriques sont dirigés selon X et Y .

Par la suite, nous utiliserons les abréviations DCM, DRM et DLM pour Dichroïsme circulaire Magnétique, Dispersion Rotatoire Magnétique et Dichroïsme Linéaire Magnétique respectivement.

2) THEORIE DE L'EFFET FARADAY A PARTIR DU DIAGRAMME ZEEMAN DES TRANSITIONS POUR UNE TRANSITION DOUBLET \rightarrow SINGULET.

Considérons une transition isolée doublet \rightarrow singulet (Fig. 2). Cela peut être, par exemple, le cas d'une transition $E \rightarrow A$ ou $(\Gamma_2 \Gamma_3) \rightarrow \Gamma_1$ en symétrie ponctuelle C_3 , le champ magnétique étant parallèle à l'axe optique.

$k_0(\nu)$ désigne l'indice d'extinction en champ nul et S_f le facteur de décomposition spectroscopique du fondamental. Si nous supposons que les raies se déplacent "rigidement" sans changement d'intensité ou de forme sous l'action du champ magnétique et que le niveau fondamental est à l'équilibre de Boltzmann, on peut écrire :

$$k_+(\nu) = e^{+\frac{S_f \beta H}{2KT}} k_0\left(\nu - \frac{S_f \beta H}{2}\right)$$

$$k_-(\nu) = e^{-\frac{S_f \beta H}{2KT}} k_0\left(\nu + \frac{S_f \beta H}{2}\right)$$

On développe ces formules au premier ordre en H, en supposant la séparation Zeeman faible devant la largeur des raies et devant KT . On obtient ainsi l'expression du DCM :

$$\Delta k(\nu) = k_+(\nu) - k_-(\nu) = \frac{s_f \beta H}{KT} k_0(\nu) - s_f \beta H \frac{dk_0(\nu)}{d\nu} \quad (5)$$

k étant proportionnel à D, on peut également écrire :

$$\Delta D(\nu) = D_+(\nu) - D_-(\nu) = \frac{s_f \beta H D_0(\nu)}{KT} - s_f \beta H \frac{dD_0(\nu)}{d\nu}$$

On voit donc que la dispersion du DCM se présente sous la forme d'une combinaison linéaire de la courbe d'absorption et de sa dérivée première.

Le schéma développé précédemment nous permet d'entrevoir clairement l'aspect des courbes expérimentales et d'atteindre aisément les paramètres à déterminer (s_f dans le cas présent).

Notons, cependant, que ce mode de raisonnement peut s'avérer insuffisant dans le cas général : nous avons en effet négligé la présence de niveaux voisins du fondamental ou de l'excité qui peuvent perturber, sous l'action d'un champ magnétique, les fonctions d'onde de ces derniers. De plus, nous avons supposé les raies larges sans faire d'hypothèse sur les causes d'élargissement. Dans le premier cas, nous tiendrons compte des inégales probabilités de transition en lumière σ_+ et σ_- . Dans le second, à cause d'une forte interaction électron-réseau, (supérieure au couplage spin-orbite par exemple) l'hypothèse du "déplacement rigide" n'est pas applicable et il nous faudra utiliser un formalisme faisant intervenir les "moments" des courbes d'absorption ou leurs variations (10).

3) FORMALISME DE STEPHENS.

L'école anglaise de Buckingham et Stephens a proposé un formalisme plus proche de celui qui a été employé en théorie classique et semi-quantique du pouvoir rotatoire naturel (7).

En écrivant l'expression des composantes du moment dipolaire complexe, induit en présence du champ magnétique par

l'onde électro-magnétique, en termes des tenseurs de polarisabilité électrique et magnétique, ces auteurs expriment l'indice complexe pour les polarisations σ_+ et σ_- .

Les quantités macroscopiques sont ensuite reliées aux données microscopiques en considérant le système atomique plus le champ magnétique et en appliquant une méthode de perturbations dépendant du temps pour tenir compte des champs oscillants de l'onde.

Dans l'hypothèse d'un déplacement "rigide" des raies sous l'action du champ magnétique et d'une séparation Zeeman faible devant la largeur des raies et devant KT , l'expression de la "rotation complexe" par unité de longueur pour une transition entre les niveaux fondamental "a" et excité "J" est :

$$\tilde{\Phi}(a \rightarrow J) = \frac{\pi l}{\lambda} [\tilde{n}_+ - \tilde{n}_-]$$

où Φ désigne la rotation du plan de polarisation et Θ l'ellipticité de l'onde initialement polarisée rectilignement.

Avec :

$$\Phi(a \rightarrow J) = \frac{4\pi}{\kappa c} N_a^0 \left\{ \frac{2\omega_{Ja}^{(0)} \omega^2 [(\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2)^2 - \omega^2 \Gamma_{Ja}^2]}{\kappa [(\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{Ja}^2]} A(a \rightarrow J) \right. \\ \left. + \frac{\omega^2 (\omega_{Ja}^{(0)} - \omega^2)}{(\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{Ja}^2} \left[B(a \rightarrow J) + \frac{C(a \rightarrow J)}{KT} \right] \right\} H_z$$

et

$$\Theta(a \rightarrow J) = \frac{4\pi}{\kappa c} N_a^0 \left\{ \frac{4\omega_{Ja}^{(0)} \omega^3 (\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2) \Gamma_{Ja}}{\kappa [(\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{Ja}^2]} A(a \rightarrow J) \right. \\ \left. + \frac{\omega^3 \Gamma_{Ja}}{(\omega_{Ja}^{(0)2} - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_{Ja}^2} \left[B(a \rightarrow J) + \frac{C(a \rightarrow J)}{KT} \right] \right\} H_z$$

où :

N_a^0 désigne le nombre d'atomes dans l'état a en l'absence de champ magnétique.

ω_{ja}^0 la pulsation correspondant au centre de la raie, en champ nul

ω la pulsation de l'onde électromagnétique

Γ_{ja} la demi-largeur de la raie supposée avoir une forme d'oscillateur amorti.

Les quantités $A(a \rightarrow J)$, $B(a \rightarrow J)$ et $C(a \rightarrow J)$ sont reliées aux éléments de matrice des opérateurs dipolaires magnétique ($\mu = -\beta[L+2S]$) et électrique (m) :

$$A(a \rightarrow J) = \frac{3}{d_a} \sum_{a,J} [\langle J | \mu_z | J \rangle - \langle a | \mu_z | a \rangle] \text{Im} \{ \langle a | m_x | J \rangle \langle J | m_y | a \rangle \}$$

$$B(a \rightarrow J) = \frac{3}{d_a} \sum_{a,J} \text{Im} \left\{ \sum_{K \neq a} \frac{\langle K | \mu_z | a \rangle}{\hbar \omega_{Ka}^0} [\langle a | m_x | J \rangle \langle J | m_y | K \rangle - \langle a | m_y | J \rangle \langle J | m_x | K \rangle] \right. \\ \left. + \sum_{K \neq J} \frac{\langle J | \mu_z | K \rangle}{\hbar \omega_{KJ}^0} [\langle a | m_x | J \rangle \langle K | m_y | a \rangle - \langle a | m_y | J \rangle \langle K | m_x | a \rangle] \right\}$$

$$C(a \rightarrow J) = \frac{3}{d_a} \sum_{a,J} \langle a | \mu_z | a \rangle \text{Im} \{ \langle a | m_x | J \rangle \langle J | m_y | a \rangle \}$$

(6)

La somme sur K représente l'influence des niveaux qui se trouvent au voisinage de a ou de J et toutes les sommations sont à effectuer sur a et J ; d_a désigne la dégénérescence de a .

La force de dipôle a pour expression :

$$D(a \rightarrow J) = \frac{3}{d_a} \sum_{a,J} | \langle a | m_x | J \rangle |^2$$

Ce formalisme, plus abstrait et plus difficile à mettre en oeuvre, conduit à une expression complète du DCM ou de la DRM. Nous voyons en particulier apparaître (terme $B(\alpha \rightarrow \beta)$) l'influence du "mélange" des fonctions d'onde par le champ magnétique qui n'apparaît pas dans l'expression (5). Ce terme pourra exister, même dans le cas des transitions singulet \rightarrow singulet qui seront actives en effet Faraday (symétrie ponctuelle très basse) sans pour cela présenter d'effet Zeeman. Ces formules, qui supposent les transitions autorisées, sont cependant plus difficiles à utiliser lorsque l'interdiction est levée par l'adjonction aux fonctions d'onde d'un terme perturbateur (mélange des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ dans le cas des terres rares par exemple); c'est en effet ce terme, souvent inconnu, qu'il faudrait faire intervenir dans l'expression des éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique.

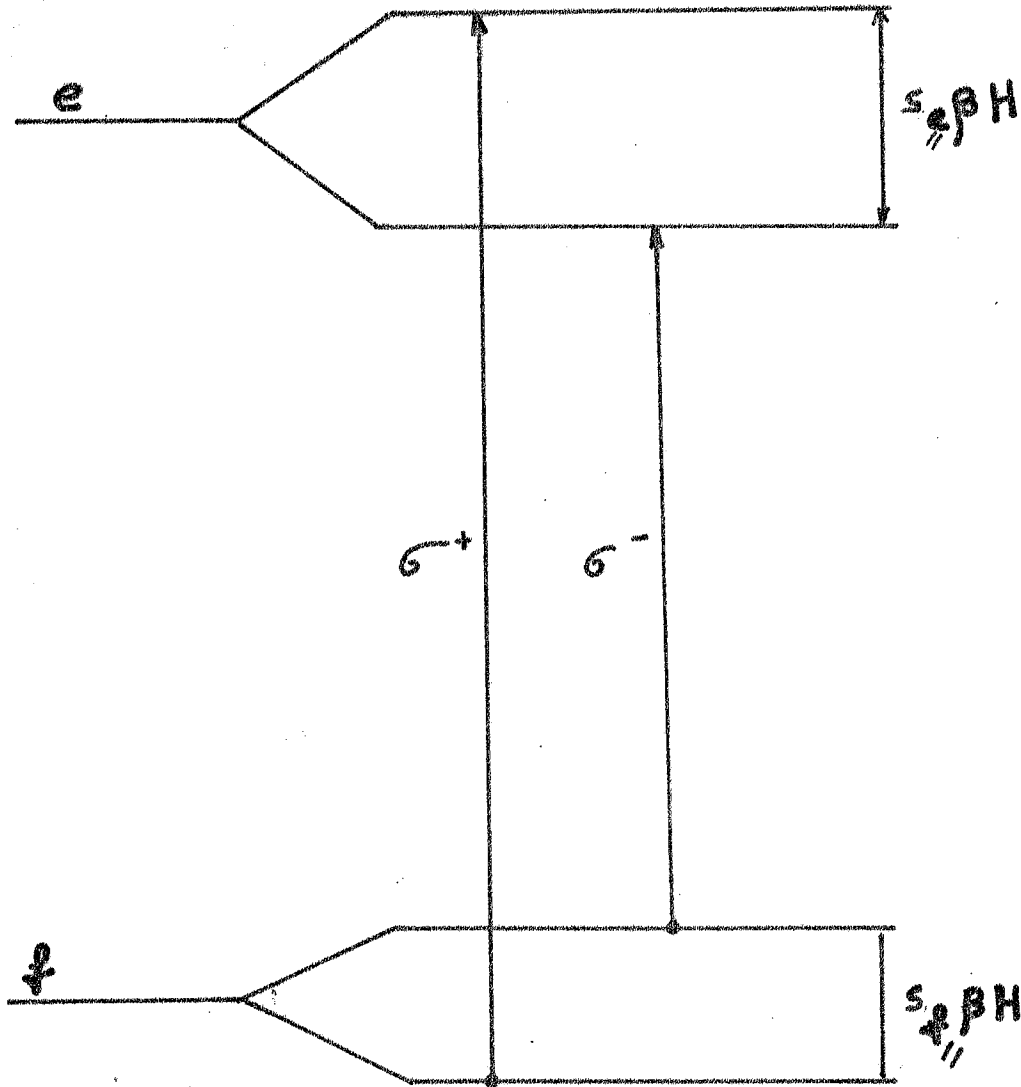
Les deux formalismes que nous avons présentés successivement sont équivalents dans le cas de transitions dipolaires électriques autorisées, et il est alors aisé de relier les différents termes entre eux, comme on le verra par la suite (appendice I).

Sans perdre de vue la théorie élaborée par BUCKINGHAM et STEPHENS, nous utiliserons le premier formalisme, plus phénoménologique, car il se prête bien au traitement des principaux problèmes que nous avons rencontrés et il peut s'étendre aisément au cas du dichroïsme linéaire magnétique.

4) EXPRESSION GENERALE DU DCM, de la DRM et du DLM.

Nous allons nous placer dans le cas, fréquent pour les solides, d'une transition doublet \rightarrow doublet. On pourra aisément étendre les formules à des diagrammes de transition plus complexes si les intensités relatives des diverses composantes Zeeman sont connues. (12)

11a



$H=0$

$H \neq 0, // \text{à un axe de quantification}$

Fig 3

A) DCM et DRM.

Le diagramme Zeeman est celui de la figure 3 et l'on obtient comme au paragraphe I 2 l'expression du DCM :

$$\Delta k(\nu) = k_+(\nu) - k_-(\nu) = -(s_f + s_e) \beta H \frac{dk_0(\nu)}{d\nu} + s_f \frac{\beta H}{KT} k_0(\nu) \quad (7)$$

En raisonnant de la même manière sur la partie réelle de l'indice on obtient :

$$\alpha(\nu) = \frac{\pi}{\lambda} \frac{1}{2} [\eta_+(\nu) - \eta_-(\nu)] = \frac{\pi}{\lambda} \frac{1}{2} [(s_f + s_e) \beta H \frac{dn_0(\nu)}{d\nu} - s_f \frac{\beta H}{KT} n_0(\nu)] \quad (8)$$

où $n_0(\nu)$ décrit l'anomalie d'indice, dans la bande d'absorption en champ nul.

Il apparaît sur ces formules que les effets décrits comportent deux termes. Le premier, indépendant de la température* est dit "diamagnétique", il a pour origine la séparation Zeeman des niveaux fondamental et excité. Le second, inversement proportionnel à la température, est le terme "paramagnétique"; il est lié à la différence de population des deux sous-niveaux Zeeman du fondamental.

Dès lors, le dépouillement des courbes de DCM paraît immédiat, tout au moins en ce qui concerne ces deux termes : il suffit de faire la mesure de $k(\nu)$ et de $\Delta k(\nu)$ (ou de $D(\nu)$ et $\Delta D(\nu)$) à différentes températures pour obtenir les paramètres cherchés.

Il n'en est pas de même en DRM ; en effet l'exploitation de la formule (8) implique la connaissance de l'anomalie d'indice $n_0(\nu)$ dans la bande d'absorption.

* En fait $dk_0/d\nu$ varie avec la température, mais le coefficient qui précède cette fonction n'en dépend pas.

En pratique, on ne peut généralement pas mesurer cette anomalie mais on peut la calculer une fois pour toutes à partir de courbes d'absorption de profils variés par les relations de KRAMERS-KRONIG (13). Dans ces conditions, on relie non pas $\Delta n(\nu)$ et $n(\nu)$ mais $\Delta n(\nu)$ et $k(\nu)$; les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe sont en effet liées par la formule :

$$n_o(\nu) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\nu' k(\nu')}{\nu'^2 - \nu^2} d\nu' \quad (9)$$

où le signe \int désigne la partie principale de l'intégrale.

Pour obtenir une expression analytique du résultat, il nous faut faire une hypothèse sur la forme de la fonction $k(\nu)$. Nous envisagerons les deux cas suivants :

a) la courbe d'absorption est Lorentzienne.

$$k_o(\nu) = \frac{k_M}{1+x^2}$$

où k_M est le coefficient d'absorption au centre (ν_o) de la raie et $x = \nu - \nu_o / \gamma$ (γ demi-largeur à mi-hauteur).

$$\Delta k(\nu) = k_M \left[(s_f + s_e) \frac{2\beta H}{\gamma} \frac{x}{(1+x^2)^2} + s_f \frac{\beta H}{KT} \frac{1}{1+x^2} \right] \quad (10_a)$$

A l'aide des formules (9) dans l'hypothèse où $\gamma \ll \nu$, on trouve :

$$\Delta n(\nu) = k_M \left[(s_f + s_e) \frac{\beta H}{\gamma} \frac{1-x^2}{1+x^2} - s_f \frac{\beta H}{KT} \frac{x}{1+x^2} \right] \quad (10_b)$$

Les paramètres directement accessibles à l'expérience étant la densité optique $D(\nu)$, la densité optique dichroïque $\Delta D(\nu)$ et le pouvoir rotatoire $\alpha(\nu)$ on a les expressions :

$$\frac{\Delta D(\nu)}{D_M} = (s_f + s_e) \frac{\beta H}{\delta} \frac{2x}{(1+x^2)^2} + s_f \frac{\beta H}{KT} \frac{1}{1+x^2}$$

et

(11)

$$\frac{\alpha(\nu)_{deg}}{D_M} = 33 \left[(s_f + s_e) \frac{\beta H}{\delta} \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} - s_f \frac{\beta H}{KT} \frac{x}{1+x^2} \right]$$

b) La courbe d'absorption est gaussienne.

$$D(\nu) = D_M e^{-x^2} \quad (x = \nu - \nu_0 / \delta \quad \delta \text{ demi-largeur } \alpha^{1/e})$$

$$\frac{\Delta D}{D_M} = (s_f + s_e) \frac{\beta H}{\delta} 2x e^{-x^2} + s_f \frac{\beta H}{KT} e^{-x^2} \quad (12)$$

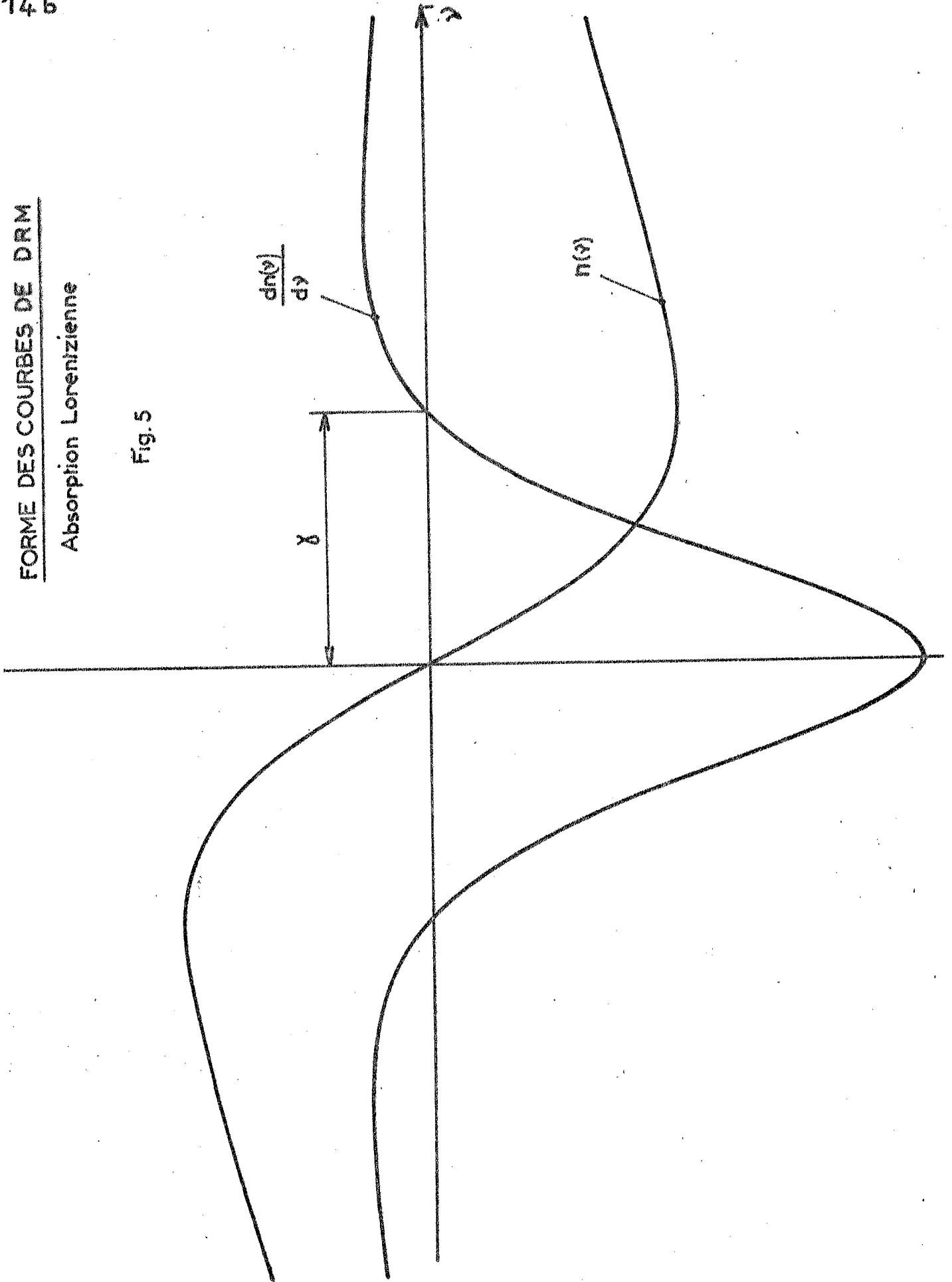
$$\frac{\alpha(\nu)_{deg}}{D_M} = 33 \left[(s_f + s_e) \frac{\beta H}{\sqrt{\pi} \delta} (1 - 2x e^{-x^2} \int_0^x e^{y^2} dy) - s_f \frac{2\beta H}{\sqrt{\pi} KT} e^{-x^2} \int_0^x e^{y^2} dy \right]$$

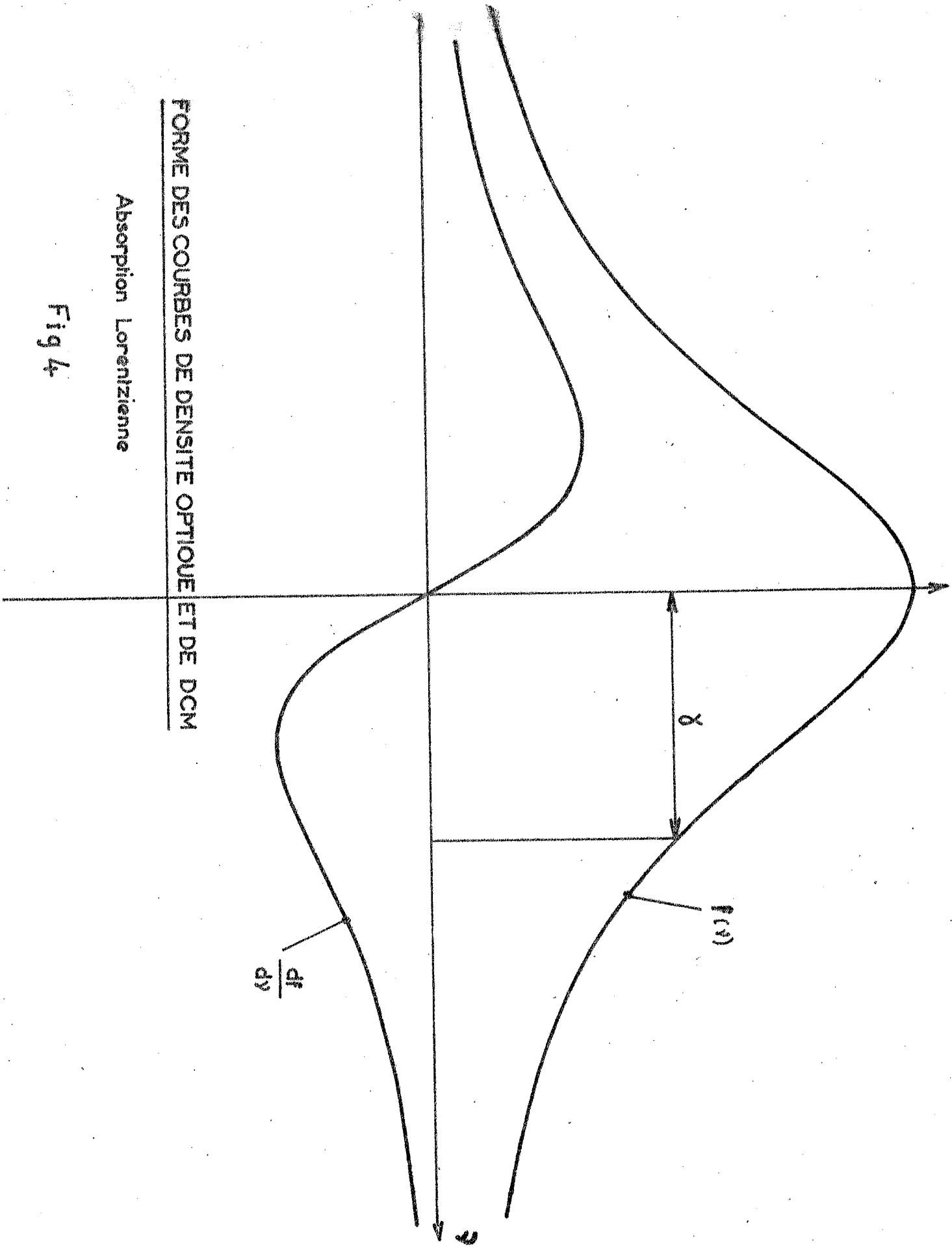
Les valeurs de l'intégrale

$\int_0^x e^{y^2} dy$ sont tabulées (14)

FORME DES COURBES DE DRM
Absorption Lorenzienne

Fig. 5





FORME DES COURBES DE DENSITE OPTIQUE ET DE DCM

Absorption Lorentzienne

Fig 4

Les figures 4 et 5 représentent les formes des courbes de densité optique, DCM et DRM dans un des cas envisagés ; il apparaît que les courbes de DRM ont des "ailes" plus étendues que celles de DCM, ce qui rend délicate la séparation de bandes assez voisines. On sait de plus que les courbes de dispersion rotatoire à travers une bande, sont superposées à un fond continu (terme de Drude) qui provient de l'influence de la matrice ou de bandes éloignées mais intenses de l'ion dopant. Ce terme de Drude est souvent gênant lors du dépouillement des courbes de DRM. Aussi, bien que les équations (11) et (12) indiquent que les deux méthodes conduisent en principe aux mêmes résultats, avons nous utilisé de préférence le DCM.

En définitive, l'expérience permet de déterminer S_g et/ou S_e avec un signe. Connaissant les règles de sélection en lumière σ_+ et σ_- entre les représentations irréductibles caractérisant les différents sous-niveaux, il est alors possible de reconstituer le schéma Zeeman compte tenu de la convention suivante (15):

S_g est positif lorsque la transition σ_+ met en jeu le sous-niveau le plus bas de l'état fondamental (échelle des énergies).

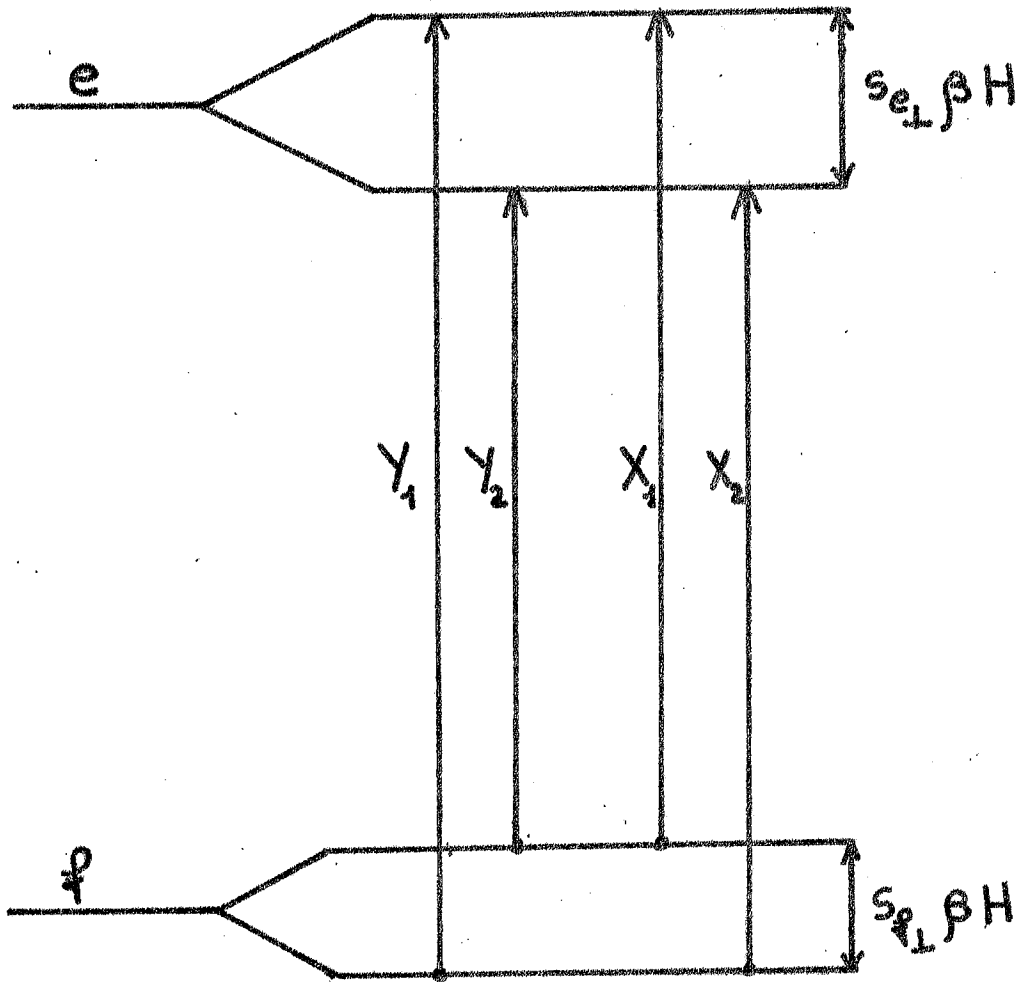
S_e est positif lorsque la transition σ_+ met en jeu le sous-niveau le plus élevé de l'état excité.

Ces règles sont appliquées à des cas concrets dans le chapitre III.

B) DLM.

Dans les expressions de DCM ou de DRM le champ magnétique H est parallèle à la direction de propagation de la lumière. Dans le cas particulier des cristaux uniaxes, H est appliqué selon l'axe optique qui est un axe de quantification.

15a



$H = 0$ $H \neq 0, \perp$ à un axe de quantification

Fig 6

Les transitions entre les niveaux (représentations irréductibles du groupe abélien obtenu en composant les opérations de symétrie du groupe ponctuel et de $C_{\infty v}$) sont alors polarisées en σ^+ , σ^- ou π et les facteurs de séparation spectroscopiques obtenus sont $S_{g//}$ et $S_{e//}$

Il n'en est plus de même lorsque H est perpendiculaire à l'axe optique ; les fonctions d'onde du nouvel hamiltonien Zeeman sont des combinaisons linéaires des précédentes et les règles de sélection sont celles qui existent entre représentations irréductibles d'un nouveau groupe de basse symétrie (C_2 , C_i ou C_1). Nous serons donc amenés à préciser dans chaque cas les règles de sélection.

Prenons à titre d'exemple le diagramme de la figure 6. (Cas d'une transition entre doublets (Γ_7, Γ_8) en symétrie S_4). Le champ magnétique est orienté parallèlement à l'axe X. En faisant les mêmes hypothèses qu'en I 2, on peut écrire (9)

$$k_{\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}}(\nu) = k_{\begin{matrix} X_1 \\ Y_1 \end{matrix}}(\nu) + k_{\begin{matrix} X_2 \\ Y_2 \end{matrix}}(\nu) = 0,5 \left\{ e^{+\frac{S_{g\perp}\beta H}{2KT}} k_0[\nu - (S_{g\perp} \mp S_{e\perp})\frac{\beta H}{2}] \right\} \\ + 0,5 \left\{ e^{-\frac{S_{g\perp}\beta H}{2KT}} k_0[\nu + (S_{g\perp} \mp S_{e\perp})\frac{\beta H}{2}] \right\} \quad (13)$$

Pour exprimer le DLM il nous faut développer les formules précédentes non pas au premier mais au second ordre en H : on obtient en définitive :

$$\Delta k(\nu) = k_X(\nu) - k_Y(\nu) = \frac{\beta^2 H^2}{2} S_{g\perp} S_{e\perp} \left(\frac{d^2 k_0(\nu)}{d\nu^2} - \frac{1}{KT} \frac{dk_0}{d\nu} \right) \quad (14)$$

Cette expression suppose, là encore, un déplacement rigide des raies.

Le DLM se présente, dans ce cas, sous la forme d'une combinaison linéaire de deux termes : le premier est proportionnel à la dérivée seconde de la courbe d'absorption ;

le second, inversement proportionnel à la température absolue T , a la forme de la dérivée première.

Le paramètre accessible par l'expérience est le produit $\Delta_{g_{\perp}} \Delta_{e_{\perp}}$, $\Delta_{g_{\perp}}$ étant, en général, déterminé par résonance paramagnétique électronique. La mesure du DLM permet donc d'atteindre le paramètre spectroscopique $\Delta_{e_{\perp}}$. Cette détermination est particulièrement importante dans le cas des cristaux uniaxes dopés avec des éléments paramagnétiques à moment angulaire total demi-entier (Cf. ch. III).

En résumé, au cours de ce chapitre nous avons exprimé analytiquement le DCM ou la DRM à partir d'une théorie basée sur le diagramme Zeeman des transitions ou obtenue par une méthode plus élaborée. Les premiers résultats semblent incomplets en ce qui concerne en particulier le "mélange" des fonctions d'onde par des éléments de matrices non diagonaux du champ magnétique. Nous montrerons au chapitre III que ce terme peut être aisément introduit dans le formalisme que nous avons choisi et que l'expression générale du DCM est de la forme :

$$\Delta D(\nu) = a \frac{dD(\nu)}{d\nu} + \left(\beta + \frac{c}{KT} \right) D(\nu) \quad (15)$$

Nous avons ensuite montré, sur un exemple, comment le DLM permet d'atteindre les facteurs de décomposition spectroscopiques $\Delta_{e_{\perp}}$; là encore nous avons négligé la présence d'autres niveaux que ceux qui intervenaient dans la transition. L'influence d'éventuels mélanges par le champ magnétique est exprimée dans l'appendice V.

II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareillage nécessaire à l'étude des effets magnéto-optiques apparaît clairement à la suite des considérations du chapitre précédent. Nous devons mesurer les DCM, DRM, DLM et l'absorption en fonction de la fréquence de la vibration lumineuse et de la température, et connaître avec une bonne précision le champ magnétique H et la température T .

Les appareils dont la conception est la plus délicate sont ceux qui concernent les mesures magnéto-optiques. Les phénomènes que nous sommes amenés à mesurer sont souvent très faibles et le critère de qualité que nous choisirons sera le rapport signal sur bruit (S/B). Les spectro-photomètres, générateurs de champ, et cryostats seront donc conçus en fonction des dichromètres et spectro-polarimètres ; ils devront perturber le moins possible les performances de ces appareils et n'en pas détériorer la fiabilité.

1) MESURE DES EFFETS MAGNETO-OPTIQUES.

Les montages que nous avons utilisés ont été décrits en détail dans les articles de revue (16) (17) ou dans les thèses (2), (18) (19) de BADOZ, BILLARDON, BRIAT et RIVOAL.

Nous énoncerons brièvement les principes, les performances et quelques modifications que nous avons pu apporter à ces appareils dont les caractéristiques communes sont ;

- Modulation des phénomènes à mesurer.
- Emploi de la détection de phase.
- Utilisation d'une méthode de zéro.
- Obtention d'un rapport S/B voisin de la limite théorique (imposée par le bruit)

18a

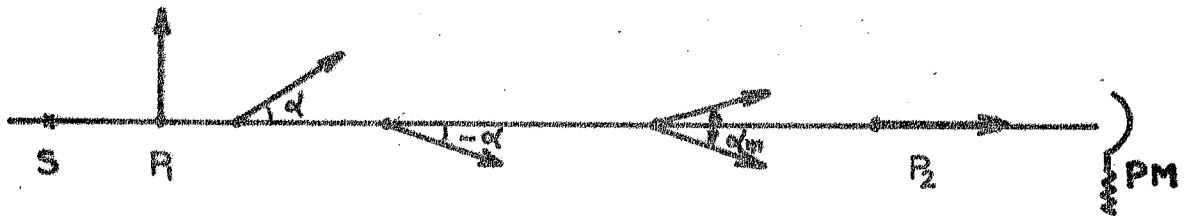


fig . 7a

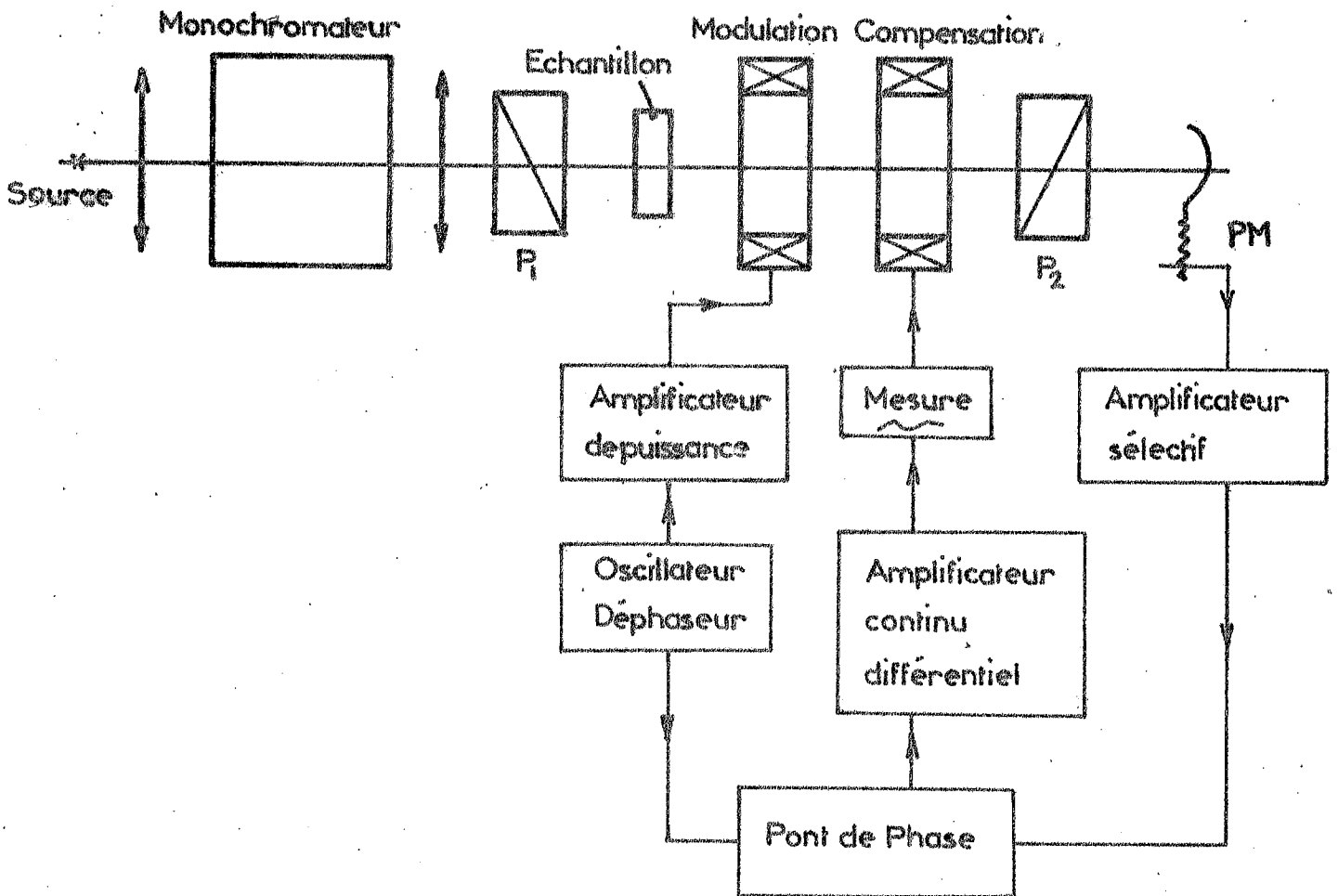


fig . 7 b

- Automatisation de la mesure.
- Grande versatilité.

A) Mesure de la DRM.

a) Principe (fig. 7a)

Entre deux polariseurs croisés P_1 et P_2 , introduisons le pouvoir rotatoire à mesurer α ainsi que deux autres rotations du plan de polarisation α_c et α_m . α et α_c sont constants, pour une fréquence lumineuse donnée, α_m est modulé : $\alpha_m = \alpha_0 \cos \omega t$

Si les angles α , α_c et α_0 sont faibles, le flux reçu par le photomultiplicateur (PM) est :

$$\Phi = \Phi_0 \sin^2(\alpha + \alpha_c + \alpha_m) + \Phi_P = \Phi_0 (\alpha + \alpha_c + \alpha_m)^2 + \Phi_P$$

Φ_0 est le flux qui arriverait sur le PM si les polariseurs P_1 et P_2 étaient parallèles ; Φ_P est le flux parasite dû aux imperfections du montage (dépolariation par diffusion, biréfringences résiduelles des échantillons, imperfection des polariseurs...).

Les angles α étant faibles, le courant d'anode du photomultiplicateur a pour valeur :

$$I = I_0 (\alpha + \alpha_c + \alpha_m)^2 + I_P + I_{obs}$$

(I_{obs} est le courant d'obscurité).

Si α_0 est assez grand, $I_0 (\alpha + \alpha_c)^2$, I_P et I_{obs} sont négligeables et le bruit de photon est principalement imposé par le terme en $I_0 \alpha_m^2$.

Le signal détecté à la pulsation ω sera :

$$2I_0 (\alpha + \alpha_c)$$

Imposer la nullité de ce terme entraîne la condition :

$$\alpha = -\alpha_c$$

et constitue, si α_c est connu, une mesure de α .

b) Réalisation.

Polarimètre.

Les polariseurs sont des Glan de section $1,4 \text{ cm}^2$ qui, convenablement croisés laissent passer environ 10^{-5} fois le flux incident.

La rotation α étant l'inconnue, les rotations α_M et α_c sont obtenues par effet Faraday sur une cuve remplie d'eau ou de chloronaphtalène*. Cette cuve est maintenue à température constante par une circulation extérieure d'eau. Pour créer l'angle modulé α_M on utilise un oscillateur (800 Hertz) suivi d'un amplificateur de puissance (ACER 30 W). La composante du courant à la pulsation ω recueillie à la sortie du photomultiplicateur, est amplifiée sélectivement (gain 12 000, affaiblissement ≈ 80 dB sur les harmoniques), puis détectée à l'aide d'un pont de phase dont le signal de référence, convenablement déphasé, provient de l'oscillateur. Le signal continu, issu du pont de phase, attaque un amplificateur continu différentiel (4,5 W) qui commande la rotation $\alpha_c = -\alpha$. Le courant de compensation est enregistré par un microampèremètre suiveur de spot SEFRAM. Le schéma synoptique du montage est représenté sur la figure 7b. Le pont de phase a une bande passante voisine du hertz et permet de ce fait, d'obtenir un rapport signal sur bruit très élevé.

* qui présente une constante de Verdet plus élevée que l'eau et dont l'emploi autorise la compensation de phénomènes relativement grands.

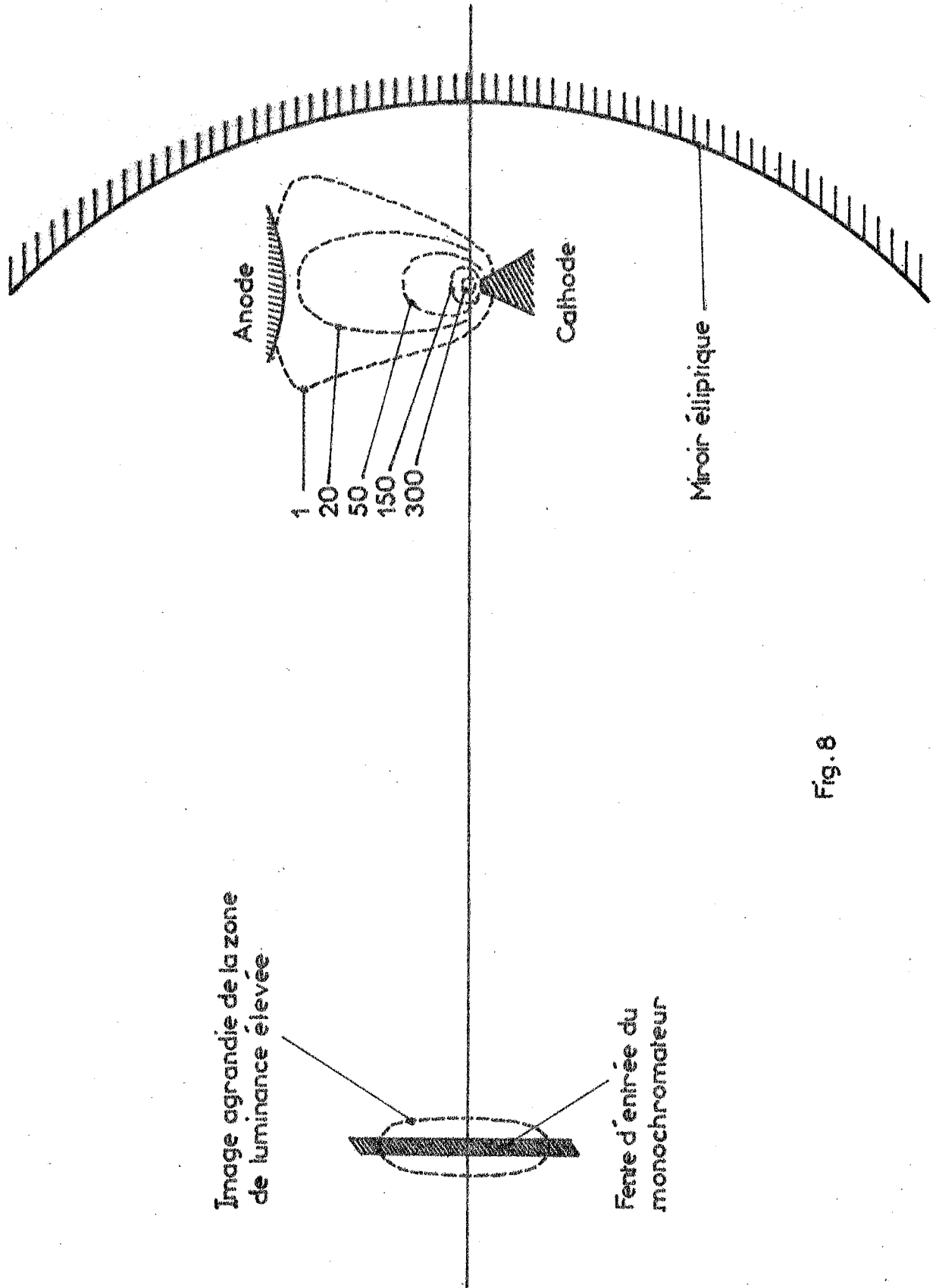


Fig. 8

Source, monochromateur, récepteur.

Le bruit théorique est dû aux fluctuations du nombre de photoélectrons issus de la photocathode ; le rapport signal sur bruit est donc proportionnel à la racine carrée du flux lumineux*. Nous nous sommes donc attachés à rendre ce dernier aussi élevé que possible. Le photomultiplicateur doit également conserver un rendement quantique convenable dans les domaines spectraux étudiés.

A cet effet, nous avons utilisé un arc au xénon OSRAM X BO 450 W ; la répartition de luminance dans l'arc n'est pas uniforme (fig. 8), il existe une zone de faibles dimensions et de luminance élevée ; nous avons formé l'image agrandie (6,5 fois) de cette tache sur la fente d'entrée du monochromateur avec un miroir elliptique (SOVIS $\Phi = 200$ mm $\Phi_1 = 100$ mm $\Phi_2 = 650$, traité Amplivex UV face avant par M.T.O.). Le gain en flux est de l'ordre de dix par rapport à un montage précédent de grandissement 1.

La stabilité de l'arc n'est pas très grande (environ 10 %) mais la fréquence de la modulation (800 Hz) est suffisamment élevée pour que ce phénomène ne perturbe pas les mesures.

