

# Théorie des multiplets appliquée à la spectroscopie d'absorption X



*Marie-Anne Arrio*

Institut de Minéralogie et Physique  
des Milieux Condensés, Paris



*Amélie Bordage*

Institut de Chimie Moléculaire et des  
Matériaux d'Orsay, Orsay



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®

- 1. Définition des seuils**
- 2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?**
- 3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?**
- 4. Théorie des multiplets en champ cristallin**
- 5. Les codes de calcul**
- 6. Exemples**

## 1. Définition des seuils

2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?

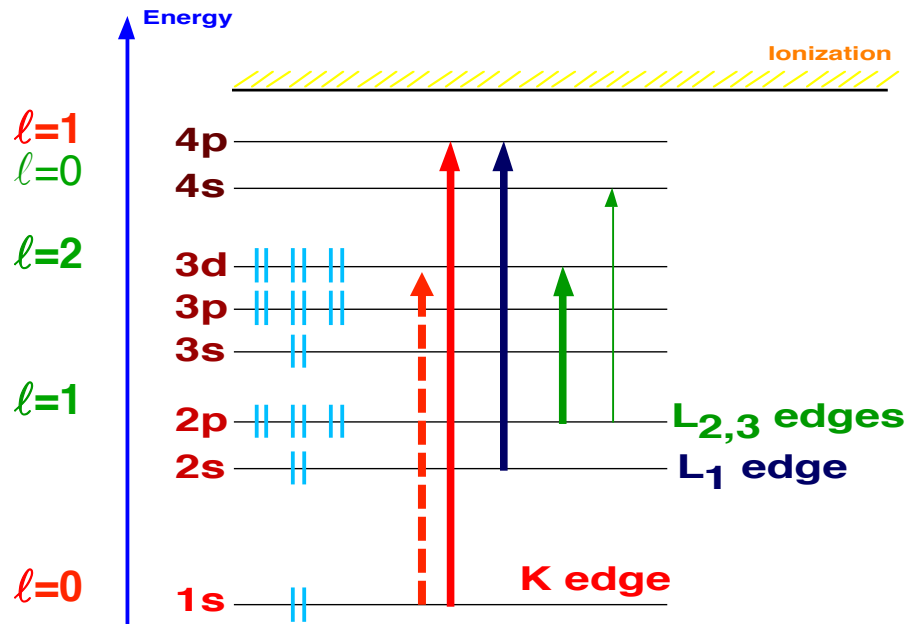
3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?

4. Théorie des multiplets en champ cristallin

5. Les codes de calcul

6. Exemples

# Seuils et règles de sélection



## Règles de sélection

Dipolaire électrique  $\Delta l = \pm 1$   
 Quadripolaire électrique  $\Delta l = 0, \pm 2$

- On peut exciter différents électrons de cœur (1s, 2s, 2p,...)

## SELECTIVITE ORBITALAIRE

Seuil K Fe = 7112 eV

Seuil  $L_2$  Fe = 649.9 eV

- L'essentiel de l'absorption est dû aux transitions dipolaires électriques :  $s \rightarrow p$ ,  $p \rightarrow d$
- Seuils K: Contributions des transitions quadripolaires ( $s \rightarrow d$ ) dans le préseuil

## A quels seuils utiliser les multiplets?

- ✓ **Seuils  $L_{2,3}$**  des ions de transition **3d** (ou 4d)

Transitions **2p** → **3d**

- ✓ **Pré-seuil K** des ions de transition **3d** (ou 4d)

Transitions **1s** → **3d**

**1s** → **4p** (*hybridé aux 3d*)



- ✓ **Seuils  $M_{4,5}$**  des ions **terre-rare**

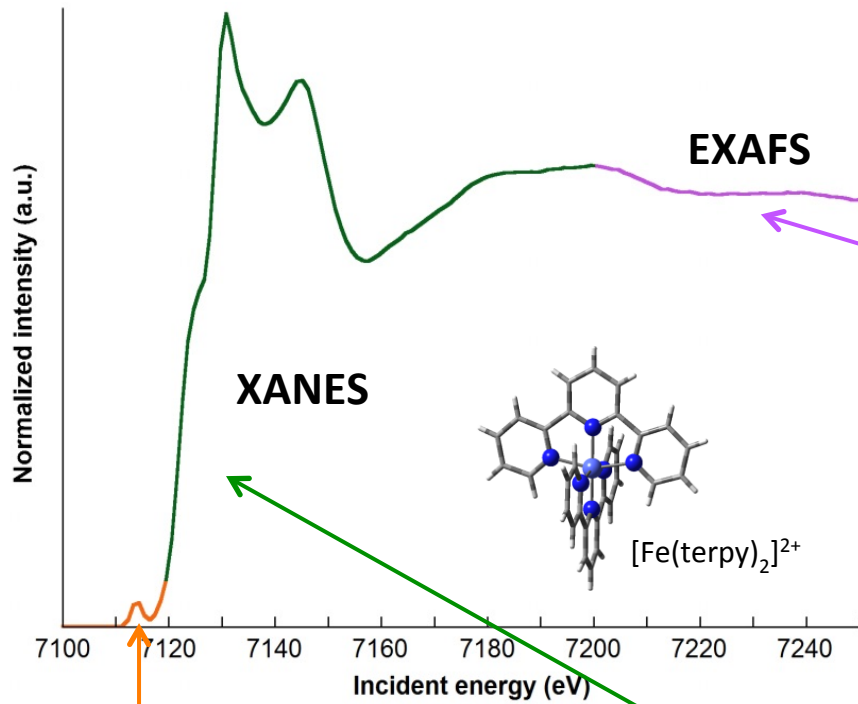
Transitions **3d** → **4f**



Dans le cours, nous aborderons :

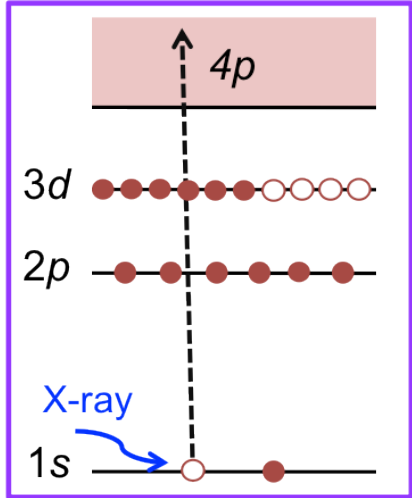
- les **seuils  $L_{2,3}$**  des ions 3d, couramment interprétés dans l'approche multiplets (mais non mesurable sur FAME)
- Les **pre-seuils K** des ions de transition 3d (mesurables sur FAME)

# Absorption X au seuil K



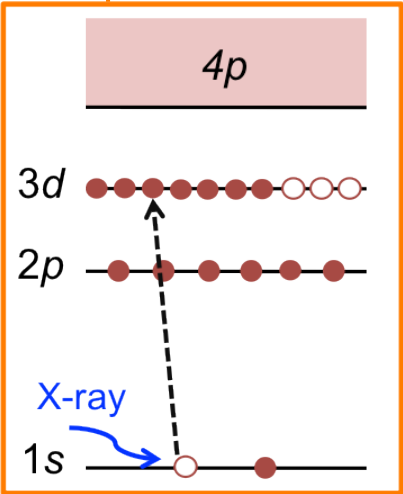
**EXAFS**

- Coordinnence
- Distances



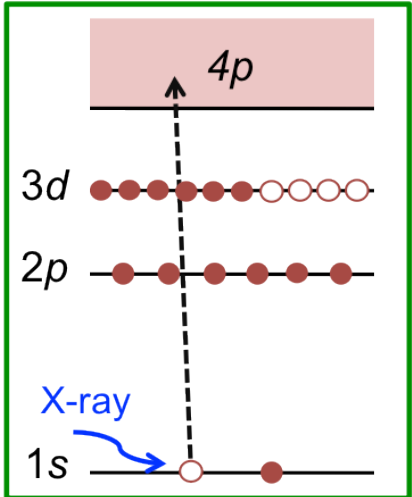
**Seuil**

- Structure cristallographique
- Densité d'états  $p$  vides

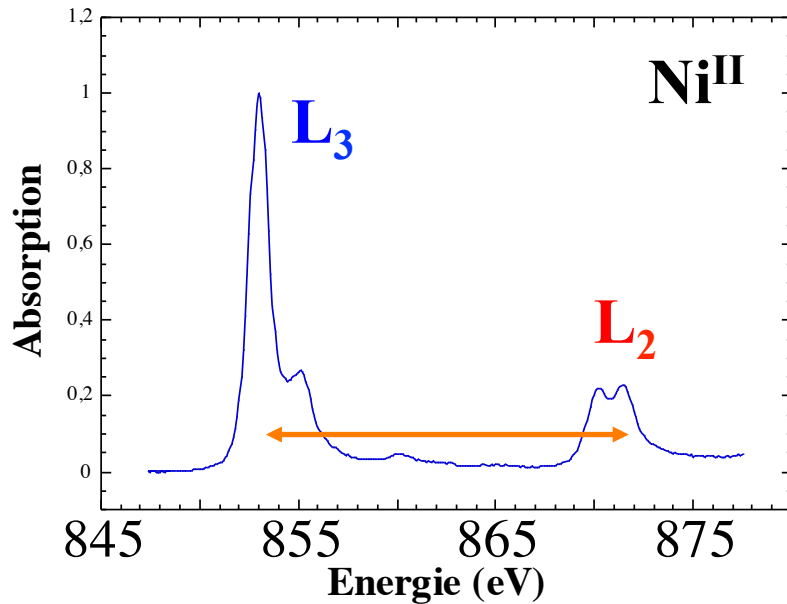


**Préseuil**

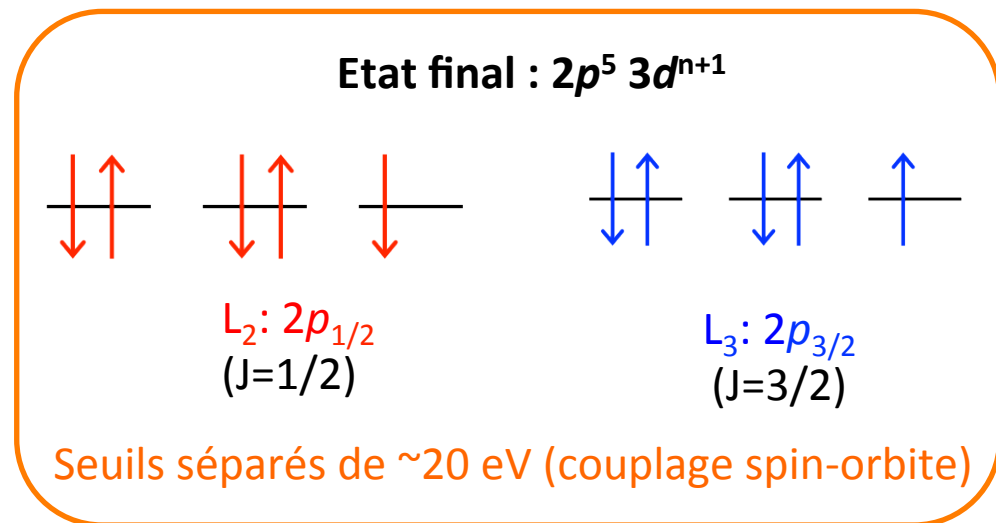
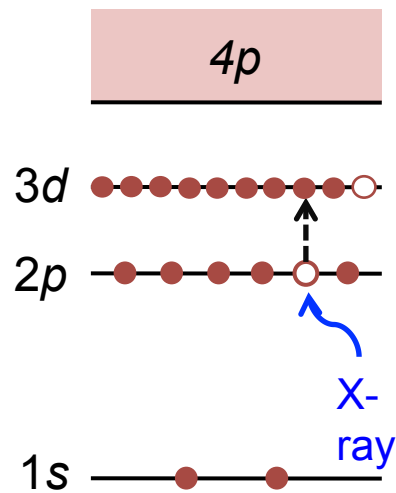
- Etat d'oxydation
- Symétrie locale



