Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 30 (1957)

Heft: V

Artikel: Résonance paramagnétique dans la bande de 10,000 MC/s. de l'europium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

Autor: Ryter, Charles

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112820

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 27.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Copyright 1957 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft.
Société Suisse de Physique. – Società Fisica Svizzera.
Nachdruck verboten. – Tous droits réservés. – Printed in Switzerland.

Résonance paramagnétique dans la bande de 10,000 MC/s. de l'europium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique

par **Charles Ryter.**

(20. VI. 1957.)

Résumé. L'europium bivalent et le gadolinium trivalent apparaissent comme impuretés dans la fluorine naturelle CaF_2. Ils sont soumis à un champ électrique de symétrie cubique et sont tous-deux dans un état de base $^8S_{7/2}$. Les spectres de résonance paramagnétique observés à 10,000 MC/s. permettent de déduire la séparation de base totale ΔE, le rapport R entre les trois sous-niveaux Stark qui est légèrement différent de 3/5, et le facteur de Landé g. On a trouvé les valeurs suivantes:

Gd^{3+}: $\Delta E = 0{,}1491 \pm 0{,}0008\ cm^{-1}$; $R = 0{,}596 \pm 0{,}002$; $g = 1{,}9918 \pm 0{,}0010$
Eu^{2+}: $\Delta E = 0{,}1784 \pm 0{,}0009\ cm^{-1}$; $R = 0{,}612 \pm 0{,}003$; $g = 1{,}9927 \pm 0{,}0010$

Pour l'europium, la structure hyperfine des deux isotopes est résolue pour la direction 001 du champ magnétique. Le rapport des moments nucléaires et les constantes de couplage K valent:

$$K_{151} = 32{,}62 \pm 0{,}10 \text{ gauss}; \quad K_{153} = 16{,}23 \pm 0{,}10 \text{ gauss};$$

$$\frac{\mu_{151}}{\mu_{153}} = 2{,}26 \pm 0{,}02.$$

Le spectrographe herzien utilisé pour ces expériences permet l'étude de l'absorption paramagnétique en éliminant la dispersion. Il est décrit sommairement et le schéma des éléments nouveaux est donné.

La résonance paramagnétique est due aux transitions dipolaires magnétiques induites par un champ de radio-fréquence entre les sous-niveaux magnétiques d'un même état atomique, lorsque ceux-ci sont séparés par un champ magnétique extérieur. Dans la première partie de ce travail, nous décrirons un spectrographe herzien permettant l'étude de ce phénomène à une fréquence de 9200 MC/s. Dans la seconde partie, nous présenterons les observations faites sur l'europium bivalent et le gadolinium trivalent dispersés dans le réseau cubique du fluorure de calcium, et nous les comparerons aux résultats provenant de l'étude théorique de ce problème.

