



Étude à l'aide d'hypersons du spectre de résonance électronique du Fe^{2+} dans MgO

R. Buisson, C. Jacolin

► To cite this version:

R. Buisson, C. Jacolin. Étude à l'aide d'hypersons du spectre de résonance électronique du Fe^{2+} dans MgO . Journal de Physique, 1969, 30 (1), pp.103-115. 10.1051/jphys:01969003001010300 . jpa-00206754

HAL Id: jpa-00206754

<https://hal.science/jpa-00206754>

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.

ÉTUDE A L'AIDE D'HYPERSONS DU SPECTRE DE RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE DU Fe^{2+} DANS MgO ⁽¹⁾

Par R. BUISSON ⁽²⁾ et C. JACOLIN,

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

(Reçu le 17 juin 1968, révisé le 4 novembre.)

Résumé. — Le spectre R.P.E. du Fe^{2+} dans MgO est étudié à l'aide de la saturation de la résonance par les hypersons. L'excellent rapport signal sur bruit obtenu avec cette technique permet d'étudier attentivement les formes de raie. Un calcul, sur un modèle simple, explique qualitativement certains traits caractéristiques des résultats. L'évolution angulaire de la largeur de la raie $\Delta M = 1$ est mal expliquée. La présence dans le spectre obtenu par cette méthode d'anomalies est analysée par l'étude de deux processus : transitions à double quanta et saturation par les hypersons d'une autre transition que celle observée en résonance. Les conclusions de cette analyse sont comparées aux résultats expérimentaux. Enfin, l'évolution du signal en fonction de l'écart entre la fréquence de résonance et la fréquence des hypersons est discutée.

Abstract. — The E.P.R. spectrum of Fe^{2+} in MgO is studied by the saturation of the resonance by ultrasonic waves. Detailed examination of the lineshape is made possible by the good signal-noise ratio. A calculation based on a simple model can explain qualitatively some characteristic features of the results. The angular variation of the $\Delta M = 1$ linewidth is not explained correctly. The presence, in the spectrum obtained by this method, of some anomalies is analysed. Two processes can lead to these anomalies : double quantum transitions and saturation by the microwave phonons of the other transition which is not observed by resonance. The experimental results are compared with the conclusions of that analysis. Finally, the evolution of the signal as a function of the difference between the resonance frequency and the microwave phonon frequency is discussed.

1. Introduction. — Le spectre R.P.E. du Fe^{2+} dans MgO a été détecté par W. Low [1] en 1958. Il a fallu attendre les expériences de J. W. Orton *et al.* [2] pour interpréter complètement le spectre, en particulier pour expliquer, par une transition à double quanta, la raie fine située au centre de la raie large.

Shiren [3] et Watkins [4] ont d'autre part mesuré les constantes de couplage spin-phonon de cet ion. Ces mesures ont montré que le Fe^{2+} était l'ion le plus couplé parmi les éléments du groupe du fer observés en R.P.E.

Grâce à ces résultats, il a été possible d'interpréter l'élargissement des raies comme le résultat de la présence, dans les échantillons, de contraintes internes. E. Feher [5] et Mac Mahon [6] ont montré qu'il y avait une corrélation entre les largeurs des raies des différents ions d'un même échantillon, confirmant ainsi que l'élargissement était dû au même mécanisme.

Ce fort couplage a incité de nombreux expérimentateurs à étudier l'influence du Fe^{2+} sur la propagation des hypersons. Shiren [7] et Guermeur *et al.* [8] ont mesuré respectivement les variations de vitesse de signal et de vitesse de phase provoquées par cet ion. Shiren [9] a également mis en évidence une raie à double quanta induite par l'absorption simultanée d'un phonon et d'un photon.

Enfin, Lewis [10] puis Lewis et Stoneham [11] ont étudié la saturation de la résonance électronique par les hypersons.

Nous avons également étudié l'influence d'une irradiation hypersonore sur le spectre R.P.E. par plusieurs techniques expérimentales qui seront décrites dans le paragraphe 2. Le but originel de ces expériences était de détecter un déplacement des raies induit par les hypersons [12-13]. Malheureusement, la largeur des raies et la présence de phénomènes parasites (qui seront analysés plus loin) ont masqué ce déplacement. Nous avons cependant pu obtenir, avec ces techniques, d'excellents spectres R.P.E. alors que les méthodes habituelles ne permettaient pas d'observer les raies trop larges. Nous avons ainsi pu étudier la forme des raies et l'évolution angulaire de leur largeur. Ce travail complète celui de Lewis et Stoneham publié récem-

⁽¹⁾ Cette étude a été réalisée avec l'aide de la D.G.R.S.T.

⁽²⁾ Ce travail fait partie d'une thèse qui sera soumise par M. Buisson 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. 2317).

⁽³⁾ Laboratoire associé au C.N.R.S.

ment. Nous avons enfin détecté dans ces spectres des anomalies qui peuvent s'interpréter soit par des transitions à double quanta (un phonon-un photon) analogues à celles observées par Shiren [9], soit par un processus lié à la saturation de la résonance. Nous étudions en détail ces deux possibilités.

2. Appareillage et méthodes expérimentales. — L'appareillage que nous avons utilisé est illustré sur la figure 1. Il comprend un pont de résonance R.P.E.

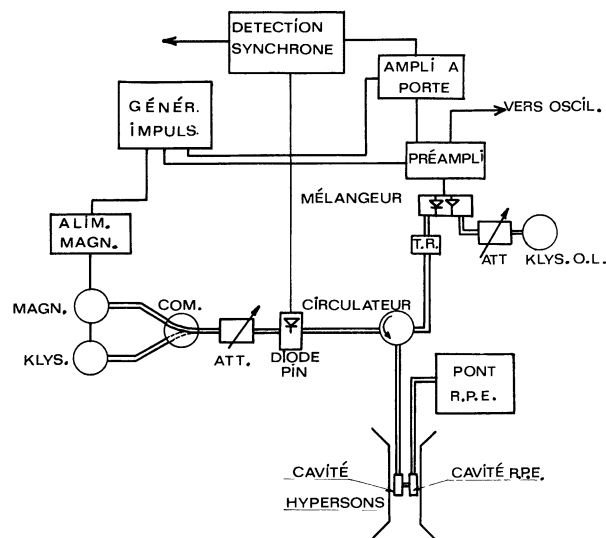


FIG. 1. — Schéma de l'appareillage.

et un ensemble pour la production et la détection des hypersons.

Les hypersons sont produits à l'aide de cylindres de quartz dont une extrémité est placée dans une cavité rééminente. L'échantillon de MgO, collé à l'autre extrémité du quartz, est situé entièrement dans une seconde cavité. La fréquence de cette cavité peut être modifiée, au cours des expériences, dans une plage de ± 300 MHz autour de la fréquence du magnétron. Le découplage entre les cavités est de 70 db lorsque les fréquences sont égales.

Nous décrivons ci-dessous les deux principaux types d'expériences que l'on peut effectuer avec cet appareillage.

2.1. ATTÉNUATION DES HYPERSONS. — L'amplificateur à porte permet de sélectionner l'un des échos correspondant à une impulsion acoustique qui s'est propagée dans le cristal de MgO et d'étudier la variation de son amplitude en fonction du champ magnétique.

Pour améliorer le rapport signal sur bruit, nous avons à l'aide de la diode P.I.N. modulé par tout ou rien la puissance d'excitation. L'écho se trouve lui aussi modulé par tout ou rien et le signal de sortie de l'amplificateur à porte peut ainsi être traité par

une détection synchrone. Cette méthode s'est montrée plus intéressante que l'intégration directe, car elle permet d'éliminer les bruits à basse fréquence.

2.2. DÉTECTION DIRECTE DE LA SATURATION PAR LES HYPERSONS. — Lorsque la puissance acoustique est suffisante, les hypersons saturent la transition et diminuent ainsi la puissance hyperfréquence absorbée dans la cavité de résonance. Si la puissance acoustique est modulée, la puissance absorbée sera aussi modulée et donnera lieu, à la sortie du pont R.P.E., à un signal modulé qui pourra être traité par une détection synchrone. Pour que le signal détecté ait sa plus grande amplitude, il faut que la période de modulation soit grande devant le temps de relaxation T_1 .

Cette méthode apporte un moyen puissant pour l'étude des raies larges. En effet, si la puissance des hypersons est suffisante, la saturation est complète : l'amplitude du signal détecté est voisine de l'amplitude de la raie. Par contre, avec la technique habituellement utilisée en R.P.E. (modulation du champ magnétique), l'amplitude du signal dépend de l'amplitude de modulation et il faut que cette dernière approche la largeur de raie pour que le signal soit maximum. Pour des raies de 1 500 à 2 000 gauss comme nous en avons trouvé dans certains échantillons de MgO dopés au Fe^{2+} , une modulation aussi grande est pratiquement irréalisable. Aussi pour ces raies très larges, et avec une modulation d'une dizaine de gauss, le signal est invisible. Par contre, avec la méthode proposée, le rapport signal sur bruit atteint largement 100 avec les mêmes conditions quant à la puissance d'interrogation. D'autre part, cette méthode permet d'enregistrer directement la forme de raie, au lieu de sa dérivée, ce qui présente quelquefois un avantage. De plus, la ligne de base est obtenue très aisément.