# Absorption aux seuils $L_{2,3}$



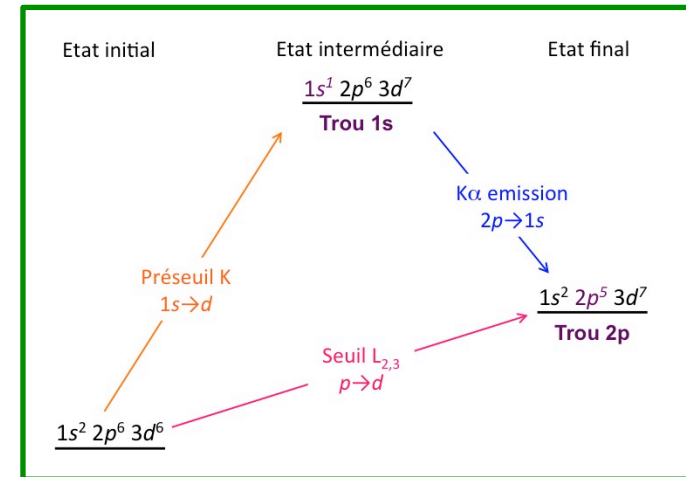
- Structure électronique
  - Degré d'oxydation
  - Etat de spin
  - Nature de la liaison chimique
- Géométrie locale



# RXES au préseuil K

Resonant X-ray Emission Spectroscopy  
(ou RIXS: Resonant Inelastic X-ray Scattering)

On sonde les mêmes états qu'aux seuils  $L_{2,3}$  mais avec des rayons X durs  
⇒ Informations sur les états 3d



- Résolution améliorée pour les préseuils K (coupe dans le plan RXES)
- Utilisation d'un spectromètre à cristaux analyseurs

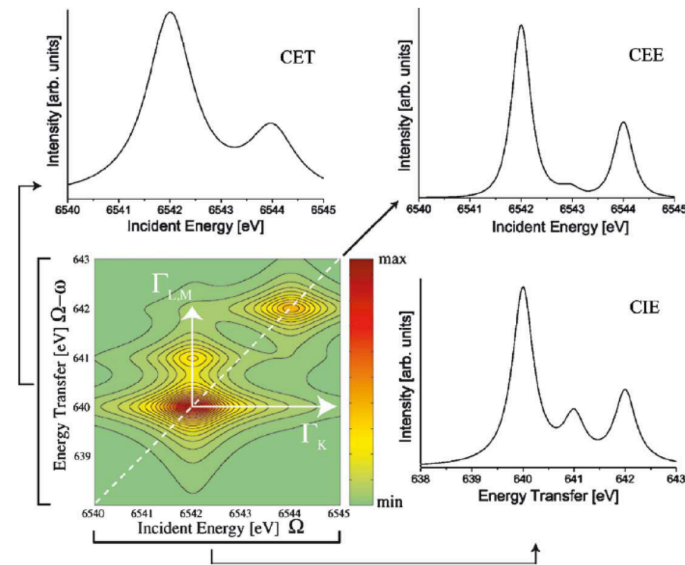
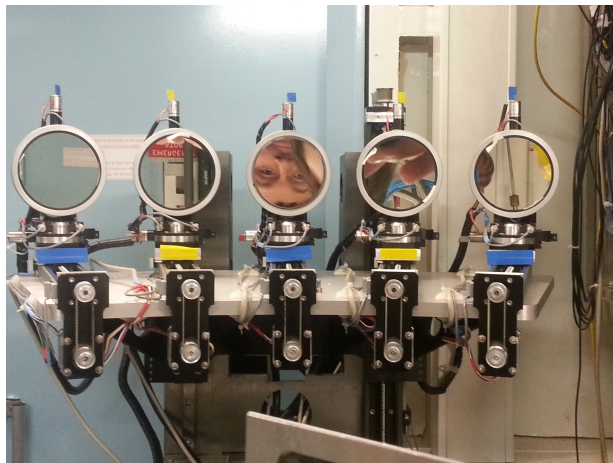


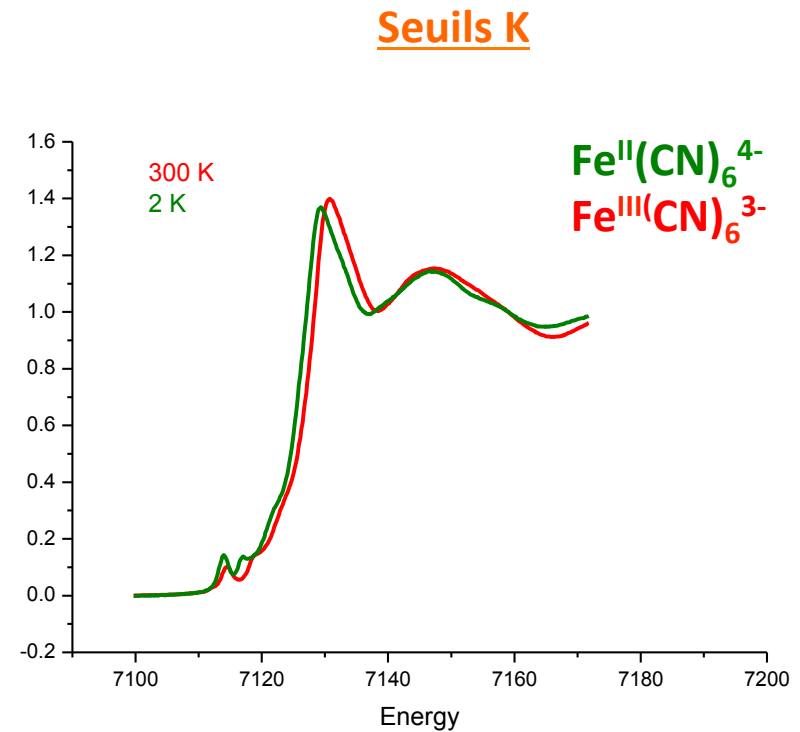
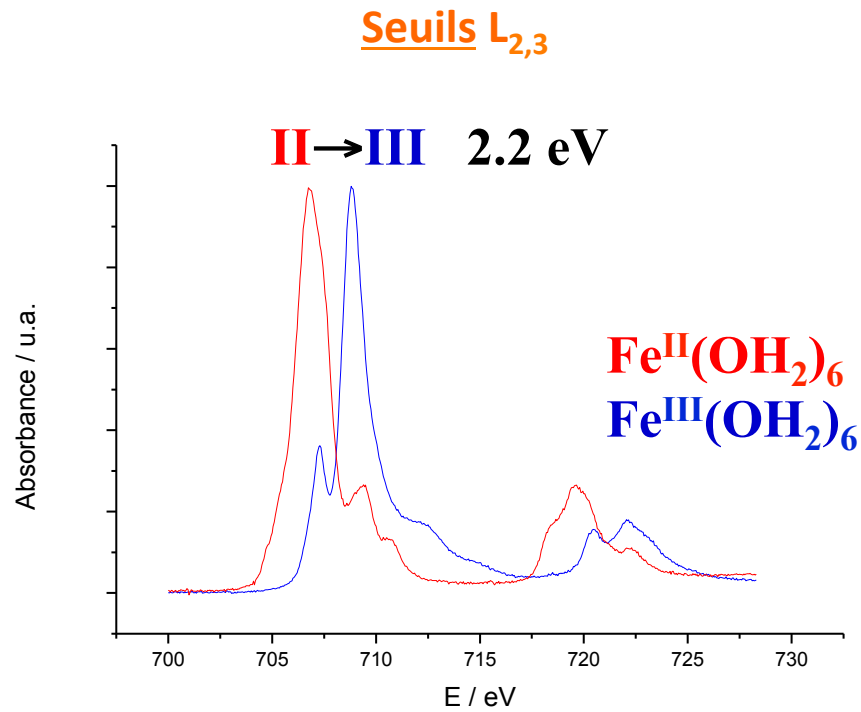
Fig. 22. Theoretical RIXS plane with three line plots. The lifetime broadenings and the diagonal cut that results in the CEE line plot are indicated in the RIXS plane. The relative spectral intensities in the RIXS plane are given in the shaded bar. The peak that lies off the diagonal corresponds to the multiplet split final state that is shown as a dotted line in Fig. 20. The brackets indicate the integration range for the CET and CIE line plots, respectively.

Glatzel and Bergmann (2005) Coord. Chem. Rev 249:65-95



1. Définition des seuils
- 2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?**
3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?
4. Théorie des multiplets en champ cristallin
5. Les codes de calcul
6. Exemples

# Le degré d'oxydation



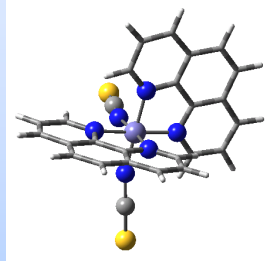
Ligands, coordinence,  
état de spin identiques



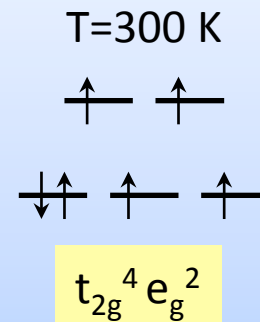
Décalage du seuil avec le  
degré d'oxydation

# L'état de spin

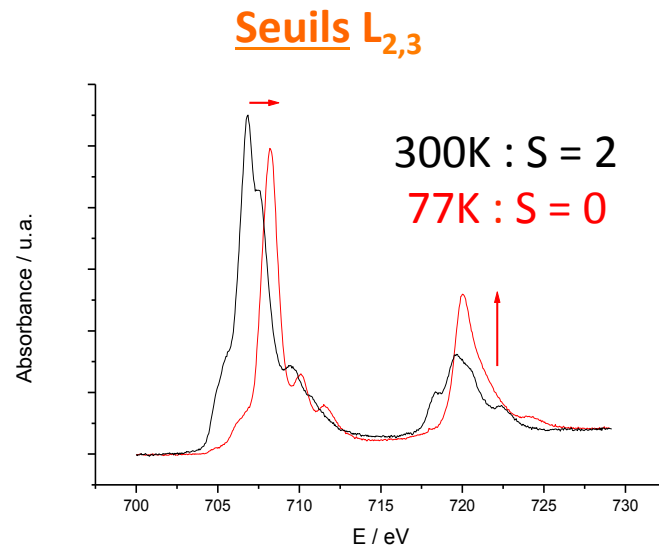
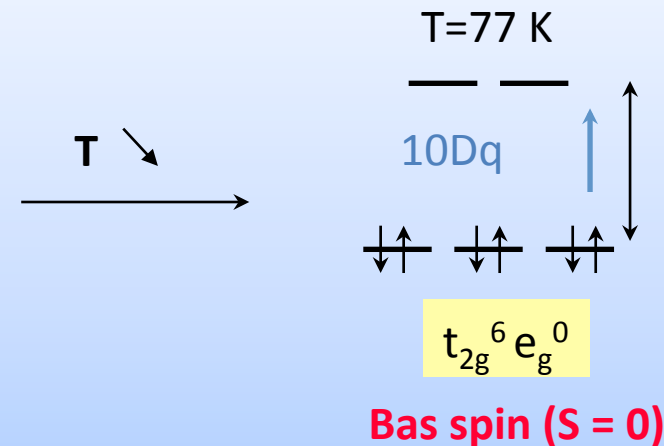
Exemple : Composés moléculaires à base de Fe<sup>2+</sup>



