Étude théorique des spectres optiques des ions Pr^{3+} dans AlLaO_3

N. Pelletier-Allard, F. Martin-Brunetière

► To cite this version:

N. Pelletier-Allard, F. Martin-Brunetière. Étude théorique des spectres optiques des ions Pr^{3+} dans AlLaO_3 . Journal de Physique, 1969, 30 (10), pp.849-855. 10.1051/jphys:019690030010084900 . jpa-00206851

HAL Id: jpa-00206851

<https://hal.science/jpa-00206851>

Submitted on 1 Jan 1969

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 THÉORIQUE DES SPECTRES OPTIQUES DES IONS Pr^{3+} DANS AlLaO_3 Par N. PELLETIER-ALLARD et F. MARTIN-BRUNETIÈRE ⁽¹⁾,

Laboratoire Aimé-Cotton, C.N.R.S. II, Faculté des Sciences, 91-Orsay.

(Reçu le 27 mars 1969.)

Résumé. — Les spectres d'absorption et de fluorescence de l'ion praséodyme dans l'aluminate de lanthane ont été interprétés dans l'approximation du champ cristallin, en considérant un ion de configuration fondamentale $4f^3$ placé dans un site de symétrie C_{3v} . La méthode paramétrique a été utilisée avec traitement complet de l'hamiltonien du système. La complexité des spectres expérimentaux et le petit nombre de raies attribuées *a priori* avec certitude ont imposé la nécessité d'une étude très progressive qui a permis le calcul précis des niveaux de l'ion en fonction de 13 paramètres et l'attribution de l'ensemble des raies électroniques du spectre. L'écart quadratique moyen obtenu sur 42 niveaux expérimentaux est de $\pm 23 \text{ cm}^{-1}$, ce qui signifie que la précision théorique sur l'ensemble de la configuration est 1 ‰.

Abstract. — The absorption and fluorescence spectra of praseodymium ion in AlLaO_3 have been interpreted by use of crystal field theory on the fundamental configuration $4f^3$ of an ion in a C_{3v} site symmetry. The parametric method has been used and the hamiltonian of the system has been completely treated. The complexity of the experimental spectra and the small number of lines which can be assigned *a priori* with certainty have made necessary a study by successive approximations, which allowed the precise calculation of the levels of the ion as a function of 13 parameters and the assignment of all electronic lines of the system. The means square error obtained on 42 experimental levels is $\pm 23 \text{ cm}^{-1}$, which indicates that the theoretical precision for the entire configuration is 1 ‰.

I. Introduction. — Les niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} dans une matrice d'aluminate de lanthane ont été obtenus par étude des spectres d'absorption et de fluorescence [1]. Les spectres de la plupart des sels de terres rares sont composés de groupes de raies correspondant aux niveaux de l'ion libre dont la dégénérescence est partiellement levée par l'action de l'entourage de l'ion. Cette action est relativement faible, les électrons $4f$ se trouvant protégés de l'influence extérieure par les couches externes complètes $5s^2$ et $5p^6$.

Les spectres des sels de praséodyme ont été étudiés dans de nombreuses matrices. Après les premières recherches d'interprétation de niveaux cristallins du Pr^{3+} par Hellwege et Hellwege [2, 3] dans $\text{Pr}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, l'introduction des opérateurs équivalents par Stevens [4] a permis une analyse théorique des éthylsulfates de terres rares par Elliot et Stevens [5] et des nitrates doubles par Judd [6]. Les niveaux de PrCl_3 identifiés par Dieke et Sarup [7] ont été interprétés théoriquement par Margolis [8] qui traite séparément, par une méthode de moindres carrés, les décompositions en multiplets et les décompositions dues au champ cristallin, et introduit, par un

calcul au premier ordre, les interactions magnétiques. C'est également par traitement séparé des intégrales de Slater et du couplage spin-orbite, puis des effets relatifs au champ cristallin, que Gruber [9] a étudié le praséodyme dans des matrices d'éthylsulfate.