Le monochromateur utilisé, du type Ebert Fastie, est équipé d'un réseau Jobin Yvon (70 x 102 mm, 1200 trait/mm "blazé, vers 5500 Å) ; la distance focale des miroirs est de 600 mm et la dispersion dans le plan de la fente de sortie de 14 Å/mm. L'ouverture est de 1/5, les hauteurs des fentes étant faibles (~ 1 mm), c'est principalement l'aberration sphérique qui limite la résolution à 0,3 Å.

Le photomultiplicateur du type R 213 nous permet d'explorer le domaine spectral : 2500 \longleftrightarrow 7500 Å.

c) Performances.

Avec une bande passante de 3 Å et une constante de temps de 1 seconde, le signal équivalent au bruit est d'environ

* luminance et étendue.

21a

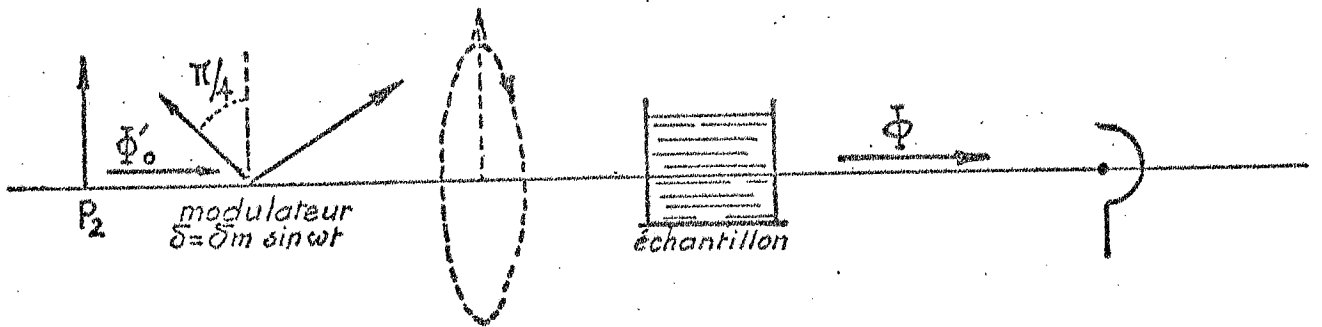


Fig 9 a

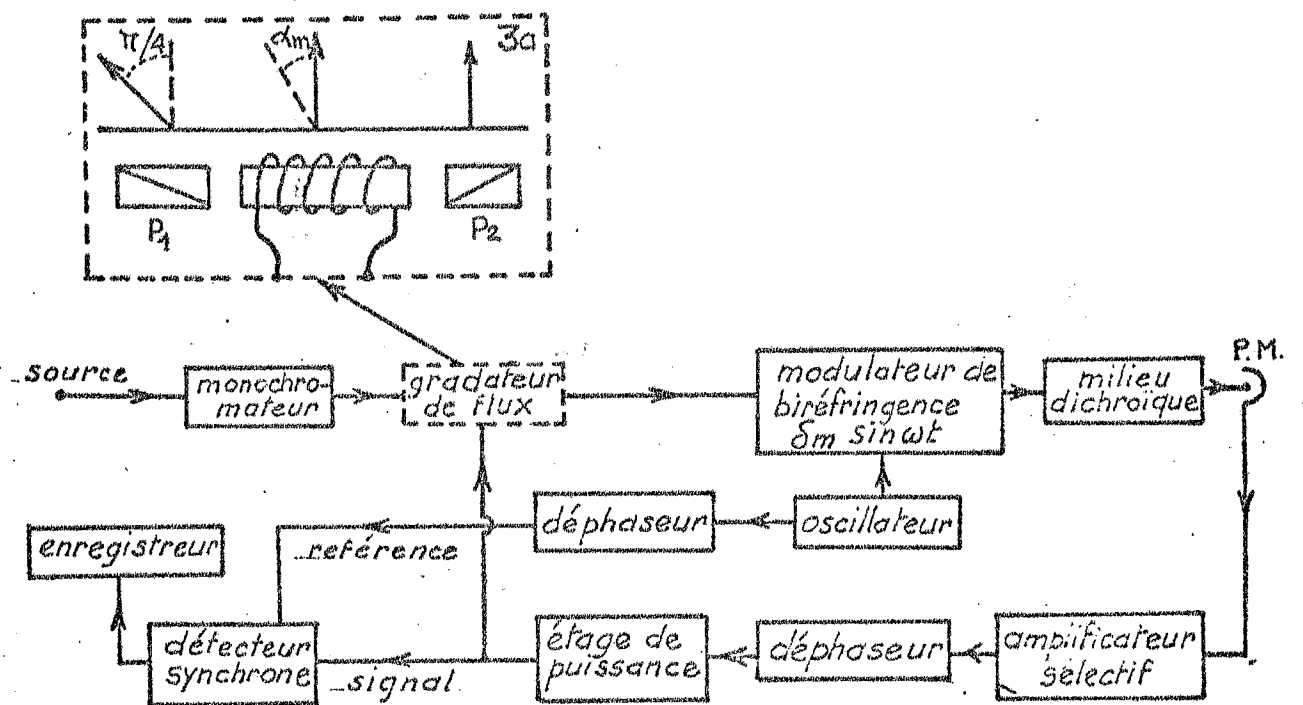


Fig 9 b

10^{-3} degré.

La rotation maximum mesurable est de l'ordre de $\pm 0,4^\circ$ à 5000 Å si l'on utilise une cuve remplie d'eau pour la compensation ; elle est de $\pm 2^\circ$ si l'on utilise du chloronaphtalène, mais le domaine spectral utilisable ne débute alors qu'à 3600 Å, longueur d'onde au-dessous de laquelle le chloronaphtalène est absorbant.

Le montage que nous venons de décrire nous a permis de faire de nombreuses mesures sur des cristaux à basse température ; ses avantages sont les suivants :

- grande sensibilité,
- possibilité d'opérer dans les bandes d'absorption grâce à une méthode de zéro,
- étalonnage aisé (il suffit de tourner l'analyseur d'un angle connu et de mesurer le courant de compensation à différentes longueurs d'onde).

Signalons cependant que l'amplitude de modulation employée est faible (de l'ordre du degré) et que l'on peut difficilement étudier des échantillons de mauvaise qualité optique et présentant des biréfringences résiduelles importantes. Le bon fonctionnement de l'appareil impose en effet $\phi_0 |\alpha_m|^2 > \phi_p$

B) Mesure du DCM.

a) Principe (fig. 9).

(Une description très détaillée du dichromètre est donnée dans la thèse de J.C. RIVOAL (19)).

Le spectrodichromètre photoélectrique mis au point au laboratoire (17) comprend un modulateur de biréfringence (lame alternativement $\pm \lambda/4$) qui reçoit une vibration rectilignement polarisée orientée à 45° de ses lignes neutres ; la

A : verre ou silice
B : acier stub
C : céramiques

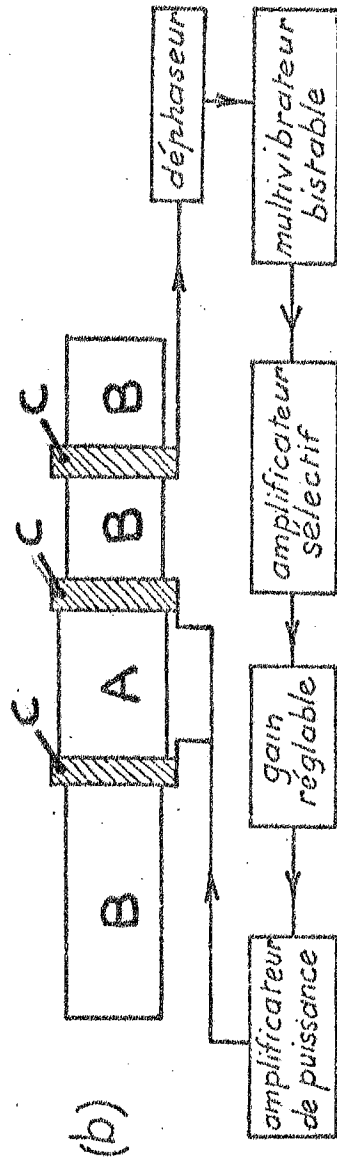


Fig. 10

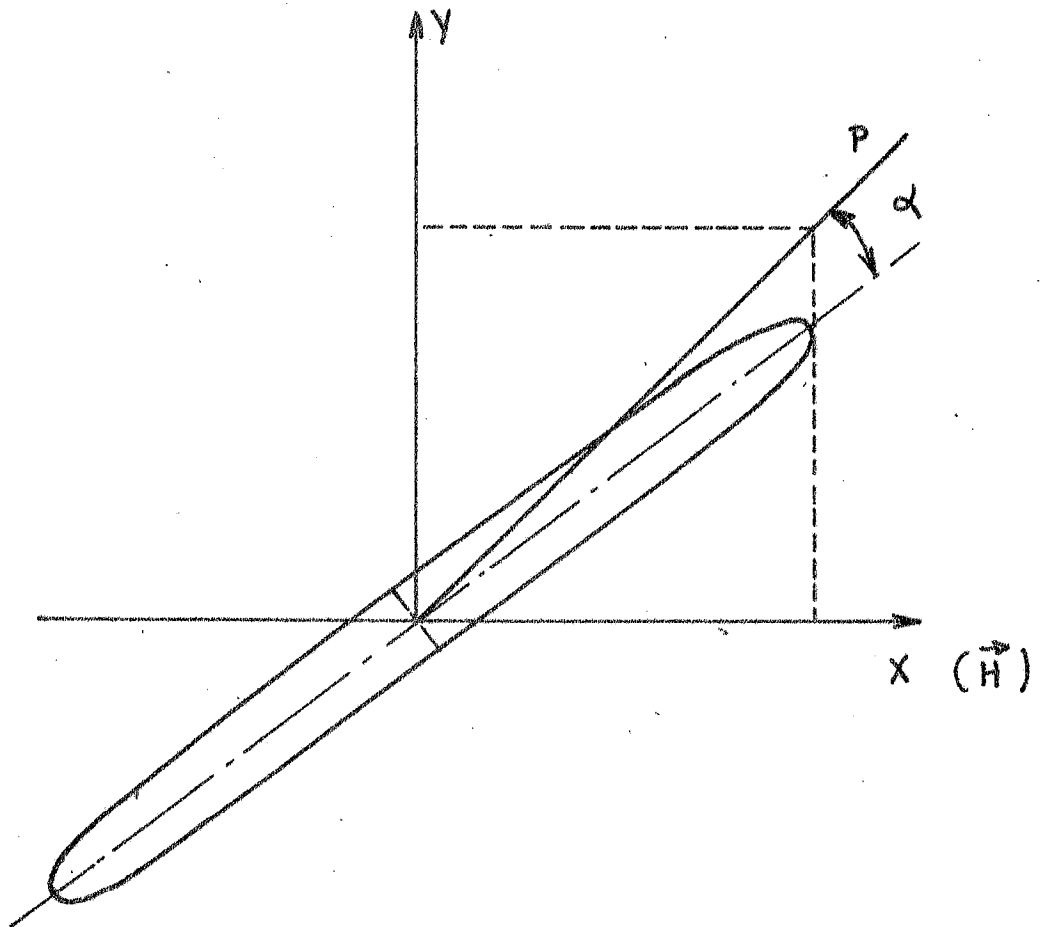
vibration émergente est donc alternativement circulaire droite et gauche et le courant reçu par le photomultiplicateur à la fréquence ω de modulation est proportionnel à la différence d'absorption, en lumière σ_+ et σ_- , de l'échantillon (fig. 9a). En fait, avec un gradateur de flux (17) on envoie des vibrations rectilignes d'intensité différente toutes les demi-périodes, de telle sorte que le flux émergent de l'échantillon ait une composante nulle à la fréquence de modulation (fig. 9b). On réalise donc ainsi de nouveau une méthode de zéro. La mesure du dichroïsme est effectuée d'après la profondeur de modulation du gradateur de flux.

b) Réalisation.

Le modulateur (17,20) est constitué par un parallélépipède rectangle de silice collé à deux céramiques piézoélectriques (PXE 4 Transco) et placé entre deux barres d'acier Stub (Fig. 10). L'excitation des céramiques à la fréquence fondamentale de la barre ainsi constituée fait résonner celle-ci en demi-onde. Les lignes neutres de la biréfringence induite par la pression des céramiques sont parallèles et perpendiculaires à l'axe de la barre. Avec une puissance électrique raisonnable ($\sim \frac{1}{2} W$), on peut obtenir un déphasage de $\pm \pi/2$ ajustable sur tout l'intervalle 2500 - 7500 Å. Une troisième céramique placée au 1/4 de la longueur de la barre permet de mesurer la pression (donc le déphasage) et assure le fonctionnement de la barre en auto-oscillateur.

On réalise le gradateur de flux avec deux polariseurs à 45° entre lesquels on place un pouvoir rotatoire d'amplitude variable, $\alpha_0 \cos \omega t$, oscillant à la fréquence ω (obtenu par effet Faraday sur une cuve remplie d'eau). L'angle est directement proportionnel à la différence des densités optiques en lumière σ_+ et σ_- . La mesure du courant circulant dans la bobine est donc une mesure du dichroïsme circulaire. L'enregistrement de ce courant se fait au moyen d'un pont de phase suivi d'un enregistreur SEFRAM.

23a



$$\alpha = \frac{\pi e}{\lambda} (K_x - K_y)$$

Fig 11

c) Performances.

L'étude détaillée du rapport signal sur bruit a été faite par BILLARDON, BADOZ et RIVOAL (17).

Le montage présente les avantages habituels de la méthode de zéro et de la détection de phase.

La densité optique dichroïque équivalente au bruit est d'environ 10^{-5} à 10^{-6} pour une bande passante $\Delta\lambda$ de quelques Å et une constante de temps τ de l'ordre de la seconde, plus précisément :

$\Delta\lambda = 6,4\text{Å}$; $\tau = 0,5$ seconde $2 \cdot 10^{-6}$ en région de transparence dans le visible et le proche ultraviolet.

$\Delta\lambda = 1\text{Å}$ $\tau = 10$ secondes $3 \cdot 10^{-6}$ en région de transparence dans le visible et le proche ultraviolet.

Cet appareil qui fonctionne avec une profondeur de modulation maximum et avec un flux moyen important sur le photomultiplicateur est peu sensible à la lumière parasite et aux biréfringences résiduelles des échantillons.

C) Mesure du DLM.

Deux montages, utilisant le spectropolarimètre ou le spectrodiaphragme décrits ci-dessus ont été utilisés.

1) Mesure avec un spectropolarimètre (9)

On envoie une vibration rectilignement polarisée à 45° des axes X et Y sur l'échantillon (fig. 11), la lumière émergente sera (faiblement) elliptisée et le grand axe de l'ellipse aura tourné d'un angle α par rapport à la direction de polarisation incidente. Nous avons :

$$\alpha(\nu) = \frac{\pi l}{\lambda} (k_x(\nu) - k_y(\nu))$$

24a

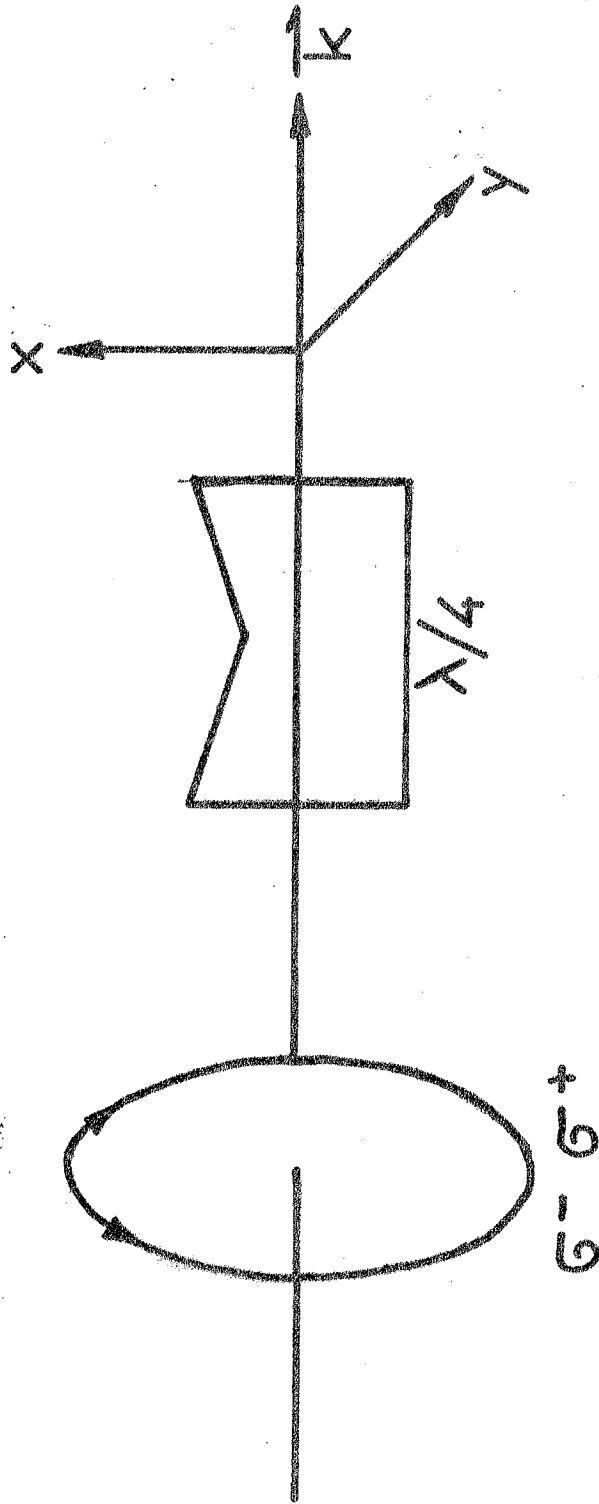


Fig 12

où K_X et K_Y sont les coefficients d'extinction relatifs aux directions X et Y.

Le polarimètre n'est sensible qu'à la direction du grand axe de l'ellipse. La mesure de α constitue donc une mesure du dichroïsme linéaire.

En pratique, nous exprimerons ce dernier en unités de densité optique d'après la relation :

$$\Delta D(\nu) = \frac{4}{\text{Log } 10} \alpha(\nu)_{\text{rad}} = \frac{1}{33} \alpha(\nu)_{\text{deg}}$$

2) Emploi d'un dichromètre (fig. 12).

Si on adjoint au dichromètre circulaire une lame quart d'onde achromatique (9) (21) (Prisme de Fresnel) dont les lignes neutres sont parallèles à celles du modulateur de biréfringence ($\pm \lambda/4$), on obtient l'équivalent d'une lame alternativement zéro-onde et demi-onde. La vibration rectiligne incidente orientée à 45° des axes sera alternativement fixe, tournée de $\frac{\pi}{2}$, fixe... On réalise ainsi une mesure séquentielle des coefficients k_X k_Y ; dans le courant du photomultiplicateur, le terme modulé à la fréquence fondamentale

ω est proportionnel au dichroïsme linéaire. Comme dans le cas du dichroïsme circulaire, on utilise une méthode de zéro, la mesure du dichroïsme étant ramenée à celle du courant de compensation circulant dans la bobine Faraday (fig. 9).

2) MESURE DE L'ABSORPTION

Il ressort des formules (I 11 et 12) que la mesure de la densité optique est nécessaire si l'on veut mener à bien le dépouillement des courbes de dichroïsme ou de pouvoir rotatoire. Nous nous sommes essentiellement efforcés de réaliser un densitomètre pouvant aisément s'adjoindre aux bancs de mesures magnéto-optiques et autorisant la détermination

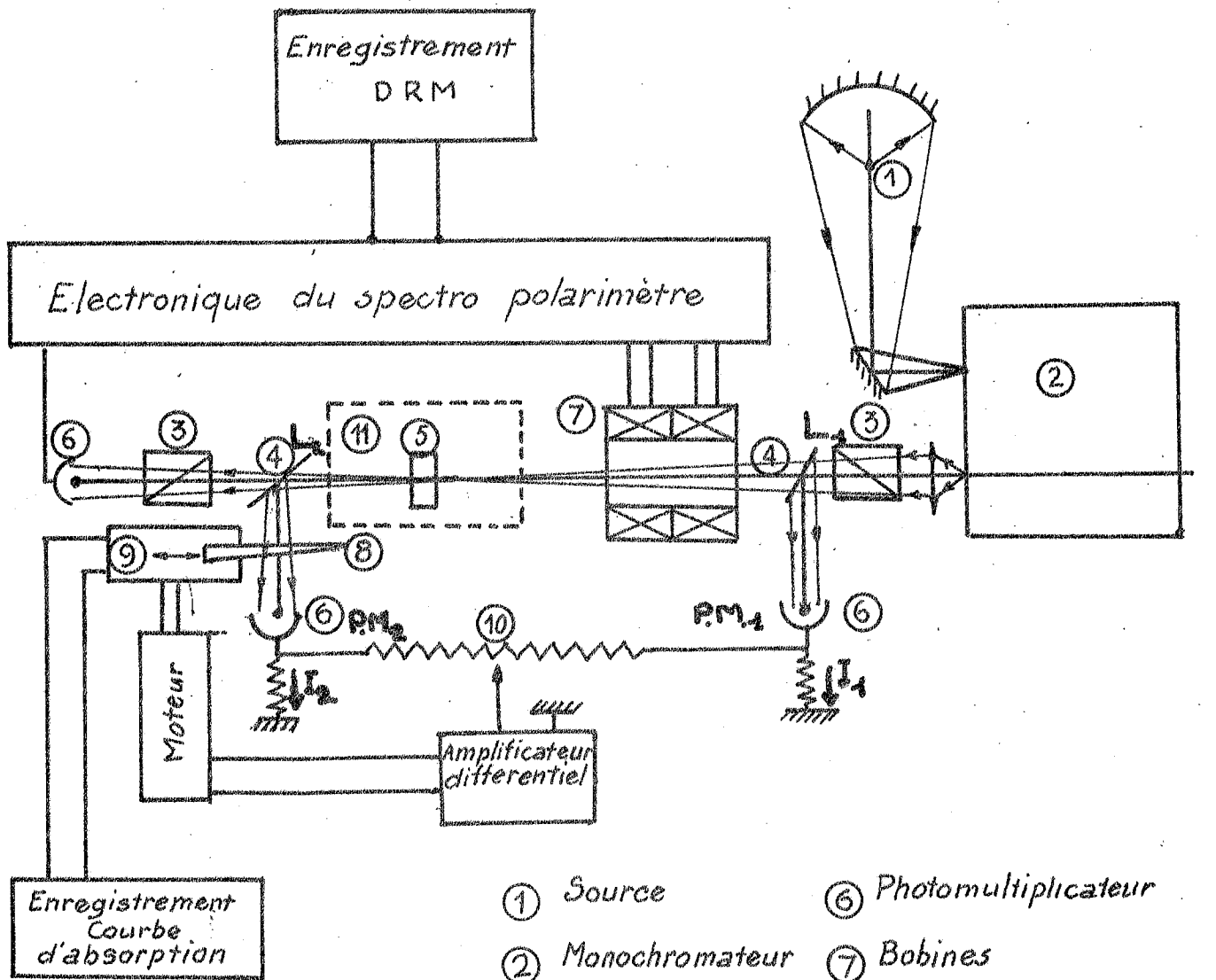


FIG. 13

- | | | | |
|---|----------------|---|---|
| ① | Source | ⑥ | Photomultiplicateur |
| ② | Monochromateur | ⑦ | Bobines |
| ③ | Polariseur | ⑧ | Coin photométrique |
| ④ | Lame de silice | ⑨ | Dispositif d'entraîne-
ment du coin. |
| ⑤ | Echantillon | ⑩ | Potentiomètre d'équili-
brage. |
| ⑪ | Cryostat | | |

de l'absorption dans les mêmes conditions expérimentales (15). Il est en effet important d'opérer dans des conditions identiques de bande passante spectrale et de température, le faisceau lumineux traversant les mêmes parties de l'échantillon qui peut être inhomogène. Pour l'étude des bandes d'absorption fines, il faut mesurer simultanément la densité optique et les phénomènes magnétiques afin d'avoir la certitude d'opérer à la même longueur d'onde. Ces raisons nous ont conduit à réaliser le montage de la figure 13.

a) Principe.

Deux lamelles de silice L_1 et L_2 sont placées sur le trajet du faisceau lumineux avant et après l'échantillon, le flux réfléchi est renvoyé sur deux photomultiplicateurs ($P.M._1$ et $P.M._2$), de caractéristiques aussi voisines que possible, montés en pont.

Lorsqu'on est en dehors d'une bande d'absorption, le pont est en équilibre, l'apparition d'une bande a pour conséquence la décroissance du courant I_2 , la tension de déséquilibre actionne un servomécanisme qui commande le déplacement d'un coin linéaire en densité optique devant le $P.M. 2$ jusqu'au rétablissement de l'équilibre. L'amplitude du déplacement du coin photométrique est déterminée électriquement et constitue la mesure de la densité optique.

b) Réalisation

Le servomécanisme est constitué par un galvanomètre SEFRAM projetant l'image du spot sur une double cellule (identique à celle qui équipe les suiveurs de spot). Le déséquilibre des courants I_1 et I_2 provoque une illumination différente des deux cellules qui commandent un amplificateur continu différentiel capable d'actionner un moteur dans un sens ou dans l'autre. Le moteur commande le déplacement du coin monté

sur un chariot mobile. L'enregistrement du déplacement se fait en plaçant un potentiomètre 10 tours sur l'axe du moteur, une pile étant placée aux bornes du potentiomètre, la mesure de la densité optique se ramène à une mesure de tension.

Le coin photométrique (M.T.O.) est constitué par le traitement métallique d'un support de silice qui assure une variation continue de la densité optique de 0 à 2 sur 6 cm.

La linéarité contrôlée au microdensitomètre est satisfaisante ($\pm 2\%$) ; la valeur de la densité varie peu en fonction de la longueur d'onde ; nous l'avons vérifiée sur un spectrophotomètre Baush et Lomb : les écarts sont assez faibles et concernent principalement la partie ultraviolette du spectre (5 % entre 2500 et 3000 Å).

c) Performances.

De nombreux essais effectués à température ambiante, sur des solutions de chlorures de terres rares ont conduit à un bon accord (à mieux que 5 %) entre les mesures effectuées sur notre montage et sur un spectrophotomètre Bausch et Lomb. Le principal intérêt du densitomètre est sa grande versatilité. L'utilisation d'un montage en pont permet de s'affranchir des fluctuations de la source lumineuse ainsi que de la répartition spectrale de sa luminance (pics d'émission dont l'intensité peut atteindre deux fois celle du fond continu).

Le densitomètre décrit est cependant sensible à la lumière parasite, car il opère "en continu" (sans modulation), et aux vibrations mécaniques des éléments du montage. Ces deux phénomènes limitent principalement la sensibilité de l'appareillage. La densité optique "équivalente au bruit" est de l'ordre de 10^{-3} ce qui est comparable aux meilleurs appareils commerciaux.

Signalons enfin que, lors de la mesure de la DRM,

27a

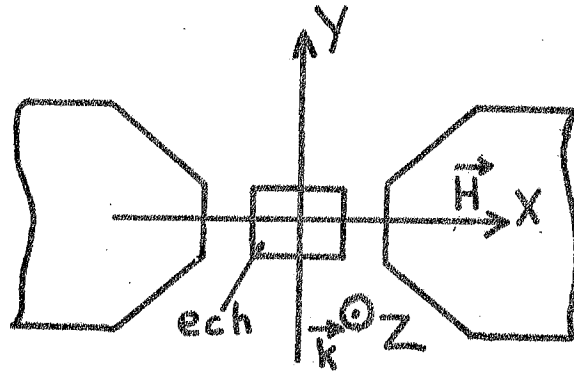


Fig 14

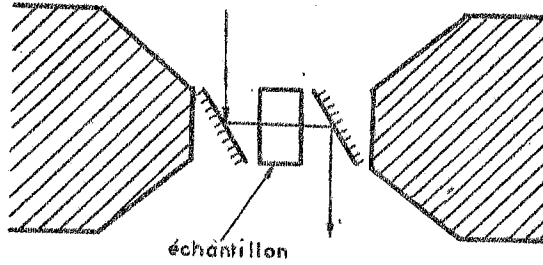
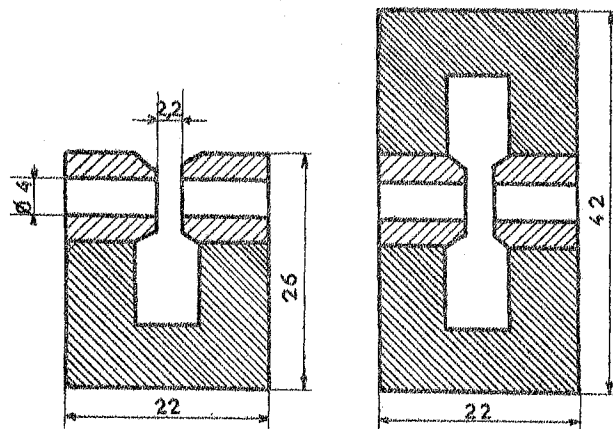


Fig 15



Montage avec 1 aimant
 Poids : 75 g
 Champ : 2 600 gauss
 Dimensions : 26 × 24 × 22

Montage avec 2 aimants
 Poids : 130 g
 Champ : 3 900 gauss
 Dimensions : 42 × 24 × 22

Fig 16

pour ne pas introduire de rotation du plan de polarisation, celui-ci était orienté parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence sur les lamelles L_1 et L_2 .

3) GENERATEURS DE CHAMP MAGNETIQUE

Les phénomènes à mesurer sont proportionnels au champ magnétique (effet Faraday) ou à son carré (DLM); de ce fait il paraît nécessaire d'utiliser des générateurs de champ aussi puissants que possible. Cependant, le véritable critère de qualité du montage est le rapport signal sur bruit (S/B); aussi allons-nous faire un choix en nous imposant de ne pas détériorer la sensibilité de l'appareillage. Le rapport S/B est proportionnel à la racine carrée du flux lumineux atteignant le photomultiplicateur. Ce flux est proportionnel à l'étendue géométrique G du polarimètre ou du dichromètre; si d est la longueur de l'appareil (distance entre la pupille d'entrée et la pupille de sortie), G varie comme $\frac{1}{d^2}$.

Le rapport S/B est donc proportionnel au champ magnétique créé mais inversement proportionnel à la longueur du montage. La mise en place du générateur de champ se pose donc en terme d'encombrement; nous distinguerons les aimants permanents et les électro-aimants d'une part, les solénoïdes supraconducteurs d'autre part.

a) Aimants permanents et électro-aimants.

Dans le cas des mesures de DLM l'emploi d'un électro-aimant de dimensions moyennes (LMM modèle 100) (Fig. 14) placé perpendiculairement à l'axe du faisceau n'augmente pas considérablement l'étendue géométrique du montage. Le champ, qui est de 20 Kgauss pour 10 mm d'entrefer ou de 12 Kgauss pour 25 mm en régime permanent, s'est avéré suffisant pour mener à bien les

28a

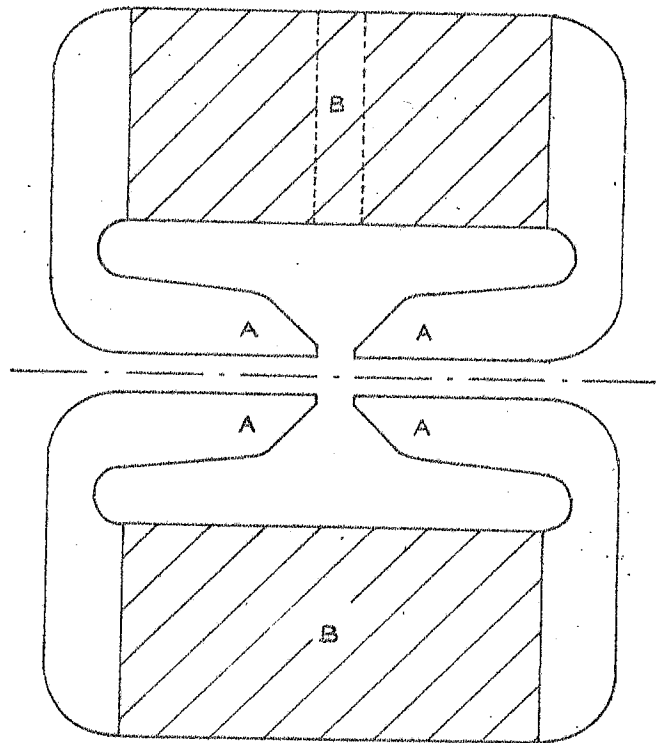


Fig 17

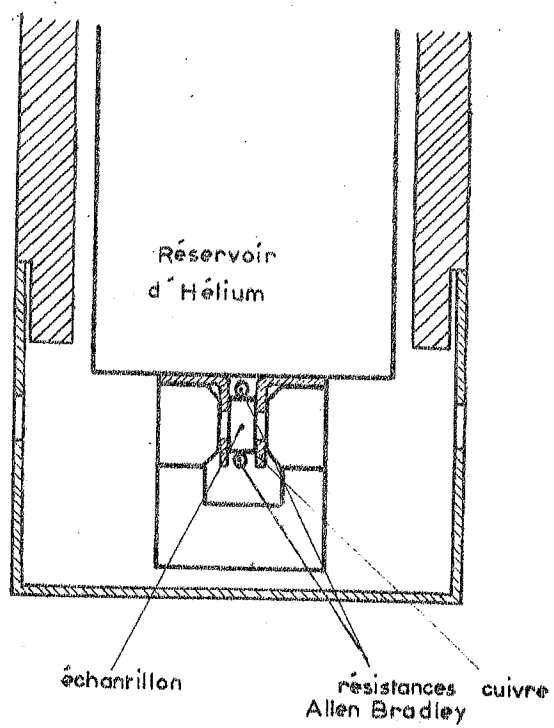


Fig 18

expériences à température ambiante sur des solutions aqueuses de chlorures de terres rares (Eu^{3+} (9a), Pr^{3+} et Er^{3+} non publié) et à basse température sur des cristaux dopés (22,23). Il semblerait que l'on puisse aisément transposer ce montage au cas du DCM et de la DRM en utilisant deux réflexions (Fig. 15). Malheureusement les phénomènes optiques et magnéto-optiques à la surface des miroirs (elliptisation, rotations...) perturbent considérablement les mesures et conduisent à des signaux parasites très grands vis-à-vis des phénomènes à étudier. L'utilisation d'un électro-aimant à pièces polaires percées diminue considérablement l'étendue géométrique. Pour obtenir un champ d'environ 10 K Gauss dans un entrefer de 20 mm (distance entre les fenêtres extérieures du cryostat, voir chapitre II § 4), il faut diviser l'étendue géométrique par 10 environ. Le champ de fuite est important au niveau du photomultiplicateur et des bobines de compensation ou de modulation. Pour ces différentes raisons, nous avons renoncé à utiliser l'électro-aimant pour les mesures d'effet Faraday.

Avec un aimant permanent à pièces polaires percées, nous avons évité certains des ennuis cités précédemment sans diminution notable de S/B. Deux types d'aimants permanents ont été employés :

- Les petits aimants GiffreyPrêtre (A.307 6 M) représentés sur la figure 16, qui permettent avec un encombrement réduit, de disposer d'un champ de 3000 à 4000 Gauss dans un entrefer de 2 mm. Le champ fourni par ces aimants varie peu avec la température (nous l'avons vérifié expérimentalement entre la température ambiante et celle de l'azote liquide) ; aussi avons-nous pu les disposer à l'intérieur de cryostats à queue (24) ou à refroidissement gazeux (25) (Fig. 18,19, chapitre II § 4).

- Pour les études sur des cristaux avec le cryostat à faible encombrement décrit plus loin (chapitre II, § 5) nous avons utilisé un aimant permanent "Eclipse" (1500 G dans 25 mm) ou à tores de ferrites (17b) (2500 G dans 20 mm).

Ces aimants ont un encombrement d'environ 12 cm le long de l'axe optique et diminuent peu l'étendue géométrique des montages. (Fig 17)

La forme des pièces polaires de ces différents aimants a été étudiée par une méthode analogique, à la cuve rhéographique, afin de connaître au mieux la répartition des équipotentielles et l'homogénéité du champ magnétique. Les résultats, vérifiés à posteriori avec une sonde à effet Hall de petite dimension se sont avérés satisfaisants (l'écart est inférieur à 10 % entre les parties centrales et latérales du faisceau lumineux dans le cas le plus défavorable).

b) Solénoïdes supraconducteurs.

Ces appareils, longtemps coûteux et d'un maniement délicat, commencent à connaître une diffusion de plus en plus grande. Ils permettent d'obtenir des champs axiaux élevés avec des encombrements réduits et ce sont des outils de choix pour les études magnéto-optiques.

Les expériences d'Effet Faraday que nous avons faites sur des raies fines (quelques cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1}) ne nous ont pas imposé l'emploi d'un tel appareillage.

4) CRYOSTATS - MESURE DE LA TEMPERATURE

Les mesures à basse température s'imposent de plus en plus au spectroscopiste du solide ; les principaux moyens utilisés pour refroidir un échantillon sont les suivants :

- Conduction thermique entre le point froid et l'échantillon qui se trouve dans le vide.
- Immersion de l'échantillon dans le liquide cryogénique.
- Apport de frigories entre le point froid et l'échantillon par l'intermédiaire d'un gaz d'échange.

A) Description des cryostats utilisés

a) La première méthode est peut-être la plus simple à mettre en oeuvre ; la plupart des cryostats optiques du commerce se présentant sous la forme d'un réservoir de fluide cryogénique terminés par une queue. Il suffit alors d'établir un bon contact thermique entre le bas du réservoir et l'échantillon. Le montage préliminaire que nous avons utilisé est représenté sur la figure 18. L'introduction d'un aimant permanent dans la queue même du cryostat permet de gagner un facteur important sur l'étendue géométrique (2.4). L'aimant est brasé avec de l'alliage de Darset (qui fond à 90°C) sur la queue du cryostat, l'échantillon est refroidi par deux lamelles de cuivre soudées sur le réservoir central.

En utilisant différents fluides cryogéniques et en faisant varier la résistance thermique entre le réservoir central et l'échantillon, nous avons obtenu les températures de 150°K, 80°K (azote), 30°K et 15°K (hélium). Les températures sont mesurées à l'aide de résistances Allen Bradley collées sur l'échantillon (voir chapitre II, § 4.8).

Ce montage, qui a pu être mis en oeuvre rapidement pour des mesures de pouvoir rotatoire magnétique, présente cependant de nombreux inconvénients :

- Impossibilité de descendre en température au-dessous de 15°K.
- Obtention de quelques valeurs discrètes de la température, qu'il est difficile d'imposer au départ.
- Perte de l'hélium restant dans le réservoir et obligation de refaire le vide lorsque les mesures sur un échantillon sont achevées.
- Mise en oeuvre assez longue de l'expérience (pompage, pré-refroidissement, mise en froid de l'échantillon).
- Mauvaise définition de la température de l'échantillon qui se trouve dans le vide. La mesure est en fait réalisée

31a

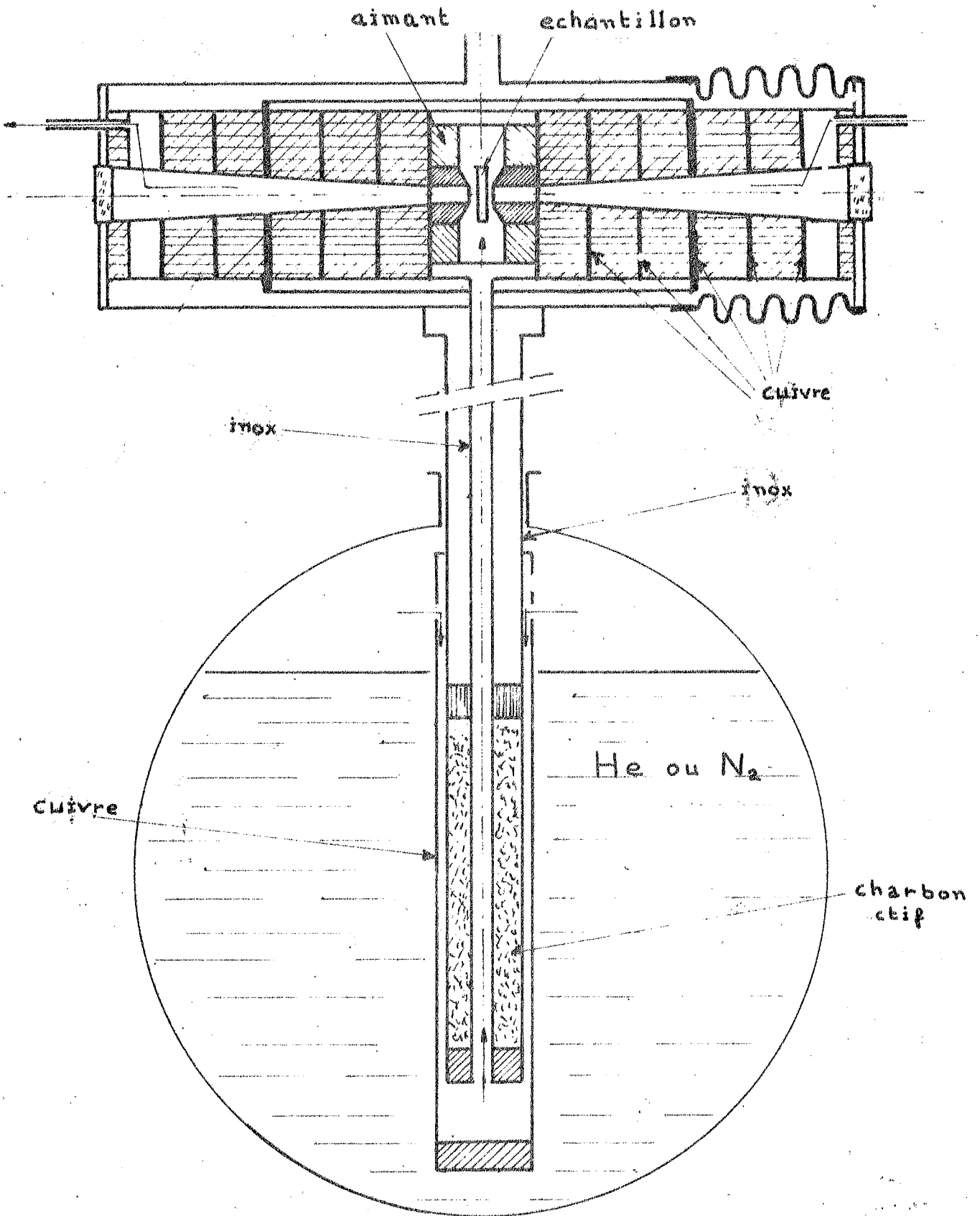


Fig 19

par l'intermédiaire d'une colle, qui casse parfois à basse température et dont la conductibilité thermique est inconnue.

b) La méthode qui consiste à immerger l'échantillon dans un liquide cryogénique permet d'éviter une grande partie des ennuis signalés précédemment. La variation de la température peut se faire, dans un domaine restreint, en pompant plus ou moins sur le liquide ; en fait, il est presque toujours nécessaire de pomper afin d'éviter la formation de bulles au niveau de l'échantillon, ceci restreint les possibilités de balayage en température. Ce procédé est cependant le seul qui permette de descendre au-dessous de $4,2^{\circ}\text{K}$ (pratiquement jusqu'à $1,2^{\circ}\text{K}$).

c) Nous avons, pour notre part, opté pour le refroidissement à l'aide d'un gaz d'échange, qui nous permet d'obtenir continuellement toutes les températures entre 300°K et $4,2^{\circ}\text{K}$ (15) (25). Deux montages ont été utilisés, le générateur de champ se trouvant à l'intérieur ou à l'extérieur des cryostats. Dans les cryostats utilisés (26) l'apport de frigories sur l'échantillon se fait par une circulation d'hélium gazeux qui assure en outre une garde thermique entre le point froid et le milieu extérieur.

1) Cryostat à aimant interne.

Dans le premier montage (fig. 19) un générateur de champ magnétique fixe (aimant à pièces polaires percées) placé à l'intérieur du cryostat, autorise des études entre 5 et 300°K et permet une adaptation convenable de l'étendue géométrique (24) des dichromètres (17) et spectropolarimètres (16) photo-électriques existant au laboratoire.

Description du cryostat.

Le cryostat est constitué par un tube d'acier inoxydable dont la paroi est isolée du milieu extérieur par

une enceinte à vide. L'échantillon qui est placé dans l'entrefer de l'aimant est refroidi par une circulation forcée d'hélium gazeux : le gaz qui se trouve à la surface du liquide se refroidit au contact du tube échangeur de laiton immergé, puis il est envoyé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un tube fin d'acier inoxydable doré extérieurement. Le gaz sort symétriquement du cryostat par les extrémités du tube, puis est évacué par une pompe à palette. Dans le montage utilisé, le flux thermique qui tend à s'établir, entre le milieu extérieur et l'échantillon, est absorbé par la circulation forcée en sens inverse du gaz froid. Pour éviter les convections, avoir une bonne définition de la température dans des plans perpendiculaires à l'axe optique et isoler efficacement l'aimant du milieu extérieur, on a placé dans le tube une série de diaphragmes de cuivre séparés les uns des autres par des disques de polystyrène expansé.

Un écran thermique en cuivre est disposé dans la partie centrale du cryostat ; il est brasé sur le tube et se trouve en contact thermique avec deux diaphragmes de cuivre dont la température est de l'ordre de celle de l'azote liquide.

Le vide préalablement établi dans l'enceinte extérieure est amélioré par le cryopompage du charbon actif situé dans la partie immergée de la canne.

Un soufflet brasé sur l'enceinte extérieure permet d'absorber les dilatations.

Utilisation du cryostat.

La canne du cryostat est introduite dans un dewar (He ou N₂) placé sous le banc d'optique qui a été percé à cet effet.

