

Dichroïsme circulaire des centres R dans KCl

Y. Merle d'Aubigné, P. Duval

▶ **To cite this version:**

Y. Merle d'Aubigné, P. Duval. Dichroïsme circulaire des centres R dans KCl. Journal de Physique, 1968, 29 (10), pp.896-910. 10.1051/jphys:019680029010089600 . jpa-00206729

HAL Id: jpa-00206729
https://hal.science/jpa-00206729

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

DICHROÏSME CIRCULAIRE DES CENTRES R DANS KCl (1)

Par Y. MERLE D'AUBIGNÉ (2) et P. DUVAL,

Laboratoire de Spectrométrie Physique (3) et Alcatel, Domaine Universitaire, 38-Saint-Martin-d'Hères.

(Reçu le 2 avril 1968.)

Résumé. — Le dichroïsme circulaire a été mesuré dans la bande R_2 et la raie sans phonon des centres R dans KCl. Il a été analysé par la méthode des moments. Le déplacement du centre de gravité de la raie observée en lumière polarisée circulairement lorsqu'on applique un champ magnétique a permis de mesurer le facteur de Landé et la constante d'interaction spin-orbite dans le niveau fondamental. Le dichroïsme circulaire observé dans la bande R_2 a permis la détermination de la symétrie des modes de vibration donnant lieu aux deux premiers pics de la structure de la bande R_2 ainsi que le facteur de réduction du moment cinétique résultant de l'effet Jahn-Teller dynamique. Les coefficients de couplage des centres avec les modes de vibration symétriques et non symétriques ont été estimés.

Abstract. — The circular dichroism of the R_2 band in KCl has been studied in the presence of a magnetic field. The results were analysed by the method of moments. The Landé factor and spin-orbit constant in the ground state level were determined from the observed first moment magnetic shift of the zero phonon line. The circular dichroism measured in the R_2 broad band has allowed the determination of the symmetry of the vibration modes giving rise to the two first peaks of the band and of the reduction factor of the angular momentum due to the dynamical Jahn-Teller effect. The parameters describing the coupling to the symmetrical and non-symmetrical modes of vibration were estimated.

Les centres R (ou F_3) observés dans les halogénures alcalins après décoloration des centres F sont constitués [1] par l'association de trois centres F, formant un triangle équilatéral dans un plan III du cristal. Par des mesures de dichroïsme rectiligne sous contrainte, Silsbee a montré que le niveau fondamental est un doublet orbital. Ces centres sont donc soumis à l'effet Jahn-Teller et le couplage avec le réseau étant faible il s'agit d'un effet Jahn-Teller dynamique [2]. Il en résulte un blocage partiel du moment cinétique, donc une forte réduction du facteur de Landé et de la constante de couplage spin-orbite dans le niveau fondamental. Les valeurs réduites $g_0 R$ et λR de ces deux constantes ont été mesurées par Krupka et Silsbee [3] grâce à l'observation de la résonance électronique en présence de contraintes axiales. L'observation des spectres de résonance est difficile, car la raie des centres R est fortement élargie par les contraintes internes et partiellement masquée par celle des centres F. De plus, leur interprétation est délicate car elle nécessite l'ajustement simultané de deux paramètres définissant, l'un la force du couplage avec les modes de vibration non symétriques, donc le facteur de réduction du moment cinétique, l'autre la valeur moyenne des contraintes. Il était donc intéressant de reprendre ces mesures par une méthode tout à fait différente. La bande R_2 présente une structure vibrationnelle bien marquée [4] et l'on observe notamment une raie sans phonon intense et fine. Cette raie est cependant encore trop large pour que l'effet Zeeman y soit directement observable. La mesure du dichroïsme circulaire permet souvent d'observer des structures magnétiques bien inférieures à la largeur de la raie ou de la bande étudiée [5]. Nous avons effectivement observé un fort signal de dichroïsme dans la raie sans phonon. En présence d'un champ magnétique de l'ordre de dix mille œrsteds et à 1,4 °K, l'intensité de la raie d'absorption varie d'environ 20 % suivant que la polarisation de la lumière est circulaire gauche ou droite. Ces mesures préliminaires sur la raie sans phonon ont permis [6] la détermination d'un ordre de grandeur des constantes $g_0 R$ et λR. D'autre part, nous avons montré que le dichroïsme circulaire observé dans la bande R_2 permettait [7] de mesurer directement le facteur de réduction du moment orbital dû à l'effet Jahn-Teller dynamique et de déterminer la symétrie des modes de vibration donnant lieu aux pics de la structure vibrationnelle. Ces mesures ont été reprises avec une résolution optique améliorée, ce qui

(1) Cette étude a été réalisée avec l'aide de la D.R.M.E.

(2) Ce travail fait partie d'une thèse qui sera soumise par Y. Merle d'Aubigné à la Faculté des Sciences de Grenoble, en vue de l'obtention du doctorat d'Etat ès Sciences Physiques (numéro d'immatriculation C.N.R.S. : A.O. 2200).

(3) Laboratoire associé au C.N.R.S.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:019680029010089600

nous a permis d'observer, non plus seulement la variation d'intensité de la raie lorsque la polarisation est modifiée, mais aussi son déplacement. On obtient ainsi une mesure beaucoup plus précise des paramètres $g_0 R$ et λR. Nous décrirons rapidement le montage expérimental utilisé pour la mesure de dichroïsme, puis exposerons le modèle proposé par Silsbee pour rendre compte du couplage vibronique. Dans une troisième partie, nous calculerons par la méthode des moments le dichroïsme circulaire attendu suivant ce modèle. Dans la quatrième partie, nous exposerons les résultats expérimentaux et les comparerons à ceux obtenus par résonance électronique ou par la mesure du dichroïsme dans d'autres laboratoires.

I. **Montage expérimental.** — Le dichroïsme circulaire en présence d'un champ magnétique H_0 peut être défini comme la différence des coefficients d'absorption $k_\nu^+(H_0)$ et $k_\nu^-(H_0)$ pour la lumière de nombre d'onde ν et de polarisation circulaire gauche et droite σ_+ et σ_- :

$$k_\nu^\pm = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I^\pm}$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et I_0 et $I^\pm$ sont les intensités lumineuses avant et après traversée de l'échantillon. Par raison de symétrie, on a :

$$k_\nu^+(H_0) - k_\nu^-(H_0) = k_\nu^+(H_0) - k_\nu^-(-H_0)$$

On dispose donc de deux méthodes pour mesurer le dichroïsme circulaire. Soit utiliser une lumière de polarisation donnée σ_+ par exemple et mesurer la variation de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon lorsqu'on inverse le sens du champ magnétique; soit laisser le champ magnétique fixe et mesurer la variation $\Delta I = I_+ - I_-$ de l'intensité de la lumière transmise lorsque sa polarisation passe de σ_+ à σ_-. C'est cette méthode que nous avons généralement utilisée. Pour les petites variations d'intensité lumineuse, on a :

$$k_\nu^+ - k_\nu^- = \frac{1}{l} \log \frac{I_-}{I_+} \simeq -\frac{1}{l} \frac{\Delta I}{\bar{I}}$$

où $\bar{I} = 0{,}5(I_+ + I_-)$ est l'intensité moyenne de la lumière transmise. Le montage expérimental est représenté sur la figure 1. Le monochromateur Spex 1700 II utilisé était équipé d'un réseau 1 200 traits/mm; sa résolution était d'environ 0,5 Å. Le champ magnétique était fourni par un électro-aimant Varian 12, un jeu de miroir à 45° permettait d'obtenir un faisceau lumineux se propageant parallèlement au champ magnétique. La polarisation de la lumière était effectuée grâce à un polariseur linéaire (Käsemann) pouvant tourner sur lui-même, suivi d'une lame quart d'onde. Afin d'éviter les dépolarisations par le miroir, la lame quart d'onde était placée juste devant le cryostat; ses axes neutres étaient à 45° du plan d'incidence sur le miroir. La vitesse de rotation du polariseur était de 42 tours par seconde. La variation Δi du courant détecté par le photomultiplicateur (à la fréquence double) était mesurée grâce à une détection synchrone PAR JB 6. Le courant moyen $\bar{\imath}$ était mesuré grâce à un galvanomètre enregistreur Sefram. Un amplificateur à courant continu pouvait être intercalé à la sortie du photomultiplicateur. A chaque expérience, une vérification rapide des sensibilités du galvanomètre et de la détection synchrone était effectuée grâce à une mesure statique : après s'être placé à une longueur d'onde où le dichroïsme est grand, on orientait à la main le polariseur de façon à obtenir successivement les polarisations σ_+ et σ_-. On lisait alors directement et sur le même appareil les courants i_+ et i_-, et on vérifiait que le rapport $(i_+ - i_-)/\bar{\imath}$ était égal à celui mesuré par la méthode plus élaborée décrite plus haut. Le cryostat utilisé permettait d'at-

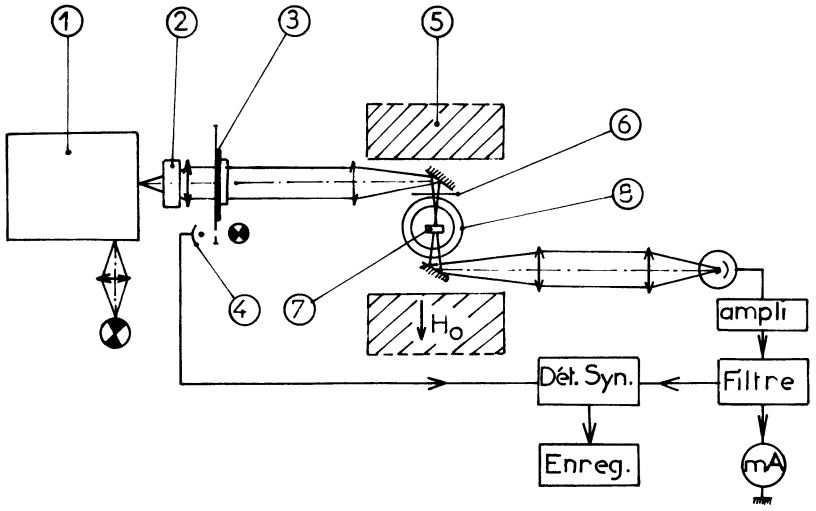


FIG. 1. — Montage expérimental : 1, monochromateur ; 2, dépolariseur ; 3, polariseur tournant 4, référence de phase ; 5, aimant ; 6, lame quart d'onde ; 7, échantillon ; 8, cryostat.

teindre des températures comprises entre 4,2 et 1,3 °K par pompage sur le bain d'hélium (et entre 15 et 20° avec l'hydrogène liquide). Afin de bien définir sa température, l'échantillon était immergé dans le liquide réfrigérant. Une commande mécanique permettait de déplacer l'échantillon hors du faisceau optique (mesure de I_0) et donc de mesurer le spectre optique avec précision. Les échantillons étaient clivés suivant des faces I00. Les centres R dont les axes de symétrie sont orientés suivant l'une des directions III occupaient donc des positions équivalentes par rapport au champ magnétique (parallèle à la direction I00). La lumière de polarisation σ_+ se propageant parallèlement à cette direction est, dans un système d'axe rapporté à un centre déterminé (d'orientation III par exemple), une superposition de lumières de polarisations σ_+, σ_-, π de la forme :

$$a\sigma_+ + b\sigma_- + c\pi$$

avec :

$$|a|^2 = \frac{2+\sqrt{3}}{6}; \quad |b|^2 = \frac{2-\sqrt{3}}{6}; \quad |c|^2 = \frac{1}{3}.$$