Dans le cas d'une raie de largeur inhomogène, comme celles qu'on trouve par exemple dans le système $\text{Fe}^{2+}/\text{MgO}$, les hypersons monochromatiques creusent un « trou » dans cette raie. La largeur de ce trou dépend de la largeur des « spin-packets ». Cette méthode permet donc, par variation de l'écart entre les fréquences des hypersons et de résonance, d'obtenir la largeur et la forme de ce « trou ».

Lewis et Stoneham [11] ont utilisé pour leurs expériences un second récepteur superhétérodyne leur permettant de suivre toute modification de la puissance absorbée dans la cavité résonnante. Si cette méthode donne probablement un rapport signal sur bruit moins bon, elle permet par contre d'étudier les phénomènes transitoires.

3. Résultats expérimentaux. — Nous avons travaillé avec deux types d'échantillons que nous appelons I et II.

Les deux échantillons du type I, qui nous ont donné des résultats identiques, proviennent de la Compagnie Norton. Ils présentent des raies très larges.

L'échantillon du type II nous a été aimablement donné par M. Muller (IBM-Zurich) et présente des raies plus fines.

3.1. FORMES DES RAIES. — L'excellent rapport signal sur bruit obtenu par la méthode décrite au paragraphe 2.2 nous a permis d'étudier attentivement la forme des raies $\Delta M = 1$. Les constatations sont les suivantes :

— Pour tous les échantillons examinés, la raie est dissymétrique, plus large vers les bas champs. Cette dissymétrie, qui varie avec l'orientation du champ magnétique, est plus marquée pour les échantillons de type I.

— Pour les échantillons de type I, la raie est voisine d'une lorentzienne vers le centre mais la décroissance est plus rapide dans les ailes. Il semble y avoir une modification de la forme vers les ailes avec l'orientation du champ magnétique côté haut champ.

— Pour l'échantillon de type II, la raie est plus proche d'une gaussienne dans le centre. Dans les ailes, la décroissance est plus rapide que pour les échantillons de type I, mais moins rapide que pour une raie gaussienne.

La figure 2 montre ces différents résultats. Sur ces courbes, toutes les raies ont été normalisées au centre et au point d'intensité moitié côté haut champ. Nous avons tracé une gaussienne, une lorentzienne et une raie dont la forme a été prévue par Stoneham [14]. Bien que deux formes soient représentées dans cette publication, elles deviennent, après normalisation, pratiquement identiques. Les points sont nos résultats expérimentaux extraits des spectres tels que ceux de la figure 5.

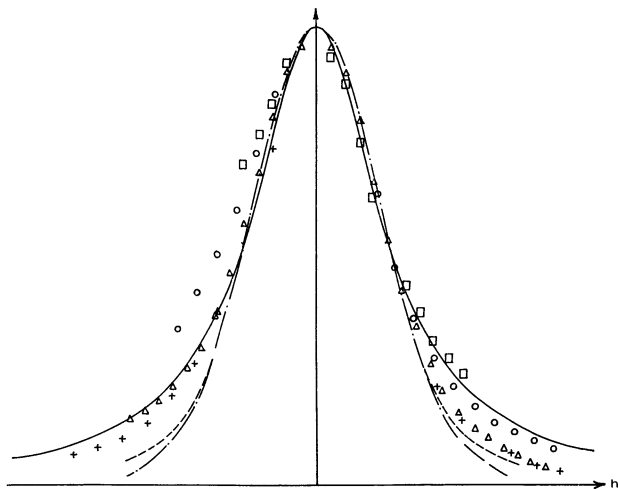


FIG. 2. — Formes expérimentales de la raie $\Delta M = 1$:

- : Type I : $H_0 // 111$ (demi-largeur 600 gauss).
- : Type I : $H_0 // 100$ (demi-largeur 1 050 gauss).
- + : Type II : $H_0 // 111$ (demi-largeur 155 gauss).
- △ : Type II : $H_0 // 100$ (demi-largeur 265 gauss).
- : Forme de Lorentz.
- - - : Forme de gauss.
- · - : Forme théorique de la réf. [18].

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de la raie $\Delta M = 2$ quant à l'évolution de sa forme avec l'orientation du champ magnétique. Notons cependant que nous avons observé une modification très marquée de sa forme pour nos échantillons de type I avec la puissance acoustique (fig. 3).

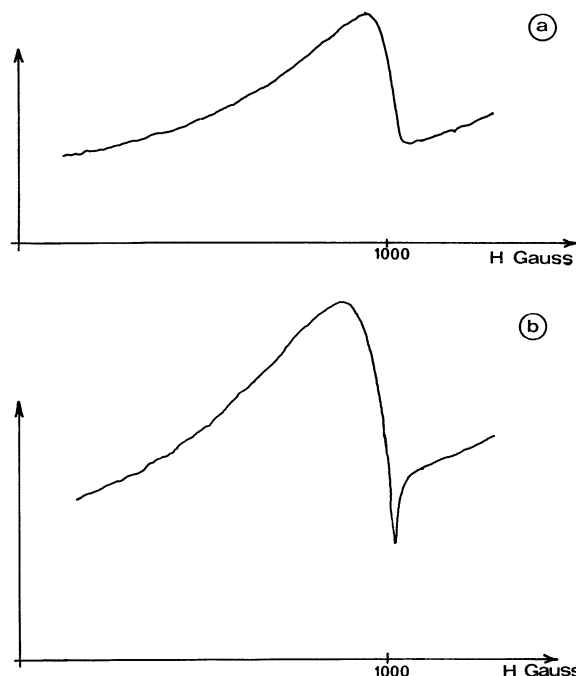


FIG. 3. — Modification de la forme de la raie $\Delta M = 2$ avec la puissance acoustique (échantillon de type I) :

- a) Forte puissance acoustique.
- b) Faible puissance acoustique.

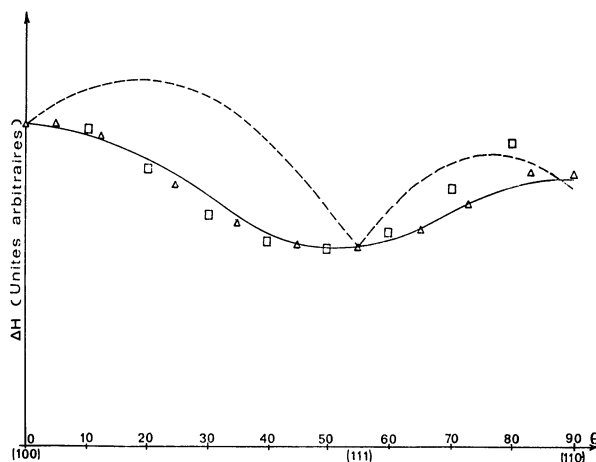


FIG. 4. — Variation angulaire de la demi-largeur de raie :

- : Type I.
- △ : Type II.
- - - : Courbe théorique avec distribution lorentzienne des déformations.
- : Courbe théorique avec distribution gaussienne des déformations.

3.2. LARGEURS DES RAIES. — La figure 4 représente l'évolution de la demi-largeur des raies $\Delta M = 1$. Ces largeurs ont été normalisées pour $\alpha = 0$ afin de comparer les évolutions. Puisque les raies sont dissymétriques, nous avons porté la demi-largeur côté haut champ. Pour les échantillons de type I, le minimum de la demi-largeur est de 600 gauss, et pour l'échantillon de type II il est de 155 gauss.

3.3. SIGNAUX NÉGATIFS. — Nous avons constaté la présence de deux signaux « négatifs » (fig. 5). Le premier, présent pour les deux types d'échantillons,

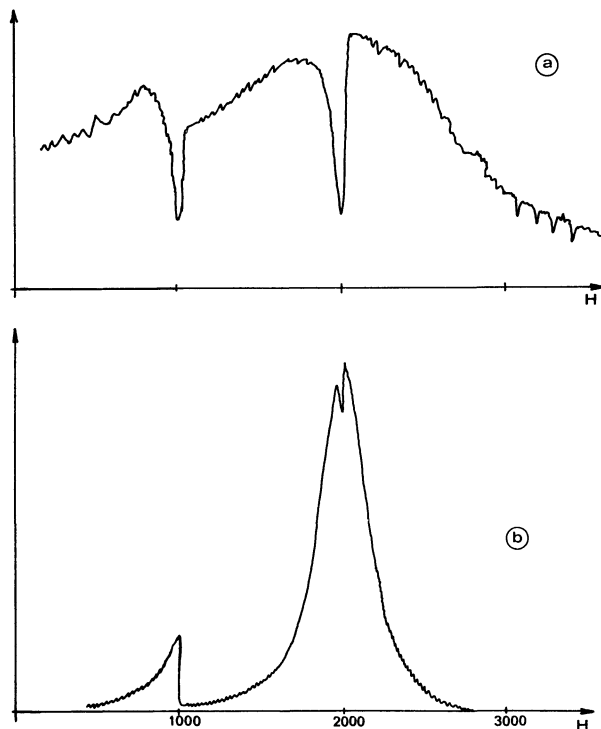


FIG. 5. — Spectres obtenus :

- a) Échantillon type I (faible puissance acoustique et $\Delta f = 22$ MHz).
b) Échantillon type II ($\Delta f = 5$ MHz).

est situé au centre de la raie $\Delta M = 1$. Ce signal disparaît lorsque l'écart Δf entre la fréquence de résonance et la fréquence des hypersons s'annule et il subsiste lorsque cet écart est de 300 MHz. Il existe encore même si les puissances acoustique et radiofréquence sont grandes.