La variation de température est obtenue au moyen d'un robinet à aiguille qui règle la circulation d'hélium. Il faut environ 30 mn et 1 litre d'hélium pour atteindre la température minimale. Le rendement de l'opération peut être

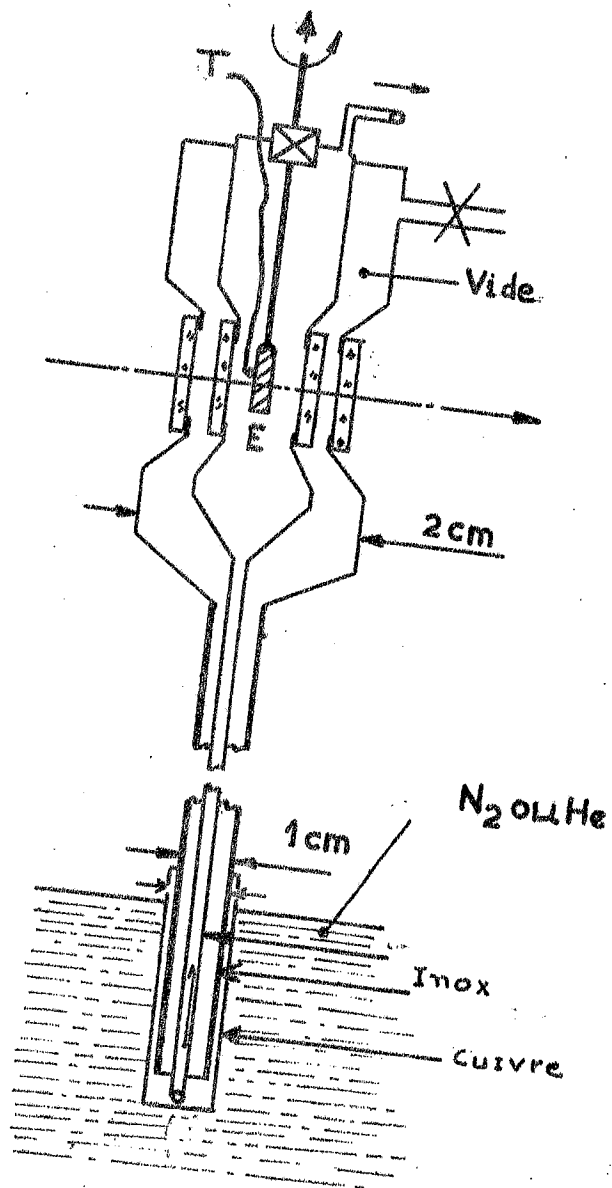


Fig. 22

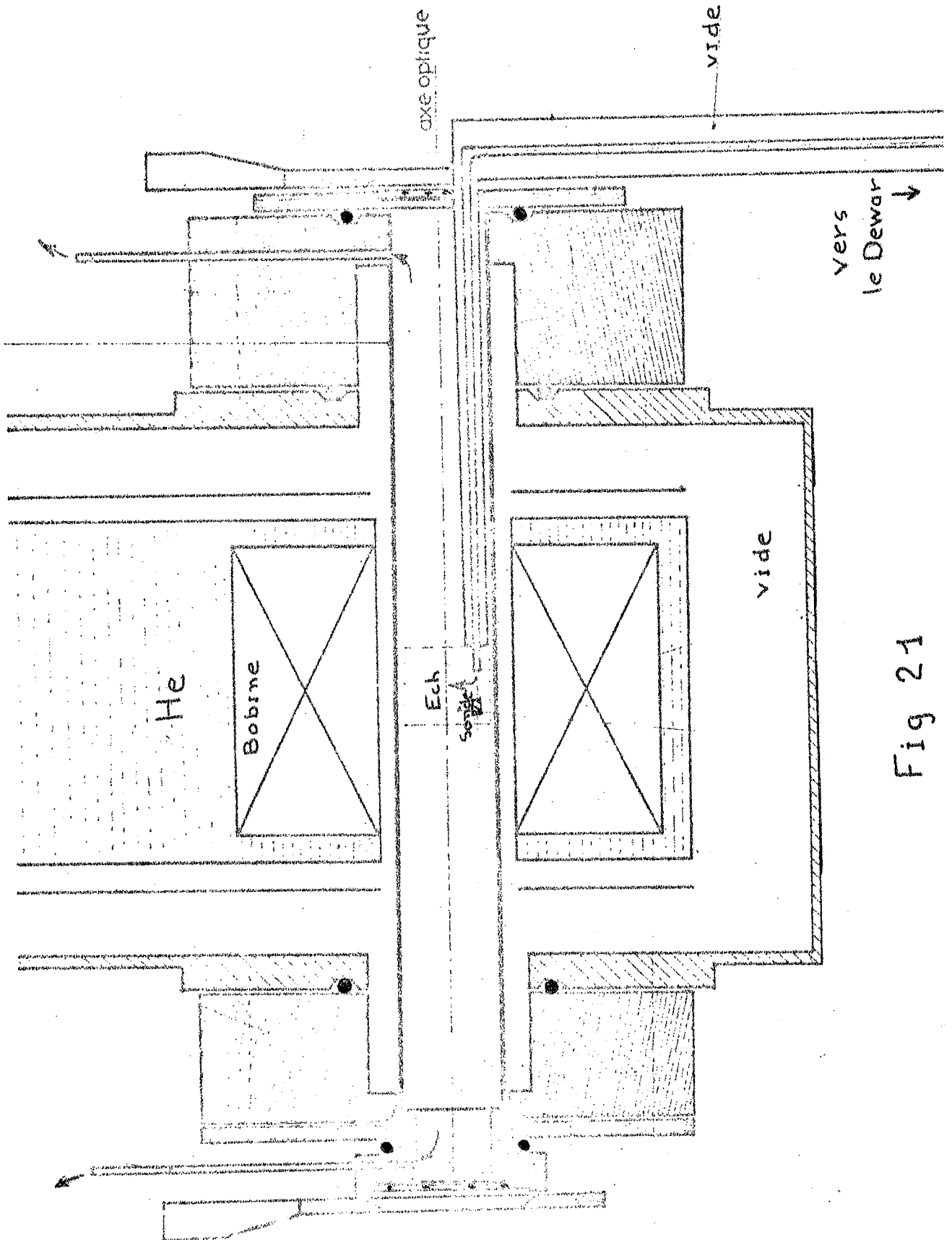


Fig 21

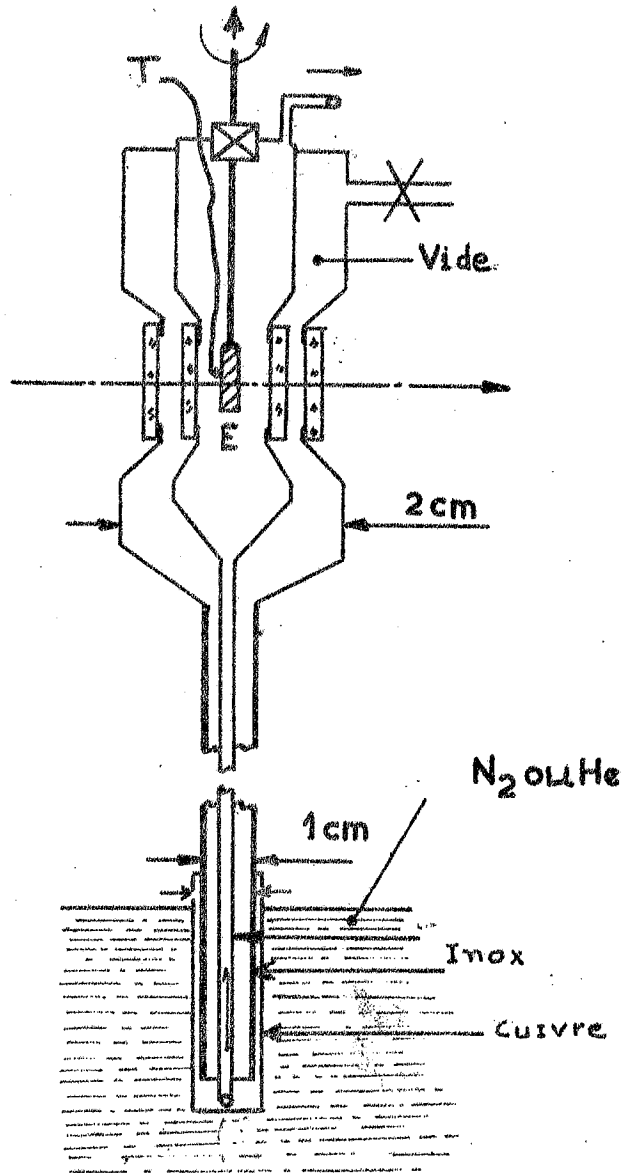


Fig. 22

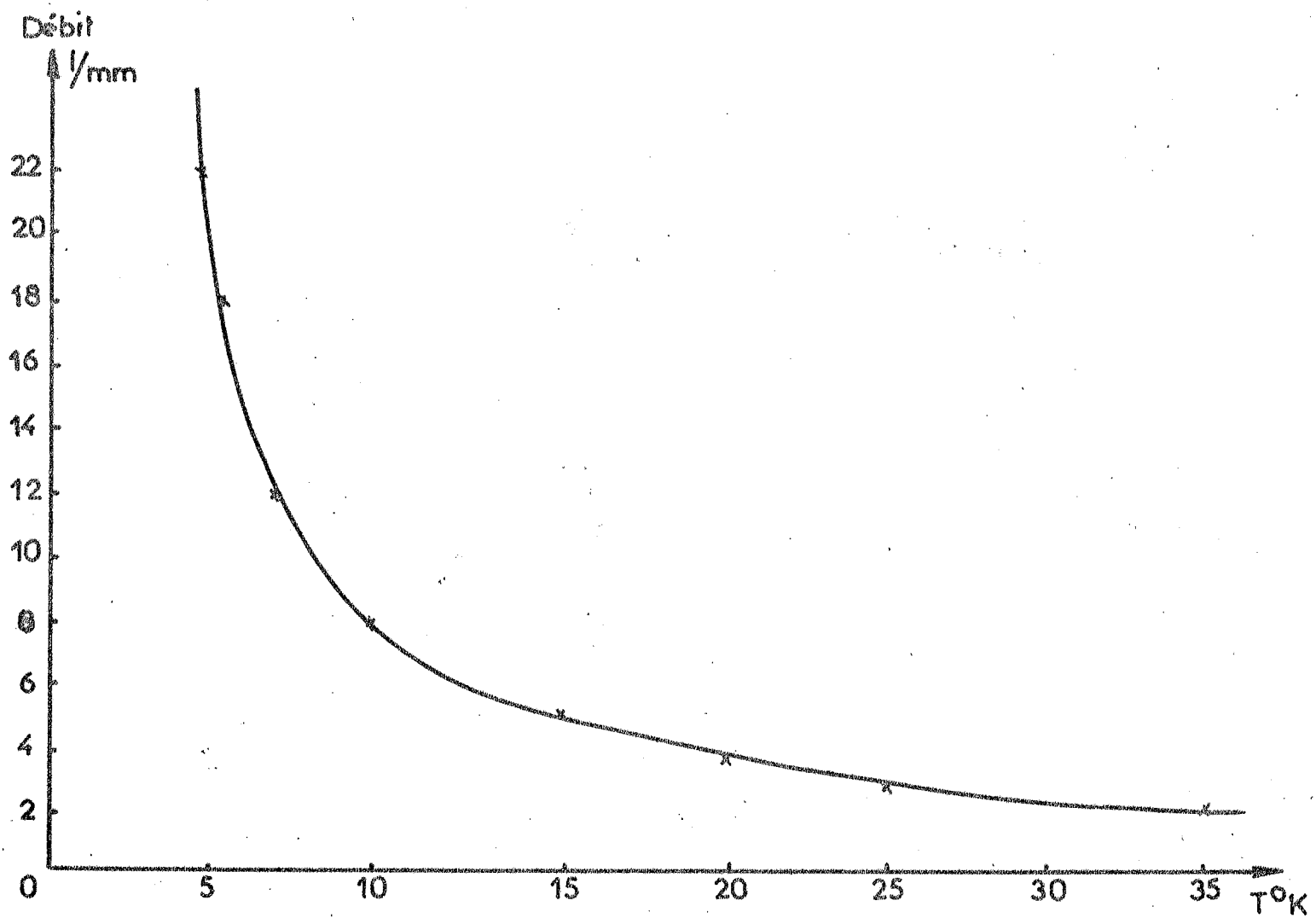


FIG. 20 Variation de la température de l'échantillon avec le débit du gaz pris dans les conditions normales

amélioré soit en faisant un premier refroidissement à l'azote liquide, soit en opérant par paliers de températures décroissantes.

La variation de la température en fonction de la consommation est donnée par la figure 20

La stabilité de la température est meilleure que 1/10 de degré sur 30 mn et peut être réajustée en cours de manipulation, la sensibilité du réglage étant de l'ordre du dixième de degré.

L'homogénéité mesurée à l'aide de plusieurs résistances Allen Bradley placées à l'intérieur de l'enceinte centrale, est satisfaisante au niveau de l'échantillon ; à 15 mm de l'échantillon, l'écart est de 0,7°K et se réduit en cours de manipulation.

On évite le givrage en envoyant sur les fenêtres un courant d'air comprimé.

Notons enfin qu'une variante de ce montage a été utilisée pour faire des mesures à température variable dans un solénoïde supraconducteur (Fig. 21). Le gaz réfrigérant est dirigé vers le centre du cryostat par une canne de transfert ; il est libéré au niveau de l'échantillon qui se trouve au centre de la bobine supraconductrice, l'évacuation se faisant encore de façon symétrique. (27)

2) Cryostat à aimant externe.

Un second cryostat fonctionnant selon le même principe mais de très faible encombrement est représenté sur la figure 22 ; la distance entre les fenêtres extérieures est de deux centimètres ; aussi peut-on le placer aisément dans l'entrefer d'un aimant permanent. L'épaisseur maximum des échantillons est de 5 mm. Les fenêtres intérieures qui se trouvent au point froid sont collées à l'araldite (AT1) sur des cônes en clinquant de cuivre ($\sim 1/10$ mm) afin d'absorber les différences de coefficient de dilatation (β). Ces cônes sont brasés avec de l'alliage de Wood sur une pièce en cuivre qui assure une bonne

homogénéité de la température au niveau de l'échantillon (nous n'avons décelé aucun gradient de température dans cette zone). L'échantillon est placé dans un cadre de cuivre vissé sur une tige de nylon ; on peut aisément l'orienter par rapport à la direction du faisceau lumineux.

Ce montage ne comporte pas de blindage anti-rayonnement dans le but de gagner de la place le long de l'axe optique, nous avons cependant recouvert les différents tubes de papier d'aluminium afin de diminuer le pouvoir émissif des parois dans l'infra-rouge.

L'utilisation d'un tel cryostat s'est avérée très satisfaisante, pour les mesures de DCM. Soulignons cependant que les biréfringences résiduelles des 4 fenêtres collées, dont deux sont à basse température, rendent difficiles les mesures sur le spectropolarimètre (voir II, 1, A).

Par rapport au cryostat à aimant intérieur décrit ci-dessus, nous avons gagné un facteur important (2 à 4) sur la consommation et sur le temps nécessaire au refroidissement. Il faut environ 10 minutes pour atteindre 5°K, la consommation étant d'environ 1 litre d'hélium liquide à l'heure à cette température et de 0,2 l à 15°K.

Ce dernier type de cryostat, grâce à sa mise en oeuvre rapide, à la possibilité de changer d'échantillon en cours d'expérience, et grâce à son prix de revient assez bas, est un outil de travail qui s'est rapidement imposé au laboratoire.

3) Cryostat pour mesures de DLM.

Nous avons, dans ce cas, conçu un cryostat à circulation forcée d'hélium gazeux dont la géométrie particulière s'adapte à celle du banc d'optique. Ses dimensions transversales ont été ramenées à 23 mm afin de ne pas réduire l'intensité du champ magnétique fourni par l'électro-aimant. Le porte échantillon permet de faire tourner le cristal autour de la

direction de propagation du faisceau lumineux de façon à l'orienter convenablement par rapport au champ magnétique.

B) Mesure de la température.

Les phénomènes étudiés sont directement reliés à la température (formules 14, 15) ; aussi ce paramètre doit-il être connu avec une précision qui n'altère pas celle des autres données expérimentales. Nous avons principalement utilisé trois méthodes de mesure :

- Thermocouple cuivre constantan
- Diode semiconductrice
- Résistance au carbone

Le thermocouple a le mérite d'être simple à réaliser, assez fiable et reproductible. En utilisant une référence bien définie en température (mélange eau-glace) la précision est de l'ordre de 1 % entre 300°K et 77°K (ébullition de l'azote). La mesure se fait grâce à un millivoltmètre d'impédance d'entrée convenable branché aux bornes extrêmes du thermocouple. L'étalonnage doit en principe être réalisé point par point car la force électromotrice n'est pas une fonction linéaire des écarts de température. On a cependant pu noter sur quelques points discrets que les valeurs obtenues étaient à 0,5 degré près celles données par les tables (28).

La diode que nous avons utilisée est du type OA 202 (jonction au germanium). Elle a une caractéristique, tension en fonction de la température, linéaire entre 50 et 300°K, lorsqu'elle est alimentée dans le sens direct.

La mesure se fait en utilisant un générateur de courant stabilisé et un pont de résistance.

Enfin, dans le cas des températures plus basses, on utilise une résistance au carbone Allen Bradley (1/8 W

$R_{300K} = 36 \Omega$ diamètre 1,5 mm, longueur 5 mm) dont la variation de la résistance en fonction de la température peut être représentée par la formule empirique:

$$\frac{A}{T} = B + \text{Log } R + \frac{C}{\text{Log } R} \quad (T < 30^\circ K)$$

Il suffit de mesurer la valeur de R en trois points convenablement choisis pour déterminer les paramètres A, B et C et tracer la courbe d'étalonnage.

La mesure est faite avec un pont de Wheatstone, la puissance dissipée dans la résistance est faible ($\sim 1 \mu W$) et la précision sur la mesure de T est de l'ordre de 1 %.

Dans les cryostats à refroidissement gazeux, ces différents thermomètres se trouvent au voisinage immédiat de l'échantillon. De ce fait, la température mesurée est celle du gaz d'échange dans lequel baigne l'échantillon.

5) PROBLEMES LIES A L'INFLUENCE DE LA BANDE SPECTRALE DU MONOCHROMATEUR

Afin de conserver un rapport S/B convenable, les différents appareils que nous utilisons ont une bande passante spectrale supérieure ou égale à 1 Å. Aussi, lorsque la largeur des raies étudiées est de cet ordre de grandeur, est-il indispensable de tenir compte des distorsions qui peuvent affecter les enregistrements.

Dans le cas général, l'utilisation d'une méthode de zéro conduit à des courbes déformées qui ne sont pas simplement représentées par la convolution de la fonction d'appareil du monochromateur et de la fonction forme étudiée. Nous devons considérer de plus près de quelle façon on effectue la mesure :

A) Mesure de la densité optique.

Reportons-nous au montage de la figure 13 et écrivons l'égalité des flux reçus par les deux photomultiplicateurs :

$$10^{-D(\nu)} \otimes f(\nu) = 10^{-\Delta} \otimes f(\nu) = 10^{-\Delta} \quad (1)$$

Si Δ désigne la densité introduite par le coin photométrique, le coin étant considéré comme gris Δ est indépendant de ν . $f(\nu)$ est la fonction d'appareil normalisée de façon que $\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 1$. L'équation 7 peut se mettre sous la forme :

$$(10^{-D(\nu)} - 10^{-\Delta}) \otimes f(\nu) = 0$$

soit :

$$10^{-\Delta} [(10^{-D(\nu)+\Delta} - 1) \otimes f(\nu)] = 0$$

Si la différence $D(\nu) - \Delta$ est faible, ceci entraîne :

$$(-D(\nu) + \Delta) \otimes f(\nu) = 0$$

soit :

$$\Delta = D(\nu) \otimes f(\nu) \quad (1^*)$$

B) Mesure des effets magnéto-optiques.

Considérons le cas du DCM par exemple; écrivons encore que le signal reçu par le photomultiplicateur est le même pour des polarisations σ_+ et σ_- (cf. Chap II, 1, B

$\mathcal{E}(\nu)$ étant le signal de mesure introduit par l'atténuateur ($\mathcal{E}(\nu)$ est toujours faible).

$$\left[\left(1 + \frac{\mathcal{E}(\nu)}{2} \right) 10^{-D_+(\nu)} \right] \otimes f(\nu) = \left[\left(1 - \frac{\mathcal{E}(\nu)}{2} \right) 10^{-D_-(\nu)} \right] \otimes f(\nu)$$

soit :

$$\left[\frac{\mathcal{E}(\nu)}{2} \left(10^{-D_+(\nu)} + 10^{-D_-(\nu)} \right) \right] \otimes f(\nu) = \left[10^{-D_-(\nu)} - 10^{-D_+(\nu)} \right] \otimes f(\nu)$$

$\Delta D(\nu) = D_+(\nu) - D_-(\nu)$ qui est la grandeur que l'on cherche est également faible, donc :

$$\mathcal{E}(\nu) = \frac{2,3 \left[10^{-D(\nu)} \Delta D(\nu) \right] \otimes f(\nu)}{10^{-D(\nu)} \otimes f(\nu)} \quad (2)$$

On obtiendrait une formule du même type dans les cas du DLM ou de la DRM ($\alpha(\nu)$ remplacerait $\Delta D(\nu)$).

Remarquons que la connaissance de la fonction d'appareil peut nous permettre d'évaluer les erreurs introduites dans la mesure de la densité optique ou des effets magnéto-optiques. Nous avons, à cet effet, enregistré la fonction d'appareil du monochromateur avec une lampe spectrale basse pression ; la réponse percutationnelle peut être représentée par un triangle avec une bonne précision, même lorsque l'on travaille à la limite de résolution ($\sim 0,3 \text{ \AA}$).

C) Correction des courbes expérimentales.

1) But.

Nous nous proposons de déterminer quantitativement les erreurs qui affectent l'amplitude et la largeur des courbes expérimentales. A cet effet, les formules (1), (1*) ou (2) ne sont pas directement utilisables car l'opération de convolution n'est généralement pas aisée. Aussi avons-nous réalisé un programme de calcul qui nous permet de connaître l'évolution des courbes enregistrées en fonction du rapport des largeurs de la courbe d'absorption et de la fonction d'appareil.

Les calculs ont été conduits parallèlement dans les dix cas suivants :

- Densité optique - Profil Gaussien.
- " " " Lorentzien.
- DCM - Terme diamagnétique - Profil gaussien.
- " " paramagnétique " "
- " " diamagnétique " lorentzien.
- " " paramagnétique " "
- DRM " " " "
- " " diamagnétique " "
- DLM " dérivée seconde " "
- " " " " " gaussien

2) Réalisation du programme.

En utilisant les formules (1) et (2) nous avons écrit un programme dont l'organigramme est représenté ci-dessous :

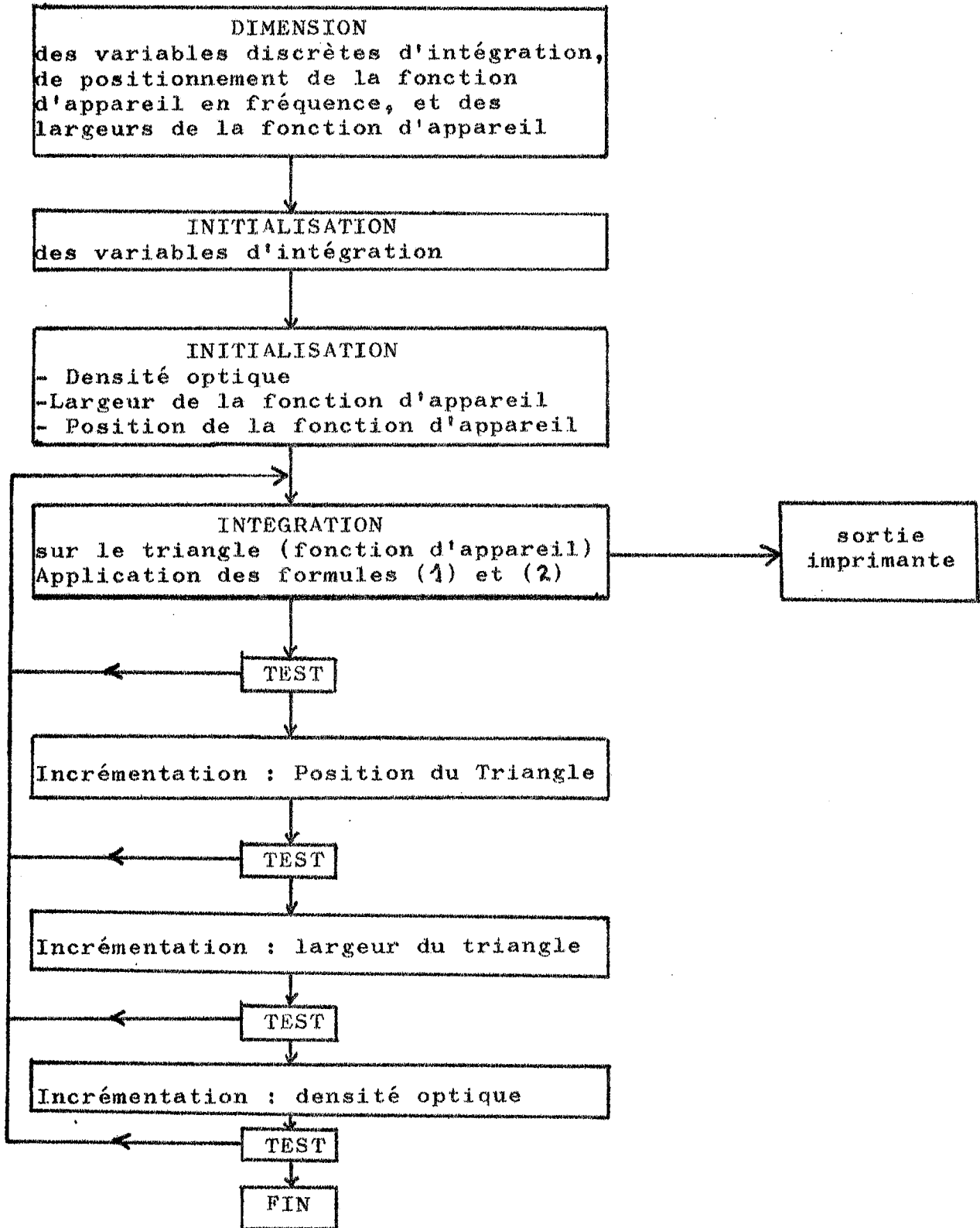
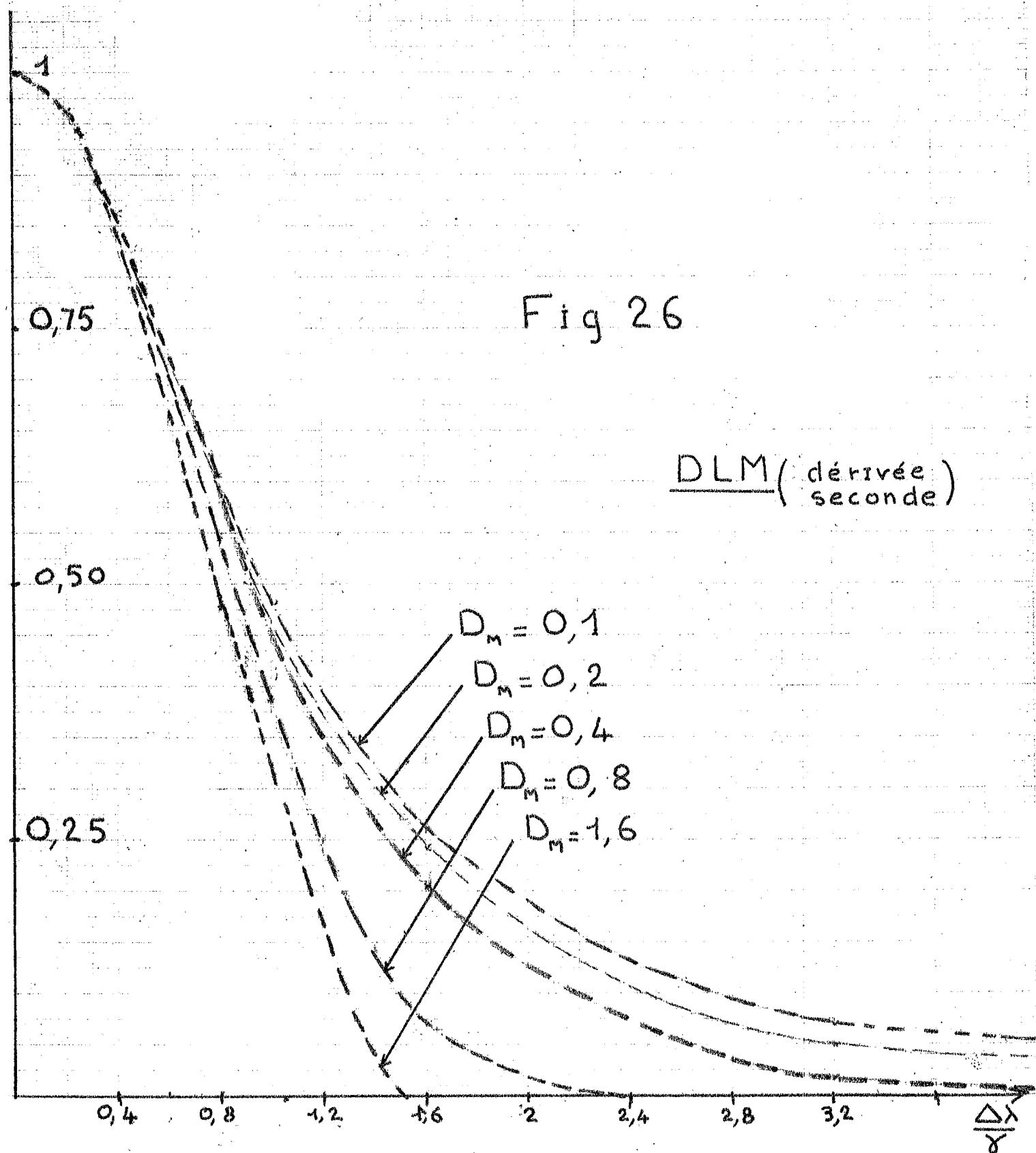


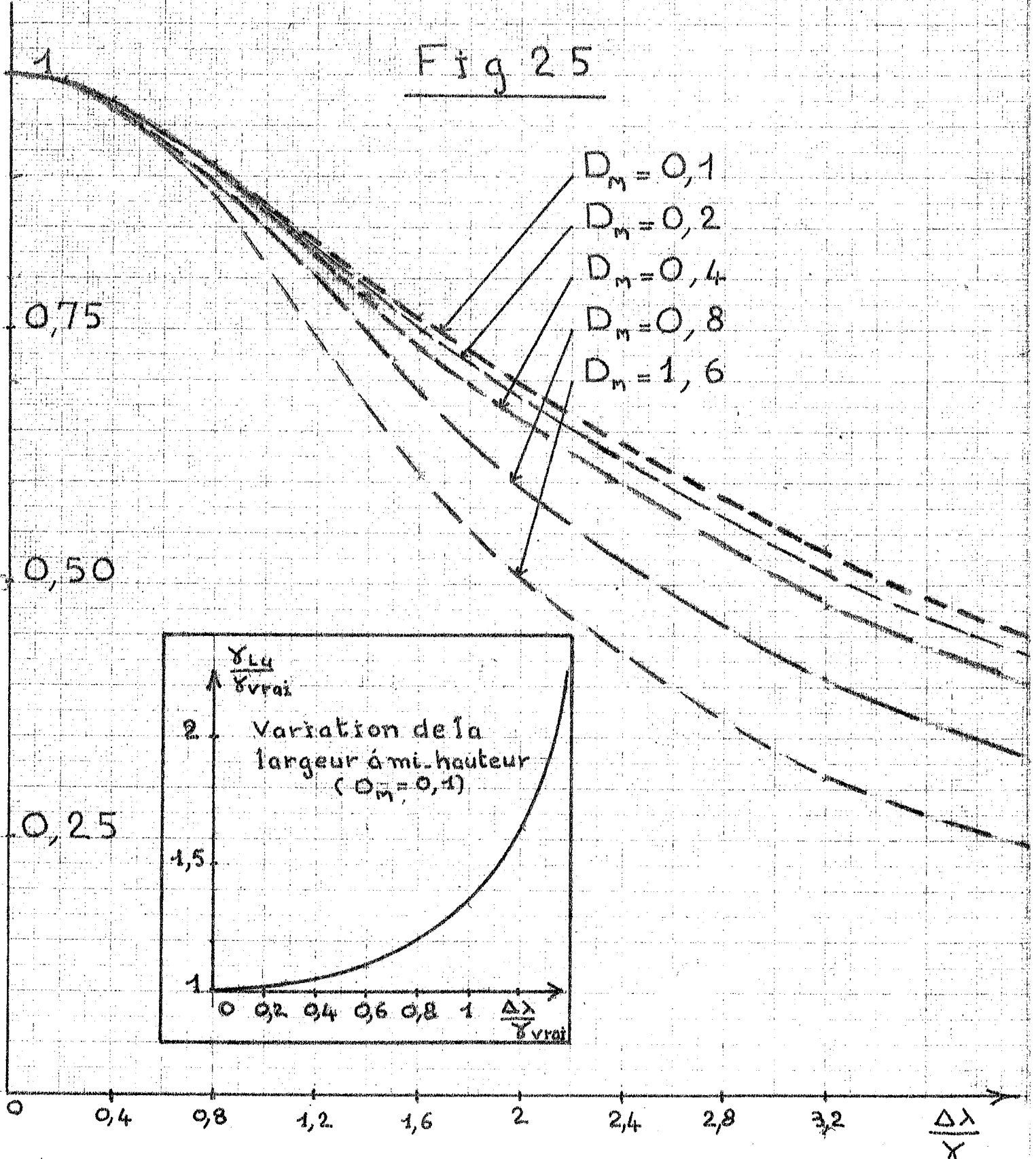
Fig 26

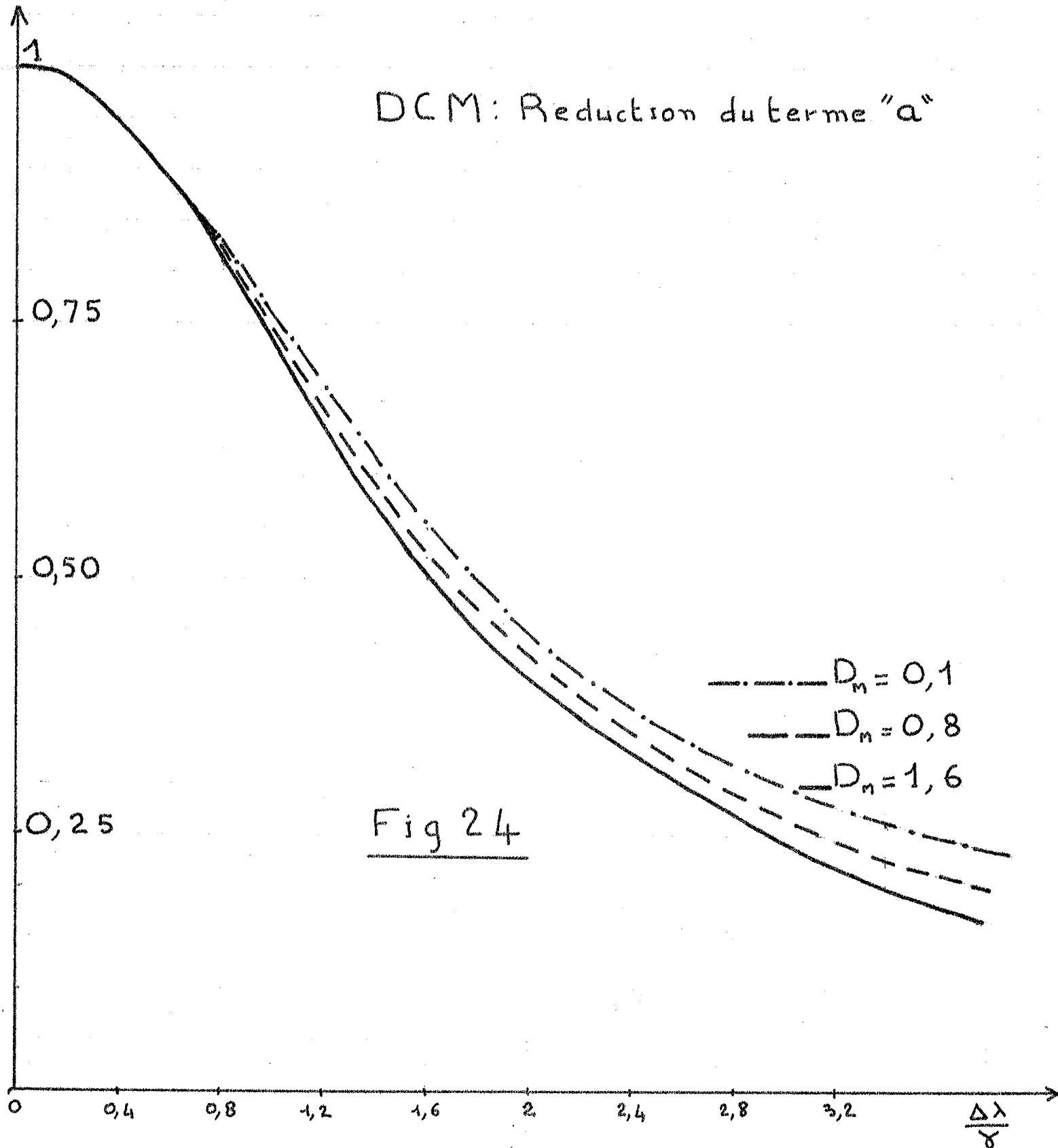
DLM (dérivée seconde)



DCM: Réduction du terme " $b + \frac{c}{KT}$ "

Fig 25





41a

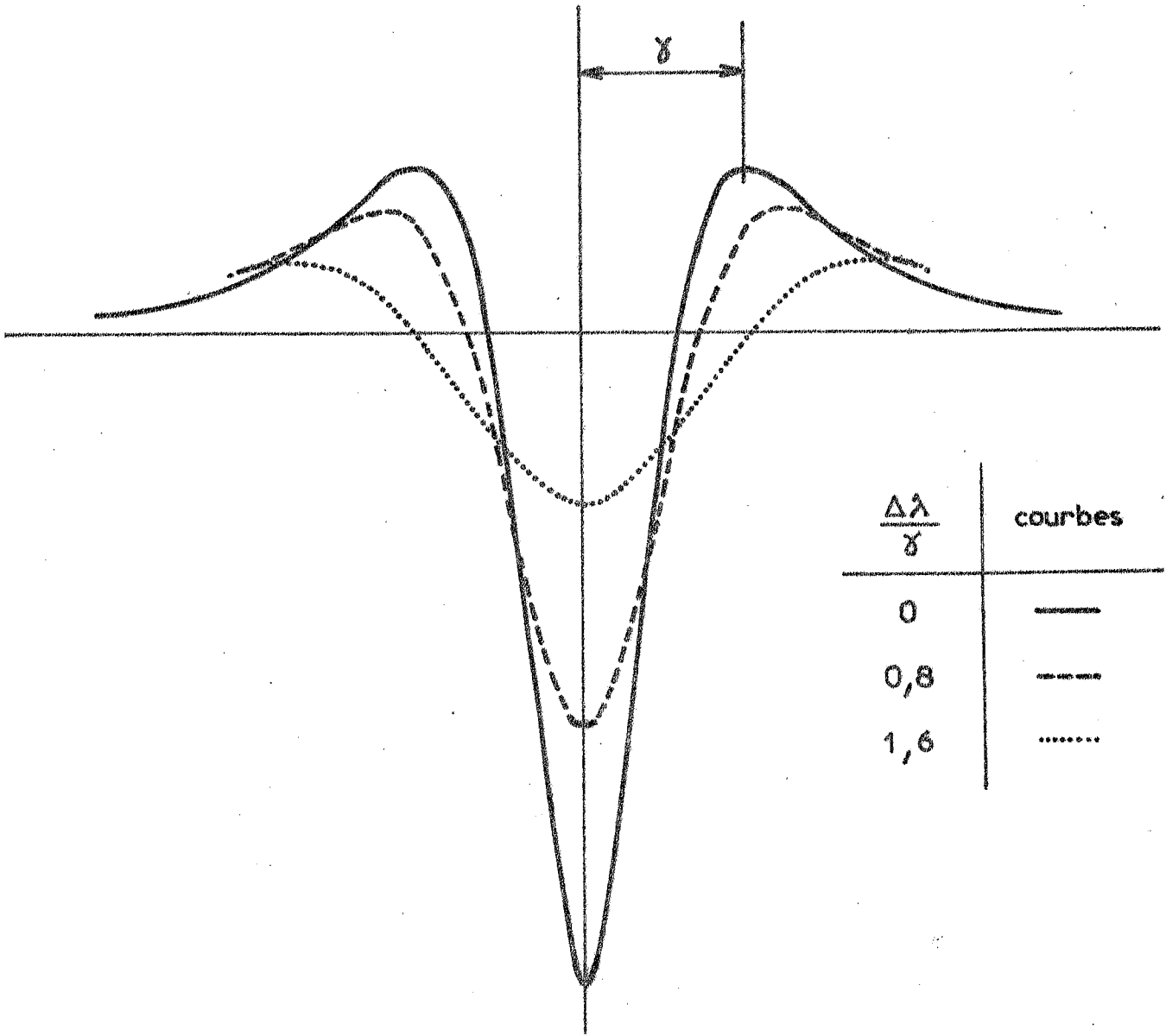


Fig 23

3) Résultats.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur les courbes (24), (25) et (26) la réduction du signal enregistré (valeur enregistrée/valeur vraie) au maximum des courbes de DCM (terme a et $b + \frac{c}{KT}$ de la formule I 15) et de DLM (terme dérivée seconde) dans le cas de profils Lorentziens. La variation de la largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption en fonction des mêmes paramètres (Rapport de la largeur de la fonction d'appareil et de la $\frac{1}{2}$ largeur de raie) a été portée sur la figure (24 bis).

Nous remarquons que tous ces termes varient de façon significative et que l'on peut commettre des erreurs grossières en les négligeant. (Ex fig. 23)

Remarque :

Le procédé de convolution décrit ci-dessus suppose que la fente d'entrée est illuminée uniformément, or il est difficile de tester l'homogénéité de l'éclairement dans le plan de cette fente. Nous avons donc simplement vérifié la validité de nos corrections en faisant varier la bande passante spectrale lors de l'étude des solutions de chlorures de terres rares. L'accord entre les prévisions du programme et les résultats expérimentaux s'est avéré satisfaisant.

-:-:-:-:-

Au cours de ce chapitre, nous avons examiné les différents éléments de l'appareillage dans leur principe et dans leur réalisation. Le but poursuivi a été l'amélioration du rapport signal-sur-bruit. Nous avons cependant dû tenir compte des critères de maniabilité, de versatilité,

de fiabilité et de prix. L'utilisation de dispositifs photo-
électriques à grande profondeur de modulation et la générali-
sation du mode de refroidissement par circulation forcée du
fluide cryogénique, qui autorise l'exploration continue du
domaine ^{15°K} 300°K, se sont avérées très précieuses pour les
mesures fines que nous avons faites sur les cristaux dopés.

Nous avons enfin montré comment on pouvait corriger
la déformation des courbes expérimentales introduite par
l'utilisation d'une fonction d'appareil trop large.

Groups C_4 and S_4

C_4 . This is a cyclic group consisting of the identity; a rotation through 90° , C_4 ; through -90° , C_4^{-1} ; and through 180° , C_2 all about a given axis (taken as z).

S_4 . This is a cyclic group, isomorphic to C_4 , consisting of the identity; the rotation reflection $S_4 = IC_4^{-1}$; a twofold rotation, C_2 ; and the operator $S_4^{-1} = IC_4$. All rotations are taken about the z axis.

Table 25. Character Table and Basis Functions for the Groups C_4 and S_4

C_4	E	\bar{E}	C_4	\bar{C}_4	C_2	\bar{C}_2	C_4^{-1}	\bar{C}_4^{-1}	Time	Bases	Bases
S_4	E	\bar{E}	S_4^{-1}	\bar{S}_4^{-1}	C_2	\bar{C}_2	S_4	\bar{S}_4	Inv.	for C_4	for S_4
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	a	z or S_z	S_z
Γ_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	a	xy	z or xy
Γ_3	1	1	i	i	-1	-1	-i	-i	b	$-i(x + iy)$ or $-(S_x + iS_y)$	$-(S_x + iS_y)$ or $i(x - iy)$
Γ_4	1	1	-i	-i	-1	-1	i	i	b	$i(x - iy)$ or $(S_x - iS_y)$	$(S_x - iS_y)$ or $-i(x + iy)$
Γ_5	1	-1	ω	$-\omega$	i	-i	$-\omega^3$	ω	b	$\phi(1/2, 1/2)$	$\phi(1/2, 1/2)$
Γ_6	1	-1	$-\omega^3$	ω^3	-i	i	ω	$-\omega^3$	b	$\phi(1/2, -1/2)$	$\phi(1/2, -1/2)$
Γ_7	1	-1	$-\omega$	ω	i	-i	ω^3	$-\omega$	b	$\phi(3/2, -3/2)$	$\phi(3/2, -3/2)$
Γ_8	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	-i	i	$-\omega$	ω^3	b	$\phi(3/2, 3/2)$	$\phi(3/2, 3/2)$

$\omega = \exp(\pi i/4)$

Table 26. Multiplication Table for the Groups C_4 and S_4

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_1
	Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_7	Γ_8	Γ_5	Γ_6	Γ_2
		Γ_2	Γ_1	Γ_8	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_3
			Γ_2	Γ_6	Γ_7	Γ_8	Γ_5	Γ_4
				Γ_3	Γ_1	Γ_4	Γ_2	Γ_5
					Γ_4	Γ_2	Γ_3	Γ_6
						Γ_3	Γ_1	Γ_7
							Γ_4	Γ_8

Tableau I (d'après la ref 43)

II MESURES MAGNETO-OPTIQUES DANS LE CAS D'IONS DOPANTS DES

MATRICES CRISTALLINES ANISOTROPES

APPLICATION A L'ETUDE DE CaWO_4 DOPE AU Nd^{3+}

I - MESURES DE DCM ou de DRM.

Nous abordons ici l'étude spectroscopique des ions dopant des matrices cristallines uniaxiales. Nous supposons que la symétrie du champ cristallin qui entoure l'ion dopant est également "uniaxiale" c'est-à-dire possède un axe d'ordre 3, 4 ou 6.

Dans les expériences que nous allons décrire, les mesures sont faites en lumière polarisée ; aussi le vecteur d'onde est-il orienté le long de l'axe optique du cristal afin de ne pas modifier l'état de la polarisation au cours de la propagation.

L'application d'un champ magnétique (groupe de symétrie $C_{\infty h}$) le long de l'axe du "centre"* confère à l'ion dopant la symétrie ponctuelle d'un groupe abélien "axial" (C_3 , C_4 , C_6 , S_4 ...). On sait en effet que l'application d'un champ magnétique lève toutes les dégénérescences; en d'autres termes, les représentations irréductibles qui correspondent aux sous-niveaux de l'ion sont de dimension 1. A titre d'exemple, le tableau I représente les tables de caractères avec les fonctions de base et la table de multiplication des classes pour les groupes isomorphes C_4 et S_4 . Dans le cas de

* Le centre est constitué par l'ion dont on se propose d'étudier le spectre et par son entourage.

ces groupes (axe d'ordre supérieur ou égal à 3), les fonctions $x + iy$ et $x - iy$ (Z est la direction de l'axe) sont les bases de deux représentations irréductibles distinctes. Les composantes de l'opérateur moment dipolaire électrique m

$$m_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}} (m_x + i m_y)$$

et

$$m_- = +\frac{1}{\sqrt{2}} (m_x - i m_y)$$

ont les mêmes propriétés de transformation (m est un vecteur polaire). D'après le théorème de Wigner Eckart, les transitions sont donc polarisées σ_+ ou σ_- . On pourra alors construire un diagramme Zeeman analogue à celui de la page 11a et appliquer directement les formules 7 et 8* (Chap. I).

Les tungstates et molybdates alcalino-terreux constituent précisément des matrices cristallines uniaxiales. La présente étude concerne l'effet Faraday de l'ion Nd^{3+} dans un cristal de tungstate de calcium CaWO_4 .

Remarque.

L'application des formules 7 et 8 suppose un déplacement "rigide" des raies sous l'action du champ magnétique. On peut se demander si cette hypothèse est justifiée dans le cas d'ions de terres rares dopant des matrices cristallines.

Pour répondre à cette question, il nous faudrait

* Signalons cependant comme exception à cette règle, le cas des transitions faisant intervenir le niveau Γ_6 du groupe double C_3 . $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ qui sont "mélangés" par le champ cristallin, sont des bases de Γ_6 ; on aura donc à partir de ce niveau des polarisations elliptiques. Voir chapitre IV.

connaître a priori les causes d'élargissement des raies et évaluer l'hamiltonien d'interaction qui crée cet élargissement. Cette évaluation est difficile dans le cas des électrons 4f à cause des électrons des couches supérieures.

Soulignons cependant que les résultats expérimentaux semblent confirmer a posteriori l'hypothèse du déplacement "rigide". En effet, nous avons pu identifier les courbes de DCM, aux erreurs expérimentales près, à des combinaisons linéaires des courbes d'absorption et de leur dérivée première.

Notons enfin que le calcul de la variation du moment d'ordre 1 à partir des mesures de DCM a conduit à des valeurs identiques quant aux facteurs de décomposition spectroscopique.

II - ETUDE DE L'ION Nd³⁺.

La configuration fondamentale de l'ion Nd³⁺ est :

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^{10} \quad 4s^2 \quad 4p^6 \quad 4d^{10}$$

$$4f^3 \quad 5s^2 \quad 5p^6.$$

Le spectre optique qui s'étend de l'infrarouge (1500 cm⁻¹) au proche ultraviolet, est dû aux trois électrons de la couche incomplète 4f.

Dans ce cas, l'hamiltonien de l'ion libre peut se mettre sous la forme :

$$H_0 = H_{\text{conf}} + H_{\text{e.s.}} + H_{\text{so}}$$

où :

H_{conf} représente l'énergie de configuration (de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹). Ce terme n'intéresse pas le spectre de Nd³⁺ puisque celui-ci est issu de la seule configuration 4f³. Les fonctions propres sont les produits des fonctions d'onde monoélectroniques convenablement antisymétrisées, c'est-à-dire les déterminants de Slater.