Ces différentes études ont montré la nécessité, pour une analyse rigoureuse du spectre d'un ion placé dans une matrice cristalline, de considérer simultanément les effets relatifs à l'ion lui-même et à son entourage. C'est dans ce but que l'interprétation des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} dans l'aluminate de lanthane, que nous proposons ici, a été faite par traitement complet de l'hamiltonien du système. Cette étude a été menée dans le cadre de l'approximation du champ cristallin, mais en introduisant l'ensemble des termes agissant sur les énergies dans chacune des deux matrices relatives aux symétries possibles pour les niveaux dans la structure considérée.

AlLaO_3 a une structure rhomboédrique de type pérovskite déformé le long d'un axe ternaire du cube, et contenant deux fois la formule chimique par maille élémentaire. Le groupe spatial exact n'a pu être déterminé, et les dernières études cristallographiques donnent $R\bar{3}c$ et $R3c$ comme groupes possibles [10], l'indétermination provenant de l'incertitude des mesures. Dans la maille pérovskite idéale, l'ion terre rare

⁽¹⁾ Actuellement : Laboratoire de Spectroscopie Atomique, Faculté des Sciences, 14-Caen.

est entouré de 8 ions Al^{3+} aux sommets d'un cube et de 12 ions O^{2-} aux milieux des arêtes, répartis en trois plans successifs perpendiculaires à un axe ternaire A_3 . La déformation rhomboédrique se manifeste par une rotation de $+6^\circ$ et -6° des trois ions O^{2-} des plans extrêmes autour de A_3 , entraînant des déplacements des 6 ions O^{2-} du plan médian qui contient aussi l'ion La^{3+} .

Les résultats spectroscopiques ont montré que les ions Pr^{3+} se trouvent, en première approximation, dans des sites de symétrie ponctuelle D_3 correspondant au groupe spatial $R\bar{3}c$. Ils ont mis de plus en évidence l'existence d'un champ de symétrie inférieure à la symétrie ternaire, mais les dédoublements observés étant de l'ordre de grandeur de la précision des mesures, l'approximation du champ ternaire a paru suffisante. Les calculs ont donc été faits dans le cas d'une symétrie d'ordre 3 correspondant au groupe C_{3v} , isomorphe du groupe D_3 mais présentant l'avantage de ne pas introduire de nombre imaginaire.

II. Méthodes de calcul et paramètres employés. —

Dans l'approximation du champ cristallin, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système, en l'absence de champ magnétique externe, se met sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{4f^2} + \mathcal{H}_{\text{crist}}.$$

Dans cette expression, $\mathcal{H}_{4f^2}$ est l'hamiltonien de l'ion libre et comprend l'énergie de configuration, l'interaction coulombienne et le couplage spin-orbite, les intensités de ces différents termes étant légèrement modifiées par la présence de l'entourage de l'ion.

$\mathcal{H}_{\text{crist}}$ représente la composante statique du champ cristallin. La théorie du champ cristallin suppose que l'interaction des électrons avec le milieu environnant est d'origine électrostatique, et que le potentiel électrique produit par les atomes entourant l'ion central possède la symétrie de l'arrangement de ces atomes. On montre alors que l'hamiltonien représentant le potentiel cristallin peut être mis sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{crist}} = A_k^q \langle r^k \rangle U_q^{(k)}$$

les opérateurs $U_q^{(k)}$ définis par Racah sont proportionnels aux harmoniques sphériques Y_{kq} , solutions de l'équation de Laplace à laquelle obéit le potentiel; les coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ représentent l'intensité du potentiel cristallin, A_k^q dépendant uniquement de la structure du cristal et $\langle r^k \rangle$ étant la valeur moyenne de r^k pour les électrons $4f$.