Le second signal négatif, observé seulement dans les échantillons de type I, est situé au pied de la raie $\Delta M = 2$, côté haut champ. Il disparaît lorsque la puissance acoustique ou la puissance radiofréquence est grande. Par contre, il subsiste, même lorsque $\Delta f \sim 0$, et disparaît plus rapidement que le premier lorsque Δf augmente.

3.4. L'ÉVOLUTION DU SIGNAL NORMAL au centre de la raie $\Delta M = 1$ en fonction de la différence des

fréquences Δf est représentée sur la figure 6 pour deux puissances acoustiques. Aux erreurs expérimentales près (± 2 MHz), la décroissance est la même pour tous les points du spectre.

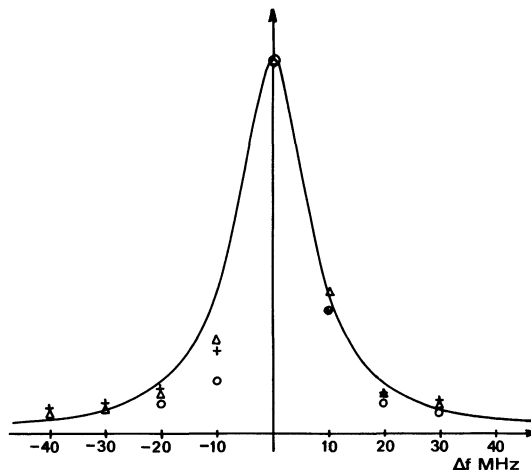


FIG. 6. — Variation du signal avec Δf :

- + : Raie $\Delta M = 1$. Att. acoustique 7 db.
 Δ : Raie $\Delta M = 2$. Att. acoustique 7 db.
○ : Raie $\Delta M = 1$. Att. acoustique 20 db.
— : Forme de Lorentz.

3.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES RÉSULTATS DÉJÀ PUBLIÉS. — Mac Mahon [6] a trouvé, pour ses échantillons, que la forme de raie était voisine d'une lorentzienne. Mais les mesures étaient faites en R.P.E. ordinaire et, à moins de travailler avec des grandes concentrations, il est difficile d'étudier avec précision les formes de raies. E. Feher [5], pour le Fe^{3+} et le Mn^{2+} , a aussi observé des raies sensiblement lorentziennes. Lewis et Stoneham [11] ont constaté que l'écart avec une lorentzienne était très faible pour les orientations (100) et (110), mais qu'il devenait notable pour l'orientation (111) où la largeur de raie est minimum.

Pour l'évolution angulaire de la largeur de raie, les seuls résultats comparables sont ceux de E. Feher pour le Fe^{3+} et le Mn^{2+} où l'accord expérience-théorie est assez bon, meilleur en tout cas pour les raies fines (Mn^{2+}) que pour les raies plus larges (Fe^{3+}).

Enfin, seul le travail de Shiren, déjà cité sur les raies à double quanta résultant de l'absorption simultanée d'un photon et d'un phonon, peut être comparé à l'apparition des signaux « négatifs ». Lewis et Stoneham, travaillant pourtant dans des conditions comparables aux nôtres, n'ont rien observé.

4. Discussion. — Nous allons discuter ces résultats expérimentaux et tenter de les interpréter : certains qualitativement, d'autres quantitativement.

Que ce soit pour les interactions des ions avec les hypersons ou pour l'influence des déformations cristallines sur les largeurs de raies, nous utiliserons l'hamiltonien spin-phonon habituel :

$$H_{\text{SP}} = \frac{G_{11}}{2} \left[[3S_z^2 - S(S+1)] \cdot \varepsilon(\Gamma_{3g}, 0) + \frac{\sqrt{3}}{2} (S_+^2 + S_-^2) \varepsilon(\Gamma_{3g}, \varepsilon) \right] \\ + \frac{G_{44}}{\sqrt{6}} \left[(S_+ S_z + S_z S_+) \varepsilon(\Gamma_{5g}, 1) - \frac{1}{\sqrt{2}} (S_+^2 - S_-^2) \varepsilon(\Gamma_{5g}, 0) + (S_- S_z + S_z S_-) \varepsilon(\Gamma_{5g}, -1) \right] \quad (1)$$

$\varepsilon(\Gamma_{\alpha, \beta})$ est la combinaison linéaire des composantes cartésiennes ε_{kl} du tenseur déformation qui se transforme selon la $\beta^{\text{ième}}$ ligne de la représentation Γ_{α} du groupe O_h .

G_{11} et G_{44} sont les deux paramètres nécessaires pour définir le couplage spin-phonon. Ils ont été mesurés par Shiren [3] et Watkins et Feher [4]. Les valeurs moyennes de leurs résultats sont $G_{11} = 720$ et $G_{44} = 460$ (en cm^{-1} par unité de déformation).

4.1. FORMES ET LARGEURS DES RAIES. — Plusieurs mécanismes ont été proposés, depuis quelques années, pour expliquer les largeurs inhomogènes des raies : déformations cristallines aléatoires (sans précision des causes) [5], [6], déformations créées par des dislocations [14] ou des défauts ponctuels [16], gradients électriques créés par des défauts de charge [17].

L'étude de ces mécanismes conduit tout d'abord à établir une forme de raie puis à évaluer la largeur.

4.1.1. Forme de raie. — Si l'élargissement est dû aux déformations, il est possible, en traitant l'hamiltonien (1) comme une perturbation devant l'effet Zeeman, de trouver le déplacement des raies de résonance d'un ion qui voit une déformation donnée. Au premier ordre, on trouve que la raie est déplacée de :

$$\frac{3}{2} G_{11} \varepsilon(\Gamma_{3g}, 0) = \frac{3}{4} G_{11} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \quad \text{si } H_0 \parallel 100 \quad (2)$$

$$G_{44} (\varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zx}) \quad \text{si } H_0 \parallel 111. \quad (3)$$

Il faut tenir compte du fait que la déformation varie d'un ion à l'autre.

Sans entrer dans l'examen des causes des déformations, en supposant que les différentes composantes sont indépendantes et en choisissant une loi de distribution, il est possible de trouver la forme et la largeur de la raie $\Delta M = 1$. C'est la méthode utilisée par Mac Mahon [6] et Feher [5].

Stoneham [14] au contraire suppose que les déformations sont créées par une distribution homogène et isotrope de dislocations, et calcule la loi de distribution d'une combinaison linéaire des ε_{ij} qui, dans l'hypothèse où le calcul de perturbation au premier ordre est valable, donne aussi la forme de la raie. Il trouve :

$$I(x) = \int_0^\infty dy \cos x \cdot y \cdot e^{-\alpha y^2(A-B \log y)} \quad (4)$$

A et B dépendent de la combinaison linéaire des ε_{ij} (forme (2) ou (3)) considérés, α est proportionnel à la densité de dislocations. Si $B = 0$, cette distribution est gaussienne. Si $B \neq 0$, cette expression n'a plus de sens puisque l'intégrale ne converge pas. Mais cette anomalie provient des approximations faites au cours du calcul. En réalité, pour $y \gg$, l'exposant reste bien négatif mais sa forme analytique est plus compliquée. Comme la valeur $I(x)$ pour $x \ll$ dépend de la valeur de l'intégrand pour $y \gg$ (et réciproquement), il est possible de conclure que $I(x)$ doit décroître plus rapidement dans les ailes qu'une gaussienne.

Si les déformations sont créées par des défauts ponctuels [16] ou si l'élargissement est dû à des défauts de charges [17], la méthode statistique conduit à des raies de forme lorentzienne.

Il est important de revenir sur le fait que toutes ces méthodes sont basées sur la validité du calcul de perturbation au premier ordre. Or, lorsque les largeurs de raie sont de l'ordre de 500 gauss (ou de 2 000 gauss comme dans nos échantillons de type 1), cette approximation est discutable.