La lumière π (polarisée parallèlement à l'axe d'un centre) n'est pas absorbée dans une transition s'effectuant entre un niveau E et un niveau A_2 (car le produit de représentation $E \times A_1$ est égal à E). Il en résulte que l'intensité globale de l'absorption est réduite aux 2/3 de ce qu'elle serait si la lumière se propageait suivant une direction III et si tous les centres étaient orientés suivant cette direction. De même, le dichroïsme circulaire est réduit par le facteur :

$$a^2 - b^2 = 1/\sqrt{3}.$$

En fait, on s'intéresse toujours au dichroïsme relatif (comparé à l'absorption globale) et celui-ci est donc réduit par le facteur :

$$\frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Les cristaux utilisés dans ce cycle de mesure avaient été colorés par irradiation γ ou X. La décoloration des centres F était poursuivie jusqu'à ce que le rapport des concentrations en centres R et en centres F soit maximum. Le maximum de densité optique dans la bande R_2 était toujours inférieur à 1 (pour des épaisseurs de cristal de l'ordre de 1 mm). La largeur de la raie sans phonon observée à la température de l'hélium liquide variait légèrement d'un échantillon à l'autre, mais restait comprise entre 2,8 et 3 Å. Nous décrirons maintenant les états vibroniques résultant du couplage avec les modes de vibration du réseau, ainsi que les règles de sélection pour l'absorption de la lumière polarisée et le blocage partiel du moment cinétique qui résultent de l'effet Jahn-Teller dans le fondamental.

II. **États vibroniques du centre** R. — Suivant le modèle proposé par Van Doorn [1], le centre R est composé de trois centres F formant un triangle équilatéral dans un plan III du cristal (*fig.* 2). La symétrie locale est donc C_{3v}. Par des mesures de dichroïsme

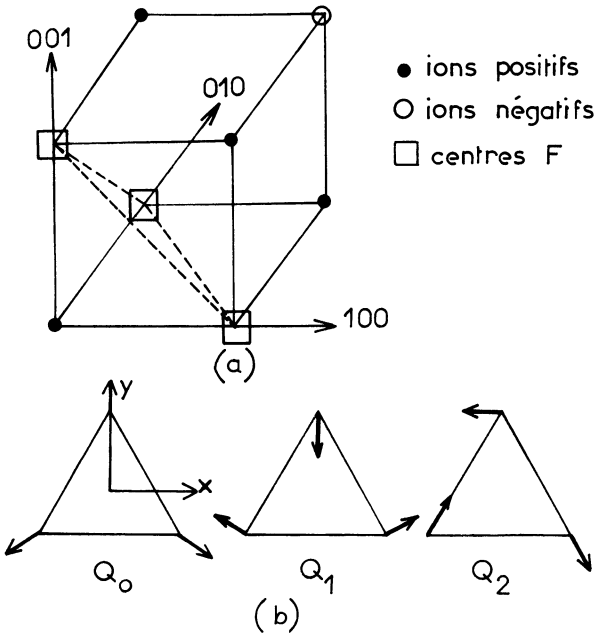


FIG. 2.

(a) Centre R, modèle de Van Doorn.
(b) Coordonnées normales pour une molécule triatomique.

rectiligne sous contrainte, Silsbee [2] a confirmé ce modèle et a de plus montré que la bande d'absorption R_2 est due à des transitions s'effectuant entre des niveaux électroniques appartenant respectivement aux représentations E et A_2 du groupe C_{3v} (la représentation E est deux fois dégénérée et A_2 est la représentation non dégénérée mais non triviale du groupe C_{3v}). Ces deux niveaux sont des doublets de spin.

Le calcul [3] et l'expérience [2], [6] montrant que l'énergie d'interaction spin-orbite est petite devant celle du couplage électron-réseau, on peut, dans une première approximation, ne pas tenir compte du spin; c'est ce que nous ferons dans ce paragraphe pour la clarté de l'exposé. Le niveau fondamental étant un doublet orbital est soumis à l'effet Jahn-Teller et l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus possible sous sa forme classique; les états propres du système peuvent cependant être représentés par des combinaisons linéaires de produits tensoriels d'états propres électroniques et vibrationnels. Afin de déterminer ces « états vibroniques », Silsbee suppose que les modes de vibration du réseau peuvent être représentés par trois coordonnées normales $Q_0\,Q_1\,Q_2$ représentées sur la figure 2 b). La coordonnée Q_0 se transforme dans les opérations du groupe C_{3v} comme la représentation totalement symétrique A_1, alors que les coordonnées Q_1 et Q_2 se transforment comme la

représentation E, et les modes de vibration correspondant sont dégénérés. Si, de plus, on ne conserve que les termes linéaires en $Q_0 Q_1 Q_2$ du couplage du centre avec ces modes de vibration, on aboutit à un modèle absolument identique à celui de la molécule triatomique étudié par Longuet-Higgins, Opick, Pryce et Sacks [8] (L.H.O.P.S.) puis Child et Longuet-Higgins [9]. Les états vibroniques du centre dépendent alors de quatre paramètres :

1) Les énergies $\hbar\omega_A$ et $\hbar\omega_E$ du mode Q_0 d'une part, et des modes $Q_1 Q_2$ d'autre part.

2) Les paramètres sans dimension a et k définissant le couplage linéaire du centre avec le mode Q_0 et les modes $Q_1 Q_2$. Suivant la définition classique de ces paramètres, la quantité $\frac{a^2}{2}\hbar\omega_A$ représente l'abaissement d'énergie potentielle du système résultant du couplage linéaire lorsque le réseau est dans sa position d'équilibre pour le niveau électronique excité, et $\frac{k^2}{2}\hbar\omega_E$ représente l'abaissement d'énergie potentielle du fondamental dû à l'effet Jahn-Teller. Ce modèle est difficile à justifier théoriquement [2], [10], mais nous verrons qu'il permet de rendre compte de façon quantitative du dichroïsme circulaire observé dans la bande R_2 et la raie sans phonon associée. Les valeurs des paramètres ω_E, ω_A, k et a déterminées grâce à ces mesures sont compatibles avec celles résultant des autres mesures optiques effectuées sur les centres R de KCl [2]. Les états vibroniques seront exprimés en fonction des états électroniques et vibrationnels en l'absence de couplage électron-réseau. Les notations utilisées sont celles de L.H.O.P.S. Les états électroniques à considérer sont les états $|\xi +\rangle$ et $|\xi -\rangle$ d'une part, l'état $|A_2\rangle$ d'autre part représentant les centres dans le niveau fondamental E et dans le niveau excité A_2 donnant lieu à la bande R_2. Les fonctions d'ondes des états $|\xi +\rangle$ et $|\xi -\rangle$ sont respectivement multipliées par $\Omega = \exp\frac{2\pi i}{3}$ et Ω^2 dans les rotations de $2\pi/3$ autour de l'axe du centre. Les fonctions propres et les énergies propres des modes Q_1 et Q_2 sont celles d'un oscillateur harmonique à deux dimensions de fréquence ω_E. Posant :

$$Q_1 = r\cos\varphi, \quad Q_2 = r\sin\varphi$$

elles s'écrivent :

$$\psi_{nm}(r\varphi) = \rho_{n|m|}(r)\, e^{im\varphi}$$
$$E_{n|m|} = n\hbar\omega_E \qquad (1)$$

où $n = 1, 2, 3...$ et $m = n-1, n-3, \ldots, -n+1$.

La dégénérescence de ces niveaux est donc égale à n. Remarquant [9] qu'une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe du centre revient à changer φ en $\varphi + \frac{4\pi}{3}$, on en déduit que les fonctions $\psi_{nm}(r\varphi)$ sont multipliées par Ω^{2m} dans ces rotations. Dans l'hypothèse du couplage linéaire, les états vibroniques du niveau électronique fondamental s'écrivent [8], [9] :

$$|pls\rangle = |as\rangle\,|pl\rangle \qquad (2)$$

où $|as\rangle$ est l'état propre du mode Q_0 d'énergie $\left(s+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_A$ et $|pl\rangle$ est un état vibronique résultant du couplage avec les modes $Q_1 Q_2$ et s'écrit :

$$|pl\rangle = \rho^+_{pl}(r)\, e^{i(l-1/2)\varphi}\,|\xi +\rangle + \rho^-_{pl}(r)\, e^{i(l+1/2)\varphi}\,|\xi -\rangle \qquad (3)$$

où $p = 1, 2, 3...$ et $l = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}\ldots$ $(|l| < p)$.

Le nombre quantique p définit les états vibroniques par ordre d'énergie croissante ; en cas de couplage faible, les énergies propres $E_{p|l|}$ de ces niveaux sont peu différentes de $p\hbar\omega_E$ et le nombre quantique l définit les propriétés de symétrie de ces états [4].

Les fonctions $\rho^+_{pl}(r)\, e^{i(l-1/2)\varphi}$ et $\rho^-_{pl}(r)\, e^{i(l+1/2)\varphi}$ sont des combinaisons linéaires des fonctions propres de l'oscillateur harmonique à deux dimensions $\psi_{nm}(r\varphi)$ avec respectivement $m = l - \frac{1}{2}$ et $m = l + \frac{1}{2}$. Les états $|pl\rangle$ sont donc multipliés par :

$$\Omega^{2l} = \Omega^{2(l-1/2)+1} = \Omega^{2(l+1/2)-1}$$

dans les rotations de $2\pi/3$ autour de l'axe du centre. Les états vibroniques $l = \pm 1/2$ modulo 3 appartiennent à la représentation E du groupe C_{3v}, tandis que les états $\frac{1}{\sqrt{2}}[|pl\rangle \pm |p, -l\rangle]$ avec $l = 3/2$ modulo 3 appartiennent aux représentations A_1 et A_2 de ce groupe. Remarquons que le niveau vibronique fondamental pour lequel $p = 1$ et $l = \pm 1/2$ est toujours un doublet appartenant à la représentation E du groupe.

Le niveau électronique excité appartenant à la représentation A_2 du groupe n'est pas couplé aux modes de vibration $Q_1 Q_2$ (le produit de représentation $A_2 \times A_2$ ne contient pas E). Les énergies propres et les états propres des sous-niveaux vibrationnels sont donc de la forme :

$$E = E_0 + (n-1)\,\hbar\omega_E + s'\hbar\omega_A$$
$$|A_2 nms'\rangle = |A_2\rangle\,|nm\rangle\,|a's'\rangle \qquad (4)$$

où E_0 est une constante et où les états propres $|nm\rangle$ sont ceux de l'oscillateur harmonique à deux dimensions de fonctions d'ondes $\psi_{nm}(r\varphi)$ (éq. (1)).

Ces états $|a's'\rangle$ diffèrent des états $|as\rangle$ intervenant dans (2), car, en raison du couplage électron-réseau, les positions d'équilibre de la coordonnée Q_0 diffèrent de la quantité a lorsque le centre se trouve dans le niveau électronique excité et dans le niveau fondamental.