La détermination des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ peut se faire soit paramétriquement, soit par calcul direct à partir des données structurales et des valeurs des fonctions radiales. Nous avons ici utilisé les deux méthodes et comparé les résultats obtenus. Dans la suite, nous noterons B_k^q le paramètre $A_k^q \langle r^k \rangle$.

Dans le cas d'un ion de configuration fondamentale $4f^2$ placé dans un site de symétrie C_{3v} , les conditions imposées aux valeurs de k et de q par la symétrie

ponctuelle du site des ions Pr^{3+} et les propriétés des opérateurs tensoriels limitent à six le nombre des coefficients entrant dans l'expression du potentiel, et l'hamiltonien cristallin s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{crist}} = & B_2^0 U_0^{(2)} + B_4^0 U_0^{(4)} + B_4^3 (U_{-3}^{(4)} - U_3^{(4)}) \\ & + B_6^0 U_0^{(6)} + B_6^3 (U_{-3}^{(6)} - U_3^{(6)}) + B_6^6 (U_{-6}^{(6)} + U_6^{(6)}). \end{aligned}$$

Les 6 paramètres ainsi introduits s'ajoutent aux 7 paramètres relatifs aux seuls électrons f et qui se trouvent dans l'expression due à Racah [11, 12] :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{4f^2} = & E_0 e_0 + E_1 e_1 + E_2 e_2 + E_3 e_3 \\ & + \alpha L(L+1) + 12\gamma G(G_2) - 42\zeta W^{(11)0}(f, f) \end{aligned}$$

(le terme $10\beta G(R_7)$ a été écarté de cet hamiltonien car il ne fournit aucune contribution aux niveaux observés, si ce n'est un déplacement général absorbé par E_0).

Les spectres obtenus expérimentalement comportant un grand nombre de raies de vibration et d'interaction, peu de raies correspondant à des transitions électroniques pures avaient pu être attribuées *a priori*.

L'étude a, par conséquent, été menée de façon progressive. Nous avons, dans un premier temps, traité de façon indépendante les termes relatifs à l'ion libre et ceux relatifs au champ cristallin, ce qui nous a donné des valeurs approximatives des paramètres. Ces valeurs ont ensuite été introduites dans le traitement total de l'hamiltonien avec des hypothèses variables quant aux niveaux pour lesquels l'attribution était douteuse. Par approximations successives, nous avons ainsi pu attribuer précisément l'ensemble des raies électroniques du spectre et déterminer les valeurs des 13 paramètres entrant en jeu de façon suffisamment exacte, pour rendre compte du spectre de manière satisfaisante.

L'étude a nécessité, après le calcul de tous les éléments de matrice, un grand nombre de diagonalisations, chacune d'elles suivie d'une série d'optimisations de paramètres par la méthode des moindres carrés. Tous ces calculs ont été effectués sur la calculatrice Univac 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay, à l'aide de programmes mis au point au Laboratoire Aimé-Cotton [13, 14, 15, 16].

III. Première détermination des paramètres. —

L'application de la théorie des groupes finis à un ion de configuration $4f^2$ placé dans un site de symétrie C_{3v} montre que les 91 sous-niveaux de la configuration se groupent en 30 niveaux de nombre quantique $M_J = \pm 1$ modulo 3 doublement dégénérés (niveaux E dans la notation de Placzek), et 31 niveaux de nombre quantique $M_J = 0$ modulo 3 non dégénérés (niveaux A). La symétrie à laquelle appartient chaque niveau est déterminée par la polarisation des raies et par leurs spectres Zeeman et Faraday [17].

L'étude expérimentale avait permis l'attribution sûre de 11 raies seulement, et le tableau I a donné les sous-niveaux correspondants, sur lesquels les calculs

ont été menés dès le début. Cependant, un certain nombre de sous-niveaux, dont la symétrie n'avait pas été trouvée expérimentalement, ont pu être attribués à des niveaux déterminés de l'ion libre (tableau I b) et, par conséquent, être utilisés dans l'étude en champ nul.