Malheureusement, le calcul complet est très compliqué puisqu'il nécessite la diagonalisation simultanée de l'effet Zeeman et de l'hamiltonien H_{SP} . Il est impossible de le traiter analytiquement et, même sur machine, le problème est loin d'être simple puisque, dans le cas où l'élargissement est dû aux déformations, H_{SP} dépend de cinq paramètres aléatoires. Aussi, nous allons estimer les effets à partir d'un modèle.

Ce modèle consiste à supposer que seules les composantes ε_{ij} sont différentes de zéro et qu'elles sont indépendantes. Cette hypothèse d'indépendance, utilisée aussi, nous l'avons vu, par Feher et Mac Mahon, a été critiquée [14]. Il semble en effet que, si la déformation est due à des dislocations, toutes les composantes sont grandes au voisinage d'une ligne de dislocation. Cependant, il est bien connu, que, même à l'extrême voisinage d'une ligne, certaines composantes sont nulles et que les autres, bien qu'affectées du même facteur $\frac{1}{r}$ (r = distance à la ligne de dislocation), varient énormément le long d'un cercle $r = \text{Cte}$. Ces considérations viennent donc, sans la réhabiliter, justifier partiellement l'hypothèse d'indépendance qui

garde pour elle l'avantage de simplifier les calculs. L'hamiltonien total prend, dans ce cas, la forme :

$$\begin{vmatrix} Z - A & \cdot & C \\ \cdot & 2A & \cdot \\ C & \cdot & -Z - A \end{vmatrix} \quad (5)$$

avec $Z = g\beta H$,

$$A = \frac{G_{11}}{4} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}),$$

$$C = \frac{3G_{11}}{4} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}).$$

Il est très facile de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres et de calculer, pour une fréquence donnée, l'intensité de la raie en fonction du champ magnétique. Si nous supposons que la largeur dipolaire est petite devant les largeurs des distributions $P(\varepsilon_{ii})$ des composantes ε_{ii} , supposées gaussiennes et de même largeur 2Δ , l'intensité de la raie s'écrit :

$$I = \frac{1}{2} \int \left[1 + \frac{C}{\sqrt{Z^2 + C^2}} \right]_{+\rightarrow 0} P(\varepsilon_{ii}) d\varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \int \left[1 - \frac{C}{\sqrt{Z^2 + C^2}} \right]_{0\rightarrow -} P(\varepsilon_{ii}) d\varepsilon_{ii} = I_1 + I_2$$

les indices $+\rightarrow 0$ et $0\rightarrow -$ indiquent que les déformations sont reliées entre elles pour que, le champ magnétique étant fixé, les niveaux d'un ion soient séparés de $\hbar\omega$. Ces relations sont :

pour $+\rightarrow 0$:

$$\hbar\omega - Val.abs \left| -\frac{3G_{11}}{4} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + \sqrt{Z^2 + \frac{9}{16} G_{11}^2 (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2} \right| = 0$$

pour $0\rightarrow -$:

$$\hbar\omega - Val.abs \left| \frac{3G_{11}}{4} (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + \sqrt{Z^2 + \frac{9}{16} G_{11}^2 (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2} \right| = 0.$$

Elles permettent de déterminer une composante (ε_{zz}) en fonction des deux autres (H_0 et $\hbar\omega$ étant fixés).

En posant :

$$h = \frac{Z}{\delta \sqrt{3}}; \quad \lambda = \frac{\hbar\omega}{2\delta \sqrt{3}} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{3}{4} \cdot G_{11} \cdot \Delta$$

l'intensité de la raie s'écrit :

$$I(h) = e^{-\left(\lambda^2 + \frac{h^2}{4}\right)} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} [e^{\lambda \sqrt{h^2 + x^2}} + e^{-\lambda \sqrt{h^2 + x^2}}] dx. \quad (6)$$

Cette forme redonne bien une gaussienne si la largeur δ est petite (calcul de perturbation au premier ordre).

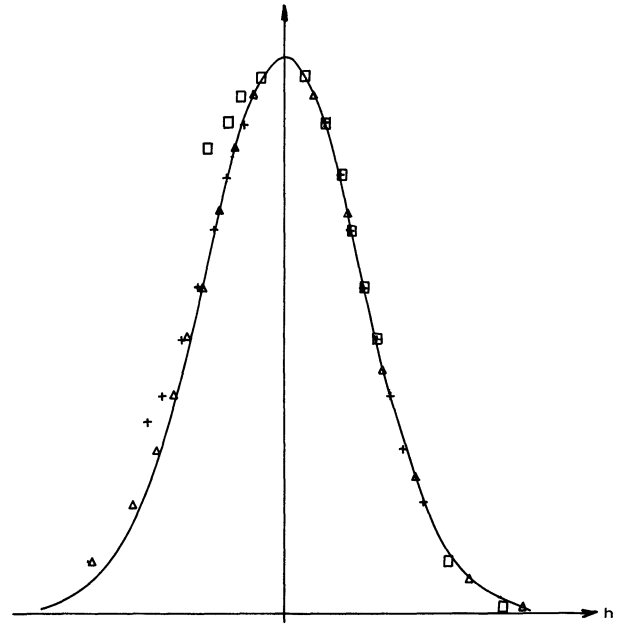


FIG. 7. — Courbes théoriques :

- Δ : $\lambda = 2$ (demi-largeur 860 gauss).
- $+$: $\lambda = 1,5$ (demi-largeur 1 130 gauss).
- $\square$: $\lambda = 1$ (demi-largeur 1 800 gauss).
- : Forme de gauss.

Les courbes de la figure 7 représentent les formes obtenues pour différentes valeurs de λ et une gaussienne ($\lambda \gg 1$). Ces courbes ont été normalisées pour l'amplitude du maximum et à mi-hauteur côté haut champ.

Leur examen montre que :

- Lorsque la largeur est assez grande, les raies sont très dissymétriques.
- Côté haut champ, la forme des raies change peu avec leur largeur.

Ces remarques signifient que, puisque la largeur des raies change avec l'orientation du champ magnétique, il en résulte une modification de la forme côté bas champ, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Stoneham a expliqué qualitativement cette déformation par le fait que, pour deux orientations différentes du champ magnétique, les constantes A et B de l'équation (4) doivent être différentes. Cependant, à partir des courbes données dans la réf. [14], cette déformation n'apparaît pas.

Il faut noter également que les résultats expérimentaux de la réf. [11] semblent indiquer une déformation de la raie aussi bien côté haut champ que côté bas champ, contrairement à nos résultats pour l'échantillon de type II (fig. 2). Une légère déformation côté haut champ apparaît cependant pour les échantillons de type I, mais elle peut sans doute être reliée aux ions situés très près des lignes de dislocation.

Le résultat exact donné par la formule (6) montre que le maximum de la raie est déplacé d'autant plus que la raie est large. Nous n'avons pas tenu compte de ce déplacement pour le tracé des courbes de la figure 7.

En conclusion, nous pouvons dire que pour le Fe^{2+} la comparaison entre une forme théorique de raie (telle que celle indiquée dans la réf. [11]) et les résultats expérimentaux n'est plus possible puisque le calcul de perturbation n'est plus valable. Une telle comparaison serait préférable pour le Ni^{2+} (largeur d'environ 50 gauss) ou le Fe^{3+} (largeur d'environ 20 gauss). Par contre, le calcul que nous avons fait à partir d'un modèle explique bien la dissymétrie observée et la variation de la forme avec l'orientation du champ magnétique. La dissymétrie calculée est plus faible que celle observée : cet écart est attribué au fait que nous avons négligé des éléments de matrice dans l'hamiltonien (5).

4.1.2. Largeurs de raies et variation angulaire. — Les deux calculs théoriques cités plus haut peuvent être invoqués pour expliquer les largeurs de raies observées. Si elles sont dues à des dislocations, les résultats de Stoneham permettent de situer à 2×10^7 et $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ les densités de dislocation pour nos échantillons des types I et II. La première densité correspond à un cristal de très mauvaise qualité. Nous avons essayé, avec différents traitements thermiques, de diminuer cette densité.

L'efficacité des traitements, vérifiée sur les raies larges du Fe^{3+} résiduel, a été négligeable. Deux hypothèses sont possibles :

- L'élargissement n'est pas dû aux dislocations.
- Les dislocations sont piégées (peut-être par les impuretés).

La première est certainement à rejeter car les autres processus connus d'élargissement n'expliquent pas les résultats expérimentaux (voir plus loin). La seconde est plus plausible. Elle expliquerait que l'intensité des raies décroît très lentement dans les ailes et que Joffrin *et al.* [18] ont trouvé un effet sur la vitesse de phase jusqu'à 12 000 gauss : un assez grand nombre d'ions Fe^{2+} serait au voisinage immédiat des lignes de dislocations.