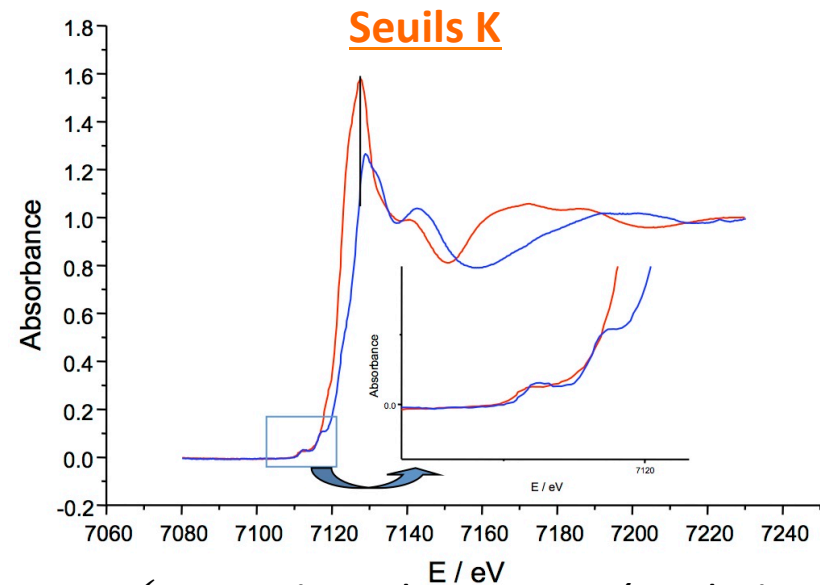
[Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>



Haut spin (S = 2)

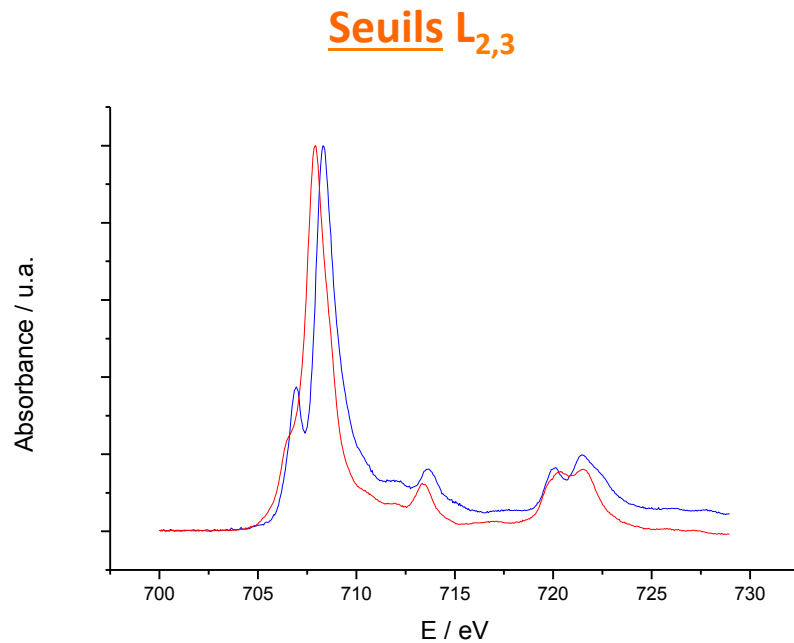


- ✓ Déplacement des bandes
- ✓ Variations de l'intensité relative des seuils L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub>



- ✓ Variations des intensités relatives
- ✓ Variations du nombre de pics dans le préseuil

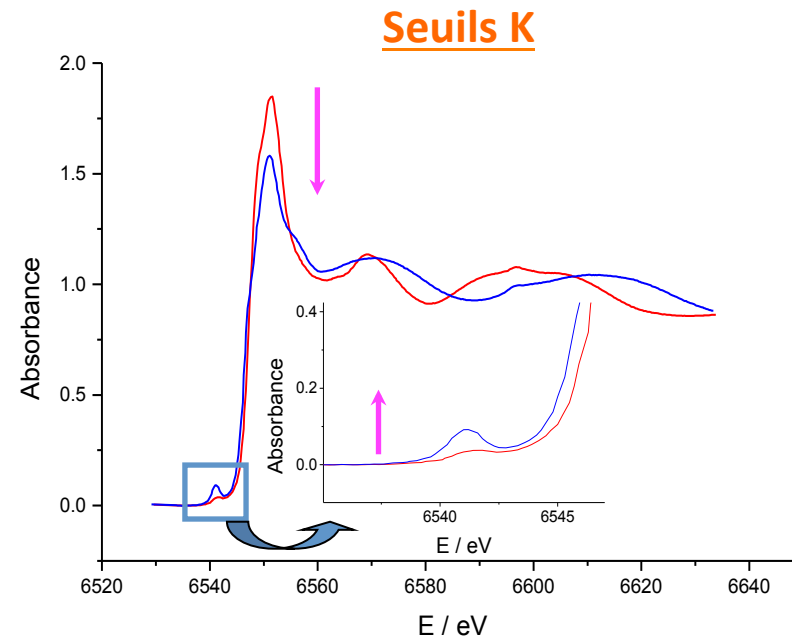
# La symétrie locale



$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4$  : Site tétraédrique ( $T_d$ )

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  : Site octaédrique ( $O_h$ )

Calculs nécessaires aux seuils  $L_{2,3}$



$[\text{MnCl}_4]^{2-}$   $T_d$   
 $[\text{MnCl}_6]^{4-}$   $O_h$

Augmentation d'intensité du pré seuil  $T_d$

➔ Signature de la symétrie tétraédrique

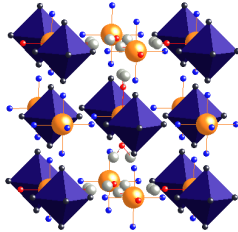
1. Définition des seuils
2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?
- 3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?**
4. Théorie des multiplets en champ cristallin
5. Les codes de calcul
6. Exemples

# Deux approches

## MONOELECTRONIQUE

(Yves Joly)

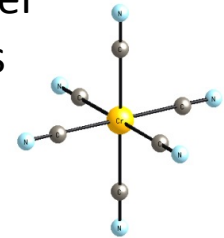
- Calcul de **physique du solide**  
↳ on considère **tout le cristal**
- Transitions vers des **niveaux délocalisés**  
**Peu d'interactions entre électrons**
- Seul l'électron éjecté est explicitement pris en compte dans le calcul
- **Density Functional Theory**
  - Calcul dans l'espace réciproque
  - toute la maille
  - Calcul *ab initio*
- Spectre **XANES (préseuil+seuil)** au **seuil K**, plans **RXES/RIXS**



## MULTIELECTRONIQUE

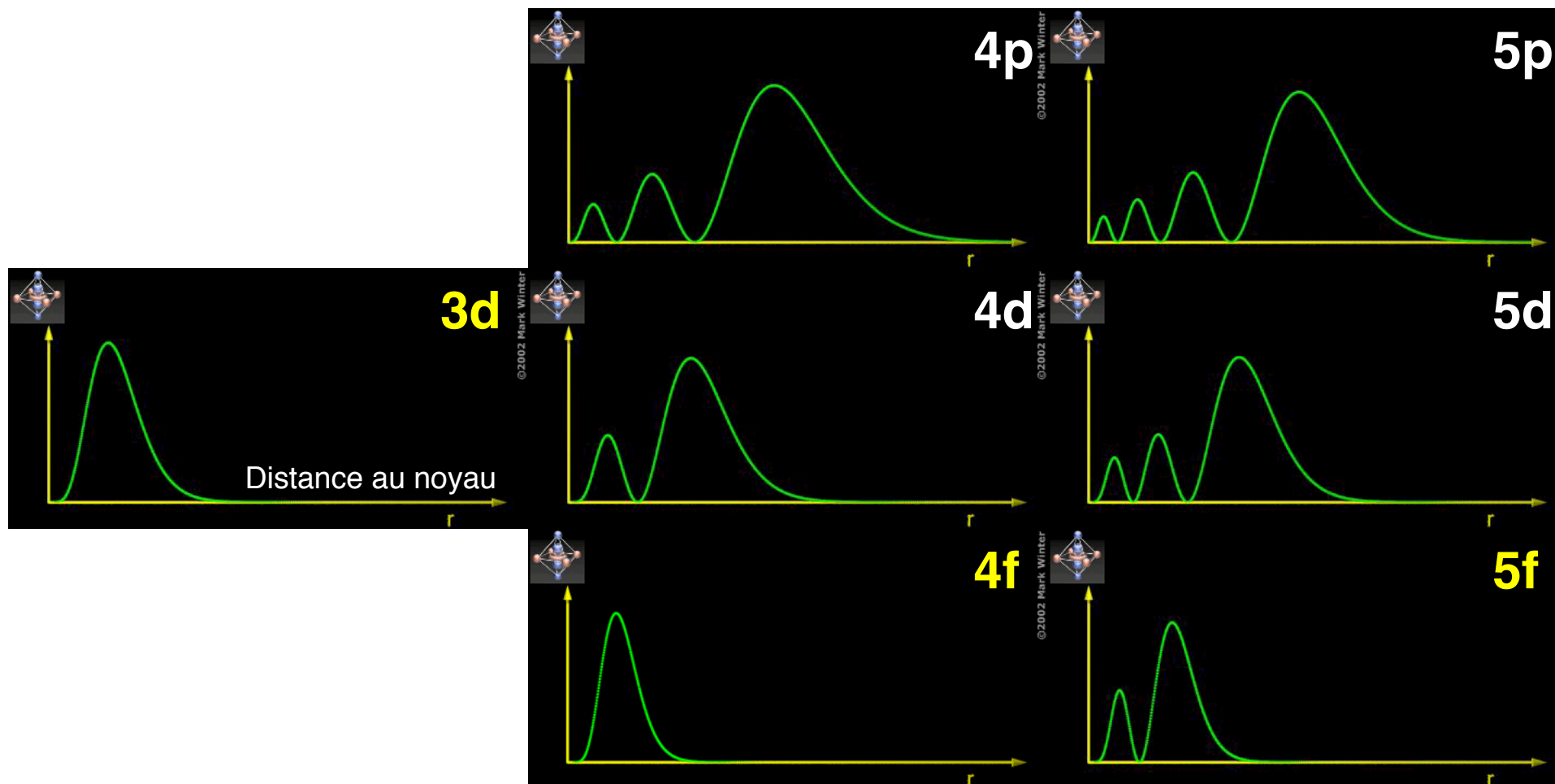
(Nous)