TABLEAU I

a		
	SOUS-NIVEAUX A	SOUS-NIVEAUX E
	(cm^{-1})	(cm^{-1})
	—	—
3H_4		$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 179 \\ 229 \end{array} \right.$
1D_2	16 832	$\left\{ \begin{array}{l} 16\,694 \\ 16\,792 \end{array} \right.$
3P_0	20 594	
3P_1	21 163	21 201
3P_2	22 490	$\left\{ \begin{array}{l} 22\,348 \\ 22\,461 \end{array} \right.$

b
CENTRES DE GRAVITÉ DES NIVEAUX (cm^{-1})

3H_4	180
3H_5	2 270
1G_4	10 070
1D_2	16 773
3P_0	20 594
1I_6	21 520
3P_1	21 182
3P_2	22 478

1. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES RELATIFS A L'ION.

— La connaissance de l'ensemble des sous-niveaux issus de 3P a permis la détermination de la constante ζ de couplage spin-orbite.

Le centre de gravité des niveaux en champ nul a été calculé d'après les données expérimentales alors connues pour les 5 termes 3H , 1G_4 , 1D_2 , 3P et 1I_6 . A partir des énergies de ces centres de gravité, nous avons tenté d'obtenir une valeur approximative des paramètres E_0 , E_1 , E_2 , E_3 par un calcul de moindres carrés. Le paramètre α relatif aux effets d'une théorie linéaire de l'interaction de configuration a également été introduit dans ce premier calcul, mais afin de conserver un nombre de paramètres variables inférieur au nombre des données expérimentales, nous avons fixé sa grandeur à celle trouvée par Sugar pour l'ion libre [18]. Le paramètre γ n'a été introduit que dans le traitement complet de l'hamiltonien. Ce travail ayant été commencé avant que ne soit publiée sa valeur

dans l'interprétation des niveaux du praséodyme [19], nous avons introduit dans nos calculs celle obtenue pour le cœur f^2 de la configuration $f^2(d+s)$ de Pr III [20].

L'ensemble des résultats obtenus a été porté dans le tableau II a, ainsi que l'écart quadratique moyen au sens de Racah $\overline{\Delta E}$.

TABLEAU II

a
VALEURS DES PARAMÈTRES RELATIFS A L'ION (en cm^{-1})

E_0	6 256	± 4
E_1	4 855	± 3
E_2	20,9	$\pm 0,1$
E_3	463	$\pm 0,2$
α	19	fixé
ζ	755	± 2
$\overline{\Delta E}$		± 26
γ	—	56

b

VALEURS DES PARAMÈTRES
RELATIFS AU CHAMP CRISTALLIN (en cm^{-1})

B_2^0	178
B_4^0	442
B_4^3	— 460
B_6^0	1 600
B_6^3	1 000
B_6^5	1 800

2. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES RELATIFS AU CHAMP CRISTALLIN. — Les éléments de matrice, diagonaux entre deux états $|\gamma SLJM_J\rangle$, des opérateurs $U_q^{(k)}$ étant nuls par définition pour des valeurs de k supérieures à $2L$, les niveaux 3P dépendent, au point de vue cristallin, du seul paramètre B_2^0 , et les niveaux 1D_2 ne dépendent que de B_2^0 , B_4^0 et B_4^3 . Il est alors facile, dans l'approximation du premier ordre, c'est-à-dire en considérant les termes comme indépendants, de tirer les valeurs de ces paramètres des séparations observées pour les sous-niveaux correspondants.

