Classification
 Physics Abstracts
 5.235 — 5.250 — 8.842

EFFET ZEEMAN HYPERFIN DU SECOND ORDRE DANS UN SYSTÈME A TROIS NIVEAUX DE $\text{Pr}^{3+} : \text{LaCl}_3$

N. PELLETIER-ALLARD, R. PELLETIER et Ch. DELSART

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât. 505, 91405 Orsay, France

(Reçu le 3 décembre 1976, révisé le 11 janvier 1977, accepté le 19 janvier 1977)

Résumé. — L'objet de cette lettre est de décrire le résultat d'expériences d'affinement, par excitation laser, de la raie 8 062 Å du praséodyme IV dans une matrice de chlorure de lanthane. Les mesures correspondantes ont permis de déduire la valeur du paramètre d'interaction Zeeman hyperfine du niveau $^3\text{H}_6 \text{A}_2$. Cette valeur est en excellent accord avec la valeur calculée.

Abstract. — Results of induced narrowing experiments by laser excitation of the 8 062 Å fluorescence line of praseodymium IV in a lanthanum chloride host are described in this letter. The value of the Zeeman hyperfine interaction parameter of the $^3\text{H}_6 \text{A}_2$ level has been measured and found to be in good agreement with the calculated value.

Dans un présent article [1] nous avons décrit les résultats obtenus par des expériences d'affinement de raies de fluorescence, excitée au moyen d'une radiation monochromatique, sur l'ion Pr^{3+} dans une matrice de LaCl_3 . L'étude concernait les 3 niveaux Stark de plus basse énergie des multiplets $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6$ et $^1\text{D}_2$: après excitation au moyen d'un laser monomode du niveau fluorescent $^1\text{D}_2 \text{A}_1$ ($16\,630 \text{ cm}^{-1}$), les spectres observés étaient ceux des raies

$$6\,011 \text{ Å } (^1\text{D}_2 \text{A}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4 \text{E}_2 (0 \text{ cm}^{-1}))$$

et

$$8\,062 \text{ Å } (^1\text{D}_2 \text{A}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6 \text{A}_2 (4\,230 \text{ cm}^{-1})).$$

Ces spectres à haute résolution avaient permis la détermination de la constante de structure hyperfine et du facteur de séparation spectroscopique du niveau de base. Ils avaient mis en évidence d'une part une symétrie locale au site des ions Pr^{3+} inférieure à C_{3h} ainsi que l'existence de distorsions locales aléatoires, d'autre part l'indépendance, relativement aux sites cristallins, de la structure des niveaux. Ils avaient montré en outre la possibilité d'étendre les études de structure hyperfine aux niveaux excités. Cependant, la complexité des spectres obtenus dans le cas d'un système à 3 niveaux pouvait apparaître comme une limitation de la méthode.

L'interprétation des spectres expérimentaux réalisés à la température de l'hélium liquide, avait montré que le transfert entre les états de spin nucléaire différents de $^1\text{D}_2 \text{A}_1$ est négligeable à cette température. Récemment, des études d'effet Zeeman ont mis en évidence l'existence entre ces états d'une

relaxation qui croît rapidement avec la température [2]. Ces études de relaxation ont permis de voir que les écarts hyperfins sont différents selon le sous-multiplet Zeeman considéré, la différence des écarts étant proportionnelle au champ magnétique appliqué à l'échantillon. Les effets de l'interaction Zeeman hyperfine au second ordre sur le niveau de base ont ainsi pu être mesurés.