Quant à l'élargissement dû à des défauts de charge, il est facile de l'évaluer par une adaptation du calcul fait par Ayant et Belorizky. Il conduit à une largeur de 2 gauss par ppm d'impuretés trivalentes. Une concentration de 100 ppm (qui est compatible avec l'analyse chimique d'un cristal typique de la C^{16} Norton) conduit à une largeur de 200 gauss. Ce processus n'est donc probablement pas négligeable. Mais il ne peut expliquer la variation angulaire de la largeur de raie puisqu'il est presque isotrope (à 5 % près). S'il s'ajoute à l'élargissement par les dislocations, l'anisotropie de ce dernier sera augmentée. Mais quelle est l'anisotropie théorique ? Stoneham, avec l'hypothèse d'une distribution isotrope et homogène

des dislocations, prévoit un rapport de 1,4 entre les largeurs pour $H \parallel 100$ et pour $H \parallel 111$. Les valeurs expérimentales sont plus importantes : de 1,9 à 2,1. Pour le Fe^{3+} , le rapport théorique est de 3,6 et le rapport expérimental de 6,2. La contribution éventuelle des défauts de charge augmenterait le désaccord théorie-expérience. La très bonne corrélation trouvée par Mac Mahon entre les largeurs de raies pour le Fe^{2+} et le Mn^{2+} semble minimiser l'efficacité de ce mécanisme.

L'évolution angulaire de la largeur de raie n'a pas été évaluée par Stoneham qui a seulement calculé la largeur pour $H_0 \parallel (111)$ et $H_0 \parallel (100)$. Nous avons déterminé cette évolution dans l'hypothèse où les déformations ε_{ij} sont indépendantes en ajustant séparément les largeurs des distributions ε_{ii} et ε_{ij} [5]. Les courbes tracées sur la figure 4 montrent les résultats obtenus. L'accord est bien meilleur pour les distributions gaussiennes, surtout pour l'échantillon du type II pour lequel nous avons justement observé une forme assez proche d'une gaussienne.

4.2. SIGNAUX NÉGATIFS. — Nous allons tout d'abord justifier plus en détail le terme « négatif » qui est purement conventionnel et n'a aucun rapport avec une éventuelle émission de puissance. Avec la méthode expérimentale utilisée (voir § 2.2), nous appelons signal « positif » un signal qui correspond à une diminution de la puissance radiofréquence absorbée par le cristal en présence des hyperons. Un signal négatif correspond à la situation inverse, c'est-à-dire que la présence des hyperons augmente la puissance absorbée. Ils sont ainsi dénommés puisque (voir *fig. 8*),

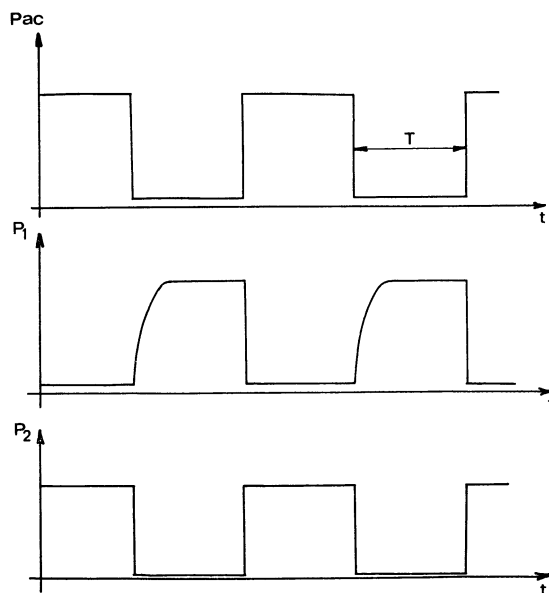


FIG. 8. — Variation de la puissance absorbée pour une raie normale (P_1) et pour une raie à double quanta (P_2). T est la période de la détection synchrone.

ayant des phases opposées, ils produisent, à la sortie de la détection synchrone, des signaux opposés.

Il est clair que, dans le cas général, le signal que nous obtenons est « positif » lorsque ω_0 et ω_p (pulsation de résonance et pulsation des hypersons) sont proches l'une de l'autre puisque la puissance acoustique est suffisante pour saturer la transition. Cela est vrai tant que $\hbar\omega_p + \hbar\omega_0$ n'est pas voisin d'un écart ΔE entre deux autres niveaux d'un ion Fe^{2+} . En effet, si pour un ion dont les niveaux ont les énergies $E_1 < E_2 < E_3$ la relation $E_3 - E_1 = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_p$ est satisfaite, une transition à double quanta correspondant à l'absorption simultanée d'un photon et d'un phonon est possible. La puissance radiofréquence absorbée est alors augmentée en présence des hypersons et le signal est « négatif ». Une autre situation peut aussi se présenter. Si $E_3 - E_2 = \hbar\omega_p \neq \hbar\omega_0 = E_2 - E_1$, la saturation par les hypersons de la transition $2 \rightarrow 3$ va augmenter la différence de population entre les niveaux 1 et 2, donc augmenter la puissance absorbée et créer un signal négatif.

Il existe donc deux processus qui conduisent à l'apparition d'un signal négatif dans le spectre. Nous allons les discuter quantitativement et comparer les résultats de cette étude à nos résultats expérimentaux.

4.2.1. Transitions à double quanta. — Nous allons calculer la probabilité de ces transitions par la méthode des perturbations dépendant du temps. Nous ferons tout d'abord le calcul pour un ion quelconque et nous sommerons ce résultat sur tous les ions du cristal.

Considérons donc un ion (repéré par l'indice i) dont les trois niveaux ont des énergies centrées sur

$E_{30}^i > E_{20}^i > E_{10}^i$. Ces niveaux ont une certaine largeur due à l'interaction dipolaire avec les ions voisins. Nous supposons que cette largeur est la même pour les trois niveaux. Ce n'est pas rigoureux [19], mais l'adoption de largeurs différentes ne changerait rien aux conclusions.

Nous allons, pour simplifier l'exposé, considérer que les champs qui induisent les transitions sont classiques. Il est facile de vérifier que le calcul quantique introduit des termes supplémentaires qui, soit se détruisent deux à deux, soit sont négligeables. Nous notons donc $H_1 = 2A \cos \omega t + 2A' \cos \omega' t$ l'hamiltonien qui induit les transitions.

La probabilité de transition d'un état du niveau 1 (d'énergie E_1^i) vers un groupe d'états du niveau 3 (d'énergie moyenne $E_3^i = E_1^i + \hbar(\omega + \omega')$) est, pour des temps d'irradiation assez longs [20] :

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left| \int_C \left[\frac{A'_{32} A_{21}}{E_2^i - E_1^i - \hbar\omega} + \frac{A_{32} A'_{21}}{E_2^i - E_1^i - \hbar\omega'} \right] \rho_2(E_2^i) d(E_2^i - E_1^i) \right|^2 \cdot \rho_3(E_3^i) \quad (7)$$

où $A_{\alpha\beta}$ est l'élément de matrice de l'opérateur A entre les états α et β et $\rho_\alpha(E)$ est la densité d'états du groupe α .

L'intégrale $\int_C$ est une intégrale le long de l'axe réel évitant le point $E_2^i - E_1^i = \hbar\omega$ [21].

Lorsque les trois niveaux sont à peu près équidistants, $|A_{32}| \sim |A_{21}|$ et $|A'_{32}| \sim |A'_{21}|$. En choisissant pour les densités d'états des formes de Lorentz de largeur $2\hbar\varepsilon$, l'équation s'écrit :

$$V \cdot \rho_3(E_3^i) = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{32} A'_{21}|^2 \cdot \left| \frac{1}{\hbar\omega + E_1^i - E_{20}^i + i\hbar\varepsilon} \pm \frac{1}{\hbar\omega' + E_1^i - E_{20}^i + i\hbar\varepsilon} \right|^2 \cdot \rho_3(E_3^i).$$

Dans le cas particulier où $H_1 = 2A \cos \omega t$ (un seul champ d'irradiation), on obtient :

$$\frac{2\pi}{\hbar} |A_{32} A_{21}|^2 \cdot \frac{1}{(\hbar\omega + E_1^i - E_{20}^i)^2 + \hbar^2 \varepsilon^2} \cdot \rho_3(E_3^i).$$

Il faut ensuite sommer sur tous les états de départ et d'arrivée pour obtenir la probabilité totale pour l'ion considéré, c'est-à-dire calculer :

$$W_{1 \rightarrow 3} = \int \rho_1(E_1^i) \cdot V \cdot \rho_3(E_3^i = E_1^i + \hbar\omega + \hbar\omega') \cdot dE_1^i. \quad (8)$$

On montre aisément que la formule (8) donne aussi la probabilité inverse $W_{3 \rightarrow 1}$.