$H_{\text{e.s.}} = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ est l'énergie de répulsion électrostatique ;

la sommation a lieu sur les trois électrons f. $H_{\text{e.s.}}$ est de l'ordre de 10⁴ cm⁻¹ pour les terres rares. Les fonctions de base sont les

$$|4f^3 \ S \ L \ M_S \ M_L \rangle$$

qui diagonalisent $H_{\text{e.s.}}$ et sont dégénérées (2S+1)(2L+1) fois

$H_{\text{SO}} = \sum_i \zeta(r_i) l_i s_i$ est l'hamiltonien de couplage spin-

orbite. Il est faible ($H_{\text{SO}} \simeq 10^3$ cm⁻¹) et on le traite comme une perturbation appliquée après le couplage électrostatique. Les bonnes fonctions de H_{SO} sont les kets :

$$|4f^3 \text{ S L J } M_J \rangle$$

Notons cependant que lorsque H_{SO} n'est pas très inférieur à $H_{e.s.}$, l'application du couplage spin-orbite au 2ème ordre mélange des fonctions de même J et de L et S différents. Les "bonnes" fonctions de H_0 sont alors :

$$|4f^3 \Psi(SLJM_J) \rangle = \sum_{L'S'} \alpha(L'S'JM_J) |4f^3 S'L'JM_J \rangle$$

en couplage intermédiaire.

Les calculs mis en oeuvre pour déterminer le spectre de l'ion libre ont été considérablement allégés depuis l'introduction des techniques de calcul de RACAH (29). Celles-ci permettent de calculer les éléments de matrice d'opérateurs tensoriels irréductibles, ou de produit d'opérateurs, dans une base lorsqu'on sait les calculer dans une autre base (30).

La diagonalisation de $H_{e.s.} + H_{SO}$ impose le calcul des intégrales de Slater :

$$F^{(K)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_i^K}{r_j^{K+1}} [R_{4f}(r_i) R_{4f}(r_j)]^2 dr_i dr_j$$

et du paramètre de couplage spin-orbite $\zeta(r_i)$

Or, les fonctions d'onde radiales des électrons 4f ne sont pas calculables de façon rigoureuse. Elles ne peuvent être déterminées que par des méthodes de champ auto-cohérent (self-consistent field) qui n'ont de sens que lorsqu'elles sont testées sur un modèle expérimental bien défini. Aussi, préfère-t-on traiter $F^{(K)}$ et $\zeta(r_i)$ comme des paramètres ajustables. C'est dans cette voie que se sont orientés les théoriciens qui étudient le spectre de l'ion libre.

Le premier calcul complet a été mené par WYBOURNE (31) qui a utilisé les données expérimentales de DIEKE sur LaCl_3 dopé au Nd^{3+} . Bien que ces résultats aient été utilisés

par de nombreux expérimentateurs (32) nous signalerons quelques autres travaux :

- KONINGSTEIN (33) a déterminé de nouveau les fonctions d'onde de l'ion libre afin d'avoir une meilleure interprétation du spectre de grenats dopés au néodyme.
- RAJNAK (34) a inclu dans l'hamiltonien les termes de répulsion électrostatique entre configurations et a ainsi ramené l'écart quadratique moyen à $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.
- SENGUPTA et ARTMAN (35) ont appliqué leurs résultats au calcul des niveaux de l'ion Nd^{3+} dans divers cristaux du type scheelite.
- KARAYIANIS (36), s'appuyant sur de nombreuses données expérimentales, a introduit un formalisme nouveau permettant le calcul aisé des perturbations de H_{SO} à l'ordre 1, 2 et 3.

Les données expérimentales dont disposent ces auteurs proviennent en fait d'études de l'ion Nd^{3+} dans des matrices cristallines. Il y a donc là une complication puisqu'il faut tenir également compte de l'Hamiltonien de champ cristallin. Soulignons cependant que, à l'inverse, la comparaison des résultats expérimentaux, sur un cristal dopé, aux données théoriques pour un ion libre, permet d'avoir des informations sur le champ cristallin. L'ion libre sert alors de "sonde".

III - THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN. APPLICATION AU GROUPE PONCTUEL S_4 .

1) Théorie du champ cristallin.

Lorsque l'on considère le spectre de l'ion Nd^{3+} dans une matrice cristalline, on s'aperçoit qu'il diffère peu de celui de l'ion libre : les niveaux sont faiblement déplacés et la levée de dégénérescence par l'hamiltonien H_c de champ cristallin (10^2 cm^{-1}) est inférieure à l'intervalle entre états spectroscopiques $2S + 1 L_J$ ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$). On en conclut que la contribution du champ cristallin à l'hamiltonien total est inférieure à celle du couplage spin-orbite. H_c sera donc traité comme une perturbation appliquée à l'atome libre, c'est-à-dire que les fonctions d'onde initiales seront les

$$|\Psi(S L J M_J)\rangle$$

La théorie du champ cristallin suppose que l'ion étudié se trouve placé dans un champ électrostatique créé par les ions qui l'entourent ; on exprime en outre que ce champ possède les éléments de symétrie du groupe ponctuel :

$$H_c = -e \sum_i V(r_i \theta_i \varphi_i)$$

où la somme est faite sur les électrons du spectre optique de coordonnées $r_i \theta_i \varphi_i$; V est le potentiel électrostatique.

Ce dernier obéit à la loi de Laplace et l'on peut développer H_c en harmoniques sphériques :

$$H_c = \sum_{i k q} B_q^k r_i^k Y_q^k(\theta_i \varphi_i)$$

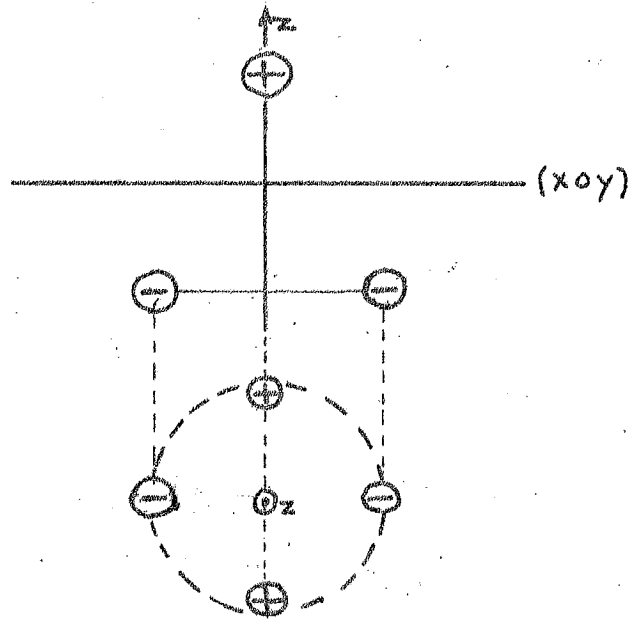
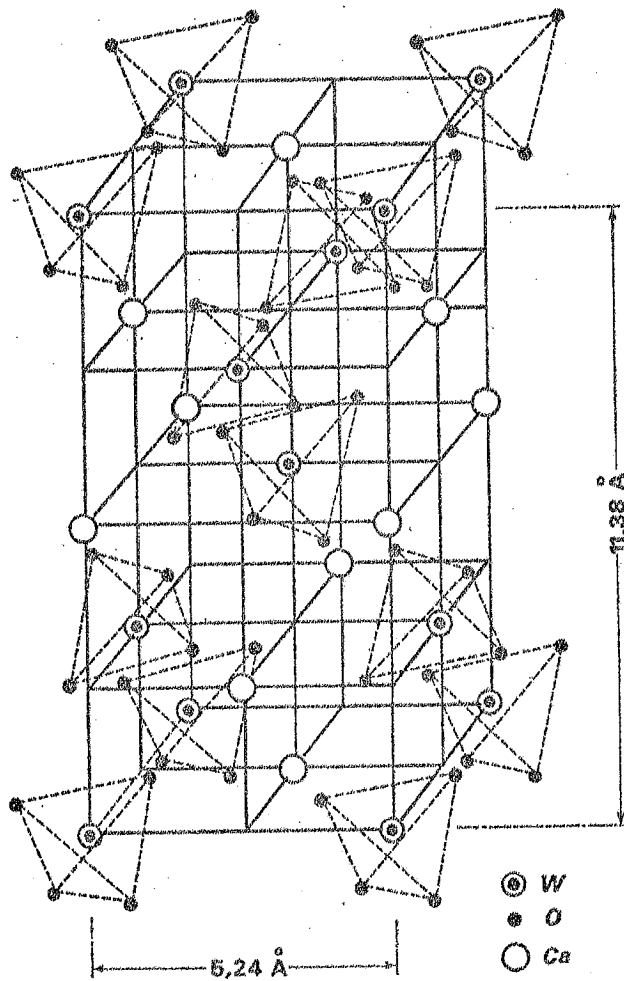


Fig 27



Vue dans l'espace de la structure cristalline du tungstate de calcium.

Fig 28

Les coefficients B_q^K du développement sont appelés paramètres du champ cristallin. Ces paramètres peuvent être calculés en remplaçant les ions de la maille cristalline par des charges ponctuelles (ou charges + dipôles) placées en leur centre de gravité. Cependant les résultats de ces calculs sont souvent désastreux (un ordre de grandeur d'écart ou plus). On peut attribuer ce désaccord à différentes causes :

- Les fonctions d'onde radiales des électrons 4f sont mal connues ; cet argument est justifié par le fait que les rapports de B_q^K correspondant à la même valeur de K sont en général en bon accord avec l'expérience (37).
- Le champ électrostatique est blindé par les couches extérieures (5s 5p) (38).
- On suppose enfin les liaisons purement ioniques, c'est-à-dire que l'on ne fait pas du tout intervenir le degré de covalence.

En fait, on préfère considérer les B_q^K comme des paramètres ajustables à partir de l'expérience.

2) Forme de H_c dans le cas du groupe ponctuel S_4

(électrons f).

Le groupe ponctuel S_4 est monogène, le générateur étant l'opération S_4 produit d'une rotation de $2\pi/4$ autour de l'axe z et d'une réflexion par rapport au plan xoy (fig.27).

Exprimons que H_c est invariant par l'opération S_4 :

La rotation de $\frac{2\pi}{4}$ multiplie Y_q^K par $e^{\frac{2i\pi q}{4}}$; la réflexion

multiplie Y_q^K par $(-1)^{K+q}$. On impose donc que :

$$e^{\frac{2i\pi q}{4}} (-1)^{K+q} = 1$$

ce qui conduit aux conditions :

H_c
Les
ité

$n_i^6 Y_i^6(0,0)$
 $n_i^6 Y_i^6(0,0)$

le,

le
.1

n'intervient donc pas dans le spectre optique et les paramètres utiles sont en définitive au nombre de cinq :

$$B_0^2 \quad B_0^4 \quad B_0^6 \quad B_4^4 \quad \text{et} \quad B_4^6$$

Le cristal de CaWO_4 que nous avons étudié est dopé à 2 % (Nd/Ca) de Nd^{3+} . L'ion Nd^{3+} se substitue à un ion calcium et la compensation de charge est obtenue par adjonction d'ions Na^+ ($C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Nd}^{3+}}$) (Fig. 28). On a cependant pu montrer que, dans ce cas, la symétrie de l'environnement de l'ion Nd^{3+} demeure S_4 même pour des concentrations élevées en Nd^{3+} .

IV - REGLES DE SELECTION.

a) Utilisation de la théorie des groupes.

Après application du champ cristallin, le moment angulaire "J" cesse d'être un "bon" nombre quantique et les niveaux d'énergie sont caractérisés par leurs représentations irréductibles.

Dans le cas du groupe ponctuel S_4 , pour des configurations à nombre impair d'électrons, on a les représentations irréductibles du groupe double :

Γ_5 et Γ_6 qui sont conjuguées de Kramers* l'une de l'autre
 Γ_7 et Γ_8 également conjuguées de Kramers

* On passe d'une fonction d'onde à la conjuguée de Kramers en appliquant l'opérateur renversement du temps (Cf. appendice 4).

Excité \ Fondam.	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_5		σ_-	π	σ_+
Γ_6	σ_+		σ_-	π
Γ_7	π	σ_+		σ_-
Γ_8	σ_-	π	σ_+	

Tableau II

Les règles de sélection en présence d'un champ magnétique (qui oriente l'axe de Z, tout en conservant la symétrie S_4) peuvent être déduites du théorème de Wigner Eckart.

Sachant que Z est une base de la représentation Γ_2
 $x+iy$ Γ_4
 $x-iy$ Γ_3

et que l'élément de matrice $\langle \Gamma_P | \Gamma_Q | \Gamma_R \rangle$ est nul si le produit direct $\Gamma_Q \otimes \Gamma_R$ ne contient pas la représentation Γ_P , on trouve les règles de sélection pour des transitions dipolaires électriques. Elles sont groupées dans le tableau II.

Lorsque les transitions ont un caractère dipolaire électrique, elles sont induites par le champ électrique de l'onde électromagnétique, de ce fait les spectres "σ" et axial (propagation parallèle à l'axe optique) sont équivalents.

Dans le cas de transition dipolaires magnétiques, on observera l'identité des spectres π et axial.

La répartition spatiale de l'absorption que nous avons observée a confirmé le caractère dipolaire électrique des transitions.

b) Mélange de configurations par le champ cristallin.
Emploi des combinaisons linéaires des fonctions
d'onde de l'ion libre.

Les résultats obtenus à partir de la théorie des groupes sont suffisants pour établir le diagramme Zeeman des transitions ; il peut cependant être utile (Cf. Appendice 4) de voir directement l'origine des règles de sélection pour des transitions à caractère dipolaire électrique.

L'hamiltonien H_c que nous avons considéré (Ch. III, II), possède dans son développement en harmoniques sphériques des termes du type Y_0^K et $Y_{\pm 4}^K$ qui vont "mélanger" au premier ordre les fonctions d'onde de l'ion libre dont les M_J sont égaux modulo 4.

Par exemple, pour un niveau $J = 9/2$ la fonction d'onde correspondant à la représentation Γ_7 est du type :

$$|\Gamma_7\rangle = a |9/2, -7/2\rangle + b |9/2, +1/2\rangle + c |9/2, +9/2\rangle$$

Les transitions qui ont lieu au sein de la configuration $4f^3$ (donc sans changement de parité) sont interdites par la règle de Laporte. On peut cependant expliquer la nature fortement dipolaire électrique des transitions (la répartition spatiale de l'absorption le prouve) en tenant compte du mélange de configurations de parités différentes ($4f^3$ et $4f^2 5d$ en particulier) par les composantes impaires du champ cristallin qui n'avaient aucune influence sur la configuration $4f^3$.

$$H_c^{(IMP)} = B_0^3 r_i^3 Y_0^3(\theta_i, \varphi_i) + B_{\pm 2}^3 r_i^3 Y_{\pm 2}^3(\theta_i, \varphi_i) + B_{\pm 2}^5 r_i^5 Y_{\pm 2}^5(\theta_i, \varphi_i) + \dots$$

Les fonctions d'onde de $4f^3$ sont alors perturbées au premier ordre par des termes issus de configurations paires.

$$|\Psi\rangle = |\Phi(4f^3)\rangle + \epsilon |\Phi(\text{CONF. PAIRES})\rangle$$

avec :

$$\epsilon \approx \frac{\langle \Phi_{4f^2 5d} | H_c^{(IMP)} | \Phi_{4f^3} \rangle}{E_{4f^3} - E_{4f^2 5d}} \approx \frac{10^2}{10^5} = 10^{-3}$$

Les forces d'oscillateur seront donc de l'ordre* de $(10^{-3})^2 = 10^{-6}$. En pratique, les densités optiques que nous observons sont notables mais ceci est dû essentiellement au fait que les raies sont fines** ($\sim 10\text{cm}^{-1}$) même à la température ordinaire.

Sachant que $H_{c(\text{imp})}$ "mélange" les M_J modulo 2 et que pour une transition $(\Gamma_7 \Gamma_8) \rightarrow (\Gamma_7 \Gamma_8)$

$$|\Psi_{\Gamma_7}\rangle = |4f^3 J M_J = \frac{1}{2} \text{ modulo } 4\rangle + \varepsilon |4f^2 5d M_J = -\frac{3}{2} \text{ modulo } 2\rangle$$

et

$$|\Psi_{\Gamma_8}\rangle = |4f^3 J M_J = -\frac{1}{2} \text{ modulo } 4\rangle + \varepsilon |4f^2 5d M_J = +\frac{3}{2} \text{ modulo } 2\rangle$$

on retrouve bien les règles de sélection obtenues par la théorie des groupes. En effet, la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ par exemple, est polarisée σ_+ car elle correspond à $\Delta M_J = +1$.

* Les forces d'oscillateur sont de l'ordre de 1 pour des transitions permises.

** On rappelle que la force d'oscillateur f est de l'ordre de $10^{-8} D_M \gamma / cl$ où c désigne la concentration en moles par litre et l la longueur.

V - STRUCTURE DU NIVEAU FONDAMENTAL $^4I_{9/2}$

1) Absorption en lumière polarisée.

D'après la règle de HUND le niveau fondamental de l'ion Nd^{3+} libre est $^4I_{9/2}$. Cette attribution est bien vérifiée expérimentalement à partir des mesures optiques ou magnétiques.

Dans $CaWO_4$ on observe, en l'absence de champ magnétique, cinq doublets de Kramers ($J = 9/2$, configuration impaire) :

- trois correspondent aux représentations $\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$.
- deux " " " " $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$.

Nous avons distingué l'étude du fondamental de celle des niveaux excités du fait de l'attention particulière qui lui a été portée par les spectroscopistes.

En effet :

- Sa fonction d'onde est assez pure (98,5 % de $^4I_{9/2}$ (34))
- Le sous-niveau de plus basse énergie a été étudié en résonance paramagnétique électronique (38)
- Il peut être atteint par fluorescence à partir de $^4F_{3/2}$ niveau supérieur de la transition "Laser".
- De nombreux calculs ont été effectués afin de rendre compte du comportement des niveaux 4I . (35)(36)

Les premières attributions ont été faites par GUALTERI et AUCOIN (39) à partir de mesures de fluorescence en lumière polarisée dans le proche infrarouge, les résultats sont représentés sur la figure 29 A. Nous avons pour notre part utilisé les mesures d'absorption en lumière polarisée

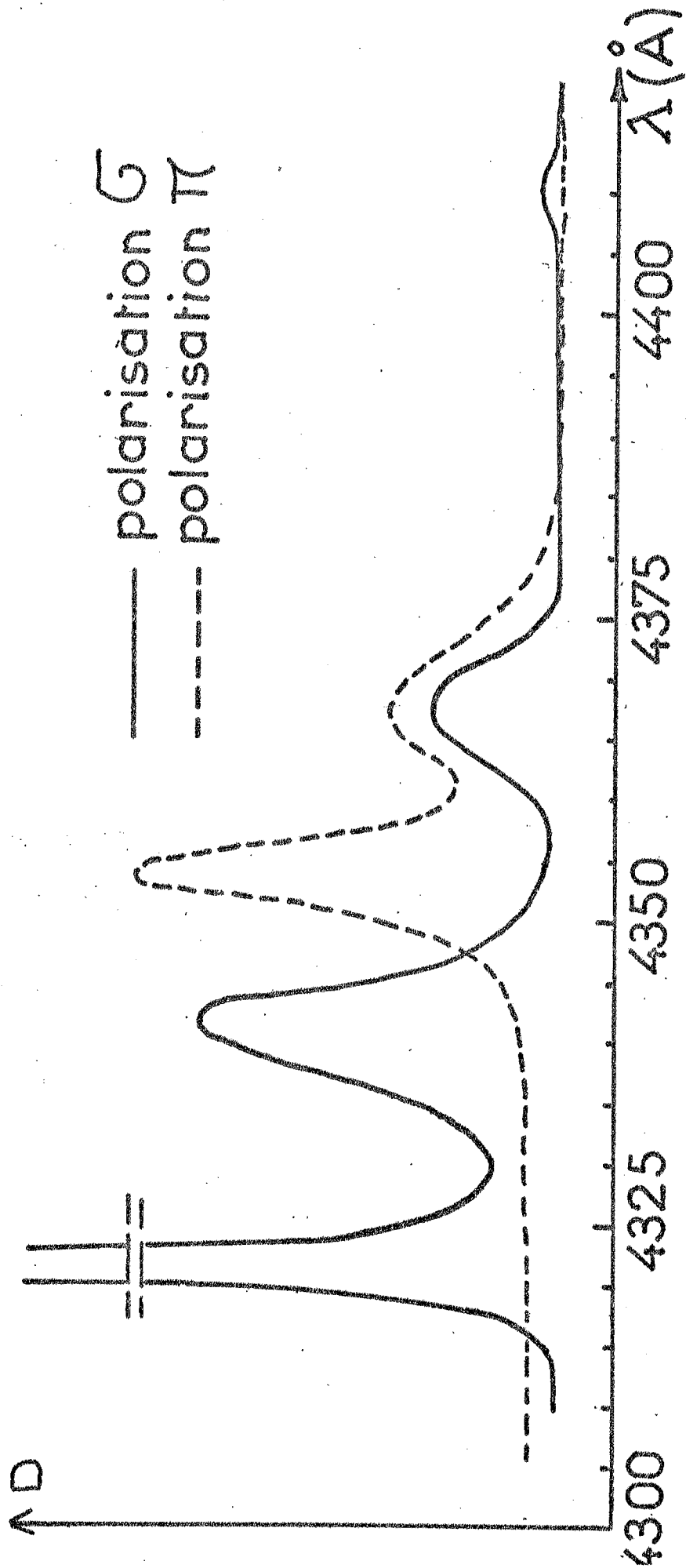


Fig 30

57a

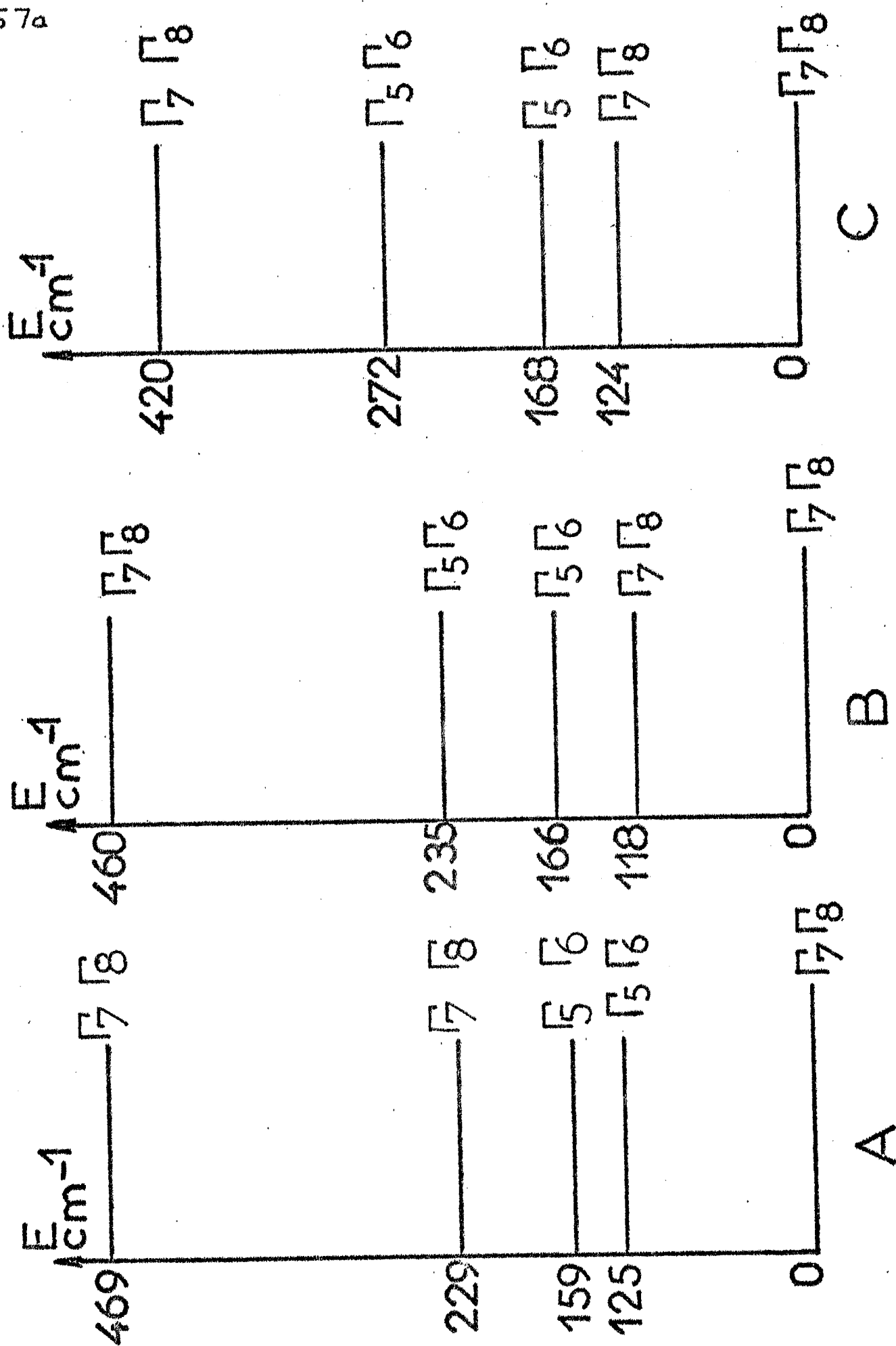


Fig 29

entre ${}^4I_{9/2}$ et ${}^2P_{1/2}$ auquel correspond un doublet ($\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$) et qui est assez bien isolé vers $23\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 4300\text{ \AA}$, Cf. fig. 30).

Nous en avons déduit la structure du niveau fondamental représenté sur la figure 29 B. Il existe un bon accord entre les figures 29 A et 29 B quant à la position des niveaux ; par contre, les attributions sont différentes.

Ce point de désaccord va être examiné théoriquement.

2) Calcul des positions des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde à partir des paramètres du champ cristallin.

Dans le cas de la symétrie S_4 l'hamiltonien H_c peut se mettre sous la forme (40) :

$$H_c = \eta_2 \langle r^2 \rangle B_0^2 O_0^2 + \eta_4 \langle r^4 \rangle [B_0^4 O_0^4 + B_4^4 O_4^4] + \eta_6 \langle r^6 \rangle [B_0^6 O_0^6 + B_4^6 O_4^6]$$

où les O_m^n sont des opérateurs construits à partir des harmoniques sphériques, et combinaisons d'opérateurs J_z , J_+ , J_- ; et les B_n^m sont les paramètres du champ cristallin.

Les facteurs η_n (on utilise souvent la notation $\eta_2 = \alpha$, $\eta_4 = \beta$, $\eta_6 = \gamma$) ont été tabulés par STEVENS (40)(41) pour les niveaux fondamentaux des ions de terres rares. Considérons le niveau ${}^4I_{9/2}$. Sa décomposition par le champ cristallin se ramène au calcul des valeurs propres de la matrice :

	$9/2$	$-7/2$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$+3/2$	$+5/2$	$+7/2$	$+9/2$
$-9/2$	a				b					
$-7/2$		c				d				
$-5/2$			e				f			
$-3/2$				g				f		
$-1/2$	b				h				d	
$1/2$		d				h				b
$3/2$			f				g			
$5/2$				f				e		
$7/2$					d				c	
						b				a

avec :

$$\begin{aligned}
 a &= 36 \langle r^2 \rangle B_0^2 \alpha + 1512 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta + 1520 \langle r^6 \rangle B_0^6 \gamma \\
 c &= 12 \langle r^2 \rangle B_0^2 \alpha - 1848 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta - 55440 \langle r^6 \rangle B_0^6 \gamma \\
 e &= -6 \langle r^2 \rangle B_0^2 \alpha - 1428 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta + 50400 \langle r^6 \rangle B_0^6 \gamma \\
 g &= -18 \langle r^2 \rangle B_0^2 \alpha + 252 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta + 30240 \langle r^6 \rangle B_0^6 \gamma \\
 h &= -24 \langle r^2 \rangle B_0^2 \alpha + 1512 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta - 40320 \langle r^6 \rangle B_0^6 \gamma \\
 b &= 36\sqrt{14} \langle r^4 \rangle B_4^4 \beta + 1800\sqrt{14} B_4^6 \langle r^6 \rangle \gamma \\
 d &= 60\sqrt{14} \langle r^4 \rangle B_4^4 \beta + 360\sqrt{14} \langle r^6 \rangle B_4^6 \gamma \\
 f &= 60\sqrt{21} \langle r^4 \rangle B_4^4 \beta - 960\sqrt{14} \langle r^6 \rangle B_4^6 \gamma
 \end{aligned}$$

Les paramètres B_n^m ont été évalués d'après les paramètres du champ cristallin calculés sur les niveaux ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ et ${}^4F_{7/2}$ par MORRISSON et FARRAR (42).

Nous avons trouvé (en cm^{-1}) :

$$\alpha \langle r^2 \rangle_{B_2^0} = -1,296$$

$$\beta \langle r^4 \rangle_{B_4^0} = + 2,310 \times 10^{-2}$$

$$\gamma \langle r^6 \rangle_{B_6^0} = + 5,188 \times 10^{-2}$$

$$\beta \langle r^4 \rangle_{B_4^4} = - 0,2164$$

$$\gamma \langle r^6 \rangle_{B_6^4} = - 2,359 \times 10^{-2}$$

La matrice 10×10 se factorise en quatre sous matrices deux à deux identiques et de dimensions respectives 2 et 3. Les valeurs propres distinctes (en cm^{-1}) sont 77,3 et -26,5 pour les deux sous-niveaux (Γ_5, Γ_6), 225, -71 et -195 pour les trois sous-niveaux (Γ_7, Γ_8). Elles conduisent au schéma théorique de la figure 29 C.

Il existe un bon accord entre nos résultats expérimentaux et ces résultats théoriques, surtout en ce qui concerne les trois niveaux les plus bas. Un calcul plus élaboré devrait inclure le couplage intermédiaire qui mélange les fonctions d'onde de niveaux de même J mais de L et S différents.

Nous utiliserons dans la suite les fonctions propres correspondant aux trois sous-niveaux (Γ_7) du niveau ${}^4I_{9/2}$. On trouve :

à 0 cm^{-1} :

$$|{}^4I_{9/2} \Gamma_{7a}\rangle = 0,47 |{}^4I_{9/2}, -\frac{7}{2}\rangle + 0,63 |{}^4I_{9/2}, \frac{1}{2}\rangle + 0,62 |{}^4I_{9/2}, \frac{9}{2}\rangle$$

à 124 cm^{-1} :

$$|{}^4I_{9/2}, \Gamma_{7b}\rangle = -0,86 |{}^4I_{9/2}, -\frac{7}{2}\rangle + 0,17 |{}^4I_{9/2}, \frac{1}{2}\rangle + 0,48 |{}^4I_{9/2}, \frac{9}{2}\rangle$$

à 420 cm^{-1}

$$|{}^4I_{9/2}, \Gamma_{7c}\rangle = -0,21 |{}^4I_{9/2}, -\frac{7}{2}\rangle + 0,76 |{}^4I_{9/2}, \frac{1}{2}\rangle - 0,63 |{}^4I_{9/2}, \frac{9}{2}\rangle$$

3) Effet Faraday (Etats dégénérés)

Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe optique du cristal pour un état excité correspondant à la représentation $(\Gamma_7 \oplus \Gamma_8)$ le diagramme Zeeman est différent selon que le doublet fondamental est $(\Gamma_7 \oplus \Gamma_8)$ ou $(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)^*$.

* De ce fait, le signe de s_e dépendra, d'après nos définitions, de la nature de l'état fondamental.

61a

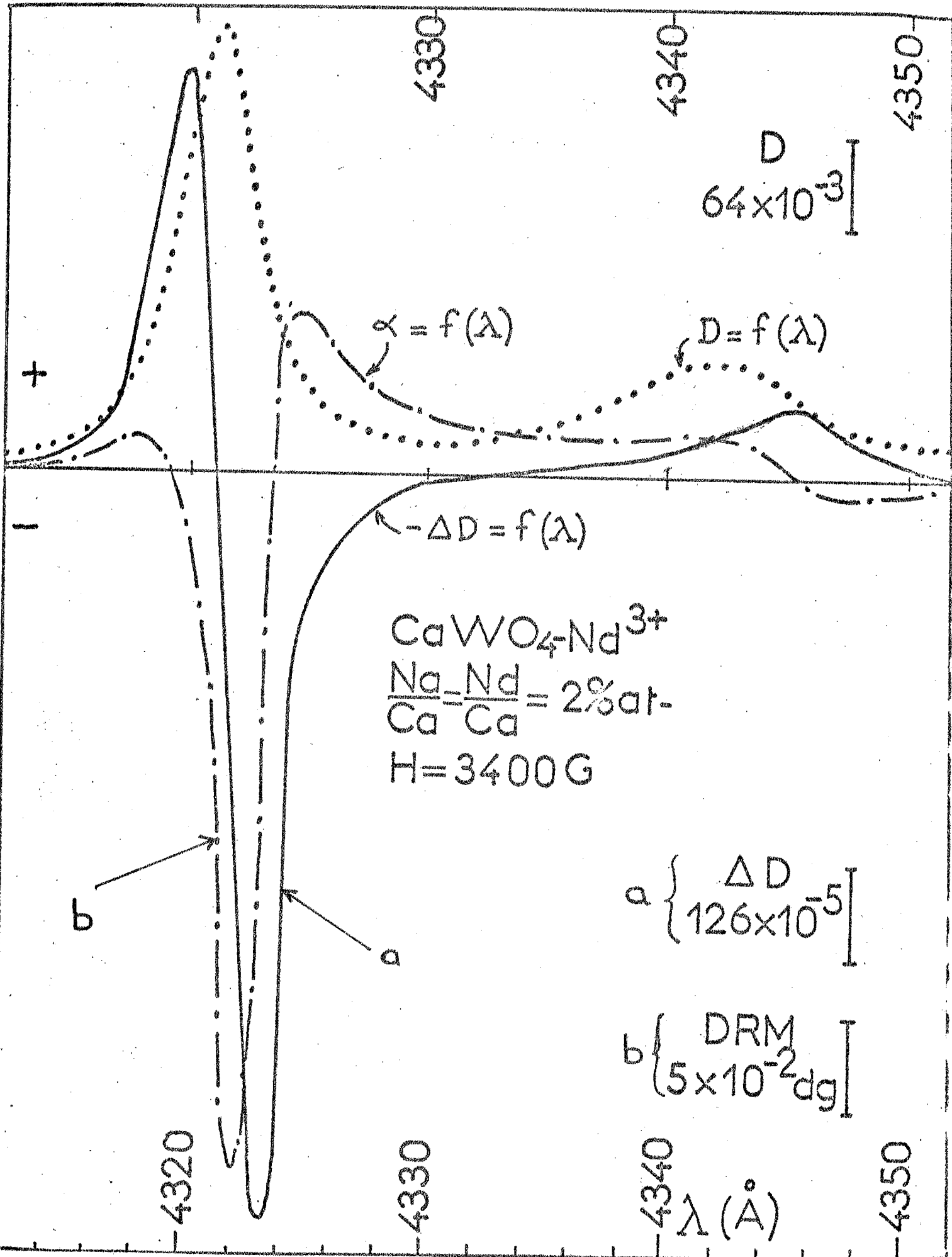


Fig 31

L'application des formules 7 et 8 (Cf. Chap I, 4) permet de déterminer ($s_e + s_f$) et éventuellement s_f à partir de la mesure de $\Delta D(\nu)$ ou de $\alpha(\nu)$.

Les figures 31a et 31b représentent les enregistrements des courbes d'absorption, de DCM et de DRM réalisées à l'aide des spectropolarimètre et dichromètre construits au laboratoire.

La bande d'absorption la plus intense (vers les grandes fréquences) correspond à la transition issue du sous-niveau fondamental de $^4I_{9/2}$ et aboutissant au niveau $^2P_{1/2}$.

Il est facile de montrer que le second terme de l'équation 7 est négligeable devant le premier ($\sim 3\%$), car la raie est très fine et l'on travaille à la température ordinaire. La dissymétrie de la courbe de dichroïsme a donc une autre origine qui sera précisée par la suite. La courbe d'absorption est proche d'une lorentzienne. Sa finesse ($\gamma \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) comparée à la bande passante (5 cm^{-1}) nous a obligés à corriger de façon sensible (par déconvolution) les valeurs expérimentales pour obtenir les valeurs vraies (amplitude des signaux, largeur de raie).

On déduit de nos mesures $s_f + s_e = -2,5 \pm 0,3$.

Le signe négatif signifie que la composante σ_- est déplacée vers les grands nombres d'onde. La fonction d'onde de l'état fondamental est par ailleurs connue. On a en effet :

$$|^4I_{9/2} \Gamma_{7a} \rangle = \sum a_i |^4I_{9/2}, M_i \rangle$$

Il vient :

$$s_f = -2 \langle \Gamma_{7a} | L_z + 2S_z | \Gamma_{7a} \rangle = -2g \sum |a_i|^2 M_i$$

où g désigne le facteur de Landé de l'ion libre.

Le calcul donne $s_f = -1,73$. On détermine de la même façon $s_e = -0,62$ à partir des fonctions d'onde de Wybourne (31) qui tiennent compte du couplage intermédiaire.

Les valeurs calculée ($-2,35$) et expérimentale ($-2,5$) de $(s_f + s_e)$ sont en bon accord. L'effet Faraday permet donc de faire indirectement des mesures d'effet Zeeman sur les raies de l'ion Nd^{3+} dans $CaWO_4$. Il n'est pas possible de déterminer s_f par nos expériences dans ce cas particulier. En effet, le second terme de l'équation 7 n'apporterait une contribution comparable à celle du premier terme qu'à très basse température ; les raies d'absorption seraient encore plus fines qu'à la température ordinaire et la résolution de nos appareils serait insuffisante. En fait, la résonance paramagnétique permet le plus souvent d'obtenir s_f avec une bonne précision. Dans le cas particulier du sous-niveau de base de $^4I_{9/2}$ pour l'ion Nd^{3+} , on trouve (38) : $s_f = 2,03$. L'accord entre cette valeur et celle que nous avons calculée est satisfaisant, compte tenu des approximations que nous avons faites.

Les autres raies sont moins intenses (quelques 10^{-3} en densité optique) nous avons cependant effectué la mesure de tous les facteurs de décomposition spectroscopiques.

Le tableau III résume les résultats obtenus, nous avons placé en regard les résultats de nos calculs et ceux qui nous ont été communiqués récemment par KARAYIANIS (36).

Remarquons que l'accord est convenable en amplitude et en signe ce qui confirme les attributions qui ont été faites.

$E_{\text{cm}^{-1}}$	Représentation	s expérimental	s (nos calculs)	s d'après la réf. (36)
0	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$-1,9 \pm 0,2$	-1,73	-1,985
118	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$+2,25 \pm 0,5$	2,04	2,026
166	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	$-3,4 \pm 1$	-2,69	-2,839
235	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	$+1,75 \pm 0,5$	0,92	1,529
460	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$-2,4 \pm 0,5$	-2,80	-2,276

TABLEAU III

Résultats obtenus pour l'état fondamental ${}^4I_{9/2}$ de $\text{Nd}^{3+}-\text{CaWO}_4$

4) Effet Faraday : Termes de mélange.

Nous nous proposons d'expliquer quantitativement la dissymétrie de la courbe de dichroïsme correspondant à la transition $(\Gamma_7, \Gamma_8) \rightarrow (\Gamma_7, \Gamma_8)$ localisée vers $23\,150\text{ cm}^{-1}$. Un calcul de perturbation au premier ordre (1) (7) montre que les fonctions d'onde des états perturbés par le champ magnétique H s'expriment sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde des états non perturbés. On peut considérer en première approximation que seules les fonctions d'onde

des sous-niveaux proches du fondamental sont mélangées par le champ magnétique ; le niveau $^2P_{1/2}$ est en effet assez bien isolé.

La composante suivant z de l'opérateur moment dipolaire magnétique μ_z (définie ici comme $-(L_z + 2S_z)$) se transforme comme la fonction de base de la représentation irréductible Γ_1 du groupe S_4 (43). D'après le théorème de Wigner-Eckart généralisé, μ_z n'aura donc d'éléments de matrice non nuls qu'entre sous-niveaux correspondant à la même représentation.

Faisons tout d'abord l'hypothèse (qui sera justifiée a posteriori) que le terme de mélange entre le doublet fondamental $(\Gamma_7, \Gamma_8)_a$ et le doublet localisé vers 118 cm^{-1} $(\Gamma_7, \Gamma_8)_b$ est prépondérant. Les fonctions d'onde perturbées valent :

$$|\Psi_{\Gamma_{7a}}\rangle = |\Gamma_{7a}\rangle - \frac{\langle \Gamma_{7b} | -\beta H \mu_z | \Gamma_{7a} \rangle}{118} |\Gamma_{7b}\rangle$$

$$|\Psi_{\Gamma_{8a}}\rangle = |\Gamma_{8a}\rangle - \frac{\langle \Gamma_{8b} | -\beta H \mu_z | \Gamma_{8a} \rangle}{118} |\Gamma_{8b}\rangle$$

D'après la définition du DCM, son expression s'obtient en calculant les carrés des éléments de matrice de l'opérateur moment dipolaire électrique :

$$m_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (m_x + i m_y)$$

entre l'état fondamental et l'état excité, et en faisant leur différence, compte tenu de l'égalité :

$$|\Gamma_8\rangle = K |\Gamma_7\rangle$$

(K, opérateur renversement du temps). On aboutit à l'expression (bande d'indice "a", mélange entre les niveaux a et b) :

$$\frac{(\Delta D_a)_{ab}}{D_a} = 4\beta H \frac{\langle \Gamma_{7b} | M_z | \Gamma_{7a} \rangle \langle {}^2P_{1/2} \Gamma_8 | m_+ | \Gamma_{7b} \rangle}{\Delta_{ab} \langle {}^2P_{1/2} \Gamma_8 | m_+ | \Gamma_{7a} \rangle}$$

soit :

$$(\Delta D_a)_{ab} = 4\beta H \frac{\langle \Gamma_{7b} | M_z | \Gamma_{7a} \rangle}{118} \left(D_{Ma} D_{Mb} \frac{\omega_a \gamma_b}{\omega_b \gamma_a} \right)^{1/2}$$

où D_{Ma} et D_{Mb} désignent les densités optiques maximales des bandes d'absorption issues des niveaux $(\Gamma_7, \Gamma_8)_a$ et $(\Gamma_7, \Gamma_8)_b$: ω_a/ω_b est la population relative de ces derniers, tandis que γ_b/γ_a désigne la largeur relative des deux raies.

Cet effet est analogue au paramagnétisme de VANVLECK indépendant de la température ; l'expression du dichroïsme en tenant compte des termes de mélange est donc bien rendue par l'équation 15 (Chap I)

Nos résultats expérimentaux (fig. 31) et l'équation ci-dessus permettent de déterminer le terme de mélange. On trouve :

$$|\langle \Gamma_{7b} | L_z + 2S_z | \Gamma_{7a} \rangle| = 2,15 \pm 0,3$$

Cette valeur est très proche de celle (2,05) que l'on calcule à partir de l'expression des fonctions d'onde de Γ_{7a} et Γ_{7b} trouvées précédemment. Toujours dans l'approximation du seul mélange entre deux doublets on peut calculer $(\Delta D_b)_{ab}$ correspondant à la bande d'indice b. Il vient :

$$\frac{(\Delta D_a)_{ab}}{(\Delta D_b)_{ab}} = -\frac{\omega_a \gamma_b}{\omega_b \gamma_a} \sim -3,6$$

Le rapport trouvé expérimentalement ($-3,1 \pm 0,3$) prouve qu'il y a bien essentiellement mélange entre les niveaux a et b. Le résultat peut être confirmé en considérant le terme de mélange $(\Delta D_a)_{ac}$ (bande a, mélange entre a et c). On a en effet :

$$\frac{(\Delta D_a)_{ab}}{(\Delta D_a)_{ac}} = \frac{\langle \Gamma_{7b} | M_z | \Gamma_{7a} \rangle 460}{\langle \Gamma_{7c} | M_z | \Gamma_{7a} \rangle 118} \left(\frac{D_b \gamma_b \omega_c}{\omega_b D_c \gamma_c} \right)^{1/2}$$

Le calcul donne $|\langle \Gamma_{7c} | M_z | \Gamma_{7a} \rangle| = 0,9$ et nos résultats expérimentaux conduisent à :

$$\frac{(\Delta D_a)_{ab}}{(\Delta D_a)_{ac}} \approx 20$$

La présente analyse justifie donc bien notre hypothèse initiale d'une contribution majeure du mélange entre les deux états les plus bas dans le fondamental.

Ce résultat confirme également la nature (Γ_7, Γ_8) du premier état excité du fondamental.

Un calcul analogue peut être appliqué au cas des deux niveaux voisins $(\Gamma_5 \otimes \Gamma_6)$ à 166 et 235 cm^{-1} . On trouve :

$$\langle \Gamma_{5a} | M_z | \Gamma_{5b} \rangle = 1,5 \pm 1$$

alors que la valeur théorique est 2,1. L'erreur importante est due à la faible intensité en lumière σ de la raie à 235 cm^{-1} ($D \approx 4 \cdot 10^{-3}$).

