

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences d'Orsay

Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur 3^{ème} Cycle

Mention : SPECTRONOMIE

par

Jocelyne FENGAROL

Laboratoire : AIMÉ COTTON C.N.R.S.

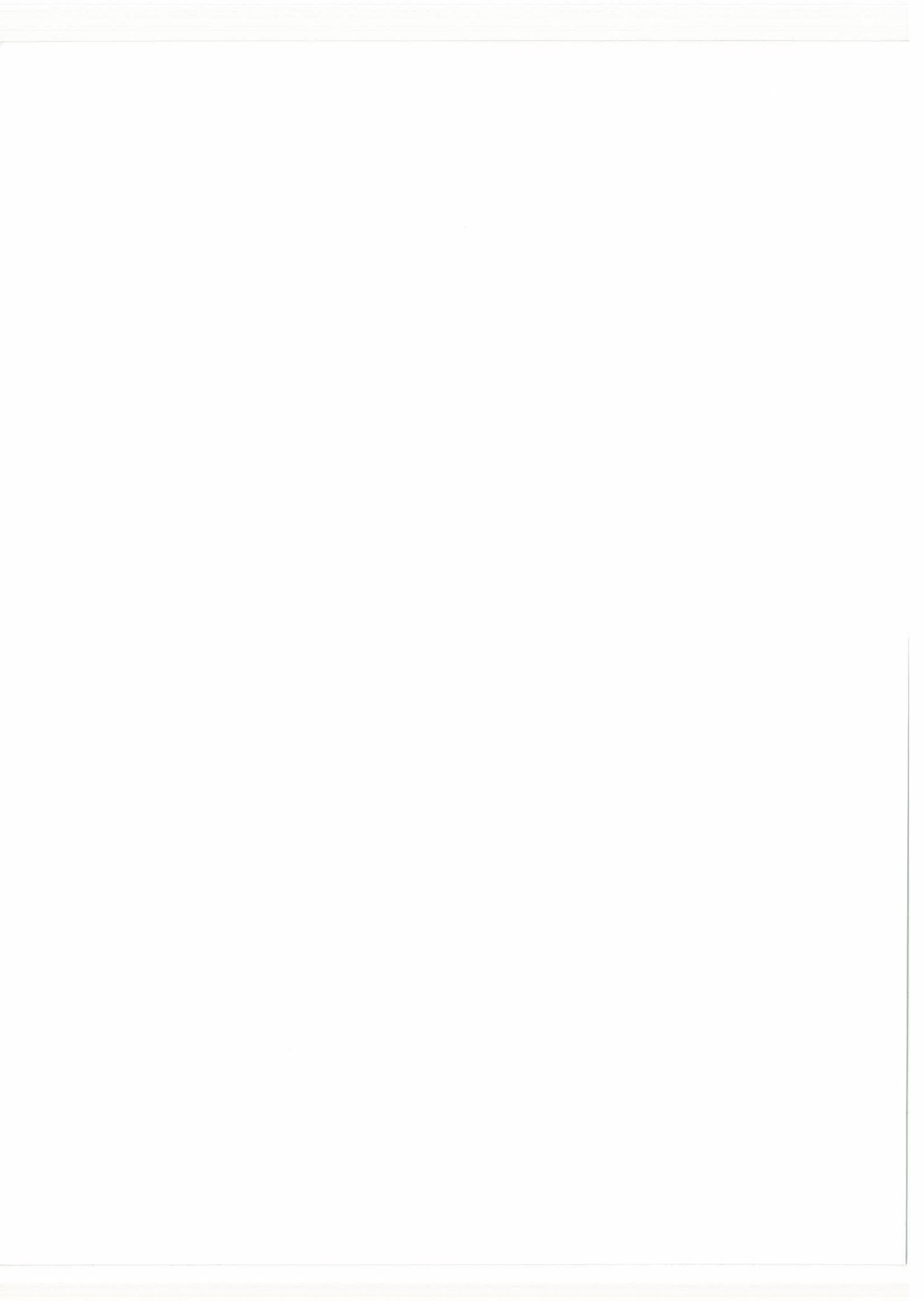
ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'IONS Pr³⁺ DANS UNE MATRICE
D'ALUMINATE DE GADOLINIUM.

Soutenu le

devant la commission d'Examen

M. P. JACQUINOT Président

Mme L. COUTURE
M. J. BADOZ
M. S. FENEUILLE } Examineurs



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

Je prie Messieurs les Professeurs JACQUINOT et CHABBAL d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur laboratoire.

Je suis heureuse d'exprimer ma respectueuse gratitude à Madame L. COUTURE qui m'a conseillée et encouragée au cours de ce travail.

J'ai à coeur de dire à Madame N. PELLETIER-ALLARD toute ma reconnaissance pour l'aide et le soutien constants qu'elle a bien voulu m'apporter.

Il m'est agréable de remercier Monsieur S. FENEUILLE qui s'est intéressé à mon travail et m'a prodigué ses conseils.

Je n'oublierai pas l'efficace collaboration que m'ont offerte tous les membres du Groupe de Spectroscopie Cristalline du Laboratoire Aimé Cotton :

Madame A. LE PAILLIER-MALECOT

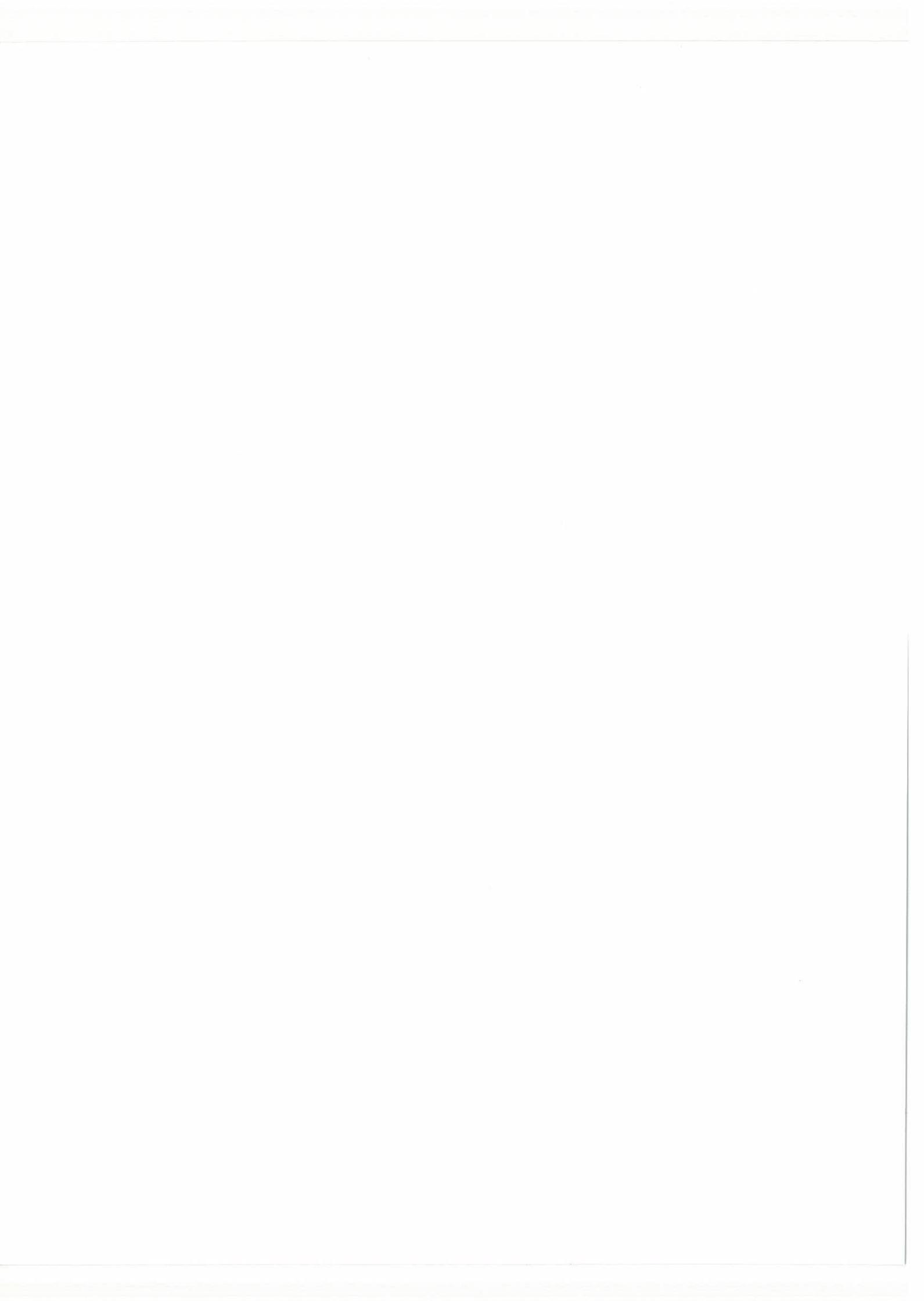
Messieurs C. DELSART et J. FUERXER

ainsi que Madame P. PELLETIER.

Je remercie également Monsieur L. VUTIEN pour ses cristaux dont l'excellente qualité m'a permis de réaliser cette étude.

J'aimerais aussi remercier Madame HAGNÈRE qui a dactylographié ce mémoire avec compétence et célérité.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui m'ont témoigné de l'amitié et m'ont ainsi permis de faire ce travail dans une ambiance agréable.



T A B L E D E S M A T I E R E S

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-

INTRODUCTION 1

PARTIE EXPERIMENTALE

A - STRUCTURE

- I. Structure de l'aluminate de gadolinium 3
- II. Position des ions dans $Gd Al O_3$ - Symétrie au site de l'ion Pr^{3+} 6

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I. Obtention des échantillons 8
- II. Montage expérimental - Région du visible 9
- III. Montage dans l'infrarouge

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- I. Détermination des spectres à étudier et nature des transitions 13
- II. Fréquences et polarisations des raies d'absorption dans le visible 14
- III. Absorption infrarouge - Fluorescence visible 16
- IV. Antiferromagnétisme de la matrice $Gd Al O_3$ 19

PARTIE THEORIQUE

D - ETUDE THEORIQUE 21

- I. Etude de l'hamiltonien 22
- II. Calcul a priori de la partie structurale des paramètres B_k^q du champ cristallin 28

III. Recherche d'une symétrie approchée	29
IV. Etude paramétrique	35
V. Etude de 3P_1	37
CONCLUSION	39

*
* *

I N T R O D U C T I O N

L'étude spectroscopique d'ions d'éléments de transition situés dans des matrices cristallines s'est révélée d'un grand intérêt dans de nombreux domaines. Le Groupe de Spectroscopie Cristalline du Laboratoire Aimé Cotton s'intéresse particulièrement aux propriétés atomiques de ces ions, sans pour autant négliger certains problèmes particuliers relatifs à l'entourage cristallin.

Dans le cas des ions terres rares, la théorie du champ cristallin appliquée de façon rigoureuse mène à une bonne interprétation des spectres énergétiques, permettant ainsi l'étude d'autres grandeurs (par exemple les facteurs de séparation spectroscopique et les forces d'oscillateurs). Un exemple typique est le travail effectué sur les spectres d'ions Pr^{3+} dans une matrice La Al O_3 .

Dans le cadre de ces recherches, il a paru intéressant d'étudier les phénomènes optiques accompagnant le passage de la matrice de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique. En effet, au cours des dernières années, les études de magnétisme ont connu un grand développement, et la spectroscopie optique s'est révélée être une méthode intéressante pour obtenir des renseignements sur les interactions magnétiques dans les cristaux ioniques.

De récentes études de susceptibilité magnétique réalisées sur l'aluminate de gadolinium ont montré que ce sel, paramagnétique à température ordinaire, devient antiferromagnétique à basse température. Son point de Néel, $T_N = 3,89^\circ \text{K}$ en fait un cristal de choix permettant l'obtention de spectres dans l'une ou l'autre phase à température assez basse pour que les spectres soient bien résolus.

L'interprétation des phénomènes observés nécessite évidemment une bonne connaissance de la matrice. C'est à ce problème que nous nous sommes attachés ici. Pour ce faire, nous avons employé les méthodes de la spectroscopie cristalline sur un ion terre rare substitué partiellement aux ions Gd^{3+} de cette matrice. L'étude spectroscopique d'ions dopants dans des matrices cristallines permet en effet d'obtenir des renseignements aussi bien sur le comportement de l'ion en substitution, que sur la structure de la matrice elle-même.

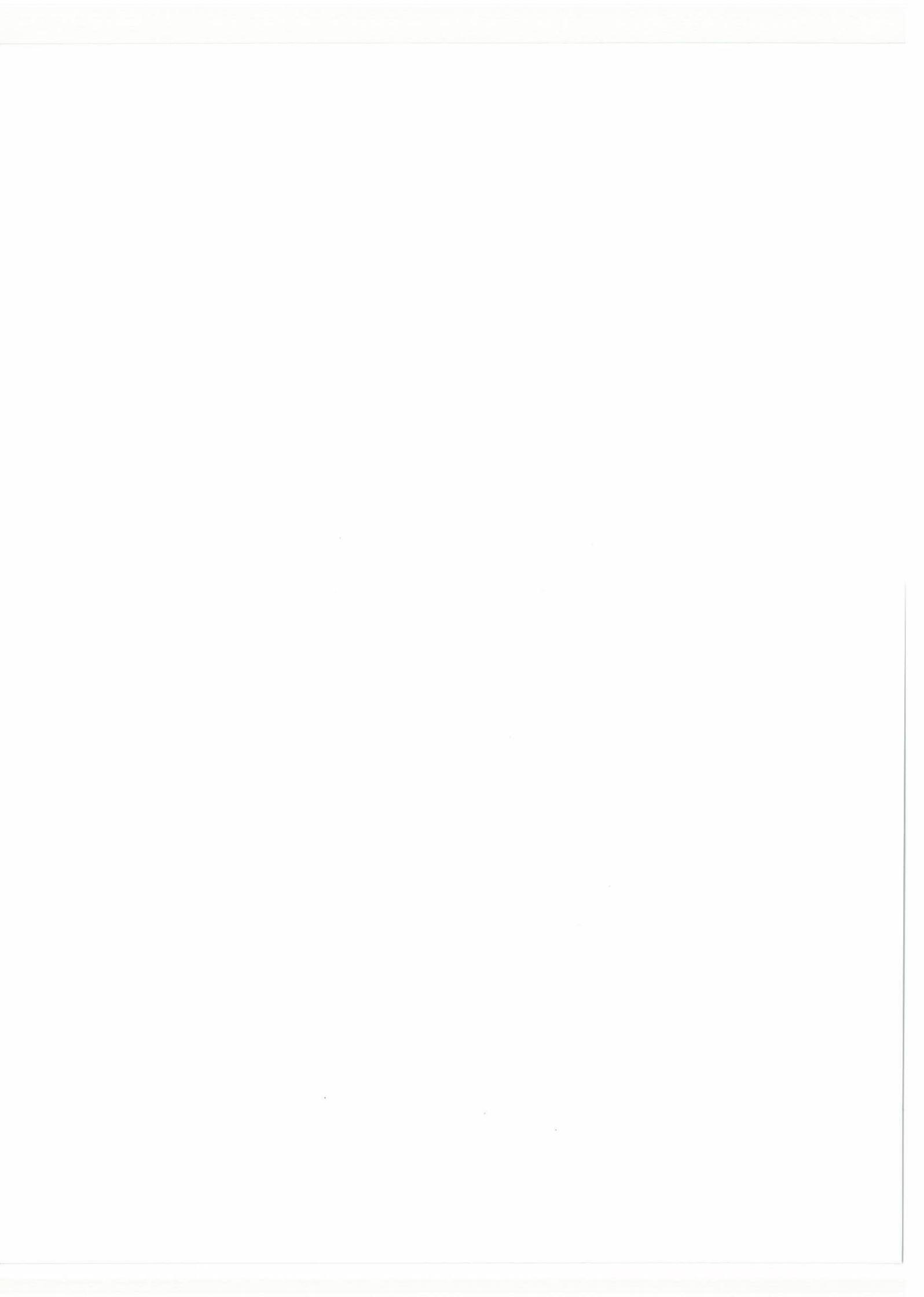
Le nombre, la dégénérescence, le type de symétrie des niveaux de l'ion dépendent de son entourage, c'est-à-dire de la structure de la matrice.

Pour faire cette étude, nous avons choisi le praséodyme comme ion dopant. Celui-ci, en effet, présente deux avantages : d'une part tous les niveaux, à l'exception de 1S_0 , se trouvent dans la région de transparence de la matrice, et sont accessibles à l'expérience. D'autre part, la relative simplicité de sa configuration fondamentale $4f^2$ (à l'intérieur de laquelle ont lieu les transitions) permet une interprétation précise du spectre.

Nous avons mesuré l'énergie des niveaux de Pr^{3+} dans $GdAlO_3$ à partir des spectres d'absorption et de fluorescence dans le visible et l'infrarouge. Nous avons ensuite entrepris l'étude paramétrique de ces niveaux d'énergie en nous consacrant particulièrement à la réduction du nombre des paramètres nécessaires au calcul, afin de permettre une interprétation ultérieure plus complète et de rendre possible des études sur d'autres ions dans la même matrice.

*
* *

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E



A - S T R U C T U R E

L'étude spectroscopique d'ions dopants dans les cristaux est basée sur la connaissance aussi complète que possible : d'une part, de la structure de la matrice (groupe spatial du cristal et coordonnées des ions), d'autre part, de l'entourage immédiat de l'ion à étudier (groupe ponctuel caractérisant le site).

I. STRUCTURE DE L'ALUMINATE DE GADOLINIUM

Les aluminates de terres rares sont des composés dont la structure est proche de celle du type pérovskite.

La structure de type pérovskite est cubique et correspond à des composés de formule ABO_3 , A et B étant des ions métalliques. La maille élémentaire est représentée par la figure 1. Dans cette représentation, les ions A sont situés aux sommets de la maille, les ions B en son centre, alors que les ions oxygène sont aux centres des faces. Chaque ion A est entouré de 12 ions oxygène formant un dodécaèdre régulier, et chaque ion B de 6 ions oxygène formant un octaèdre régulier. Il y a une seule formule ABO_3 par maille.

L'ion de plus grand rayon occupe toujours la position A. La valeur R_A de ce rayon n'est pas quelconque, elle est liée à celle des rayons R_B et R_O des ions B et O par la relation

$$R_A + R_B = \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

Les composés pour lesquels :

$$R_A + R_B = k \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

avec $0,8 < k < 1$, ont encore une structure de type pérovskite, mais déformée; la déformation à partir de la structure idéale s'accroît lorsque k diminue de 1 à 0,8.

C'est ce phénomène que l'on constate lorsque l'on étudie les aluminates des terres rares La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Les valeurs de k varient de 0,90 pour La à 0,85 pour Gd, comme l'indique le tableau 1.

La Al O_3 est rhomboédrique avec deux pseudo-mailles pérovskite déformées par maille vraie; Pr Al O_3 , Nd Al O_3 le sont encore. Dans ces trois aluminates qui appartiennent au groupe spatial D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$), un des axes ternaires du cristal cubique est conservé (Geller et Bala - 1956).

Après l'ion néodyme, la symétrie ternaire disparaît. Les composés Sm Al O_3 , Eu Al O_3 et Gd Al O_3 qui ont une maille orthorhombique, contenant quatre pseudo-mailles pérovskite déformées, appartiennent au groupe spatial D_{2h}^{16} ($Pb\ n\ m$) (Geller et Bala - 1956).

Les dimensions de la maille orthorhombique d'aluminate de Gadolinium sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,247 \text{ \AA} \\ b &= 5,304 \text{ \AA} \\ c &= 7,447 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les axes a' et c' de la pseudo-maille de type pérovskite sont à 45° des axes a et b de la maille orthorhombique, alors que son axe b' est parallèle à l'axe c . (figure 2)

Les dimensions de la pseudo-maille sont :

$$\begin{aligned} a' &= c' = 3,731 \text{ \AA} \approx a/\sqrt{2} \\ b' &= 3,724 \text{ \AA} \approx c/2 \\ \beta \text{ (angle } a', c') &= 90^\circ 6' \end{aligned}$$

Les faces les plus développées du cristal sont les faces $\{110\}$ et $\{001\}$. On peut remarquer que ces faces sont parallèles à celles de la pseudo-maille pérovskite.