Nous avons choisi de calculer B_2^0 à partir de 3P_1 , seul niveau de la configuration dont le nombre quantique J soit égal à 1, ce qui permet de penser que la différence d'énergie entre les deux sous-niveaux ne sera pas modifiée dans le traitement complet de l'hamiltonien. Les valeurs de B_4^0 et B_4^3 ont été obtenues à partir des séparations entre le sous-niveau A et les deux sous-niveaux E de 1D_2 ; ce calcul est forcément très approximatif car on peut prévoir que 1D_2 sera très mélangé aux autres niveaux, à 3P_2 et 3F_2 ne particulier.

Une approche des valeurs des paramètres B_6^q ne pouvait être faite aussi simplement, et nous avons été

amenés à tracer des courbes représentant les énergies des niveaux lorsqu'on faisait varier ces paramètres. Ces courbes ont mis en évidence que la symétrie E du sous-niveau de base entraînait pour B_6^0 une valeur positive et relativement élevée. La comparaison des résultats obtenus par variation d'un paramètre B_6^q en fixant les deux autres a montré que B_6^0 , B_6^3 et B_6^6 étaient du même ordre de grandeur et a permis de choisir les valeurs de départ.

Les grandeurs ainsi obtenues pour les paramètres du champ cristallin étant destinées à être introduites dans une étude tenant compte de l'ensemble des interactions, il n'a pas paru intéressant de faire un calcul de moindres carrés préalable sur ces paramètres en considérant, comme l'ont fait certains auteurs, les énergies de chaque terme de l'ion libre comme des paramètres indépendants librement ajustables aux résultats expérimentaux.

IV. Résultats. — Le traitement total de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système a consisté à tenir compte simultanément de l'ensemble des interactions considérées, c'est-à-dire à introduire les treize paramètres dans chacun des deux déterminants séculaires donnant les énergies des niveaux d'un ion Pr^{3+} dans une matrice cristalline de symétrie C_{3v} . Les ordres de grandeur des paramètres étaient connus, mais leur nombre était supérieur à celui des données expérimentales qu'il était possible d'introduire d'emblée dans le calcul de moindres carrés. Il a donc été nécessaire de travailler par approximations successives. Nous avons commencé par fixer ceux des paramètres dont les variations avaient les influences les plus faibles sur les énergies des niveaux, ou dont la détermination paraissait suffisamment bonne dans les estimations préliminaires. Ainsi la suppression, en tant que paramètres variables, de E_2 , E_3 , ζ , α , B_2^0 , autorisait un calcul de moindres carrés puisque nous étions ramenés à 12 niveaux et 7 paramètres. Les énergies ainsi obtenues pour l'ensemble des niveaux de la configuration ont permis l'attribution de quelques sous-niveaux supplémentaires, dont les valeurs ont pu être ensuite incluses dans les moindres carrés. Une telle démarche, répétée plusieurs fois, et permettant chaque fois d'introduire un nombre plus grand de paramètres et de niveaux, a finalement mené, d'une part à la détermination de l'ensemble des paramètres, d'autre part à l'attribution précise de toutes les raies électroniques mesurées dans le spectre à des transitions entre sous-niveaux d'énergie bien définis.

Sur le tableau III ont été portées les valeurs définitives ainsi obtenues pour les treize paramètres. Elles ont été calculées par variation simultanée de 12 d'entre eux, 42 niveaux expérimentaux ayant été introduits qui appartiennent à tous les termes à l'exception de 1S_0 . Seule la valeur de B_2^0 a été fixée de telle manière que l'écart calculé entre les deux sous-niveaux de 3P_1 , qui dépend à 99,7 % de ce seul paramètre, soit égal à l'écart observé. Il faut d'ailleurs noter que B_2^0 intro-

TABLEAU III

VALEURS DES PARAMÈTRES
POUR L'ION Pr^{3+} DANS AlLaO_3 (en cm^{-1})
ÉCART QUADRATIQUE MOYEN $\overline{\Delta E} = \pm 23 \text{ cm}^{-1}$

E_0	6 960	$\pm$	25
E_1	4 800	$\pm$	8
E_2	21,8	$\pm$	0,1
E_3	461	$\pm$	0,5
α	22	$\pm$	0,6
γ	—	57,7	$\pm$ 2,6
ζ	751,3	$\pm$	2,2
B_2^0	185,2	fixé	
B_4^0	694	$\pm$	89
B_4^3	—	782	$\pm$ 56
B_6^0	2 302	$\pm$	112
B_6^3	1 612	$\pm$	79
B_6^6	1 612	$\pm$	81

duit dans les moindres carrés comme paramètre variable se fixe très mal (105 ± 69) tout en n'améliorant en rien l'ensemble des résultats.