67c

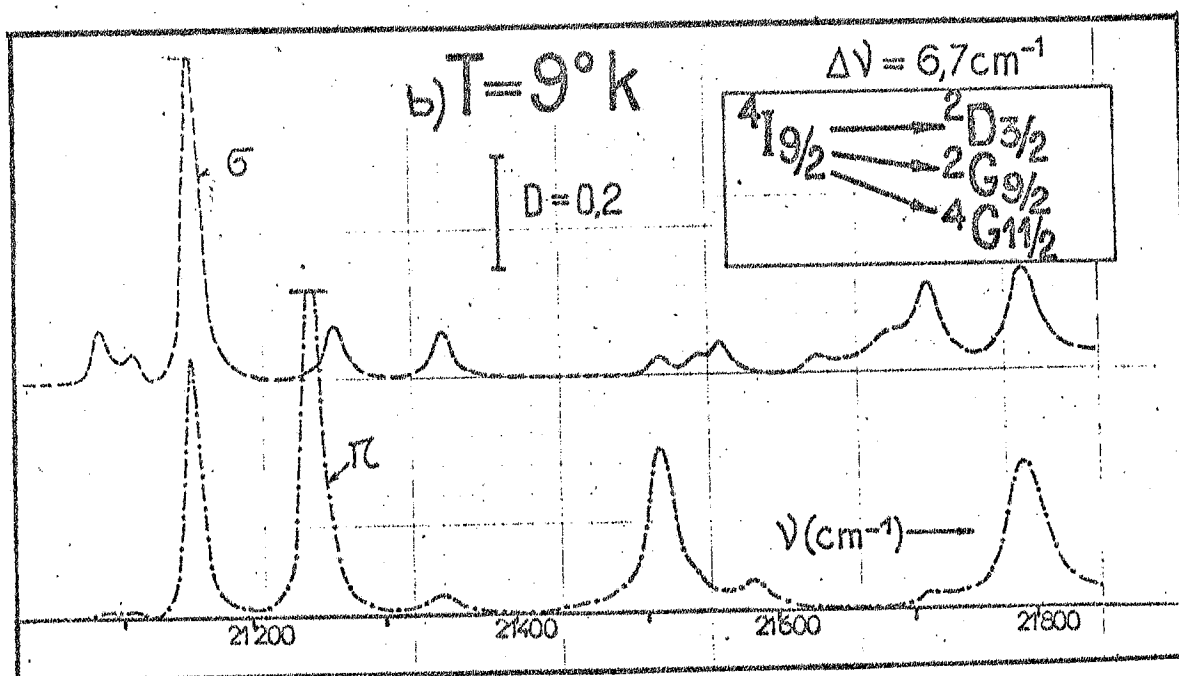
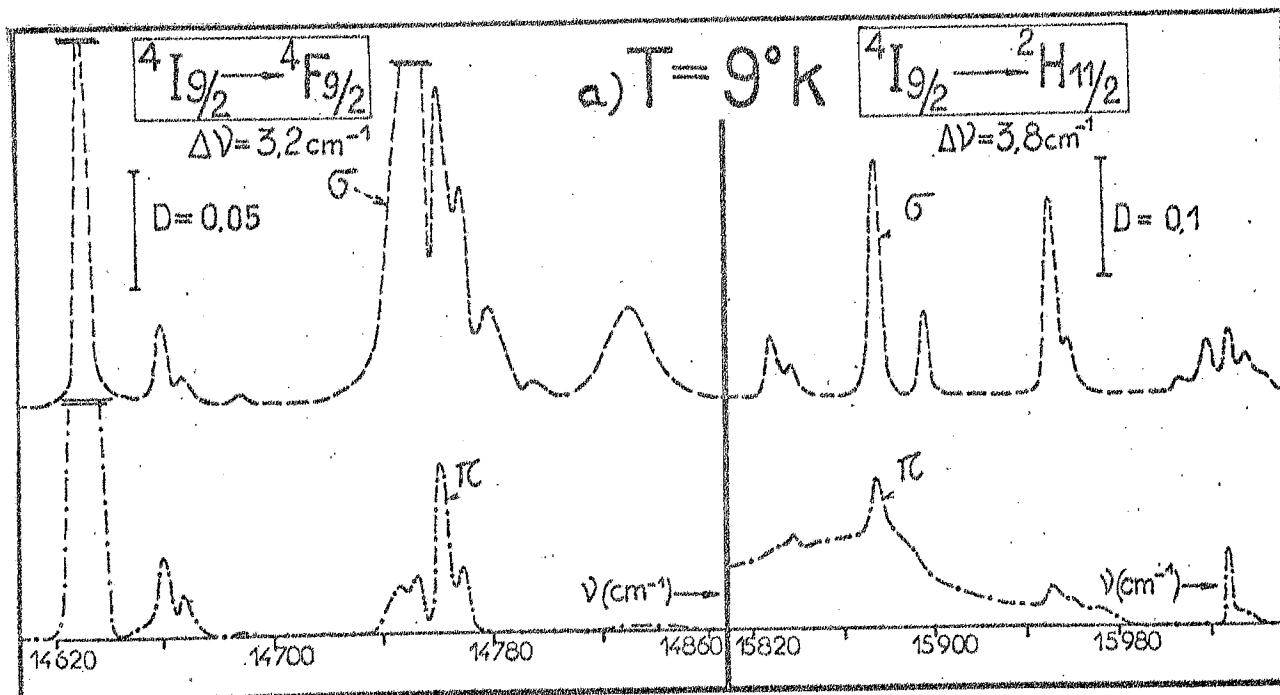


Fig 34

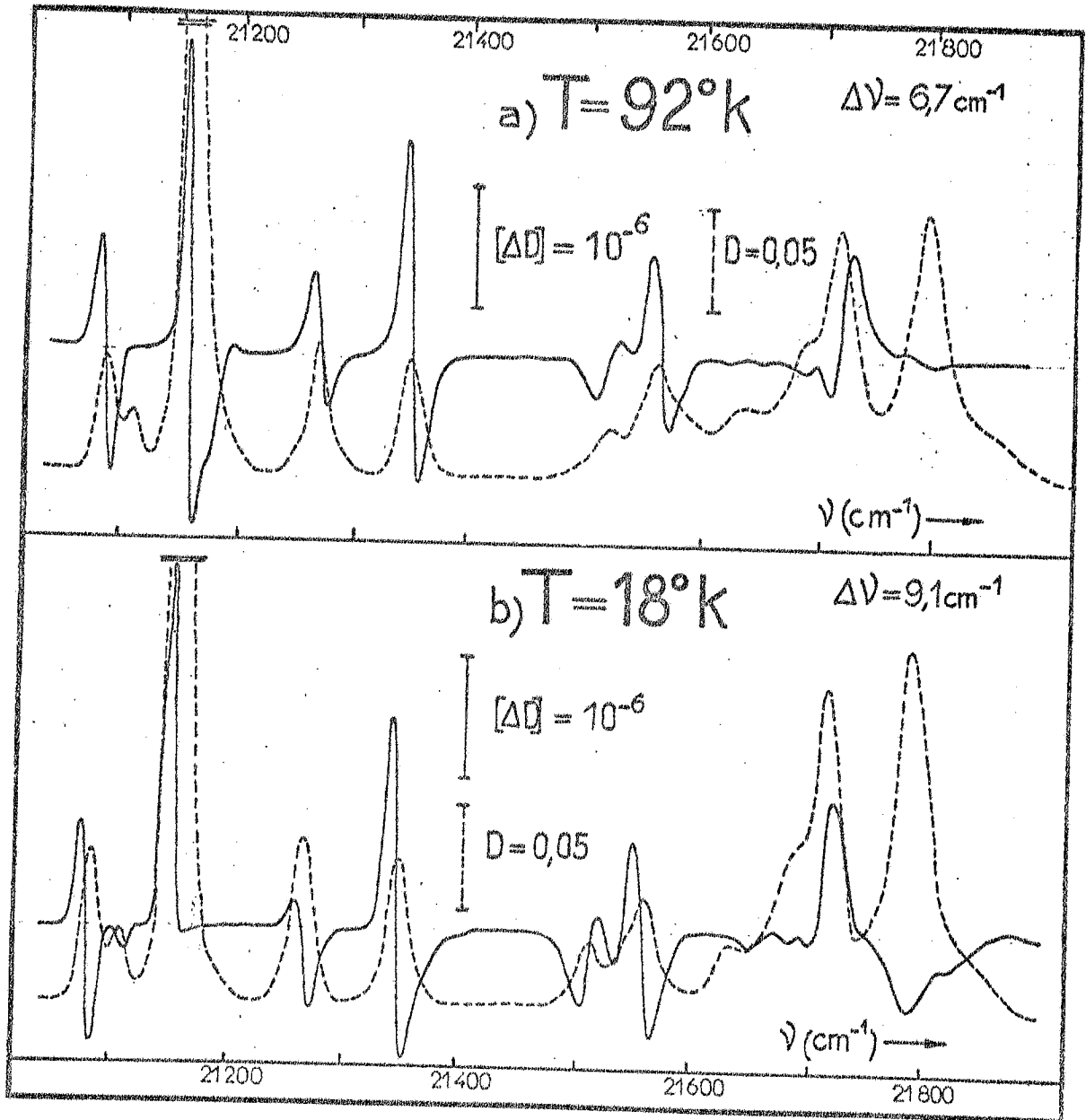


Fig 33

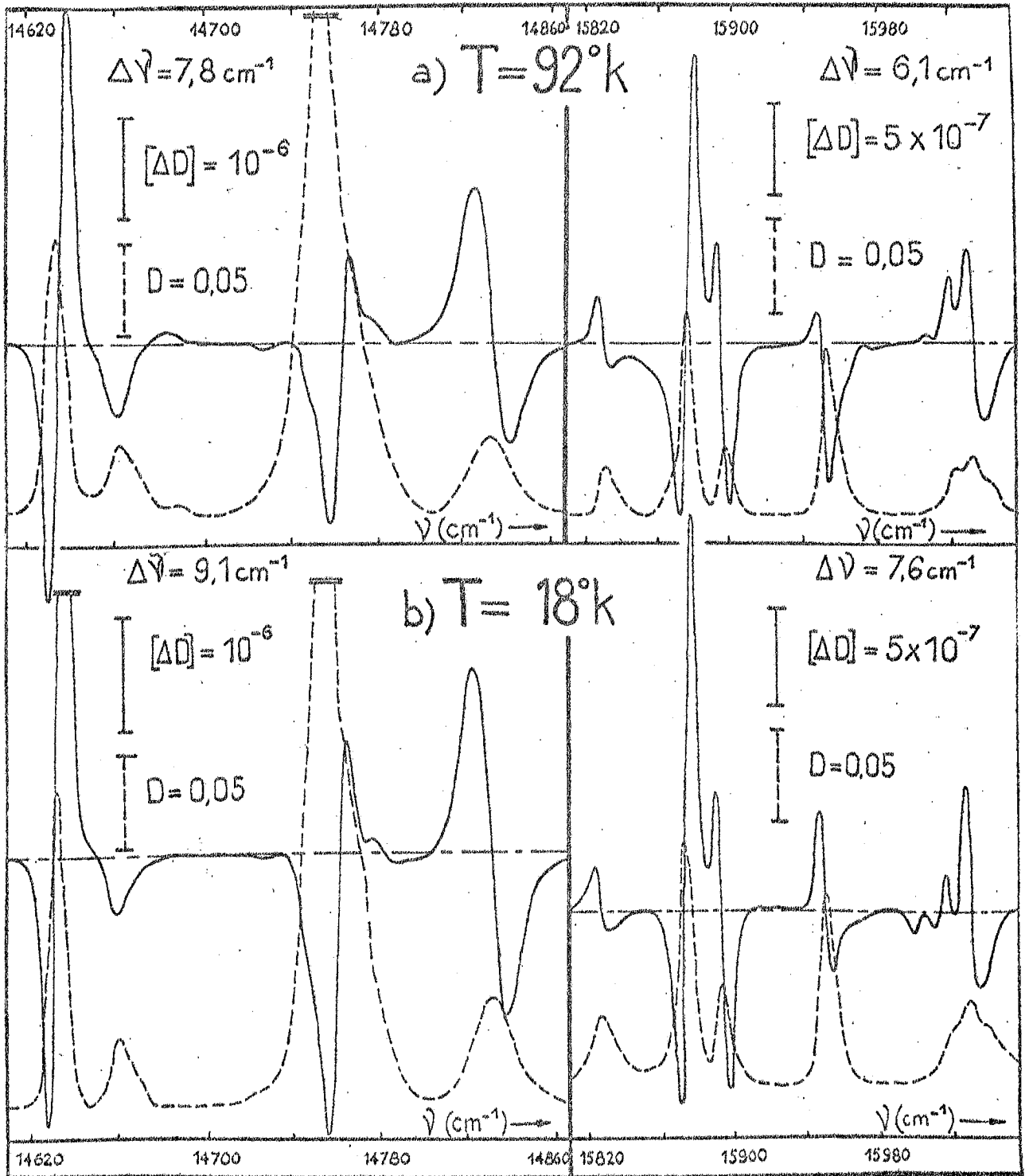


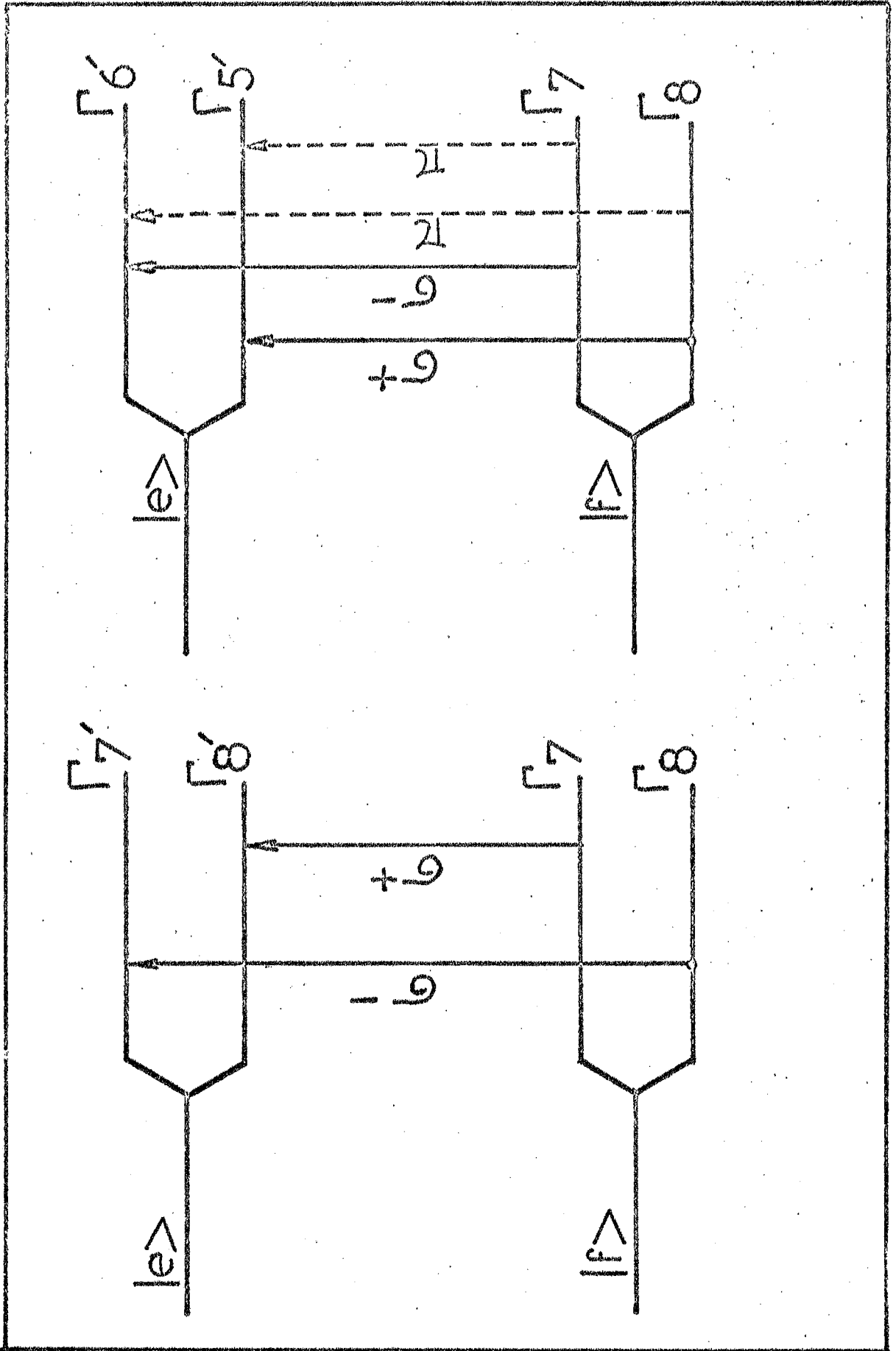
Fig 32

VI - ETUDE DES NIVEAUX EXCITES.1) Résultats expérimentaux.

Toutes nos expériences de DCM ont été réalisées en présence d'un champ magnétique de 1400 G et avec une bande passante variant de 6 à 9 cm^{-1} . Le programme de calcul a été utilisé afin de déconvoluer certaines courbes expérimentales (Ch. I).

Les figures 32 et 33 représentent les courbes de DCM et d'absorption axiale (propagation de la lumière le long de l'axe optique), aux températures de 92 et 18°K pour les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$ et le groupe $^2D_{3/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$.

Nous avons rapporté les amplitudes $[\Delta D]$ de DCM exprimées en densité optique dichroïque par unité de champ magnétique (G). Les bandes passantes utilisées (en cm^{-1}) sont notées en regard des spectres. Nous avons reporté sur les figures 34a et 34b les enregistrements de l'absorption en lumière σ (champ électrique de l'onde perpendiculaire à l'axe optique), et π (parallèle à l'axe optique), pour les mêmes groupes de raies, avec une bande passante de 6,7 cm^{-1} (domaine visible) ou 3,8 cm^{-1} (proche infra-rouge) et à la température de 9°K ; on peut ainsi isoler dans le spectre les transitions issues du niveau le plus bas de $^4I_{9/2}$. En fait, tous les résultats de DCM ont été obtenus pour les transitions entre ce doublet de base et les états excités.



Nature et facteurs de Landé des sous-niveaux excités de l'ion Ni^{2+} dans CaWO_4 . Transitions ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^2\text{D}_{3/2}$, ${}^2\text{D}_{5/2}$, ${}^2\text{D}_{7/2}$ et ${}^4\text{G}_{7/2}$.

Transition	Nombre d'onde (cm^{-1})	Polarisation (d'après [3])	Polarisation (nos mesures d'absorption)	Polarisation (DCM)	Nature des sous-niveaux ^{a)}	$g_L + g_S$ (DCM)	g_L (DCM)	g_S (théorie) ([42])
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	14632	σ, π	σ, π	σ, π	(I_6, I_6)	$+(3,3 \pm 0,5)$	$+(1,3 \pm 0,5)$	+ 1,79
	14660	σ	σ, π	σ	(I_7, I_8)	$+(1,4 \pm 0,6)$	$+(3,4 \pm 0,6)$	+ 3,66
	14831	σ	σ	σ	(I_8, I_7)	$-(9,6 \pm 1)$	$-(7,6 \pm 1)$	- 11,99
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	15830	σ	σ	σ	(I_7, I_8)	$-(1,1 \pm 0,2)$	$+(0,9 \pm 0,2)$	
	15873	σ, π	σ, π	σ, π	(I_5, I_6)	$+(1,6 \pm 0,2)$	$-(0,4 \pm 0,2)$	
	15897	σ	σ	σ	(I_8, I_7)	$-(2,3 \pm 0,2)$	$-(0,3 \pm 0,2)$	
	15952	σ, π	σ, π	σ, π	(I_5, I_6)	$-(0,7 \pm 0,1)$	$-(2,7 \pm 0,1)$	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{D}_{3/2}$	21088		σ	σ	(I_8, I_7)	$-(3,4 \pm 0,5)$	$-(1,4 \pm 0,5)$	
	21110		σ	σ		< 0		
	21154		σ, π	σ, π	(I_5, I_6)	$-(0,9 \pm 0,2)$	$-(2,9 \pm 0,2)$	
	21268		σ	σ		$-(2 \pm 0,3)$	$(0 \pm 0,3)$	
${}^2\text{G}_{9/2}$	21345		σ, π	σ, π	(I_5, I_6)	$-(7,5 \pm 1)$	$-(9,5 \pm 1)$	
	21512		σ, π	σ, π	(I_6, I_5)	$+(5,8 \pm 0,8)$	$+(3,8 \pm 0,8)$	
${}^4\text{G}_{7/2}$	21560		σ	σ	(I_8, I_7)	$-(8,3 \pm 0,6)$	$-(6,3 \pm 0,6)$	
	21720		σ, π	σ, π	(I_6, I_5)	$+(2,3 \pm 0,3)$	$+(0,3 \pm 0,3)$	
	21795		σ, π	σ, π	(I_5, I_6)	$-(0,2 \pm 0,1)$	$-(2,2 \pm 0,1)$	

^{a)} Le sous-niveau noté en premier est celui de plus faible énergie.

Tableau IV

2) Dichroïsme circulaire magnétique.

La détermination du facteur de décomposition spectroscopique de l'état fondamental (Γ_7 , Γ_8) à partir du DCM s'avère délicate car, même à 18°K, le terme b est le plus souvent très supérieur à $\frac{S_f \beta H}{kT}$. Nous avons néanmoins, dans certains cas, obtenu le signe de S_f à partir de nos mesures à différentes températures. Le diagramme Zeeman et les conventions de signe utilisées (I,4,A) montrent que le signe de S_f diffère pour une transition vers un état excité (Γ_5 , Γ_6) ou (Γ_7 , Γ_8).

La connaissance du facteur de Landé du doublet fondamental ($s = 2,03$) (39) et de l'ordre énergétique de Γ_7 et Γ_8 permet, à l'aide du terme proportionnel à "a" dans l'équation (I15) de déterminer les facteurs de Landé des états excités et la position relative des deux sous-niveaux. Le tableau IV résume les résultats obtenus sur un grand nombre de raies du spectre visible et proche infra-rouge. Notons que les résultats de l'absorption en lumière polarisée, Π et σ , ne sont pas toujours très nets. C'est ainsi que la nature des niveaux excités a été déduite, dans la mesure du possible, du terme c.

Signalons enfin que les termes de mélange n'ont pas été étudiés : ils proviennent en effet d'un grand nombre de contributions qu'il est difficile d'estimer quantitativement.

3) Discussion.

L'observation de nos spectres d'absorption fait apparaître un nombre de raies supérieur à celui qui est prévu par la théorie des groupes. Les raies supplémentaires peuvent avoir une origine vibrationnelle ou d'interaction. Afin d'examiner les deux hypothèses, nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs (44) avec un cristal plus dilué (0,01 % en Nd^{3+}). Il apparaît pour la transition

${}^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4F_{9/2}$ par exemple, que la concentration n'a pratiquement pas d'influence sur le nombre de raies. Il semble donc que les raies supplémentaires aient un caractère essentiellement vibrationnel.

Il est intéressant de comparer par ailleurs les résultats obtenus expérimentalement et ceux calculés par MORRISSON et FARRAR (42) pour le niveau ${}^4F_{9/2}$. L'accord est bon quant à la position des raies si l'on ne considère que les plus intenses. Soulignons cependant que la polarisation de la raie située à $14\,660\text{ cm}^{-1}$, prévue et observée en σ , se manifeste également en π dans nos mesures. Le désaccord expérimental est probablement lié à certaines différences entre les échantillons ou entre les conditions opératoires. Quant à la levée d'interdiction en lumière π , on peut en rendre compte en supposant un couplage entre niveaux excités, sous l'influence de vibrations du réseau. Dans l'exemple considéré le couplage aurait lieu entre les niveaux localisés à $14\,660$ et $14\,632\text{ cm}^{-1}$, la raie $0 \longrightarrow 14632\text{ cm}^{-1}$ étant fortement permise en polarisation π .

Dans cette hypothèse, notre interprétation phénoménologique des résultats de DCM n'est plus valable. On montre en effet (Cf. appendice 3) qu'un tel couplage conduit à une diminution du dichroïsme et à une sous-estimation du facteur de Landé. Compte tenu de ces remarques, on obtient un accord raisonnable entre les résultats calculés et observés pour les énergies et les facteurs de Landé sur le niveau ${}^4F_{9/2}$. Soulignons enfin que, en ce qui concerne la raie à 14831 cm^{-1} , l'écart entre les valeurs de s , expérimentale et calculée, peut être dû à l'extrême sensibilité de la fonction d'onde de l'état considéré (et donc de s) au coefficient de

$$|{}^4F_{9/2}, 9/2\rangle$$

L'application de la théorie du champ cristallin à

d'autres niveaux, par exemple ${}^2H_{11/2}$, conduit à des écarts notables quant à la position des niveaux d'énergie. Ces divergences peuvent s'expliquer par le fait que les paramètres du champ cristallin que nous avons utilisés n'ont été calculés qu'à partir des seuls niveaux ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{5/2}$ et ${}^4F_{7/2}$. En outre ces niveaux ne sont pas isolés (${}^4F_{5/2}$ est voisin de ${}^2H_{7/2}$ et ${}^4F_{7/2}$ de ${}^4S_{3/2}$) et un calcul au deuxième ordre des paramètres du champ cristallin serait peut-être plus approprié.

VII- DICHROISME LINEAIRE MAGNETIQUE (Effet Voigt-Cotton-Mouton).

1) Introduction.

Nous avons montré, dans les paragraphes précédents, comment les mesures de DCM ou de DRM en région d'absorption permettent la détermination expérimentale des facteurs de décomposition spectroscopiques $s_{e//}$ des états excités dans le cas de cristaux uniaxes dopés ; $s_{e//}$ est une donnée spectroscopique importante qui permet de tester directement la fonction d'onde du niveau considéré. Pour des systèmes à nombre impair d'électrons (J demi-entier) on peut également introduire un autre facteur de séparation spectroscopique* : s_{\perp} . Il est obtenu lorsque le champ magnétique est orienté perpendiculairement à l'axe du cristal.

Les méthodes utilisées jusqu'à présent pour mesurer s_{\perp} sont :

- La résonance paramagnétique électronique dans l'état fondamental.
- L'effet Zeeman pour les états fondamentaux et excités si la largeur des raies le permet.

Dans le cas de raies larges, on peut envisager l'emploi de la double résonance (optique + hyperfréquence). Cependant, la mise en oeuvre de cette méthode est délicate car les durées de vie des états excités sont souvent trop faibles pour que l'on puisse les peupler efficacement.

Nous avons, pour notre part, envisagé la détermination

* On peut montrer que pour des symétries "uniaxiales"
 $s_{\perp} = 0$ lorsque le nombre d'électrons est pair (J entier).

expérimentale des facteurs $s_{e_{\perp}}$ des états excités à partir de mesures de dichroïsme linéaire magnétique (DLM).

Précisons le schéma des expériences :

La lumière se propage selon l'axe optique Z pour qu'il y ait conservation de l'état de polarisation à travers le cristal ; le champ magnétique H est appliqué selon la direction X et l'on mesure la différence des densités optiques, induite par H , pour des directions de polarisation parallèle (X) et perpendiculaire (Y) au champ magnétique.

au cours du premier chapitre (I, 5°) nous avons établi à partir d'un diagramme Zeeman particulier, la formule (I,14) exprimant le DLM :

$$\Delta D = s_{f_{\perp}} s_{e_{\perp}} \frac{\beta^2 H^2}{2} D_m \left(\frac{d^2 f(\nu)}{d\nu^2} - \frac{1}{KT} \frac{df(\nu)}{d\nu} \right)$$

Cette expression permet de déduire $s_{\perp e}$ des mesures de D , ΔD et de $s_{\perp f}$ (par résonance). Cependant, il nous faut, pour aboutir à une formule du type (I,14), justifier le diagramme Zeeman que nous avons utilisé lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement à l'axe optique.

2) Règles de sélection entre sous-niveaux Zeeman lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe optique.

a) Fonctions propres à l'hamiltonien Zeeman.

Le comportement magnétique des composantes d'un doublet de Kramers ($|a + \rangle$ et $|a - \rangle = K |a \rangle$) résulte des valeurs propres de l'hamiltonien Zeeman :

$$H_z = \beta \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Compte tenu de la définition des facteurs de Landé $s_{//}$ et s_{\perp} (45) on peut décrire l'action du champ magnétique sur un niveau isolé par la matrice.

$$\begin{array}{l} |a+\rangle \\ |a-\rangle \end{array} \begin{array}{cc} |a+\rangle & |a-\rangle \\ \left[\begin{array}{cc} \frac{s_{//}\beta H \cos\theta}{2} & \frac{s_{\perp}\beta H \sin\theta e^{-i\varphi}}{2} \\ \frac{s_{\perp}\beta H \sin\theta e^{i\varphi}}{2} & -\frac{s_{//}\beta H \cos\theta}{2} \end{array} \right] \end{array}$$

$|a_+\rangle$ et $|a_-\rangle$ désignent les fonctions diagonales en

$$\mu_z = - (L_z + 2 S_z)$$

Ce résultat suppose que $s\beta H$ est faible devant l'intervalle des niveaux, ce qui est le cas (1 cm^{-1} et 100 cm^{-1}).

Pour une direction X du champ magnétique perpendiculaire à l'axe ($\theta = \frac{\pi}{2}$ (\vec{x}, \vec{X}) = φ) les fonctions propres de l'hamiltonien anti-diagonal :

sont :

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{s_{\perp}\beta H e^{i\varphi}}{2} \\ \frac{s_{\perp}\beta H e^{i\varphi}}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} |+\rangle = \frac{|a_+\rangle + e^{i\varphi} |a_-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{valeur propre } + \frac{s_{\perp}\beta H}{2}) \\ |-\rangle = \frac{|a_+\rangle - e^{i\varphi} |a_-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{valeur propre } - \frac{s_{\perp}\beta H}{2}) \end{cases}$$

b) Règles de sélection. Cas de la symétrie S_4

Dans le cas des transitions dipolaires électriques, il nous faut, pour évaluer le DLM, connaître les règles de sélection pour les composantes m_X (parallèle au champ magnétique appliqué) et m_Y (perpendiculaire au champ appliqué) entre les sous-niveaux Zeeman des états fondamentaux et excités.

Considérons le cas du groupe ponctuel S_4 . Nous avons vu (règles de sélection entre les niveaux Γ_7, Γ_8 et Γ_5, Γ_6) que les éléments de matrice :

$$\langle e \Gamma_7 | m_- | f \Gamma_8 \rangle$$

et

$$\langle e \Gamma_8 | m_+ | f \Gamma_7 \rangle$$

étaient différents de zéro, et avaient même module ; il en est de même pour :

$$\langle e \Gamma_5 | m_+ | f \Gamma_7 \rangle \text{ et } \langle e \Gamma_6 | m_- | f \Gamma_8 \rangle$$

L'application du théorème de Wigner Eckart et des propriétés de l'opérateur renversement du temps (Cf. Appendice 4) nous permet de connaître les phases relatives de ces éléments de matrice :

On trouve :

$$\langle e \Gamma_7 | m_- | f \Gamma_8 \rangle = - \langle e \Gamma_8 | m_+ | f \Gamma_7 \rangle$$

et :

$$\langle e \Gamma_5 | m_+ | f \Gamma_7 \rangle = - \langle e \Gamma_6 | m_- | f \Gamma_8 \rangle$$

Il est alors possible de connaître les règles de

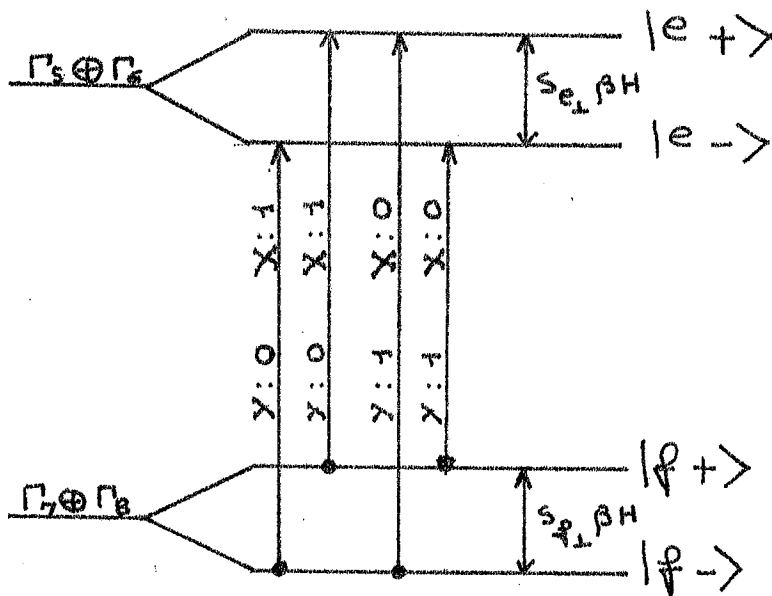
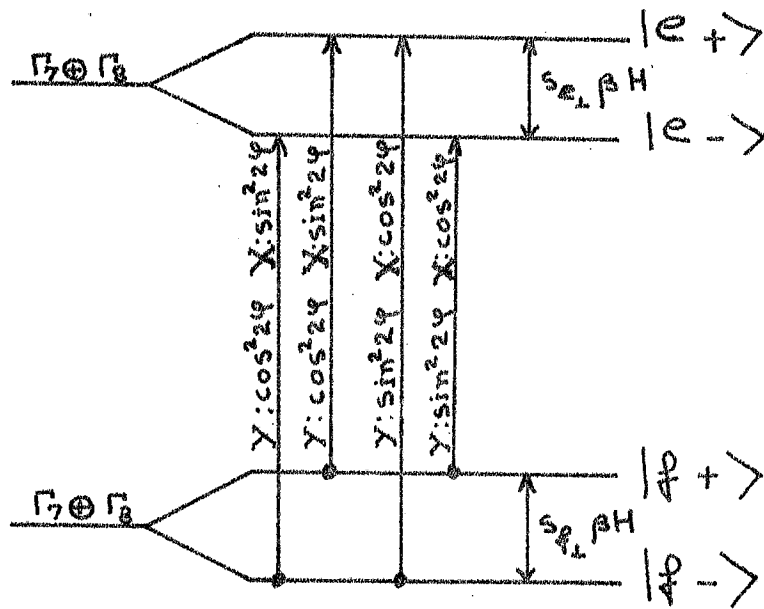


Fig 35

sélection* en m_x et m_y , puis en m_X et m_Y entre des fonctions du type $|\varphi \pm\rangle$ et $|e \pm\rangle$.

Les diagrammes de la figure (35) représentent les intensités relatives de chacune des transitions pour les polarisations X et Y.

Dans le cas d'une transition $\Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$ le DLM aura pour expression :

$$\Delta D(\nu) = D_X - D_Y = -\frac{\beta^2 H^2}{2} s_{\perp e} s_{\perp \varphi} \left(\frac{d^2 D(\nu)}{d\nu^2} - \frac{1}{KT} \frac{dD(\nu)}{d\nu} \right) \cos 4\varphi$$

Pour une transition $\Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \rightarrow \Gamma_5 \oplus \Gamma_6$, on trouve :

$$\Delta D(\nu) = -\frac{\beta^2 H^2}{2} s_{\perp e} s_{\perp \varphi} \left(\frac{d^2 D(\nu)}{d\nu^2} - \frac{1}{KT} \frac{dD(\nu)}{d\nu} \right)$$

Ces résultats justifient le modèle que nous avons choisi au chapitre I pour établir une expression analytique de l'effet Voigt-Cotton-Mouton ; le diagramme utilisé correspondait à une orientation de l'axe x du cristal ~~le long~~ // du champ magnétique.

Remarque.

Lorsque les niveaux qui interviennent dans la transition ne sont pas isolés, un traitement de perturbations au second ordre permet d'introduire dans l'expression du DLM, d'éventuels "mélanges" des fonctions d'onde par le champ magnétique. (Appendice V)

3) Résultats expérimentaux (Nd^{3+} - CaWO_4)

a) Transition ${}^4I_{9/2}(\Gamma_7 \Gamma_8) \longrightarrow {}^2P_{1/2}(\Gamma_7 \Gamma_8)$

La méthode de mesure de $s_{\perp e}$ à partir du DLM n'ayant

* Les axes x, y et z sont liés au cristal tandis que les axes X, Y et Z sont ceux du laboratoire.

ΔD
DLM: variation de l'amplitude
lorsque l'on fait tourner le cristal

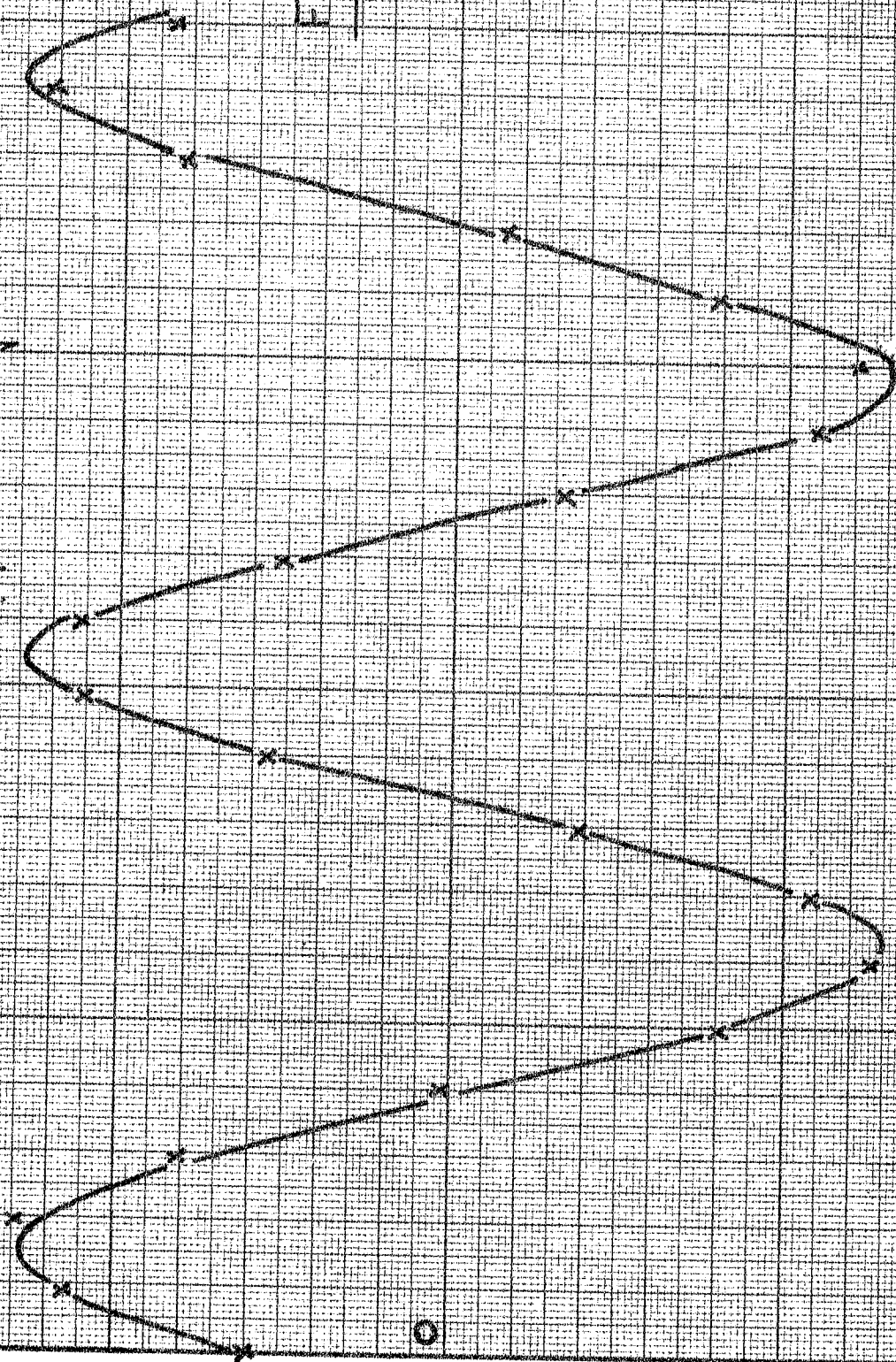


Fig 38

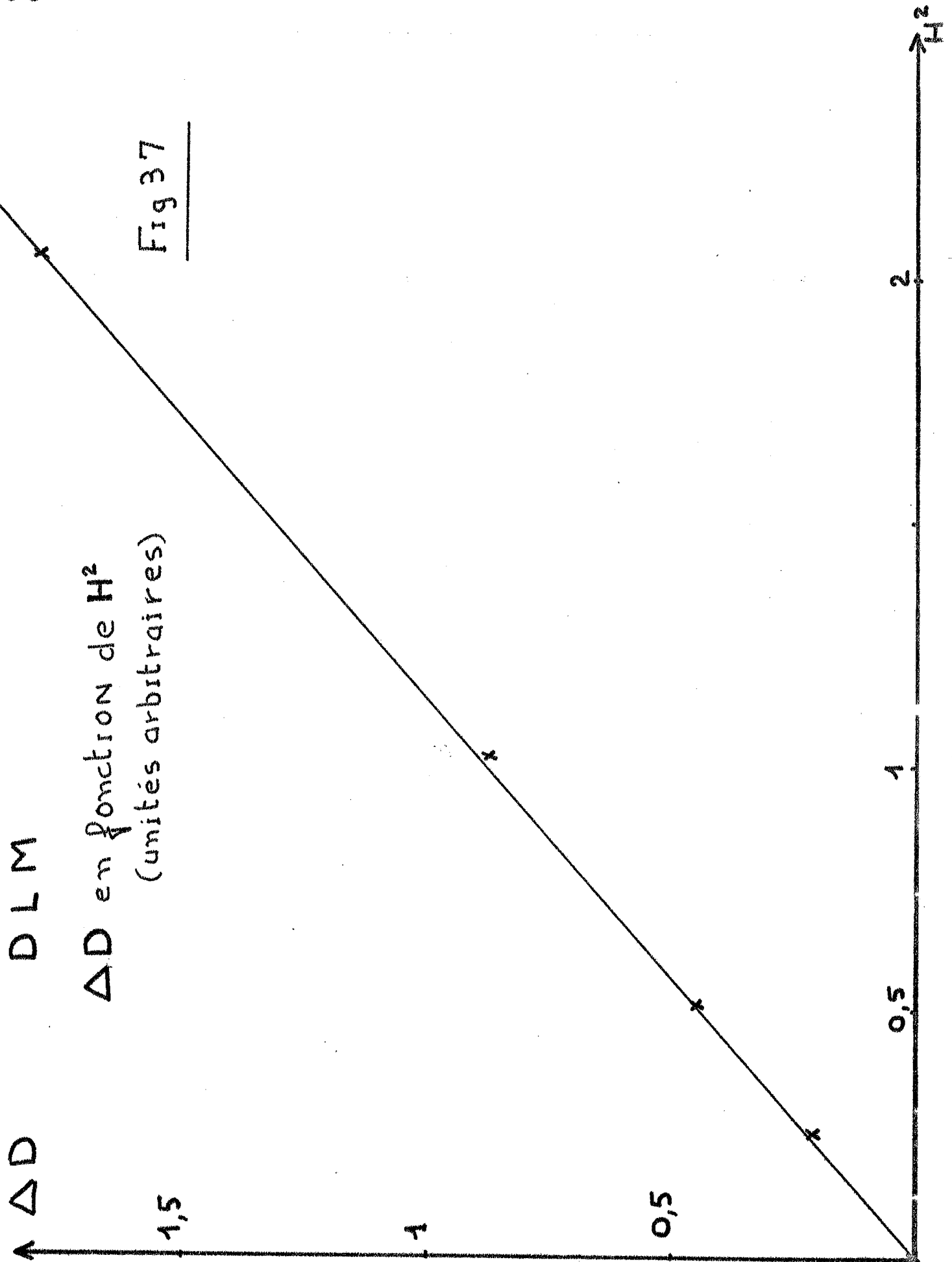
Rotation du
cristal

150°

100°

50°

0°



D L M

ΔD en fonction de H^2
(unités arbitraires)

Fig 37

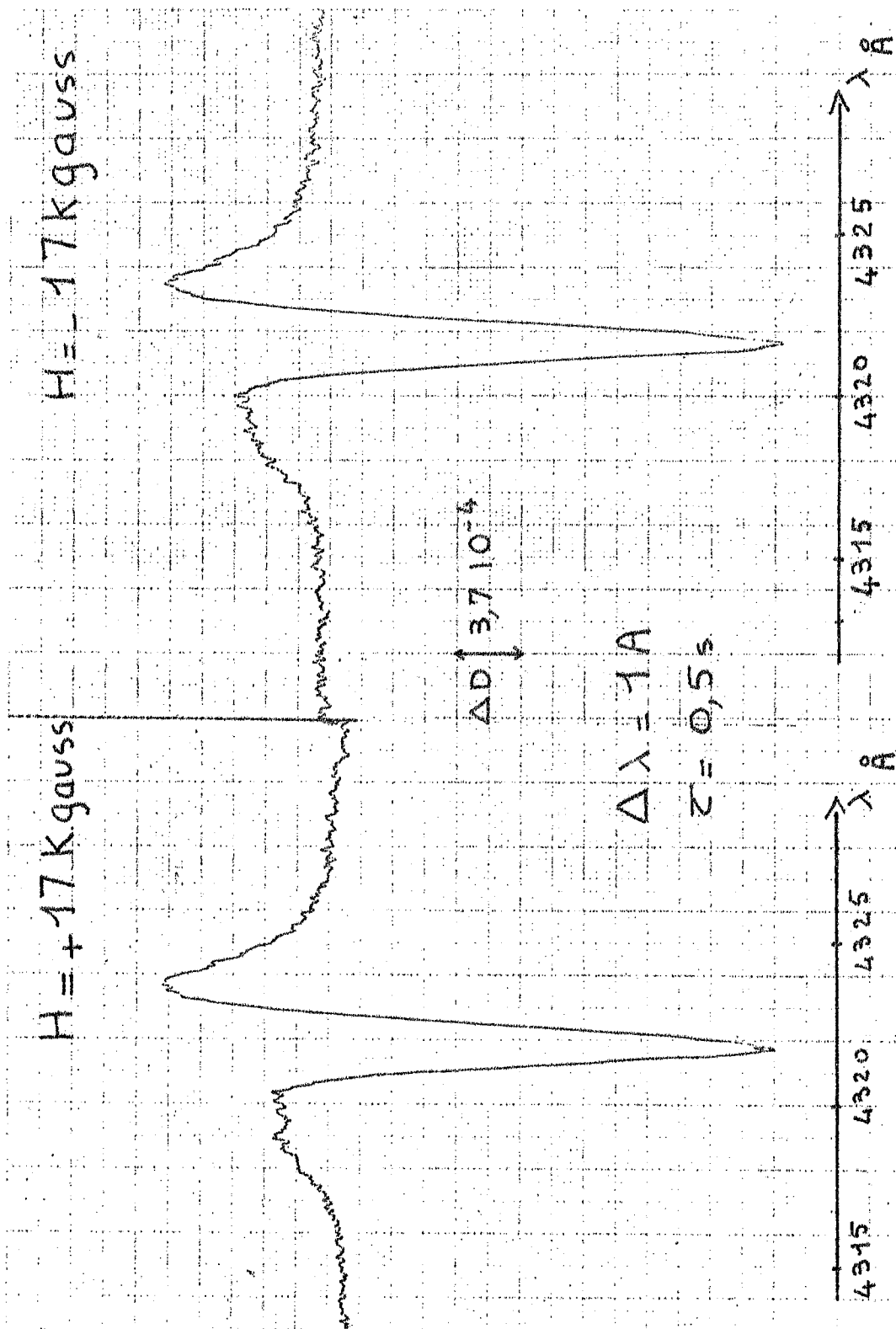


Fig 36

pas été utilisée auparavant, nous avons voulu vérifier dans un cas simple la validité de nos mesures (9).

Pour le niveau $^2P_{1/2}$, $s_{e_{\perp}} = s_{e_{\parallel}}$, $s_{e_{\parallel}}$ ayant été déterminé au laboratoire en DCM. Il est alors possible de comparer les résultats expérimentaux obtenus par les deux techniques.

La figure (36) représente la courbe de DLM obtenue à la température ambiante pour un champ de 1,7 Tesla. Nous constatons que le terme proportionnel à la dérivée seconde de la courbe d'absorption domine.

La valeur de $s_{e_{\perp}}$ déduite des spectres de DLM et d'absorption est :

$$s_{e_{\perp}} = 0,55 \pm 0,1$$

Ce résultat est en bon accord avec les valeurs expérimentales (0,55 à partir des mesures de DCM) et théoriques (0,62). Nous avons utilisé la valeur

$s_{f_{\perp}} = 2,53$ déterminée par résonance paramagnétique.

Nous avons vérifié, toujours sur la raie $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ que la variation de l'amplitude du phénomène était proportionnelle à H^2 (fig. 37) et cela pour des champs variant dans le rapport 1 à $\sqrt{8}$.

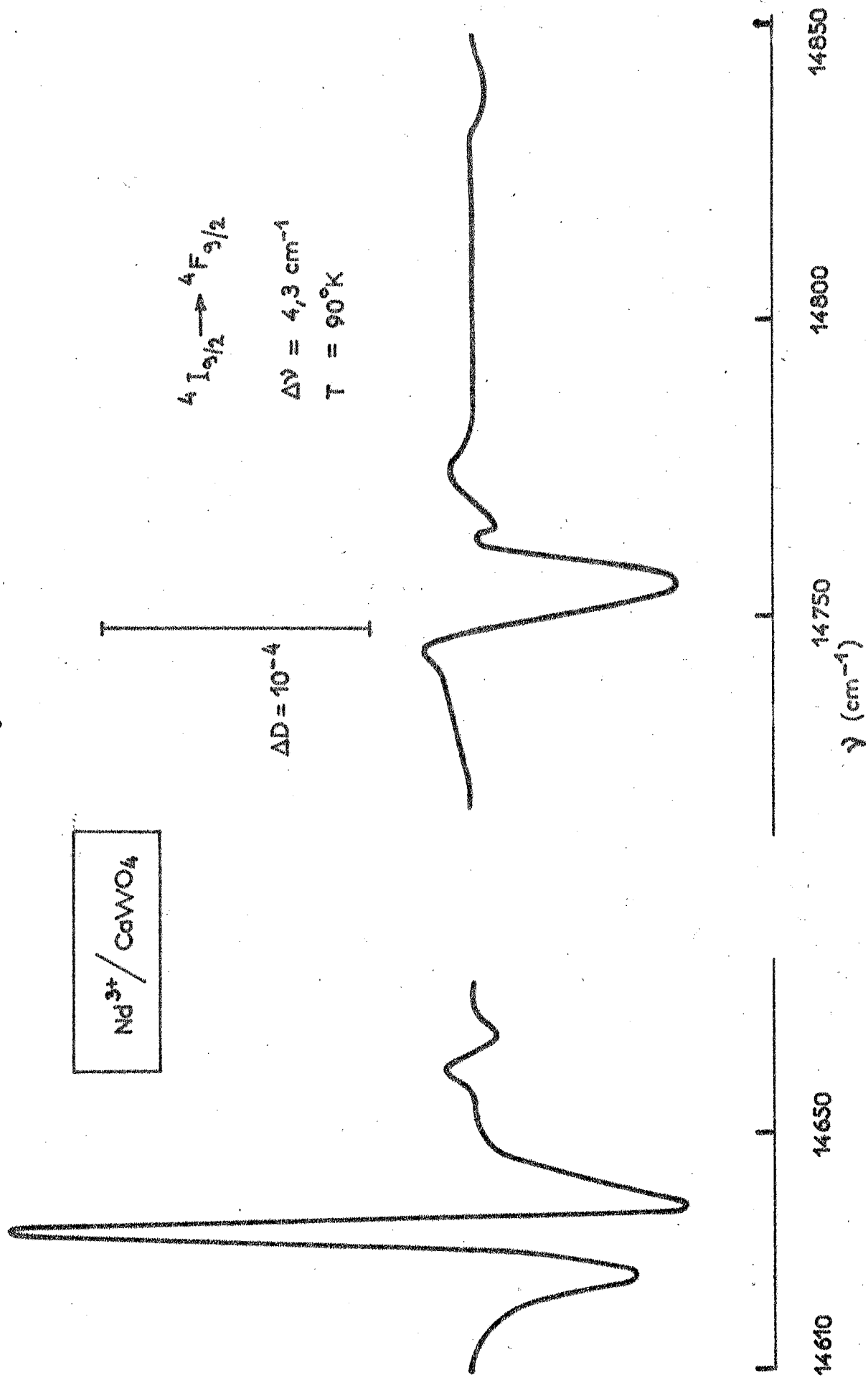
Enfin, la figure 38^{montre} la variation du DLM en fonction de φ . Cette courbe peut être représentée aux erreurs expérimentales près par : $Ct^e \times \cos 4\varphi$, conformément aux prévisions du paragraphe précédent.