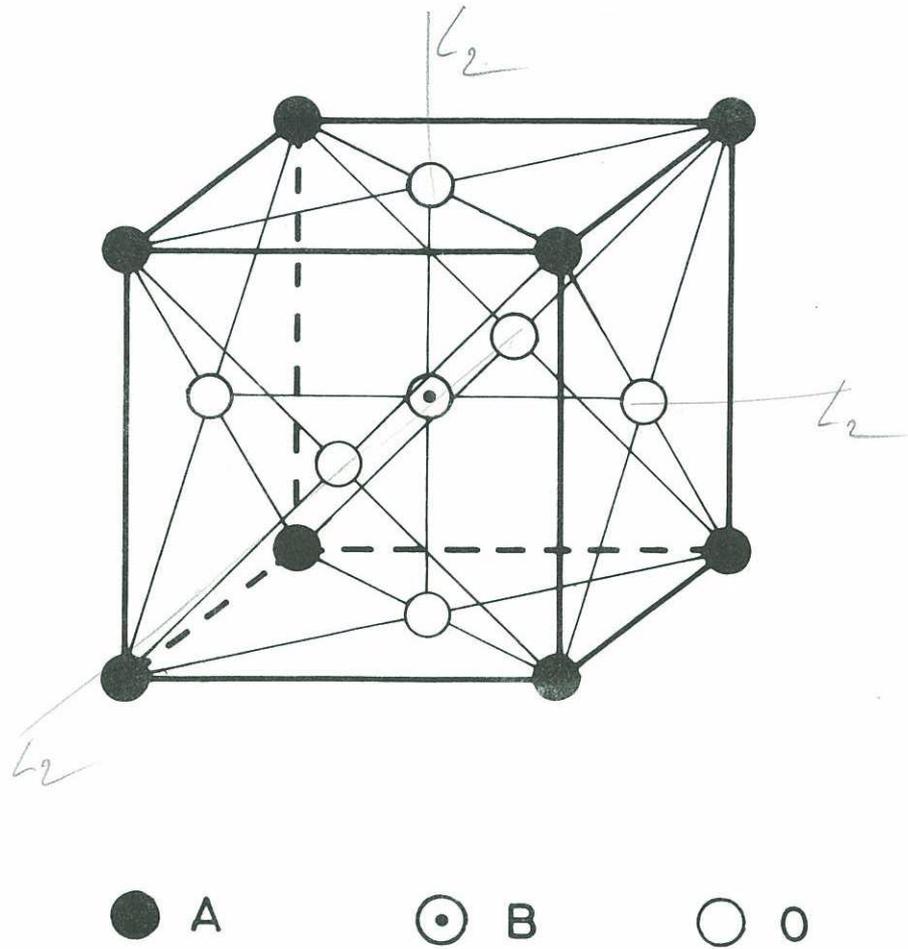
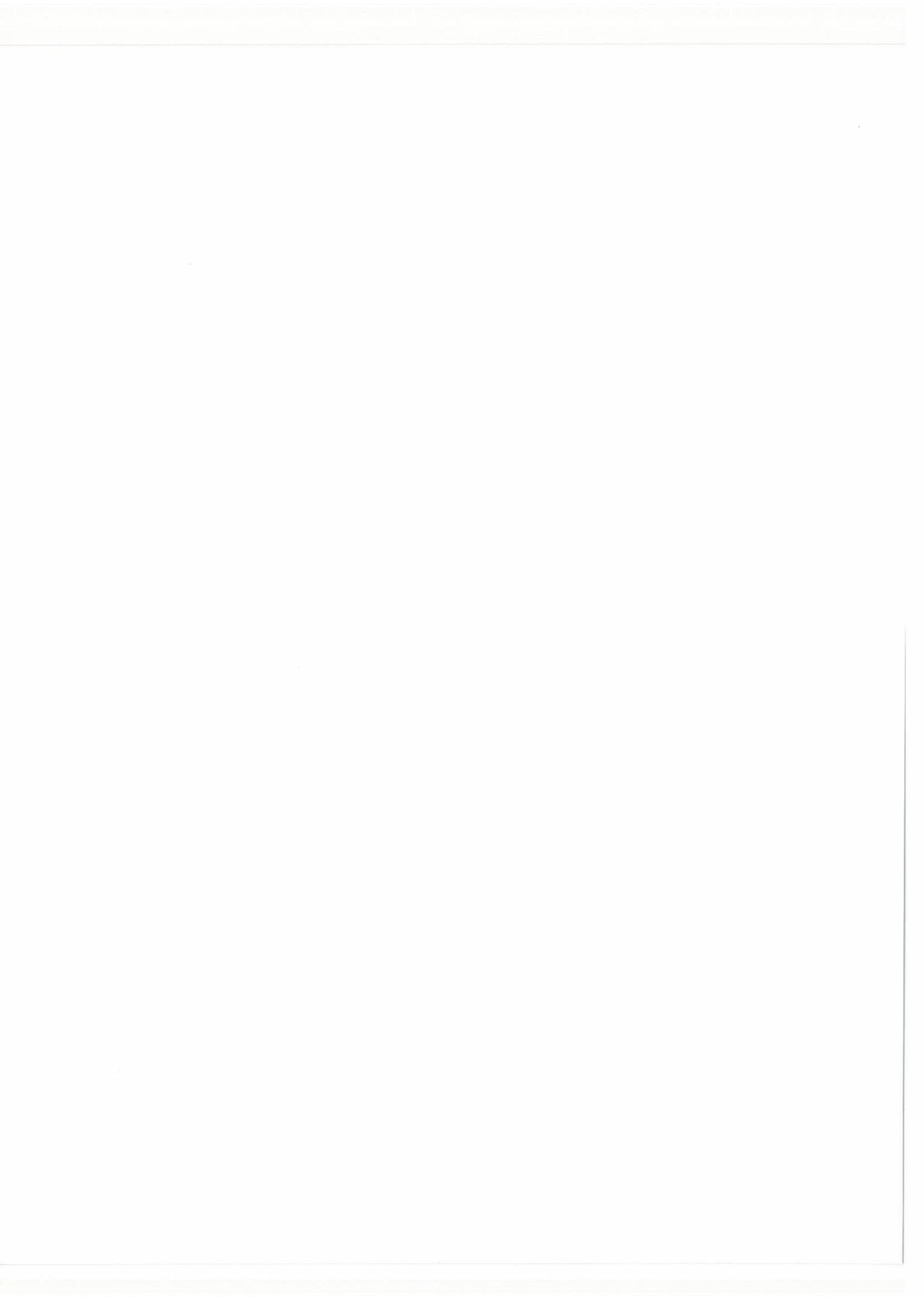


Fig.1. Structure idéale de la pérovskite



— contour de la maille de $GdAlO_3$
 - - - contour des mailles de perovskite

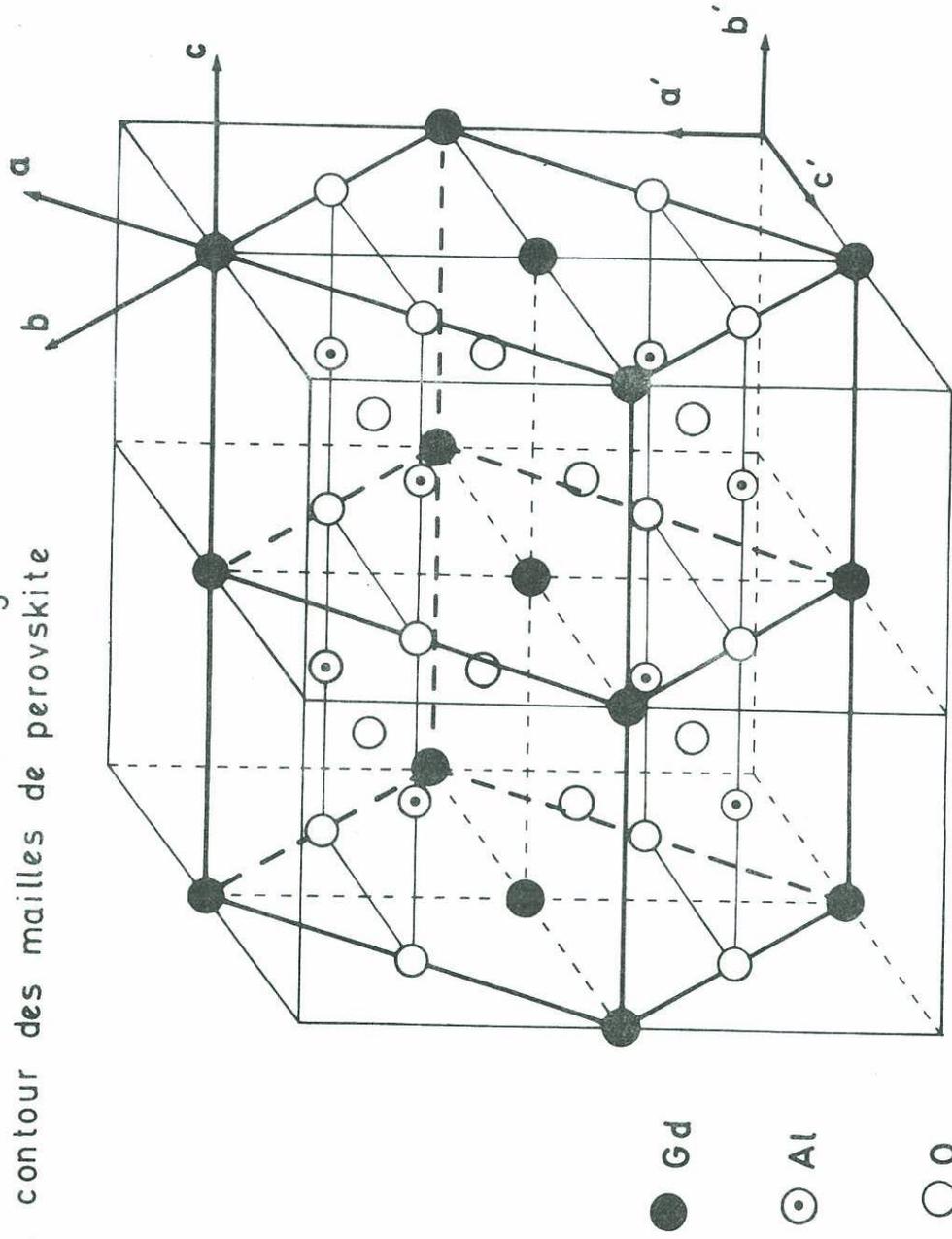
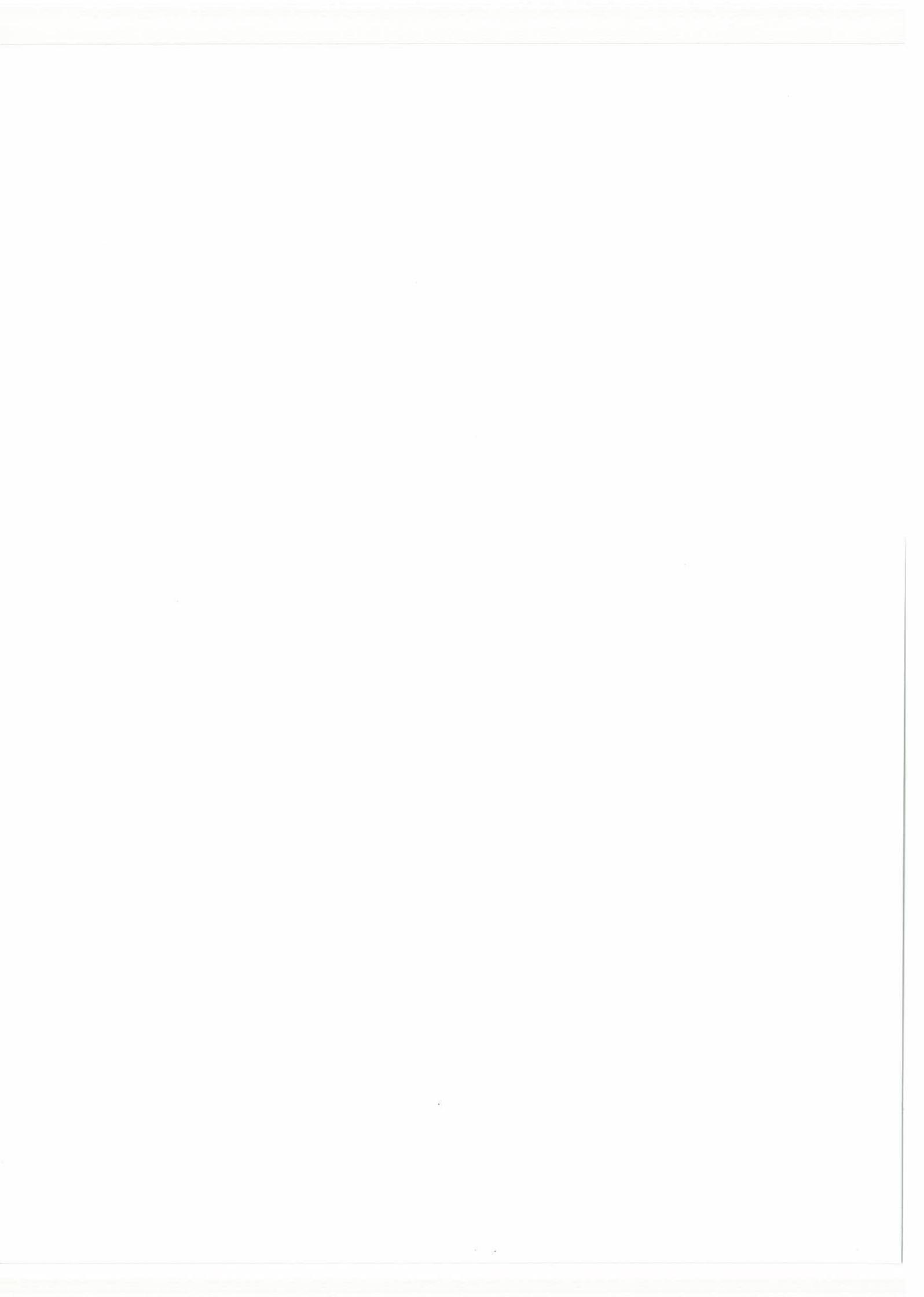


Fig. 2 - Relation entre la structure de $GdAlO_3$ (idéalisée) et celle de la perovskite.



T A B L E A U 1

Valeurs de k

TR^{3+}	Rayons ioniques $\overset{\circ}{\text{Å}}$	k
La	1,061	0,90
Pr	1,013	0,88
Nd	0,995	0,87
Sm	0,964	0,86
Eu	0,950	0,86
Gd	0,938	0,85

T A B L E A U 4

Dimensions des mailles unités de $Gd Al O_3$
 et $Gd Fe O_3$

	$Gd Al O_3$	$Gd Fe O_3$
a	5,247 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	5,346 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
b	5,304 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	5,616 $\overset{\circ}{\text{Å}}$
c	7,447 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	7,668 $\overset{\circ}{\text{Å}}$

Rayons ioniques ($\overset{\circ}{\text{Å}}$)

Al^{3+}	Fe^{3+}
0,55	0,67

II. POSITION DES IONS DANS $Gd Al O_3$ - SYMETRIE AU SITE DE L'ION Pr^{3+}

La figure 3 montre les éléments de symétrie du groupe spatial D_{2h}^{16} dont le seul élément de symétrie sans glissement est un plan perpendiculaire à l'axe c du cristal $Gd Al O_3$.

Le nombre d'ions de chaque type entrant dans la composition de la maille unité, est indiqué sur le tableau 2. Ce tableau porte également la dénomination de la position, la symétrie du site et les coordonnées de chaque famille d'ions.

Dans chaque maille, il y a deux types d'ions oxygène, 4 ions oxygène O_I^{2-} qui sont en position (c), et 8 ions oxygène O_{II}^{2-} qui sont en position (d).

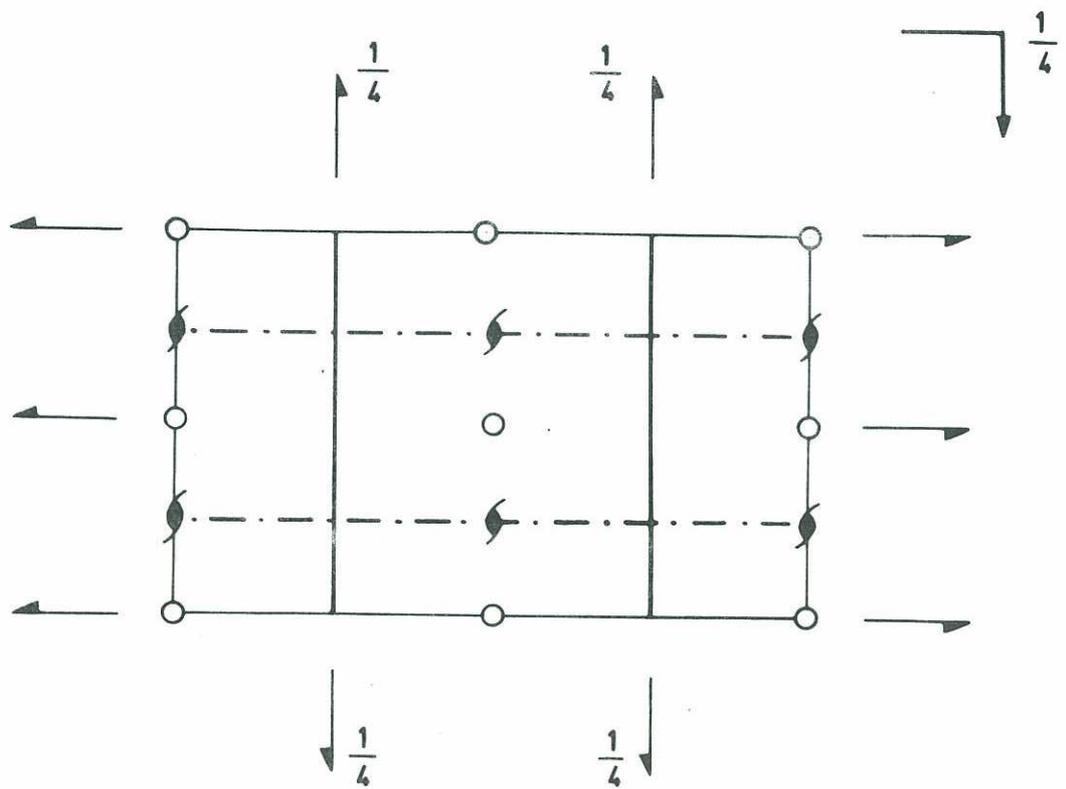
Les ions Gd^{3+} , ou les ions Pr^{3+} qui leur sont substitués partiellement, sont en position (c), donc la symétrie au site de l'ion Pr^{3+} est la symétrie C_s (ou m).

Pour avoir une vue d'ensemble de l'édifice cristallin formé par $Gd Al O_3$, nous avons réalisé un modèle du cristal représenté par la photographie de la figure 4.

La position des ions ne peut être calculée avec précision car les paramètres structuraux de $Gd Al O_3$ (x, y, z) ne sont pas connus. Nous avons utilisé pour la construction du modèle du cristal, les paramètres structuraux de $Gd Fe O_3$ (tableau 3) isomorphe de $Gd Al O_3$, et dont la structure a été déterminée avec précision par Geller et Wood (1956) au cours d'études faites aux rayons X sur des monocristaux d'orthoferrites de terres rares.

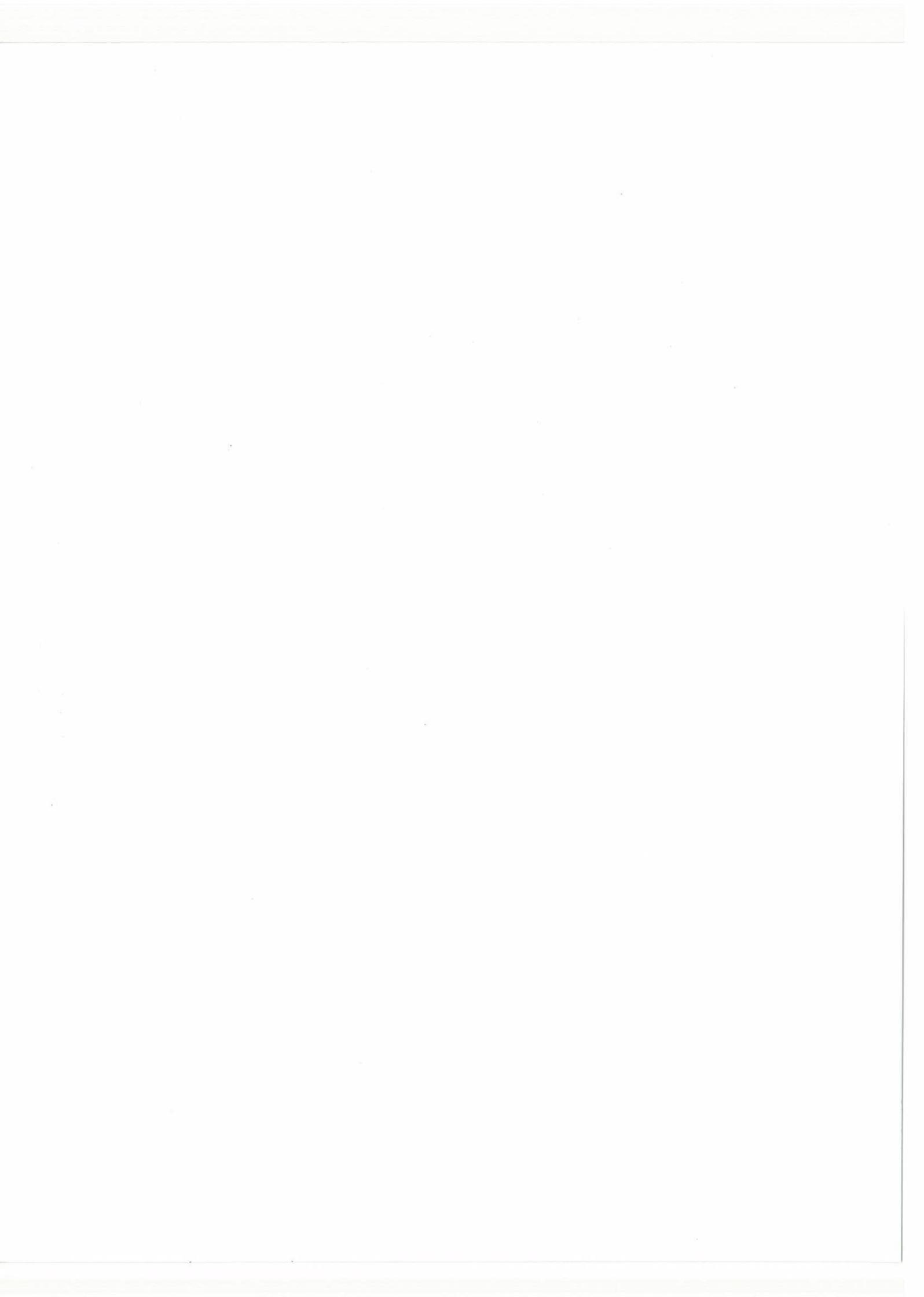
Les rayons atomiques de Al et Fe, et les dimensions des mailles élémentaires de $Gd Al O_3$ et $Gd Fe O_3$ sont voisins (tableau 4), ce qui laisse supposer que les coordonnées des ions dans ces deux cristaux sont proches.