L'écart quadratique moyen obtenu dans ce calcul est égal à $\pm 23 \text{ cm}^{-1}$. Il peut être jugé comme très faible si l'on considère qu'il est relatif à l'ensemble des termes agissant sur les énergies des niveaux et qu'il a été calculé sur 42 niveaux expérimentaux. Les valeurs exactes des énergies observées et calculées ont été portées dans le tableau IV, et la figure permet de visualiser la comparaison entre valeurs calculées et valeurs observées; les niveaux ont été groupés par termes bien que la configuration ait été calculée dans son ensemble.

V. Calcul direct des paramètres du champ cristallin.

— Le calcul des coefficients $A_k^q \langle r^k \rangle$ du champ cristallin peut se faire également par une méthode *a priori*, à partir du modèle géométrique que forment les ions créant le potentiel, et des valeurs moyennes de r^k de l'ion terre rare. La difficulté d'appliquer rigoureusement cette méthode réside dans le fait que :

1. Les valeurs des intégrales radiales sont modifiées par le recouvrement des fonctions d'onde de l'ion terre rare par celles des ions voisins.

2. Il est nécessaire de tenir compte de l'ensemble des ions du cristal agissant sur l'ion terre rare et de faire intervenir les interactions multipolaires.

Les valeurs trouvées pour $\langle r^k \rangle$ en supposant l'ion libre sont loin d'être satisfaisantes; les valeurs des coefficients A_k^q , au contraire, peuvent être relativement bien approchées par un calcul théorique négligeant les ions autres que les plus proches voisins et utilisant le simple modèle ionique. Il est par conséquent possible d'obtenir des rapports $A_k^q \langle r^k \rangle / A_k^{q'} \langle r^{k'} \rangle$ assez voisins des rapports trouvés par voie paramétrique. Nous avons