Les puissances absorbées par le spin i aux fréquences ω et ω' sont donc :

$$p_i = \hbar\omega(n_1^i - n_3^i) W_{13}$$

$$p'_i = \hbar\omega'(n_1^i - n_3^i) W_{13}.$$

En ajoutant les contributions de chaque spin, nous trouvons les puissances totales P et P' absorbées par le cristal aux fréquences ω et ω' :

$$\frac{P}{\hbar\omega} = \frac{P'}{\hbar\omega'} = \int (n_1^i - n_3^i) \cdot W_{13} \cdot (E_{10}^i, E_{20}^i, E_{30}^i) \cdot Q(E_{10}^i) \cdot Q(E_{20}^i) \cdot Q(E_{30}^i) \cdot dE_{10}^i \cdot dE_{20}^i \cdot dE_{30}^i \quad (9)$$

$Q(E_{10}^i) dE_{10}^i$ par exemple est la probabilité de trouver un ion dont le niveau inférieur ait une énergie comprise entre E_{10}^i et $E_{10}^i + dE_{10}^i$.

Nous supposons ces probabilités indépendantes (ce qui constitue une hypothèse supplémentaire dont l'effet est probablement d'augmenter l'intensité de la transition) et nous choisissons tout d'abord des distributions lorentziennes :

- $Q(E_{10}^i)$ et $Q(E_{30}^i)$ de largeur $2\hbar\sigma$ et centrées sur E_0 et E_0 ,
- $Q(E_{20}^i)$ de largeur $2\hbar\delta$ et centrée sur l'origine.

Les déformations ayant une influence plus grande sur le niveau central, ces largeurs sont telles que $\delta \gg \sigma \gg \varepsilon$.

Pour calculer l'intégrale (9), nous remarquons tout d'abord que l'intégrand n'est notablement différent de zéro que si :

$$\hbar\omega \sim E_{20}^i - E_{10}^i \quad \text{et} \quad \hbar\omega' \sim E_{20}^i - E_{10}^i.$$

De plus, lorsque ces conditions sont satisfaites et que $\frac{|\omega - \omega'|}{\omega} \ll 1$, $n_1^i - n_3^i$ est pratiquement indépendant de i . On suppose enfin que $|\omega - \omega'| \gg \varepsilon$. Après un calcul sans difficulté, il vient :

$$\frac{P}{\hbar\omega} = \frac{P'}{\hbar\omega'} = (N_1 - N_3) \cdot \frac{2\pi}{\hbar^4} |A_{32} A'_{21}|^2 \cdot \frac{2\sigma\delta}{\varepsilon\pi} \cdot \frac{1}{(\omega + \omega' - 2e_0)^2 + 4\sigma^2} \left[\frac{1}{(\omega - e_0)^2 + \delta^2} + \frac{1}{(\omega' - e_0)^2 + \delta^2} \right]$$

où $\hbar e_0 = E_0$,

N_1 et N_3 sont les populations des niveaux extrêmes.

Si une seule fréquence est utilisée :

$$P = 2\hbar\omega(N_1 - N_3) \frac{2\pi}{\hbar^4} |A_{32} A_{21}|^2 \cdot \frac{\sigma\delta}{2\varepsilon\pi} \cdot \frac{1}{(\omega - e_0)^2 + \sigma^2} \cdot \frac{1}{(\omega - e_0)^2 + \delta^2}.$$

Dans ce dernier cas, la puissance maximum absorbée ($\omega = e_0$) vaut :

$$P_{\max} = 2\hbar\omega(N_1 - N_3) \frac{|A_{32} A_{21}|^2}{\hbar^4} \cdot \frac{1}{\varepsilon\sigma\delta}. \quad (10)$$

Si le système considéré avait eu des raies homogènes de même largeur, la formule (10) aurait été remplacée par :

$$2\hbar\omega(N_1 - N_3) \frac{|A_{32} A_{21}|^2}{\hbar^4} \cdot \frac{1}{\sigma\delta^2}$$

résultat identique à celui de Y. Ayant [22] pour une raie à double quanta dans l'eau zéolitique deutérée. Nous voyons que l'inhomogénéité des raies favorise énormément les transitions à double quanta, dans un rapport δ/ε qui peut valoir plusieurs centaines.

Les formes de raie obtenues dans les expressions ci-dessus sont lorentziennes puisque au départ nous nous sommes fixé des distributions lorentziennes. En fait, les niveaux extrêmes ont des distributions très dissymétriques. Le calcul complet est alors beaucoup plus compliqué. Mac Mahon [6] a établi la forme de raie en se donnant les distributions des déformations. La puissance absorbée au maximum de la raie est cependant donnée par nos formules avec une bonne approximation.

Pour calculer les valeurs de ces probabilités de transition, il faut expliciter les opérateurs A et A' de H_1 .

L'interaction avec le champ radiofréquence est simplement $H_{RF} = g\beta H_1 \cdot S_X \cdot \cos \omega t$ dont les éléments de matrice sont faciles à trouver. Le couplage avec le champ acoustique s'écrit : $H_{SP}(\varepsilon_{ij})$ où les ε_{ij} sont des fonctions périodiques du temps.

Si les transitions sont induites par des ondes longi-

tudinales se propageant suivant une direction (100), les éléments de matrice à considérer sont :

$$\begin{aligned} |\langle 1 | H_{SP} | 0 \rangle|^2 &= |\langle 0 | H_{SP} | -1 \rangle|^2 \\ &= \frac{9}{16} G_{11}^2 \cdot \frac{I}{\rho v^3} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \end{aligned}$$

où θ est l'angle entre le champ magnétique extérieur et le vecteur d'onde; I est l'intensité du faisceau ultrasonore (en W/cm²); ρ la masse spécifique du cristal; v la vitesse des ondes acoustiques.

Plutôt que de calculer les puissances absorbées, nous allons calculer leurs rapports avec les puissances absorbées dans les transitions à un quantum. Pour la transition mixte, un phonon plus un photon, il faut distinguer si elle est observée par l'absorption radiofréquence ou par l'absorption acoustique. Nous noterons $P_2(a + r)$ la puissance acoustique et par $P_2(r + a)$ la puissance radiofréquence absorbée au cours de la transition. Les autres notations sont évidentes. En négligeant l'effet de la saturation, nous trouvons :

$$\begin{aligned} \frac{P_2(r + r)}{P_1(r)} &= \frac{P_2(a + r)}{P_1(a)} = \left(\frac{g\beta H_1}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{1}{\varepsilon\sigma} \\ \frac{P_2(a + a)}{P_1(a)} &= \frac{P_2(r + a)}{P_1(r)} \\ &= \frac{9}{64} \cdot \frac{G_{11}^2}{\hbar^2} \cdot \frac{I}{\rho v^3} \cdot \frac{1}{\varepsilon\sigma} \quad \left(\text{pour } \theta = \frac{\pi}{4} \right). \quad (11) \end{aligned}$$

Pour notre échantillon de type II (raies fines) $\varepsilon \sim \pi \times 10^7$ et $\sigma \sim 8\pi \times 10^7$ rad/s, ces rapports sont égaux à l'unité pour respectivement $H_1 \sim 3$ gauss et $I \sim 100$ mW/cm².

Ces chiffres montrent que pour pouvoir observer une transition à double quanta les champs d'irradiation doivent être intenses et qu'il n'est pas possible

de négliger la saturation. Nous discuterons cette question dans le paragraphe suivant.

Nous allons voir maintenant que le second signal négatif (celui qui est situé vers 1 000 oersteds) peut lui aussi être le résultat d'une transition à double quanta. Il suffit pour cela de considérer que le niveau central (d'énergie E_{20}^i) appartient à l'état $|-1\rangle$ et que soit le niveau 1 soit le niveau 3 appartiennent à l'état $|0\rangle$. Pour nos échantillons à raie large, cette hypothèse est très plausible. La puissance absorbée s'écrit encore selon la formule (9) mais où $Q(E_{10}^i)$ et $Q(E_{20}^i)$ ont des largeurs $2\hbar\sigma$ et sont centrées sur $-E_0$ et E_0 , et $Q(E_{30}^i)$ a une largeur $2\hbar\delta$ et est centrée sur l'origine. Le calcul est le même que ci-dessus et les puissances absorbées (pour $\omega + \omega' \sim 4e_0$) deviennent :

$$\frac{P}{\hbar\omega} = \frac{P'}{\hbar\omega'} = (N_1 - N_3) \cdot \frac{2\pi}{\hbar^4} \cdot |A_{32} A_{21}|^2 \cdot \frac{\delta}{\varepsilon\pi\sigma(9e_0^2 + \delta^2)}$$

qui, pour $e_0 \sim 2\delta$ (nous avons observé des raies dont la demi-largeur excédait 1 000 gauss), donne un résultat 40 fois plus petit que celui obtenu pour la raie à double quanta normale. De plus, cette raie a une largeur deux fois plus grande que pour la raie normale.

4.2.2. *Influence de la saturation.* — Pour étudier le second processus conduisant à un signal négatif (voir § 4.2), il faut examiner en détail la saturation.