Facteurs de Landé (S_L) des sous-niveaux de l'ion Nd^{3+}
 dans $CaWO_4$. Transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$,
 ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^2G_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$

Transitions	Energies (cm^{-1})	S_L (DLM)	S_L (théorique)
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	14 632 14 660 14 831	5,4 $\pm 0,6$ 2,4 $\pm 0,6$ $\leq 0,7$	5,98 4,10 0,13
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	15 830 15 873 15 897 15 952	4,9 $\pm 0,5$ 4,3 $\pm 0,5$ 3,4 $\pm 0,4$ 1,2 $\pm 0,2$	
${}^4I_{9/2} \rightarrow$ $\begin{matrix} \nearrow {}^2D_{3/2} \\ \rightarrow {}^2G_{9/2} \\ \searrow {}^4G_{11/2} \end{matrix}$	21 088 21 110 21 154 21 268 21 345 21 512 21 560 21 795	0,5 $\pm 0,1$ $< 0,1$ 0,2 $\pm 0,05$ 5,7 $\pm 0,8$ 0,6 $\pm 0,1$ 0,5 $\pm 0,3$ 1,4 $\pm 0,3$ 0,5 $\pm 0,2$	

Tableau V

Fig 39 bis



77a

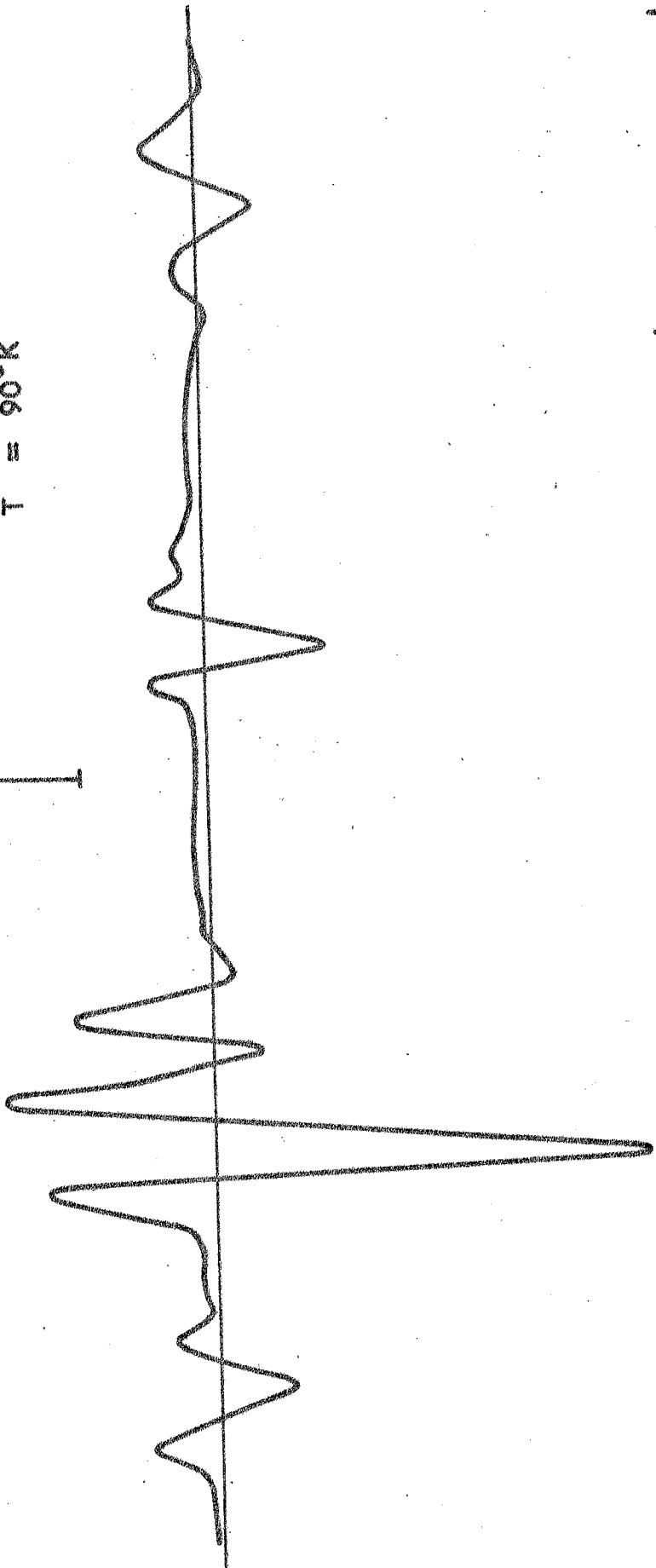
$\text{Nd}^{3+} / \text{CaWO}_4$

$4I_{9/2} \rightarrow 2H_{11/2}$

$\Delta D = 10^{-4}$

$\Delta \nu = 5,0 \text{ cm}^{-1}$

$T = 90^\circ \text{K}$



ν (cm^{-1})

F: 39

b) Autres transitions

Nous avons noté sur le tableau V les principaux résultats obtenus pour les raies du visible et du proche infra-rouge que nous avons étudiées en DCM* (Fig. 39)

VIII - CONCLUSION.

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé le DCM et le DLM afin d'obtenir expérimentalement les facteurs de séparation spectroscopiques $s_{e//}$ et $s_{e\perp}$ dans les états excités de bandes, ces facteurs n'étant pas observables directement par effet Zeeman.

Nous avons pu mettre également en évidence et parfois mesurer les termes non diagonaux (46) de l'hamiltonien Zeeman qui, en mélangeant au premier ordre les fonctions d'onde de sous-niveaux différents, conduisent à des termes indépendants de la température et d'allure paramagnétique.

Les résultats obtenus ont déjà été utilisés par d'autres auteurs (36) pour préciser le spectre de Nd^{3+} dans $CaWO_4$. D'autres mesures du même type devraient compléter utilement les données des mesures d'absorption ou de fluorescence et conduire à une meilleure connaissance du spectre des ions de terres rares dans les matrices cristallines.

* donc pour lesquelles nous connaissons la valeur de $s_{e\perp}$

**V) APPLICATION DES EFFETS MAGNETO-OPTIQUES AU CAS DES CENTRES
ANISOTROPES :**

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE Nd^{3+} DANS CaF_2

I - INTRODUCTION.

1) Définition

Lorsque l'on dope un cristal optiquement isotrope il arrive fréquemment que la symétrie du champ cristallin qui entoure l'ion dopant ne soit plus celle de la maille élémentaire avant la substitution. Les causes de cette baisse de symétrie locale peuvent être d'origine dynamique (Effet Jahn Teller) ou statique (différence de rayons ioniques, de valence...). L'anisotropie locale qui résulte de cette descente en symétrie n'est cependant pas perceptible optiquement et le cristal conserve son isotropie macroscopique car les "centres" (nous appellerons centre l'ion dopant et son environnement immédiat) s'orientent statistiquement selon des axes équivalents de la maille cubique.

A titre d'exemple, citons les halogénures alcalins (KCl, KBr...) dopés avec des ions de métaux divalents (Pb^{2+} ...) et la fluorine (CaF_2) dopée avec des ions de terres rares trivalents (Tr^{3+} : Ce^{3+} Pr^{3+} Nd^{3+} ...). Nous avons plus particulièrement étudié ce dernier cas.

79a

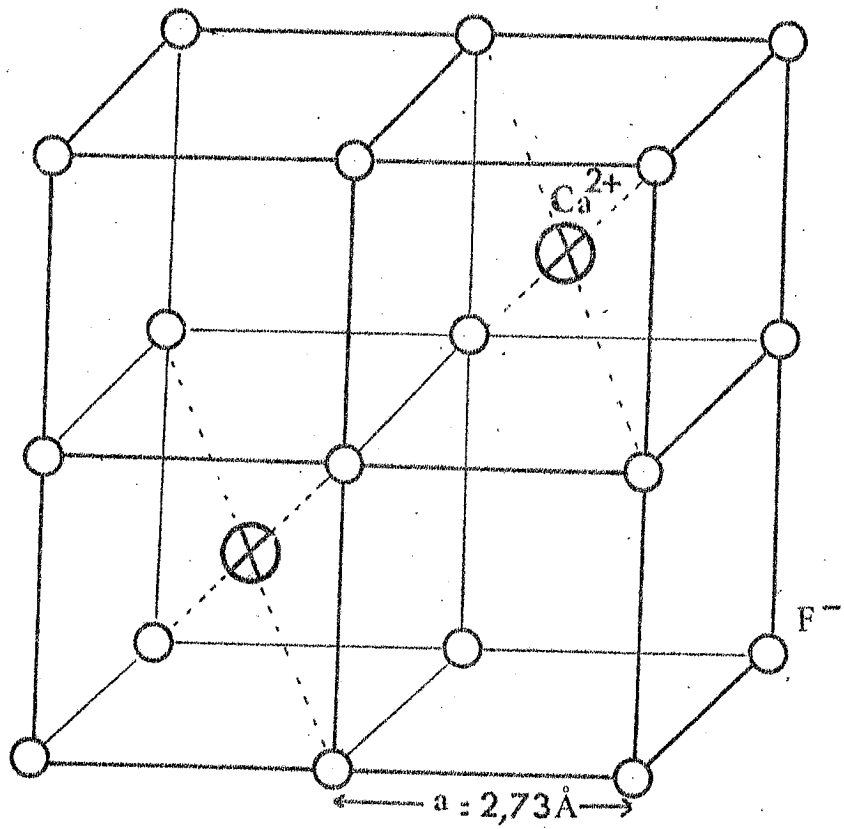


fig 4 O a : CaF_2

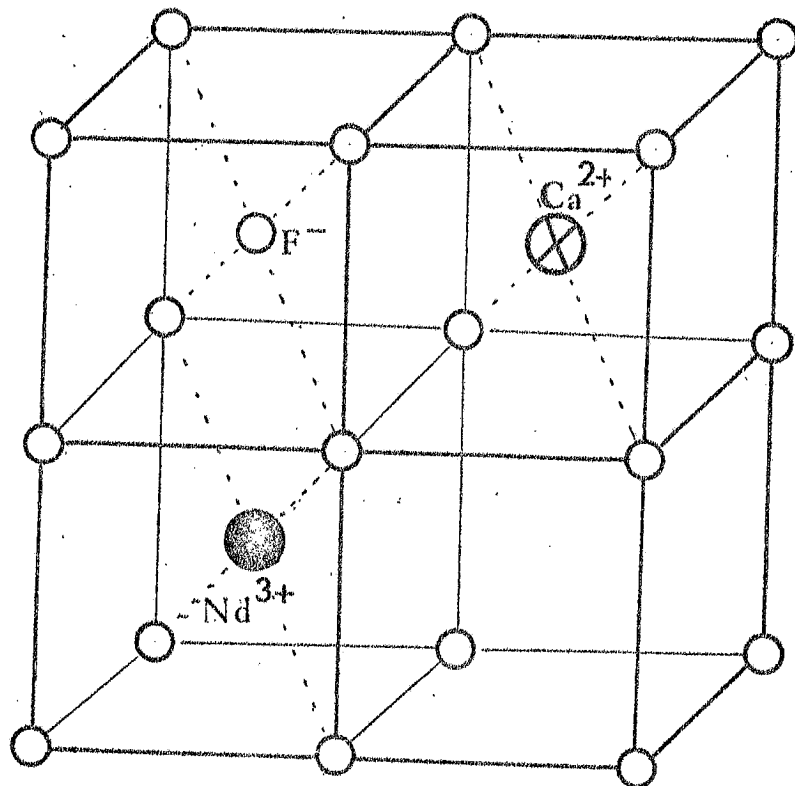


fig 4 O b : Type I

2) Fluorine dopée avec des ions de terres rares trivalentes.

La fluorine cristallise dans le système cubique faces centrées. Elle est transparente dans la gamme $0,2 \mu \leftrightarrow 8 \mu$ et peut être facilement dopée avec des ions de terres rares qui ont un rayon ionique voisin de celui du calcium ($\sim 1 \text{ \AA}$). Ces propriétés font de CaF_2 un support de choix pour la fabrication des lasers solides. L'émission laser a pu être obtenue avec de nombreuses terres rares divalentes (TR^{2+}) ou trivalentes (TR^{3+}) (Sm^{2+} Dy^{2+} Tm^{2+} Nd^{3+} Er^{3+} Ho^{3+}).

Si les TR^{2+} possèdent dans CaF_2 un entourage dont la symétrie est parfaitement cubique ($1b$) (9) (O_h) il n'en est pas de même pour les TR^{3+} à cause de la compensation de charge. Ce phénomène a lieu de différentes façons selon le mode de dopage et l'on peut distinguer deux groupes de cristaux de fluorine :

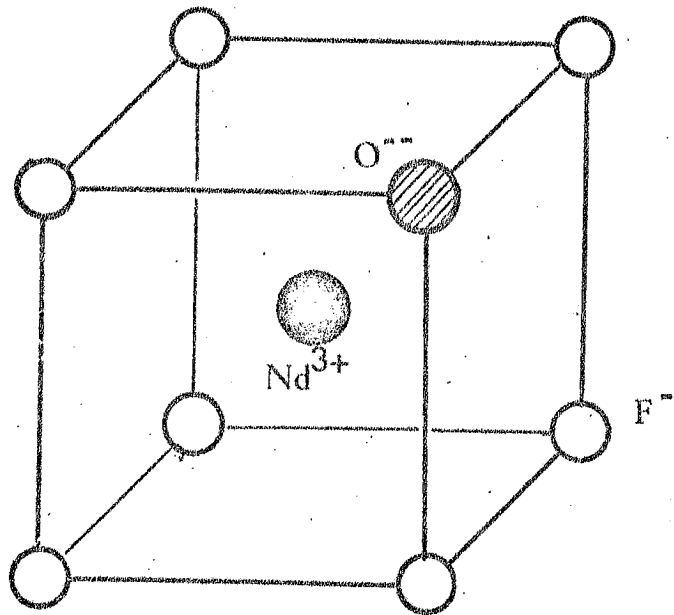
- Le groupe I qui correspond aux cristaux dopés en milieu réducteur,
- Le groupe II qui est caractérisé par la présence d'oxygène dans le cristal.

Dans les deux groupes, on suppose que l'ion TR^{3+} ($= \text{Nd}^{3+}$) se substitue à un ion Ca^{2+} . Les divers mécanismes de compensation de charges conduisent cependant à des symétries locales différentes selon que le dopage est effectué à l'aide de fluorure ou de l'oxyde de terre rare par exemple.

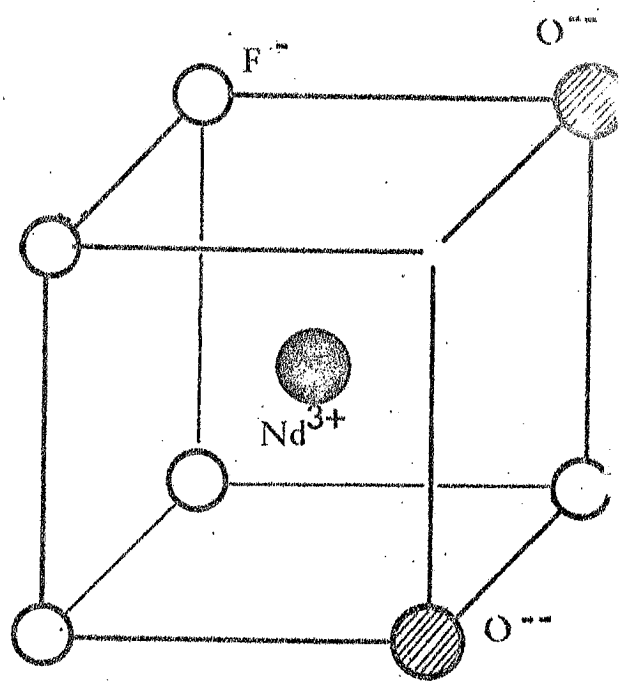
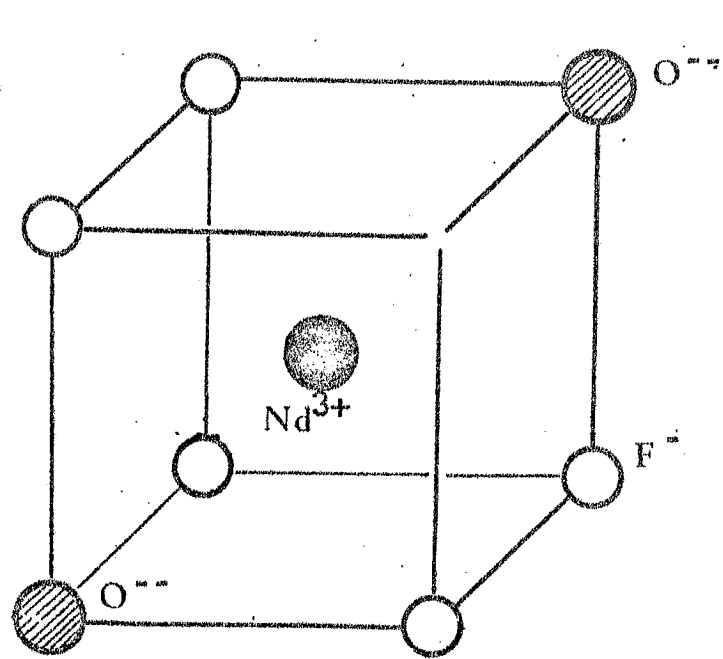
GROUPE I (Fig. 40)

Un ion F^- interstitiel vient se placer au centre de l'un des six cubes voisins de celui qu'occupe l'ion Nd^{3+} . On a donc un axe d'ordre 4 (l'axe reliant F^- à Nd^{3+}) parallèle à l'un des axes principaux du cube et le groupe de symétrie ponctuel est $C_4 v$.

80a



Type II A



Types II B et II C

Fig 41

GROUPE II.

Dans ce cas, l'oxygène est à l'origine de la compensation de charge : l'ion O^{2-} se substitue aisément à l'ion F^- (les rayons ioniques sont respectivement de 1,36 et 1,40 Å). On peut envisager plusieurs mécanismes. Le plus fréquent est celui du groupe II A (Fig.41) : O^{2-} remplace un des fluors qui entourent TR^{3+} ; on a ainsi création d'un centre trigonal ($C_3 v$) autour d'axes ternaires du cube. En dopant CaF_2 avec de l'oxyfluorure de Nd^{3+} (NdOF) le C.N.E.T. a réalisé des cristaux de type II A presque purs.

On distingue également des sites de plus basse symétrie (groupes II B et II C) dans le cas du dopage à l'oxyde Tx_2O_3 : les ions O_2^- remplacent deux ions F^- et il apparaît une vacance d'ion fluor (Fig.41).

3) Etudes spectroscopiques.

Comme dans le cas d'ions dopant des matrices anisotropes (Cf. Ch. III) l'étude spectroscopique des centres anisotropes dopant des matrices isotropes, impose d'aborder les problèmes suivants :

- Détermination de la symétrie locale du centre.
- Connaissance des représentations irréductibles associées aux niveaux fondamentaux et excités.
- Pointé des énergies correspondant aux différentes transitions.
- Mesure éventuelle des facteurs de Landé des états fondamentaux et excités.

Examinons dans un premier temps, les résultats auxquels peuvent conduire les mesures d'absorption.

L'étude des spectres d'absorption est loin de fournir autant d'informations que dans le cas de centres

orientés. Il est en effet facile de prouver que, pour des centres répartis de façon statistique autour d'axes équivalents du cube, l'absorption est indépendante de l'orientation du vecteur champ électrique de l'onde initiale.

Montrons le sur un exemple simple : celui des centres du type II A orientés selon les axes ternaires du cube.

Soient α, β, γ les cosinus directeurs (pris par rapport aux axes principaux du cube) de la direction du champ électrique de l'onde incidente ; nous allons étudier séparément le cas de l'absorption π (champ électrique parallèle à l'axe du centre) et l'absorption σ (champ électrique perpendiculaire à l'axe du centre) étant bien entendu que dans le cas général on observe une superposition des deux effets.

Absorption π

Il nous faut considérer le carré de la projection du champ électrique le long de l'axe des centres.

C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} (\alpha + \beta + \gamma)^2 & \text{ pour les centres situés selon l'axe } [1 \ 1 \ 1] \\ \frac{1}{3} (\alpha - \beta + \gamma)^2 & \text{ " " " " " " } [1 \ -1 \ 1] \\ \frac{1}{3} (\alpha + \beta - \gamma)^2 & \text{ " " " " " " } [1 \ 1 \ -1] \\ \frac{1}{3} (\alpha - \beta - \gamma)^2 & \text{ " " " " " " } [1 \ -1 \ -1] \end{aligned}$$

La contribution de l'ensemble des centres est :

$$\frac{4}{3} [\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2] = ct^e \text{ indépendante de } \alpha \ \beta \ \gamma$$

Soit le tiers de ce que l'on observerait pour des centres tous orientés parallèlement à la direction de propagation.

Absorption σ

Nous devons considérer le carré de la projection du champ électrique perpendiculairement à l'axe des centres.

C'est-à-dire :

$$\begin{array}{ll} \frac{1}{3} (\beta - \gamma)^2 + (\alpha - \gamma)^2 + (\alpha - \beta)^2 & \text{pour l'axe } [1 \ 1 \ 1] \\ \frac{1}{3} (\beta + \gamma)^2 + (\alpha - \gamma)^2 + (\alpha + \beta)^2 & \text{" " } [1 \ -1 \ 1] \\ \frac{1}{3} (\beta + \gamma)^2 + (\alpha + \gamma)^2 + (\alpha - \beta)^2 & \text{" " } [1 \ 1 \ -1] \\ \frac{1}{3} (\beta - \gamma)^2 + (\alpha + \gamma)^2 + (\alpha + \beta)^2 & \text{" " } [1 \ -1 \ -1] \end{array}$$

La contribution totale est encore une constante indépendante de α , β et γ ; elle est les deux-tiers de ce que l'on obtiendrait pour quatre centres alignés.

La seule information que l'on peut déduire des mesures d'absorption est le dénombrement et le pointé des raies, mais rien concernant la symétrie de l'ion ou les représentations des niveaux ; en effet, le cristal conserve une isotropie globale.

L'idée vient à l'esprit d'appliquer au cristal une perturbation extérieure d'orientation convenable (champ électrique, magnétique, contrainte uniaxiale...) afin de différencier les centres qui se trouvent autour d'axes cristallographiques équivalents mais distincts. On dit dans ce cas que la perturbation lève la dégénérescence d'orientation (47), (par exemple dans le cas d'une symétrie trigonale il y a une dégénérescence d'orientation d'ordre 4 des centres orientés le long des 4 axes d'ordre 3 du cube).

Différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour connaître l'orientation des centres :

- L'effet Stark linéaire (48) (ou Pseudo-Stark)
- L'effet Zeeman (49)
- La piezospectroscopie (47)

On observe généralement de façon directe la levée de dégénérescence. Mais ceci n'est possible que lorsque les raies sont fines ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) ; dans le cas de bandes larges peut-on envisager l'étude de ces effets par des méthodes différentielles basées sur les polarisations des diverses composantes d'une transition après application de la perturbation ?

Les électrons 4f des TR^{3+} sont particulièrement bien protégés. Les champs électriques (Effet Stark) et les petites modifications du réseau cristallin (Effet piezospectroscopique (50)) agissent peu sur les niveaux d'énergie ; nous avons donc étudié l'influence d'une perturbation magnétique, c'est-à-dire l'effet Faraday et le Dichroïsme Linéaire Magnétique.

Nous essaierons de montrer quelle est la nature des effets que l'on peut mettre en évidence et quels renseignements on peut en déduire ; nous appliquerons enfin les résultats obtenus à l'étude du spectre de l'ion Nd^{3+} situé dans une matrice de CaF_2 (Type II A).

Remarque.

La démonstration précédente suppose que l'état de polarisation se conserve au cours de la propagation, et, en particulier néglige l'elliptisation et (ou) la rotation de la vibration α, β, γ due à la "biréfringence" des centres. Cette "biréfringence", généralement faible, est difficile à évaluer. Nous avons pu cependant vérifier expérimentalement que les cristaux avaient des propriétés optiques macroscopiquement isotropes en champ magnétique nul.

II - EFFET FARADAY (DCM^{*})

- 1) Le DCM met-il en évidence la levée de la dégénérescence d'orientation ?

Après application du champ magnétique selon une orientation convenablement choisie du cube, nous pouvons nous demander si l'Effet Faraday induit dépend des positions relatives du champ magnétique et de l'axe des centres.

Prenons le cas simple de centres axiaux et d'une transition polarisée seulement σ

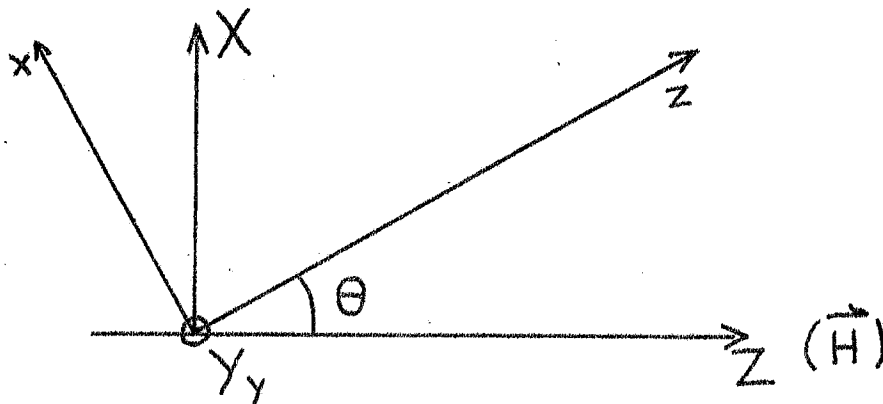


Fig 42

Si nous considérons une lumière σ_+ par rapport à la direction \vec{Z} du champ magnétique H , on peut décomposer [(51) et (52)] cette vibration en une somme de σ_+ , σ_- et π rapportée à l'axe z du centre (Fig. 42).

$$\sigma_{+z} = a \sigma_{+z} + b \sigma_{-z} + c \pi_z \quad \text{avec } a^2 + b^2 + c^2 = 1$$

Pour déterminer les paramètres a , b et c , exprimons

* Nous raisonnerons dans le cas du dichroïsme circulaire magnétique (DCM), étant bien entendu que les résultats sont directement transposables en dispersion rotatoire magnétique (DRM) par application des formules de Kramers Kronig.

que la vibration initiale d'équation :

$$\begin{aligned} X &= \cos \omega t \\ Y &= \sin \omega t \end{aligned} \quad \text{dans le système d'axe } XYZ$$

a pour expression dans le système $x y z$:

$$x = \cos \omega t \cos \Theta = \frac{\cos \Theta + 1}{2} \cos \omega t + \frac{\cos \Theta - 1}{2} \cos \omega t$$

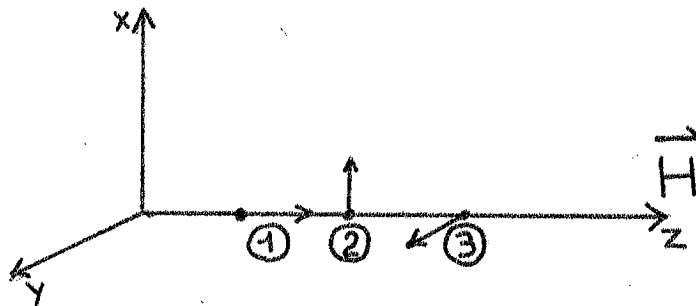
$$y = \sin \omega t = \frac{\cos \Theta + 1}{2} \sin \omega t - \frac{\cos \Theta - 1}{2} \sin \omega t$$

$$\text{D'où : } a = \frac{\cos \Theta + 1}{2} \quad b = \frac{\cos \Theta - 1}{2} \quad c = \sin \Theta$$

Le DCM est proportionnel à $(a^2 - b^2) = \cos \Theta$
il faut en outre tenir compte de la projection de H sur
 Z soit encore $\cos \Theta$: le facteur de réduction du DCM est donc $\cos^2 \Theta$.

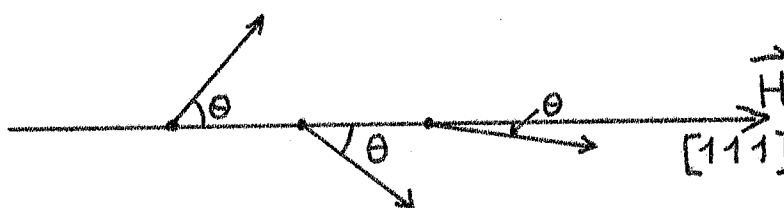
Appliquons ce résultat au cas des centres tétra-
gonaux. Considérons deux orientations particulières de H .

- $H // [100]$



Soit $x y z$ le système d'axes principaux du cube,
les centres forment trois groupes : ①. ceux qui sont orien-
tés selon \vec{Oz} qui donnent du DCM sans facteur de réduction.
② et ③ qui ne donnent pas de DCM. Le DCM est donc le
tiers de ce qu'il serait si tous les centres étaient
orientés selon z .

- H // [111]



Les trois ensembles de centres font le même angle avec 111.

$$\text{Le DCM est égal à } 3x \cos^2 \Theta = 3 \times \frac{1}{3} = 1$$

Là encore, le DCM est le tiers de ce qu'il serait si tous les centres étaient orientés selon la direction du champ magnétique. Dans le cas de centres trigonaux, on verrait de même que la réduction qui affecte les mesures de DCM est identique lorsque l'on se propage parallèlement à [100] ou à [111].

Contrairement à ce qui a été annoncé par d'autres auteurs (53) il n'est donc pas possible de mettre en évidence l'anisotropie des centres par Effet Faraday.

Ce résultat a été confirmé expérimentalement sur deux types de cristaux de CaF_2 dopés au Nd^{3+} , l'un du groupe I (Tétragonal) l'autre du groupe II A (Trigonal).

Nous avons vérifié aux erreurs d'expérience près ($\sim 5\%$) que le rapport DCM/Absorption ou DRM/Absorption ne variait pas quand les échantillons étaient orientés selon [100] ou [111].

2) Mesures magnétiques par Effet Faraday. Cas des centres axiaux.

Nous avons vu que l'effet Faraday ne permettait pas de préciser directement l'orientation des centres dans la matrice. On peut cependant déduire des mesures de DCM des données spectroscopiques intéressantes et en particulier les facteurs de Landé des états excités. C'est ce que nous nous proposons de montrer.

a) Mesure directe de s_g : Cas des transitions polarisées seulement σ^-

Lorsque la transition est polarisée seulement σ^- (ce qui ne peut être déterminé qu'indirectement) on peut, comme l'a fait Y. Merle d'Aubigné, dans le cas des centres "R" (52) (Transition $A \rightarrow E$ en symétrie C_{3v}) évaluer la réduction du DCM par rapport au cas où tous les centres ont leurs axes parallèles au champ magnétique, puis calculer celle de l'absorption, enfin corriger le rapport DCM/Absorption obtenu expérimentalement.

On peut montrer que le DCM est multiplié par $\frac{1}{3}$ tandis que l'absorption est multipliée par $\frac{2}{3}$. Donc le rapport $\frac{\text{DCM}}{\text{Absorption}}$ observé est la moitié de la valeur obtenue lorsque tous les centres sont parallèles au champ magnétique.

b) Cas général : transitions polarisées σ et π

C'est le cas le plus fréquent (Transitions doublet \rightarrow doublet pour des systèmes à nombre pair ou impair d'électrons).

A l'absorption σ vient se superposer le spectre polarisé π dont on ne connaît généralement pas la contribution à l'absorption totale.

Considérons le schéma de transitions ci-dessous qui se produit fréquemment dans le cas des groupes axiaux (Transitions $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ en symétrie C_{4V} ou $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ en C_{3V} , pour H parallèle à l'axe de quantification).

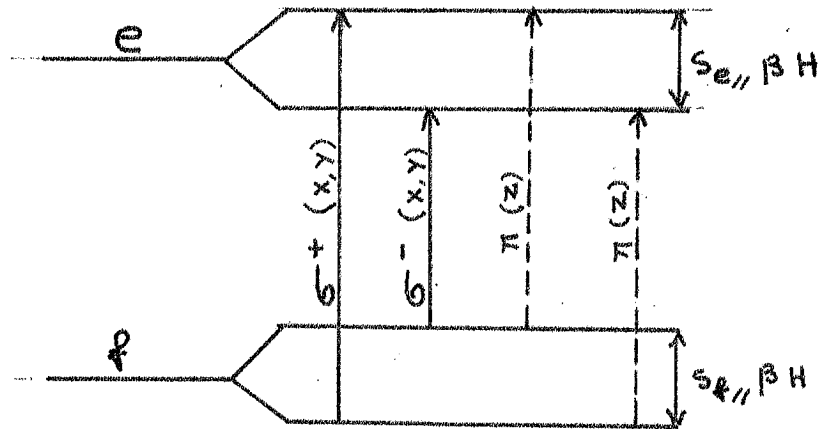


Fig 43

Nous allons montrer que l'absorption π ne peut pas être à l'origine de terme de type dia ou paramagnétiques dans le cas des groupes "axiaux" C_{3V} ou C_{4V}

Rappelons brièvement l'expression des termes A (diamagnétique) et C (paramagnétique) des formules de Stephens (7) (Cf. Chapitre I, 3).

Dans le cas d'une transition $f \rightarrow e$, si H est parallèle à la direction α , α , β et γ formant un trièdre direct :

$$A = \frac{3}{d} \sum_{f, e} \left[\langle e | \mu_x | e \rangle - \langle f | \mu_x | f \rangle \right] m \left[\langle f | m_\beta | e \rangle \langle e | m_\gamma | f \rangle \right]$$

$$C = \frac{3}{d} \sum_{f, e} \left[\langle f | \mu_x | f \rangle \right] m \left[\langle f | m_\beta | e \rangle \langle e | m_\gamma | f \rangle \right]$$

Pour que A et C soient nuls, il suffit que le produit d'éléments de matrice :

$$\langle f | m_\beta | e \rangle \langle e | m_\gamma | f \rangle$$

soit nul.

Nous pouvons, à l'aide des relations: (voir Appendice 4)

$$\langle a' | m_x | b \rangle = - \langle b' | m_x | a \rangle = i \lambda \quad (\lambda \text{ réel})$$

$$\langle a' | m_z | a \rangle = - \langle b' | m_z | b \rangle = \mu \quad (\mu \text{ réel})$$

évaluer les éléments de matrice des opérateurs dipolaires électriques correspondant à des directions de polarisation perpendiculaires à celle du champ magnétique. Ce calcul est analogue à celui qui a été fait pour connaître les polarisations des composantes Zeeman de la transition $\Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$ en symétrie S_4 pour un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de quantification (Z). Soit X la direction du champ magnétique ; pour que l'absorption π puisse ^{pleinement} intervenir il faut que X soit perpendiculaire à l'axe Z du centre

On obtient :

$$\langle e_+ | m_z | f_- \rangle = \langle e_- | m_z | f_+ \rangle = 0$$

$$\langle e_+ | m_z | f_+ \rangle = \langle e_- | m_z | f_- \rangle \neq 0$$

$$\langle e_+ | m_y | f_+ \rangle = \langle e_- | m_y | f_- \rangle = 0$$

Il ne peut y avoir de termes A et C que pour une transition polarisée à la fois en Z et en Y. C'est le cas des transitions $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ (C_{4v}) ou $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ (C_{3v}) (Fig. 43).

Les relations ci-dessus nous montrent cependant que les produits :

$$\langle e+ | m_y | f+ \rangle \langle e+ | m_z | f+ \rangle$$

ou

$$\langle e- | m_y | f- \rangle \langle e- | m_z | f- \rangle$$

sont nuls.

Donc la polarisation π ne conduit à aucun effet de type dia ou paramagnétique (c'est-à-dire faisant intervenir des éléments diagonaux de l'hamiltonien Zeeman)*.

La présence d'absorption π dans le spectre fait que l'on ne peut pas évaluer le rapport DCM/Densité optique qui conduit à la détermination de s_F et de $s_E + s_F$ à partir de termes "Q" et "C".

Les valeurs que l'on peut déduire des courbes seront en effet :

$$\frac{1}{3} s_{F//} \frac{\frac{2}{3} D_{\sigma}}{\frac{2}{3} D_{\sigma} + \frac{1}{3} D_{\pi}} \text{ et } \frac{1}{3} (s_{E//} + s_{F//}) \frac{\frac{2}{3} D_{\sigma}}{\frac{2}{3} D_{\sigma} + \frac{1}{3} D_{\pi}}$$

Les termes s_F et $(s_E + s_F)$ sont donc réduits dans les mêmes proportions, donc si l'on connaît d'avance la valeur de s_F on peut en déduire la valeur de :

$$\frac{\frac{2}{3} D_{\sigma}}{\frac{2}{3} D_{\sigma} + \frac{1}{3} D_{\pi}} \text{ donc de } s_E$$

On voit ici l'intérêt qu'il y a à coupler les études de DCM et de résonance paramagnétique électronique (RPE) dans l'état fondamental :

- Il sera d'une part possible de déterminer le rapport $\frac{\frac{2}{3} D_{\sigma}}{\frac{2}{3} D_{\sigma} + \frac{1}{3} D_{\pi}}$ donc de connaître les règles de sélection.

($D_{\pi} = 0$ si ce rapport vaut 1 c'est-à-dire si :

$$s_F (\text{RPE}) = s_F (\text{DCM}))$$

* De ce fait, le facteur s_{\perp} n'interviendra pas dans les mesures d'Effet Faraday.

- On pourra également connaître la valeur de $s_{e//}$; les mesures magnétiques dans les états excités deviennent alors possibles.

Remarque.

Nous avons considéré jusqu'à présent les centres possédant un axe d'ordre supérieur ou égal à trois.

Pour les symétries plus basses, il convient de distinguer les systèmes à nombre pairs d'électrons (Spin entier) des systèmes à nombre impair d'électrons (Spin demi-entier).

Dans le premier cas, la théorie des groupes nous indique que tous les niveaux sont dégénérés, donc, sauf raison accidentelle, nous n'observerons que des transitions singulet \rightarrow singulet. L'hamiltonien Zeeman ne comportant que des éléments de matrice non diagonaux, il n'y aura pas de termes de type dia (a) ou paramagnétique (c) dans les spectres d'Effet Faraday. (54)

Dans le cas des systèmes à Spins demi-entiers, d'après le théorème de Kramers, les niveaux sont au moins des doublets dont le comportement magnétique peut être décrit par les trois facteurs de Landé g_x , g_y et g_z ; les spectres feront donc apparaître des termes (A) et (C) liés aux éléments de matrices diagonaux de l'hamiltonien Zeeman, dont l'interprétation est plus délicate.

III - CAS DES CENTRES TRIGONAUX A SPIN DEMI-ENTIER.
APPLICATION A Nd³⁺ TYPE II A DANS LA FLUORINE.

1) Règles de sélection.

Lorsqu'un ion est placé dans un champ cristallin ayant la symétrie du groupe ponctuel C_{3V} les fonctions propres de l'ion libre se décomposent en fonctions d'onde du nouvel Hamiltonien (Cf. chapitre III).

$$H = H(\text{ion libre}) + H_{\text{champ cristallin}}$$

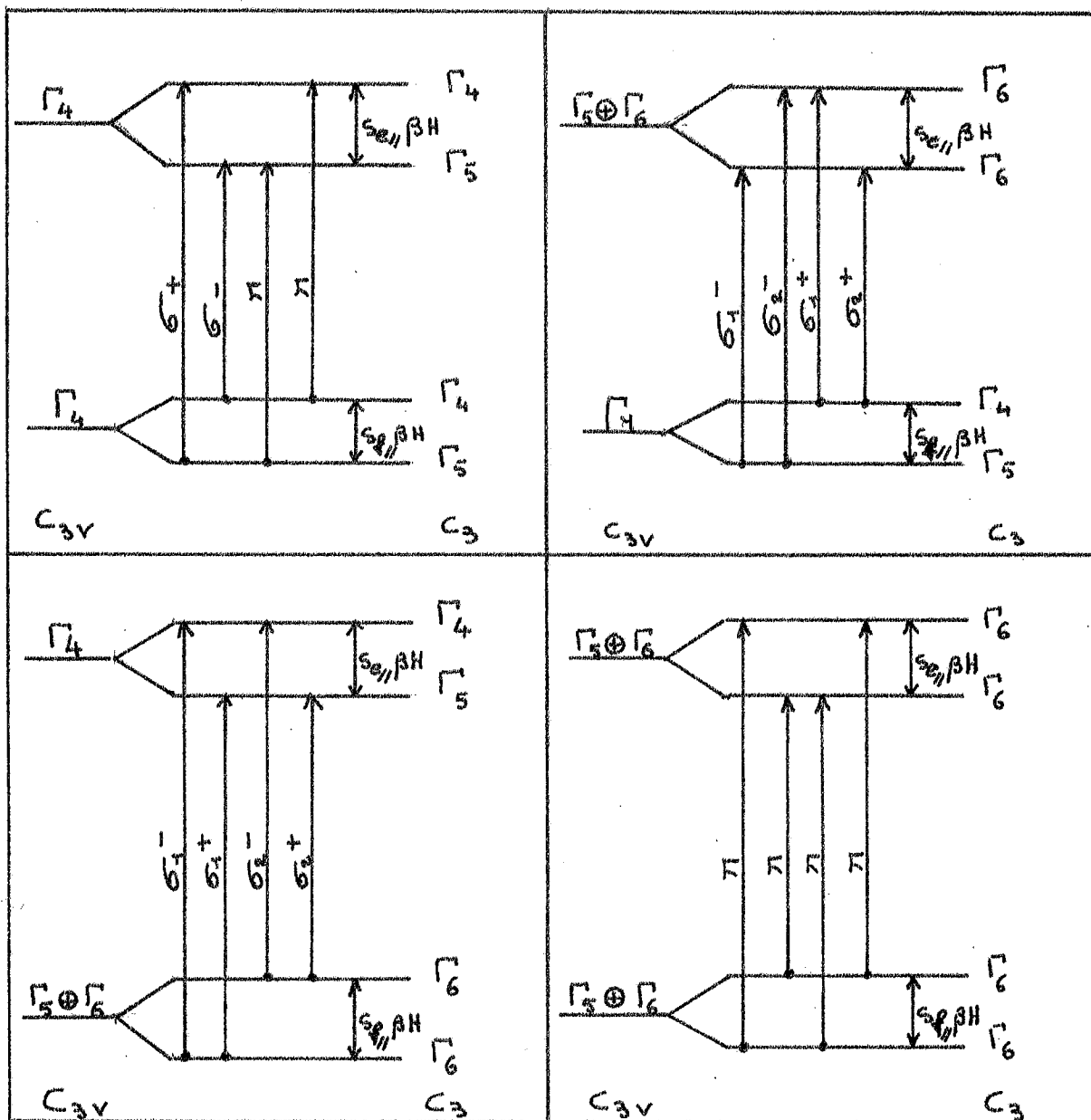
Les "bons" nombres quantiques ne sont plus les "J" mais les représentations irréductibles du groupe C_{3V} .

Les règles de sélection pour des transitions dipolaires électriques s'obtiennent par application du théorème de Wigner-Eckart.

Dans le cas présent nous nous intéressons aux règles de sélection entre sous-niveaux Zeeman après application du champ magnétique parallèlement à l'axe ternaire Z, (Cf. Chapitre III) c'est-à-dire entre les représentations irréductibles de C_3 et non de C_{3V} (la symétrie de champ magnétique $C_{\infty h}$ préserve seulement l'invariance du système par rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe Z). Ces règles sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

C_{3V}	$f \rightarrow$	Γ_4		$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
e	C_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_6
Γ_4	Γ_4	π	σ^+	σ^-	σ^-
	Γ_5	σ^-	π	σ^+	σ^+
$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	Γ_6	σ^+	σ^-	π	π
	Γ_7	σ^+	σ^-	π	π

Les diagrammes Zeeman des différentes transitions déduits du tableau précédent sont représentés sur les schémas suivants :



Remarquons que dans le cas de spin demi-entier (groupe double) lorsque la représentation $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ est mise en jeu, on observe soit 4 transitions σ soit 4 transitions π .

2) Nature de l'état fondamental.

Le premier problème qui se pose est la détermination de la représentation irréductible de l'état fondamental.

L'application des règles de sélection (p 92 et 93) nous montre que :

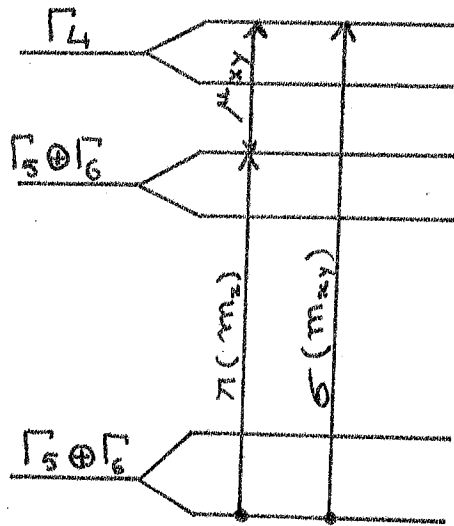
a) Si le niveau fondamental a pour représentation Γ_4 la (ou les) transition(s) σ_{\pm} sont issues de l'un ou de l'autre des sous-niveaux selon que l'état excité est Γ_4 ou $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$. Cela nous permet de conclure :

Si le niveau fondamental est Γ_4 : toutes les transitions donneront du DCM (Type A et C) et le signe du terme paramagnétique sera différent selon que l'état excité est Γ_4 ou $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$.

- b) Si le niveau fondamental a pour représentation $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$
- Lorsque l'état excité est Γ_4 on observera des termes A et C (sauf raison "accidentelle", telle que $D_{\sigma_1+} = D_{\sigma_2+}$ et $D_{\sigma_1-} = D_{\sigma_2-}$ ou quelques C = 0).
 - Lorsque l'état excité est $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ la transition n'est polarisée qu'en π et nous n'aurons pas de termes A et C. Peut-on cependant observer des termes "B" dans ce dernier cas ?

Le diagramme ci-après indique qu'il est possible de trouver un moment magnétique μ_x (ou μ_y) perpendiculaire à deux moments électriques (Cf. I, 3) m_z et m_y (ou m_x) donc d'observer des termes "B".

* Pour alléger le texte, nous parlerons de niveau Γ_4 étant bien entendu qu'il s'agit de la représentation irréductible Γ_4 associée au niveau.



En conclusion : si le niveau fondamental est $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ le spectre de DCM se divisera en deux séries de raies :

- 1) celles qui donnent des termes A, B et C (Excité Γ_4)
- 2) celles qui ne donnent que des termes B (Excité $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$)

3) Application au cas de $\text{CaF}_2 \cdot \text{Nd}^{3+}$ Type II A.