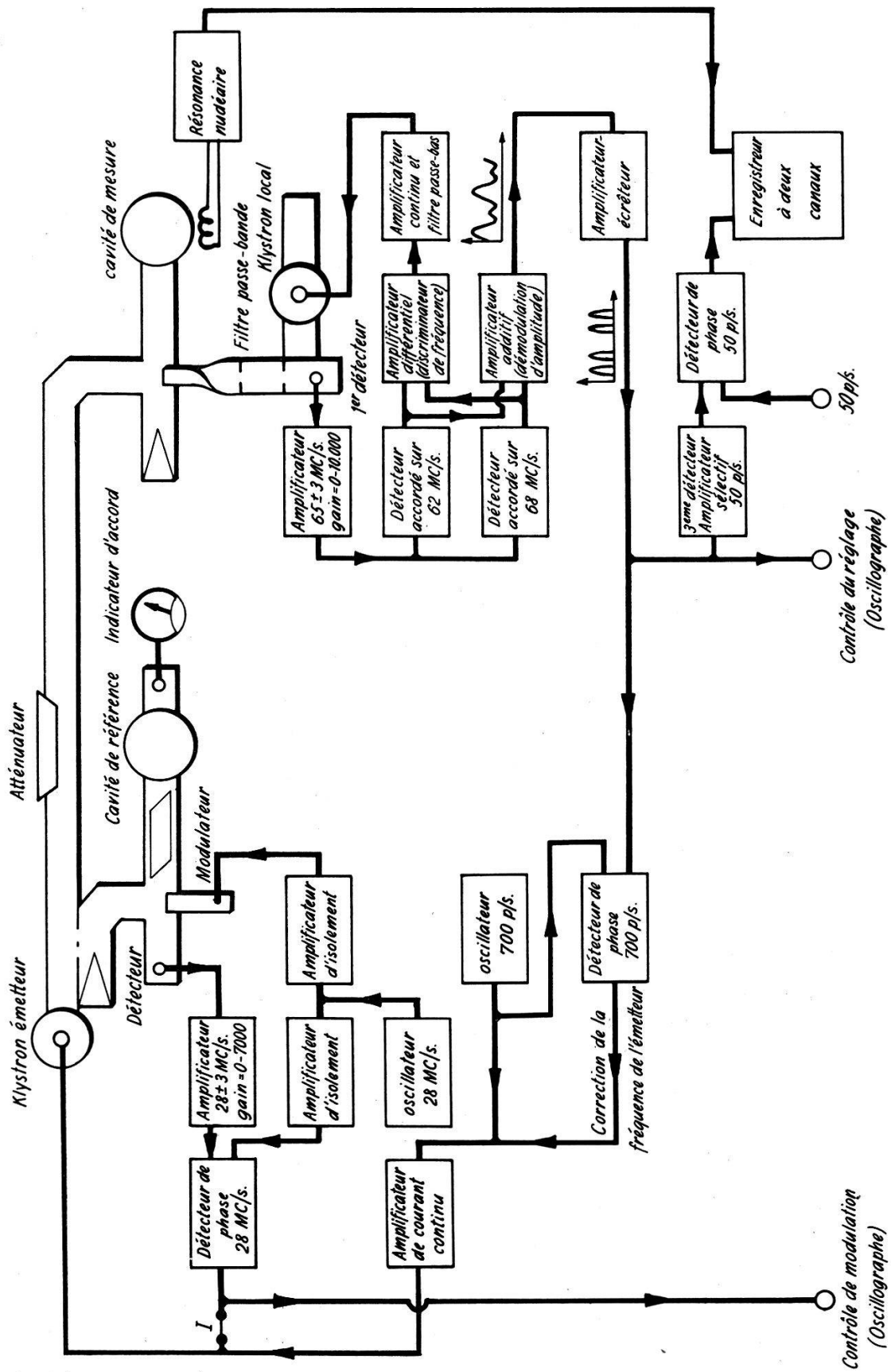

Fig. 1. Schéma général du spectrographe.

I. Dispositif expérimental.

1. *Introduction.*

Le dispositif expérimental a pour fonction la mesure de l'énergie absorbée par le corps paramagnétique en fonction d'un champ magnétique lentement variable, dans la bande des longueurs d'onde de 3,2 cm. Il se compose essentiellement d'un émetteur fournissant les ondes électromagnétiques, d'une cavité résonante contenant l'échantillon et placée dans l'entrefer de l'électroaimant, d'un récepteur à faible bruit de fond, d'un dispositif de résonance nucléaire permettant la mesure du champ magnétique et d'un enregistreur fournissant simultanément le spectre recherché et l'échelle du champ magnétique.

Bien que dérivé de principes devenus classiques, ce dispositif est muni de certains perfectionnements lui permettant d'observer l'absorption paramagnétique indépendamment de tout phénomène de dispersion; des réglages automatiques de fréquence agissant en permanence lui permettent de fonctionner plusieurs heures de suite dans des conditions identiques, sans qu'aucune retouche des réglages ne soit nécessaire. Cette particularité est utile lors de l'enregistrement de spectres étendus pouvant durer une heure.

Le schéma de principe de l'appareil*) apparait dans la figure 1 et les détails caractéristiques sont représentés dans les figures 3 et 4. Nous allons en décrire brièvement le fonctionnement.