TABLEAU IV

NIVEAUX	ÉNERGIES OBSERVÉES (cm ⁻¹)	ÉNERGIES CALCULÉES (cm ⁻¹)	O-C	NIVEAUX	ÉNERGIES OBSERVÉES (cm ⁻¹)	ÉNERGIES CALCULÉES (cm ⁻¹)	O-C
—	—	—	—	—	—	—	—
³ H ₄ , E	0	— 9	9	³ F ₄ , A		6 905	
³ H ₄ , A	87	145	— 58	³ F ₄ , E	6 919	6 907	12
³ H ₄ , E	179	188	— 9	³ F ₄ , A		7 017	
³ H ₄ , A	229	228	1	³ F ₄ , E		7 109	
³ H ₄ , E	229	237	— 8	³ F ₄ , A	7 099	7 126	— 27
³ H ₄ , A		755		³ F ₄ , E		7 128	
³ H ₅ , E	2 197	2 183	14	¹ G ₄ , A		9 634	
³ H ₅ , A		2 236		¹ G ₄ , E		9 642	
³ H ₅ , E	2 234	2 238	— 4	¹ G ₄ , A	9 695	9 683	12
³ H ₅ , A	2 267	2 255	12	¹ G ₄ , E	10 071	10 078	— 7
³ H ₅ , E	2 308	2 300	8	¹ G ₄ , A		10 118	
³ H ₅ , A		2 647		¹ G ₄ , E	10 438	10 430	8
³ H ₅ , E		2 660		¹ D ₂ , E	16 694	16 681	13
³ H ₆ , A	4 087	4 104	— 17	¹ D ₂ , E	16 792	16 789	3
³ H ₆ , A	4 276	4 264	12	¹ D ₂ , A	16 832	16 837	— 5
³ H ₆ , E	4 266	4 276	— 10	³ P ₀ , A	20 594	20 556	38
³ H ₆ , A	4 337	4 334	3	³ P ₁ , A	21 163	21 136	27
³ H ₆ , E	4 384	4 373	11	³ P ₁ , E	21 202	21 175	27
³ H ₆ , A	4 438	4 452	— 14	¹ I ₆ , A		21 224	
³ H ₆ , E	4 844	4 833	11	¹ I ₆ , E	21 277	21 263	14
³ H ₆ , E	4 895	4 851	44	¹ I ₆ , E	21 306	21 314	— 8
³ H ₆ , A		4 870		¹ I ₆ , A		21 560	
³ F ₂ , E	5 248	5 245	3	¹ I ₆ , E		21 617	
³ F ₂ , A	5 275	5 256	19	¹ I ₆ , E		21 639	
³ F ₂ , E	5 285	5 281	4	¹ I ₆ , A		21 640	
³ F ₃ , A	6 394	6 391	3	¹ I ₆ , A		21 728	
³ F ₃ , E	6 504	6 506	— 2	¹ I ₆ , A		21 757	
³ F ₃ , A	6 496	6 508	— 12	³ P ₂ , E	22 348	22 390	— 42
³ F ₃ , E	6 698	6 698	0	³ P ₂ , E	22 461	22 488	— 27
³ F ₃ , A	6 685	6 701	— 16	³ P ₂ , A	22 490	22 529	— 39
				¹ S ₀ , A		50 419	

donc calculé les 6 quantités (pour les notations, voir [6]) :

$$\frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}(\alpha_j, \beta_j)$$

en introduisant les 12 ions O²⁻ et les 8 ions Al³⁺ les plus proches d'un ion terre rare, et en tenant compte

des déformations de la maille relativement à la maille pérovskite.

Cependant, la complexité de la structure ne permettrait pas de considérer comme suffisante *a priori* l'approximation choisie, et nous n'avons pas introduit dans les calculs paramétriques les valeurs ainsi déterminées des rapports B_k^q/B_k^q .

FIG. 1. — Niveaux d'énergie, calculés et expérimentaux, du praséodyme dans l'aluminate de lanthane :

— niveaux E .
 ---- niveaux A .

Les résultats obtenus pour les coefficients B_k^q donnent les valeurs suivantes des rapports :

$$B_6^3/B_6^0 = 0,57; \quad B_6^6/B_6^0 = 0,66.$$

Les deux mêmes rapports obtenus par la méthode paramétrique sont égaux à 0,70.

Le calcul fait pour les coefficients B_k^q conduit à l'évaluation du rapport d'un numérateur de l'ordre de grandeur des incertitudes, sur un dénominateur également petit, donc à une indétermination numérique sur le signe comme sur la valeur; ceci signifie que B_4^3/B_4^0 est très sensible à une légère variation de structure. Et, effectivement, nous avons remarqué, au cours de nos approximations successives, la grande variabilité de ce rapport lors de faibles variations des B_k^q ; notons que la valeur 1,1 à laquelle il s'est fixé (tableau III) reste en bon accord avec celle que nous avons introduite à partir des séparations entre les sous-niveaux E de 1D_2 (tableau II).

En résumé, les résultats comparés du calcul des rapports des B_k^q de mêmes valeurs de k , obtenus par méthodes structurales et paramétriques, sont cohérents pour B_4^3/B_4^0 et satisfaisants pour B_6^3/B_6^0 . L'accord pour B_6^6/B_6^0 est moins bon, ce qui s'explique par le fait que ce rapport est de beaucoup le plus sensible à une incertitude de position des oxygènes; l'erreur reste cependant inférieure à 20 %, ce qui la place dans les limites généralement obtenues.