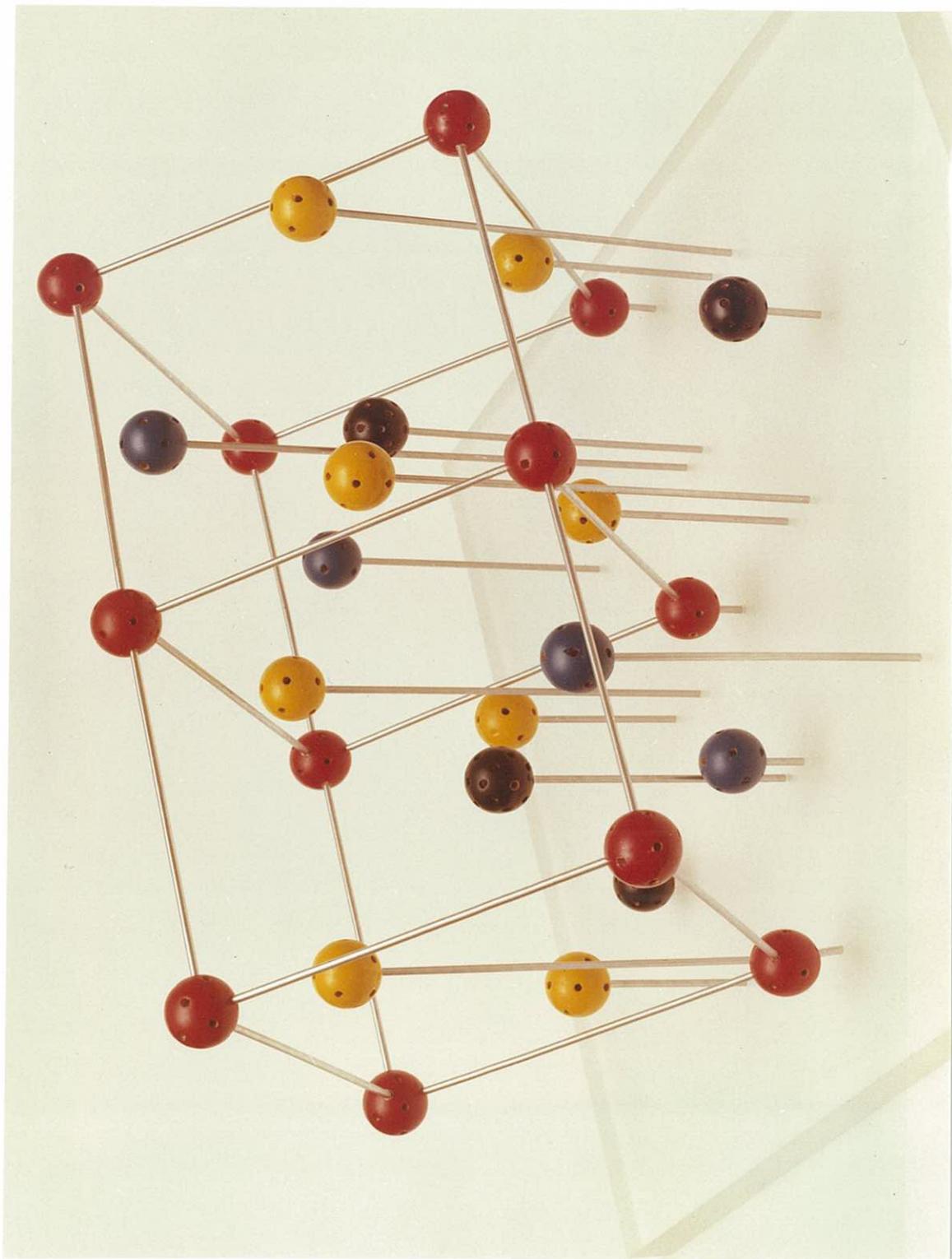
Les projections de la pseudo-maille sur les plans ab et bc sont représentées par la figure 5. Les projections sur les mêmes plans de la pérovskite idéale construite en prenant la distance moyenne des ions à l'ion central permettent de juger de l'importance de la déformation de la pseudo-maille par rapport à la structure idéale.



- centre de symétrie
- plan de symétrie normal au plan (010)
- - - plan de glissement normal au plan (010)
- axe de rotation hélicoïdal parallèle au plan (010)
- ↻ axe de rotation hélicoïdal normal au plan (010)
- ↻_{1/4} plan de glissement parallèle au plan (010)

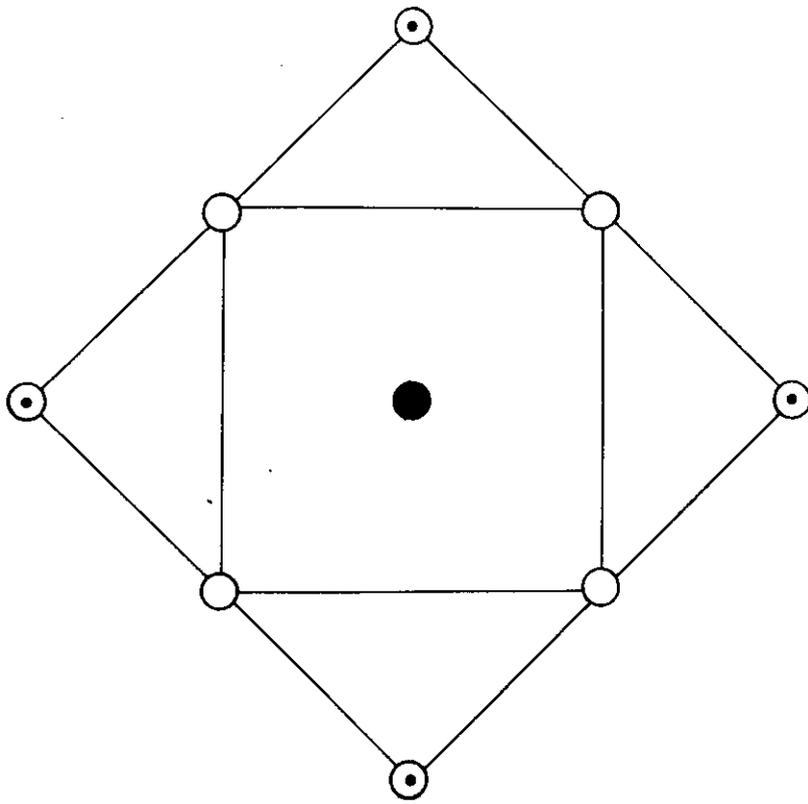
Fig.3. - Éléments de symétrie du groupe spatial D_{2h}^{16}



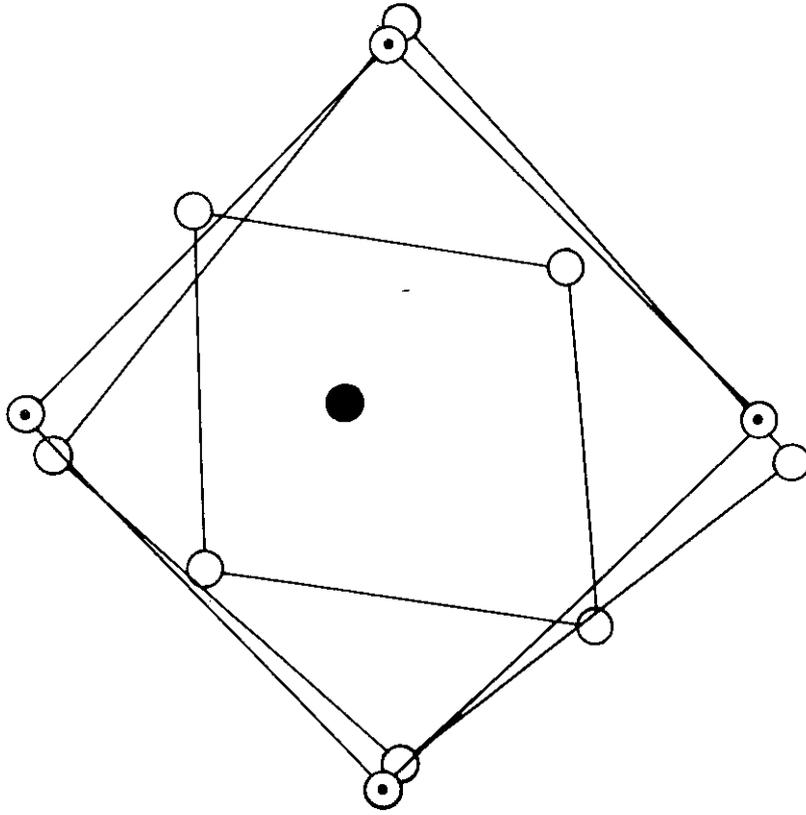


(en noir : ions Gd^{3+} - en rouge : ions Al^{3+} - en bleu et jaune : ions O_I^{2-} et O_{II}^{2-})

Fig. 4 - MODELE D'UN CRISTAL DE $GdAlO_3$

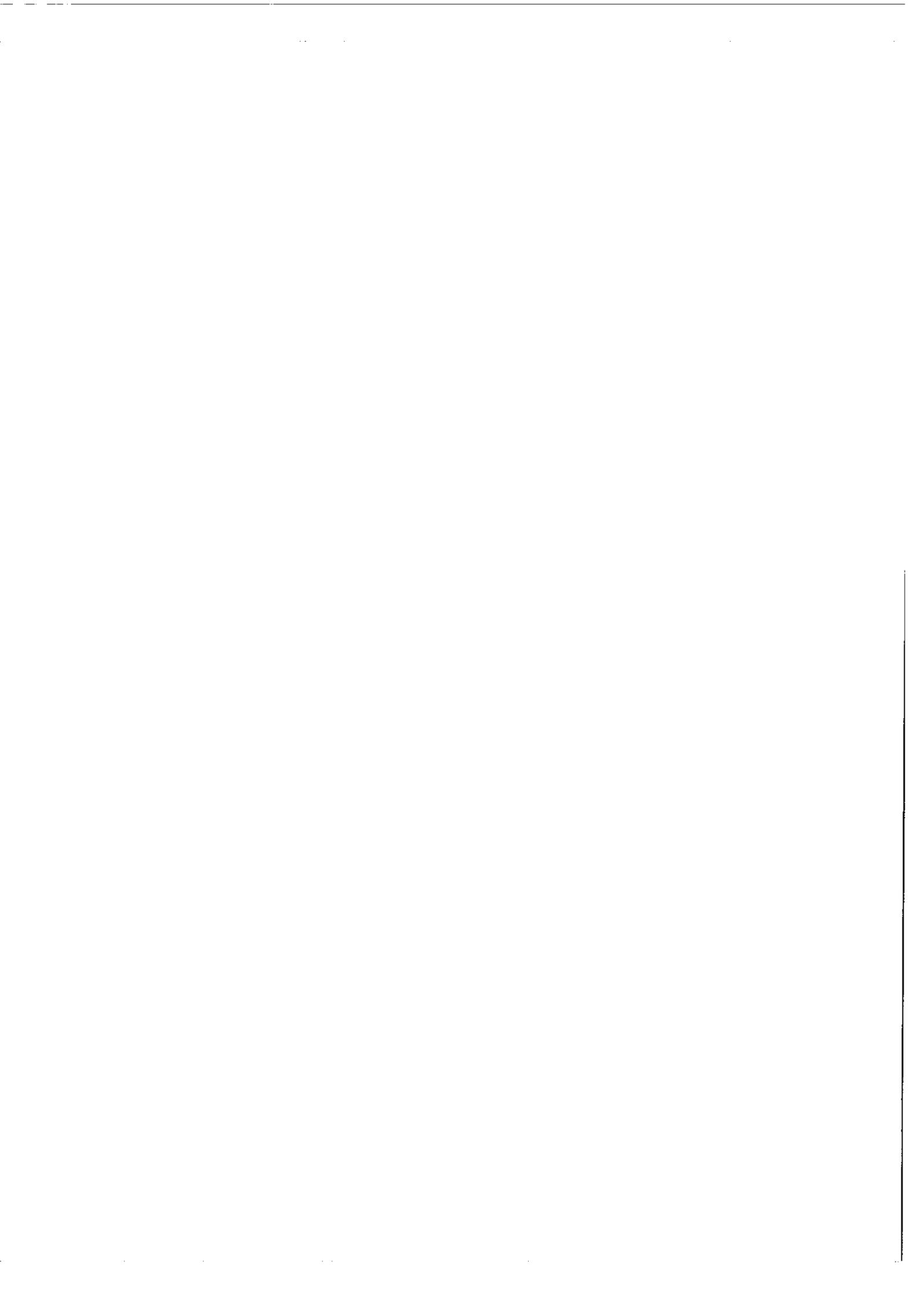


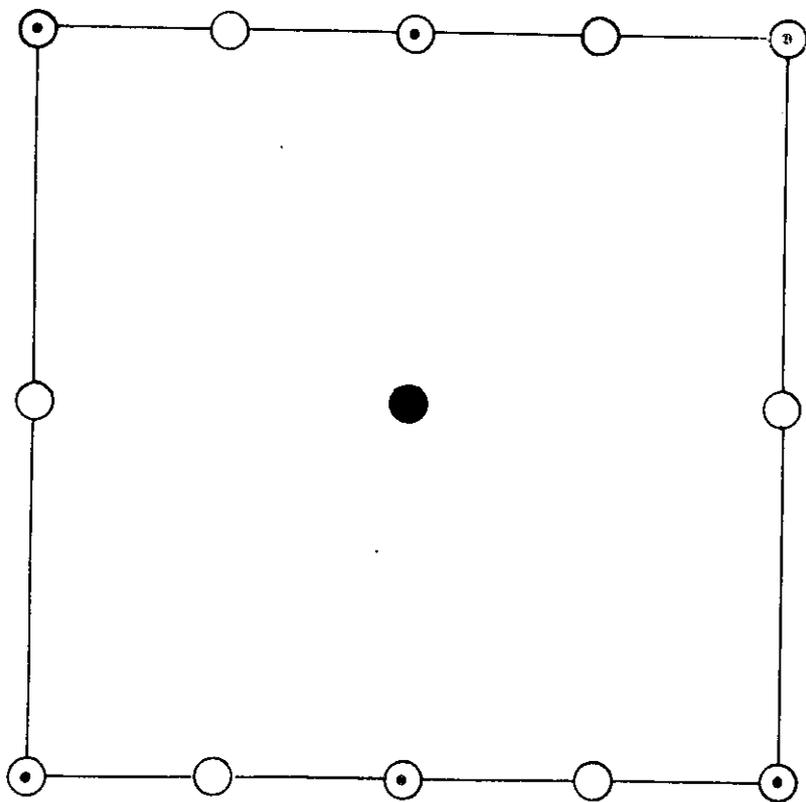
perovskite idéale



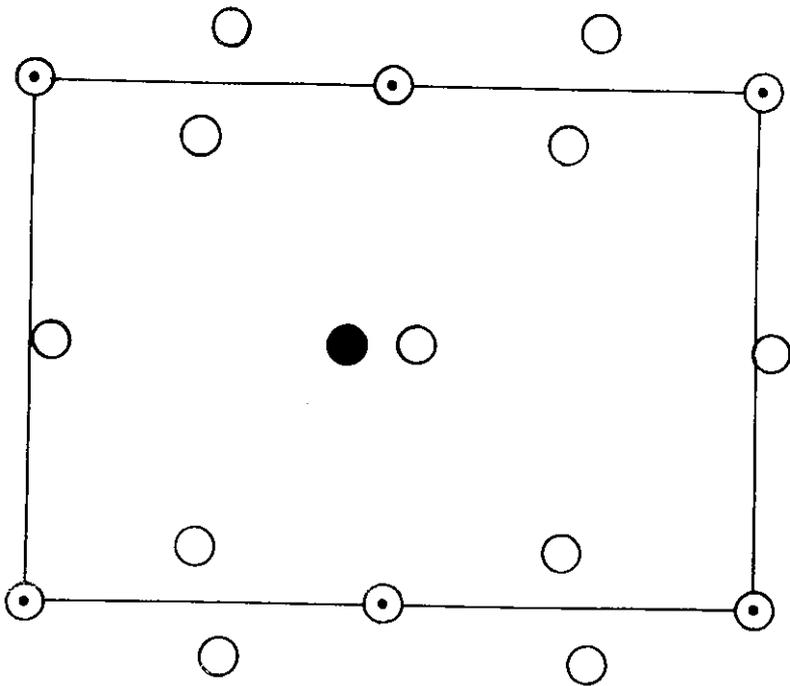
pseudo-maille
(perovskite déformée)

Fig.5a - Projection sur le plan ab





perovskite idéale



pseudo maille
(perovskite déformée)

Fig.5b Projection sur le plan ac



T A B L E A U 2

Coordonnées des ions dans Gd Al O₃

Ions	Nb. d'ions	Posi- tion	Groupe du site	Coordonnées
^{a-} O _I	4	c	m	$\pm (x, y, 1/4; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1/4)$
				$\pm (x; y; z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$
O _{II} ^{a-}	8	d	1	$\pm (\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z})$
Gd ³⁺	4	c	m	$\pm (x, y, 1/4; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1/4)$
Al ³⁺	4	b	1	$(\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

T A B L E A U 3

Paramètres structuraux de Gd Fe O₃

	Position	x	y	z
O _I	4 c	0.05	0.47	
O _{II}	8 d	- 0.29	0.275	0.05
Gd	4 c	- 0.018	0.060	

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. OBTENTION DES ECHANTILLONS

L'aluminate de gadolinium, orthorhombique à température ordinaire, devient cubique entre cette température et son point de fusion, ce qui empêche de l'obtenir sous forme de monocristal à partir de l'état fondu.

Pour obtenir un monocristal orthorhombique de ce sel, il faut travailler à des températures inférieures à la température de transition; on emploie pour cela la méthode du flux : un creuset de platine contenant de l'alumine, de l'oxyde de gadolinium et un solvant (Pb Fe O_3 , PbO ou $\text{Bi}_2 \text{O}_3$) est placé dans un four de manière que le fond du creuset soit la partie la plus chaude. Par suite de l'évaporation du solvant, il s'établit à la surface du bain fondu une solution sursaturée dans laquelle on immerge un germe. Le germe grossit et, après quelques jours, on obtient un cristal présentant des faces naturelles et de forme parallélépipédique (Vu Tien et Antony 1970).

Cette méthode permet d'obtenir des cristaux Gd Al O_3 exempts de mâcles, et ne comportant pas d'inclusion de sels fondus.

Les échantillons possèdent des centres colorés. Ils sont blanchis par traitement thermique vers 1.000°C sous hydrogène ou faible pression d'oxygène.

Nous avons utilisé principalement deux lames cristallines dont les faces les plus développées sont pour l'une, la face $\{0 0 1\}$ contenant les arêtes a et b de la maille orthorhombique, et pour l'autre, la face $\{1 1 0\}$ contenant l'axe c et la bissectrice des axes a et b. Ces cristaux sont dopés à environ 0,1 % de praséodyme.

Les cristaux que nous utilisons sont fabriqués à Orléans au Laboratoire de Recherches sur la Physique des Hautes Températures.

II. MONTAGE EXPERIMENTAL - REGION DU VISIBLE

Les spectres d'absorption et de fluorescence dans le visible, ont été obtenus par spectrographie. Le montage optique utilisé est représenté par la figure 6.

1) Appareils dispersifs

Nous avons travaillé à l'aide de deux spectrographes :

- un spectrographe Huet à prismes, qui couvre un domaine spectral s'étendant de 4.000 \AA à 8.500 \AA et de faible résolution.
- un spectrographe R.E.O.S.C. à dispersion croisée couvrant le domaine spectral 6.980 \AA - 3.760 \AA et ayant une résolution moyenne de 80.000.

2) Sources et spectres repères

Les sources diffèrent suivant que l'on travaille en absorption ou en fluorescence.

Pour les spectres d'absorption, nous avons utilisé une lampe à ruban de tungstène émettant un spectre continu dans tout le visible.

Les spectres de fluorescence ont été obtenus avec une lampe au xénon, émettant dans l'ultraviolet, le violet et le bleu.

Pour étalonner les spectres étudiés, nous avons utilisé les spectres d'émission d'un arc au fer et d'une lampe au néon.

3) Polarisations

Pour obtenir les spectres correspondant aux composantes du champ électrique parallèles à chacun des axes a, b, c du cristal, nous avons utilisé un Wollaston qui sépare, sur la fente d'entrée des spectrographes, les spectres relatifs aux deux composantes du champ électrique de la lumière.

Cette séparation est indispensable pour déterminer le type de symétrie des niveaux d'énergie du cristal.

4) Basses températures

Les spectres ont été obtenus à basse température : 77° K (azote liquide), $4,2^{\circ}$ K (hélium liquide à la pression atmosphérique), $1,7^{\circ}$ K (hélium liquide sous faible pression).

Nous utilisons un cryostat de pyrex (figure 7) formé de deux vases Dewar coaxiaux (Brochard et Hellewege 1953). Le vase extérieur reçoit l'azote liquide, qui fait écran thermique entre le milieu extérieur et le liquide réfrigérant dans lequel nous plongeons directement le cristal.

5) Mesure des fréquences

La fréquence d'une raie est obtenue par interpolation entre deux raies voisines du spectre repère. Ces interpolations sont faites à partir de pointés obtenus soit par lecture sur un comparateur Beaudoin, soit sur des enregistrements réalisés au moyen d'un microdensitomètre Joyce.