- Calcul de **physique atomique**  
↳ on considère **l'ion**
- Transitions vers des **niveaux localisés**  
**Forte interactions entre électrons**
- Les électrons des couches de départ et d'arrivée sont pris en compte dans le calcul
- **Ligand Field Multiplet Theory**
  - Calcul dans l'espace réel
  - Seul l'ion et ses ligands
  - Calcul paramétré
- Spectre **XANES** aux **seuils  $L_{2,3}$ , préseuil K**, spectre d'émission des rayons X, plans **RXES/RIXS**



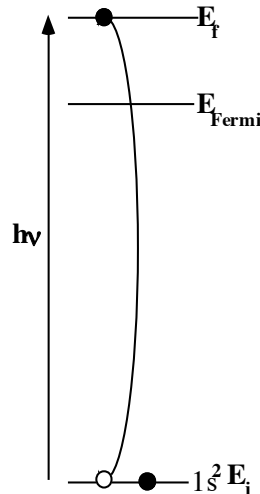
# Qu'est ce qu'un niveau localisé : Orbitales localisées

Densité de probabilité de présence de l'électron :   
 → 1 seul pic = Orbitale localisée   
 → Plusieurs pics = Orbitale délocalisée



# Interaction électrons-électrons

## Seuil K ( $s \rightarrow p$ )

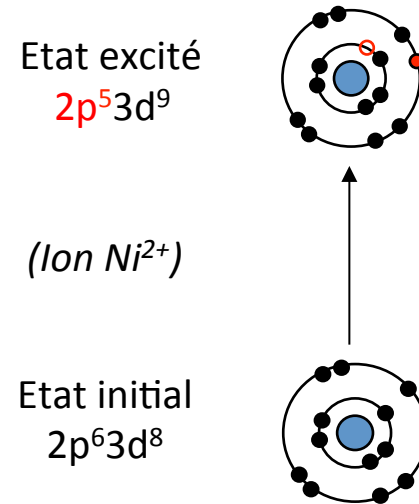


- $E_f - E_{1s}$  grande  
⇒ Pas d'interaction avec les électrons de cœur
- Transitions vers des niveaux vides  
⇒ Faibles interactions entre l'électron éjecté et les autres

Modèles monoélectroniques (DFT)

FAME 2014

## Seuil $L_{2,3}$ ( $2p \rightarrow 3d$ )



- $E_{3d} - E_{2p}$  petite  
⇒ Répulsions entre électrons des couches 2p et 3d
- Transitions vers des niveaux partiellement remplis  
⇒ Répulsions entre électrons 3d

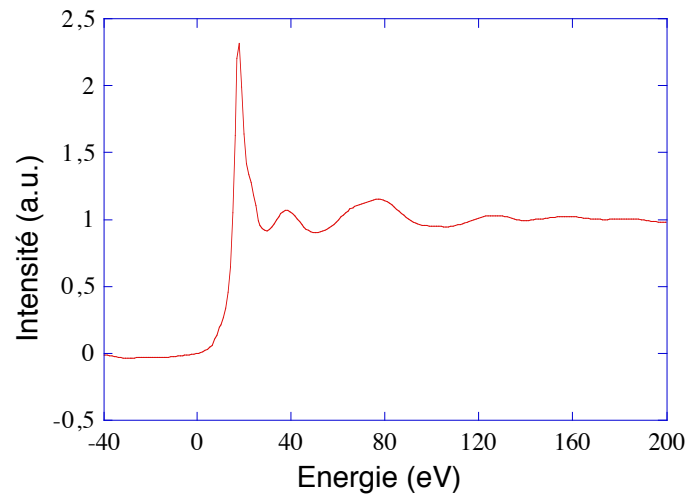
Modèles multiélectroniques (LFM)

16



# Quelle théorie pour quel seuil?

Seuil K Ni<sup>2+</sup>  
1s → p

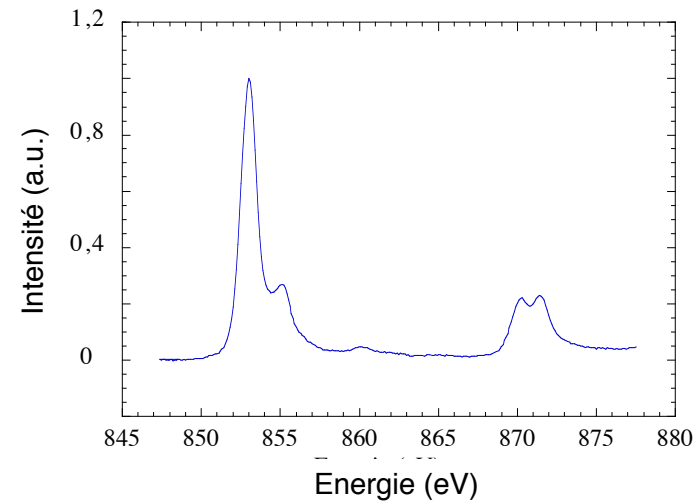


Etat final délocalisé



Modèle monoélectronique

Seuils L<sub>2,3</sub> Ni<sup>2+</sup>  
2p → 3d



Etat final localisé



Modèle multiélectronique

## Cas intermédiaires

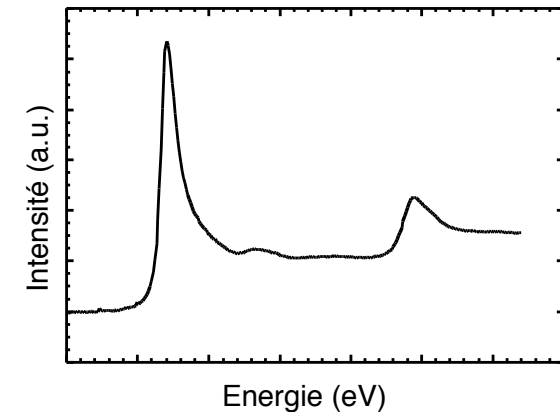
➤ **Seuils  $L_{2,3}$  des métaux de transition** (sous forme métallique)

⇒ Transitions  $2p \rightarrow 3d$  **MAIS  $3d$  métal = bande délocalisée**

➤ **Préseuil K des ions de transition  $3d$**

⇒ Transitions vers des états localisés  $1s \rightarrow 3d$  et  $1s \rightarrow 4p$  (*hybridé aux  $3d$* )

Exemple: Seuil  $L_{2,3}$  de Ni métal



Les deux modèles (monoélectronique, multiélectronique) sont utilisables mais avec des modifications

### ATTENTION

- Les **multiplets** ne peuvent calculer **que** la zone du **pré-seuil K**
- Les méthodes monoélectroniques peuvent calculer le seuil K **et** le pré-seuil mais avec peut-être moins de précision sur les transition  **$1s \rightarrow 3d$**  s'il y a plusieurs électrons dans la couche  $3d$

## A quels seuils utiliser les multiplets?

- ✓ **Seuils  $L_{2,3}$**  des ions de transition **3d** (ou 4d)  
Transitions **2p** → **3d**
- ✓ **Pré-seuil K** des ions de transition **3d** (ou 4d)  
Transitions **1s** → **3d**  
**1s** → **4p** (*hybridé aux 3d*)
- ✓ **Seuils  $M_{4,5}$**  des ions terre-rare  
Transitions **3d** → **4f**

De manière plus générale, il faut utiliser les multiplets pour les systèmes avec de fortes répulsions électroniques (qui ne sont pas suffisamment prises en compte dans les méthodes monoélectroniques)

1. Définition des seuils
2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?
3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?
- 4. Théorie des multiplets en champ cristallin**
5. Les codes de calcul
6. Exemples

## Section efficace d'absorption: Règle d'or de Fermi-Dirac

Quelque soit le modèle, le but est de calculer le spectre donné par la section efficace d'absorption des rayons X :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_{i,f} \frac{1}{d_i} \left| \langle f | O_{\text{int}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

- $\hbar\omega$  énergie des photons incidents
- $|i\rangle$  état initial de l'ion
- $d_i$  la dégénérescence de l'état initial
- $|f\rangle$  état final de l'ion
- $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$  fonction de Dirac qui assure la conservation de l'énergie
- $O_{\text{int}}$  Hamiltonien d'interaction RX-matière

## Ce que fait le calcul

1) Détermination des **états**  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$  ainsi que leurs énergies  $E_i$  et  $E_f$  en résolvant les équation de Schrödinger :

$$H_{ion} |i\rangle = E_i |i\rangle \quad H_{ion} |f\rangle = E_f |f\rangle$$

2) Calcul des **transitions discrètes**  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  d'intensité  $|\langle f | O | i \rangle|^2$  à l'énergie  $E_f - E_i$

avec

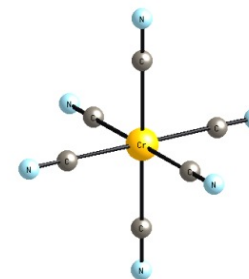
{	transition dipolaire électrique :	$O^{dip} = \hat{\epsilon} \cdot \vec{r}$
	transition quadrupolaire électrique :	$O^{quad} = \frac{i}{2} (\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{r})$

### Les transitions dans le préseuil K

- Quelque soit la symétrie locale ( $O_h$  ou  $T_d$ ), on calcule le **quadrupolaire** électrique  $1s^2 3d^n \rightarrow 1s^1 3d^{n+1}$
- Pour un ion dans un site non-centrosymétrique ( $T_d$ ), on calcule **en plus** le **dipolaire** électrique  $1s^2 3d^n \rightarrow 1s^1 3d^n p^1$  (**hybridation p-d**)

## Calcul de $|i\rangle$ et $|f\rangle$ : Hamiltonien multielectronique

$$H_{\text{ion}} = \underbrace{H_{\text{cin}} + H_{\text{e-n}} + H_{\text{e-e}} + H_{\text{s-o}}}_{\text{Ion libre (symétrie sphérique)}} + \underbrace{H_{\text{CC}}}_{\text{Ion et ses ligands (symétrie locale, champ cristallin)}}$$



$$H_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2$$

Energie cinétique totale des électrons

$$H_{\text{e-n}} = \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

Attraction coulombienne électrons-noyau

$$H_{\text{e-e}} = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Répulsion coulombienne entre les électrons

$$H_{\text{s-o}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

Couplage spin-orbite

# Les états de l'ion : Qu'est-ce qu'un multiplet?

**Multiplet = Etats multiélectroniques qui peuvent être dégénérés  
(singulet, doublet, triplet...)**

➤ On parle de **configurations électroniques**

- Seuils  $L_{2,3}$  des éléments de transition 3d  
Configuration initiale :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$   
Configuration finale :  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^{n+1}$
- Seuils K des éléments de transition 3d  
Configuration initiale :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$   
Configuration finale :  $1s^1 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^{n+1}$

➤ L'ensemble des états possibles est décrit par un **terme spectroscopique**



# Nombres d'états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ : Exemple des seuils $L_{2,3}$ de l'ion $\text{Cr}^{4+}$

**Etat initial**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 = 20$  électrons

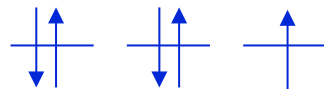
Couche  $3d^2$   $l = 2$   $2l+1 = 5$  fonctions angulaires  
 $s = 1/2$   $2s+1 = 2$  fonctions de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$



On utilise les probabilités combinatoires  $C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!}$