---

[4] Les fonctions d'ondes réelles φ_{xpl} et φ_{ypl} utilisées par Silsbee sont à un facteur de norme près les parties réelles et imaginaires des fonctions propres associées aux états $|pl\rangle$.

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer la réduction du moment orbital résultant de l'effet Jahn-Teller dans le niveau fondamental.

Les éléments de matrice mis en jeu sont calculés dans l'approximation de Condon, ce sont donc des produits d'éléments de matrice purement électroniques par des fonctions de recouvrement nucléaires. Le produit antisymétrique de la représentation E du groupe C_{3v} par elle-même étant égal à la représentation A_2 de ce groupe, les éléments de matrice différents de zéro du moment orbital à l'intérieur d'un niveau électronique E sont ceux de sa composante suivant l'axe de symétrie Oz (qui se transforme comme A_2). On peut donc définir un opérateur orbital fictif L_z tel que :

$$\langle \xi + | L_z | \xi + \rangle = - \langle \xi - | L_z | \xi - \rangle = 1. \quad (5)$$

L'hamiltonien Zeeman orbital s'écrit alors :

$$H_{ZO} = g_0 \beta H_z L_z \quad (6)$$

où g_0 est le facteur de Landé dans le niveau électronique fondamental, β le magnéton de Bohr et H_z la composante du champ magnétique appliqué H_0 suivant l'axe Oz du centre. De même, l'hamiltonien d'interaction spin-orbite, produit scalaire d'un vecteur axial par l'opérateur de spin $S = 1/2$, s'écrit :

$$H_{SO} = \lambda L_z S_z \quad (7)$$

où λ est la constante d'interaction spin-orbite dans le fondamental et S_z la composante de l'opérateur de spin $S = 1/2$ suivant l'axe Oz.

Les éléments de matrice de L_z à l'intérieur du niveau vibronique fondamental $p = 1$, $l = \pm 1/2$, s'obtiennent immédiatement en remplaçant les états vibroniques $| pl \rangle$ par leurs développements (2), (3) en tenant compte de (5) et en intégrant sur les coordonnées nucléaires. Après intégration sur φ, les seuls éléments de matrice différents de zéro sont :

$$\left\langle 1\,\frac{1}{2} \middle| L_z \middle| 1\,\frac{1}{2} \right\rangle = - \left\langle 1\,-\frac{1}{2} \middle| L_z \middle| 1\,-\frac{1}{2} \right\rangle$$
$$= \int [| \rho^+_{1\,1/2}(r) |^2 - | \rho^-_{1\,1/2}(r) |^2]\, r\,dr = R. \quad (8)$$

L'intégrale de recouvrement R a été calculée par Child et Longuet-Higgins [9] pour différentes valeurs du paramètre de couplage k. Elle est évidemment égale à 1 lorsque $k = 0$ et diminue ensuite très rapidement lorsque k augmente. Il peut donc résulter de ce couplage vibronique une très forte réduction de l'effet Zeeman orbital et de l'interaction spin-orbite dans le niveau fondamental. On a des règles de sélection identiques pour les éléments de matrice de L_z entre états vibroniques de p différents :

$$\langle pl' | L_z | 1l \rangle = (-1)^{l-1/2}\, \delta(l - l')$$
$$\int [\rho^+_{1\,1/2}(r)\, \rho^+_{p\,1/2}(r) - \rho^-_{1\,1/2}(r)\, \rho^-_{p\,1/2}(r)]\, r\,dr \quad (8')$$

où $l = \pm 1/2$.

De même, les règles de sélection pour l'absorption de la lumière polarisée circulairement (dans le système d'axe rapporté au centre considéré) sont calculées dans l'approximation de Condon.

Les probabilités de transition en lumières σ_+ et σ_- sont proportionnelles aux carrés des éléments de matrice des composantes P_+ et P_- de l'opérateur dipolaire électrique entre les états vibroniques du niveau fondamental (2) et du niveau excité (4). Par symétrie, les seuls éléments de matrice électronique différents de zéro sont :

$$| \langle A_2 | P_+ | \xi - \rangle | = | \langle A_2 | P_- | \xi + \rangle | = \alpha$$

on en déduit immédiatement les éléments de matrice vibroniques :

$$\left\langle A_2 n, -ms' \middle| P_+ \middle| p - \frac{1}{2} s \right\rangle$$
$$= \left\langle A_2 n, +ms' \middle| P_- \middle| p + \frac{1}{2} s \right\rangle = \alpha \langle a' s' | as \rangle\, G^p_{n0}\, \delta(m) \quad (9)$$

$$\left\langle A_2 n, -ms' \middle| P_+ \middle| p + \frac{1}{2} s \right\rangle$$
$$= \left\langle A_2 n, +m \middle| P_- \middle| p - \frac{1}{2} s \right\rangle = \alpha \langle a' s' | as \rangle\, G^p_{n1}\, \delta(m+1) \quad (10)$$

avec :

$$G^p_{n0} = \int \rho_{n0}(r)\, \rho^+_{p\,1/2}(r)\, r\,dr$$

$$G^p_{n1} = \int \rho_{n1}(r)\, \rho^-_{p\,1/2}(r)\, r\,dr.$$

Les règles de sélection résultant de ces expressions pour l'absorption de la lumière de polarisation σ_+ et σ_- à partir des niveaux vibroniques $s = 0$; $p = 1$; $l = \pm 1/2$ sont indiquées sur la figure 3. Sur cette figure, on n'a pas représenté les niveaux vibrationnels dus au mode symétrique Q_0, car le couplage du centre

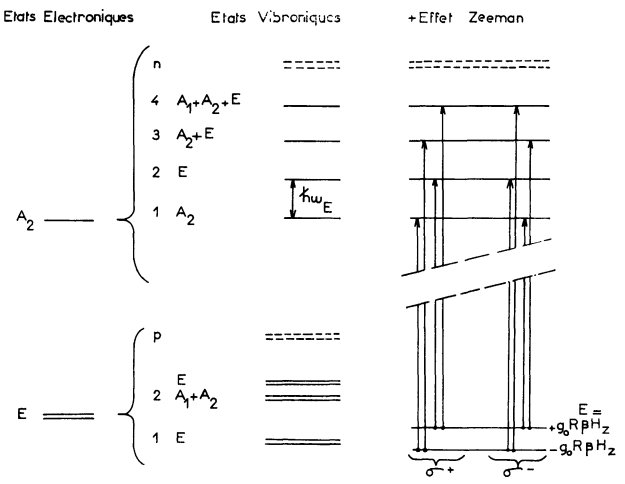


FIG. 3. — États vibroniques du centre R en l'absence de couplage spin-orbite.

TABLEAU I

$k^2 =$		0	0,75	1	2	3
	DÉFINI PAR LA FORMULE					
R	(8) ou (30 a)	1	0,374	0,297	0,137	0,071
D/R	(30 b)	0	1,12	1,28	1,86	
D'/R	(12)	0	1,0	1,26	2,5	4,0
$\|G^1_{10}\|^2$	(10)	1	0,64	0,58	0,40	0,28
$\bar{n}$	(28 d)	0	0,43	0,53	0,90	1,29
R'	(30 c)		— 0,60	— 0,52	— 0,32	— 0,21

avec ce mode modifie de la même manière les probabilités de transition en lumière σ_+ et σ_-, donc n'a pas d'effet sur le dichroïsme relatif. On remarque sur la figure 3 que les règles de sélection en lumières σ_+ et σ_- s'inversent suivant que l'absorption s'effectue vers les niveaux n pour lesquels n est impair ou pair, c'est-à-dire suivant qu'elle s'effectue avec émission d'un nombre pair ou impair de quanta dans les modes non symétriques. Ceci est dû au fait que les nombres quantiques m (qui définit les propriétés de symétrie des états vibrationnels $|nm\rangle$) et n (qui définit leur énergie) n'ont pas la même parité. Nous verrons dans l'étude du dichroïsme circulaire de la bande R_2 que ces règles de sélection peuvent être directement vérifiées. Le dichroïsme attendu pour la raie sans phonon (transition vers le niveau $n = 1$) peut être directement évalué en considérant la figure 3. Les transitions sont permises en lumière σ_+ à partir du sous-niveau $l = -1/2$ et en σ_- à partir du sous-niveau $l = +1/2$. Les raies d'absorption en lumière σ_+ et σ_- sont donc décalées l'une par rapport à l'autre de la quantité :

$$2\Delta E_0 = 2g_0 R\beta H_z. \qquad (11\ a)$$

Leurs intensités A_0^+ et A_0^- sont proportionnelles aux populations des niveaux $l = -1/2$ et $l = +1/2$, donc :

$$\frac{\Delta A_0}{A_0} = \frac{A_0^+ - A_0^-}{A_0^+ + A_0^-} = \text{th}\,\frac{g_0 R\beta H_z}{kT}.$$

Le champ magnétique induit aussi des mélanges entre les états propres du niveau vibronique fondamental et ceux des niveaux vibroniques excités $p \geqslant 2$ (voir éq. (8')). Il en résulte des modifications des probabilités de transition en lumière polarisée à partir des sous-niveaux $p = 1$, $l = \pm 1/2$, modifications qui sont à l'origine d'un terme supplémentaire, indépendant de la température dans l'expression de $\Delta A_0/A_0$; on a donc :

$$\frac{\Delta A_0}{A_0} = \frac{g_0 R\beta H_z}{kT} + 2D'\frac{g_0\beta H_z}{\hbar\omega_E} \qquad (11\ b)$$

avec :

$$D' = \hbar\omega_E \sum_{p>1} \frac{G^p_{10}}{G^1_{10}} \frac{\left\langle p\,\frac{1}{2}\middle| L_z \middle|1\,\frac{1}{2}\right\rangle}{E_{p1/2} - E_{1\,1/2}}. \qquad (12)$$

Le coefficient D' est une fonction lentement décroissante (tableau I) du paramètre k définissant le couplage vibronique, alors que R décroît très vite lorsque k augmente. On s'attend donc à ce que pour les faibles valeurs de k ce soit l'effet du premier ordre (terme proportionnel à R dans (11 b)) qui prédomine, alors que pour les grandes valeurs de k l'effet du deuxième ordre (terme proportionnel à D') peut ne pas être négligeable. Les effets du premier et du second ordre peuvent être distingués expérimentalement par leur dépendance en température. Nous calculerons maintenant les valeurs de $\Delta A_0/A_0$ et ΔE_0, ainsi que les quantités analogues pour la bande R_2 dans le cas spécifique des centres R, c'est-à-dire en tenant compte du couplage spin-orbite et des contraintes internes toujours présentes dans les cristaux étudiés.