III. MONTAGE DANS L'INFRAROUGE

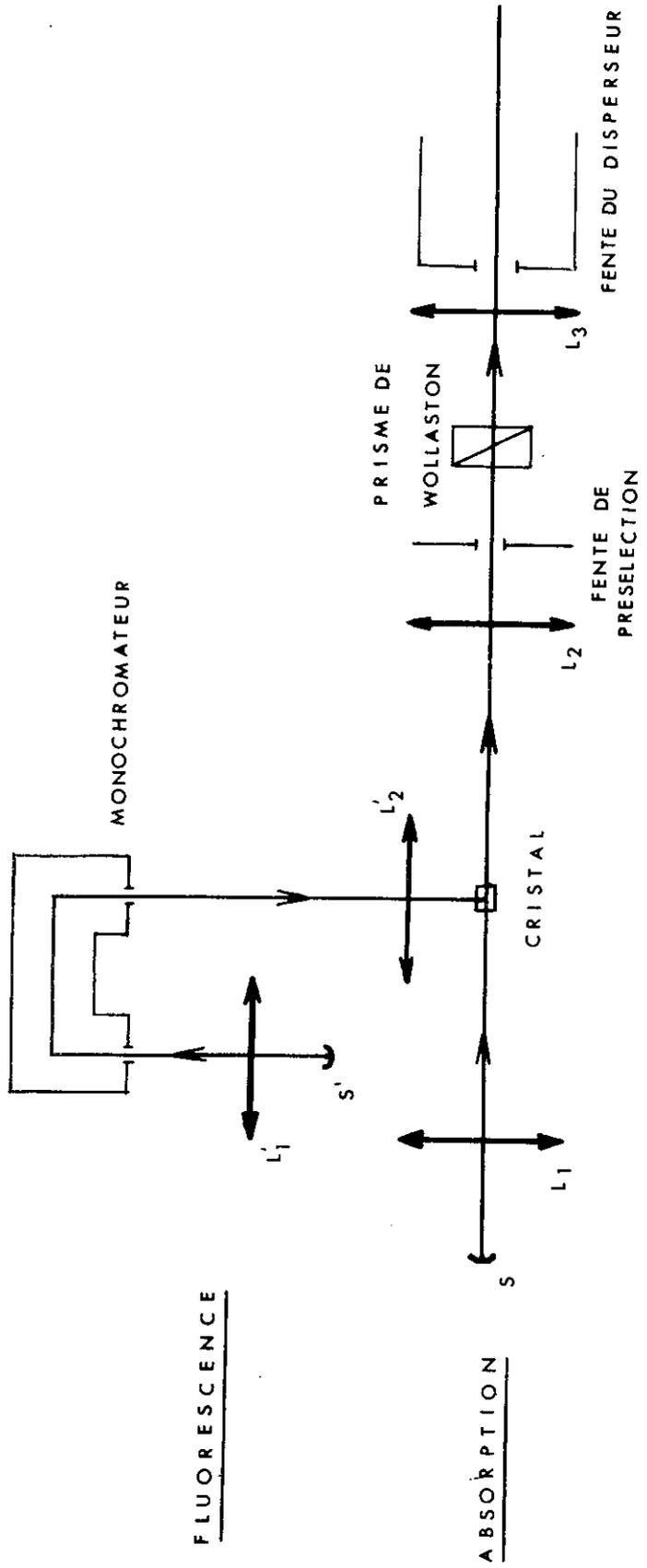
Les spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été obtenus par spectrométrie. Nous avons utilisé un ensemble CODERG qui comprend quatre blocs optiques accompagnés de l'appareillage électronique nécessaire à l'alimentation des sources et à la détection (figure 8).

1) Le bloc source

On peut utiliser, selon les régions, soit un " global ", émettant dans l'infrarouge un spectre continu, soit une lampe à vapeur de mercure qui donne en même temps que des raies dans le visible un spectre continu dans l'infrarouge, dû au rayonnement thermique de son enveloppe de quartz.

2) Le monochromateur

C'est un monochromateur de type Czerny-Turner de 300 mm de focale. Nous possédons, pour l'équiper, 5 réseaux différents qui, associés à des filtres convenablement choisis, permettent de travailler dans le premier ordre entre 500 et 12.000cm^{-1} .

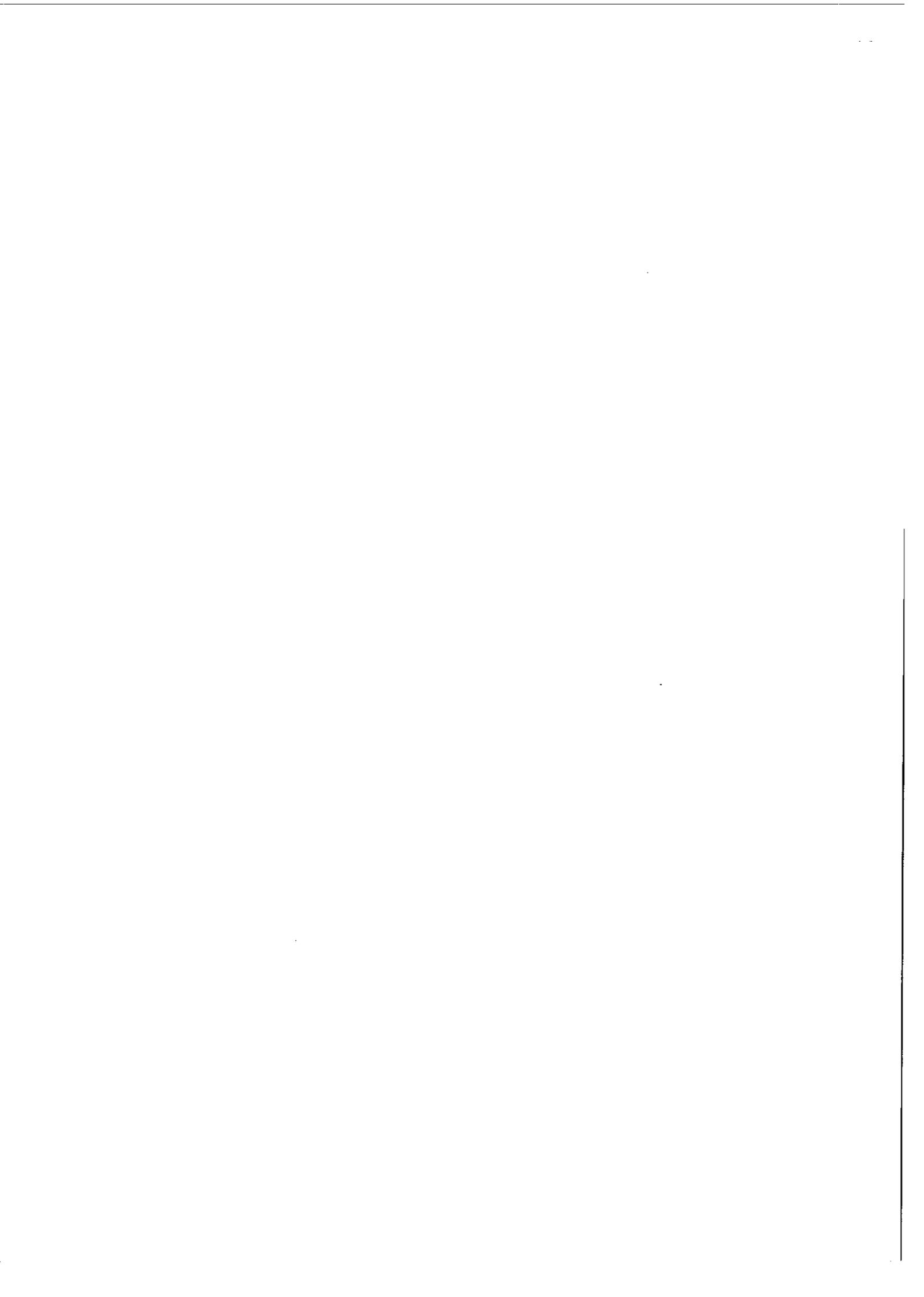


S SOURCE POUR L'ABSORPTION

S' SOURCE POUR LA FLUORESCENCE

$L_1, L_2, L_3, L'_1, L'_2, L'_3$ LENTILLES

Fig.6 - Montage visible



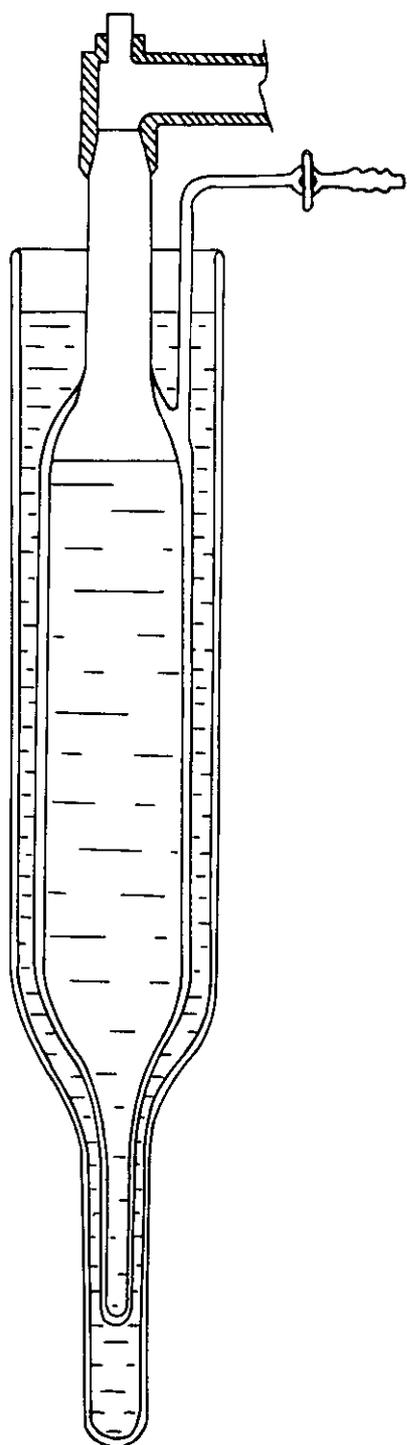
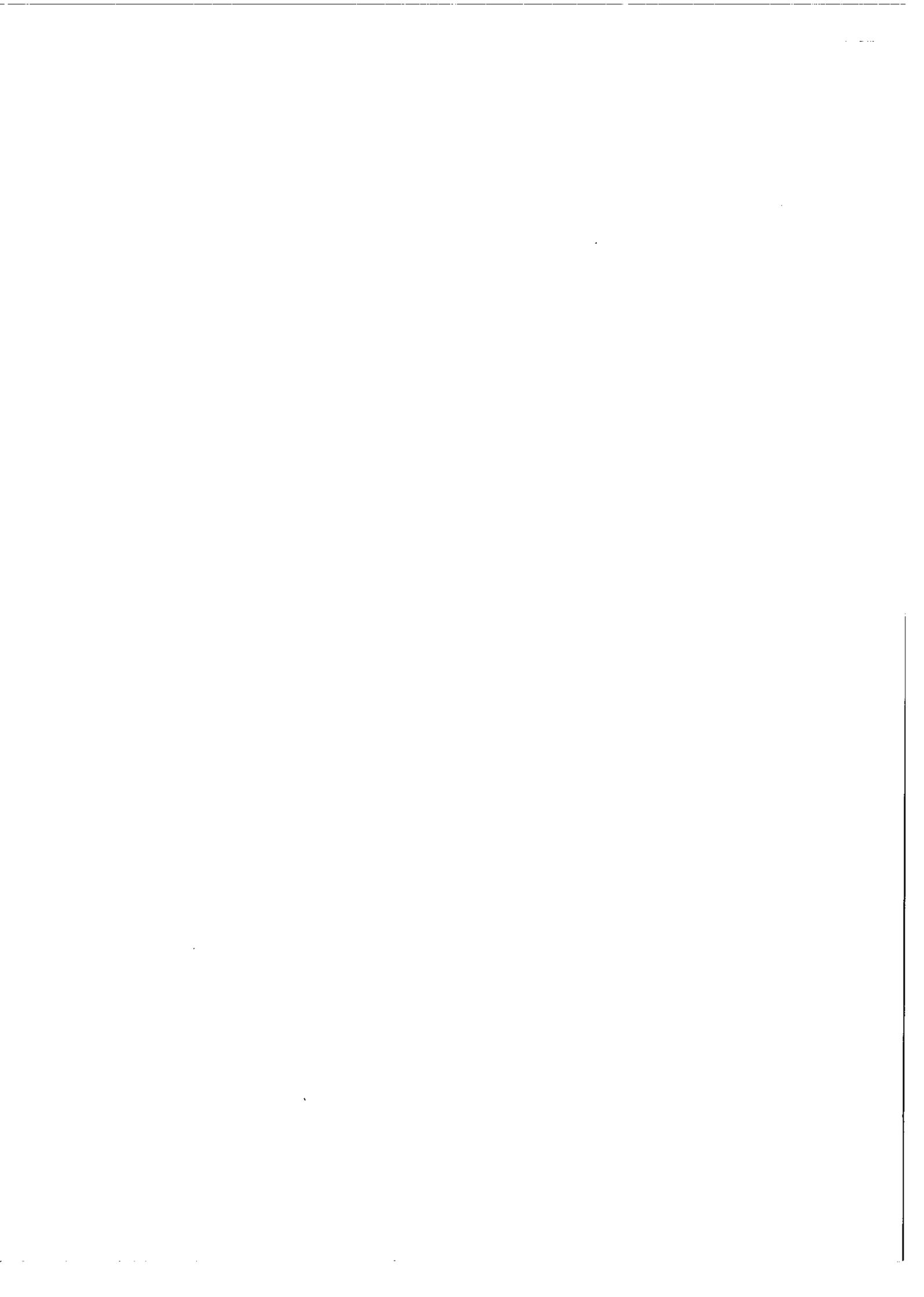


Fig.7 Cryostat de Pyrex



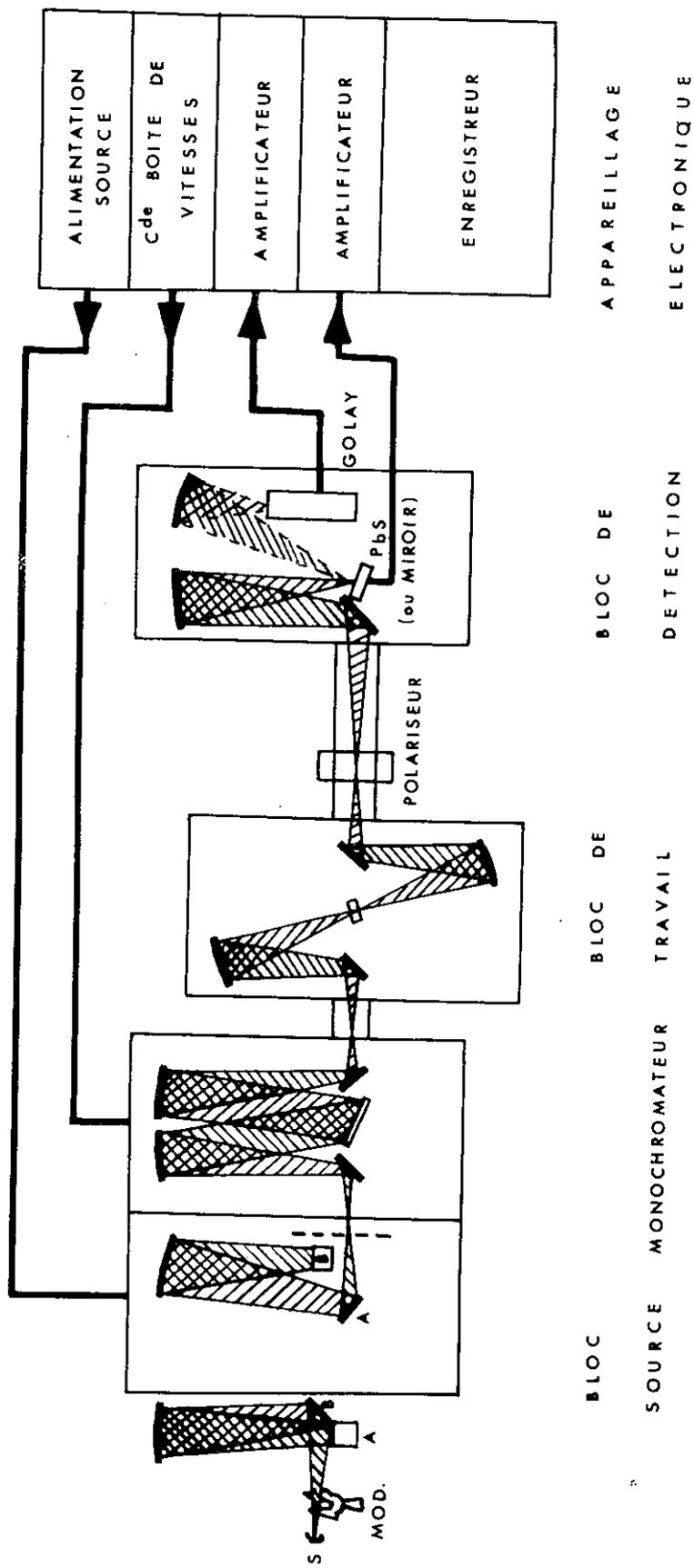
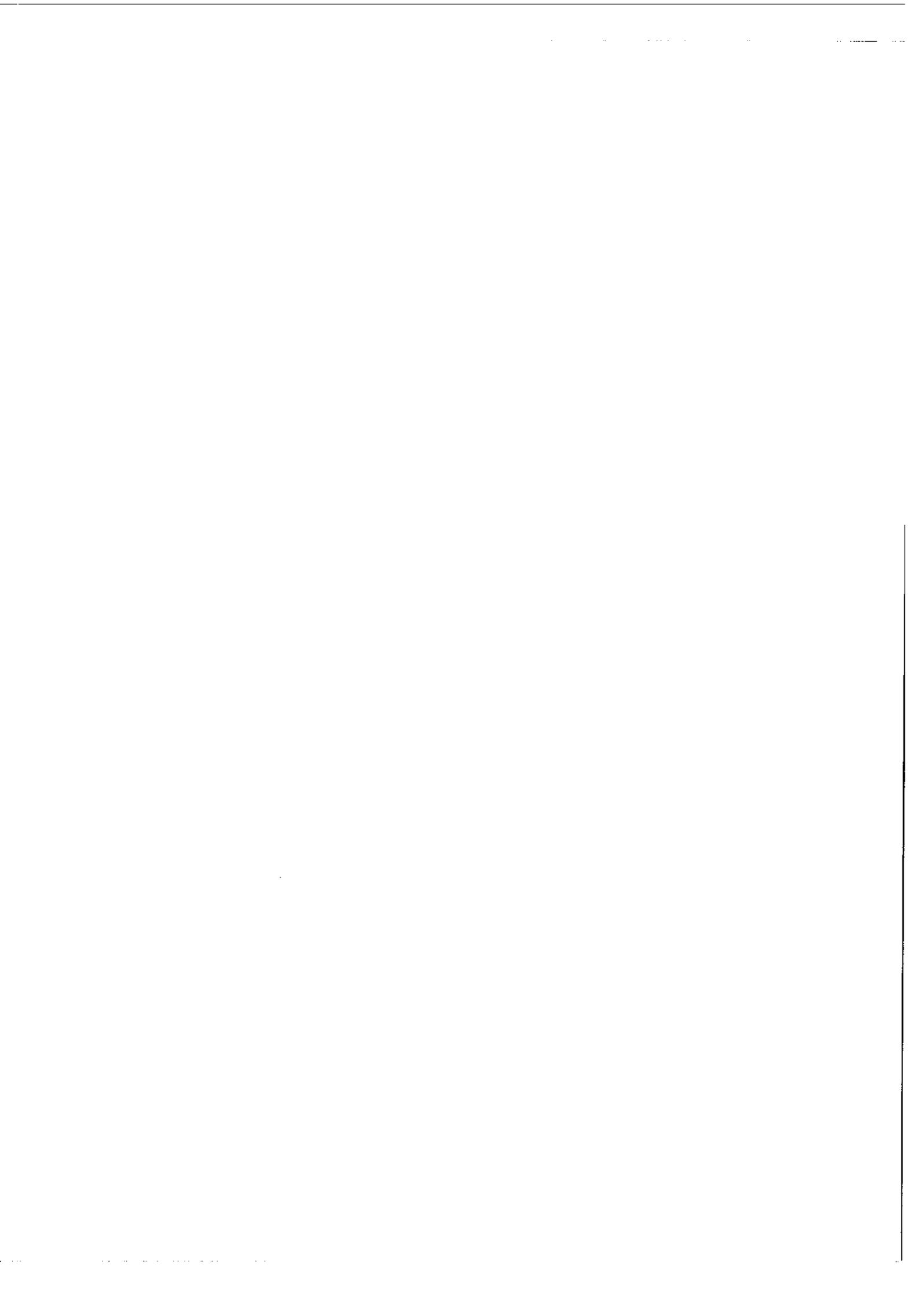


Fig. 8 - Montage Infrarouge



La limite de résolution atteinte par l'appareil varie avec le domaine spectral. Elle est de 3 cm^{-1} entre 2.000 et 10.000 cm^{-1} .

3) Le bloc de travail

La lumière est focalisée sur l'échantillon au moyen d'un système de miroirs sphériques.

On adapte sur le bloc de travail un cryostat métallique à l'extrémité duquel l'échantillon est refroidi par conduction.

Nous disposons de deux cryostats, l'un pour l'azote, l'autre pour l'hélium.

Les deux composantes du champ électrique sont séparées par un polariseur à grille d'or dans la région spectrale située au-dessous de 4.000 cm^{-1} , et par un polariseur de type polaroïd dans la région spectrale située au-dessus de 4.000 cm^{-1} .

4) Le bloc de détection

Il contient deux détecteurs interchangeables :

- un détecteur pneumatique de type Golay qui travaille dans tout l'infrarouge.
- une cellule photorésistive au sulfure de plomb qui ne détecte que les radiations comprises entre 1μ et $2,5 \mu$, mais qui, dans cette région, a une efficacité 100 fois plus grande que celle du détecteur Golay.

5) Obtention du vide

Le spectromètre peut être mis sous vide afin d'éliminer la vapeur d'eau dont les raies d'absorption s'ajouteraient à celles du cristal.

Une pompe primaire permet de mettre sous vide le bloc monochromateur et le bloc de détection.

Le bloc de travail est isolé du reste de l'appareil par des fenêtres de bromure de potassium.

Une seconde pompe primaire fait le vide dans ce dernier bloc et dans l'enceinte extérieure du cryostat.