**Etat final**  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^3$

couche  $2p^5$   $l = 1$  3 fonctions angulaires  
 $s = 1/2$  2 fonctions de spin  
 $C^1_6 = 6$  états possibles



couche  $3d^3$   $C^3_{10} = 120$  états possibles

$C^1_6 \times C^3_{10} = 720$  états

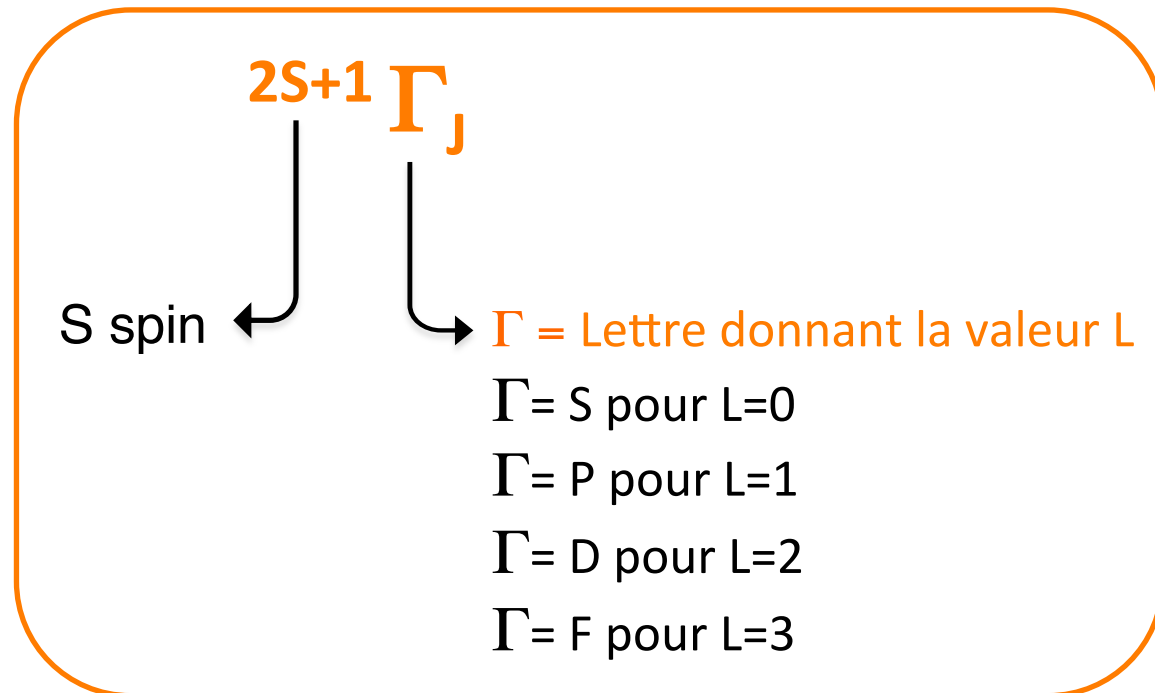
# Terme spectroscopique

Chaque état est déterminé par L, S et J :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \ell_i \quad (\ell_i \text{ moment orbital de l'électron } i)$$

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N s_i \quad (s_i \text{ moment orbital de l'électron } i)$$

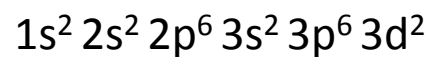
$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  : J opérateur de couplage spin-orbite, avec  $|\mathbf{L}-\mathbf{S}| \leq \mathbf{J} \leq \mathbf{L}+\mathbf{S}$



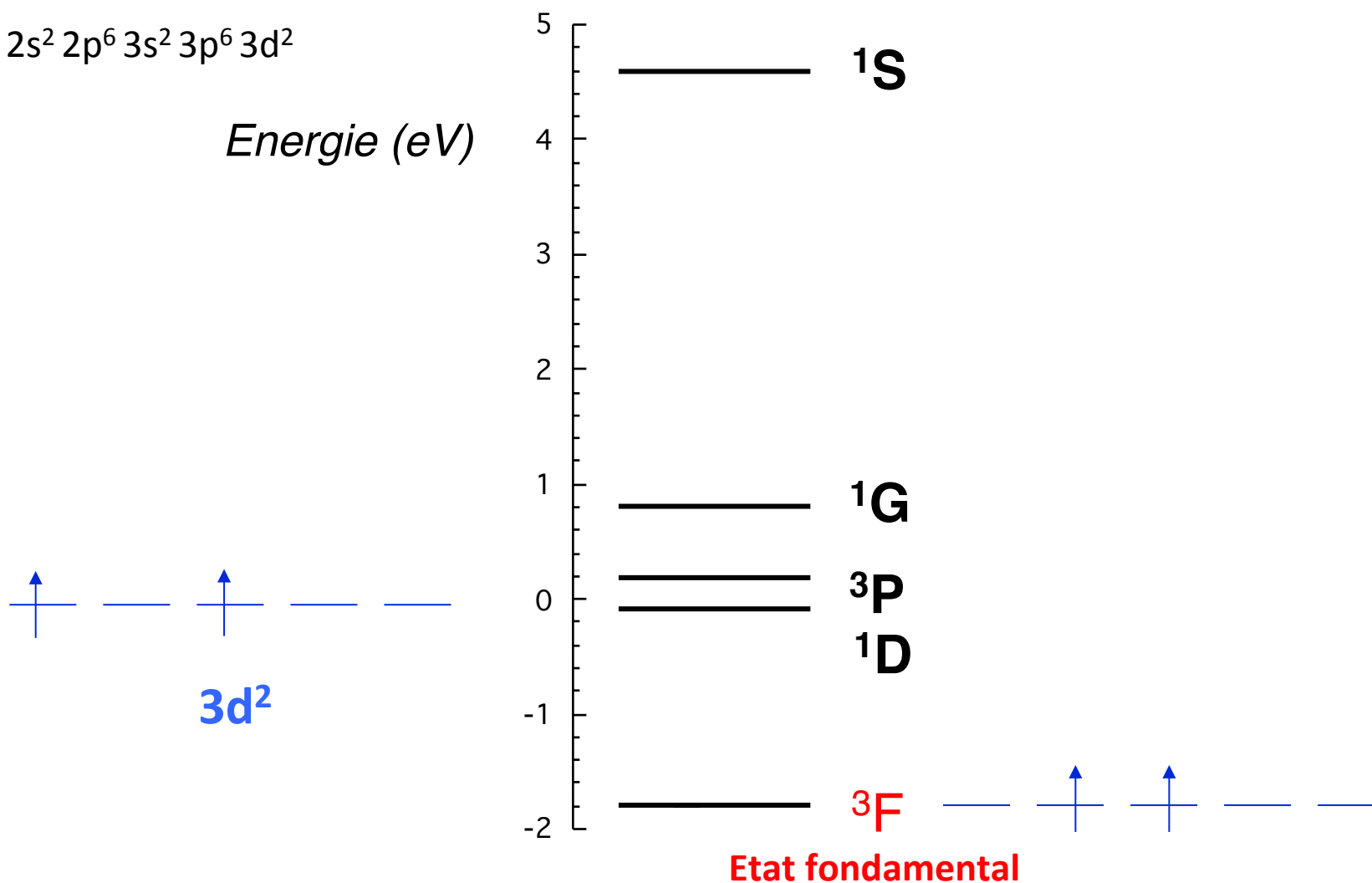
# Les répulsions électroniques

Elles séparent les termes spectroscopiques

Exemple : Etat initial de l'ion  $\text{Cr}^{4+}$



Energie (eV)



## Répulsions électroniques

$$\langle \alpha L S J | \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} | \alpha' L' S' J' \rangle = \sum_{i,j} \sum_{k=0}^{\infty}$$

*Somme sur les couches  
2p, 3d pour les seuils L<sub>2,3</sub>*

Répulsion entre les électrons

$f_k(l_j, l_j) F^k(l_j, l_j)$  terme direct entre électrons d'une même couche

+  $f_k(l_i, l_j) F^k(l_i, l_j)$  terme direct entre électrons de couches différentes

+  $g_k(l_i, l_j) G^k(l_i, l_j)$  terme d'échange entre électrons de couches différentes

Exemple : Seuils L<sub>2,3</sub>

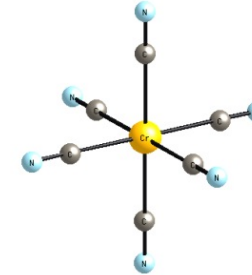
Configuration initiale 2p<sup>6</sup>3d<sup>n</sup> :  $F^k(3d, 3d)$  Répulsion entre électrons 3d

Configuration finale 2p<sup>5</sup>3d<sup>n+1</sup> :

- $F^k(3d, 3d)$  Répulsion entre électrons 3d
- $F^k(2p, 3d)$  Répulsion directe entre électrons 2p et 3d
- $G^k(2p, 3d)$  Interaction d'échange entre électrons 2p et 3d

## Calcul de $|i\rangle$ et $|f\rangle$ : Hamiltonien multielectronique

$$H_{\text{ion}} = \underbrace{H_{\text{cin}} + H_{\text{e-n}} + H_{\text{e-e}} + H_{\text{s-o}}}_{\text{Ion libre (symétrie sphérique)}} + \underbrace{H_{\text{CC}}}_{\text{Ion et ses ligands (symétrie locale, champ cristallin)}}$$



$$H_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2$$

Energie cinétique totale des électrons

$$H_{\text{e-n}} = \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

Attraction coulombienne électrons-noyau

$$H_{\text{e-e}} = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

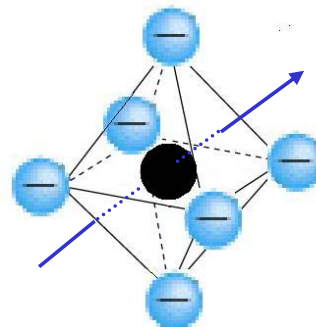
Répulsion coulombienne entre les électrons

$$H_{\text{s-o}} = \sum_{i=1}^N \xi_i(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