Ces résultats ont montré la nécessité, pour une interprétation rigoureuse de spectres à très haute résolution, de tenir compte d'effets plus fins — d'un ordre de grandeur environ — que la structure hyperfine nucléaire. Pour cette raison nous avons reconsidéré le problème de la structure des diverses transitions apparaissant dans le système à 3 niveaux

$$^3\text{H}_4 \text{E}_2 \rightarrow ^1\text{D}_2 \text{A}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6 \text{A}_2.$$

Pour chacun de ces niveaux, nous avons pris en compte, outre l'interaction dipolaire magnétique (nulle pour $^1\text{D}_2 \text{A}_1$ et $^3\text{H}_6 \text{A}_2$), l'effet Zeeman nucléaire et l'interaction Zeeman hyperfine du second ordre (connue par ailleurs comme *effet Zeeman pseudo-nucléaire* ou encore comme *correction de blindage paramagnétique* [3]). L'interaction quadrupolaire électrique, dont l'effet est encore d'un ordre de grandeur inférieur, a été négligée. Sur le schéma de niveaux (Fig. 1) nous n'avons pas porté les composantes du niveau de base. De plus, seuls les six états $^1\text{D}_2 \text{A}_1$ excités par la même radiation laser ont été représentés. Chacun d'entre eux appartient à des ions placés dans des sites cristallins différents, et leurs différentes énergies reproduisent la structure hyper-

FIG. 1. — Diagramme des transitions permises entre les niveaux hyperfins du système

$^3H_4 E_2 (0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^1D_2 A_1 (16\,630 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^3H_6 A_2 (4\,230 \text{ cm}^{-1})$.

Schéma des spectres attendus.

[Allowed transitions between the hyperfine levels of the system

$^3H_4 E_2 (0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^1D_2 A_1 (16\,630 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^3H_6 A_2 (4\,230 \text{ cm}^{-1})$.

Schema of the expected spectra.]

fine du niveau $^3H_4 E_2$, si pour tous les sites on prend comme référence l'énergie du niveau fondamental.

Selon que la transition d'excitation part soit du multiplet Zeeman de plus basse énergie $^3H_4 E_2^-$ (Fig. 1a), soit du sous-multiplet Zeeman de plus haute énergie $^3H_4 E_2^+$ (Fig. 1b), les écarts énergétiques entre les états $^1D_2 A_1$ excités par la même radiation laser sont égaux à $\Delta + \delta + d$ ou à $\Delta - \delta - d$, quantités dans lesquelles interviennent :

- l'effet de l'interaction dipolaire magnétique sur $^3H_4 E_2 (0 \text{ cm}^{-1})$, $\Delta = 25,0 \text{ mK}$ ($25,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$),
- l'effet Zeeman nucléaire

$$\delta = -\frac{\mu_{IH}}{I},$$

identique pour tous les niveaux,

- l'interaction Zeeman hyperfine au second ordre.
- Pour un niveau W_1 , elle est donnée par :

$$d = \frac{1}{M_1} \times \frac{\langle W_1 M_1 | \mathcal{H}_Z | W_2 M_1 \rangle \langle W_2 M_1 | \mathcal{H}_{hf} | W_1 M_1 \rangle}{W_1 - W_2} + \text{c.c.}$$

expression dans laquelle W_2 est un niveau perturbateur, $\mathcal{H}_Z$ et $\mathcal{H}_{hf}$ sont respectivement l'opérateur Zeeman électronique et l'opérateur d'interaction dipolaire magnétique. Ces quantités δ et d sont proportionnelles au champ magnétique extérieur. Le calcul de d pour l'état fondamental perturbé par le niveau $^3H_4 E_2 (96 \text{ cm}^{-1})$, donne $d = -4,0 \beta H \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale [2]. Notons que ce calcul a été fait en utilisant, pour décrire le niveau fondamental, la fonction d'onde qui donne la valeur expérimentale de $g_{||}(1,035 [4, 5])$. La constante de structure hyperfine $A_{^3H_4} = 38,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ obtenue dans ces conditions, ainsi que la constante monoélectronique

$$a_{4f} = (2 \beta \beta_N \mu_N | I) \langle r^{-3} \rangle = 29,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

que l'on en déduit, sont alors légèrement différentes de celles indiquées dans la référence [1].