Une pompe à flux pour le vide secondaire est utilisée pour le bloc de travail et le cryostat lors de manipulations à l'hélium liquide.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les raies observées proviennent de transitions à l'intérieur de la configuration fondamentale $4f^2$. La position et le nombre des niveaux de l'ion libre sont connus; on trouve par ordre de fréquence croissante les niveaux : 3H_4 , 3H_5 , 3H_6 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 1G_4 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1I_6 . La théorie du champ cristallin, que nous exposerons en détail par la suite, permet de prévoir que des sous-niveaux apparaîtront dans les régions spectrales où se trouvent les niveaux de l'ion libre. Nous avons obtenu l'ensemble des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} dans la matrice $GdAlO_3$ au moyen de spectres d'absorption dans le visible et l'infrarouge, et de spectres de fluorescence observés dans le visible.

I. DETERMINATION DES SPECTRES A ETUDIER ET NATURE DES TRANSITIONS

Nous avons vu, dans le chapitre relatif à la structure, que le sel étudié est orthorhombique et présente la symétrie $D_{2h} \left(\frac{2}{m}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m} \right)$.

Soit F_i ($i = a, b, c$; a, b et c sont les directions des trois axes binaires du cristal), un faisceau de lumière parallèle à l'axe i , E_i la composante du champ électrique parallèle à i et M_i la composante du champ magnétique parallèle à i .

On notera (F_i, E_j, M_k) un spectre correspondant aux composantes E_j du champ électrique et M_k du champ magnétique de l'onde lumineuse, et pour l'obtention duquel le cristal a été éclairé suivant la direction F_i .

L'expérience a montré que les spectres :

$$(F_c, E_b, M_a) \text{ et } (F_a, E_b, M_c)$$

$$(F_c, E_a, M_b) \text{ et } (F_b, E_a, M_c)$$

$$(F_a, E_c, M_b) \text{ et } (F_b, E_c, M_a)$$

sont deux à deux identiques. Ces identités permettent de conclure que les transitions sont de nature dipolaire électrique.

Dans toute la suite nous appellerons spectre Π le spectre (F_d, E_c, M_e) (e est l'une des bissectrices des axes a et b et d l'autre), spectre σ' le spectre (F_c, E_b, M_a) , et spectre σ'' le spectre (F_c, E_a, M_b) . Nous désignerons par σ le spectre (F_d, E_e, M_c) .

L'étude de ces différents spectres nous a montré que les raies des spectres σ' et σ'' ont les mêmes fréquences et des intensités différentes, et que le spectre Π est composé de raies de fréquences différentes de celles des spectres σ' et σ'' . Le spectre σ comporte les mêmes fréquences que les spectres σ' et σ'' . Il est donc suffisant d'étudier les spectres Π et σ pour connaître la fréquence et le type de symétrie de chacun des niveaux de l'ion P_r^{3+} dans $Gd Al O_3$.

II. FREQUENCES ET POLARISATIONS DES RAIES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE

Le spectre d'absorption dans le visible a été étudié à $77^\circ K$ et $4,2^\circ K$.

1) Spectre à la température de l'hélium ($4,2^\circ K$)

A cette température, seul le sous-niveau de base du niveau 3H_4 est peuplé et les transitions d'absorption sont toutes issues de ce sous-niveau.

La plupart des fréquences des raies du visible ont été mesurées avec une précision de l'ordre du cm^{-1} à partir de spectres photographiés sur le spectrographe R.E.O.S.C. Quelques raies de faible intensité ou de grande largeur ont nécessité l'emploi du spectrographe HUET. C'est le cas d'une raie de 1D_2 et de certaines raies de 1I_6 .

Nous avons noté les résultats ainsi obtenus sur le tableau 5 en indiquant les longueurs d'onde, les nombres d'ondes et les polarisations relatives à chaque transition ainsi que les niveaux qui leur correspondent.

La figure 9 représente l'enregistrement des spectres du visible photographiés à l'aide du spectrographe HUET.

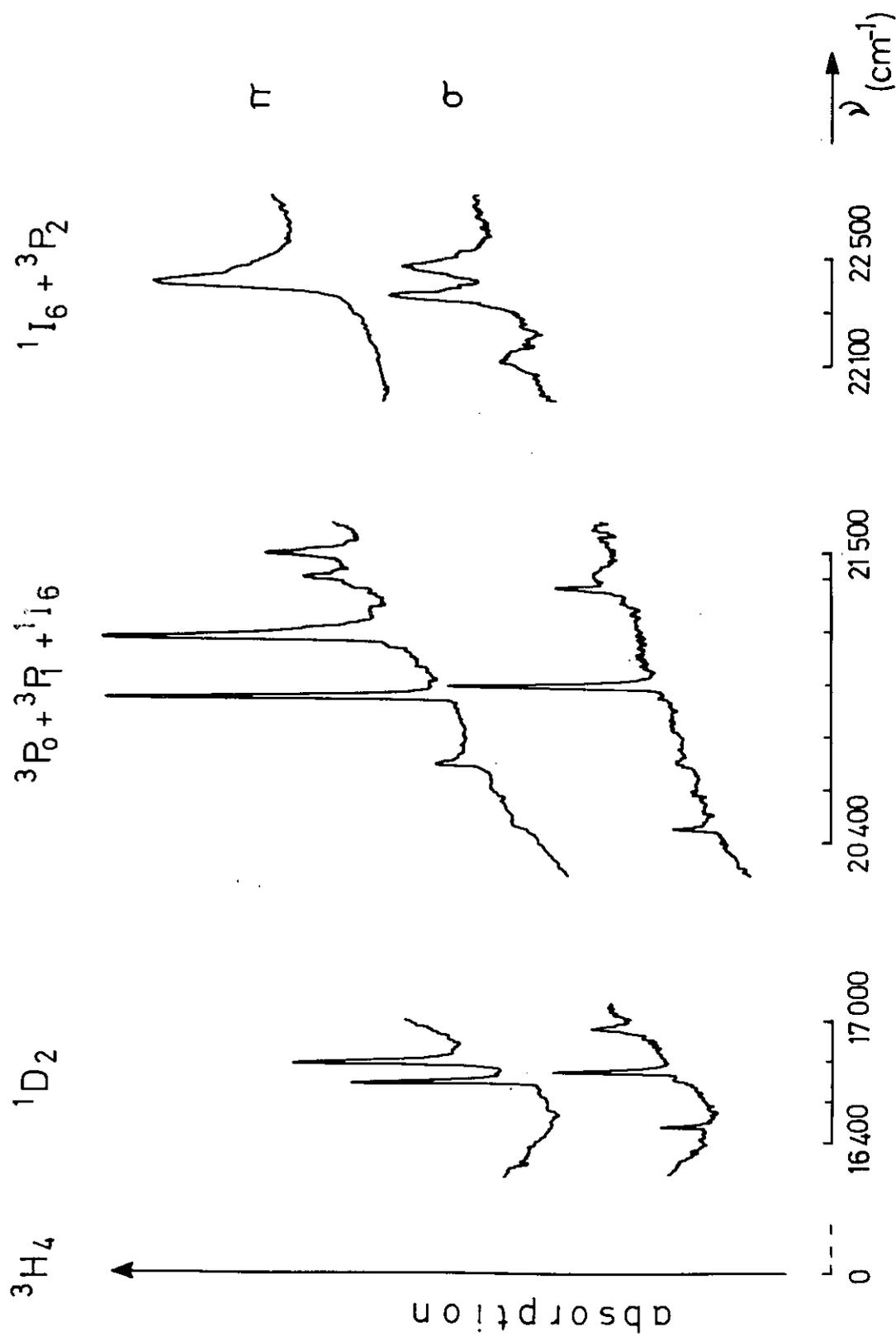


fig.9 - SPECTRE D'ABSORPTION VISIBLE DE Pr^{3+} DANS GdAlO_3



TABLEAU 5.

POLARISATION σ		POLARISATION π		ATTRIBUTIONS
λ (\AA)	ν (cm^{-1})	λ (\AA)	ν (cm^{-1})	
6.085,1	16.429 ± 1	5.987,0	16.698 ± 1	} 1D_2
5.971,7	16.741 ± 1	5.945,0	16.816 ± 2	
5.886,9	16.982 ± 5			
4.885,7	20.462 $\pm 0,5$			3P_0
		4.828,4	20.705 ± 5	1I_6
4.758,8	21.007,5 $\pm 0,5$	4.769,2	20.962 ± 1	} 3P_1
		4.722,9	21.167,5 $\pm 0,5$	
4.679,0	21.366 ± 1	4.671,8	21.399 ± 5	} 1I_6
4.523,6	22.100 ± 5	4.653,1	21.485 ± 5	
4.478,6	22.322 ± 2	4.470,8	22.361 ± 5	} 3P_2
4.459,0	22.420 ± 3			

NIVEAUX DU VISIBILE

2) Spectre à la température de l'azote (77° K)

Le spectre possède les mêmes raies que le spectre à 4,2° K. On voit apparaître en outre un certain nombre de raies supplémentaires. Elles proviennent de transitions partant des premiers sous-niveaux excités du niveau de base qui sont peuplés à cette température. Les fréquences de ces raies figurent sur le tableau 6. En les retranchant aux fréquences des raies obtenues par absorption à 4,2° K (tableau 5), on voit apparaître deux différences principales de 80 cm⁻¹ et 140 cm⁻¹ correspondant aux énergies de deux sous-niveaux excités du niveau 3H_4 . Le tableau 6 indique également la polarisation des raies et les transitions auxquelles elles correspondent.

III. ABSORPTION INFRAROUGE - FLUORESCENCE VISIBLE

Dans le domaine des basses fréquences, et jusqu'à 14.000 cm⁻¹, on explore le spectre, soit par absorption infrarouge, soit par fluorescence observée dans le visible à partir de 3P_0 .

Pour obtenir le spectre de fluorescence, on peuple sélectivement le niveau 3P_0 en excitant le cristal dans une bande spectrale étroite autour de 4.885 Å qui correspond à la longueur d'onde de la transition 3H_4 (0 cm⁻¹) → 3P_0 . Le spectre d'émission que l'on obtient ainsi permet d'atteindre la plupart des niveaux de l'infrarouge (figure 10).

Le spectre de fluorescence donne des résultats plus complets que le spectre d'absorption infrarouge. Ce dernier, en effet, possède des raies très peu intenses qui auraient nécessité pour être obtenues l'emploi de cristaux plus dopés que ceux que nous possédions.

Le tableau 7 donne la longueur d'onde, la fréquence et les attributions des niveaux de l'infrarouge ainsi que la polarisation des transitions correspondantes qui est la même dans le spectre d'absorption (à partir du niveau de base) ou le spectre de fluorescence (à partir du niveau 3P_0).

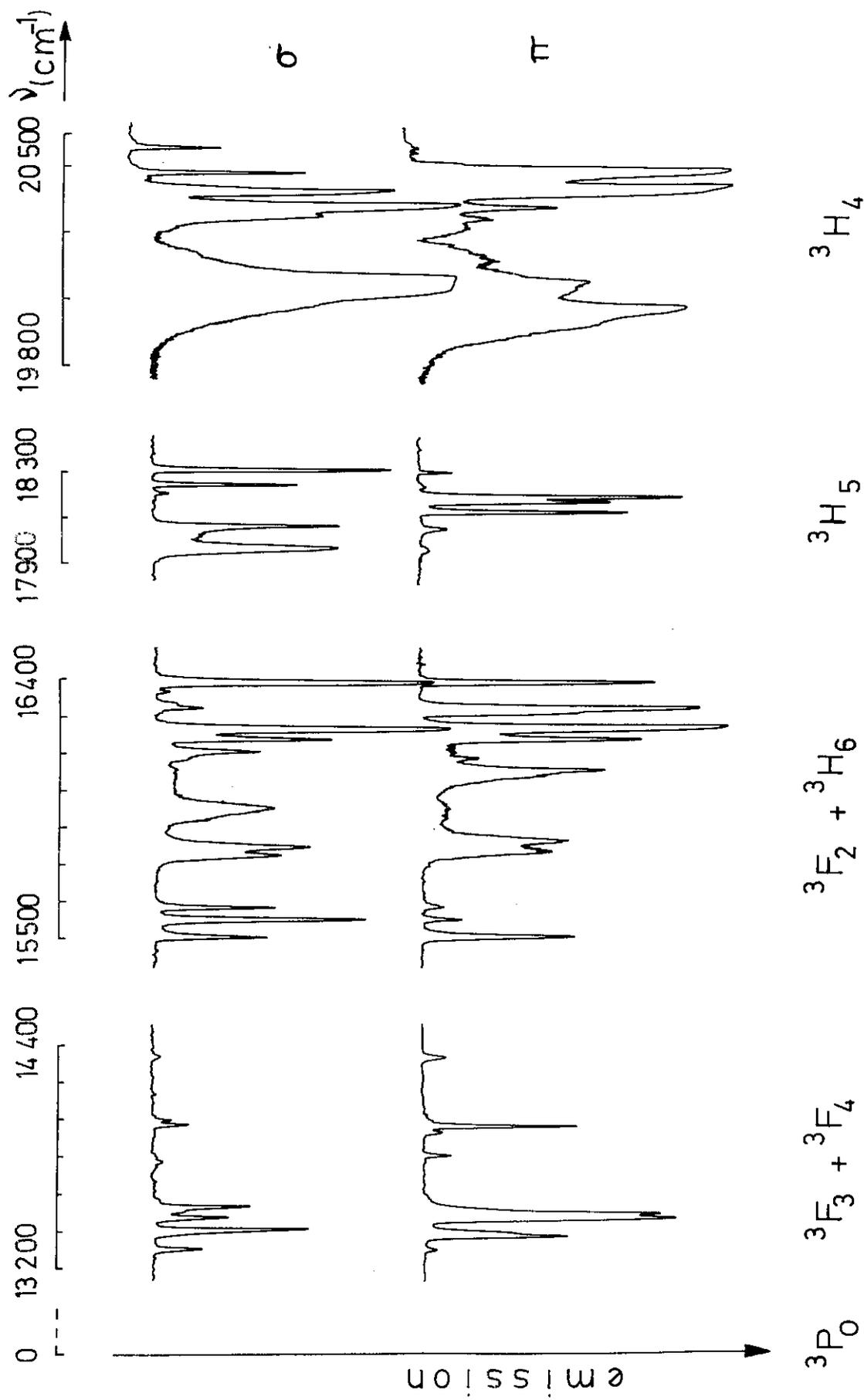


fig.10 - SPECTRE DE FLUORESCENCE VISIBLE DE Pr^{3+} DANS GdAlO_3



T A B L E A U 6

λ Å	ν cm ⁻¹	Polarisations	Attributions
6.144,8	16.349 ± 1	Π	3H_4 (80 cm ⁻¹) → 1D_2 (16.429 cm ⁻¹)
4.904,9	20.382 ± 2	Π	3H_4 (80 cm ⁻¹) → 3P_0 (20.462 cm ⁻¹)
4.801,7	20.820 ± 2	Π	3H_4 (140 cm ⁻¹) → 3P_1 (20.962 cm ⁻¹)
4.787,9	20.880 ± 2	σ	3H_4 (80 cm ⁻¹) → 3P_1 (20.962 cm ⁻¹)
4.777,4	20.926 ± 2	Π	3H_4 (80 cm ⁻¹) → 3P_1 (21.007 cm ⁻¹)

RAIES SUPPLEMENTAIRES OBTENUES A L'AZOTE

T A B L E A U 7

POLARISATION σ		POLARISATION π		ATTRIBU- TIONS
λ (μm)	ν (cm^{-1})	λ (μm)	ν (cm^{-1})	
71,4	140 ± 2	127,5	79 ± 2	} 3H_4
52,6	190 ± 2	76,9	130 ± 2	
23,03	434 ± 5	67,1	149 ± 2	
21,09	474 ± 5	18,58	538 ± 3	
4,628	2.160 ± 1	4,427	2.258 ± 1	} 3H_5
4,505	2.219 ± 4	4,388	2.278 ± 3	
4,176	2.394 ± 5	4,311	2.319 ± 5	
4,023	2.485 ± 5			
2,425	4.123 ± 1	2,354	4.247 ± 1	} 3H_6
2,300	4.346 ± 1	2,305	4.337 ± 1	
2,242	4.459 ± 10	2,275	4.394 ± 5	
2,107	4.744 ± 10	2,200	4.544 ± 10	
2,025	4.939 ± 10	2,040	4.899 ± 10	
2,008	4.979 ± 10	2,019	4.951 ± 10	
1,909	5.237 ± 5	1,855	5.390 ± 5	} 3F_2
1,885	5.303 ± 5			
1,542	6.482 ± 5	1,632	6.125 ± 5	} 3F_3
1,487	6.723 ± 5	1,536	6.510 ± 5	
1,431	6.986 ± 5	1,526	6.549 ± 5	
		1,496	6.681 ± 5	
1,403	7.124 ± 5	1,426	7.011 ± 5	} 3F_4
1,381	7.237 ± 5	1,418	7.048 ± 5	
		1,399	7.148 ± 5	
1,021	9.788 ± 5			1G_4

NIVEAUX DE L'INFRAROUGE

IV . ANTIFERROMAGNETISME DE LA MATRICE Gd Al O₃

Dans un milieu constitué d'ions paramagnétiques, c'est-à-dire d'ions possédant des moments magnétiques propres, les spins sont orientés au hasard, à température ordinaire. Cette absence d'orientation des spins caractérise l'état paramagnétique.

Au-dessous d'une certaine température, l'interaction entre les ions voisins oriente les spins les uns par rapport aux autres. Chaque ion est alors soumis à l'influence de l'induction magnétique due aux ions environnants appelée champ moléculaire. L'ordre dans lequel s'orientent les spins caractérise l'état magnétique du milieu.

L'état antiferromagnétique le plus simple est caractérisé par le schéma suivant d'orientation des spins :



la température à laquelle a lieu la transition de la phase paramagnétique à la phase antiferromagnétique est appelée point de Néel. Cette transition se manifeste par un point anguleux dans la courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température, et par un maximum de capacité calorifique. L'influence du champ moléculaire peut se traduire sur le spectre optique d'un ion paramagnétique par une décomposition ou un déplacement de ses sous-niveaux Zeemann.

Des mesures de susceptibilité magnétique effectuées entre 100° K et 1,3° K ont montré que Gd Al O₃ devient antiferromagnétique à 3,89° K [Blazey et Rohrer (1967, 1968), Hawkes et Leask (1968), Leask et Banks (1968), Tenenbaum (1969)].

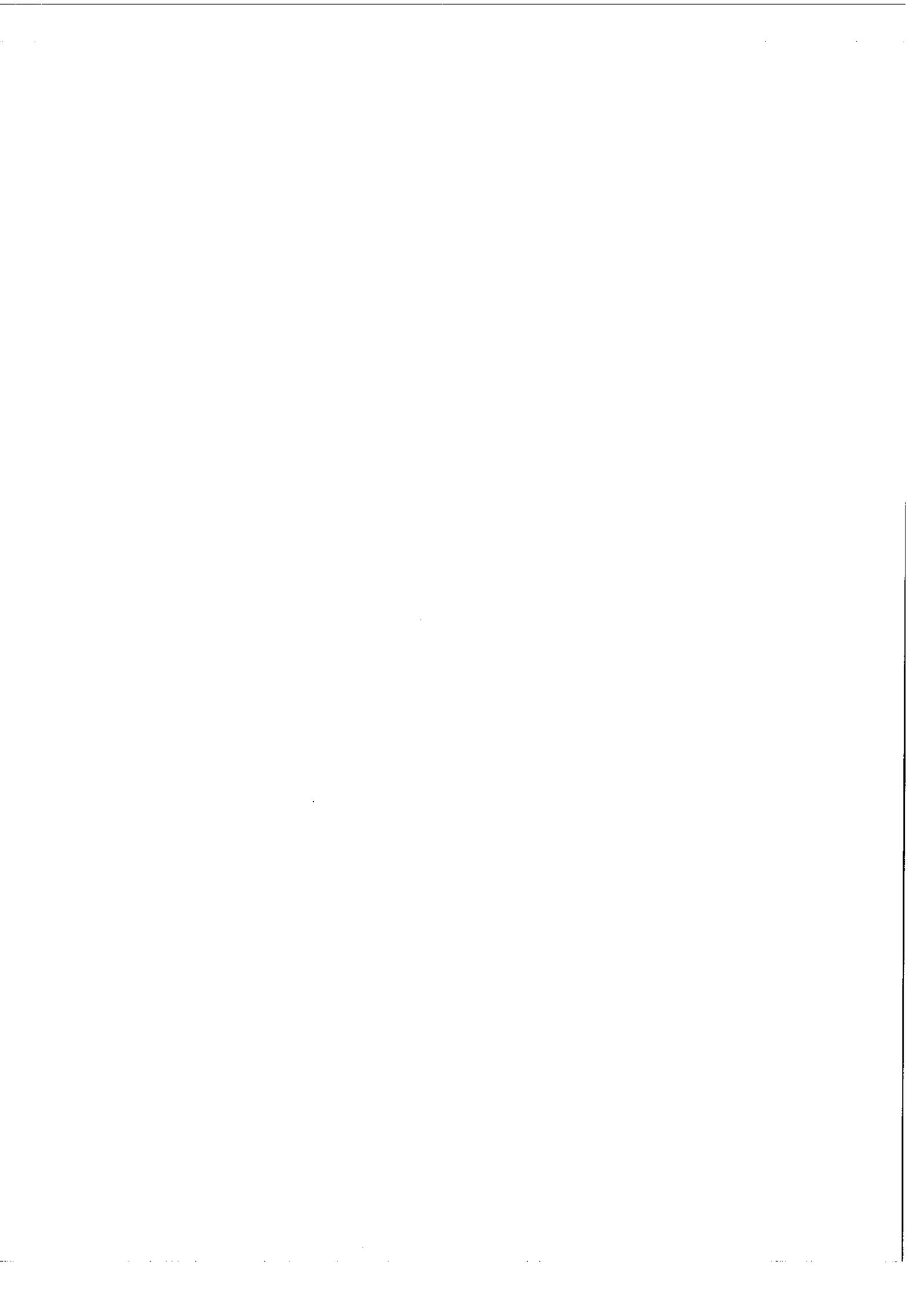
Il était donc intéressant d'étudier le spectre au-dessus et au-dessous de cette température et de comparer les résultats.