Couplage spin-orbite

## Effet de la symétrie locale : Champ cristallin

champ de ligands  
*octaédrique*



# Effet de la symétrie locale : Champ cristallin

OA  $d$  dans un champ de ligands octaédrique

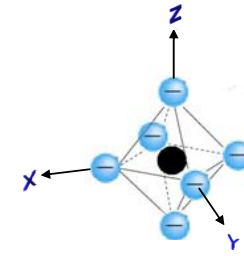


anion : corindon,  $O^{2-}$ , paire libre d'e-  
 métal :  $Cr^{3+}$ ,  $3d^3$

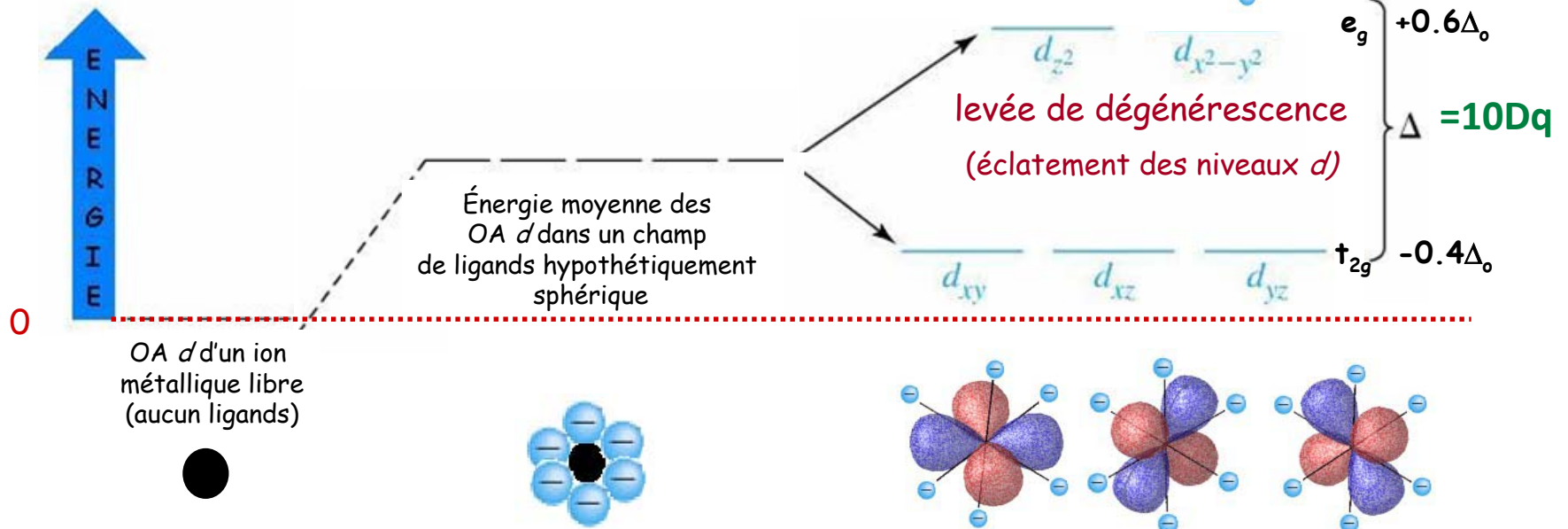
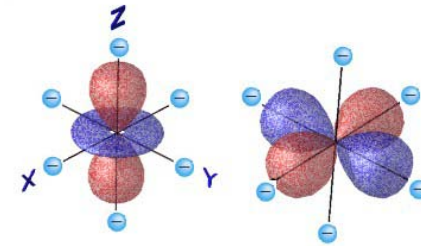
Répulsion électrons  $d$  (métal)/ligands



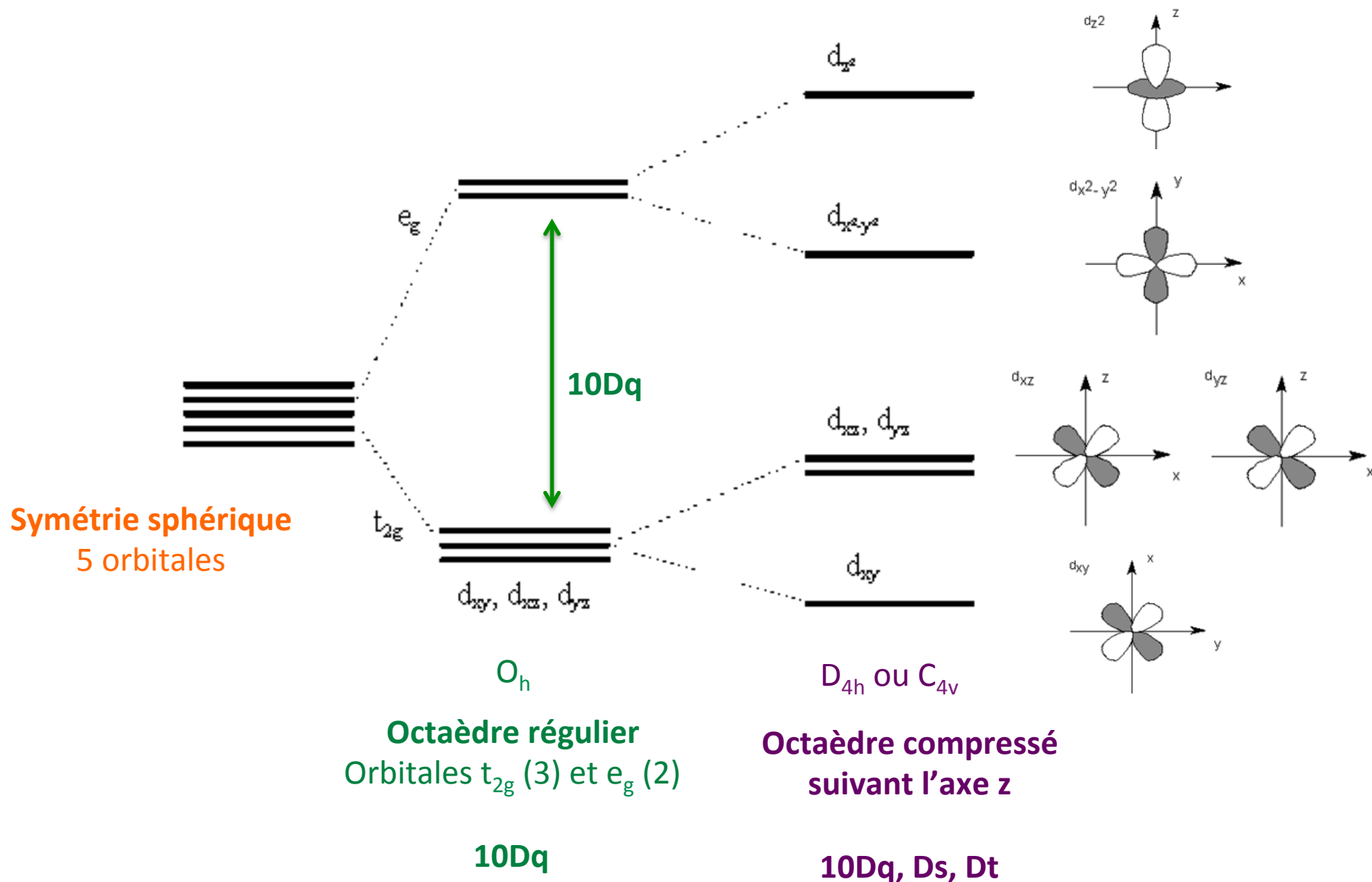
Déstabilisation des OA  $d$  ( $E > 0$ )



!  $t_{2g}/e_g$  : symétrie des OA dans  $O_h$



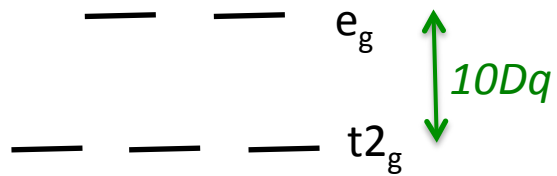
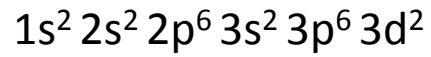
# Orbitales 3d, symétrie et champ cristallin



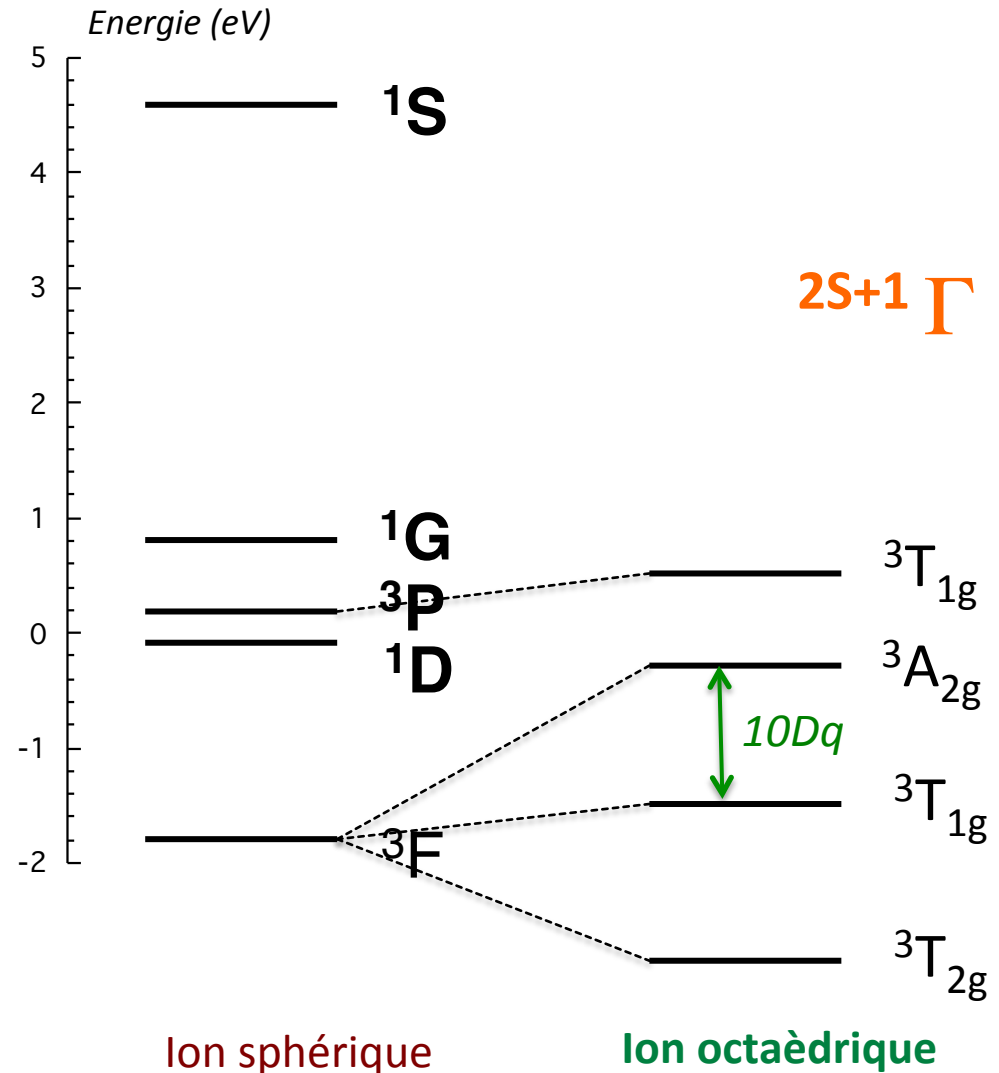


# Effet du champ cristallin sur un ion d<sup>n</sup>

Exemple : Ion de transition d<sup>2</sup> en symétrie octaédrique (O<sub>h</sub>)