L'équipe du département de Physique et d'Electronique du Solide du C.N.E.T. a fabriqué un cristal de CaF_2 dopé à Nd_2O_3 (0,2 à 0,5 %) contenant presque exclusivement des sites du groupe II A.

L'étude spectroscopique expérimentale de l'ion Nd^{3+} dans cette matrice a été entreprise en absorption et en fluorescence par TOLEDANO (55) qui, grâce à de nombreux recoupements, a pu séparer d'une part les niveaux que l'on pouvait attribuer au type II A, d'autre part les quelques raies supplémentaires des types II B et II C et les satellites vibrationnels.

De plus, un programme de calcul des paramètres du champ cristallin, au premier et au second ordre des perturbations, a été mis au point pour permettre l'interprétation

des données expérimentales.

Une fois pointés les niveaux d'énergie, une difficulté se présente lorsqu'on veut faire des hypothèses quant aux représentations irréductibles à attribuer à ces niveaux.

En premier lieu se pose le problème de la structure du niveau fondamental.

Les méthodes expérimentales qui ont été mises en oeuvre pour conclure à ce sujet utilisent la RPE (56) et le DCM.

a) RPE.

Pour connaître le type de renseignements que l'on peut déduire des mesures de RPE, il nous faut examiner le comportement magnétique des niveaux Γ_4 et $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$.

Dans les opérations de symétrie du groupe C_{3V} la composante μ_z se transforme comme une base de la représentation Γ_2 et les composantes μ_x et μ_y comme Γ_3 .

Or :

$$\begin{aligned}\Gamma_4 \otimes \Gamma_2 &= \Gamma_4 \\ \Gamma_4 \otimes \Gamma_3 &= \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6\end{aligned}$$

De plus :

$$\begin{aligned}(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \otimes \Gamma_2 &= \Gamma_5 \oplus \Gamma_6 \\ (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) \otimes \Gamma_3 &= 2 \Gamma_4\end{aligned}$$

Le théorème de Wigner-Eckart nous indique que le niveau Γ_4 a un comportement magnétique pouvant se décrire par un Hamiltonien de Spin de type classique ($S_{//} \neq 0$ $S_{\perp} \neq 0$)

Tandis que le niveau $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$, dont le facteur $S_{\perp} = 0$ ($S_{\parallel} \neq 0$), est non résonnant : il ne sera pas, en effet, possible d'induire des transitions dipolaires magnétiques perpendiculaires à H entre les sous-niveaux Zeeman.

Remarque.

Une autre façon d'expliquer ce phénomène consiste à considérer les fonctions de base des représentations Γ_6 obtenues dans le groupe C_3 lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe optique, qui sont :

$$\begin{cases} |J = \frac{3}{2}, M_J = \frac{3}{2}\rangle \\ |J = \frac{3}{2}, M_J = -\frac{3}{2}\rangle \end{cases}$$

Il ne peut y avoir entre ces deux fonctions d'éléments de matrice de M_x et M_y d'après le théorème de Wigner Eckart car les symboles "3 J" $\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ +3/2 & +1 & +3/2 \end{pmatrix}$ sont toujours nuls ($-\frac{3}{2}$ et $+\frac{3}{2}$ différent de plus que 1).

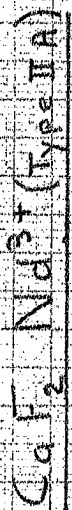
L'étude expérimentale qui a été menée en RPE (56) n'a permis de détecter aucune résonance : ce résultat semble faire prévaloir l'hypothèse d'un niveau fondamental $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$.

Cependant, une conclusion négative laisse toujours subsister un doute.

b) DCM.

L'observation des spectres d'Effet Faraday permet de distinguer deux groupes de raies :

- Le premier, auquel on peut associer des effets dia et paramagnétiques.
- Le second, qui ne manifeste que des effets paramagnétiques indépendants de la température (Van Vleck).



$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2} K_{10/2}$

$H = 1400 \text{ gauss}$

$T = 6,7^\circ \text{K}$

$\Delta\lambda = 2 \text{ \AA}$

$\tau = 0,5 \text{ s}$

$\Delta D \downarrow 2,5 \cdot 10^{-4}$

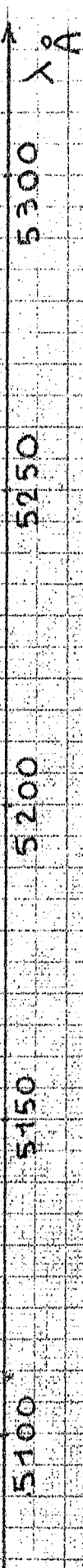


Fig 43 Bis

D'après les conclusions du § IV 2°, ce résultat ne peut se produire que si le niveau fondamental a pour représentation $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$.

Notons que les mesures de DCM contiennent en fait une information précieuse car elles permettent de déterminer les représentations irréductibles des états excités

La figure (43b) représente les effets obtenus pour les transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}, {}^4G_{7/2}$ et ${}^2K_{13/2}$.

La troisième colonne du tableau (p 100a) contient les attributions qui ont été faites pour toutes les raies du spectre visible et proche infra-rouge ($\rightarrow 0,75 \mu$) étudiées par TOLEDANO (55).

c) Calcul théorique : Modèle des charges ponctuelles.

Un calcul de la structure du niveau fondamental a été entrepris par différents auteurs (56) (57) pour déterminer le comportement du niveau ${}^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans CaF_2 Type II A.

Les conclusions conduisent à attribuer la représentation $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ au niveau de plus basse énergie.

4) Principe des mesures de $s_{//}$ excité.

Indépendamment des résultats qualitatifs que nous avons déduits des mesures de DCM et qui nous ont conduit à la détermination des représentations irréductibles des états excités, nous souhaitons également connaître le comportement magnétique des états excités.

En nous reportant aux schémas de la page 93

nous nous apercevons que nous ne sommes pas dans le cas classique (2 composantes : σ_+ et σ_-) mais que 4 composantes (2 σ_+ et 2 σ_-) sont mises en jeu dans la transition $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_4$.

Il nous faut donc connaître les intensités relatives des 4 composantes pour dépouiller les spectres de DCM.

Les propriétés de l'opérateur renversement du temps (Cf. Appendice IV) nous montrent que :

$$D_{\sigma_1^+} = D_{\sigma_2^-} = \lambda D \quad (D \text{ densité optique en champ nul})$$

$$D_{\sigma_1^-} = D_{\sigma_2^+} = \mu D \quad (\lambda + \mu = 1)$$

Mais on ne connaît pas a priori les intensités relatives ;

$$\frac{D_{\sigma_1^+}}{D_{\sigma_2^+}} = \frac{D_{\sigma_2^-}}{D_{\sigma_1^-}} = \frac{\lambda}{\mu}$$

Dans le cas où les quatre composantes ont même fonction forme la densité optique totale a pour expression :

$$D = D_M f(\nu) (\lambda + \mu)$$

Le DCM (terme diamagnétique) vaudra :

$$\begin{aligned} [\Delta D]_{\text{dia}} &= \frac{1}{2} \left[-\mu(-s_f - s_e) - \lambda(+s_f - s_e) \right] \frac{df}{d\nu} D_M \\ &= \frac{1}{2} \left[-(\lambda - \mu)s_f + (\mu + \lambda)s_e \right] \frac{df}{d\nu} D_M \end{aligned}$$

Le terme paramagnétique :

$$[\Delta D]_{\text{para}} = \frac{1}{2} (\lambda - \mu) \frac{s_f}{KT} D_M f(\nu)$$

100a

Niveau	λ Å	Représentation	S_e
$4F_{7/2}$ $4S_{3/2}$	7311,5	Γ_4	$-4,5 \pm 1,5$
	7328	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	7336	Γ_4	-6 ± 3
	7363	Γ_4	-3 ± 2
	7399	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	7481,5	Γ_4	$-4,3 \pm 1,5$
$4F_{9/2}$	6650	Γ_4	
	6720	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	
	6768,5	?	
	6777	Γ_4	-2 ± 1
	6829,5	Γ_4	$-2,6 \pm 1$
$2H_{11/2}$	6177	Γ_4	$-3,2 \pm 1,5$
	6184	Γ_4	
	6207	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	6218,5	Γ_4	
	6232,5	Γ_4	$-0,6 \pm 0,3$
$4G_{5/2}$ $2G_{7/2}$	5659	Γ_4	$+0,5 \pm 0,3$
	5690	Γ_4	$+1,8 \pm 0,7$
	5738,4	$(\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)?$	
	5752,5	Γ_4	$-3,8 \pm 0,6$
	5807	Γ_4	
	5850	Γ_4	
5873	Γ_4		

Niveau	λ Å	Représentation	S_e
$2P_{4/2}$ $2D_{5/2}$	4199	Γ_4	
	4273	Γ_4	$+0,8 \pm 0,6$
	4291	Γ_4	$+0,4 \pm 0,3$
$2K_{13/2}$ $4G_{7/2}$	5145	Γ_4	$-2,9 \pm 1$
	5161,5	Γ_4	$+0,5 \pm 0,4$
	5173,5	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	5200	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	5236,5	Γ_4	
	5251,5	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	5270,5	Γ_4	$-2 \pm 1,5$
	5280	Γ_4	$-1,4 \pm 1$
	5291,5	Γ_4	$-1,4 \pm 0,9$
	5304	Γ_4	$+1,6 \pm 0,8$
5243,5	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$		
$4G_{9/2}$	5032	Γ_4	
	5069,5	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	5079	Γ_4	$-1,6 \pm 0,5$
	5101	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$	
	5111	Γ_4	$-0,6 \pm 1$

CaF₂ Nd³⁺ type II A

On remarque que le terme paramagnétique nous conduit à la valeur $(\lambda - \mu)s_f$, (λ et μ étant inconnus) et le terme diamagnétique a : $-(\lambda - \mu)s_f + s_e$

Il est donc possible de déduire s_e des courbes d'Effet Faraday.

5) Résultats expérimentaux.

Nous avons tracé les spectres de DCM et d'absorption pour les raies du visible et du proche infra-rouge de l'ion Nd^{3+} dans CaF_2 type II A. Les courbes ont été faites à trois températures (300°K, 110°K et 6,5°K) afin de séparer les termes "B" et $\frac{"C"}{KT}$.

La faible précision des mesures de $s_{e//}$ a plusieurs causes :

- $s_{e//}$ est déterminé à partir de $(\lambda - \mu)s_f$ qui est différent pour chacune des transitions. Il n'est donc pas possible d'utiliser comme dans le cas de $CaWO_4 Nd^{3+}$ (Ch. III) la valeur de s_f obtenue par RPE, ce qui éliminait l'incertitude sur $s_{f//}$.

- Les densités optiques des raies sont pour la plupart très faibles (D_M est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3}), aussi travaillons-nous souvent en absorption ou en DCM à la limite de précision de nos appareils, avec un bruit important qui complique singulièrement le dépouillement des courbes.

Le tableau ($\rho 100_2$) résume les valeurs de s_e obtenues. Il serait bon de préciser davantage les résultats de cette étude en utilisant un cristal plus épais (il paraît en effet difficile de jouer sur la concentration en Nd^{3+}) que l'on placerait dans une bobine supraconductrice.

Nous pensons néanmoins que ces premiers résultats expérimentaux qui ont permis l'attribution de la plupart des niveaux excités et la détermination des facteurs de Landé de (21) de ces niveaux permettront d'aboutir à une meilleure connaissance du spectre de l'ion Nd^{3+} dans les sites trigonaux.

IV - DICHROISME LINEAIRE MAGNETIQUE DES CENTRES "AXIAUX" (15).

Nous avons vu (§ II) que l'Effet Faraday ne permet pas de lever la dégénérescence d'orientation des centres anisotropes. Nous nous proposons de montrer que le DLM est fonction des orientations relatives des centres et du champ magnétique et peut conduire, dans certains cas, à la détermination de l'orientation des sites dans la matrice cubique.

Nous traiterons le cas des centres trigonaux et tétraonaux.

1) Hypothèses.

Nous supposerons dans un premier temps que la transition étudiée est polarisée seulement " σ " et qu'elle a lieu entre deux doublets (cas le plus général). La modification apportée aux résultats par une éventuelle polarisation π sera signalée en fin de calcul.

Chacun des doublets a un comportement magnétique qui peut être décrit par un hamiltonien du type :

$$\begin{pmatrix} p & q \\ q^* & -p \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } p = \frac{s_{//} \beta H \cos \Theta}{2}$$

$$q = \frac{s_{\perp} \beta H \sin \Theta e^{-i\varphi}}{2}$$

où Θ et φ sont les angles polaires de la direction du champ magnétique dans un système d'axes rapporté au centre. Enfin, si les fonctions diagonales en M_z sont :

$$|f \ a \ + \rangle \quad \text{et} \quad |e \ a \ - \rangle$$

nous supposons de plus que les transitions :

$$|f a_{-}^{+}\rangle \longrightarrow |e a_{+}^{-}\rangle \text{ sont polarisées } \sigma_{+}^{+}$$

2) Schéma du calcul.

Les valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien sont, dans les états fondamentaux et excités :

$$|+\rangle = \left(\frac{2\lambda}{\lambda+p}\right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ |a_{+}\rangle + \frac{q^{*}}{\lambda+p} |a_{-}\rangle \right\}$$

$$|-\rangle = \left(\frac{2\lambda}{\lambda+p}\right)^{-\frac{1}{2}} \left\{ -\frac{q}{\lambda+p} |a_{+}\rangle + |a_{-}\rangle \right\}$$

Lorsque H n'est pas parallèle à l'axe du centre, les polarisations de chacune des quatre transitions sont elliptiques (superposition de σ_{+} et de σ_{-}).

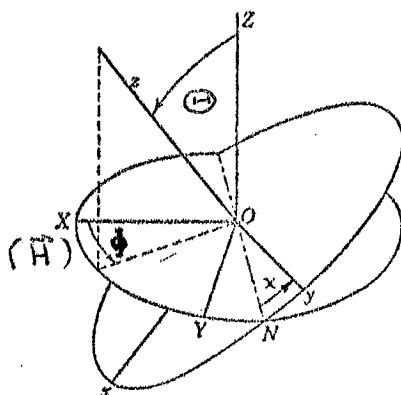
* La seule exception est celle des transitions faisant intervenir $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ en symétrie C_{3V} . On pourra dans ce cas, faire le calcul pour les deux groupes de raies $\sigma_1^{-}, \sigma_2^{+}$ puis $\sigma_1^{+}, \sigma_2^{-}$; les conclusions auxquelles on aboutit sont inchangées.

Soient $X Y Z$ les axes liés au laboratoire, la lumière se propage parallèlement à Z tandis que le champ magnétique est parallèle à X .

Le calcul du DLM est conduit en évaluant les quantités :

$$|\langle e | m_x | f \rangle|^2 - |\langle e | m_y | f \rangle|^2$$

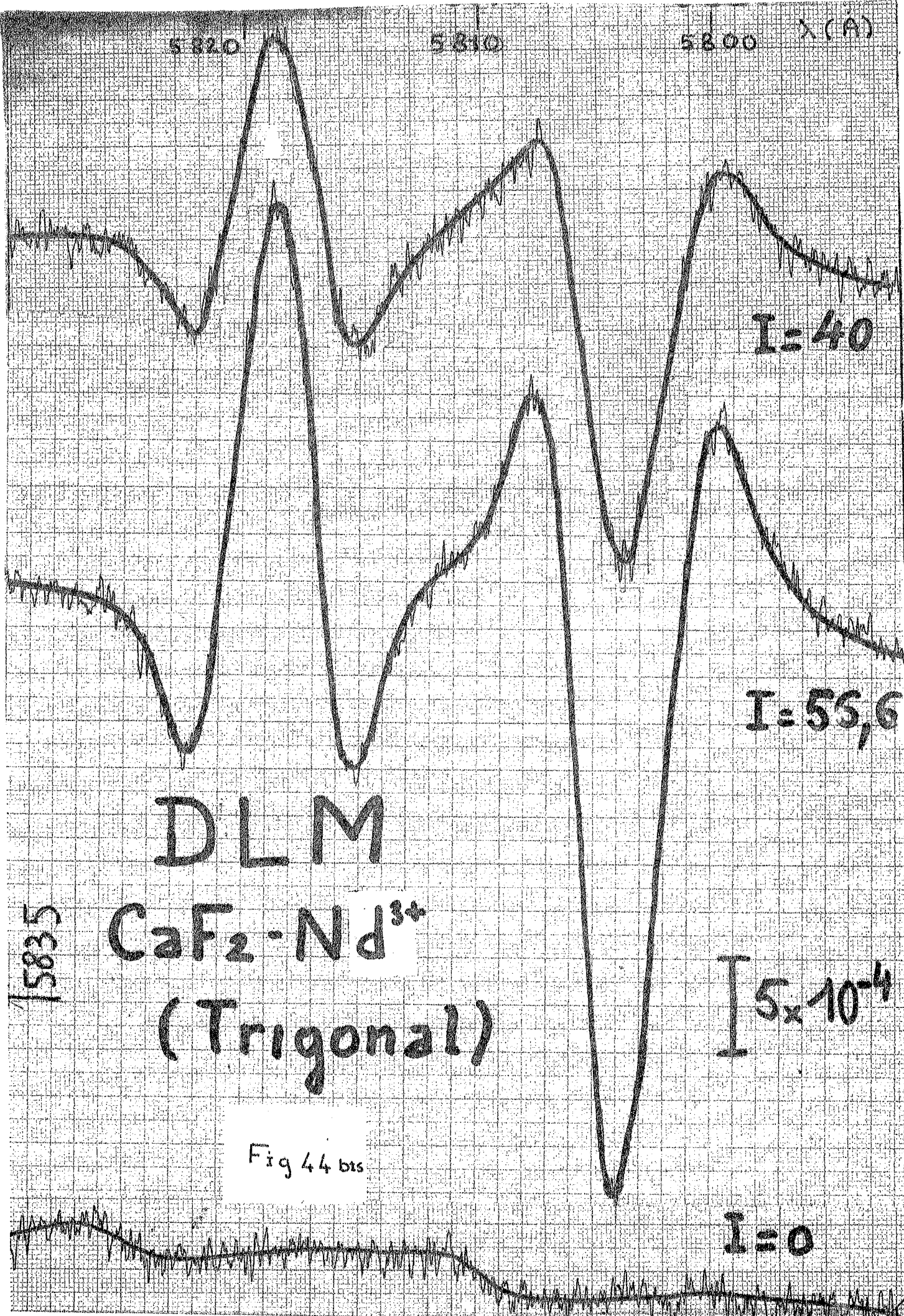
pour chacune des transitions en partant des éléments de matrice de m_x et m_y exprimés dans un système d'axes lié au centre.



Le calcul est long mais ne présente pas de difficultés, il est reporté dans l'Appendice 6.

On trouve finalement l'expression du terme indépendant de la température pour une seule orientation (Θ, Φ, χ) des centres).

$$\Delta D \approx \frac{|\alpha|^2}{2} \frac{d^2 f(\nu)}{d\nu^2} \beta^2 H^2 \left\{ \begin{aligned} & - \left[(s_{f\parallel}^2 + s_{e\parallel}^2) \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi + (s_{f\perp}^2 + s_{e\perp}^2) (\cos^2 \Theta \cos^2 \Phi + \sin^2 \Phi) \right] [\sin^2 \Theta \cos 2\Phi] \\ & + s_{f\parallel} s_{e\parallel} \sin^4 \Theta \cos 2\Phi \cos^2 \Phi \\ & + s_{f\perp} s_{e\perp} [\cos^2 \Theta \cos^2 \Phi \cos 2\chi - \sin^2 \Phi \cos 2\chi - \cos \Theta \sin 2\Phi \sin 2\chi] \\ & \quad \times [-\cos^2 \Theta \cos 2\Phi \cos 2\chi - \cos 2\Phi \cos 2\chi + 2 \cos \Theta \sin 2\Phi \sin 2\chi] \\ & + s_{f\perp} s_{e\perp} [-\cos^2 \Theta \cos^2 \Phi \sin 2\chi + \sin^2 \Phi \sin 2\chi - \cos \Theta \sin 2\Phi \cos 2\chi] \\ & \quad \times [-\cos^2 \Theta \cos 2\Phi \sin 2\chi - \cos 2\Phi \sin 2\chi - 2 \cos \Theta \sin 2\Phi \cos 2\chi] \end{aligned} \right\}$$



DLM

$\text{CaF}_2\text{-Nd}^{3+}$
(Trigonal)

Fig 44 bis

$I=40$

$I=55.6$

$I=5 \times 10^{-4}$

$I=0$

5835

5820

5810

5800

λ (\AA)

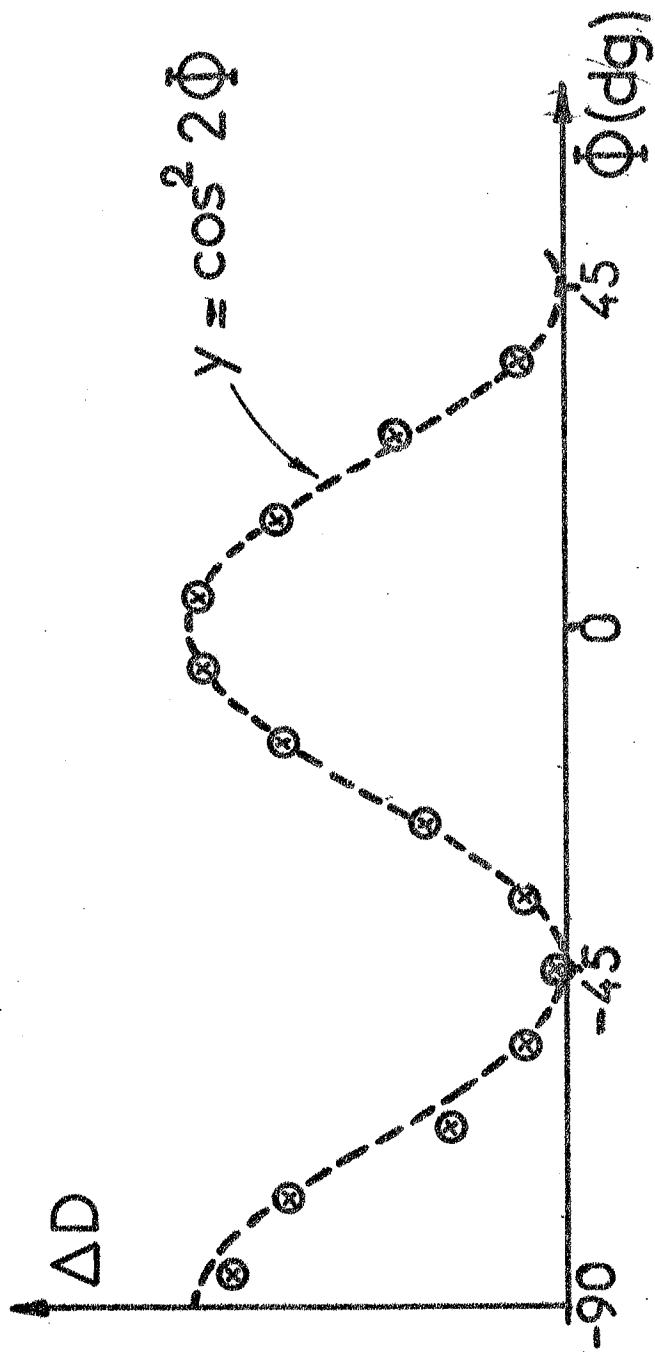


Fig 44

On peut aisément appliquer ce résultat au cas de centres trigonaux orientés le long des quatre axes d'ordre trois d'une matrice cubique (fond $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ $S_{12} = 0$)

Supposons que la lumière se propage le long de l'axe 100. Dans ce cas $\cos \Theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$ et le DLM est obtenu en faisant la somme algébrique des contributions des 4 groupes de centres correspondant aux angles :

$$\bar{\phi}_1 = \phi, \quad \bar{\phi}_2 = \frac{\pi}{2} + \phi, \quad \bar{\phi}_3 = \pi + \phi, \quad \bar{\phi}_4 = \frac{3\pi}{2} + \phi$$

Le DLM vaut :

$$\Delta D = A \beta^2 H^2 \frac{d^2 f(\nu)}{d\nu^2} \cos^2 2\phi$$

Où A est une constante.

Si la lumière se propage selon l'axe 111 on trouve un effet indépendant de la rotation du cristal.

3) Résultats expérimentaux.

Nous avons testé la validité des formules précédentes en mesurant le DLM du cristal de CaF_2 type II A (trigonal). Lorsque la lumière se propage le long d'un axe quaternaire du cube, nous enregistrons pour différentes valeurs de l'amplitude pic à pic du DLM associé à deux raies situées vers 5820 \AA (Fig. 44).

Le phénomène est bien proportionnel à H^2 et à l'allure de la dérivée seconde de la courbe d'absorption (Fig. 44 bis)

Fig. 46

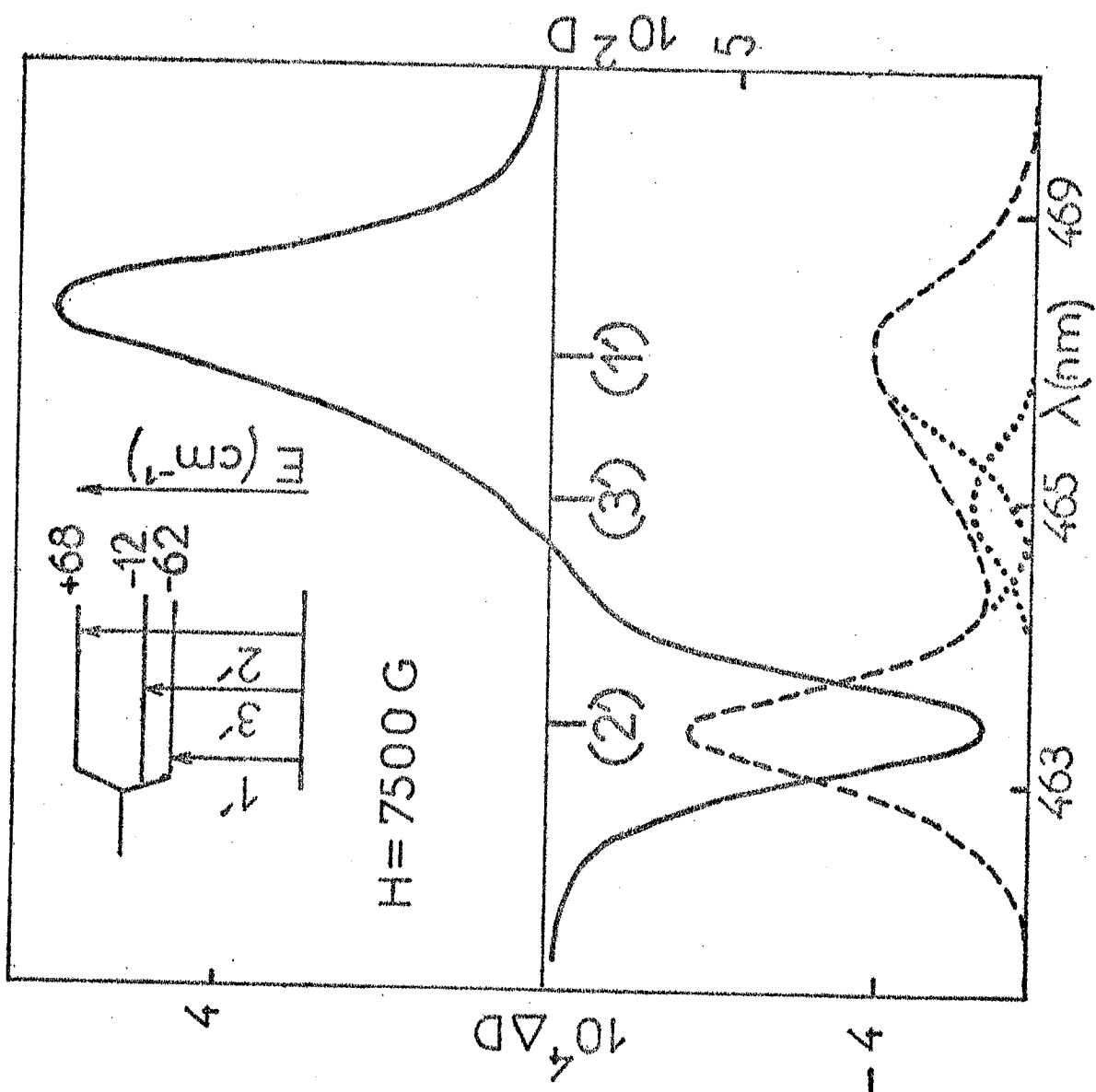
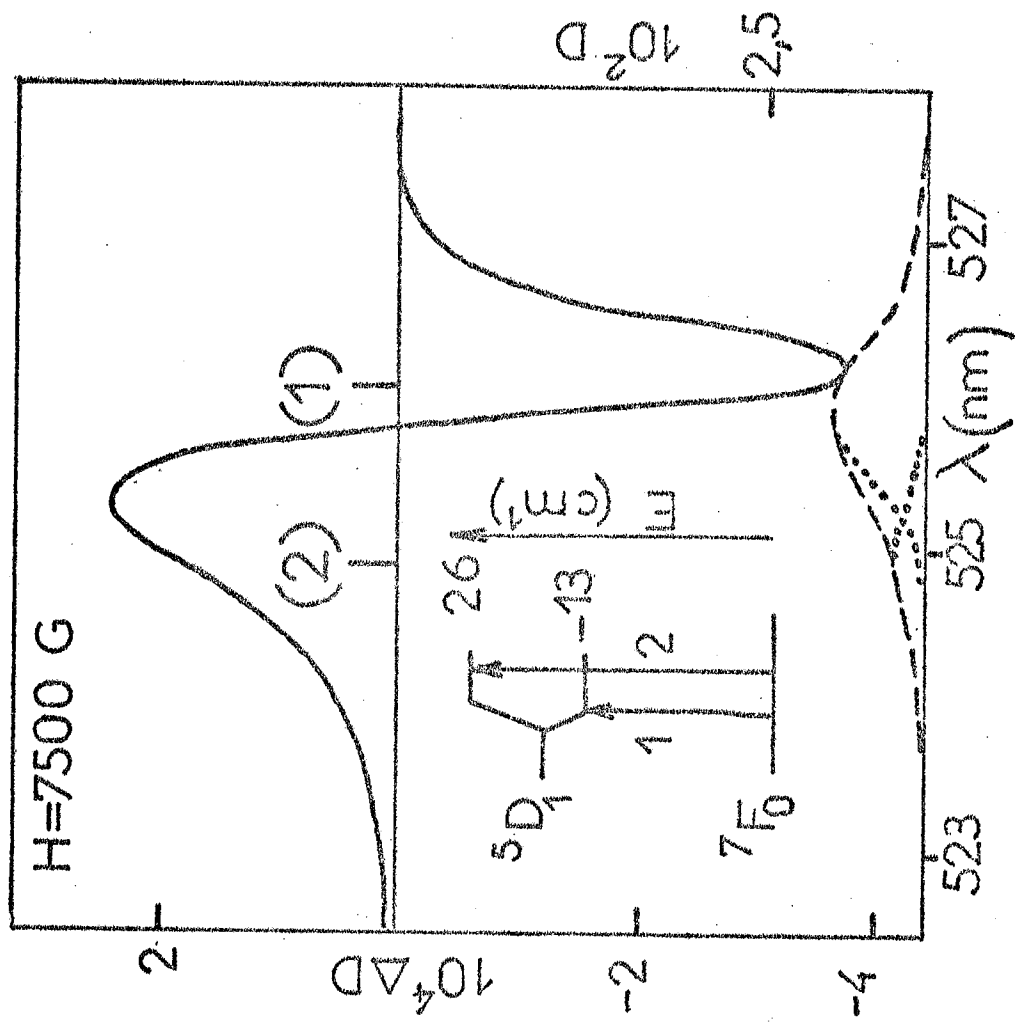


Fig 45



éléments de matrices des composantes des trois moments dipolaires, l'un magnétique (entre j et k), les autres électriques (entre a et j et entre a et k) ne soient pas nuls selon les trois axes de ce trièdre.

III - APPLICATION À L'ETUDE DE L'ION Eu^{3+} DANS UNE MATRICE VITREUSE.

a) L'ion libre.

Le spectre optique de l'ion Eu^{3+} est dû aux électrons de la couche incomplète $4f^6$.

L'état fondamental est 7F_0 d'après la règle de Hundt, on trouve ensuite 7F_1 , ${}^7F_2 \dots {}^7F_6$. Les premiers niveaux excités sont 5D_0 , ${}^5D_1 \dots {}^5D_4$.

L'étude possible de transitions vers des niveaux excités dont les multiplicités ne sont pas très grandes, permet de considérer l'ion Eu^{3+} comme un bon test pour la détermination du champ cristallin.

Les figures 45 et 46 représentent les spectres d'absorption et de DCM correspondant aux transitions ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_1$ et ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ de l'ion Europium trivalent dopant un échantillon de Barium-Crown.

b) Nature du site.

Lorsque l'ion Eu^{3+} est placé dans une matrice vitreuse, il existe un champ cristallin qui sépare les niveaux ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_2$ en plusieurs composantes. La nature du site étant a priori inconnue, nous avons déterminé à l'aide du théorème de Wigner-Eckart, le nombre de composantes qu'il est possible d'observer pour les transitions dipolaires électriques $J=0 \rightarrow J=1$ et $J=2$.

Le tableau V 1 indique le nombre de composantes obtenues dans le cas de différents groupes de symétrie ponctuelle non centrosymétriques.

Nous avons exclu "a priori" les groupes de symétrie plus basse car les courbes de DCM indiquent clairement la présence de "doublets" (Termes A pour la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$)

Groupe	C_4	S_4	D_4	C_{4v}	D_{2d}	C_3	C_{3v}	D_3	C_6	C_{3h}	D_6	C_{6v}	D_{3h}
Nombre de composantes	2	1	2	1	1	2	2	1	2	1	2	1	0
Nombre de composantes $j=0 \rightarrow j=2$	2	3	1	2	2	3	2	3	2	1	1	2	1

TABLEAU V 1

Si l'on suppose alors que le profil d'une raie d'absorption isolée est symétrique, l'étude du spectre d'absorption montre qu'il existe deux composantes pour la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (Fig. 45) et trois composantes pour la

Group C_3

C_3 . This is a cyclic group consisting of the identity; a rotation through 120° , C_3 ; and a rotation through -120° , C_3^{-1} .

Table 42. Character Table and Basis Functions for the Group C_3

C_3	E	\bar{E}	C_3	\bar{C}_3	C_3^{-1}	\bar{C}_3^{-1}	Time Inv.	Bases
Γ_1	1	1	1	1	1	1	a	z or S_z
Γ_2	1	1	ω^2	ω^2	$-\omega$	$-\omega$	b	$-i(x + iy)$ or $-(S_x + iS_y)$
Γ_3	1	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2	ω^2	b	$i(x - iy)$ or $(S_x - iS_y)$
Γ_4	1	-1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$	ω^2	b	$\phi(1/2, 1/2)$
Γ_5	1	-1	$-\omega^2$	ω^2	ω	$-\omega$	b	$\phi(1/2, -1/2)$
Γ_6	1	-1	-1	1	-1	1	a	$\phi(3/2, 3/2)$ or $\phi(3/2, -3/2)$

$\omega = \exp(\pi i/3)$

Table 43. Multiplication Table for the Group C_3

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_1
	Γ_3	Γ_1	Γ_6	Γ_4	Γ_5	Γ_2
		Γ_2	Γ_5	Γ_6	Γ_4	Γ_3
			Γ_2	Γ_1	Γ_3	Γ_4
				Γ_3	Γ_2	Γ_5
					Γ_1	Γ_6

Fig 47. (d'après la ref 43)

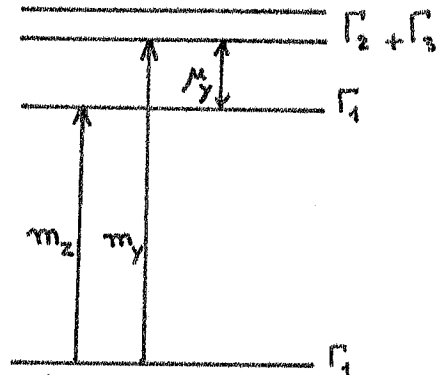
transition ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ (Fig. 46). D'après le tableau $\nabla 1$ ceci nous permet d'avancer l'hypothèse d'une symétrie du type trigonale (C_3) qui seule rend compte du nombre de composantes observées. Les études magnéto-optiques vont nous permettre de tester la validité de cette hypothèse.

c) Etude de la transition ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_1$

L'analyse de nos courbes de DCM à travers la bande ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_1$ (Fig. 45) montre que les composantes donnent un faible terme B, mais que seule la transition (1) présente un terme A important. Ce résultat permet de localiser le doublet vers les basses énergies.

d) Transition ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$

Sur la figure 46 on voit que les transitions (1') et (2') de ${}^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ donnent lieu à des termes B importants et de signes contraires. Il apparaît de plus que $\Delta D_1' \Gamma_1' \simeq \Delta D_2' \Gamma_2'$ (à 20 % près) ($\Delta D_1'$ et $\Delta D_2'$ sont les densités optiques dichroïques au centre des raies et Γ_1' et Γ_2' les largeurs respectives de ces dernières). Ce résultat indique que les fonctions d'onde des sous-niveaux extrêmes de 5D_2 se mélangent principalement l'une avec l'autre sous l'action du champ magnétique (46). Dans le groupe ponctuel C_3 le mélange se fait par l'intermédiaire de l'élément de matrice de l'opérateur M_z , la table des caractères du groupe C_3 (Fig. 47) nous indique que ces deux sous-niveaux sont des doublets.



En effet, il ne peut y avoir, en toute rigueur, de termes de mélange entre singulets et doublets : m_x et μ_x , m_y et μ_y ayant les mêmes propriétés de transformation on ne pourra donc pas réaliser la condition du § II.

Notons enfin que la composante (1') présente un terme A d'amplitude notable, tandis que (2') conduit à un terme B presque pur et (3') à un terme B faible.

e) Résultats quantitatifs des mesures de DCM.

L'étude effectuée ci-dessus permet de déterminer la nature des différentes composantes de chacune des transitions. Cette attribution est représentée par les schémas des niveaux d'énergie des figures 45 et 46.

Par ailleurs, compte tenu de l'orientation aléatoire des axes rapportés au centre dans la matrice vitreuse (Cf. § II) il suffit de multiplier par un facteur 2 les résultats obtenus à partir de la formule (I, 15). Le dépouillement quantitatif des spectres de DCM conduit aux valeurs de S_{exp} reportées dans le tableau V 2. Nous avons également déterminé, à partir des termes de mélange, la valeur de l'élément de matrice non diagonal de $L_z + 2 S_z$ entre les fonctions d'onde des deux doublets de 5D_2 .

IV - CONFRONTATION ENTRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET LES CALCULS THEORIQUES.

Le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien Zeeman exige la connaissance des fonctions d'onde ; il faut donc tout d'abord déterminer les paramètres du champ cristallin. Ceci sera effectué d'après l'attribution des niveaux d'énergie effectuée au paragraphe précédent.

Des considérations de symétrie analogues à celles que nous avons développées au chapitre III nous indiquent que les paramètres de l'hamiltonien du champ cristallin trigonal H_c sont, dans le cas d'électrons f :

$$B_0^2 \quad B_0^4 \quad B_3^4 \quad B_0^6 \quad B_3^6 \quad \text{et} \quad B_6^6$$

Seuls les trois premiers agissent sur les niveaux 5D_1 et 5D_2 car, d'après le théorème de Wigner Eckart (condition triangulaire sur les symboles "3J") les éléments de matrice :

$$\langle {}^5D_{1,0} | Y_q^6 | {}^5D_{1,0} \rangle \quad \text{et} \quad \langle {}^5D_{2, \pm 1} | Y_q^6 | {}^5D_{2, \pm 1} \rangle$$

sont nuls.

En utilisant des coefficients α et β (40,61) déduits des fonctions d'ondes de l'ion libre calculées par OFELT (62), on peut, à partir des diagrammes d'énergie des figures 45 et 46 déterminer B_0^2 , B_0^4 et B_3^4 .

a) niveau 5D_1

La matrice de H_c est diagonale, les fonctions propres sont donc connues.

	$ {}^5D_1, 0\rangle$	$ {}^5D_1, \pm 1\rangle$
$ {}^5D_1, 0\rangle$	$2\alpha \langle r^2 \rangle B_0^2$	
$ {}^5D_1, \pm 1\rangle$		$-\alpha \langle r^2 \rangle B_0^2$

On en déduit : $\alpha \langle r^2 \rangle B_0^2 = 13 \text{ cm}^{-1}$

soit $\langle r^2 \rangle B_0^2 = 218 \text{ cm}^{-1}$

b) Niveau 5D_2

Dans ce cas, la matrice de H_c a la forme :

	5D_2	${}^5D_2 \pm 1$	${}^5D_2 \pm 2$
5D_2	d		
${}^5D_2 \pm 1$		a	c
${}^5D_2 \pm 2$		c	b

$$\text{avec : } a = -3 \langle r^2 \rangle B_0^2 d - 48 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta$$

$$b = 6 \langle r^2 \rangle B_0^2 d + 12 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta$$

$$c = 3 \langle r^4 \rangle B_3^4 \beta$$

$$d = 6 \langle r^2 \rangle B_0^2 d + 72 \langle r^4 \rangle B_0^4 \beta$$

On en déduit :

$$\langle r^4 \rangle B_0^4 = -316 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\langle r^4 \rangle B_3^4| = 2350 \text{ cm}^{-1}$$

Les fonctions d'onde sont :

$$-62 \text{ cm}^{-1} |\psi_1\rangle = 0,624 |{}^5D_2 \pm 1\rangle + 0,780 |{}^5D_2 \pm 2\rangle$$

$$+68 \text{ cm}^{-1} |\psi_2\rangle = 0,780 |{}^5D_2 \pm 1\rangle - 0,624 |{}^5D_2 \pm 2\rangle$$

$$-12 \text{ cm}^{-1} |\psi_3\rangle = |{}^5D_2, 0\rangle$$

L'expression des fonctions d'onde des sous-niveaux

Tableau V, 3

26	26
-13	-13
obs.	cal.

68	68
-12	-12
-62	-62
Obs.	cal

86	92
-43	-46
Obs.	cal

284	182
28	22
-170	-113
Obs	Cal

SO₂

S D₂

7 F₁

7 F₂

Niveau	Multiplicité du sous-niveau	$\frac{1}{2} S$ Théo	$\frac{1}{2} S$ exp.	$\langle \Psi L_z + 2S_z \Psi \rangle$
5D_1	1			
	2			
5D_2	1	1,5	$1,8 \pm 0,2$	} Exp: $2,4 \pm 0,2$ } Theo: 2,2
	2	-1,25	$-1,3 \pm 0,2$	
	2	-0,25	$0 \pm 0,2$	

Tableau V, 2

SPECTRE de FLUORESCENCE de :
Eu³⁺ / Crown-Barium

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

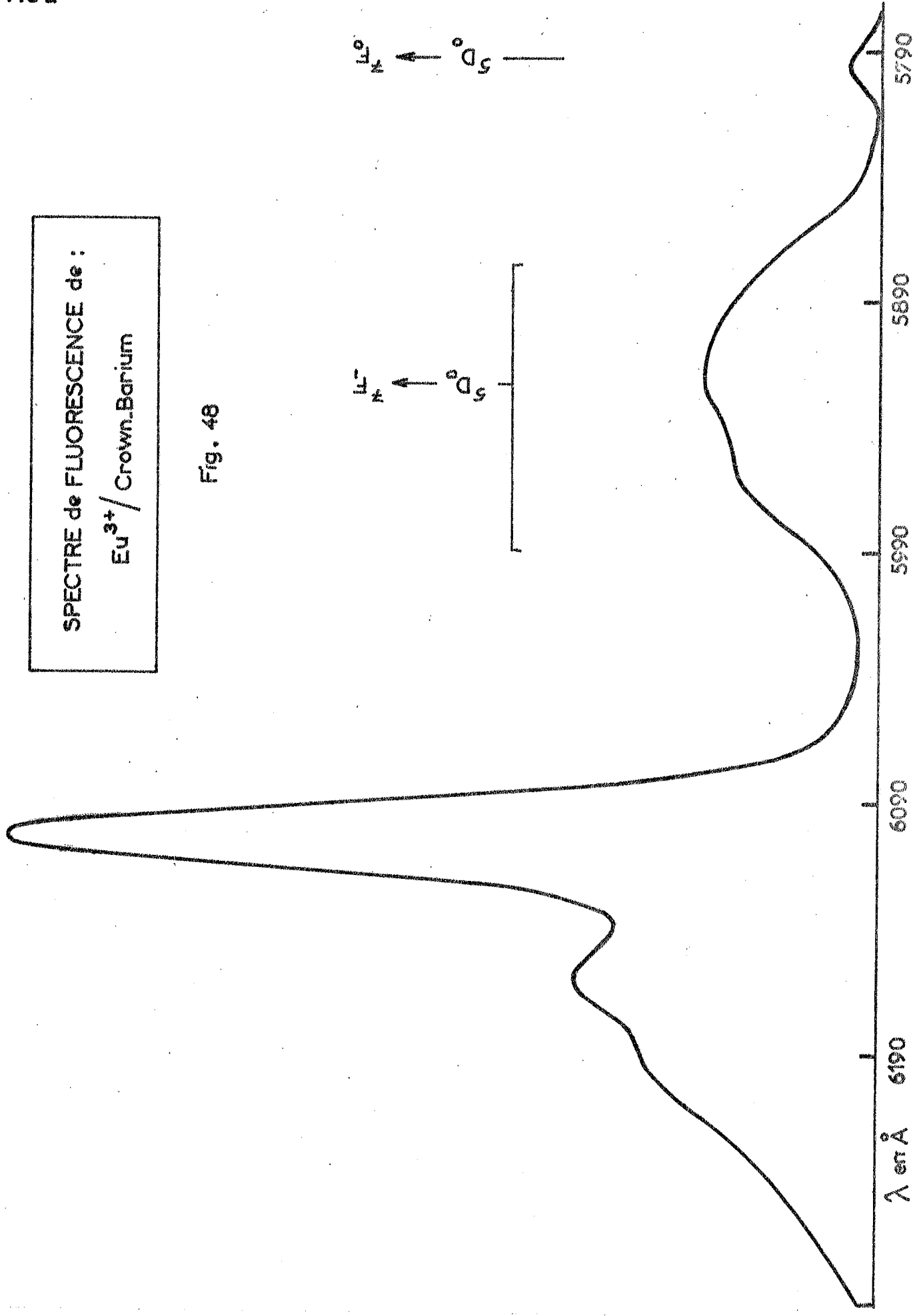


Fig. 48

de 5D_1 et de 5D_2 nous permet de calculer les éléments de matrice diagonaux et non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman que nous avons déterminés expérimentalement. Comme on peut le voir sur le tableau $\text{V } 2$ les valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales compte tenu des erreurs de mesure.

Afin de confirmer les résultats du calcul des paramètres du champ cristallin, nous avons mesuré l'énergie de séparation des sous-niveaux de 7F_1 et de 7F_2 par des expériences de fluorescence mettant en jeu les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2$. La figure 48 représente les courbes obtenues par excitation ultraviolette polychromatique. On observe, là encore, trois composantes pour 7F_2 (transition $J = 0 \rightarrow J = 2$) et deux composantes pour 7F_1 (transition $J = 0 \rightarrow J = 1$). L'existence d'une raie unique pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ semble confirmer l'hypothèse d'une symétrie locale assez bien définie.

Les diagrammes représentés sur le tableau $\text{V } 3$ indiquent les positions expérimentales et calculées des niveaux d'énergie pour les quatre multiplets :

$${}^5D_1 \quad {}^5D_2 \quad {}^7F_1 \quad {}^7F_2$$

L'accord est bon pour les niveaux 7F_1 mais les valeurs calculées pour 7F_2 semblent trop grandes. Ce désaccord est fréquent lorsqu'on étudie l'ion Eu^{3+} dans un site cristallin ; certains auteurs l'attribuent au fait que la fonction d'onde de 5D_2 (qui nous a servi à déterminer les paramètres B_0^4 et B_0^4) est mal connue théoriquement (61).