La dégénérescence étant déjà complètement levée pour l'ion P_r³⁺ par le champ cristallin, on ne pouvait s'attendre qu'à un déplacement des raies et non à une décomposition. Pour mettre en évidence ce déplacement éventuel, nous avons photographié, sur une même plaque, l'un au-dessous de l'autre les

spectres à $4,2^{\circ}$ K et $1,7^{\circ}$ K relatifs à une même direction du vecteur champ électrique de la lumière transmise par le cristal.

Ces expériences, dans lesquelles nous avons éliminé le plus possible les imprécisions, ne nous ont cependant pas permis de mettre en évidence un déplacement en fréquence des niveaux au cours de la transition de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique.

P A R T I E T H E O R I Q U E



D - E T U D E T H E O R I Q U E

Cette étude a pour but d'interpréter le spectre expérimental de l'ion praséodyme dans l'aluminate de gadolinium. Elle est basée sur la théorie du champ cristallin.

En 1929, Gibbs et ses Collaborateurs ont interprété les spectres des ions Pr^{3+} et Tm^{3+} dans des matrices cristallines. Pour cela, ils ont émis l'hypothèse selon laquelle les raies et les bandes observées dans les spectres atomiques d'ions terres rares dans des matrices cristallines proviennent de transitions à l'intérieur de leur configuration fondamentale $4f^N$. La même année Bethe, en appliquant la théorie des groupes à la mécanique quantique a montré qu'il se produit une levée de dégénérescence des niveaux de l'ion lorsque celui-ci est placé dans un cristal.

Les énergies des sous-niveaux sont solution de l'équation de Schrödinger :

$$H \psi = E \psi .$$

L'hamiltonien H peut s'exprimer en fonction d'opérateurs tensoriels introduits par Racah en 1942. Ce formalisme apporte une simplification par rapport aux méthodes mises au point par Condon et Shortley et jusque-là employées pour le calcul des spectres atomiques.

L'introduction en 1952 des opérateurs équivalents par Stevens a permis une analyse théorique des éthylsulfates de terres rares par Elliott et Stevens et des nitrates doubles par Judd.

En 1961 Margolis a calculé les niveaux d'énergie du praséodyme dans Pr Cl_3 à partir des résultats expérimentaux de Dieke et Sarup en traitant séparément la décomposition en multiplet et celle due au champ cristallin.

C'est également par un traitement séparé des divers effets qui agissent sur l'ion que Gruber a étudié l'ion Pr^{3+} dans des matrices d'éthylsulfates. Ces études ont montré qu'il était souhaitable, pour rendre compte plus exactement des spectres d'ions dans des matrices cristallines, de considérer en même temps les effets relatifs à l'ion et à son entourage.

En 1969 N. Pelletier-Allard et F. Martin-Brunetiere ont calculé les niveaux d'énergie de l'ion praséodyme dans La Al O_3 , en traitant simultanément tous ces effets à l'aide d'une méthode paramétrique.

Il paraissait intéressant de faire une étude analogue à cette dernière pour interpréter les niveaux d'énergie des ions Pr^{3+} substitués partiellement aux ions Gd^{3+} dans la matrice d'aluminate de gadolinium.

Le site de l'ion Pr^{3+} dans la matrice Gd Al O_3 a une symétrie plus basse que dans La Al O_3 . L'interprétation théorique étant encore plus complexe dans ce cas, nous avons réuni les éléments indispensables à une étude théorique ultérieure plus complète.

Nous nous sommes surtout attachés à chercher une symétrie approchée pour le site de l'ion Pr^{3+} , qui permettrait de simplifier les calculs.

I. ETUDE DE L'HAMILTONIEN

L'hamiltonien d'un ion dans un cristal s'écrit sous la forme d'une somme de plusieurs hamiltoniens

$$H = H_{\text{conf}} + H_e + H_{\text{S-O}} + H_c$$

H_{conf} correspond à la distribution des électrons sur les diverses orbites,

H_e représente l'interaction électrostatique entre les deux électrons optiques f de Pr^{3+} ,

$H_{\text{S-O}}$ représente l'interaction spin-orbite des deux électrons f ,

H_c représente l'action du milieu cristallin sur l'ion dopant. Il est appelé hamiltonien du champ cristallin.

La somme des trois premiers termes représente l'hamiltonien de l'ion libre dont la forme tensorielle est bien connue (Racah 1949 et 1952).

Nous n'étudierons donc en détail que la partie de l'hamiltonien relative au champ cristallin.

1) Expression de l'hamiltonien du champ cristallin

La théorie du champ cristallin suppose qu'il est possible de déterminer de façon satisfaisante les propriétés spectroscopiques d'un composé complexe cristallisé, en admettant qu'il est constitué d'un ensemble d'ions métalliques sans interactions mutuelles. On suppose également que les interactions entre l'ion étudié et le milieu environnant sont d'origine purement électrostatique.

Soit un système de coordonnées ayant pour origine l'ion à étudier et dans lequel les électrons de cet ion ont les coordonnées r_i, θ_i, ϕ_i .

L'hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$H_c = -e \sum_i V (r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \text{où}$$

$V (r_i, \theta_i, \phi_i)$ est le potentiel créé par le milieu environnant sur l'électron i .

Ce potentiel électrostatique est solution de l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ et peut donc être développé en harmoniques sphériques $Y_{kq} (\theta, \phi)$ d'où :

$$H_c = \sum_{i,k,q} b_k^q (i) Y_{kq} (\theta_i, \phi_i).$$

Si l'on admet que les ions du milieu environnant peuvent être considérés comme des charges ponctuelles de valeur $g_j e$ placées aux points de coordonnées $\rho_j, \alpha_j, \beta_j$, on peut écrire :

$$V (i, j) = - \frac{g_j e}{|r_i - \rho_j|} .$$

Dans ce cas les coefficients $b_k^q (i)$ se factorisent et on obtient :

$$b_k^q (i) = a_k^q r_i^k$$

avec

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

d'où :

$$H_c = \sum_{i,j,k,q} \frac{4 \pi}{2k+1} \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} r_i^k Y_{kq}^* (\alpha_j, \beta_j) Y_{kq} (\theta_i, \phi_i)$$

En introduisant les opérateurs tensoriels :

$$C_q^k = \sqrt{\frac{4 \pi}{2k+1}} \sum_i Y_{kq} (\theta_i, \phi_i)$$

et

$$U_q^k = \frac{C_q^k}{\langle l \| C^k \| l \rangle}$$

avec

$$\langle l \| C^k \| l \rangle = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et en remplaçant les r_i^k par leur valeur moyenne $\langle r^k \rangle$ sur une fonction d'onde monoélectronique $4f$, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_c = (-1)^l (2l+1) \sum_{k,q} \langle r^k \rangle \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{4 \pi}{2k+1}} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^* (\alpha_j, \beta_j) U_q^k$$

Si l'on pose :

$$A_k^q = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{4 \pi}{2k+1}} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^* (\alpha_j, \beta_j)$$

et

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle$$

l'hamiltonien se met sous la forme :

$$H_c = \sum_{kq} B_k^q U_q^k$$

Les coefficients B_k^q de l'opérateur U_q^k sont les produits d'une quantité structurale A_k^q par une intégrale radiale $\langle r^k \rangle$.

Les propriétés des symboles 3_j et des harmoniques sphériques imposent aux valeurs de k et q les conditions suivantes :

$$0 \leq k \leq 2l$$

$$-k \leq q \leq k.$$

2) Etude des éléments de matrice

Le fait d'introduire un ion dans un cristal équivaut à ajouter dans l'hamiltonien de l'ion libre, une perturbation anisotrope possédant la symétrie sphérique. 

Les éléments de matrice de H_c dépendent des projections M_J des moments angulaires J sur l'axe de quantification. On étudie donc la matrice de H sur les états

$$| 4 f^2 S L J M_J \rangle$$

Chaque élément de matrice

$$\langle 4 f^2 S' L' J' M_J' | H | 4 f^2 S L J M_J \rangle$$

est constitué de la somme des éléments de matrice de H_{conf} , H_e , H_{S-0} , H_c sur le schéma des états $| 4 f^2 S L J M_J \rangle$.

Les éléments de matrice de H_{conf} sur ces états sont diagonaux et tous égaux. Leur valeur commune représente l'énergie de la configuration.

Les éléments de matrice de H_c sont diagonaux et s'expriment comme des combinaisons linéaires des intégrales de Slater F^k définies comme suit :

$$F^k = \iint_0^\infty R_{nl} (1) R_{nl} (2) \frac{r < k}{r > k+1} R_{nl} (1) R_{nl} (2) dr_1 dr_2.$$

Seules interviennent les intégrales de Slater pour lesquelles k est pair et compris entre 0 et $2l$.

Pour la configuration $4f^2$:

$$k = 0, 2, 4, 6.$$

Les éléments de matrice non nuls de H_{S-O} s'expriment en fonction de la constante de couplage spin-orbite de l'électron $4f$

$$\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) \xi(r) dr$$

où $\xi(r)$ est l'opérateur représentant l'énergie d'interaction de spin-orbite de l'électron f .

Le théorème de Wigner-Eckart permet de calculer les éléments de matrice de l'opérateur H_c

$$\langle 4f^2 S' L' J' M'_J | H_c | 4f^2 S L J M_J \rangle = \sum_{kq} (-1)^{J'-M'_J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix} \langle 4f^2 S' L' J' || U^k || 4f^2 S L J \rangle B_k^q$$

où l'élément de matrice réduit

$$\langle 4f^2 S' L' J' || U^k || 4f^2 S L J \rangle \quad \text{s'écrit sous la forme :}$$

$$\langle 4f^2 S' L' J' || U^k || 4f^2 S L J \rangle = (-1)^{L+S+J'+k} \left\{ [J] [J'] \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L' J' S \\ J L k \end{matrix} \right\} \langle 4f^2 S L' || U^k || 4f^2 S L \rangle$$

Les coefficients $\begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix}$ ne sont différents de zéro que si

$$-M'_J + q + M_J = 0.$$

Le champ cristallin mélange les sous-niveaux

$$| 4f^2 S' L' J' M'_J \rangle \quad \text{et} \quad | 4f^2 S L M'_J - q \rangle$$

3) Diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien H

Les éléments de matrice de H sur les états $|4f^2 S L J M_J \rangle$ s'expriment comme des combinaisons linéaires des intégrales de Slater F^0, F^2, F^4, F^6 , de la constante de structure fine $\zeta(4f)$, et des quantités B_k^q . Les coefficients de ces combinaisons linéaires sont tabulés (Nielson et Koster).

Pour calculer ces éléments de matrice, nous pouvons calculer $F^k, \zeta(4f)$ et B_k^q à partir de leurs expressions littérales. Dans l'hypothèse des charges ponctuelles le calcul de la partie A_k^q des coefficients B_k^q est réalisable à partir des données structurales relatives au cristal.

$F^k, \zeta(4f)$ et le facteur $\langle r^k \rangle$ des coefficients B_k^q sont des intégrales radiales. Le calcul a priori de telles intégrales, déjà délicat dans le cas de l'ion libre, est rendu plus difficile encore pour l'ion dans le champ cristallin car ses fonctions d'onde sont perturbées par le recouvrement des fonctions d'onde des ions voisins.

C'est pourquoi le calcul des éléments de matrice se fait habituellement à l'aide d'une méthode paramétrique qui consiste à considérer F^k, ζ et B_k^q comme des paramètres librement ajustables aux données expérimentales. Pour commencer le calcul on donne aux paramètres des valeurs que l'on pense proches des valeurs réelles. On diagonalise la matrice de l'hamiltonien puis on minimise l'écart quadratique moyen entre les valeurs calculées et les énergies expérimentales, ce qui permet d'obtenir de meilleures valeurs de paramètres. On recommence avec ces valeurs le cycle diagonalisation-minimisation des écarts jusqu'à parvenir à un écart quadratique moyen constant quelles que soient les opérations de minimisation effectuées.

Il existe au Laboratoire Aimé Cotton une chaîne de programmes qui permet d'effectuer automatiquement ce calcul paramétrique sur le calculateur électronique UNIVAC 1108. Quatre programmes constituent cette chaîne :

AGENAC calcule les éléments de matrice,

ASSAC les assemble dans l'ordre souhaité,

DIAGAC diagonalise la matrice de H à partir de valeurs données des paramètres,

GRAMAC ajuste les valeurs des paramètres à l'expérience en minimisant les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par une méthode de moindres carrés.

II. CALCUL A PRIORI DE LA PARTIE STRUCTURALE DES PARAMETRES B_k^q DU CHAMP CRISTALLIN

Rappelons que les paramètres du champ cristallin s'écrivent :

$$B_k^q = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle r^k \rangle \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^* (\alpha_j, \beta_j)$$

$$= A_k^q \langle r^k \rangle$$

Nous avons vu que l'on ne sait pas calculer avec précision $\langle r^k \rangle$.

La partie structurale A_k^q , qui dépend de la position des autres ions du cristal par rapport à l'ion central, donc de la symétrie au site de ce dernier, peut, elle, être calculée avec une relative précision (20 %).

La somme sur j est en principe infinie, mais en pratique on peut la limiter aux plus proches voisins de l'ion étudié.

Connaissant les quantités A_k^q , on peut calculer les rapports

$$\frac{B_k^q}{B_k^{q'}} = \frac{A_k^q}{A_k^{q'}}$$

qui permettent d'éliminer les intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ et d'exprimer tous les paramètres correspondant à une même valeur de k en fonction d'un seul d'entre eux.

La connaissance des rapports présente l'avantage de diminuer le nombre de paramètres que l'on introduit d'emblée dans le calcul, et pour lesquels il est nécessaire de connaître une valeur approchée.

Nous avons écrit un programme permettant de calculer la partie structurale des paramètres du champ cristallin.

Ce programme fait appel à un programme de la bibliothèque Fortran UNIVAC calculant les polynômes de Legendre, et donne les valeurs des paramètres A_k^q . Les paramètres A_k^{-q} sont déduits des paramètres A_k^q par la relation

$$A_k^{-q} = (-1)^q (A_k^q)^*$$

Nous verrons par la suite que ce programme (tableau 8) en rendant rapide le calcul des paramètres A_k^q , a permis en outre d'étudier les possibilités de symétrie approchée pour le site de l'ion Pr^{3+} .

III. RECHERCHE D'UNE SYMETRIE APPROCHEE

La théorie des groupes nous renseigne sur le nombre, la dégénérescence et le type de symétrie des niveaux d'énergie d'un ion dans un champ cristallin. Le champ cristallin de symétrie C_s lève complètement la dégénérescence des niveaux de l'ion car le groupe de symétrie ponctuel C_s ne possède que deux représentations irréductibles (Γ_1 et Γ_2) toutes deux de degré un (tableau 9a).

Les niveaux de J donné se décomposent donc en $2J + 1$ sous-niveaux sous l'effet du champ cristallin. La symétrie de chacun d'eux est indiquée dans le tableau 9b.

Les règles de sélection sont celles que l'on peut établir à partir du théorème de Wigner-Eckart : une transition entre deux états Γ_i et Γ_f , induite par l'opérateur Γ_p , sera permise si le produit $\Gamma_i \times \Gamma_p$ contient Γ_f . Les transitions étant toutes de nature dipolaire électrique, elles sont induites par l'opérateur dipolaire électrique $\vec{e}\vec{r}$ dont les composantes e_x , e_y , (x et y dans le plan de symétrie) et e_z , sont respectivement de type Γ_1 , Γ_1 et Γ_2 .

Les règles de sélection sont portées sur le tableau 9c.

La symétrie du site de l'ion détermine le nombre de paramètres non nuls du champ cristallin.

Nous verrons dans la suite que 15 paramètres B_k^q sont nécessaires pour écrire l'hamiltonien du champ cristallin relatif à l'ion Pr^{3+} dans l'aluminate de Gadolinium. En ajoutant à ce nombre les 7 paramètres qui sont nécessaires pour exprimer l'hamiltonien de l'ion libre, on arrive à un total de 22 paramètres pour exprimer les éléments de matrice de l'hamiltonien H .

T A B L E A U 9

:	:	:	:	:	:
:	E	\bar{E}	σ	σ	Base
:	:	:	:	:	:
:	Γ_1	1	1	1	1
:	:	:	:	:	x,y
:	:	:	:	:	:
:	Γ_2	1	1	-1	-1
:	:	:	:	:	z
:	:	:	:	:	:

(a) Table de caractères du groupe C_s

$J = 0$	Γ_1
$J = 1$	$\Gamma_1 + 2 \Gamma_2$
$J = 2$	$3 \Gamma_1 + 2 \Gamma_2$
$J = 3$	$3 \Gamma_1 + 4 \Gamma_2$
$J = 4$	$5 \Gamma_1 + 4 \Gamma_2$
$J = 5$	$5 \Gamma_1 + 6 \Gamma_2$
$J = 6$	$7 \Gamma_1 + 6 \Gamma_2$

(b) Décomposition des niveaux suivant les valeurs de J dans un champ cristallin de symétrie C_s

Transition σ	Transition Π
$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_1$	$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2$
$\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma_2$	

(c) Règles de sélection du groupe C_s

```

1* C
2* C
3* C
4* C  CALCUL DES QUANTITES STRUCTURALES DES PARAMETRES DU CHAMP CRISTALLIN
5* C          A(K,Q)
6* C
7* C
8* C
9* C          PROGRAMME PRINCIPAL
10* C
11* C          CARTES PARAMETER
12* C          NIE NOMBRE D'IONS ENVIRONNANT L'ION CENTRAL
13* C          NPAR NOMBRE DE PARAMETRES A CALCULER
14* C          PARAMETER NIE=20
15* C          PARAMETER NPAR=15
16* C
17* C          DIMENSION DES DONNEES
18* C          NG(J) CHARGES DES IONS ENVIRONNANT L'ION CENTRAL
19* C          RO(J) DISTANCE DE CES IONS A L'ION CENTRAL
20* C          ARG(J) COSINUS DES ANGLES ALPHA
21* C          COS(J) COSINUS DES ANGLES BETA
22* C          SIN(J) SINUS DES ANGLES BETA
23* C          DIMENSION COS(NIE),SIN(NIE),RO(NIE),ARG(NIE),NG(NIE)
24* C
25* C          TROISJ(N) SYMBOLES TROISJ(L,N,L,0,0,0)
26* C          DIMENSION TROISJ(NPAR)
27* C
28* C          DIMENSION DES TABLEAUX CALCULES
29* C          MK(IK) TABLEAU DES VALEURS PRISES PAR L'INDICE Q
30* C          DIMENSION MK(NPAR)
31* C          COSM(M1) TABLEAU DES VALEURS DE COSINUS Q*BETA
32* C          SINM(M1) TABLEAU DES VALEURS DE SINUS Q*BETA
33* C          DIMENSION COSM(NPAR),SINM(NPAR)
34* C          RA(M1,N) TABLEAU DES PARTIES REELLES DE A(K,Q)
35* C          TA(M1,N) TABLEAU DES PARTIES IMAGINAIRES DE A(K,Q)
36* C          DIMENSION RA(NPAR,NPAR),TA(NPAR,NPAR)
37* C
38* C          DECLARATIONS
39* C          INTEGER FACT,O,P,PAS
40* C          LOGICAL LM
41* C          EQUIVALENCE (LM,M)
42* C
43* C          LECTURES DES DONNEES
44* C          1 FORMAT()
45* C
46* C          L NOMBRE QUANTIQUE ORBITAL DES ELECTRONS OPTIQUES DE L'ION
47* C          ETUDIE
48* C          K=0 OU 1 SELON QUE L'ON CALCULE LES QUANTITES A(K,Q), DE RANG
49* C          PAIR OU IMPAIR
50* C          READ 1,L,K
51* C
52* C          PAS DEGRE DE SYMETRIE DU SITE DE L'ION ETUDIE
53* C          READ 1,PAS
54* C
55* C
56* C
57* C

```

```

58* C
59* C
60* C
61* READ 1,(NG(J),J=1,NIE)
62* READ 1,(RO(J),J=1,NIE)
63* READ 1,(ARG(J),J=1,NIE)
64* READ 1,(COS(J),J=1,NIE)
65* READ 1,(SIN(J),J=1,NIE)
66* READ 1,(TROI SJ(N),N=N1,N2,2)
67* N1=1+K
68* N2=2*L
69* C
70* C DEBUT DU CALCUL
71* C
72* C DEBUT DE BOUCLE SUR N(N REPRESENTÉ L'INDICE K DE A(K,Q))
73* DO 23 N=N1,N2,2
74* NP=N+1
75* C
76* C DEBUT DE LA BOUCLE SUR M1(M1 REPRESENTÉ L'INDICE Q DE A(K,Q))
77* DO 22 M1=1,NP,PAS
78* M=M1-1
79* C
80* C SOMMATION SUR J
81* DO 21 J=1,NIE
82* R=0
83* X=ARG(J)
84* CO=COS(J)
85* SI=SIN(J)
86* C
87* C APPEL DU SOUS-PROGRAMME DE LA BIBLIOTHEQUE FORTRAN UNIVAC
88* C CALCULANT LES POLYNOMES DE LEGENDRE(PLG)
89* CALL ASSLEG(M,N,X,R,PLG)
90* C
91* C APPEL DU SOUS-PROGRAMME CALCULANT COSINUS ET SINUS Q*BETA
92* CALL SP(M1,CO,SI,COSM,SINM)
93* C
94* A=NG(J)*PLG
95* A1=A*COSM(M1)
96* A2=A*SINM(M1)
97* A1=A1*(10**4)
98* A2=A2*(10**4)
99* B=(RO(J)**(N+1))
100* A1=A1/B
101* A2=A2/B
102* RA(M1,N)=RA(M1,N)+A1
103* TA(M1,N)=TA(M1,N)+A2
104* C
105* C FIN DE LA SOMMATION SUR J
106* 21 CONTINUE
107* O=FACT(N-M)
108* P=FACT(N+M)
109* IF(M.EQ.0) GO TO 120
110* IF(LM) GO TO 121
111* 120 N3=1
112* C
113* C
114* C
115* C