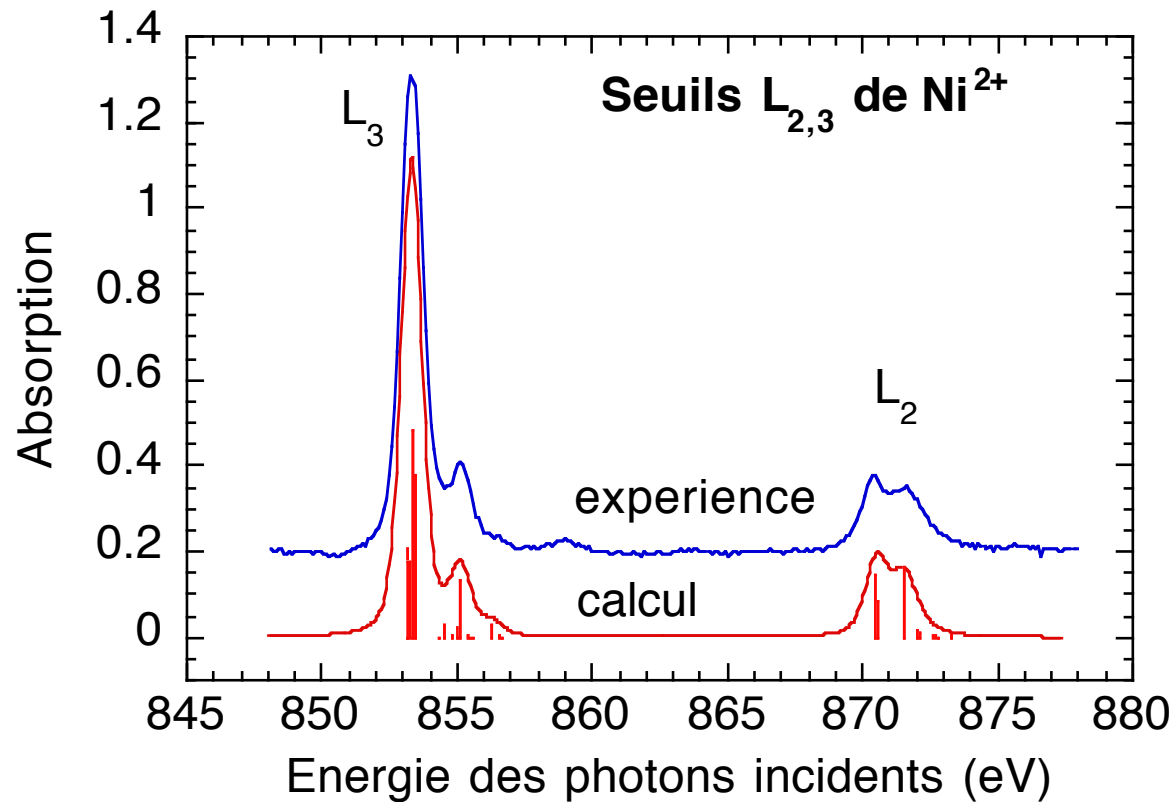


2S+1 Γ



## Passage de transitions discrètes à un spectre

On convolue les transitions discrètes par une **lorentzienne** (largeur du trou de cœur) et une **gaussienne** (résolution expérimentale)



# Petit résumé no.1 : Les étapes du calcul

1/ Calcul des états de l'ion sphérique à partir de la configuration électronique des états initial et final



2/ Calcul des états de l'ion dans la symétrie locale



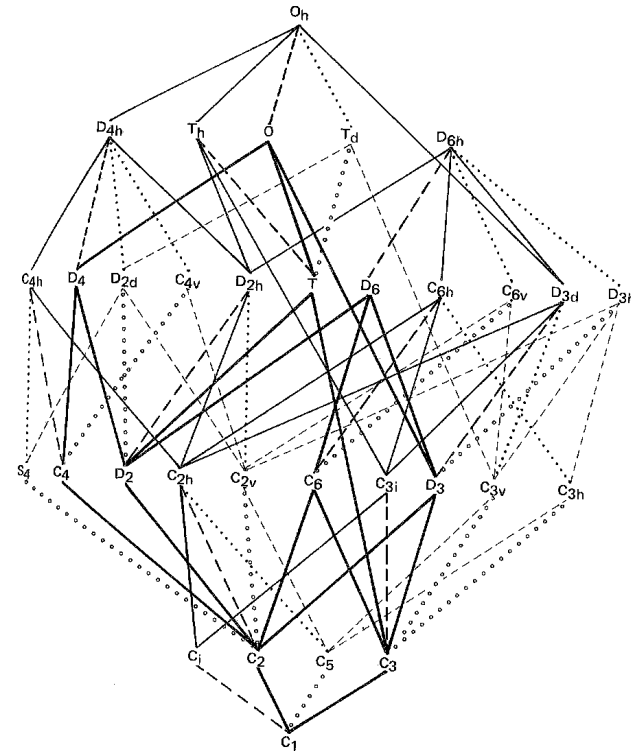
Détermination du chemin de symétries



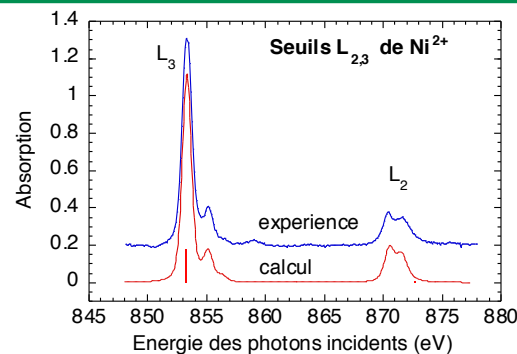
3/ Calculs transitions discrètes (dipolaire électrique, quadripolaire électrique,...)



4/ Convolution des transitions discrètes



Résultat : Un joli spectre!!



## Petit résumé no.2 : les paramètres du calcul

- **Paramètres de champ cristallin**  
(Peut-être obtenu par spectroscopie optique ou RPE)  
Symétrie  $O_h, T_d$  :  $10Dq$   
Symétrie  $D_{4h}$  :  $Dq, Ds$  et  $Dt$  } → Empirique
- **Répulsions électroniques (Intégrales de Slater)**  
Seuils  $L_{2,3}$  :  $F(d,d), F(p,d), G(p,d)$   
Préseuil K :  $F(d,d)$  } → Ab initio
- **Facteur de réduction  $\kappa$  ( $0 < \kappa < 1$ )**  
(D'autant plus petit que la liaison est covalente)  
 $\kappa = 0.7-0.9$ : Liaison à caractère ionique  
 $\kappa = 0.5-0.6$ : Liaison à caractère covalent } → Empirique
- **Constantes de couplage spin-orbite des orbitales**  
(Valeurs proches de celles de l'ion libre)  
 $\zeta_{3d}$   
 $\zeta_{2p}$  : Séparation des seuils  $L_2$  et  $L_3$  } → Ab initio

1. Définition des seuils
2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?
3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?
4. Théorie des multiplets en champ cristallin
- 5. Les codes de calcul**
6. Exemples

# La théorie adaptée à l'absorption X

➤ **Robert Cowan** : Théorie atomique

Hamiltonien de symétrie sphérique à l'exception d'un éventuel champ électrique ou magnétique externe (TTRCG)

➤ **Philip Butler** : Champ cristallin

Symétrie du groupe ponctuel de l'ion (TTRAC)

➤ **Philip Anderson** : Mélange de configurations (BANDER)

Adaptation à l'absorption X : Theo **Thole**

## Les interfaces « user friendly »

### ➤ MISSING

Riccardo Gusmeroli et Claudia Dallera

<http://www.esrf.eu/computing/scientific/MISSING/>

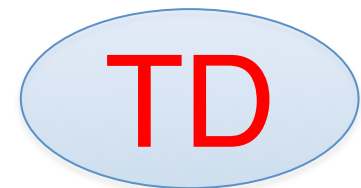
*On a accès directement aux fichiers-sources (flexibilité) mais il manque la partie convolution*

### ➤ CTM4XAS (Charge Transfer Multiplet for X-ray Absorption Spectroscopy)

Frank de Groot et Eli Stavitski

<http://www.anorg.chem.uu.nl/CTM4XAS>

Stavitski and de Groot,(2010) Micron 41:687-694

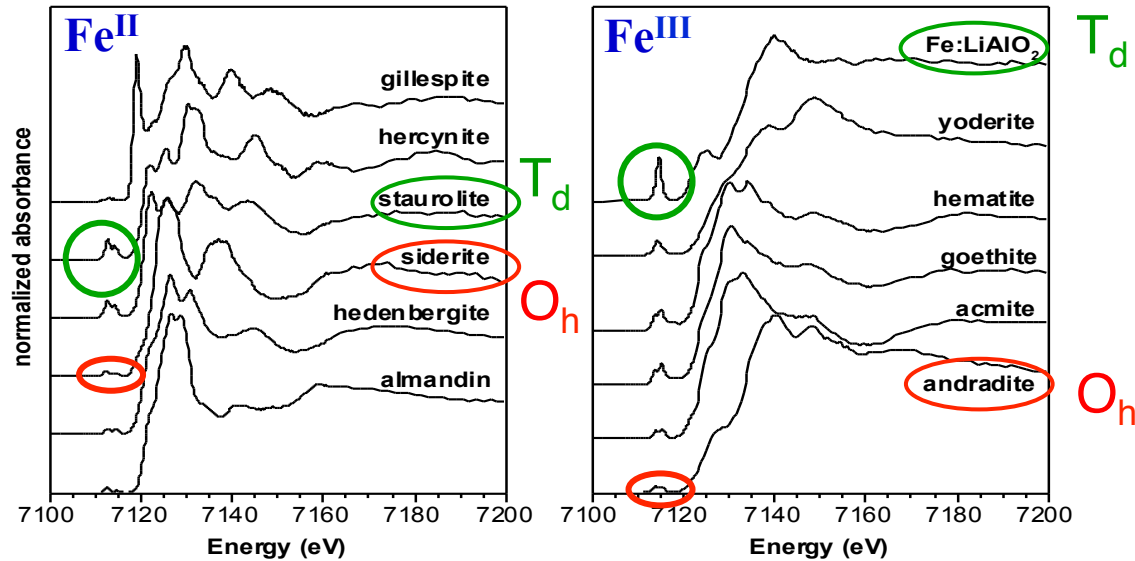


*L'interface est intuitive mais il est un peu "boîte noire"*

1. Définition des seuils
2. Que peut on extraire d'un spectre sans calcul?
3. Quelle théorie appliquer à quel seuil?
4. Théorie des multiplets en champ cristallin
5. Les codes de calcul
- 6. Exemples**



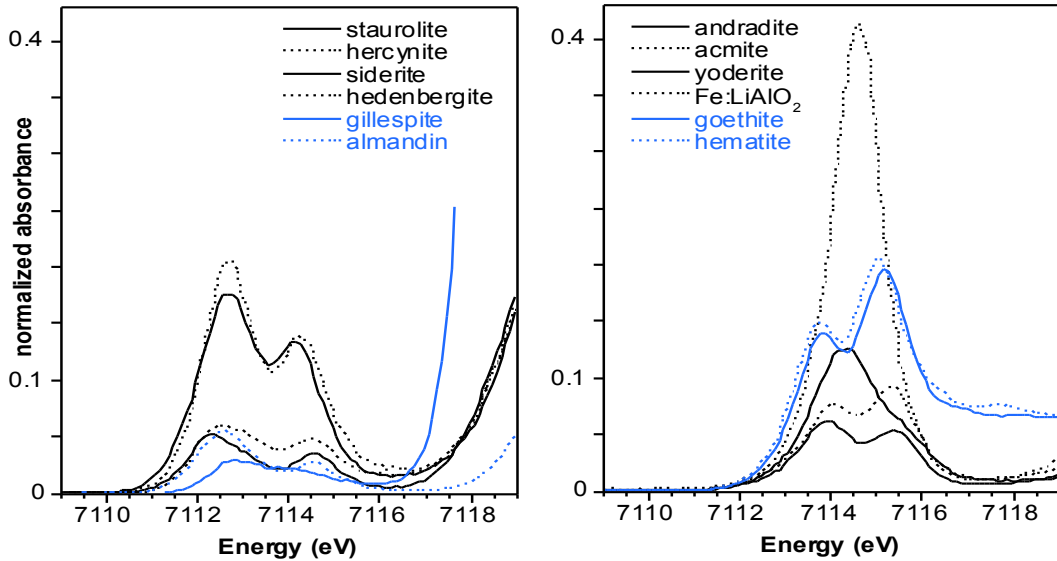
# Exemple 1 : Dosage Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> dans les minéraux