III. **Calcul du dichroïsme circulaire des centres R.** — Nous supposons que seul le niveau vibronique fondamental $s = 0$, $p = 1$ est peuplé aux températures de l'hélium liquide. Cette hypothèse est justifiée, car les différentes mesures optiques effectuées sur les centres R dans KCl [2, 4, 6] montrent que $\hbar\omega_E \approx 100\ \text{cm}^{-1}$ et $k^2 < 5$, l'énergie du premier niveau vibronique excité est alors supérieure à 15 cm^{-1}. Nous établirons d'abord la forme d'un hamiltonien effectif décrivant les centres dans le fondamental vibronique, puis nous calculerons le dichroïsme circulaire par une méthode de moments. Supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les différents centres, l'hamiltonien d'un centre peut s'écrire :

$$H = H_0 + H'$$

où H_0 est l'hamiltonien donnant lieu aux niveaux vibroniques précédemment décrits et :

$$H' = H_{ZO} + H_{SO} + H_{ZS} + H_C \qquad (13)$$

où H_{ZO} et H_{SO} sont les hamiltoniens Zeeman orbital et spin-orbite déjà définis [6, 7], et :

$$H_{ZS} = g\beta\mathbf{HS} \simeq 2\beta\mathbf{HS}$$

est l'hamiltonien Zeeman pour un spin 1/2 et H_C a été introduit pour tenir compte des contraintes internes donnant lieu à des déformations non symétriques du réseau autour du centre. Les déformations du réseau qui ne modifient pas la symétrie au voisinage du centre créent un élargissement de la raie sans phonon, mais n'ont pas d'effet sur le dichroïsme. Nous les négligerons donc dans ce calcul. Nous supposerons, et cette hypothèse est justifiée par les résultats expérimentaux, que H' est petit devant l'énergie des premiers niveaux vibroniques excités (de l'ordre de $\hbar\omega_E$). Les énergies propres et les états propres des sous-niveaux du quadruplet fondamental peuvent donc être calculées en diagonalisant H' à l'intérieur du sous-espace $s = 0$, $p = 1$, $l = \pm 1/2$, $M = \pm 1/2$ (M est la valeur propre de la composante S_z du spin suivant l'axe du centre). D'après l'analyse du blocage du moment orbital effectuée paragraphe II, les éléments de matrice de H' à l'intérieur de ce sous-espace sont identiques à ceux de l'hamiltonien efficace :

$$H_{\text{eff}} = g\beta\mathbf{HS} + g_0 R\beta H_z\sigma_z + \lambda R\sigma_z S_z + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{C} \qquad (14)$$

où $g_0 R$ et λR sont respectivement le facteur de Landé et la constante d'interaction spin-orbite « réduits » par l'effet Jahn-Teller, $\sigma_x\sigma_y\sigma_z$ sont les matrices de Pauli agissant dans le sous-espace $p = 1$, $l = \pm 1/2$, $\mathbf{C}$ est un vecteur de composantes C_x et C_y ($C_z = 0$) définissant le champ des contraintes donnant lieu à des déformations non symétriques au voisinage du centre considéré. En l'absence d'interaction spin-orbite et de champ magnétique, ces contraintes décomposeraient le quadruplet en deux doublets séparés par l'énergie $C = 2\sqrt{C_x^2 + C_y^2}$. Désignons par E_i et $|\, vi \,\rangle$ les valeurs propres et les états propres de H_{eff}. Les énergies E_i sont exactes au premier ordre en $H'/\hbar\omega_E$ [5]. Dans la même approximation, les états propres du niveau vibronique fondamental sont :

$$|\, v'i, 0 \,\rangle = |\, v'i \,\rangle\, |\, a0 \,\rangle = (1 + \mathscr{P})\, |\, vi \,\rangle\, |\, a0 \,\rangle \qquad (15)$$

avec :

$$\mathscr{P} = -\sum_{\substack{p\geq 1 \\ l, M}} \frac{|\, pl \,\rangle\, |\, M \,\rangle\langle\, M \,|\langle\, pl \,|\, H'}{E_{pl} - E_{11/2}}$$

où $M = \pm 1/2$ sont les valeurs propres de S_z.

Si dans l'expression (13) de H' on néglige le terme H_c qui ne donne lieu à aucun dichroïsme circulaire et si l'on remarque que H_{ZS} n'a pas d'élément de matrice entre états vibroniques de p différent, l'opérateur $\mathscr{P}$ s'écrit :

$$\mathscr{P} = -\sum_{\substack{p\neq 1 \\ l}} \frac{|\, pl \,\rangle\langle\, pl \,|\, L_z}{E_{pl} - E_{11/2}} (\lambda S_z + g_0\beta H_z). \qquad (16)$$

On retrouve les deux types d'effets décrits à la fin du deuxième paragraphe :

1) Effet du premier ordre : l'application du champ magnétique modifie les énergies propres E_i des sous-niveaux $|\, vi \,\rangle$ du fondamental vibronique.

2) Effet du second ordre : les mélanges d'états vibroniques excités induits par le champ magnétique sont caractérisés par l'opérateur $\mathscr{P}$.

Pour une orientation quelconque du champ magnétique, la diagonalisation de H_{eff} à l'intérieur du sous-espace $p = 1$, $l = \pm 1/2$, $M = \pm 1/2$, conduit à une équation séculaire du quatrième degré qu'il faudrait résoudre numériquement en se donnant *a priori* une certaine distribution de contraintes. Le calcul du dichroïsme circulaire par la méthode des moments peut au contraire s'effectuer en conservant les valeurs littérales des différents coefficients intervenant dans H_{eff}. L'application de la méthode des moments au calcul du dichroïsme circulaire des centres colorés dont le niveau fondamental est un singulet orbital a été décrite par Henry, Schnatterly et Slichter [11] (H.S.S.). Sa généralisation au cas où le niveau fondamental possède une dégénérescence orbitale s'effectue sans difficulté. Si k_ν^η est le coefficient d'absorption pour la lumière de nombre d'onde ν et de polarisation η, on définit la fonction de forme $f^\eta(E)$ par :

$$k_\nu^\eta = \mathscr{C} E f^\eta(E), \quad E = h\nu$$

$\mathscr{C}$ est une constante définie par H.S.S. (éq. (7) de la référence [11]).

L'aire et le premier moment de la bande ou de la raie étudiée sont alors donnés par les expressions :

$$A^\eta = \int f^\eta(E)\, \mathrm{d}E = \frac{1}{Z}\sum_{ab} |\langle\, b \,|\, P^\eta \,|\, a \,\rangle|^2\, \mathrm{e}^{-Ea/kT} \qquad (17\,a)$$

$$E^\eta = \frac{1}{A^\eta}\int E f^\eta(E)\, \mathrm{d}E$$

$$= \frac{1}{ZA^\eta}\sum_{ab} |\langle\, b \,|\, P^\eta \,|\, a \,\rangle|^2\, (Eb - Ea)\, \mathrm{e}^{-Ea/kT} \qquad (17\,b)$$

avec :

$$Z = \sum_a \mathrm{e}^{-Ea/kT}.$$

Dans ces expressions, on fait la somme sur les états finaux $|\, b \,\rangle$ et la moyenne thermique sur les états initiaux $|\, a \,\rangle$. L'opérateur dipolaire électrique P^η est égal à P_+ ou P_- suivant que la polarisation de la lumière est σ_+ ou σ_- dans le système d'axes rapporté au centre considéré (dont l'axe de symétrie Oz est parallèle à l'une des 4 directions III).

En pratique, on mesure la moyenne et la différence des coefficients d'absorption $k_\nu^+(H_0)$ et $k_\nu^-(H_0)$ pour la lumière de polarisation σ_+ et σ_- se propageant suivant

---

[5] Pour obtenir les valeurs propres de E_i au deuxième ordre en $H'/\hbar\omega_E$, il faudrait dans l'expression de H_{eff} remplacer g par le tenseur g_s calculé par Krupka et Silsbee [7] pour lequel :

$$g_{//} = 2 + 2\frac{D\lambda g_0}{\hbar\omega_E}$$

D est défini en (30 b).

la direction 100. Comme on l'a montré au paragraphe I, le dichroïsme relatif est alors réduit par le facteur $\sqrt{3/2}$. On posera donc :

$$\bar{f}(E) = \frac{1}{2\mathscr{C}E}\,[k_\nu^+(H_0) + k_\nu^-(H_0)]$$

$$\delta f(E) = \frac{1}{2\mathscr{C}E}\,\frac{2}{\sqrt{3}}\,[k_\nu^+(H_0) - k_\nu^-(H_0)]$$

et on calculera les quantités :

$$\bar{A} = \int \bar{f}(E)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\,(A^+ + A^-) \qquad (18\,a)$$

$$\Delta A = \int \delta f(E)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2}\,(A^+ - A^-) \qquad (18\,b)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{\bar{A}}\int \bar{f}(E)\,E\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2\bar{A}}\,(A^+E^+ + A^-E^-) \qquad (18\,c)$$

$$\Delta E = \frac{1}{\bar{A}}\int \delta f(E)\,(E - \bar{E})\,\mathrm{d}E$$

$$= \frac{1}{2\bar{A}}\,(A^+E^+ - A^-E^-) - \frac{\Delta A}{A}\,\bar{E}. \qquad (18\,d)$$

Les quantités $\pm\,\dfrac{\Delta A}{A}$ et $\pm\,\Delta E$ seraient respectivement égales à la variation relative d'aire et au déplacement du centre de gravité de la bande d'absorption en lumière $\sigma_\pm$ lorsqu'on applique le champ magnétique si :

a) Tous les centres R étaient orientés suivant la même direction (III par exemple) et si la lumière se propageait suivant cette direction.

b) La composante H_z du champ magnétique suivant cette direction était suffisamment faible pour que, dans un développement en H_z de la variation du coefficient d'absorption, on puisse négliger les termes en H_z^2 (et les termes pairs d'ordre supérieur).

Remplaçant dans (17) les états $|\,a\,\rangle$ par leurs expressions approchées (15) et tenant compte de ce que les états $|\,vi,\,0\,\rangle$ forment une base complète dans le sous-espace $s = 0$, $p = 1$, $l = \pm\,1/2$, on a :

$$\sum_i |\,vi,\,0\,\rangle\langle\,vi,\,0\,| = |\,a0\,\rangle\langle\,a0\,| \times \sum_{l=\pm 1/2} |\,1l\,\rangle\langle\,1l\,| \times \sum_{M=\pm 1/2} |\,M\,\rangle\langle\,M\,|.$$

On obtient :

$$A^\eta = \frac{1}{Z}\sum_{b\,\substack{lM\\ l'M'}} \langle\,b\,|P^\eta(1+\mathscr{P})\,|\,a0\,\rangle\,|\,1l\,\rangle\,|\,M\,\rangle \langle\,M\,|\langle\,1l\,|\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)|\,1l'\,\rangle\,|\,M'\,\rangle \langle\,1l'\,|\langle\,M'\,|\langle\,a0\,|\,(1+\mathscr{P}^\dagger)\,P^{\eta\dagger}\,|\,b\,\rangle \qquad (19)$$

$$E^\eta = \frac{1}{ZA^\eta}\sum_{b\,\substack{lM\\ l'M'}} \langle\,b\,|P^\eta(1+\mathscr{P})\,|\,a0\,\rangle\,|\,1l\,\rangle\,|\,M\,\rangle \langle\,M\,|\langle\,1l\,|(E_{\mathrm{b}} - H_{\mathrm{eff}})\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)|\,1l'\,\rangle\,|\,M'\,\rangle \langle\,1l'\,|\langle\,M'\,|\langle\,a0\,|\,(1+\mathscr{P}^\dagger)\,P^{\eta\dagger}\,|\,b\,\rangle \qquad (20)$$

on est donc ramené à un calcul de traces et on peut remplacer la sommation sur $|\,b\,\rangle$ par une sommation sur les états $|\,A_2\,\rangle|\,nm\,\rangle|\,a's'\,\rangle|\,M\,\rangle$. Nous calculerons d'abord l'aire de la raie sans phonon, on a alors $n = 1$, $m = 0$, $s' = 0$, $M = \pm\,1/2$.