```

```

116* C
117* C
118* C
119* C
120* GO TO 122
121* 121 N3=-1
122* 122 RA(M1,N)=(N3*RA(M1,N)*(SQRT(FLOAT(0)))*(2*L+1)*TROISJ(N))/
123* S(SQRT(FLOAT(P)))
124* TA(M1,N)=(N3*TA(M1,N)*(SQRT(FLOAT(0)))*(2*L+1)*TROISJ(N))/
125* S(SQRT(FLOAT(P)))
126* C
127* C FIN DE LA BOUCLE SUR M1
128* 22 CONTINUE
129* C
130* C FIN DE LA BOUCLE SUR N
131* 23 CONTINUE
132* C
133* C EDITON DES RESULTATS
134* C FORMATS D'IMPRESSION
135* C
136* 2 FORMAT(15X'POUR CHAQUE COUPLE K,Q,LE PREMIER NOMBRE REPRESENTE LA
137* SPARTIE REELLE,LE DEUXIEME LA PARTIE ',/,15X,'IMAGINAIRE DE A(K,Q)'
138* S//)
139* 3 FORMAT(//,55X,'VALEURS DES QUANTITES A(K,Q)')//)
140* 4 FORMAT(15X'LES RESULTATS SONT EN ANGSTROM A LA PUISSANCE MOINS K+
141* S1,ET SONT MULTIPLIES PAR 10 PUISSANCE 4'//)
142* 5 FORMAT(///,63X,'TABLEAU '////)
143* 6 FORMAT(15X,5X,'*')
144* 7 FORMAT(15X,3X,'Q *',1X,7(5X,I1,6X))
145* 8 FORMAT(15X,'* A',1X,87(1H*))
146* 9 FORMAT(15X,3X,'K *')
147* 10 FORMAT(15X,3X,I1,' *'1X,7(1X,F8,2,3X))
148* 11 FORMAT(15X,5X,'* ',1X,7(1X,F8,2,3X))
149* 12 FORMAT(1H1)
150* C
151* C IMPRESSION
152* PRINT 12
153* PRINT 6
154* NP=N+1
155* DO 25 IK=1,NP,PAS
156* MK(IK)=IK-1
157* 25 CONTINUE
158* MK(1)=0
159* PRINT 7,(MK(IK),IK=1,NP,PAS)
160* PRINT 6
161* PRINT 8
162* PRINT 6
163* PRINT 9
164* PRINT 6
165* PRINT 6
166* DO 24 N=N1,N2,2
167* NP=N+1
168* PRINT 10,N,(RA(M1,N),M1=1,NP,PAS)
169* PRINT 11,(TA(M1,N),M1=1,NP,PAS)
170* PRINT 6
171* C
172* C
173* C

```

```
174* C
175* C
176*
177* C
178* PRINT 6
179* PRINT 6
180* 24 CONTINUE
181* PRINT 4
182* PRINT 2
183* PRINT 3
184* PRINT 5
185* STOP
186* END
```

```

1* C
2* C
3* C
4* C
5* C
6* C
7*     INTEGER FUNCTION FACT(N)
8*     FACT=1
9*     DO 10 M=1,N
10*    FACT=FACT*M
11*    10 CONTINUE
12*    RETURN
13* C
14* C
15* C
16* C
17* C
18* C
19* C
20* C
21*     SUBROUTINE SP(M,X,Y,C,S)
22*     DIMENSION C(10),S(10)
23*     C(1)=1
24*     S(1)=0
25*     IF(M.EQ.1) GO TO 2
26*     DO 1 N=2,M
27*     C(N)=X*C(N-1)-Y*S(N-1)
28*     S(N)=X*S(N-1)+Y*C(N-1)
29*     1 CONTINUE
30*     2 RETURN
31* C
32*     END

```

SOUS PROGRAMME DE CALCUL DES FACTORIELLES

FIN DU SOUS-PROGRAMME

SOUS-PROGRAMME DE CALCUL DES COSINUS ET
SINUS DES ANGLES Q*BETA

FIN DU SOUS-PROGRAMME

L'étude spectroscopique a permis de déterminer l'énergie de 60 sous-niveaux du praséodyme dans l'aluminate de gadolinium (tableaux 5 et 7). Parmi ces sous-niveaux seuls peuvent être utilisés d'emblée pour un calcul paramétrique, ceux qui font partie des niveaux pour lesquels nous connaissons les énergies et les types de symétrie de tous les sous-niveaux. Il n'y a alors aucune ambiguïté pour l'attribution d'un sous-niveau expérimental, au sous-niveau théorique qui lui correspond. Les tableaux 5 et 7 montrent que les énergies de tous les sous-niveaux de 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 , 3H_6 , 3H_4 , sont connus expérimentalement. Ce qui fait un total de 31 valeurs expérimentales utilisables au début du calcul.

Nous nous trouvons donc devant un nombre de paramètres (22) très élevé en regard du nombre des données expérimentales immédiatement exploitables (31). Or la méthode du calcul paramétrique ne s'applique valablement que si le nombre de paramètres est petit devant le nombre des données expérimentales. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de chercher une symétrie approchée permettant de rendre compte des résultats expérimentaux à l'aide d'un nombre plus restreint de paramètres.

1) Recherche d'une symétrie approchée - Etude de la symétrie D_{2d}

Nous n'avons considéré comme symétries approchées probables que les symétries qui possèdent un axe de première espèce d'ordre 2 ou 4, la répartition des ions dans le cristal et les spectres obtenus ne permettant pas en effet d'envisager une symétrie ternaire.

Sur le schéma de la figure 11, nous avons porté les groupes possédant comme éléments de symétrie au moins un plan et un axe d'ordre 2 ou 4. Nous avons indiqué pour chacun d'eux le nombre de paramètres B_k^q non nuls dans l'hamiltonien du champ cristallin possédant la symétrie de ces groupes ponctuels. L'étude de ce schéma montre que la possibilité d'utiliser l'un des deux groupes D_{2d} ou C_{4v} comme symétrie approchée simplifierait notablement l'interprétation du spectre de l'ion Pr^{3+} dans $Gd Al O_3$.

Notons que nous n'aurions aucun avantage à envisager D_{4h} qui pour une symétrie plus élevée, donc une approximation plus grande, introduit autant de paramètres que D_{2d} et C_{4v} .

Nous ferons tous les raisonnements sur la symétrie D_{2d} isomorphe de C_{4v} et qui conduit aux mêmes résultats ^{pour} le nombre de niveaux et les règles de sélection.

Nous avons tenu compte, d'une part de la théorie des groupes, d'autre part du spectre, pour étudier la possibilité de considérer la symétrie D_{2d} comme une symétrie approchée.

Le tableau des caractères du groupe ponctuel D_{2d} (tableau 10a) montre que ce groupe possède 5 représentations irréductibles. Les représentations Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 sont de degré 1, alors que la représentation Γ_5 est de degré 2. Le spectre d'un ion dans un site possédant la symétrie D_{2d} doit comporter des sous-niveaux doublement dégénérés. Chaque niveau de J donné se décompose en un certain nombre de sous-niveaux dont les types de symétrie sont portés sur le tableau 10b.

Les règles de sélection figurent sur le tableau 10c.

L'étude de la transition entre le sous-niveau de base et le niveau excité 3P_0 nous a permis de juger de l'ordre de grandeur de l'approximation que représente la symétrie D_{2d} .

L'expérience a montré que la transition $^3H_4 (0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^3P_0$ est de type σ . Le niveau 3P_0 est un niveau Γ_1 aussi bien dans le cas de la symétrie C_S que dans celui de D_{2d} . Pour qu'une transition de type σ aboutisse à 3P_0 il faut qu'elle soit issue d'un niveau Γ_5 dans D_{2d} ou d'un niveau Γ_1 dans C_S .

La table de compatibilité (tableau 10d) montre qu'un niveau Γ_5 dans D_{2d} se transforme en $\Gamma_1 + \Gamma_2$ dans C_S . Le niveau fondamental étant de type Γ_1 , l'approximation ne sera valable que dans la mesure où l'énergie du premier sous-niveau de type Γ_2 sera faible devant l'énergie du sous-niveau immédiatement supérieur. Le premier sous-niveau excité de 3H_4 est un niveau de type Γ_2 et d'énergie 80 cm^{-1} . Le niveau suivant a une énergie de 130 cm^{-1} . La levée de dégénérescence est donc forte entre les sous-

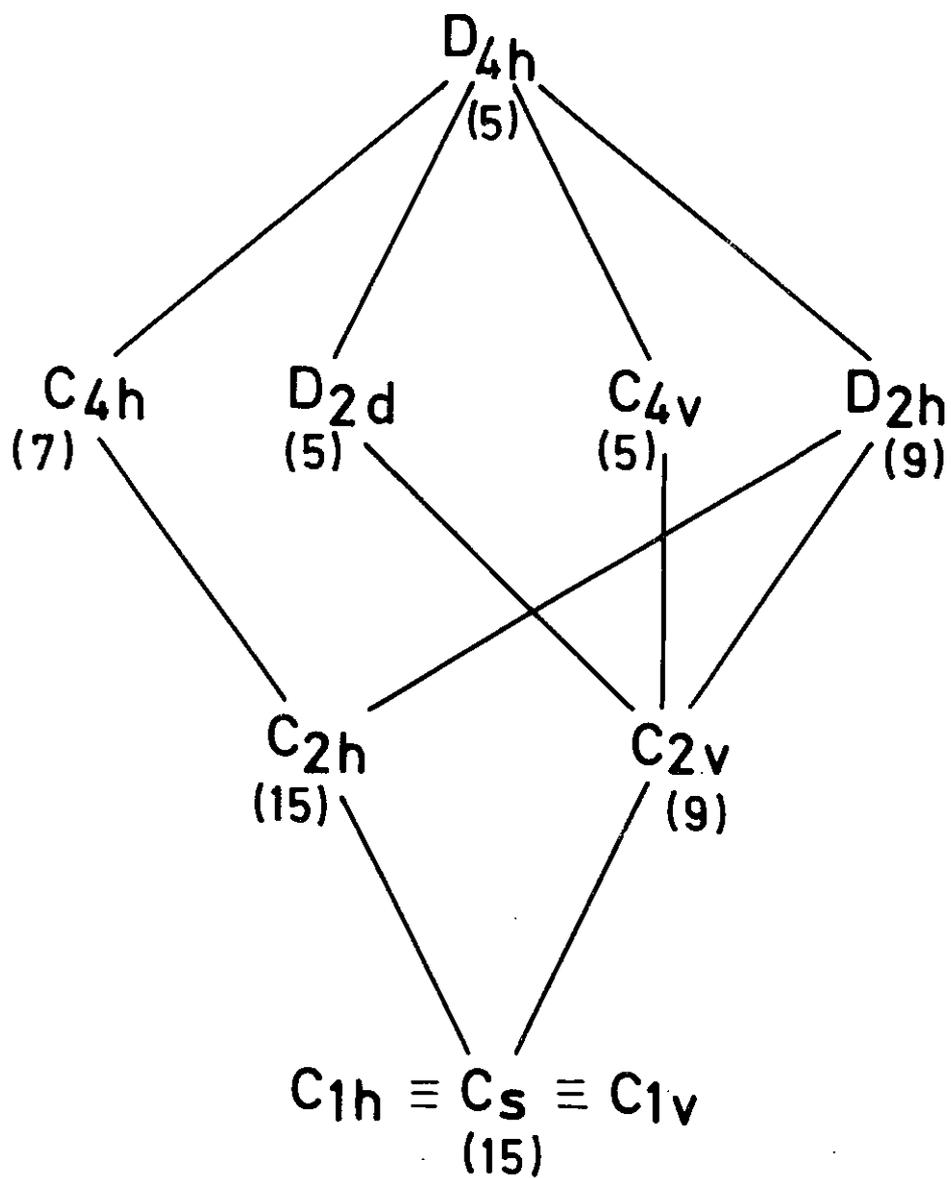
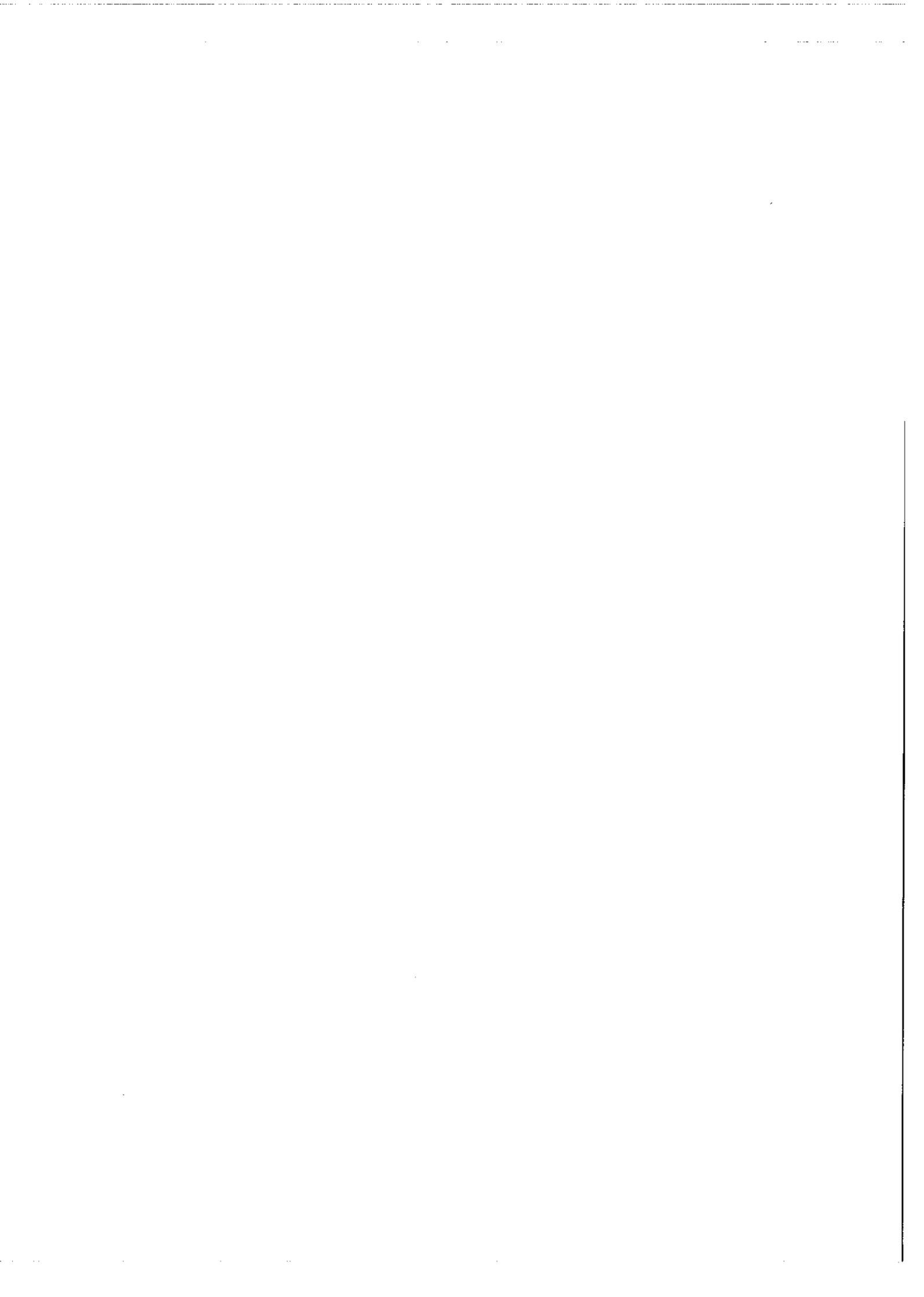


Fig.11 - GROUPES DE SYMETRIE D'ORDRES 2 ET 4
 ADMETTANT C_s COMME SOUS-GROUPE



T A B L E A U 10

	E	\bar{E}	$2S_4$	$2\bar{S}_4$	\bar{C}_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Base
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1	
Γ_4	1	1	-1	-1	1	-1	1	z
Γ_5	2	2	0	0	-2	0	0	x, y

(a) Table de caractères du groupe D_{2d}

J = 0		Γ_1
J = 1		$\Gamma_2 + \Gamma_5$
J = 2		$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
J = 3		$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
J = 4	$2\Gamma_1$	$+ \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
J = 5	Γ_1	$+ 2\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3\Gamma_5$
J = 6	$2\Gamma_1$	$+ \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 3\Gamma_5$

(b) Décomposition des niveaux suivant les valeurs de J dans un champ cristallin de symétrie D_{2d}

Transitions σ		Transitions Π	
Γ_1	\leftrightarrow Γ_5	Γ_1	\leftrightarrow Γ_4
Γ_2	\leftrightarrow Γ_5	Γ_2	\leftrightarrow Γ_3
Γ_3	\leftrightarrow Γ_5	Γ_5	\leftrightarrow Γ_5
Γ_4	\leftrightarrow Γ_5		

(c) Règles de sélection du groupe D_{2d}

D_{2d}	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
C_S	Γ_1	Γ_2	Γ_2	Γ_1	$\Gamma_1 + \Gamma_2$

(d) Table de compatibilité des groupes C_S et D_{2d}

T A B L E A U 11

a - Axe de quantification perpendiculaire au plan de symétrie

$$\begin{aligned}
 C_s \equiv C_{1h} & : B_2^0 \ B_2^2 \ B_2^{-2} ; B_4^0 \ B_4^2 \ B_4^{-2} \ B_4^4 \ B_4^{-4} ; B_6^0 \ B_6^2 \ B_6^{-2} \ B_6^4 \ B_6^{-4} \ B_6^6 \ B_6^{-6} \\
 C_{4h} & : B_2^0 ; B_4^0 \ B_4^4 \ B_4^{-4} ; B_6^0 \ B_6^4 \ B_6^{-4} \\
 D_{2h} & : B_2^0 \ B_2^2 ; B_4^0 \ B_4^2 \ B_4^4 ; B_6^0 \ B_6^2 \ B_6^4 \ B_6^6
 \end{aligned}$$

b - Axe de quantification compris dans le plan de symétrie

$$\begin{aligned}
 C_s \equiv C_{1v} & : B_2^0 \ B_2^1 \ B_2^2 ; B_4^0 \ B_4^1 \ B_4^2 \ B_4^3 \ B_4^4 ; B_6^0 \ B_6^1 \ B_6^2 \ B_6^3 \ B_6^4 \ B_6^5 \ B_6^6 \\
 C_{2v} & : B_2^0 \ B_2^2 ; B_4^0 \ B_4^2 \ B_4^4 ; B_6^0 \ B_6^2 \ B_6^4 \ B_6^6
 \end{aligned}$$

Paramètres non nuls de l'hamiltonien du champ cristallin pour les symétries C_s , C_{4h} , D_{2h} , C_{2v}

niveaux 3H_4 (0 cm^{-1}) et 3H_4 (80 cm^{-1}). Cette forte levée de dégénérescence met en évidence qu'il ne nous est pas permis de considérer D_{2d} ou C_{4v} comme symétrie approchée même en première approximation.

2) Autres symétries approchées possibles

Les autres symétries approchées possibles (C_{2v} , C_{4h} , D_{2h}) ne possèdent que des représentations irréductibles de degré 1. Elles conduisent toutes à une levée de dégénérescence totale sur les niveaux de l'ion. Dans ce cas seul l'examen comparé des polarisations dans le spectre, et des règles de sélection données par la théorie des groupes pourraient servir de critère pour le choix entre ces symétries approchées. Pour notre part, nous avons préféré utiliser les résultats des calculs des quantités structurales A_k^q .

Les paramètres B_k^q qui entrent dans l'expression de l'hamiltonien, dépendent du choix de l'axe de quantification. Lorsque la symétrie au site de l'ion à étudier possède un axe, on choisit généralement celui-ci comme axe de quantification. Dans le cas de la symétrie C_S , l'absence d'axe de symétrie laisse le choix quant à la direction de l'axe de quantification.

Choisir celui-ci perpendiculaire au plan de symétrie revient à considérer C_S comme C_{1h} .

Les propriétés des harmoniques sphériques lors d'une opération de symétrie par rapport à un plan imposent, pour que l'hamiltonien soit invariant, que la somme $k + q$ soit paire; k étant pair dans l'approximation du premier ordre, q doit être également pair. Les 15 coefficients B_k^q qui interviennent alors sont portés sur le tableau 11a.

Le choix de l'axe de quantification dans le plan de symétrie revient à considérer C_S , comme C_{1v} : q peut alors prendre toutes les valeurs comprises entre $-k$ et k . En tenant compte de la relation $B_k^{-q} = (-1)^q (B_k^q)^*$, on est conduit à 15 paramètres indépendants non nuls (tableau 11b).

Notons que B_0^0 ayant pour effet de déplacer d'une même quantité tous les niveaux de la configuration $4f^2$, n'a pas été introduit.

Sur le tableau 11 nous avons également porté les paramètres B_k^q intervenant dans chacune des symétries approchées que nous avons considérées. Nous avons séparé celles pour lesquelles l'axe principal est perpendiculaire au plan de symétrie, et celles pour lesquelles il est dans ce plan.

Les paramètres qui n'interviennent pas dans le cas des symétries approchées étudiées doivent être pratiquement nuls dans C_s .

Les conditions qui doivent être remplies pour chacune des symétries approchées sont les suivantes :

a) - Dans le cas où l'axe de quantification est choisi perpendiculairement au plan de symétrie

- Pour C_{4h} les coefficients B_k^q où q est multiple de 2, doivent être peu différents de zéro (tableau 11a).

- Pour D_{2h} la partie imaginaire des B_k^q doit être pratiquement nulle (tableau 11a).

b) - Dans le cas où l'axe de quantification est choisi dans le plan de symétrie

- Pour C_{2v} les coefficients B_k^q (q impair) doivent être peu différents de zéro (tableau 11b).