V - CONCLUSION.

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques que nous avons obtenus est satisfaisant compte tenu des erreurs expérimentales. Ceci nous amène à conclure que la symétrie de l'entourage de l'ion europium est essentiellement trigonale*.

Il reste cependant que les singulets, qui ne devraient donner aucun terme en DCM (Cf. remarque § III d) se manifestent expérimentalement par la présence d'un terme B.

Compte tenu de l'expression de ce dernier en termes d'éléments de matrice (formule p109) son observation pour les transitions $|^7F_0\rangle \longrightarrow |^5D_1, 0\rangle$, $|^5D_1 + 1\rangle$ et $|^5D_2, 0\rangle$

s'explique bien si l'on admet que la symétrie trigonale est légèrement distordue et la dégénérescence des doublets levée.

Dans cette hypothèse, la séparation des composantes ainsi obtenues est nécessairement faible puisqu'elles ne sont pas résolues en absorption. Dans ces conditions, les résultats quantitatifs obtenus dans le tableau **VI** sont peu perturbés ainsi que nous l'avons montré en appendice (**AI**).

Des études de même type sur d'autres matériaux devraient être de nature à contribuer à une meilleure connaissance de la structure de la maille vitreuse et de l'entourage des ions dopant des matrices amorphes.

* Une étude récente (63) de l'ion Yb^{3+} dans des verres au phosphate a conduit J.T. FOURNIER et R.H. BARTRAM à utiliser un modèle de champ cristallin trigonal pour interpréter les spectres d'absorption et de fluorescence.

C O N C L U S I O N

=====

Au cours de cette étude, nous avons montré comment les mesures d'Effet Faraday (DCM ou DRM) ou d'Effet Voigt-Cotton-Mouton (DLM) pouvaient dans le cas de bandes larges, se substituer aux expériences d'Effet Zeeman.

Nous avons indiqué quel type d'appareillage il était souhaitable d'employer pour atteindre la limite théorique du rapport signal-sur-bruit.

L'utilisation des mesures magnéto-optiques nous a permis de résoudre les problèmes suivants :

- Mesure des facteurs de décomposition spectroscopiques des états excités ($S_{e\parallel}$ et $S_{e\perp}$) de l'ion Nd^{3+} dans une matrice cristalline de $CaWO_4$, et mise en évidence des termes de "mélange" induits par les éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman.

- Détermination des représentations irréductibles associées aux états excités des niveaux de l'ion Nd^{3+} dans un cristal de CaF_2 (Type II A) et mesure des facteurs de décomposition spectroscopiques de certains états excités.

- Etude d'un modèle permettant de rendre compte de la variation du DLM des centres anisotropes "axiaux" lorsque l'on modifie l'orientation relative du champ magnétique et des axes des centres.

- Mise en évidence d'une symétrie locale trigonale entourant l'ion Eu^{3+} dans une matrice vitreuse de Baryum Crown. Mesure et calcul des éléments de matrice diagonaux et non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman.

Les mesures que nous avons faites fournissent donc, en principe, une grande partie de l'information que l'on peut déduire de l'Effet Zeeman. Le dépouillement des spectres implique cependant la connaissance de plusieurs données expérimentales (Δ D, D, H, T, ...) et les nombreuses causes d'erreur justifient la précision, souvent faible des résultats. Lorsque les mesures directes ne sont pas possibles, ces méthodes différentielles conduisent néanmoins à la détermination d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et constituent, de ce fait, un moyen d'investigation intéressant pour les spectroscopistes.

Notons enfin, comme l'a signalé J. MAGERIE^R (1) que les expériences qui ont été menées en Absorption peuvent être conduites de la même façon en Fluorescence.

Cette dernière méthode permet d'atteindre des niveaux que l'on ne peut pas (pour des raisons technologiques par exemple) mettre en évidence à partir des mesures d'absorption (niveaux supérieurs de l'état fondamental). Son intérêt réside cependant surtout dans le fait qu'elle autorise la détection optique de la Résonance Paramagnétique électronique ou de la Résonance Paramagnétique Acoustique dans les états excités. Nous avons, pour notre part, effectué des travaux préliminaires encourageants dans cette voie. Ils ont porté sur différents chélates d'Europium trivalent et sur le Rubis, et nos résultats ont été présentés au Congrès de Spectroscopie de Columbus en 1970 (65).

Les méthodes optiques différentielles que nous avons utilisées couvrent des domaines plus vastes que ceux que nous avons eu l'occasion d'évoquer. La diversité des applications est liée d'une part à la nature des matériaux utilisés (cristaux magnétiques et semi-conducteurs, par exemple), d'autre part, à celle des perturbations mises en jeu. Nous nous sommes, en effet, limités au cours de ce travail à l'application d'un champ magnétique ; il est également fructueux de perturber les

échantillons avec des champs électriques (statiques ou dynamiques) et des contraintes (statiques ou dynamiques) (47) (50).

Parallèlement à ces études, il est nécessaire de poursuivre un effort instrumental qui permettra d'élargir le champ d'application des méthodes. L'instrumentation concerne principalement :

- a) l'obtention de champs magnétiques élevés et de très basses températures. Dans le cas, en particulier du DLM de raies larges, il faut, en effet, des champs d'environ 50 K gauss pour étudier des raies de quelques centaines de cm^{-1} .
- b) l'extension du domaine spectral étudié (Infrarouge et ultraviolet à vide) ;
- c) le traitement des données expérimentales (digitalisation des mesures, calculs des paramètres effectués par ordinateur..)

Enfin l'emploi d'hyperfréquences dans les expériences optiques (66) (67) devrait permettre la détermination de certains paramètres avec une grande précision, et apporter de nombreux renseignements sur les processus de relaxation dans les états excités.

Certains des développements que nous avons évoqués sont réalisés ou en cours d'étude au laboratoire.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) a) J. MARGERIE, C. R. Acad. Sci., 257, 2634 (1963).
b) J. MARGERIE, Thèse, Paris (1965).
- (2) a) B. BRIAT, M. BILLARDON et J. BADOZ, C. R. Acad. Sci.,
256, 3440 (1963).
b) B. BRIAT, Thèse, Paris (1966).
- (3) a) N. V. KARLOV, J. MARGERIE et Y. MERLE D'AUBIGNE,
J. Phys. Rad., 24, 717 (1963).
b) Y. MERLE D'AUBIGNE, Thèse, Grenoble (1968).
- (4) V.E. SHASHOUA, Nature, 203, 972 (1964).
- (5) a) Y.R. SHEN et N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev., 133 A,
515 (1964).
b) Y.R. SHEN, Phys. Rev., 134 A, 661 (1964).
- (6) F. LUTY et J. MORT, Phys. Rev. Lett., 12, 45 (1964).
- (7) a) P.J. STEPHENS, Thèse, Oxford (1964).
b) A. D. BUCKINGHAM et P.J. STEPHENS, An. Rev. Phys.
chem., 17, 399 (1966).
c) P.J. STEPHENS, W. SUETAKA et P.N. SCHATZ, J. Chem.
Phys., 44, 4592 (1966).
- (8) L. A. ALEKSEYEVA et P. P. FEOFILOV, Opt. and Spectr., 22,
545 (1967).
- (9) a) A.C. BOCCARA, J. FERRE, B. BRIAT, M. BILLARDON et
J. BADOZ, J. Chem. Phys., 50, 2716 (1969).
b) A. C. BOCCARA, C. R. Acad. Sci., 268 B, 62 (1969).
- (10) a) C.H. HENRY, S.E. SCHNATTERLY et C.P. SLICHTER, Phys.
Rev., 137 A, 583 (1965).
b) P.J. STEPHENS, J. Chem. Phys., 52, 3489 (1970).
- (11) a) B.D. BIRD, B. BRIAT, P. DAY et J.C. RIVOAL, Symposium
of the Faraday Society, 3, 70 (1970).
b) B. BRIAT et J.C. RIVOAL, C.R. Acad. Sci., 271 B,
1166 (1970).

- (12) a) B.P. ZAKHARCHENYA et I.B. RUSANOV, Opt. and Spectr., 19, 207 (1965).
 b) WARUNCIMAN, Proc. Int. Advanced Summer Physics Institute, Crète 1967, (New York Plenum Press).
- (13) Voir par exemple :
 F. STERN, Solid State Physics, 15 (1963).
- (14) M. BOLL : TABLES UNIVERSELLES, Dunod, Paris (1947).
- (15) J. BADOZ, M. BILLARDON, A.C. BOCCARA et B. BRIAT, Symposium of the Faraday Society, 3, 27 (1970).
- (16) Voir par exemple :
 J. BADOZ, B. BRIAT et M. BILLARDON, Jap. Jour. App. Phys., 4, Suppl., 600 (1965).
- (17) a) M. BILLARDON et J. BADOZ, C.R. Acad. Sc., 263 B, 139 (1966).
 b) M. BILLARDON, J.C. RIVOAL et J. BADOZ, Rev. Phys. Appl., 4, 353 (1969).
- (18) M. BILLARDON, Thèse, Paris (1960). Publiée dans Ann., Phys., 7, 233 (1962).
- (19) J.C. RIVOAL, Thèse, Paris (soutenance 1971).
- (20) M. BILLARDON et J. BADOZ, C.R. Acad., Sc., 262 B, 1672 (1966).
- (21) J. DURAN, M. BILLARDON, J. FERRE et S. PAUTHIER-CAMIER, C.R. Acad. Sc., 268 B, 1172 (1969).
- (22) A.C. BOCCARA et N. MOREAU, Phys. Stat. Solidi (à paraître).
- (23) N. MOREAU et A.C. BOCCARA (à paraître).
- (24) A.C. BOCCARA, J. Phys. Appl., 2, 142 (1967).
- (25) A.C. BOCCARA, P. ROUBEAU et J. BADOZ, C.R. Acad. Sci., 265 B, 513 (1967).
- (26) M. VANDEVYVER, P. ROUBEAU, H. ALBANY, Rev. Phys. Appl., 1, 25 (1966).
- (27) M. LELIBOUX, Thèse d'Ingénieur Docteur, Paris (1971).
- (28) Hand Book of Chemistry and Physics, 43ème Edition (1962-63) p. 2669.
- (29) J. RACAH, Phys. Rev., 61, 186 (1942).

- (30) B.R. JUDD, *Opérateurs techniques in atomic spectroscopy* Mc. Graw-Hill, New-York (1963).
- (31) B.G. WYBOURNE, *J. Chem. Phys.*, 50, 5308 (1969).
- (32) E. WONG, *J. Chem. Phys.*, 34, 1989 (1961).
- (33) J.A. KONIGSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 44, 3957 (1966).
- (34) K. RAJNAK, *J. Chem. Phys.*, 43, 847 (1965).
- (35) a) D. SENGUPTA et J.O. ARTMAN, *J. Chem. Phys.*, 50, 5308 (1969).
b) D. SENGUPTA et J.O. ARTMAN (Com. Pers.).
- (36) N. KARAYIANIS (Com. pers.) A paraître dans *J. Chem. Phys.*
- (37) B.R. JUDD, *Proc. Roy. Soc.*, A 241, 414 (1957).
- (38) a) C. G.B. GARRET et F.R. MERRIT, *Appl. Phys. Lett.* 4, 31 (1964).
b) A. BAILLET (Com. pers.).
- (39) J.G. GUALTERI et T.R. AUCOIN, *J. Chem. Phys.*, 45, 4348 (1966).
- (40) M.T. HUTCHINGS, *Solid State Physics*, 16, 227 (1964).
- (41) K.W.H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc.*, 65 A, 311 (1954).
- (42) C.A. MORRISSON et R.T. FARRAR, H.D.L. Report T.R. 1265, Washington DC (1964).
- (43) G.F. KOSTER et al., *Properties of the 32 pointgroups*, M.I.T. Press, Cambridge (1963).
- (44) R.T. FARRAR, H.D.L. Report T.R. 1309, Washington DC (1965).
- (45) J. MARGERIE et A. BASTIN, *Quelques applications de la théorie des groupes en spectroscopie*, Cours E.N.S. (1966).
- (46) a) A.C. BOCCARA et B. BRIAT, *J. Phys.*, 30, 445 (1969).
b) A.C. BOCCARA J. FERRE et J. BADOZ *PHYS. stat. Sol.* 36, 601 (1969)
- (47) A.A. KAPLYANSKII, *Opt. and Spectr.*, a) 16, 329 (1964)
b) 16, 557 (1964)
- (49) W.A. RUNCIMAN *Phys. of Sol. in int. magn. fields*, Plenum Press (1969)
- (50) J. DURAN, *Phys. Stat. Solidi*, 36, 635 (1969).
- (51) J. BROSSEL, *Cours d'Electronique Quantique*, Les Houches, p. 197 (1964).

- (52) Y. MERLE D'AUBIGNE et P. DUVAL, *J. Phys.*, 29, 896 (1968).
- (53) L.A. ALEKSEYEVA et P.P. FEOFILOV, *Sov. Phys. Solid State*, 10, 1397 (1968).
- (54) A.C. BOCCARA, J.P. BRIFFAUT, J.A. HODGES et N. MOREAU
Phys. Stat. Solidi (Sous Presse)
- (55) J.C. TOLEDANO, Rapport C.N.E.T., P.E.C. N° 35 (1970).
- (56) A. BRILLET, Stage de DEA, Paris (1970).
- (57) VORONKO, *Sov. Phys. Solid State*, 7, 186 (1965).
- (58) J. ZARZYCKI, Proc. int. Conf. DELFT (1964).
- (59) C.C. ROBINSON et J.T. FOURNIER, *Chem. Phys. Letters*, 3, 517 (1969).
- (60) D.K. RICE et L.G. DESHAZER, *Phys. Rev.*, 186, 387 (1969).
- (61) J.P. BRIFFAUT, *J. Phys.*, 29, 515 (1968).
- (62) G.S. OFELT, *J. Chem. Phys.*, 38, 2171 (1963).
- (63) J.T. FOURNIER et R.H. BARTRAM, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 2615 (1970).
- (64) J. FERRE, A.C. BOCCARA et B. BRIAT, *J. Phys.*, 31, 631 (1970).
- (65) A.C. BOCCARA, J. BADOZ, M. BILLARDON et B. BRIAT, XXVème
Congrès de Spectroscopie, Columbus, Ohio (1970).
- (66) J. BRÖSSEL, S. GERSCHWIND et A.L. SCHAWLOW, *Phys. Rev. Letters*, 3, 548 (1959).
- (67) M. ROUSSEAU, Thèse de 3ème Cycle, Paris (1966).

APPENDICE I

=====

EQUIVALENCE DES DEUX FORMALISMES EXPOSES AU CHAPITRE I

Nous avons vu, au cours du premier chapitre, deux formulations différentes de l'Effet Faraday:

- L'une, déduite du diagramme Zeeman des transitions fait intervenir directement des données expérimentales comme $S_{f//}$, $S_{e//}$, D , ΔD .
- L'autre, plus abstraite, mais cependant plus complète, exprime le DCM sous forme de produits d'éléments de matrice des opérateurs $\mathcal{M} = -(L + 2S)$ (moment dipolaire magnétique) et m (moment dipolaire électrique).

La première formulation a été établie dans le cas de transitions isolées, on peut cependant la compléter (Chap. III de la réf. 1 b) aisément pour tenir compte des termes non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman (Terme B de la théorie de Stephens).

Nous nous proposons de montrer ici l'équivalence des deux formalismes. Nous raisonnerons sur les coefficients d'absorption k , les formules étant directement transposables en densité optique puisque $k = \frac{\lambda \text{Log } 10}{4\pi l} D$

L'action du champ magnétique est considérée au premier ordre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas déplacement du centre de gravité des niveaux.

$$k_{\eta} = \chi \sum_{a,j} N_a |\langle j | m_{\eta} | a \rangle| f(\nu)$$

où η représente l'état polarisation,
 N_a , la population du niveau fondamental,
 $f(\nu)$ fonction forme de la courbe d'absorption
 χ est une constante.

Il nous faut pour chaque transition $a \rightarrow j$ faire la différence des intensités en σ_+ et en σ_- et tenir compte du déplacement Zeeman de la transition. On peut écrire :

$$\Delta k = \chi \sum_{j,a} N_a \left(1 + \frac{\langle a | \mu_z \beta H | a \rangle}{kT} \right) \left(|\langle \psi_j | m_+ | \psi_a \rangle|^2 - |\langle \psi_j | m_- | \psi_a \rangle|^2 \right) \\ \times f(\nu - \langle a | \mu_z \beta H | a \rangle + \langle j | \mu_z \beta H | j \rangle) \quad (A 1)$$

où la somme se fait sur tous les sous-niveaux des niveaux a et j .

Nous avons remplacé $|j\rangle$ et $|a\rangle$ par les nouvelles fonctions perturbées par le champ magnétique :

$$|\psi_a\rangle = |a\rangle + \sum_{k \neq a} \frac{\langle k | -\mu_z \beta H | a \rangle}{E_a - E_k} |k\rangle \\ |\psi_j\rangle = |j\rangle + \sum_{k \neq j} \frac{\langle k | -\mu_z \beta H | j \rangle}{E_j - E_k} |k\rangle \quad (A 2)$$

Dans le cas des fonctions perturbées, en tenant compte de (A 2) (Les \sum_k ont été supprimées pour alléger les formules):

$$\delta = |\langle \Psi_j | m_+ | \Psi_a \rangle|^2 - |\langle \Psi_j | m_- | \Psi_a \rangle|^2$$

$$\delta = \left| \langle j | m_+ | a \rangle + \langle j | m_+ | k \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} + \langle k | m_+ | a \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | j \rangle^*}{E_k - E_j} \right|^2 - \left| \langle j | m_- | a \rangle + \langle j | m_- | k \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} + \langle k | m_- | a \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | j \rangle^*}{E_k - E_j} \right|^2$$

Soit, compte tenu du fait que M_z est hermitique :

$$\delta = |\langle j | m_+ | a \rangle|^2 - |\langle j | m_- | a \rangle|^2$$

$$+ \left[\langle j | m_+ | a \rangle^* \langle j | m_+ | k \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} + c.c. \right] - \left[\langle j | m_- | a \rangle^* \langle j | m_- | k \rangle \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} + c.c. \right]$$

$$+ \left[\langle j | m_+ | a \rangle^* \langle k | m_+ | a \rangle \frac{\langle j | M_z \beta H | k \rangle}{E_k - E_j} + c.c. \right] - \left[\langle j | m_- | a \rangle^* \langle k | m_- | a \rangle \frac{\langle j | M_z \beta H | k \rangle}{E_k - E_j} + c.c. \right]$$

En négligeant les termes en H^2 on trouve :

$$\delta = 2 \operatorname{Im} \langle j | m_x | a \rangle \langle a | m_y | j \rangle$$

$$+ \left[\langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | k \rangle + \langle a | -i m_y | j \rangle \langle j | m_x | k \rangle \right] \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} + c.c.$$

$$+ \left[\langle a | m_x | j \rangle \langle k | m_y | k \rangle + \langle a | -i m_y | j \rangle \langle k | m_x | a \rangle \right] \frac{\langle j | M_z \beta H | k \rangle}{E_k - E_j} + c.c.$$

$$\delta = 2 \operatorname{Im} \langle j | m_x | a \rangle \langle a | m_y | j \rangle$$

$$+ 2 \operatorname{Im} \frac{\langle k | M_z \beta H | a \rangle}{E_k - E_a} (\langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | k \rangle - \langle a | m_y | j \rangle \langle j | m_x | k \rangle)$$

$$+ 2 \operatorname{Im} \frac{\langle j | M_z \beta H | k \rangle}{E_j - E_k} (\langle a | m_x | j \rangle \langle k | m_y | a \rangle - \langle a | m_y | j \rangle \langle k | m_x | a \rangle)$$

Soit :

$$\begin{aligned} \Delta k(a \rightarrow j) = & \frac{2 \chi N_a}{c_a} \beta H \sum_{a,j} \left\{ \frac{df(\nu)}{d\nu} [\langle j | \mu_z | j \rangle - \langle a | \mu_z | a \rangle] \operatorname{Im} \langle j | m_x | a \rangle \langle a | m_y | j \rangle \right. \\ & + f(\nu) \left[\operatorname{Im} \sum_{k \neq a} \frac{\langle k | \mu_z | a \rangle}{E_k - E_a} (\langle a | m_x | j \rangle \langle j | m_y | k \rangle - \langle a | m_y | j \rangle \langle j | m_x | k \rangle) \right. \\ & + \operatorname{Im} \sum_{k \neq j} \frac{\langle j | \mu_z | k \rangle}{E_j - E_k} (\langle a | m_x | j \rangle \langle k | m_y | a \rangle - \langle a | m_y | j \rangle \langle k | m_x | a \rangle) \\ & \left. \left. + \langle a | \mu_z | a \rangle \operatorname{Im} \langle j | m_x | a \rangle \langle a | m_y | j \rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

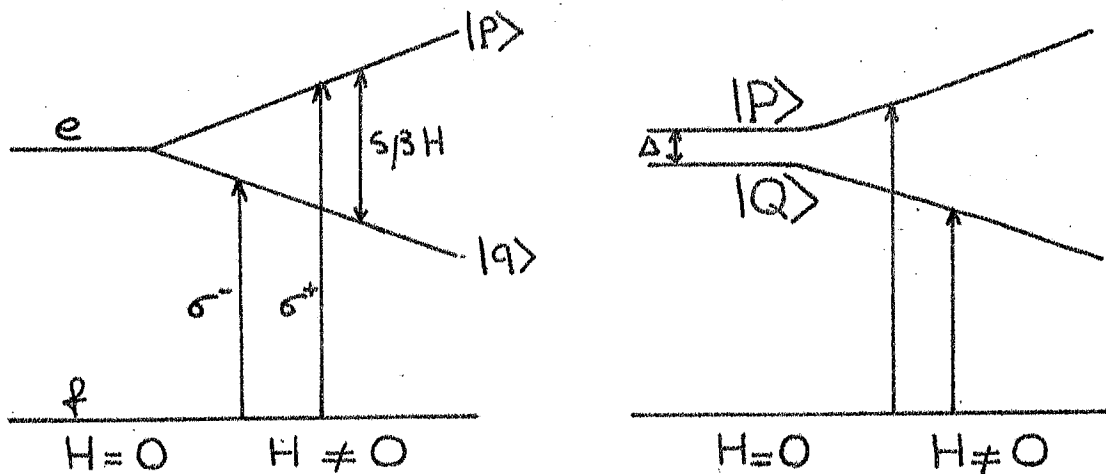
On voit ainsi apparaître les termes A B et C de la formule (I , 6), la fonction forme $f(\nu)$ de la courbe d'absorption n'étant pas particularisée dans le cas présent.

APPENDICE II

=====

CALCUL DU DCM EN PRESENCE D'UNE COMPOSANTE DU CHAMP CRISTALLIN

DE BASSE SYMETRIE



Considérons tout d'abord une transition (singulet \rightarrow doublet (par exemple $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 \oplus \Gamma_3$) en champ trigonal. Lorsqu'on applique un champ magnétique H , la dégénérescence du doublet est levée et l'on obtient deux sous-niveaux séparés de $s\beta H \text{ cm}^{-1}$. Ceux-ci ($|p\rangle$ et $|q\rangle$) sont accessibles en lumière polarisée purement σ_+ et σ_- respectivement. Si l'on suppose que $|p\rangle$ est le sous-niveau supérieur, le terme "a" de DCM s'exprime par la relation (I, 15) :

$$\frac{\Delta D}{D_M} = -s\beta H \frac{df(\nu)}{d\nu}$$

Supposons maintenant que la symétrie au niveau de l'ion soit légèrement distordue. En l'absence de H , la dégénérescence de "e" est levée et l'on obtient deux sous-niveaux $|P\rangle$ et $|Q\rangle$ séparés de $\Delta \text{ cm}^{-1}$. Les vecteurs $|P\rangle$ et $|Q\rangle$ s'expriment sous la forme d'une combinaison linéaire des vecteurs $|p\rangle$ et $|q\rangle$ diagonaux en μ_z (opérateur moment dipolaire magnétique) :

$$|P\rangle = \alpha |p\rangle + \beta |q\rangle$$

$$|Q\rangle = \beta^* |p\rangle - \alpha^* |q\rangle$$

La condition de normalisation est $\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1$ tandis que la nullité du DCM en champ magnétique nul implique $|\alpha| = |\beta|$. Compte tenu de cette dernière remarque, l'hamiltonien en présence de H peut s'écrire :

$$\begin{array}{l} |P\rangle \\ |Q\rangle \end{array} \begin{array}{cc} |P\rangle & |Q\rangle \\ \left(\begin{array}{cc} x & y \\ y^* & -x \end{array} \right) \end{array} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} x = \Delta/2 \\ y = \alpha^* \beta^* s \beta H \end{array}$$

Les valeurs propres sont $\lambda = \pm (x^2 + yy^*)^{1/2}$ et les vecteurs propres valent :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \left(\frac{2\lambda}{\lambda+x} \right)^{-1/2} \left[|P\rangle + \frac{y^*}{\lambda+x} |Q\rangle \right] \\ |-\rangle &= \left(\frac{2\lambda}{\lambda+x} \right)^{-1/2} \left[-\frac{y}{\lambda+x} |P\rangle + |Q\rangle \right] \end{aligned}$$

Il existe maintenant deux couples de transitions (σ_+, σ_-) vers chacun des sous-niveaux $|+\rangle$ d'une part et $|-\rangle$ d'autre part. On détermine le DCM en estimant les contributions d'absorption en lumière σ_+ et σ_- et en les affectant d'une fonction forme convenable $f(\nu \pm \Delta)$. Dans la mesure où Δ est faible devant la largeur des raies, cette fonction peut être développée au premier ordre en Δ et le DCM s'exprime par la relation :

$$\frac{\Delta D}{D_M} = -4 \alpha \alpha^* \beta \beta^* s \beta H \frac{df(\nu)}{d\nu}$$

Compte tenu de $|\alpha| = |\beta|$ et $\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1$ on trouve :

$$\frac{\Delta D}{D_M} = -s \beta H \frac{df(\nu)}{d\nu}$$

On montrerait qu'il en est de même pour le terme paramagnétique ; par contre, cette conclusion n'est valable, dans le cas des termes de "mélange", que lorsque les intervalles entre les niveaux \tilde{J} et \tilde{K} où a et K de la formule (6 Ch. I) sont très supérieurs à l'intervalle Δ .

Il apparaît ainsi que notre méthode d'analyse des courbes permet d'obtenir s'' , même lorsqu'une faible perturbation lève au préalable la dégénérescence des doublets [64].

APPENDICE III

=====

INFLUENCE DES VIBRATIONS DE RESEAUAPPLICATION A $\text{CaWO}_4 \text{ Nd}^{3+}$

Considérons une transition $(\Gamma_7, \Gamma_8) \rightarrow (\Gamma'_7, \Gamma'_8)$ en symétrie S_4 , polarisée uniquement en σ . Supposons de plus qu'un second état excité (Γ'_5, Γ'_6) se trouve au voisinage du doublet (Γ'_7, Γ'_8) . Une perturbation de symétrie convenable, par exemple un mode de vibration du réseau cristallin correspondant à la représentation Γ_2 , mélangera les fonctions d'onde de ces deux niveaux. Les nouvelles fonctions seront :

$$|\Psi_{\Gamma'_8}\rangle = \rho |\Gamma_8\rangle + \theta |\Gamma_6\rangle$$

$$|\Psi_{\Gamma'_7}\rangle = \rho' |\Gamma_7\rangle + \theta' |\Gamma_8\rangle$$

$$\rho^2 + \theta^2 = \rho'^2 + \theta'^2 = 1$$

En l'absence de mélange et en champ magnétique nul, les densités optiques en lumière σ^+ , ou σ^- pour les transitions non perturbées sont proportionnelles à

$$\text{transition 1 } (\Gamma_{7,8} \rightarrow \Gamma'_{7,8}) : |\langle \Gamma'_8 | m_+ | \Gamma_7 \rangle|^2 = |\langle \Gamma'_7 | m_- | \Gamma_8 \rangle|^2 = \alpha^2$$

$$\text{transition 2 } (\Gamma_{7,8} \rightarrow \Gamma'_{5,6}) : |\langle \Gamma'_6 | m_- | \Gamma_7 \rangle|^2 = |\langle \Gamma'_5 | m_+ | \Gamma_8 \rangle|^2 = \beta^2$$

Lorsque le champ magnétique est appliqué, il faut utiliser les fonctions d'onde perturbées et l'on obtient,

en σ^+ :

$$D_{\sigma^+} \sim \rho^2 \alpha^2 f \left\{ \nu - \frac{s_f + s_0}{2} \beta H \right\} \left(1 - \frac{s_f \beta H}{kT} \right) + \theta'^2 \beta^2 f \left\{ \nu + \frac{s_f + s_0}{2} \beta H \right\} \left(1 + \frac{s_f \beta H}{kT} \right),$$

et en σ^- :

$$D_{\sigma^-} \sim \rho'^2 \alpha^2 f \left\{ \nu + \frac{s_f + s_0}{2} \beta H \right\} \left(1 + \frac{s_f \beta H}{kT} \right) + \theta^2 \beta^2 f \left\{ \nu - \frac{s_f + s_0}{2} \beta H \right\} \left(1 - \frac{s_f \beta H}{kT} \right),$$

où $f(\nu)$ désigne la fonction forme de la raie considérée.

On exprime ensuite que le DCM est nul en champ nul. Il vient $\alpha^2 (\rho^2 - \rho'^2) = \beta^2 (\Theta^2 - \Theta'^2)$ ce qui, compte tenu des conditions de normalisation, conduit à $\Theta^2 = \Theta'^2$ et $\rho^2 = \rho'^2$. On obtient finalement pour le dichroïsme et la densité optique perturbés :

$$\Delta D \sim (\rho^2 \alpha^2 - \theta^2 \beta^2) \left\{ \frac{s_f \beta H}{kT} f(\nu) - (s_f + s_0) \beta H \frac{df(\nu)}{d\nu} \right\}$$

et

$$D \sim (\rho^2 \alpha^2 + \theta^2 \beta^2) f(\nu)$$

En définitive, il apparaît que la mesure du rapport $\Delta D/D$ perturbé conduira à sous-estimer s_f et $s_f + s_0$. Soulignons que l'erreur sera d'autant plus grande que les bandes 1 et 2 auront une intensité différente.

APPENDICE IV

=====

RENVERSEMENT DU TEMPS : APPLICATION AUX REGLES DE SELECTION
D'OPERATEURS TENSORIELS IRREDUCTIBLES ENTRE DOUBLETS DE KRAMERS

I - RAPPEL.(45)

Le changement du sens du temps ($t \rightarrow -t$) revient en mécanique classique à transformer :

$$\begin{array}{ccc} \vec{x} & \text{en} & \vec{x} & & \text{et} & & \vec{p} & \text{en} & -\vec{p} \\ & & \text{(position)} & & & & \text{(impulsion)} & & \end{array}$$

De même en mécanique quantique, si K désigne l'opérateur renversement du temps, on aura :

$$K \vec{r} K^+ = \vec{r} \qquad K \vec{p} K^+ = -\vec{p}$$

Donc, pour tout moment cinétique :

$$K \vec{J} K^+ = -\vec{J}$$

- Pour un système sans spin,
K est l'opérateur conjugaison complexe (K_0)
et $K^2 = 1$.
- Pour un système de n spins $\frac{1}{2}$ entiers
 $K = \sigma_{y_1} \sigma_{y_2} \dots \sigma_{y_n} K_0$ (σ_y : matrice de Pauli)
et $K^2 = (-1)^n$
- Application aux fonctions d'onde de la représentation $\zeta J M$ (45)

$$K |z J M\rangle = i^n P (-1)^{J-M} |z J - M\rangle$$

où n est le nombre d'électrons et P la parité.

II - PROPRIETE DES ELEMENTS DE MATRICE DES OPERATEURS TENSORIELS
IRREDUCTIBLES ENTRE LES FONCTIONS D'ONDE DE L'ION LIBRE.

On peut écrire, en appliquant le théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle z' J' M' | T_q^k | z J M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle z' J' || T^k || z J \rangle$$

et :

$$\langle z' J' M' | T_{-q}^k | z J - M \rangle = (-1)^{J'+M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ M' & -q & -M \end{pmatrix} \langle z' J' || T^k || z J \rangle$$

soit, compte tenu de la relation :

$$\begin{pmatrix} J' & k & J \\ M' & -q & -M \end{pmatrix} = (-1)^{J'+k+J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}$$

$$(1) \langle z' J' M' | T_q^k | z J M \rangle = (-1)^{2M'} (-1)^{J'+k+J} \langle z' J' M' | T_{-q}^k | z J - M \rangle$$

De plus :

$$K |z J - M\rangle = i^n P (-1)^{J+M} |z J M\rangle$$

soit :

$$|Z J M\rangle = \frac{K |Z J -M\rangle}{i^N P (-1)^{J+M}}$$

et :

$$\langle Z' J' M' | = \frac{\langle Z J -M | K^+}{(-i)^{N'} P' (-1)^{J'+M'}}$$

Donc :

$$\langle Z' J' M' | T_q^K | Z J M \rangle = \frac{(\langle Z' J' -M' | K^+) T_q^K (K | Z J -M \rangle)}{P P' (-1)^{J+J'+M+M'}}$$

K est un opérateur antiunitaire (le sens des parenthèses est donc important).

Les T_q^K se transforment comme des harmoniques sphériques :

$$K^+ T_q^K K = K T_q^K K^+ = (-1)^q T_{-q}^K$$

si les opérateurs sont formés à partir des composantes de vecteurs polaires (par exemple opérateurs multipolaires électriques).

$$K^+ T_q^K K = (-1)^{q+1} T_{-q}^K$$

pour des opérateurs formés à partir des composantes de vecteurs axiaux (opérateurs multipolaires magnétiques).

Les règles de sélection imposent que $M + q = M'$

et $PP' = (-1)^K$ dans le premier cas (vecteurs polaires)

$PP' = (-1)^{K+1}$ dans le second (vecteurs axiaux).

On en déduit, dans tous les cas :

$$(2) \langle Z' J' M' | T_q^K | Z J M \rangle = (-1)^{2M'} (-1)^{J'+K+J} \langle Z' J' -M' | T_{-q}^K | Z J -M \rangle^*$$

Les relations (1) et (2) nous indiquent que les éléments de matrice des opérateurs tensoriels irréductibles entre les fonctions d'onde de l'ion libre sont réels.

III - PROPRIETES DES ELEMENTS DE MATRICE DES OPERATEURS DIPO- LAIRES ELECTRIQUES ENTRE FONCTIONS D'ONDE DU CHAMP CRISTALLIN.

Nous prendrons l'exemple du groupe double S_4 ; les calculs peuvent être conduits d'une façon analogue dans n'importe quel groupe ponctuel "axial".

Les niveaux du groupe double S_4 sont les conjugués de Kramers :

$$|\Gamma_7\rangle \text{ et } |\Gamma_8\rangle = K|\Gamma_7\rangle \quad \text{d'une part}$$

$$|\Gamma_5\rangle \text{ et } |\Gamma_6\rangle = K|\Gamma_5\rangle \quad \text{d'autre part}$$

Si l'on suppose que les fonctions d'onde de $|\Gamma_5\rangle$ et $|\Gamma_7\rangle$ peuvent s'exprimer comme des combinaisons linéaires de fonctions d'onde de l'atome libre, et que les coefficients du développement sont réels, on pourra poser, compte tenu de la définition de K (page XI) :

$$\langle \Gamma'_7 | m_- | \Gamma_8 \rangle = i\alpha \quad \text{et} \quad \langle \Gamma'_8 | m_+ | \Gamma_7 \rangle = i\beta \quad \alpha \text{ et } \beta \text{ Reels}$$

Dès lors :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma'_8 | m_+ | \Gamma_7 \rangle &= - (\langle \Gamma'_7 | K^+ | m_+ | K | \Gamma_8 \rangle) \\ &= + \langle \Gamma_7 | m_- | \Gamma_8 \rangle^* \\ &= -i\alpha \end{aligned}$$

et de même :

$$\langle \Gamma'_6 | m_- | \Gamma_7 \rangle = -i\beta$$

IV - APPLICATION - REGLES DE SELECTION DANS LE CAS D'UN CHAMP MAGNETIQUE PERPENDICULAIRE A L'AXE OPTIQUE. CAS DE LA TRANSITION $(\Gamma_7 \oplus \Gamma_8) \longrightarrow (\Gamma'_7 \oplus \Gamma'_8)$ DU GROUPE DOUBLE S_4 (Configuration à trois électrons).

Les fonctions propres peuvent se mettre sous la forme :

$$|\Gamma_{7,8\pm}\rangle = \frac{|\Gamma_7\rangle \pm e^{i\varphi} |\Gamma_8\rangle}{\sqrt{2}}$$

et :

$$|\Gamma_{5,6\pm}\rangle = \frac{|\Gamma_5\rangle \pm e^{i\varphi} |\Gamma_6\rangle}{\sqrt{2}}$$

On en déduit, compte tenu des relations du paragraphe précédent :

$$\begin{aligned} \langle \Gamma'_{7,8+} | m_x | \Gamma_{7,8+} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\langle \Gamma'_{7,8+} | m_- | \Gamma_{7,8+} \rangle - \langle \Gamma'_{7,8+} | m_+ | \Gamma_{7,8+} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[i\alpha e^{i\varphi} - (-i\alpha) e^{-i\varphi} \right] = i\alpha \cos\varphi \end{aligned}$$

$$\langle \Gamma'_{7,8+} | m_y | \Gamma_{7,8+} \rangle = -i\alpha \sin\varphi$$

$$\langle \Gamma'_{7,8-} | m_x | \Gamma_{7,8-} \rangle = -i\alpha \cos\varphi$$

$$\langle \Gamma'_{7,8-} | m_x | \Gamma_{7,8-} \rangle = +i\alpha \sin \varphi$$

$$\langle \Gamma'_{7,8 \pm} | m_x | \Gamma_{7,8 \mp} \rangle = \pm \alpha \sin \varphi$$

$$\langle \Gamma'_{7,8 \pm} | m_y | \Gamma_{7,8 \mp} \rangle = \pm \alpha \cos \varphi$$

Lorsque l'on veut connaître les règles de sélection par rapport aux axes X (direction du champ magnétique) et Y, il faut effectuer le changement d'axe :

$$X = x \cos \varphi + y \sin \varphi$$

$$Y = -x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

On trouve alors les règles de sélection entre sous-niveaux Zeeman représentées sur la figure 35 (page 75 a).

Développement des fonctions d'onde à l'ordre :		Fond ou excité		0	1	2	
0	Déplacement de la transition à l'ordre :	0	1	2	0	1	0
	Population du fond à l'ordre :	2	1	0	1	0	0
1	Terme en :	$\frac{f(v)}{(kT)^2}$	$\frac{1}{kT} \frac{df}{dv}$	$\frac{d^2 f(v)}{dv^2}$	$\frac{f(v)}{kT}$	$\frac{df(v)}{dv}$	$f(v)$
	Déplacement de la transition à l'ordre :				0		
	Population du fond à l'ordre :				0		
	Terme en :				$f(v)$		

APPENDICE V

DLM : INFLUENCE DES TERMES NON DIAGONAUX DE L'HAMILTONIEN
ZEEMAN

La théorie utilisée pour analyser les spectres de DLM (Chap. III et IV) supposait les transitions isolées ; dès lors, seuls les éléments diagonaux de l'hamiltonien Zeeman intervenaient dans les calculs. Lorsque les transitions ne peuvent plus être considérées comme "isolées", c'est-à-dire lorsque les largeurs des raies sont du même ordre de grandeur que la distance entre les niveaux, il nous faut tenir compte (comme nous l'avons fait en DCM) des perturbations des fonctions d'onde par l'intermédiaire des éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien Zeeman.

Les développements doivent être poussés au deuxième ordre des perturbations. Le tableau ci-contre résume l'allure des différents termes proportionnels à H^2 que l'on peut trouver en DLM. Rappelons que la densité optique est supposée s'exprimer par $D(\nu) = D_m f(\nu)$ où $f(\nu)$ est la fonction forme de la raie étudiée.

APPENDICE VI

=====

DLM DES CENTRES ANISOTROPES DANS LES MATRICES ISOTROPESI - PLAN DU CALCUL

On se propose de calculer le terme de DLM proportionnel de la dérivée seconde de la courbe d'absorption dans le cas d'une transition doublet-doublet pour des centres anisotropes ayant un axe d'ordre 3 au moins.

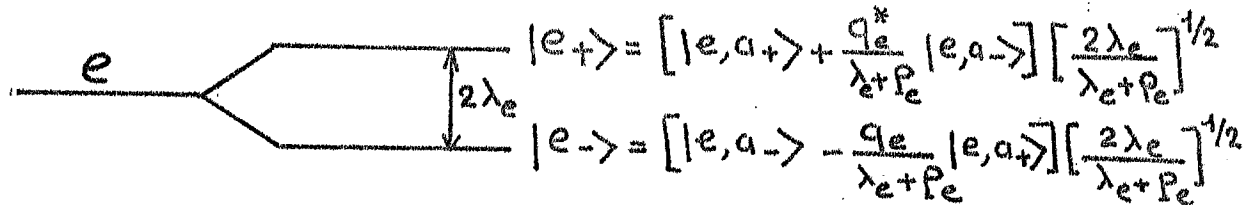
De ce fait, on part d'un hamiltonien Zeeman d'un centre de type "uniaxial" (Cf. Chap. III) que l'on diagonalise et dont on cherche les fonctions propres.

Moyennant certaines hypothèses sur les règles de sélection obtenues lorsque H est parallèle à l'axe du centre on cherche les éléments de matrice des opérateurs dipolaires électriques m_+ , m_- puis m_x et m_y pour les quatre transitions possibles.

On effectue ensuite un changement de base pour exprimer le DLM, en passant des axes du centre (x y z) aux axes du laboratoire X Y Z.

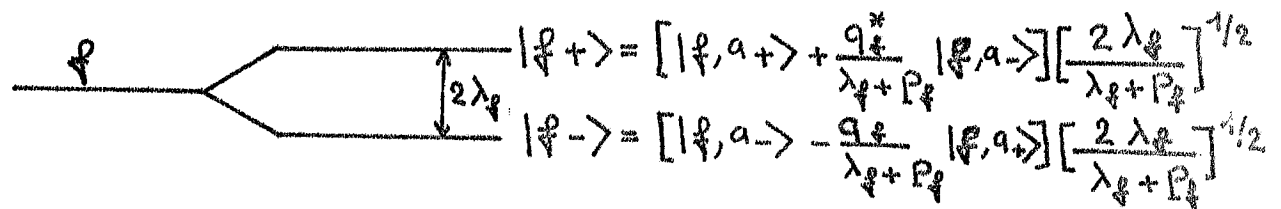
II - DIAGONALISATION DE L'HAMILTONIEN ZEEMAN (Cf. Ch. IV § IV).

Les résultats sont indiqués sur le schéma ci-dessous :



$$|e_+\rangle = \left[|e, a_+\rangle + \frac{q_e^*}{\lambda_e + p_e} |e, a_-\rangle \right] \left[\frac{2\lambda_e}{\lambda_e + p_e} \right]^{1/2}$$

$$|e_-\rangle = \left[|e, a_-\rangle - \frac{q_e}{\lambda_e + p_e} |e, a_+\rangle \right] \left[\frac{2\lambda_e}{\lambda_e + p_e} \right]^{1/2}$$



$$|f_+\rangle = \left[|f, a_+\rangle + \frac{q_f^*}{\lambda_f + p_f} |f, a_-\rangle \right] \left[\frac{2\lambda_f}{\lambda_f + p_f} \right]^{1/2}$$

$$|f_-\rangle = \left[|f, a_-\rangle - \frac{q_f}{\lambda_f + p_f} |f, a_+\rangle \right] \left[\frac{2\lambda_f}{\lambda_f + p_f} \right]^{1/2}$$

avec

$$\lambda_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{s_{\parallel}^2 \beta^2 H^2 \cos^2 \Theta + s_{\perp}^2 \beta^2 H^2 \sin^2 \Theta}$$

$$p = \frac{s_{\parallel} \beta H}{2} \cos \Theta \quad \text{et} \quad q = \frac{s_{\perp} \beta H}{2} \sin \Theta e^{-i\varphi}$$

Nous supposons que la transition ne fait intervenir que deux composantes polarisées σ et que :

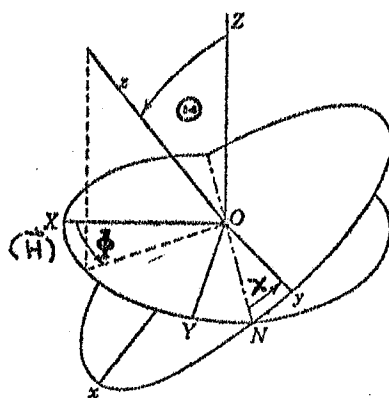
$$\langle e, a_+ | m_+ | f, a_- \rangle = \alpha \quad (\text{Cf. Appendice IV}).$$

$$\langle e, a_- | m_- | f, a_+ \rangle = -\alpha$$

Rappelons que $|a_+\rangle$ et $|a_-\rangle$ sont les fonctions diagonales lorsque H est parallèle à l'axe du centre.

IV - CHANGEMENT DE BASE.

X Y Z étant les axes du Laboratoire (H // X , propagation // Z) et x y z les axes du centre, nous avons utilisé les angles d'Euler Θ , ϕ et χ .



On obtient :

$$\begin{aligned}
 (2) \quad & |\langle e|m_x|\psi\rangle|^2 - |\langle e|m_y|\psi\rangle|^2 = |\langle e|m_x|\psi\rangle|^2 [\cos^2\Theta \cos 2\phi \cos^2\chi - \cos 2\phi \sin^2\chi - \cos\Theta \sin 2\phi \sin 2\chi] \\
 & + |\langle e|m_y|\psi\rangle|^2 [\cos^2\Theta \cos 2\phi \sin 2\chi - \cos 2\phi \cos^2\chi + \cos\Theta \sin 2\phi \sin 2\chi] \\
 & + [\langle e|m_x|\psi\rangle \langle e|m_y|\psi\rangle^* + cc] [-\cos^2\Theta \cos 2\phi \frac{\sin 2\chi}{2} - \cos 2\phi \frac{\sin 2\chi}{2} - \cos\Theta \sin 2\phi \cos 2\chi]
 \end{aligned}$$

Sachant que H est parallèle à l'axe X on peut exprimer les fonctions de Θ et φ intervenant au paragraphe III en fonctions de Θ , ϕ et χ

V - EXPRESSION DU DLM.

Compte tenu de la formule de changement de base (2) et des coefficients des termes en $|\langle e | m_x | f \rangle|^2$ et $[\langle e | m_x | f \rangle \langle e | m_x | f \rangle^* + c.c.]$ on trouve pour un centre en DLM l'expression :

$$\Delta D \approx \frac{|\alpha|^2}{2} \frac{d^2 \varphi(v)}{dv^2} \beta^2 H^2 \left\{ \begin{aligned} & - \left[(s_{f\parallel}^2 + s_{e\parallel}^2) \sin^2 \Theta \cos^2 \phi + (s_{f\perp}^2 + s_{e\perp}^2) (\cos^2 \Theta \cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \right] [\sin^2 \Theta \cos 2\phi] \\ & + s_{f\parallel} s_{e\parallel} \sin^4 \Theta \cos 2\phi \cos^2 \phi \\ & + s_{f\perp} s_{e\perp} [\cos^2 \Theta \cos^2 \phi \cos 2\chi - \sin^2 \phi \cos 2\chi - \cos \Theta \sin 2\phi \sin 2\chi] \\ & \quad \times [-\cos^2 \Theta \cos 2\phi \cos 2\chi - \cos 2\phi \cos 2\chi + 2 \cos \Theta \sin 2\phi \sin 2\chi] \\ & + s_{f\perp} s_{e\perp} [-\cos^2 \Theta \cos^2 \phi \sin 2\chi + \sin^2 \phi \sin 2\chi - \cos \Theta \sin 2\phi \cos 2\chi] \\ & \quad \times [-\cos^2 \Theta \cos 2\phi \sin 2\chi - \cos 2\phi \sin 2\chi - 2 \cos \Theta \sin 2\phi \cos 2\chi] \end{aligned} \right\}$$

Il s'agit de la formule que nous avons utilisée au Chapitre III, § IV.