Considérons à nouveau un spin dont les trois niveaux 1, 2, 3 ($E_3 > E_2 \gg E_1$) sont tels que :

$$E_3 - E_2 = \hbar\omega_p \quad \text{et} \quad E_2 - E_1 = \hbar\omega_0$$

(ω_p et ω_0 sont les pulsations du champ acoustique et du champ radiofréquence). Supposons tout d'abord que le champ radiofréquence a une faible valeur. Les équations d'évolution des populations sont (dans le cas où $\omega_0 \sim \omega_p$) :

$$\begin{aligned} \dot{n}_3 &= n_1 W_2 - n_3 W_2 e^{2x} + n_2 W_1 - n_3 W_1 e^x - W(n_3 - n_2) \\ \dot{n}_2 &= n_1 W_1 - n_2 W_1 e^x - n_2 W_1 + n_3 W_1 e^x + W(n_3 - n_2) \\ \dot{n}_1 &= -n_1 W_1 + n_2 W_1 e^x - n_1 W_2 + n_3 W_2 e^x \end{aligned}$$

où W est la probabilité transition induite par les ultrasons.

W_1 et W_2 sont les probabilités de transition $\Delta M = 1$ et $\Delta M = 2$ dues aux phonons thermiques (relaxation) et :

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \cdot (\omega \sim \omega_0 \sim \omega_p).$$

Lewis et Stoneham ont mesuré les temps de relaxation du système Fe^{2+} dans MgO et leurs résultats expérimentaux permettent d'évaluer le rapport W_2/W_1 . Pour $H_0 // 100$, ce rapport vaut 3,4; pour $H_0 // 111$, il vaut 5,3.

Ces valeurs nous permettent de déterminer les populations en régime stationnaire sous l'action de la saturation par les ultrasons. Dès que W est assez grand ($W/W_1 \lesssim 3$), le régime d'équilibre est peu sensible (5 % pour les valeurs extrêmes citées ci-dessus) au rapport W_2/W_1 et conduit à une *augmentation*

de 30 % environ de la différence de population entre les niveaux non saturés 1 et 2. Donc le signal « négatif » devrait avoir une amplitude trois fois plus faible que le signal normal.

Ce résultat est valable si le champ radiofréquence a lui-même une amplitude suffisamment faible pour ne pas perturber les populations. Si, au contraire, il est intense, les populations seront toutes égales et le signal négatif disparaîtra. La connaissance des temps de relaxation permet d'évaluer la valeur de la puissance radiofréquence pour laquelle $W \sim W_1$. Pour une cavité de surtension propre de 3 000, on trouve environ 1 mW. Il est possible aussi d'évaluer la puissance acoustique nécessaire pour que $W \sim W_1$. On trouve environ 3×10^{-3} mW/cm². Nous voyons donc que les puissances acoustiques utilisées (de 1 à 10 mW/cm²) sont très largement suffisantes pour saturer.

Bien que nous ayons supposé que $\omega_0 \sim \omega_p$, le calcul fait ci-dessus n'est valable que si $\omega_0 \neq \omega_p$. Plus précisément, il est valable tant que la saturation par les hypersons de la transition $2 \rightarrow 3$ n'affecte pas la transition $1 \rightarrow 2$, donc tant que $|\omega_0 - \omega_p| \gg \varepsilon$, ε étant la largeur dipolaire. Il est clair, en particulier, que si $\omega_0 = \omega_p$, toutes les populations seront égalisées et que le signal « négatif » sera annulé.

Examinons maintenant l'influence de la saturation sur l'intensité des transitions à double quanta. Pour cela, nous nous contenterons de considérations qualitatives. Les formules (11) montrent que lorsque H_1 (ou I) augmentent, les rapports augmentent puisque l'effet de la saturation sur les populations est le même pour les deux termes du rapport (du moins tant que la probabilité de la transition à double quanta n'est pas trop grande). Cette remarque, jointe au résultat de la section précédente, montre que le signal négatif vers 1 000 gauss ne peut pas être attribué à une transition à double quanta : en effet, ce signal disparaît lorsque H_1 et I augmentent. Par contre, le signal négatif situé au centre de la raie $\Delta M = 1$ subsiste même pour H_1 et I très grands. Il est donc dû, pour une part au moins, à une transition à double quanta faisant absorber par le système de spin un photon et un phonon. Nous avons voulu confirmer ce fait en observant cette transition sur le spectre acoustique. La figure 9 a montre le spectre acoustique normal avec une forte puissance acoustique : la transition à double quanta (deux phonons) est très visible. La figure 9 b montre le même spectre mais avec en plus un champ radiofréquence très intense et un écart $\frac{(\omega_0 - \omega_p)}{2\pi}$

de 300 MHz. À côté de la raie à double quanta normale, la raie à un phonon + un photon est très nettement visible. Cette seconde raie pourrait cependant aussi s'interpréter comme nous avons interprété le signal négatif : le champ radiofréquence, en saturant une transition, augmente la différence de population entre les deux autres niveaux. Mais cette hypothèse est facilement rejetée dans ce cas par deux arguments.

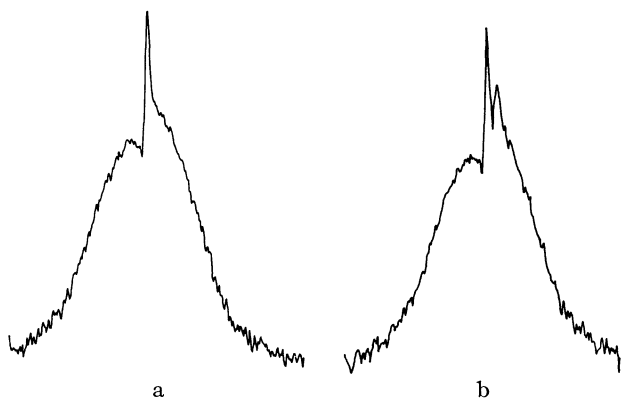


FIG. 9. — Spectre de résonance acoustique :

- a) Sans radiofréquence.
b) Avec radiofréquence.

Le premier réside sur le fait que, la puissance acoustique étant très grande, les populations des niveaux entre lesquels on observe la transition $\Delta M = 1$ sont presque égales et le champ radiofréquence ne peut que modifier faiblement la différence entre ces populations. Le second argument est basé sur la constatation expérimentale suivante : l'atténuation de la puissance acoustique modifie très peu l'intensité de la raie $\Delta M = 1$ (qui était fortement saturée) et modifie énormément et sensiblement de la même manière les deux raies à double quanta.

En conclusion de cette étude sur les signaux négatifs, nous pouvons dire que nos résultats expérimentaux sont bien expliqués. Le signal situé au centre de la raie $\Delta M = 1$ est, pour des champs radiofréquence faibles, constitué à la fois par une transition à double quanta et par une augmentation de puissance absorbée due à la saturation par les hyperons de l'autre transition. Pour des champs radiofréquence intenses, il est dû principalement à la transition à double quanta. Par contre, le signal situé au pied de la raie $\Delta M = 2$ ne peut pas être attribué à une transition à double quanta, l'intensité de celle-ci étant trop faible.

Nous pouvons également expliquer pourquoi la raie $\Delta M = 2$ se déforme lorsque la puissance acoustique change (fig. 3). En effet, le signal parasite situé au pied de la raie $\Delta M = 2$ a une forme analogue à cette raie, plus précisément sa forme est celle de la raie acoustique $\Delta M = 2$, raie plus fine que la raie observée en radiofréquence. Ce signal vient donc se soustraire, pour des faibles valeurs de H_1 , à la raie normale, ce qui modifie sa forme. Si ces deux raies avaient absolument la même forme, nous n'aurions observé ni le « trou » ni la déformation, mais plutôt une modification de l'amplitude.

4.3. VARIATION DU SIGNAL AVEC L'ÉCART $\omega_0 - \omega_p$.

— La variation du signal obtenu par notre technique expérimentale en fonction de l'écart entre la fréquence des hyperons et la fréquence de résonance représente

en fait le « trou » creusé dans la raie. La transposition des idées de Portis [23] à notre problème conduit à prévoir un élargissement de ce trou lorsque la puissance de saturation augmente, ce qui est en contradiction avec nos résultats (voir fig. 6). D'autre part, la théorie de Provotorov [24], qui décrit bien la saturation d'une raie homogène, n'a encore pas été généralisée théoriquement au cas d'un élargissement inhomogène.

Nous allons choisir un modèle de raie inhomogène pour lequel la théorie de Provotorov sera applicable et étudier la saturation. Nous discuterons ensuite les différences entre le modèle choisi et le problème réel.

Nous prenons pour échantillon un ensemble de petits cristaux contenant des impuretés paramagnétiques de spin $I/2$ et nous imposons les conditions suivantes :

— La fréquence de résonance des centres est la même pour chaque cristal mais varie d'un cristal à l'autre. La loi de distribution des cristaux selon leur fréquence de résonance ω_i est $h(\omega_i - \omega^*)$ où ω^* est la pulsation centrale de la distribution.

— Tous les cristaux contiennent le même nombre de centres qui est suffisamment grand pour créer une largeur homogène. La forme de raie pour un cristal, observée en radiofréquence à la pulsation ω_0 , est notée $g_0(\omega_0 - \omega_i)$; elle est la même pour tous les cristaux.