- Energie Fe<sup>III</sup> > Fe<sup>II</sup>
- Intensité T<sub>d</sub> > O<sub>h</sub>

Site centrosymétrique : Uniquement des transitions quadropolaires 1s→3d

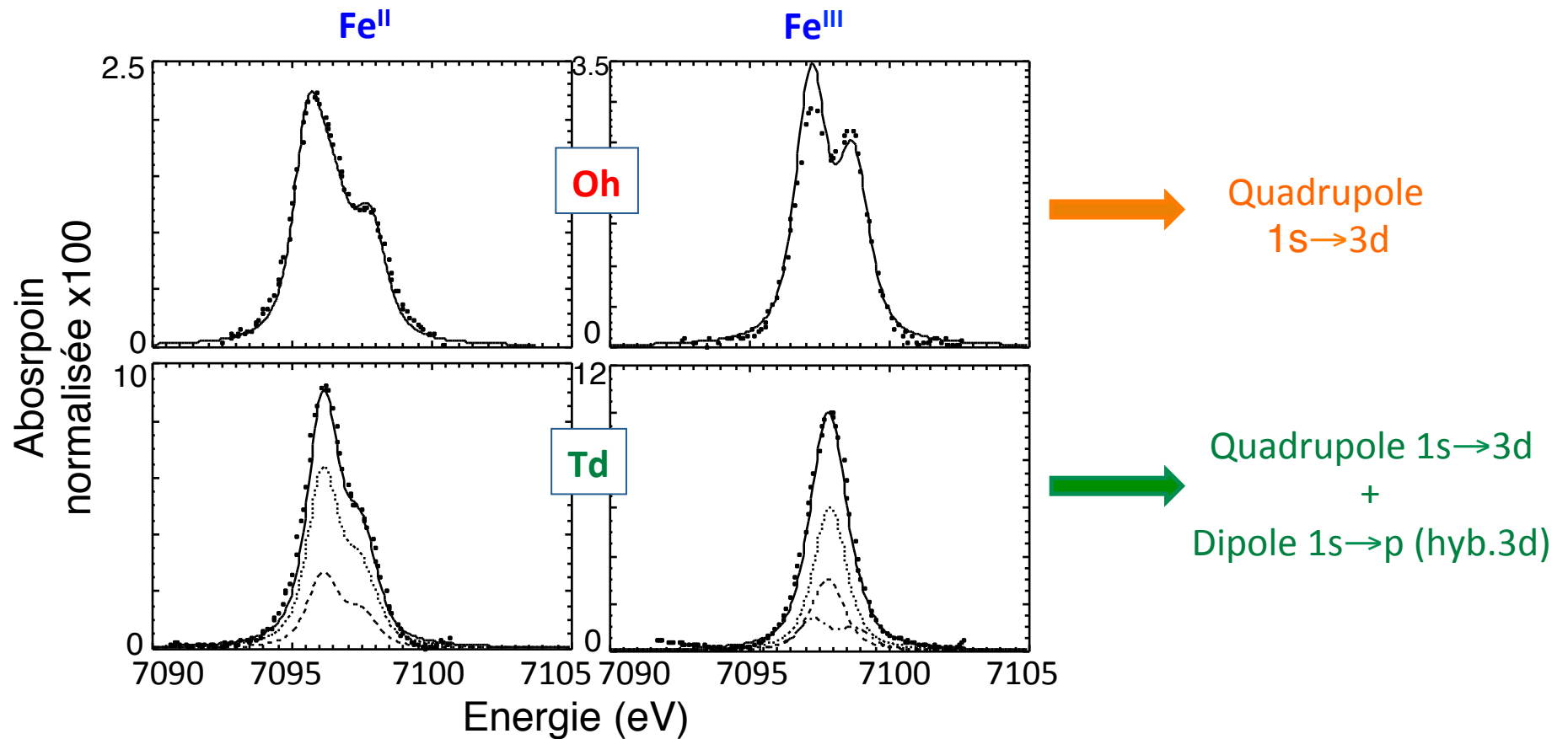
Site non-centrosymétrique : Transitions quadropolaires 1s→3d ET dipolaire 1s→p (hybridé aux 3d)



Wilke et al. (2001) American Mineralogist 86: 714-730

Est-il possible de reproduire ces préseuls K expérimentaux avec des calculs multiplets pour les deux symétries O<sub>h</sub> et T<sub>d</sub> ?

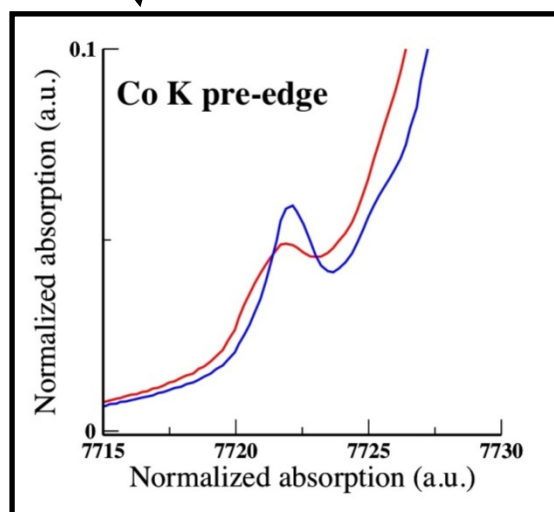
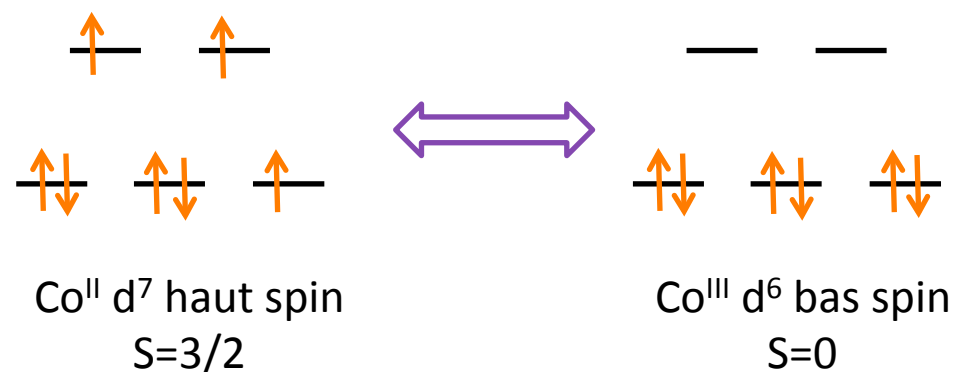
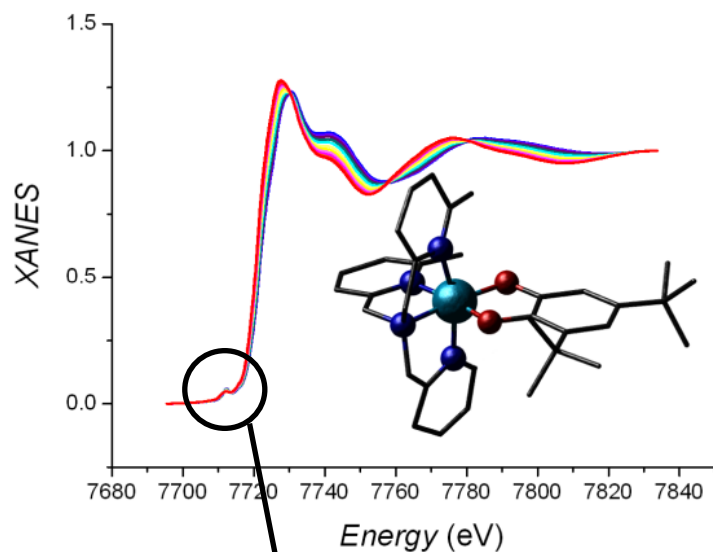
# Exemple 1 : Dosage Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> dans les minéraux



Arrio et al. (2000) *Europhys. Letters* 51:454-460

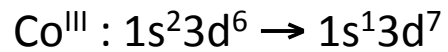
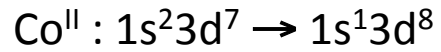
## Exemple 2 : Transitions électroniques dans un complexe de Co

Poneti et al. (2009) ChemPhysChem 10 : 2090-2095



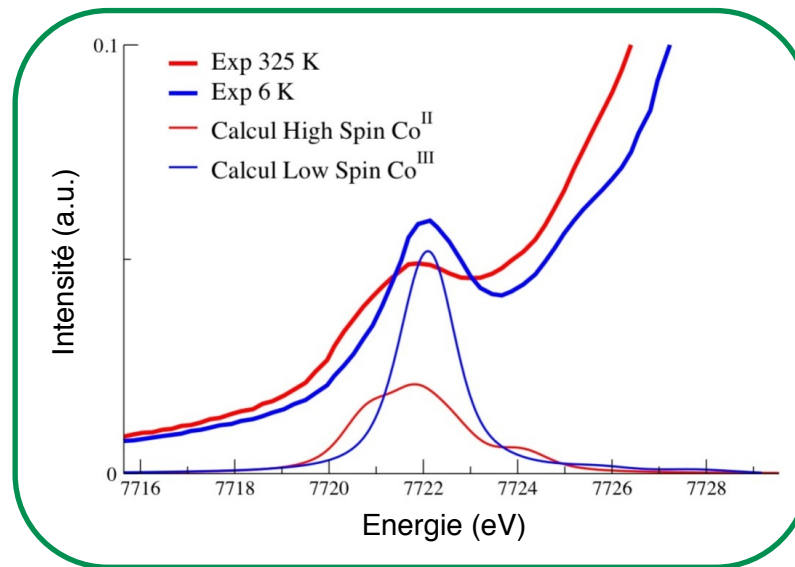
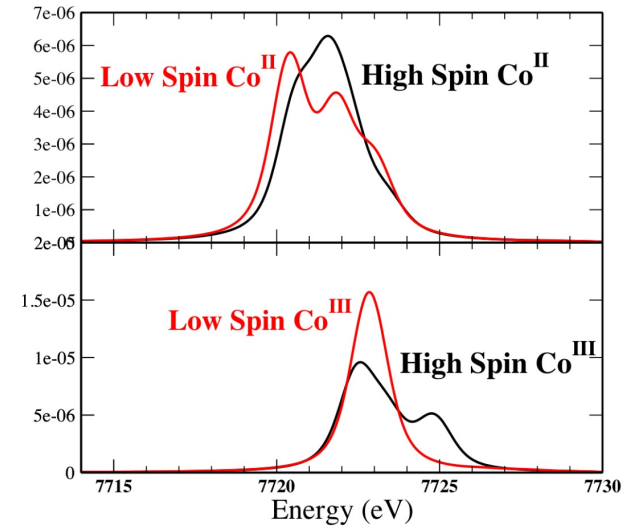
Peut-on reproduire le changement de valence et de spin induite par la chaleur et par laser dans un complexe de cobalt Co mis en évidence expérimentalement?

## Exemple 2 : Transitions électroniques dans un complexe de Co



Symétrie octaédrique

**Variation du champ cristallin (10Dq):**  
faible pour haut spin  
fort pour bas spin



# Exemple 3 : Dépendance angulaire du préseuil K

Juhin et al. (2008) Physical Review B 78:195103

Dans les préseils K, pour un monocristal, on observe une dépendance angulaire du spectre.  
 Peut-on reproduire et interpréter cette dépendance angulaire?

⇒ Seuil K du Cr dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$   
 ( $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique)