Remplaçant dans (19) l'opérateur $\mathscr{P}$ par son expression (16) et tenant compte des règles de sélection (9) et (10), on obtient :

$$A_0^\pm = \frac{A_0}{Z}\sum_M \left\langle 1 \mp \frac{1}{2}\right| \langle\,M\,|\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right) \left[1 - \frac{2D'}{\hbar\omega_E}\,(g_0\beta H_z + \lambda S_z)\,\sigma_z\right] |\,M\,\rangle \left|1 \mp \frac{1}{2}\right\rangle \qquad (21)$$

où D' est défini en (12) et :

$$A_0 = \frac{\alpha^2}{2}\,|\langle\,a0\,|\,a'0\,\rangle|^2\,(G_{10}^1)^2 = \frac{\alpha^2}{2}\,\mathrm{e}^{-a^2/2}(G_{10}^1)^2 \qquad (22)$$

A_0 serait l'aire de la raie sans phonon en l'absence de champ magnétique et si on négligeait les mélanges avec les niveaux vibroniques induits par le couplage spin-orbite. Remarquant que pour un opérateur Op quelconque agissant à l'intérieur du sous-espace $p = 1$, $l = \pm\,1/2$, on a :

$$\frac{1}{Z}\sum_M \langle\,M\,|\left[\left\langle 1 - \frac{1}{2}\right|\mathrm{Op}\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)\left|1 - \frac{1}{2}\right\rangle - \left\langle 1\,\frac{1}{2}\right|\mathrm{Op}\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)\left|1\,\frac{1}{2}\right\rangle\right]|\,M\,\rangle = -\frac{1}{Z}\sum_{lM}\langle\,M\,|$$

$$\langle\,1l\,|\sigma_z\mathrm{Op}\exp\left(-\frac{H_{\mathrm{eff}}}{kT}\right)|\,1l\,\rangle\,|\,M\,\rangle = -\,\langle\,\sigma_z\mathrm{Op}\,\rangle$$

où le signe $\langle\,\rangle$ représente une moyenne thermique, on obtient, en portant (21) dans (18 *a*) et (18 *b*) :

$$\bar{A}_0 = A_0\left[1 - \frac{2D'}{\hbar\omega_E}\,\langle\,(g_0\beta H_z + \lambda S_z)\,\sigma_z\,\rangle\right] \qquad (23\,a)$$

$$\Delta A_0 = -\,A_0\left[\langle\,\sigma_z\,\rangle - \frac{2D'}{\hbar\omega_E}\,(g_0\beta H_z + \lambda\,\langle\,S_z\,\rangle)\right]. \qquad (23\,b)$$

On calcule de même le premier moment de la raie sans phonon. Les opérateurs P^η et $\mathscr{P}$ n'ayant pas d'éléments de matrice entre états de M différents, on peut remplacer dans (20) les énergies E_{b} par $E_0 + g_0\beta\mathbf{HS}$ où E_0 est la constante définie en (4), et dans la différence $E_{\mathrm{b}} - H_{\mathrm{eff}}$ le terme $g\beta\mathbf{HS}$ s'éliminant, on obtient :

$$\bar{E}_0 = E_0 - \frac{A_0}{\bar{A}_0}\left[\langle\,(g_0R\beta H_z + \lambda RS_z)\,\sigma_z + \boldsymbol{\sigma C}\,\rangle + \frac{2D'}{\hbar\omega_E R}\,\langle\,(g_0R\beta H_z + \lambda RS_z)^2\,\rangle\right] \qquad (23\,c)$$

$$\Delta E_0 = \frac{A_0}{\bar{A}_0}\left\langle (g_0\beta H_z + \lambda S_z)\left[R + \frac{2D'}{\hbar\omega_E}\,(g_0R\beta H_z\sigma_z + \lambda R\sigma_z S_z + \boldsymbol{\sigma C})\right]\right\rangle - \frac{\Delta A_0}{\bar{A}_0}\,(\bar{E}_0 - E_0). \qquad (23\,d)$$

Les valeurs moyennes des différents opérateurs intervenant dans ces expressions sont calculées en développant $\exp(-H_{\text{eff}}/kT)$ en puissances de T. On ne retiendra dans ce développement que les termes linéaires en H_z; pour des raisons de symétrie, le dichroïsme circulaire ne contient pas de terme en H_z^2 et les premiers termes négligés sont donc en $(\beta H_z/kT)^3$. On vérifie d'ailleurs expérimentalement que, pour les champs magnétiques utilisés ($H_z \leqslant 5\,060$ Œ), le dichroïsme est proportionnel à H_z. Si de plus on suppose C, $\lambda R \lesssim kT$, on obtient en posant :

$$\delta = g_0 \beta H_z - \frac{\lambda}{2} \frac{g\beta H_z}{2kT} \tag{24}$$

$$+ \langle \sigma_z \rangle = -\frac{R\delta}{kT}\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{C}{2kT}\right)^2\right] - \left(\frac{\lambda R}{2kT}\right)^3 \frac{g\beta H_z}{6kT} + \ldots$$

$$\langle S_z \rangle = -\frac{g\beta H_z}{4kT} + \ldots$$

$$\langle \sigma_z S_z \rangle = -\frac{\lambda R}{4kT} + \ldots$$

$$\langle \boldsymbol{\sigma C} \rangle = -\frac{1}{kT}\left(\frac{C}{2}\right)^2 + \ldots$$

$$\langle \boldsymbol{\sigma C} S_z \rangle = -\frac{g\beta H_z}{4kT}\left(\frac{C}{2}\right)^2 + \ldots \tag{25}$$

Portant ces valeurs des moyennes dans (22), on en déduit les expressions approchées :

$$\bar{A}_0 = A_0\left[1 + \frac{2D'}{\hbar\omega_E R}\left(\frac{\lambda R}{2kT}\right)^2 + \ldots\right] \tag{26 a}$$

$$\bar{E}_0 = E_0 + \frac{1}{kT}\left[\left(\frac{C}{2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda R}{2}\right)^2 + \frac{2D'}{\hbar\omega_E R}\left(\frac{\lambda R}{2}\right)^2\right] \tag{26 b}$$

$$\frac{\Delta A_0}{A_0} = \frac{R}{kT}\left\{\delta\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{C}{2kT}\right)^2\right] + \lambda\frac{g\beta H_z}{6kT}\left(\frac{\lambda R}{2kT}\right)^2\right\} + \frac{2D'}{\hbar\omega_E}\delta + \ldots \tag{27 a}$$

$$\Delta E_0 = R\delta\left[1 - \left(\frac{C}{2kT}\right)^2\right] + \left(\frac{\lambda R}{2kT}\right)^2 \frac{g\beta H_z \lambda R}{4kT} \approx g_0 R\beta H_z - \frac{\lambda R}{2}\frac{g\beta H_z}{2kT}. \tag{27 b}$$

Remarquant que $\delta \approx g_0\beta(H_z + \lambda \langle S_z \rangle / g_0\beta)$, on voit qu'en première approximation les expressions (27) sont identiques à celles obtenues par le raisonnement simple du deuxième paragraphe à condition de remplacer dans (11) la composante H_z du champ appliquée par la somme $H_z + \lambda \langle S_z \rangle / g_0\beta$ où $\lambda \langle S_z \rangle / g_0\beta$ peut être considéré comme un champ efficace créé par la polarisation moyenne des spins. L'origine des termes correctifs intervenant dans (27) sera maintenant analysée en considérant deux cas extrêmes :

$C = 0$ et $H_0 = H_z$ puis $\lambda = 0$ et $C \gg g_0 R\beta H_z$.

1. Contraintes nulles $C = 0$. — L'interaction spin-orbite décompose le quadruplet fondamental en deux doublets de Kramers $j = \pm 1/2$ et $j = \pm 3/2$ (avec $j = 2l + M$) d'énergie $\pm \lambda R/2$. Pour un champ magnétique H_0 appliqué parallèlement à l'axe du centre, l'hamiltonien Zeeman est diagonal dans la base j et le calcul exact des populations des quatre sous-niveaux est possible. Tenant compte des règles de sélection [9], on obtient directement pour l'effet de population :

$$\frac{\Delta A_0}{\bar{A}_0} = \frac{g_0 R\beta H_z}{kT} - \frac{g\beta H_z}{2kT}\,\text{th}\,\frac{\lambda R}{2kT}$$

$$\Delta E_0 = g_0 R\beta H_z - \frac{g\beta H_z \lambda R}{4kT}\left(1 - \text{th}^2\frac{\lambda R}{2kT}\right).$$

Ces expressions montrent qu'il y a saturation partielle du dichroïsme dès que $\lambda R \gtrsim kT$, c'est-à-dire aux températures où le doublet $j = \pm 1/2$ d'énergie supérieure (pour λR négatif) est appréciablement dépeuplé. Les termes en $(\lambda R/kT)^2$ des expressions (27) proviennent du développement limité de la fonction th $(\lambda R/2kT)$.

2. Influence des contraintes. — On suppose $\lambda = 0$ et on ne tient pas compte du spin. En champ magnétique nul, la dégénérescence du niveau $p = 1$, $l = \pm 1/2$ est levée; on a deux sous-niveaux $|1x\rangle$ et $|1y\rangle$ d'énergie $C/2$ et $-C/2$ et dont les fonctions d'ondes sont réelles. Lorsqu'on applique le champ magnétique, les déplacements des niveaux $|1x\rangle$ et $|1y\rangle$ sont très petits, de l'ordre de $(g_0 R\beta H_z)^2/C$ et on s'attend à ce que le dichroïsme soit fortement réduit. Nous allons montrer que tant que le sous-niveau d'énergie supérieure $C/2$ reste peuplé (donc pour $kT \gg C$) il n'en est rien, les modifications des probabilités de transitions à partir des niveaux $|1x\rangle$ et $|1y\rangle$ induites par le champ magnétique compensant la faiblesse de leurs déplacements. En présence du champ magnétique, les états propres sont au premier ordre du calcul des perturbations $|1y\rangle + i\varepsilon|1x\rangle$ et $|1x\rangle + i\varepsilon|1y\rangle$ avec $\varepsilon = g_0 R\beta H_z/C$, donc les coefficients d'absorption en lumière σ_+ à partir des niveaux $|1y\rangle$ et $|1x\rangle$ sont respectivement proportionnels à $1 + 2\varepsilon$ et $1 - 2\varepsilon$; la différence de population de ces niveaux étant égale à th $(C/2kT)$, on a :

$$\frac{A_0^+(H) - A_0^+(0)}{A_0^+(0)} = \frac{\Delta A_0}{A_0} = 2\varepsilon\,\text{th}\frac{C}{2kT} = \frac{2g_0 R\beta H_z}{C}\,\text{th}\frac{C}{2kT}$$

et lorsque $kT \gg C$ la fonction tangente hyperbolique peut être remplacée par le premier terme de son développement limité et on retrouve l'expression de la variation relative d'aire en l'absence de contrainte.