L'effet Zeeman nucléaire et l'interaction Zeeman hyperfine sont seuls responsables de la levée de dégénérescence des singulets orbitaux $^1D_2 A_1$ et $^3H_6 A_2$. L'effet Zeeman hyperfine est nul sur $^1D_2 A_1$. En ce qui concerne $^3H_6 A_2$, le seul niveau qui le perturbe de façon significative est le second niveau $^3H_6 A_2$ dont l'écart énergétique calculé est 144 cm^{-1} [6]. La connaissance de la partie radiale (a_{4f}) et le calcul de la partie angulaire (7/9) de la constante de structure hyperfine de 3H_6 , permettent de déterminer la valeur de l'interaction Zeeman hyperfine pour le niveau $^3H_6 A_2 (4\,230 \text{ cm}^{-1})$: $D = -3,3 \beta H \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Dans ces conditions, et en l'absence de relaxation entre les états hyperfins de $^1D_2 A_1$, le diagramme des transitions permises portées sur la figure 1 permet de déduire *a priori* la structure des différentes raies de fluorescence : dans tous les cas d'excitation, on obtient 6 raies équidistantes dont les écarts sont respectivement $(\Delta + d - D)$ (Fig. 1a) ou $(\Delta - d + D)$ (Fig. 1b), soit $(25 - 0,7 \beta H) \text{ mK}$ ou $(25 + 0,7 \beta H) \text{ mK}$. On admet dans ce raisonnement que les énergies des états $^3H_6 A_2$ sont indépendantes des sites. Cette hypothèse est en contradiction avec l'une des conclusions de la référence [1], mais on verra par la suite que des mesures plus précises ont imposé cette rectification.

Les valeurs calculées des écarts attendus sont donc peu différentes pour les champs magnétiques que notre dispositif permet d'atteindre ($H < 18 \text{ kG}$). Pour mettre en évidence une différence aussi petite entre les écarts hyperfins, relatifs aux 2 excitations, de la raie $8\,062 \text{ Å}$, les conditions expérimentales antérieures n'étaient pas suffisantes. Nous les avons donc améliorées.

Dans ce but, nous avons utilisé un échantillon (réalisé par le Laboratoire de Physique Cristalline d'Orsay) plus faiblement dopé en ions Pr^{3+} et de meilleure qualité optique quant au poli des faces et aux défauts cristallins. La largeur inhomogène du niveau excité $^1D_2 A_1$ (estimée d'après la proportion de sites excités par une radiation laser pour chacune des 6 classes de sites cristallins) est ainsi réduite

d'environ 25 %. Par ailleurs le pouvoir de résolution de l'interféromètre Fabry-Pérot a été augmenté. Enfin, le cristal a été maintenu à 4,2 K pour éviter toute relaxation entre les états hyperfins du niveau excité.

FIG. 2. — Spectres expérimentaux de la raie 8 062 Å. a) Excitation à partir de $^3\text{H}_4 \text{E}_2^-$. b) Excitation à partir de $^3\text{H}_4 \text{E}_2^+$. Les traits verticaux indiquent grossièrement les axes des raies

[Experimental spectra of the 8 062 Å line. a) Excitation from $^3\text{H}_4 \text{E}_2^-$. b) Excitation from $^3\text{H}_4 \text{E}_2^+$. The vertical lines indicate the approximate positions of the line axes.]

Dans ces conditions l'interaction Zeeman hyperfine du niveau $^3\text{H}_6 \text{A}_2$ a pu être mise en évidence. Sur la figure 2 sont reproduits les enregistrements réalisés avec un champ magnétique externe de 17,25 kG, lorsque la transition excitatrice part soit du sous-multiplet Zeeman $^3\text{H}_4 \text{E}_2^-$ (spectre a), soit du sous-multiplet Zeeman $^3\text{H}_4 \text{E}_2^+$ (spectre b).