VI. Conclusion. — Le calcul des niveaux d'énergie d'un ion de configuration fondamentale $4f^2$ placé dans un entourage de symétrie C_{3v} a permis d'interpréter les spectres d'absorption et de fluorescence de cristaux d'aluminate de lanthane dopés au praséodyme. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin, et nous a amenés à déterminer la valeur des paramètres définissant l'intensité de chacun des termes de l'hamiltonien du système. La partie relative à l'ion Pr^{3+} , dans laquelle on a tenu compte des perturbations apportées par les configurations supérieures, a été calculée indépendamment de celle relative à l'entourage cristallin; les valeurs obtenues ont servi de point de départ à une démarche progressive grâce à laquelle toutes les raies observées ont été attribuées à des transitions entre niveaux bien définis.

Un calcul exact a alors pu être fait car, en traitant simultanément tous les effets agissant sur la configuration, nous n'avons laissé place à aucune approximation dans le cadre de la théorie choisie. Les résultats ainsi obtenus semblent satisfaisants puisque l'erreur relative entre données expérimentales et valeurs calculées n'est que de 1 % sur l'ensemble de la configuration. L'intérêt de la méthode utilisée a également été de mettre en évidence l'influence réciproque des effets dus à l'ion d'une part, et à son entourage d'autre part; nous avons ainsi montré que son emploi était nécessaire à l'analyse rigoureuse d'un ion placé dans une matrice cristalline.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MARTIN-BRUNETIÈRE (F.), Étude expérimentale des spectres optiques des ions Pr^{3+} dans AlLaO_3 .
 - [2] HELLWEGE (A. M.) et HELLWEGE (K. H.), *Z. Physik*, 1951, **130**, 549.
 - [3] HELLWEGE (A. M.) et HELLWEGE (K. H.), *Z. Physik*, 1953, **135**, 92.
 - [4] STEVENS (K. W. H.), *Proc. Phys. Soc. A*, 1952, **65**, 209.
 - [5] ELLIOT (R. J.) et STEVENS (K. W. H.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **215**, 437.
 - [6] JUDD (B. R.), *Proc. Roy. Soc. A*, 1955, **232**, 458.
 - [7] DIEKE (G. H.) et SARUP (R.), *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 741.
 - [8] MARGOLIS (J. S.), *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1367.
 - [9] GRUBER (J. B.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 946.
 - [10] ZELVER (C.), Thèse, Paris, 1967, et références citées.
 - [11] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1352.
 - [12] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 381.
 - [13] BORDARIER (Y.), CARLIER (A.) et NGUYEN-NGOC-CHAN, Programme Agenac de calcul de formules suivant l'algèbre de Racah, Brochure en préparation.
 - [14] BORDARIER (Y.), Programme Assac de regroupement des résultats d'Agenac, Brochure en préparation.
 - [15] BORDARIER (Y.) et DAGOURY (P.), Programme Diagac de diagonalisation et de calcul des dérivées des énergies et des g, Orsay, 1968.
 - [16] BORDARIER (Y.), Programme Gramac d'optimisation des paramètres par moindres carrés, Brochure en préparation.
 - [17] MARTIN-BRUNETIÈRE (F.) et PELLETIER-ALLARD (N.), *C. R. Acad. Sci.* (à paraître).
BOCCARA (A. C.), BRIAT (B.) et FERRE (J.) (à paraître).
 - [18] SUGAR (J.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1963, **53**, 831.
 - [19] JUDD (B. R.), CROSSWHITE (H. M.) et CROSSWHITE (H.), *Phys. Rev.*, 1968, **169**, 130.
 - [20] FENEUILLE (S.) et PELLETIER-ALLARD (N.), *Physica*, 1968, **40**, 347.
-