On montre qu'avec les mêmes hypothèses :

$$\Delta E_0 = g_0 R\beta H_z \left[1 - \mathrm{th}^2\left(\frac{C}{2kT}\right)\right].$$

Donc, aux très basses températures telles que $C \gtrsim kT$, on s'attend effectivement à une forte réduction du dichroïsme circulaire, et contrairement à ce qui a été affirmé [12] la réduction de ΔE_0 est plus marquée que celle de $\Delta A_0/A_0$. Les termes en $(C/kT)^2$ intervenant dans (27) proviennent du développement limite de la fonction th $(C/2kT)$. En fait, dans le cristal, les contraintes possèdent une certaine distribution et c'est la valeur quadratique moyenne de C qui intervient dans ces formules.

Bande R_2. — Le calcul de la variation ΔA_b de l'aire et de celle ΔE_b du premier moment de la bande R_2 s'effectue exactement de la même manière. Nous nous intéressons maintenant à l'ensemble des transitions s'effectuant vers le niveau électronique A_2, donc ces calculs s'appliquent à l'ensemble : bande R_2 plus raie sans phonon associée. On effectue dans (19) et (20) la somme sur tous les états :

$$|\, b \,\rangle = |\, A_2 \,\rangle |\, nm \,\rangle |\, a' s' \,\rangle |\, M' \,\rangle.$$

Tenant compte des relations :

$$\sum_{nm} |\, nm \,\rangle \langle\, nm \,| = \sum_{s'} |\, a' s' \,\rangle \langle\, a' s' \,| = 1$$

on obtient :

$$A_b = \alpha^2/2 \qquad (28\,a)$$

$$\bar{E}_b = E_0 + \frac{a^2}{2}\hbar\omega_A + \bar{n}\hbar\omega_E \qquad (28\,b)$$

$$\bar{E}_b^2 \simeq \frac{a^2}{2}(\hbar\omega_A)^2 + \bar{n}(\hbar\omega_E)^2 \qquad (28\,c)$$

où $a^2/2$ et $\bar{n}$ sont les nombres moyens de quanta émis respectivement dans les modes A et E au cours de la transition. $\bar{n}$ est donné par :

$$\bar{n} = \sum_{nm} (n-1)\,(G^1_{nm})^2 \approx \frac{k^2}{2}. \qquad (28\,d)$$

Dans l'expression (28 c) du second moment, on a choisi $\bar{E}_b$ comme origine des énergies. On calcule de même :

$$\frac{\Delta A_b}{A_b} = -R \langle \sigma_z \rangle + \frac{2D}{\hbar\omega_E}\delta \simeq R\delta\left[\frac{R}{kT} + \frac{2D}{R\hbar\omega_E}\right] \qquad (29\,a)$$

$$\Delta E_b = -R'\hbar\omega_E \langle \sigma_z \rangle \simeq R'\hbar\omega_E \frac{R\delta}{kT} \qquad (29\,b)$$

avec :

$$R = \sum_n [(G^1_{n0})^2 - (G^1_{n1})^2] \qquad (30\,a)$$

$$D = \hbar\omega_E \sum_{p>1} \frac{|\langle p1/2 | L_z | 1\,1/2 \rangle|^2}{E_{p1/2} - E_{1\,1/2}} \qquad (30\,b)$$

$$R' = \sum_n (n-1)\,[(G^1_{n0})^2 - (G^1_{n1})^2] - R \qquad (30\,c)$$

δ est défini par (24). Dans l'expression de $\Delta A_b/A_b$, les termes en R et D sont respectivement dus à l'effet de population (premier ordre) et à l'effet du second ordre. On vérifie facilement que le coefficient R défini par (30 a) est identique au facteur de réduction du moment orbital (8). Cette réduction de l'effet calculé pour la bande R_2 par rapport à celui calculé pour la raie sans phonon est due au fait que dans la bande le dichroïsme n'a pas le même signe pour les transitions s'effectuant vers les niveaux $m = 0$ et $m = 1$. $\langle \sigma_z \rangle$ étant connu pour une température et un champ déterminés grâce aux mesures effectuées dans la raie sans phonon, la variation $\Delta A_b/A_b$ observée expérimentalement permettra une détermination directe de ce facteur, donc aussi du paramètre k^2 de couplage avec les modes E. Dans le calcul de ΔE_b, on n'a pas tenu compte de l'effet du second ordre. L'expression (29 b) signifie que les centres de gravité des bandes dues aux transitions s'effectuant vers les niveaux vibrationnels $m = 0$ et $m = 1$ sont séparés par l'énergie $R'\hbar\omega_E$. Comparant (22) et (28 a), on obtient :

$$A_0/A_b = e^{-a^2/2}(G^1_{10})^2 \simeq e^{-\frac{a^2+k^2}{2}}. \qquad (31)$$

Les paramètres RR' $D\bar{n}$ et $(G^1_{10})^2$ sont donnés dans le tableau I pour différentes valeurs de k^2. Les états propres (3) nécessaires à la détermination de ces paramètres ont été recalculés en utilisant les valeurs propres données par L.H.O.P.S.

IV. **Résultats expérimentaux.** — 1. Raie sans phonon. — Le dichroïsme circulaire, observé dans la bande R_2 et la raie sans phonon des centres R dans KCl, est représenté sur les figures 4 et 5. Pour obtenir la courbe d'absorption bien symétrique de la figure 5, on a retranché un fond continu dû à la bande R_2. On a effectué la même opération pour la courbe de dichroïsme. On remarque qu'à très basse température cette courbe a sensiblement la même forme que celle d'absorption, tandis qu'à haute température elle ressemble plutôt à la dérivée de celle-ci. Ceci se comprend bien si on suppose que l'application du champ magnétique modifie l'intensité des raies d'absorption en lumière σ_+ et σ_- et les déplace (de la quantité $\pm\,\Delta E_0$) mais ne change pas leur forme (hypothèse [11] du déplacement rigide). Si ΔE_0 est petit devant la largeur de raie, le dichroïsme s'écrit :

$$\delta f(E) = \frac{\Delta A_0}{A_0}\bar{f}(E) - \Delta E_0 \frac{\mathrm{d}\bar{f}(E)}{\mathrm{d}E} \qquad (32)$$

$\Delta A_0/A_0$ et ΔE_0 étant respectivement égaux (on néglige les termes correctifs) à $R\delta/kT$ et $R\delta$, c'est le terme proportionnel à $\bar{f}(E)$ qui prédomine à basse température tandis qu'à haute température c'est le terme proportionnel à $\mathrm{d}\bar{f}(E)/\mathrm{d}E$, et la forme des courbes de la figure 5 s'explique bien. Afin d'évaluer le déplacement du centre de gravité ΔE_0 de la raie, il est pratique de soustraire du dichroïsme observé la part due

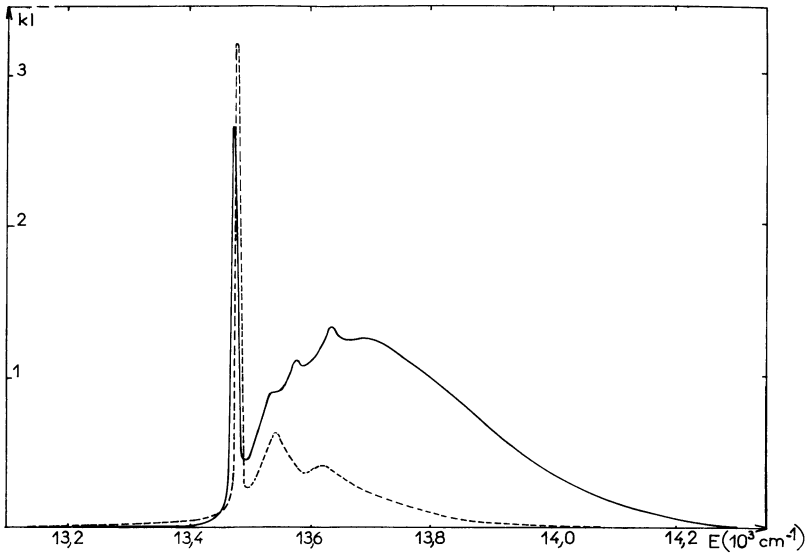


FIG. 4 — Absorption et dichroïsme circulaire dans la bande R_2 :
——— kl.
---- 6,3 $(k^+ - k^-)\ l$.

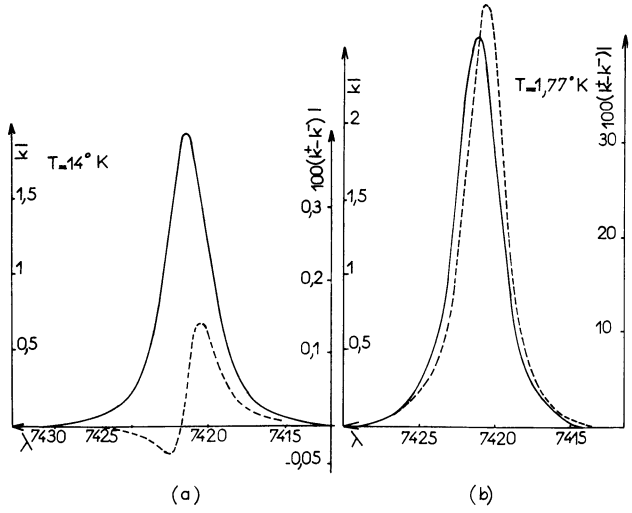


FIG. 5. — Absorption et dichroïsme circulaire dans la raie sans phonon : ——— absorption, ---- dichroïsme, $H_z = 5\,060$ Œ.
(a) $T = 14$ °K,
(b) $T = 1{,}77$ °K.

aux variations de population. Sur la figure 6, on a donc tracé la fonction :

$$\Delta f(E) = \delta f(E) - \frac{\Delta A_0}{A_0}\,\bar{f}(E)$$

et la dérivée $\mathrm{d}\bar{f}(E)/\mathrm{d}E$. Le fait que ces deux courbes soient sensiblement homothétiques montre que l'hypothèse du déplacement rigide est assez bien justifiée, et ΔE_0 est égal au rapport d'homothétic (voir éq. (32)).