— Les interactions dipolaires inter-cristaux sont nulles.

Si la largeur de la raie $g_0(\omega)$ est petite devant la distribution $h(\omega)$, une expérience de résonance ordinaire conduira à une raie de la forme $h(\omega)$.

L'influence de la saturation à une pulsation ω_p est caractérisée par la probabilité de transition :

$$W = W_p \cdot g_p(\omega_p - \omega_i)$$

où $g_p(\omega)$ peut être différente de $g_0(\omega)$ comme c'est le cas dans nos expériences puisque la saturation est faite par des hyperons. Notre signal, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2, est proportionnel à la différence entre les puissances radiofréquence absorbées à la pulsation ω_0 en présence et en l'absence de saturation. Il est alors facile, en transposant les calculs de Provotorov [24], [25] et de Khutsishvili [26] à notre cas, de montrer que le signal dû au cristal i est [13] :

$$S_i \sim g_0(\omega_0 - \omega_i) \frac{WT_1 + WA' T'_1(\omega_p - \omega_i)(\omega_i - \omega_0)}{1 + WT_1 + WA' T'_1(\omega_p - \omega_i)^2}$$

où T_1 et T'_1 sont les temps de relaxation des réservoirs Zeeman et dipolaire de chaque cristal. Le signal total vaut :

$$S = \int S_i h(\omega^* - \omega_i) d\omega_i \sim h(\omega_0 - \omega^*) \cdot \int S_i d\omega_i. \quad (12)$$

L'intégrale (12) peut être calculée si l'on prend pour $g_0(\omega)$ et $g_p(\omega)$ des formes de Lorentz, de demi-

largeur ε_0 et ε_p . L'expression obtenue est un peu compliquée [13], mais son analyse montre que :

— Le signal a une forme et une largeur indépendantes de la puissance de saturation dès que celle-ci est assez grande.

— La largeur du trou est de l'ordre de grandeur (mais pas égale) des largeurs de $g_0(\omega)$ et $g_p(\omega)$.

Ces résultats sont obtenus en prenant $T_1' \sim \frac{T_1}{2}$ car,

dans notre cas, aucun mécanisme efficace ne peut relaxer le dipolaire seul. En prenant $T_1' = 0$, nous retrouvons le modèle simplifié de Portis pour lequel la largeur du trou augmente avec la saturation. Ainsi, ce modèle permet d'expliquer qualitativement nos résultats expérimentaux.

Nous allons discuter maintenant les différences entre le modèle et le problème réel du Fe^{2+} dans MgO :

1. Le spin est 1 au lieu de 1/2. Cette différence n'entraîne pas, formellement, de difficultés sinon une complication des équations par la nécessité de sélectionner (par des opérateurs projection par exemple) les transitions.

2. L'inhomogénéité est provoquée par un hamiltonien quadratique en spin. Si l'hypothèse d'indépendance entre les petits cristaux subsistait, cette différence ne limiterait pas non plus l'extension des résultats précédents, mais compliquerait les calculs. Cependant, si l'hypothèse d'indépendance est supprimée, une complication plus essentielle va apparaître (voir plus bas).

3. Existe-t-il dans nos échantillons des zones (équivalentes aux petits cristaux) où la déformation est presque uniforme ? Les expériences de Shiren [7] sur la variation de vitesse de signal des ondes acoustiques ont montré que les inhomogénéités étaient à grande échelle : c'est donc qu'il existe des zones contenant un assez grand nombre d'ions Fe^{2+} et soumises approximativement à une déformation uniforme. Il est à noter que ce résultat n'est pas en contradiction avec l'idée que les déformations sont provoquées par des dislocations. En effet, pour une densité de dislocations de $2 \times 10^6/\text{cm}^2$, la séparation moyenne entre deux lignes est de 70 000 Å. Pour des ions pas trop près d'une ligne de dislocation, donc pour des ions dont la pulsation de résonance est voisine de la pulsation centrale ω^* , la pulsation de résonance varie peu sur une distance λ (longueur d'onde des hypersons).

4. Les interactions dipolaires entre deux zones spatialement voisines ne sont pas négligeables et c'est

évidemment le point le plus délicat. Les flip-flop entre spins situés dans de telles zones ne sont pas interdits puisque la faible balance d'énergie peut être fournie (ou absorbée) par les réservoirs de chaque zone. Ces flip-flop rendent très difficile la définition des véritables réservoirs du problème. Faut-il en particulier envisager un seul réservoir dipolaire pour tout l'échantillon ? Du fait de la remarque 2, la partie séculaire des interactions dipolaires risque alors d'être réduite à une très faible valeur.

Le seul élément positif dont nous disposons pour débrouiller ce problème est que, dans les expériences de mesure du temps de relaxation T_1 , aucune diffusion n'a été détectée [11]. Cela prouve qu'elle est assez lente et qu'il existe des ions assez couplés entre eux mais relativement découplés d'ions ayant pourtant des fréquences de résonance voisines; cela prouve aussi que des zones analogues à celles envisagées dans le modèle existent, bien que leur définition exacte soit délicate.

L'accord qualitatif entre les conclusions déduites du modèle et les résultats expérimentaux montre qu'une étude plus approfondie sera très intéressante. Notons enfin que, pour éviter les difficultés signalées par la remarque 2, il serait intéressant de traiter aussi le problème d'une raie élargie par l'inhomogénéité du champ magnétique.

5. Conclusion. — La technique expérimentale utilisée, qui examine la saturation par les hypersons, nous a permis d'étudier expérimentalement les formes de raies très larges créées par des déformations cristallines. Les propriétés les plus spectaculaires des raies obtenues (telles que la dissymétrie de la raie $\Delta M = 1$ du Fe^{2+}) ont été expliquées par un calcul complet sur un modèle. Ce calcul montre aussi que le Fe^{2+} ne peut être utilisé pour la comparaison entre les formes théoriques et les formes expérimentales des raies. L'étude des transitions à double quanta et des effets de la saturation a permis d'expliquer la présence des signaux « négatifs » dans les spectres. Les résultats obtenus quant à la variation du signal avec l'écart entre la fréquence de résonance et la fréquence des hypersons sont comparés aux prévisions déduites d'un modèle. L'accord qualitatif est très intéressant et conduit à envisager une étude plus approfondie.

Nous remercions les professeurs P. L. Donoho, J. Jeener, MM. M. Goldman et M. Minier pour d'intéressantes et utiles discussions et M. M. Merlin pour son aide dans le travail expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LOW (W.) *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1827.
- [2] ORTON (J. W.), AUZINS (P.) et WERTZ (J. E.), *Phys. Rev. Lett.*, 1960, **4**, 128.
- [3] SHIREN (N. S.), *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1962, **7**, 29.
- [4] WATKINS (G. D.) et FEHER (E.), *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1962, **7**, 29.
- [5] FEHER (E. R.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, A 145.
- [6] MCMAHON (D. H.), *Phys. Rev.*, 1964, **134**, A 128.

- [7] SHIREN (N. S.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 2103.
 - [8] GUERMEUR (R.), JOFFRIN (J.), LEVELUT (A.) et PENNE (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **260**, 108.
 - [9] SHIREN (N. S.), *Phys. Rev. Lett.*, 1963, **11**, 3.
 - [10] LEWIS (M. F.), *Phys. Lett.*, 1965, **17**, 183.
 - [11] LEWIS (M. F.) et STONEHAM (A. M.), *Phys. Rev.*, 1967, **164**, 271.
 - [12] BUISSON (R.), 14^e Colloque Ampère, Ljubijana, Yougoslavie, 1966, p. 209.
 - [13] BUISSON (R.), Thèse d'État, Grenoble, 1968.
 - [14] STONEHAM (A. M.), *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **89**, 909.
 - [15] GRIFFITH (J. S.), *The theory of transition metal ions*, Cambridge U.P., 1961.
 - [16] STONEHAM (A. M.), 14^e Colloque Ampère, Ljubijana, Yougoslavie, 1966, p. 853.
 - [17] AYANT (Y.) et BELORIZKY (E.), *J. Physique*, 1966, **27**, 24.
 - [18] JOFFRIN (J.), Thèse d'État, Paris, 1965.
 - [19] GUERMEUR (R.), JOFFRIN (J.), LEVELUT (A.) et PENNE (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **261**, 4705, et LOUDON (R.), *Phys. Rev.*, 1960, **119**, 919.
 - [20] MESSIAH (A.), *Mécanique quantique*.
 - [21] SCHIFF (L. I.), *Quantum mechanics*, Mac Graw-Hill, 1955.
 - [22] AYANT (Y.), *J. Physique*, 1963, **24**, 225.
 - [23] PORTIS (A. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
 - [24] PROVOTOROV (B. N.), *JETP*, 1962, **14**, 1126.
 - [25] PROVOTOROV (B. N.), *Soviet Physics Solid State*, 1963, **4**, 2155.
 - [26] KHUTSISHVILI (G. R.), *JETP*, 1966, **23**, 1092.
-