La résolution des spectres obtenus précédemment avait été juste suffisante pour évaluer grossièrement les écarts entre raies : la distance entre les pointés de 2 maxima (méthode tendant à sous-estimer les valeurs) conduisait à un écart de l'ordre de 21 mK. Le gain en résolution et le bon rapport signal sur bruit dus aux améliorations expérimentales ont permis de faire une reconstitution des derniers enregistrements. Le spectre a été construit à partir de 6 raies gaussiennes équidistantes dont l'écart, la largeur et l'intensité sont traités comme des paramètres ajustables. Ces reconstitutions ont été réalisées à l'aide d'une méthode de simplex non linéaire sur l'Uni-

vac 1110 d'Orsay. Les erreurs sur les résultats obtenus sont de deux espèces :

- a) une erreur relative est due à l'incertitude sur l'échelle des fréquences ; on peut l'estimer à 1 % ;
- b) une erreur absolue sur les écarts de fréquence provient de la reconstitution elle-même ; on peut l'estimer à 0,05 mK.

Dans ces conditions les écarts réels évalués sont respectivement $(25,0 \pm 0,3)$ mK pour le spectre (a) et $(26,1 \pm 0,3)$ mK pour le spectre (b). Quant à la différence entre les écarts, elle est évaluée avec une incertitude plus faible à $(1,1 \pm 0,1)$ mK, le 1^{er} type d'erreur étant négligeable dans ce cas.

Les valeurs calculées pour la même valeur du champ magnétique sont 24,45 mK et 25,55 mK. Deux aspects sont à considérer dans la comparaison :

- la différence entre les écarts, $2|d - D|$, est égale dans les 2 cas à 1,1 mK. L'accord est donc excellent en ce qui concerne l'effet dû à l'interaction Zeeman hyperfine des niveaux $^3\text{H}_4 \text{E}_2$ et $^3\text{H}_6 \text{A}_2$;
- la demi-somme des écarts est théoriquement égale à l'effet de l'interaction dipolaire magnétique $\Delta = 25,0$ mK sur le niveau de base. Expérimentalement, cette demi-somme est égale à $(25,55 \pm 0,3)$ mK. Ce désaccord peut être dû aux incertitudes. Il peut être également attribué à une variation des énergies $^3\text{H}_6 \text{A}_2$ — ramenées à celles du fondamental — suivant les différentes classes de sites. En tout état de cause cette variation est faible (de l'ordre de -2%) relativement à celle des énergies $^1\text{D}_2 \text{A}_1$. En d'autres termes, on peut dire que la largeur inhomogène d'une transition entre niveaux hyperfins de $^3\text{H}_4 \text{E}_2$ et de $^3\text{H}_6 \text{A}_2$ serait très inférieure à la largeur inhomogène de la transition correspondante

En conclusion, les effets de structure hyperfine du second ordre sur $^3\text{H}_6 \text{A}_2$ ont été mesurés et calculés. Ces études ont pu être réalisées à la suite d'une série d'expériences extrêmement précises et rigoureusement interprétées sur les niveaux $^3\text{H}_4 \text{E}_2$ et $^1\text{D}_2 \text{A}_1$ entre lesquels se fait la transition d'excitation. Les résultats obtenus sur le 3^e niveau du système étudié, parfaitement cohérents avec ceux obtenus sur les deux premiers niveaux, vérifient donc les travaux précédents. Ils montrent la possibilité de s'affranchir de la complexité du problème et d'étendre ainsi les études de structure hyperfine dans les cristaux aux niveaux excités.

Bibliographie

- [1] DELSART, Ch., PELLETIER-ALLARD, N., PELLETIER, R., *J. Physique* **37** (1976) 683.
- [2] PELLETIER-ALLARD, N., PELLETIER, R., DELSART, Ch., proposé à *J. Phys. B*.
- [3] ABRAGAM, A., BLEANEY, B., *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition* (1971), publié par l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires.
- [4] HUTCHISON, C. A., Jr., WONG, E., *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 754.
- [5] DELSART, C., PELLETIER-ALLARD, N., PELLETIER, R., *Opt. Commun.* **16** (1976) 114.
- [6] SARUP, R., CROIZIER, M.-H., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 371.