Les valeurs de ΔE_0 trouvées en mesurant ce rapport d'homothétie sont de 10 à 20 % supérieures à celles calculées directement en utilisant la définition (18 d). Ces différences peuvent avoir deux origines : d'une part, l'hypothèse du déplacement rigide n'est certai-

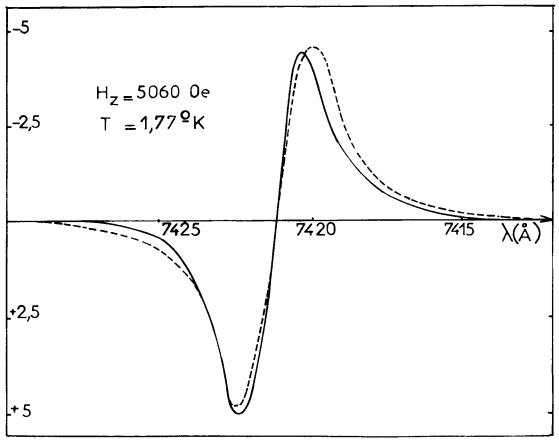


FIG. 6.
——— + (100 Δkl — 8kl).
---- + 4 $\mathrm{d}kl/\mathrm{d}\lambda$ (Å^{-1}).

nement pas parfaitement justifiée et ceci peut, comme dans le cas des centres F, nous conduire à surestimer le déplacement du centre de gravité [13]. D'autre part, le calcul direct des moments est en pratique délicat à effectuer correctement car il donne beaucoup d'importance aux ailes de la raie. Or, dans le cas de la raie sans phonon, les ailes des courbes d'absorption

et de dichroïsme sont assez mal connues du fait de la soustraction du fond continu dû à la bande R_2. L'imprécision est surtout grande à très basse température où, l'effet de population étant très grand, le centre de gravité E_0 de la raie intervenant dans le terme correctif de la formule (18 d) doit être connu avec une très grande précision. Dans la suite, nous utiliserons les valeurs de ΔE_0 déterminées par la méthode exacte (calcul direct du premier moment) quoiqu'elles soient peut-être sous-estimées de 5 à 10 %. Les valeurs mesurées dans un champ $H_0 = 8\,800$ Œ (suivant une direction III, $H_z = 5\,060$ Œ) et à des températures comprises entre 1,3 et 15 °K sont portées sur la figure 7 en fonction de $1/T$. Pour les températures supérieures à 2 °K, la courbe expérimentale est

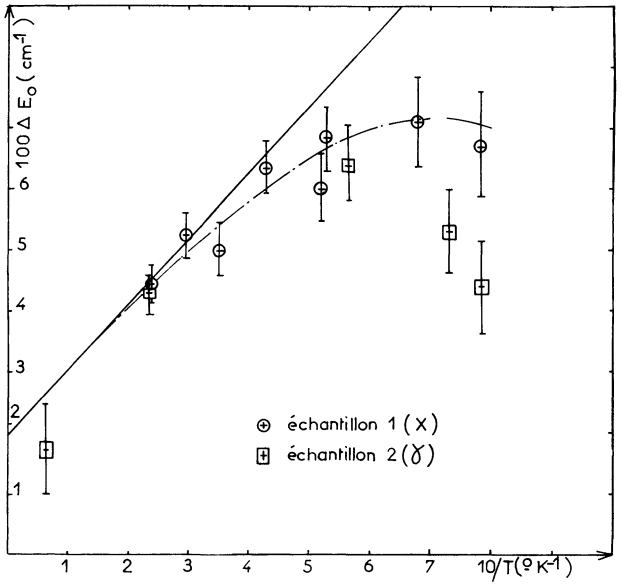


FIG. 7. — Déplacement du centre de gravité de la raie ΔE_0 en fonction de la température : $H_z = 5\,060$ Œ.

——— Courbe calculée pour :

$g_0 R = 0{,}08$, $\lambda R = -0{,}64$ cm^{-1}, $C = 0{,}8$ cm^{-1}.

assez bien représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer $g_0 R$ et λR (cf. éq. (27 b)). Aux très basses températures, les ΔE_0 observés sont réduits par les contraintes internes et le fait que kT devient de l'ordre de grandeur de la structure fine λR. La courbe obtenue en faisant dans la formule (27 b) $g_0 R = 0{,}08$, $\lambda R = -0{,}65$ cm^{-1}, $C = 0{,}8$ cm^{-1} représente bien les points expérimentaux obtenus pour l'échantillon 1 (colorés par irradiation X). Le point à 14 °K est nettement en dessous de cette courbe, mais à 17 °K on observe un début d'élargissement de la raie et le modèle adopté n'est sans doute plus valable dans ce domaine de température. Pour l'échantillon 2, coloré par irradiation γ, les valeurs de ΔE_0 mesurées à très basse température sont fortement réduites, ce qui indique la présence de contraintes internes importantes. La valeur de C trouvée pour l'échantillon 1 correspond [2] à des contraintes internes de 0,3 kg/mm^2. Remarquons que, de même que pour les centres F [5], [14], la constante de couplage spin-orbite λR est négative.

Les valeurs mesurées pour la variation relative d'aire $\Delta A_0/A_0$ dans le même domaine de température sont reportées sur la figure 8. On y a aussi porté la courbe calculée grâce à la formule (27 a) en donnant

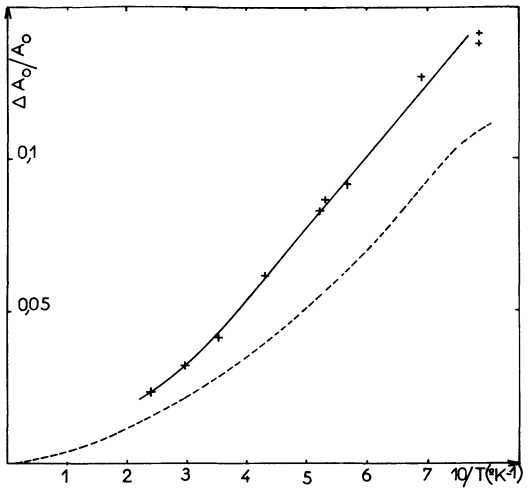


FIG. 8. — Variation relative de l'aire de la raie $\Delta A_0/A_0$ en fonction de la température : $H_z = 5\,060$ Œ.

---- Courbe calculée pour :

$g_0 R = 0{,}08$, $\lambda R = -0{,}64$ cm^{-1}, $C = 0{,}8$ cm^{-1}.

à $g_0 R$, λR et C les valeurs précédemment déterminées et en négligeant le terme du second ordre. On remarque que l'ordre de grandeur de l'effet calculé est correct et que les deux courbes présentent une courbure indiquant une variation rapide de $\Delta A_0/A_0$ avec la température. Cependant les valeurs mesurées sont sensiblement plus grandes que celles calculées. Ces différences ne peuvent être attribuées à l'effet du second ordre (éq. (27 a)), car nous verrons dans l'étude de la bande R_2 qu'on peut estimer $k^2 < 2$, $\hbar\omega_E \approx 100$ cm^{-1}, d'où l'on déduit (tableau I), aux températures où nous avons travaillé :

$$\frac{2D'}{\hbar\omega_E} \ll \frac{R}{kT}.$$

Le désaccord entre les courbes expérimentale et théorique est probablement dû à des mélanges de configuration induits par le champ magnétique. Les mélanges avec le niveau électronique A_1 donnant lieu à la bande R_M donneraient un effet du bon signe [15]. La résolution du monochromateur utilisé dans les premières expériences [6] ne permettant pas la mesure de ΔE_0, la constante λR était déduite de la mesure de $\Delta A_0/A_0$. On comprend donc qu'elle ait été surestimée.

2. BANDE R_2. — Le dichroïsme observé dans la bande R_2, à 1,77 °K et dans un champ $H_0 = 8\,800$ Œ, est comparé au coefficient d'absorption moyen sur la figure 4. Les échelles ont été choisies de façon à ce que pour la raie sans phonon les aires comprises sous les courbes d'absorption et de dichroïsme soient égales. La forme du signal de dichroïsme s'explique très bien suivant le modèle décrit paragraphe II. On a en effet remarqué que le signe du dichroïsme est différent lorsque l'absorption s'effectue avec émission d'un nombre pair ou d'un nombre impair de quanta dans les modes non symétriques (c'est-à-dire lorsque le nombre quantique m caractérisant l'état vibrationnel final est égal à 0 ou 1). La chute brusque du signal de dichroïsme pour $E = 13\,570$ cm^{-1} montre que le pic observé dans la structure vibrationnelle à cette énergie est dû à l'émission d'un quantum dans un mode non symétrique. Le pic à 13 540 cm^{-1} pour lequel il n'y a pas de diminution sensible du dichroïsme est au contraire dû à l'émission d'un quantum dans un mode totalement symétrique. On est donc tenté d'adopter pour les énergies des modes A_1 et E les valeurs :

$$\hbar\omega_A = 65 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \hbar\omega_E = 100 \text{ cm}^{-1}.$$

Sur la figure 9, on a porté la quantité :

$$Y = -\Delta A_b/A_b \times 1/\langle \sigma_z \rangle kT \simeq \Delta A_b/A_b \times 1/R\delta$$

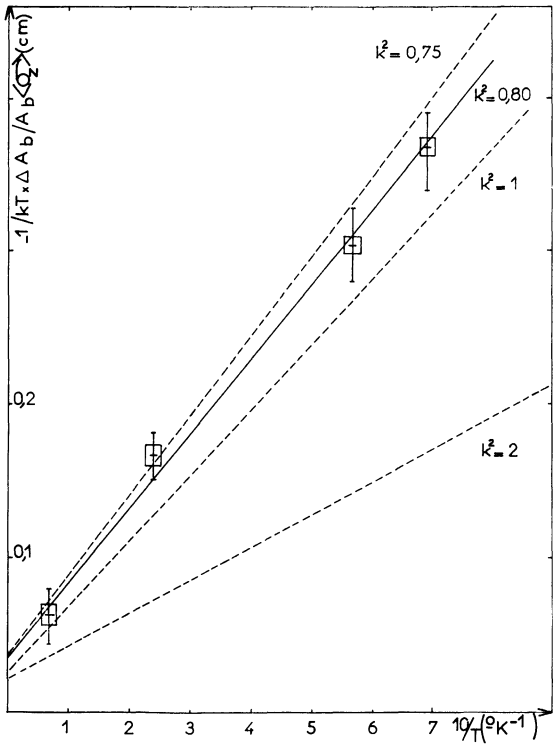


FIG. 9. — Variation d'aire de la bande R_2 :
——— $-1/kT \times \Delta A_b/A_b \langle \sigma_z \rangle$.
– – – – Calculée pour $k^2 = 0{,}75$, 1, 2.

en fonction de l'inverse de la température. $\Delta A_b/A_b$ sont les valeurs mesurées dans un champ $H_0 = 8\,800$ Œ et les valeurs de $\langle \sigma_z \rangle$ étaient calculées grâce aux constantes λR, $g_0 R$, C précédemment mesurées. Les points obtenus s'alignent bien sur une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont, d'après (29 *a*), égales à R/k (k constante de Boltzmann) et $2D/R\hbar\omega_E$. Le fait que la droite obtenue ne passe pas par l'origine montre bien que pour la bande R_2 l'effet du second ordre n'est pas négligeable. Ceci n'est pas étonnant car l'effet de population est fortement réduit (dans le rapport R). Sur la figure 9, on a aussi porté les droites calculées pour $k^2 = 0{,}75$, 1 et 2, $\hbar\omega_E = 100$ cm^{-1}.