Ces conditions sur les coefficients B_k^q ne seront satisfaites que dans la mesure où elles le seront pour leur partie structurale A_k^q . C'est pourquoi nous avons calculé ces quantités A_k^q dans les deux hypothèses d'un axe de quantification perpendiculaire au plan de symétrie (tableau 12) et compris dans ce plan (tableau 13). Les paramètres structuraux de $Gd Al O_3$ n'étant pas connus, nous avons effectué les calculs en utilisant ceux de $Tb Al O_3$. Ces derniers ont été récemment mesurés à Grenoble (Maréchal 1968) et sont sans nul doute plus proches des paramètres structuraux de $Gd Al O_3$, que ne le sont ceux de $Gd Fe O_3$.

L'examen des tableaux 12 et 13 montre qu'aucune des conditions énoncées précédemment n'est satisfaite. Il ne nous sera donc pas possible d'interpréter le spectre à l'aide d'une symétrie approchée de degré plus élevée que C_s faisant intervenir un nombre de paramètres inférieur à 15.

Q	0	2	4	6
* A *	*****			
* K *	*****			
* *	*****			
2 *	481.65	299.28		
* *	.00	197.63		
* *	*****			
4 *	32.84	-.93	-37.82	
* *	.00	-208.06	265.61	
* *	*****			
6 *	65.42	-.19	186.55	5.50
* *	.00	29.61	-34.25	11.62
* *	*****			

LES RESULTATS SONT EN ANGSTROM A LA PUISSANCE MOINS K+ 1, ET SONT MULTIPLIES PAR 10 PUISSANCE 4

POUR CHAQUE COUPLE K,Q, LE PREMIER NOMBRE REPRESENTE LA PARTIE REELLE, LE DEUXIEME LA PARTIE IMAGINAIRE DE A(K,Q)

VALEURS DES QUANTITES A(K,Q)

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

	0	1	2	3	4	5	6
* Q *							
* A *							
K *							
2 *	616.90	190.99	-144.45				
	.00	.00	.00				
4 *	-22.12	172.16	36.90	-287.38	12.61		
	.00	.00	.00	.00	.00		
6 *	-157.33	-0.59	-48.95	12.25	127.08	-45.00	-78.34
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

LES RESULTATS SONT EN ANGSTROM A LA PUISSANCE MOINS K+ 1, ET SONT MULTIPLIES PAR 10 PUISSANCE 4

POUR CHAQUE COUPLE K,Q, LE PREMIER NOMBRE REPRESENTE LA PARTIE REELLE, LE DEUXIEME LA PARTIE IMAGINAIRE DE A(K,Q)

VALEURS DES QUANTITES A(K,Q)

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

10/10/1951

IV. ETUDE PARAMETRIQUE

Pour faire une étude paramétrique, il est nécessaire d'obtenir préalablement des valeurs des paramètres peu éloignées des valeurs définitives. C'est dans le but de trouver ces valeurs à introduire dans la première diagonalisation que nous avons calculé les paramètres de l'ion libre et effectué les rapports $A_k^q / A_k^{q'}$.

1) Calcul des paramètres d'énergie électrostatique et d'interaction spin-orbite

Les valeurs des paramètres d'énergie électrostatique et d'interaction spin-orbite sont différentes pour l'ion libre et l'ion dans le champ cristallin. Nous avons calculé les valeurs de départ de ces paramètres dans le champ cristallin en supposant que l'effet de ce dernier se limite à une modification des paramètres de l'ion libre. Cette approximation revient à attribuer à chaque niveau de J donné les valeurs des énergies des centres de gravité des sous-niveaux expérimentaux correspondants.

L'énergie d'un niveau s'exprime en fonction des paramètres suivants :

- E_0, E_1, E_2, E_3 , combinaisons linéaires des intégrales de Slater
 F^0, F^2, F^4, F^6
- ζ , constante de couplage spin-orbite.

Afin de tenir compte de l'action des configurations supérieures, nous avons également introduit les deux paramètres α et γ de la théorie linéaire de l'interaction de configuration.

Nous n'avons tenu compte pour effectuer ce calcul que des niveaux pour lesquels nous connaissions un nombre de sous-niveaux expérimentaux suffisamment proche de leur nombre théorique pour que les centres de gravité soient connus avec une assez bonne approximation. Le tableau 14 donne la valeur de l'énergie des centres de gravité des sous-niveaux expérimentaux et le rapport entre le nombre de sous-niveaux expérimentaux mesurés, et le nombre de sous-niveaux prévus par la théorie.

Nous avons introduit les niveaux 3H_4 , 3H_6 , 3F_3 , 3F_4 , 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 . Ces sept niveaux provenant de quatre termes seulement de l'ion libre (3H , 3F , 1D , 3P) nous n'avons pu faire varier simultanément que trois paramètres d'interaction coulombienne au maximum. Nous avons fait des séries de minimisations par moindres carrés en faisant toujours varier E_0 et ζ , tout en gardant γ fixé à sa valeur dans l'ion libre. Nous avons fait varier les quatre autres paramètres (E_1 , E_2 , E_3 et α) séparément ou deux à deux. Le paramètre α a gardé une valeur voisine de celle de l'ion libre pour toutes les variations effectuées. Nous l'avons fixé à cette valeur. Nous avons arrêté les minimisations quand les paramètres ont gardé une valeur à peu près constante quelle que soit la variation envisagée. Les valeurs des paramètres ainsi obtenues ont été portées dans le tableau 15.

L'écart quadratique moyen au sens de Racah (avec 4 paramètres variables) est de 21 cm^{-1} .

Le tableau 16 donne les énergies calculées et expérimentales ainsi que les différences entre ces valeurs.

2) Calcul des paramètres du champ cristallin

Nous avons vu qu'aucune symétrie approchée ne permet de rendre compte du spectre du praséodyme dans Gd Al O_3 . Nous devons donc traiter le problème dans le cadre de la symétrie C_S , ce qui impose la présence de 15 paramètres pour exprimer l'hamiltonien du champ cristallin. Un tel nombre de paramètres, dont on ignore l'ordre de grandeur, rend extrêmement difficile le calcul des sous-niveaux de l'ion dans le champ cristallin. Cependant en supposant que les rapports $A_k^q / A_k^{q'}$ ont des valeurs voisines des rapports $B_k^q / B_k^{q'}$ correspondants, il est possible de réduire le nombre de paramètres de 15 à 3, tous les paramètres B_k^q de k donné s'exprimant alors en fonction d'un seul d'entre eux.

Nous avons, dans le seul cas où cela était possible de façon simple, fait la comparaison entre les rapports $B_k^q / B_k^{q'}$ calculés paramétriquement, et les rapports correspondants $A_k^q / A_k^{q'}$ évalués à partir des données structurales. Ce cas est celui de 3P_1 .

T A B L E A U 14

Niveaux	Energie cm ⁻¹	<u>nb niv. expé.</u> <u>nb niv. théo.</u>
* ₃ H ₄	238	9/9
₃ H ₅	2.302	7/11
* ₃ H ₆	4.595	14/14
₃ F ₂	5.310	3/5
* ₃ F ₃	6.515	6/7
* ₃ F ₄	7.092	6/9
¹ G ₄	9.878	1/9
* ¹ D ₂	16.733	5/5
* ₃ P ₀	20.462	1/1
* ₃ P ₁	21.046	3/3
₃ P ₂	22.034	3/5
¹ I ₆	21.141	5/13

* niveaux introduits dans le calcul paramétrique

CENTRE DE GRAVITE DES SOUS-NIVEAUX EXPERIMENTAUX

T A B L E A U 15

E_0	6.975	± 10
E_1	4.878	± 24
E_2	20,68	$\pm 0,15$
E_3	457,6	$\pm 0,5$
α	19	fixé
γ	- 56	fixé
ζ	760,3	$\pm 5,0$

Paramètres de l'ion en champ nul (en cm^{-1})

T A B L E A U 16

Niveaux	Energies calculées	Energies expérimentales introduites	Différences
$3H_4$	250	238	- 12
$3H_5$	2.375		
$3H_6$	4.604	4.595	- 9
$3F_2$	5.051		
$3F_3$	6.487	6.515	28
$3F_4$	7.091	7.092	+ 1
$1G_4$	10.267		
$1D_2$	16.732	16.733	1
$3P_0$	20.454	20.462	8
$3P_1$	21.061	21.046	- 15
$3P_2$	22.324		
$1I_6$	21.450		
$1S_0$	51.084		

Résultats du calcul paramétrique sur les centres de gravité des niveaux

- Nous connaissons expérimentalement les énergies des trois sous-niveaux de 3P_1 .

- 3P_1 est le seul niveau de $J = 1$,

par conséquent les fonctions d'onde de ses trois sous-niveaux sont très peu mélangées aux fonctions d'onde des autres sous-niveaux et il peut être considéré comme pur en première approximation.

- Les éléments de matrice du champ cristallin entre deux états $|4f^2 S L J M_J \rangle$ et $|4f^2 S L J M'_J \rangle$ ne sont différents de zéro que si $k = 2 L$; on a pour ce niveau $k = 2$, il en résulte que l'énergie des sous-niveaux de 3P_1 s'exprime uniquement en fonction des paramètres B_2^0 .

V. ETUDE DE 3P_1

L'étude paramétrique de 3P_1 peut être faite en prenant l'axe de quantification soit parallèle soit perpendiculaire au plan de symétrie. Les calculs effectués dans ces deux cas conduisent évidemment aux mêmes résultats. Pour une raison de simplicité, nous avons choisi de faire le calcul des sous-niveaux d'énergie de 3P_1 dans le cas où l'axe de quantification est dans le plan de symétrie. En effet, dans le cas contraire les paramètres du champ cristallin sont imaginaires, et la chaîne de programmes que nous utilisons n'est pas adaptée actuellement à la diagonalisation des matrices imaginaires. Si nous considérons l'axe de quantification dans le plan de symétrie, q peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-k$ et k : le champ cristallin mélange entre eux les sous-niveaux de 3P_1 dont les énergies sont valeurs propres de la matrice d'ordre 3, \mathcal{M} , construite sur les états ${}^3P_1 (M_J)$ et telle que $-2 \frac{\sqrt{105}}{3} \mathcal{M}$ soit égale à :

	${}^3P_1 (-1)$	${}^3P_1 (0)$	${}^3P_1 (1)$
${}^3P_1 (-1)$	$-B_2^0$	$-\sqrt{3} B_2^1$	$-\sqrt{6} B_2^2$
${}^3P_1 (0)$	$-\sqrt{3} B_2^1$	$2 B_2^0$	$\sqrt{3} B_2^1$
${}^3P_1 (1)$	$-\sqrt{6} B_2^2$	$\sqrt{3} B_2^1$	$-B_2^0$

Nous avons exprimé les paramètres B_2^q en fonction de B_2^0 en donnant aux rapports B_2^q / B_2^0 les valeurs trouvées pour A_2^q / A_2^0 (calculées à partir des résultats du tableau 13)

$$A_2^1 / A_2^0 = 0,31$$

$$A_2^2 / A_2^0 = 0,23.$$

Nous avons ainsi été ramenés à deux paramètres B_2^0 et A (A représentant l'énergie moyenne du niveau 3P_1).

Les valeurs obtenues pour ces paramètres après un calcul de moindres carrés sur la matrice des énergies de 3P_1 sont

$$A = 21.046 \text{ cm}^{-1} \text{ et } B_2^0 = -376 \text{ cm}^{-1}.$$

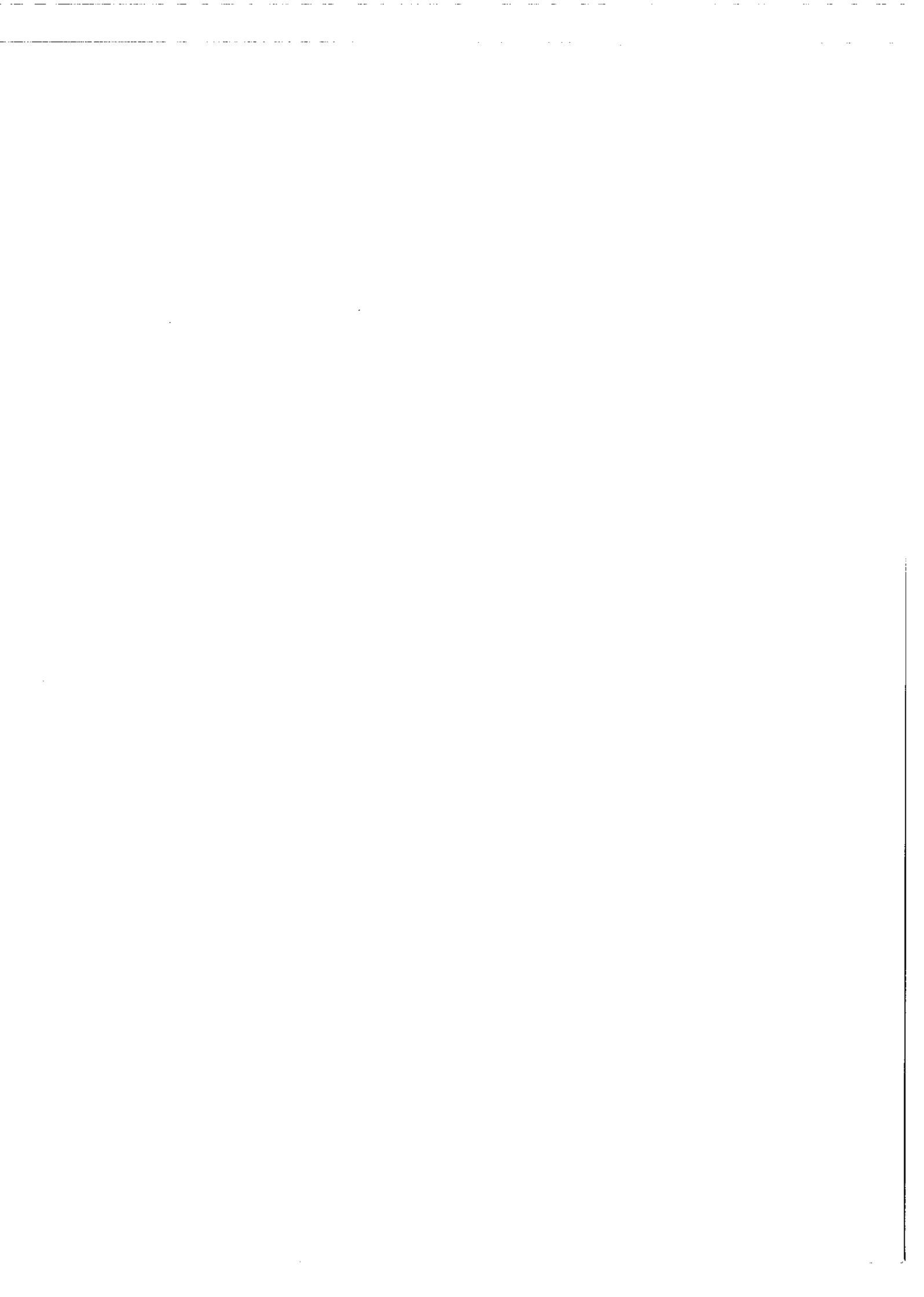
L'écart quadratique moyen obtenu est de $3,9 \text{ cm}^{-1}$. Les énergies et fonctions propres correspondantes sont portées sur le tableau 17.

Un tel résultat, qui correspond à une erreur relative de 2 % sur l'ensemble des sous-niveaux de 3P_1 peut être tenu pour très bon, surtout si l'on considère que, dans le calcul, les rapports B_2^q / B_2^0 sont fixés aux valeurs obtenues à partir des données structurales. Il permet d'espérer qu'il sera possible d'effectuer le calcul paramétrique sur l'ensemble de la configuration en n'introduisant, en première approximation, que les seuls paramètres B_2^0 , B_4^0 et B_6^0 .

T A B L E A U 17

Energies (cm^{-1})		Fonctions d'onde des sous-niveaux		
calculées	expérimentales	${}^3P_1(M_J = -1)$	${}^3P_1(M_J = 0)$	${}^3P_1(M_J = -1)$
20.960,0	20.962	50 %		50 %
21.010,6	21.007,5	46,5 %	7 %	- 46,5 %
21.166,8	21.167,5	3,5 %	- 93 %	- 3,5 %

Energies et fonctions d'ondes des sous-niveaux de 3P_1



C O N C L U S I O N

Les spectres d'ions Pr^{3+} , substitués partiellement aux ions Gd^{3+} d'une matrice d'aluminate de gadolinium Gd Al O_3 , ont été obtenus par absorption et fluorescence optique à basse température.

Le spectre d'absorption à la température de l'hélium liquide ($4,2^\circ \text{K}$) a permis de mesurer l'énergie de la plupart des sous-niveaux du visible, et de certains sous-niveaux de l'infrarouge. Le spectre de fluorescence (à $4,2^\circ \text{K}$) excité à partir du niveau $^3\text{P}_0$ a donné les sous-niveaux de l'infrarouge que le spectre d'absorption n'avait pas permis d'atteindre.

Au total, 60 des 91 sous-niveaux prévus par la théorie dans le cas d'un ion de configuration fondamentale $4f^2$ placé dans un site de symétrie C_S , ont été mesurés. L'étude en lumière polarisée a permis en outre de déterminer le type de symétrie de chacun de ces sous-niveaux.

Une recherche des phénomènes optiques accompagnant le passage de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique a été faite par comparaison des spectres obtenus au-dessus et au-dessous de la température de Néel. Malgré la précision avec laquelle nous avons travaillé nous n'avons pu mettre en évidence aucun déplacement de fréquence.

L'interprétation paramétrique du spectre énergétique nécessite l'introduction, outre les 7 paramètres relatifs à l'ion Pr^{3+} , de 15 paramètres du champ cristallin. Ce nombre, dû à la symétrie très basse C_S au site de l'ion paraissait trop élevé en regard du nombre des données expérimentales. L'étude théorique a été faite dans le but de trouver une méthode qui permette de rendre compte des résultats expérimentaux, au moyen d'un nombre réduit de paramètres.

Nous avons tout d'abord cherché une symétrie approchée de C_3 , mais aucune de celles qu'il était possible d'envisager (D_{2d} , C_{4h} , D_{2h} , C_{2v}) ne représente une approximation valable.

Nous avons alors évalué les rapports structuraux A_k^q / A_k^o qui, théoriquement égaux aux rapports correspondants B_k^q / B_k^o , permettent de réduire le nombre des paramètres B_k^q variables de 15 à 3. Nous avons testé cette méthode dans le cas simple des sous-niveaux de 3P_1 . L'écart de 2 % obtenu dans ce dernier cas entre les valeurs des énergies calculées et observées permet d'espérer que cette méthode pourra être étendue à l'ensemble de la configuration.

Dans l'éventualité d'une telle étude, nous avons calculé les valeurs initiales des 7 paramètres relatifs à l'ion libre. La valeur B_2^o a été obtenue dans le calcul des sous-niveaux de 3P_1 et celles de B_4^o et B_6^o ne pourront être déterminées que de façon empirique.

En conclusion, les résultats que nous avons obtenus sur les propriétés spectroscopiques des ions Pr^{3+} dans $Gd Al O_3$ nous ont menés à une bonne connaissance des propriétés de symétrie du cristal. Ils pourront permettre par la suite l'étude d'autres ions dans la même matrice, ainsi que du changement de phase conduisant à l'état antiferromagnétique.

En outre, ce travail présente l'intérêt d'une étude particulière originale d'un ion placé dans un site de symétrie très basse; les bases d'une interprétation théorique complète en ont été jetées, calcul jusqu'ici rarement abordé à cause de sa complexité.

*
* *

B I B L I O G R A P H I E

- * - * - * - * - * - * - * - * - * -

- BETHE (H.A.) An. Phys. , 3 , 133
(1929)
- BLAZEY (K.W.) Phys. Rev. , 173 , N° 2 , 574
ROHRER (H.)
(1968)
- BORDARIER (Y.) (AGENAC
CARLIER (A.) Programmes (ASSAC
DAGOURY (DIAGAC
(GRAMAC
- BROCHARD (J.) Z. Phys. , 135 , 622
HELLEWEGE (K.H.)
(1953)
- CONDON (E.V.) Theory of atomic spectra,
SHORTLEY (G.H.) Univ. Press. Cambridge
(1935)
- DIEKE (G.H.) J. Chem. Phys. , 29 , 741
SARUP (R.)
(1958)
- ELLIOT (R.J.) Proc. Roy. Soc. , A 215 , 437
STEVENS (K.W.H.)
(1952)

- GELLER (S.) J. Chem. Phys. , 24 , N° 6 , 1236
(1956)
- GELLER (S.) Acta Cryst. , 9 , 563
WOOD (E.A.)
(1956)
- GELLER (S.) Acta Cryst. , 9 , 1019
BALA (V.B.)
(1956)
- GIBBS Phys. Rev. , 29 , 790
WILBER
WHITE
(1929)
- GRUBER (J.B.) J. Chem. Phys. , 38 , 946
(1963)
- HAWKES (J.F.B.) J. Phys. c.(Proc. Phys. Soc.),
LEASK (M.J.M.) ser. 2 , 1 , 165
(1968)
- JUDD (R.B.) Proc. Roy. Soc., A 232 , 458
(1955)
- LEASK (M.J.M.) J. Appl. Phys. , 39 , N° 2 , 1360
BANK (E.)
(1968)

- MARESCHAL (J.) Thèse Grenoble
(1968)
- MARGOLIS (J.S.) J. Chem. Phys. , 35 , 1367
(1961)
- PELLETIER-ALLARD (N.) Journal de Physique , 30 , 849
MARTIN-BRUNETIERE (F.)
(1969)
- RACAH (G.) Phys. Rev. , 62 , 438
(1942)
- RACAH (G.) Phys. Rev. , 76 , 1352
(1949)
- RACAH (G.) Phys. Rev. , 85 , 381
(1952)
- STEVENS (K.W.H.) Proc. Phys. Soc. , A 65 , 209
(1952)
- TENENBAUM (Y.) J. Phys. c. (Solid. St. Phys.)
(1969) ser. 2 , 2 , 758
- VUTIEN (L.) Rev. Int. Htes temp. et Refract. , 7 , 140
ANTHONY (A.M.)
(1970)

*
* *