De cette figure on déduit :

$$R = 0{,}30 \pm 0{,}08 \qquad 0{,}75 < k^2 < 1{,}5.$$

La marge d'erreur est importante, car dans la détermination de ces paramètres les incertitudes sur $\Delta A_b/A_b$ et $\langle \sigma_z \rangle$ s'ajoutent. La valeur de k^2 donnée précédemment [7] avait été surestimée, car on avait utilisé pour son calcul une valeur de λR trop grande (déduite de la variation de $\Delta A_0/A_0$), ce qui avait conduit à sous-estimer R. Les mesures de la variation du premier moment de la bande R_2, ΔE_b, permettent de déterminer une valeur de k^2 du même ordre. Sur la figure 10, on a porté les ΔE_b mesurés à différentes températures en fonction de la valeur calculée pour $-\langle \sigma_z \rangle$ à ces températures. Conformément à ce que laissait prévoir la formule (29 *b*), ΔE_b est une fonction linéaire de $\langle \sigma_z \rangle$ et la droite obtenue passe par l'origine. De la figure 10 on déduit $R' \hbar\omega_E = 57$ cm^{-1},

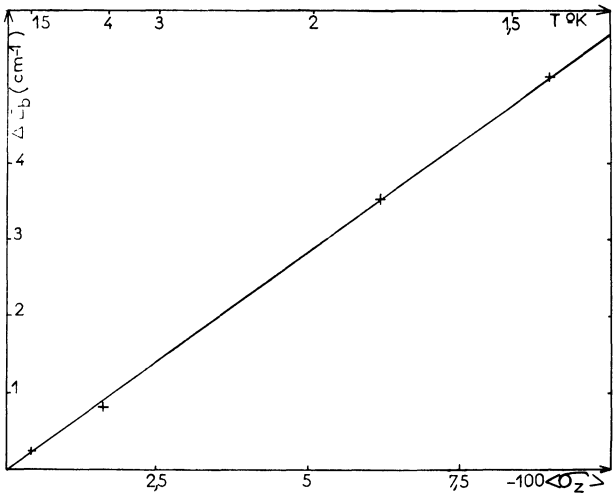


FIG. 10. — Déplacement du centre de gravité de la bande R_2, ΔE_b. En abscisse $-\langle \sigma_z \rangle$ calculé pour $g_0 R = 0{,}08$, $\lambda R = -0{,}64$ cm^{-1}, $C = 1$ cm^{-1} (échantillon 2).

ce qui, pour la valeur de ω_E précédemment adoptée, donne $R' = 0{,}57$. Cette valeur de R' est bien celle attendue (tableau I) pour $k^2 \simeq 0{,}80$.

La valeur trouvée pour k^2 peut être comparée à

celle du paramètre a^2 définissant le couplage linéaire du centre avec le mode totalement symétrique Q_0. Le paramètre a^2 peut être déterminé à partir du rapport des intensités de la raie sans phonon et de la bande R_2 (formule (31)). A 1,77 °K, on a mesuré :

$$A_b = 25\ A_0$$
$$\bar{E}_b - \bar{E}_0 = 260\ \text{cm}^{-1}$$
$$\bar{E}_b^2 - \bar{E}_b^2 = 3{,}2 \times 10^4\ \text{cm}^{-2}.$$

Pour $k^2 = 1$, on a $(G_{10}^1)^2 = 0{,}56$. Le rapport A_b/A_0 mesuré permet alors de déterminer $a^2 = 5{,}2$, soit une valeur environ cinq fois supérieure à celle de k^2. Les premiers et seconds moments calculés à partir des formules (28), en prenant pour $\hbar\omega_A$ et $\hbar\omega_E$ les valeurs estimées à partir des positions des deux premiers pics de la structure vibrationnelle (60 et 100 cm^{-1}), seraient bien inférieurs à ceux mesurés. Ceci prouve qu'il existe d'autres modes de vibration de symétrie A_1 ou A_2 couplés au centre. On rend bien compte des valeurs mesurées pour les deux premiers moments de la bande en choisissant l'énergie moyenne de ces modes égale à 110 cm^{-1}.

3. Discussion. — Les valeurs mesurées pour g_0R et λR peuvent être comparées (tableau II) à celles déterminées par Krupka et Silsbee grâce à l'observation de la résonance électronique en présence de contraintes appliquées [3]. L'accord est bon pour g_0R, mauvais pour λR. En fait, c'est le produit $\lambda R g_0 R$ qui est déterminé par résonance, chacune des deux constantes étant ensuite choisie de façon à ce que leur rapport soit égal au rapport λ/g_0 calculé. Cette détermination exige l'ajustement simultané des paramètres k^2 et C. Ceci, ajouté au fait que les pointés des raies de résonance sont assez imprécis (la raie des centres R fortement élargie par les contraintes est dissymétrique et partiellement masquée par celle des centres F), résulte dans une assez grande imprécision des mesures de résonance. Il n'en reste pas moins que les résultats des deux types d'expérience semblent difficilement compatibles. Ceci peut être dû au fait que pour définir le facteur de réduction R du moment orbital, donc les constantes réduites g_0R et λR, on adopte un modèle très simplifié du couplage vibronique. Ce modèle ne tient pas compte du couplage avec les modes E de faible énergie et des termes non linéaires de ce couplage. Il peut en résulter une réduction supplémentaire du moment orbital observable sur les spectres de résonance mais pas sur le dichroïsme; ceci serait à rapprocher de l'effet des contraintes internes qui peuvent modifier profondément les spectres de résonance électronique tout en ayant peu d'influence sur le dichroïsme circulaire observé (tant que $kT \gg C$). Le facteur de réduction R déterminé par résonance est d'ailleurs beaucoup plus petit que celui déduit du dichroïsme circulaire observé dans la bande R_2. Le désaccord observé avec les mesures de dichroïsme circulaire (tableau II) effectuées dans d'autres laboratoires est plus surprenant. Shepherd [12] a travaillé dans des conditions expérimentales très proches des nôtres. Il a déterminé les constantes g_0R et λR grâce à l'observation du déplacement ΔE_0 de la raie sans phonon dans un champ de 8 000 Œ à des températures comprises entre 1,5 et 7 °K. Il n'a cependant pas tenu compte des contraintes internes qui, à très basse température, diminuent notablement l'effet. Il signale que la largeur à mi-hauteur de la raie observée était de 6 Å, alors que dans nos échantillons elle était toujours inférieure à 3 Å (pour $T < 15$ °K). Ceci signifie soit que les contraintes internes étaient grandes dans ses échantillons, soit que la raie était élargie par des effets instrumentaux. Dans les deux cas, on peut s'attendre à une diminution du ΔE_0 observé. Remarquons que l'effet des contraintes internes est surtout sensible à très basse température ($T < 2$ °K). Donc, lorsqu'on le néglige, ce sont les ΔE_0 à très basse température qui sont sous-estimés et il en résulte une réduction apparente de λR, alors que la valeur déterminée pour g_0R dépend surtout des déplacements observés à haute température, et est donc beaucoup moins affectée. Le manuscrit de Burke [15] nous étant parvenu alors que cet article était en préparation, une comparaison précise des deux séries de résultats a pu être effectuée. Cette comparaison montre que nos interprétations sont identiques, mais que ce sont les résultats expérimentaux « bruts » qui diffèrent. Nous avons observé un dichroïsme environ deux fois plus grand que celui observé par Burke dans la raie sans phonon (les deux séries de résultats ont pu être comparées pour deux températures 4,5° et 15 °K). Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que les constantes déterminées diffèrent tant. Étant donné la vérification directe de l'étalonnage de notre appareillage (§ I),

TABLEAU II

Méthode	Références	$100 g_0 R$	$-\lambda R$ (cm^{-1})	g_0	$-\lambda$ (cm^{-1})
D.C.	(*fig.* 7)	8 ± 2	$0{,}7 \pm 0{,}2$		
	$R = 0{,}3$ (*fig.* 9)			$0{,}26 \pm 0{,}05$	$2{,}6 \pm 0{,}8$
R.P.E.	[3]	8	0,36	1,1	4,8
D.C.	[12]	6 ± 1	$0{,}32 \pm 0{,}03$		
D.C.	[15]	$5{,}5 \pm 1{,}5$	$0{,}24 \pm 0{,}05$		
Calcul	[3]			0,48	2,1

nous ne voyons pas comment nous aurions pu commettre une erreur d'un facteur deux sur le dichroïsme mesuré.

Des valeurs mesurées pour $g_0 R$ et λR et le facteur de réduction R on déduit $g_0 = 0{,}26$, $\lambda = -2{,}2$ cm^{-1}, alors que Krupka et Silsbee calculent $g_0 = 0{,}48$, $\lambda = -2{,}1$ cm^{-1}. L'excellent accord obtenu pour λ peut être considéré comme fortuit car, d'une part, les approximations faites dans le calcul ne permettent pas au dire de leurs auteurs de leur faire une grande confiance [3] et, d'autre part, dans la détermination expérimentale de g_0 et λ les incertitudes sur la mesure des constantes réduites λR et $g_0 R$ et sur celle du facteur de réduction R s'ajoutent, ce qui ne permet de déterminer qu'un ordre de grandeur de ces constantes.

Conclusion. — Sur l'exemple des centres R dans KCl, nous avons montré que le modèle simple consistant à remplacer l'ensemble des modes de vibrations du réseau par trois modes de symétrie A_1 et E permettrait de rendre compte de façon détaillée de la forme du signal de dichroïsme circulaire observé dans la bande R_2 et la raie sans phonon. Nous avons déterminé les paramètres définissant le couplage linéaire des centres avec ces modes, ainsi que la symétrie des modes donnant lieu aux deux premiers pics de la structure vibrationnelle. Le facteur de Landé et la constante d'interaction spin-orbite dans le niveau fondamental ont été déduits de la mesure du dichroïsme circulaire dans la raie sans phonon. L'ensemble de ces résultats montre que la mesure du dichroïsme est un bon moyen d'étude de l'effet Jahn-Teller.

Nous tenons à remercier J. Margerie pour ses nombreuses suggestions concernant la rédaction de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Van Doorn (C. Z.) *Philips Res. Repts*, 1957, **12**, 309 et suppl. 4.

[2] Silsbee (R. H.), *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 180.

[3] Krupka (D. C.) et Silsbee (R. H.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 816.

[4] Fitchen (D. B.), Silsbee (R. H.), Fulton (T. A.) et Wolf (E. L.), *Phys. Rev. Letters*, 1963, **11**, 275.

[5] Karlov (N. V.), Margerie (J.) et Merle d'Aubigné (T.), *J. Physique Rad.*, 1963, **24**, 717.

[6] Duval (P.), Gareyte (J.) et Merle d'Aubigné (Y.), *Physics Letters*, 1966, **22**, 67.

[7] Merle d'Aubigné (Y.) et Duval (P.), Colloque sur les centres colorés, Saclay, 1967 ; *J. Physique*, 1967, **22**, suppl. au fasc. 10, C4-112.

[8] Longuet-Higgins (H. C.), Opick (N.), Pryce (M. H. L.) et Sacks (R. A.), *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A **244**, 1.

[9] Child (M. S.) et Longuet-Higgins (H. C.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1961, **254**, 259.

[10] Slonczewski (J. C.), *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 1596.

[11] Henry (C. H.), Schnatterly (S. E.) et Slichter (C. P.), *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 583.

[12] Shepherd (I. W.), *Phys. Rev.*, 1968, **165**, 985.

[13] Margerie (J.), *J. Physique*, 1967, **22**, suppl. au fasc. 10, C4-103.

[14] Smith (D. Y.), *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A 574.

[15] Burke (W.), cité par Compton (W. D.), *J. Physique*, 1967, **22**, suppl. au fasc. 10, C4-10, et *Phys. Rev.*, 1968, **172**, 886.