2. *La cavité de mesure et le pont.*

La cavité de mesure fonctionne dans le mode TE_{101}; elle est disposée de telle sorte que le champ magnétique oscillant auquel est soumis l'échantillon soit perpendiculaire au champ statique. Si la susceptibilité complexe du spécimen est exprimée par $\chi = \chi' + i\chi''$ et si l'émetteur fournit une fréquence fixe accordée sur celle de la cavité en l'absence de résonance, la variation de la puissance réfléchie par la cavité est proportionnelle à $\chi'^2 + \chi''^2$, donc au carré du module de la susceptibilité[1]). Si les courbes de résonance étudiées ne sont pas très étroites, et surtout si elles sont multiples, leur forme n'exprime que très imparfaitement la variation de χ'' en fonction du champ magnétique, et ne permet pas de détermination précise de la position de ces résonances[2]). Ce défaut est éliminé par une modulation de la fréquence de l'émetteur sur laquelle nous reviendrons. On peut donc négliger la présence de χ' pour ne considérer

*) Tous les organes de l'appareil ont été construits et mis au point par l'auteur.

que l'effet de χ'' sur les caractéristiques électriques de la cavité, ce qui revient à supposer que l'émetteur est toujours accordé sur la fréquence propre de la cavité. Posons, pour l'énergie perdue par période:

$$\frac{1}{Q''} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie absorbée par } \chi''}{\text{Energie présente dans la cavité}}$$

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie perdue par conduction et pertes diélectriques}}{\text{Energie présente dans la cavité}}$$

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\text{Energie perdue par rayonnement par le couplage}}{\text{Energie présente dans la cavité}}$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q''} + \frac{1}{Q_0}$$ qui exprime toutes les pertes autres que par rayonnement dans le guide de couplage.

Le coefficient de réflection de la cavité vaut en général

$$R_c = \frac{\left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right) - i\left(2\,Q_1 \frac{f - f_0}{f_0}\right)}{\left(1 + \frac{Q_1}{Q}\right) + i\left(2\,Q_1 \frac{f - f_0}{f_0}\right)}$$

et à la résonance

$$R_c = \frac{\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} - \frac{1}{Q''}}{\frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q''}}$$

en explicitant les pertes magnétiques. Celles-ci étant petites par rapport à toutes les autres, on a

$$\frac{1}{Q''} \ll \frac{1}{Q_1}\ ;\ \frac{1}{Q_0}$$

et l'on peut définir la sensibilité de la cavité par

$$S = \frac{\partial R_c}{\partial\left(\frac{1}{Q''}\right)} \qquad \text{pour } \frac{1}{Q''} = 0$$

ce qui donne

$$S = -\frac{2\,Q_1}{\left(1 + \frac{Q_1}{Q_0}\right)^2}.$$

Cette expression passe par un maximum pour $Q_1 = Q_0$, c'est-à-dire lorsque la cavité est adaptée au guide et que la puissance réfléchie est nulle en l'absence d'absorption. Elle est d'autant plus grande que Q_1 ou Q_0 sont grands. La bande passante du circuit récepteur étant beaucoup plus étroite que celle définie par la surtension de la cavité résonante, le bruit dû à l'agitation thermique

ne dépendant pas de cette surtension et le rapport signal/bruit est proportionnel à Q_0.

La cavité utilisée, cylindrique, fonctionnant dans le mode TE_{101}, présente une surtension élevée et une stabilité excellente grâce à l'absence de contacts électriques entre le piston de réglage et le manteau du cylindre. Elle est couplée au guide-ondes par un trou de 7 mm de diamètre, réalisant approximativement la condition $Q_1 = Q_0$; trois vis de réglage permettent d'ajuster le couplage à la valeur désirée; elle est reliée à un pont formé d'un Té magique équilibré par une charge dissipative adaptée. L'amplitude de l'onde transmise au bras 4 est proportionnelle au coefficient de réflection de la cavité. Si la fréquence de l'émetteur est modulée sinusoïdalement à la fréquence ν au voisinage de la résonance de la cavité, et si celle-ci est presque adaptée au guide, l'amplitude $A(t)$ de l'onde

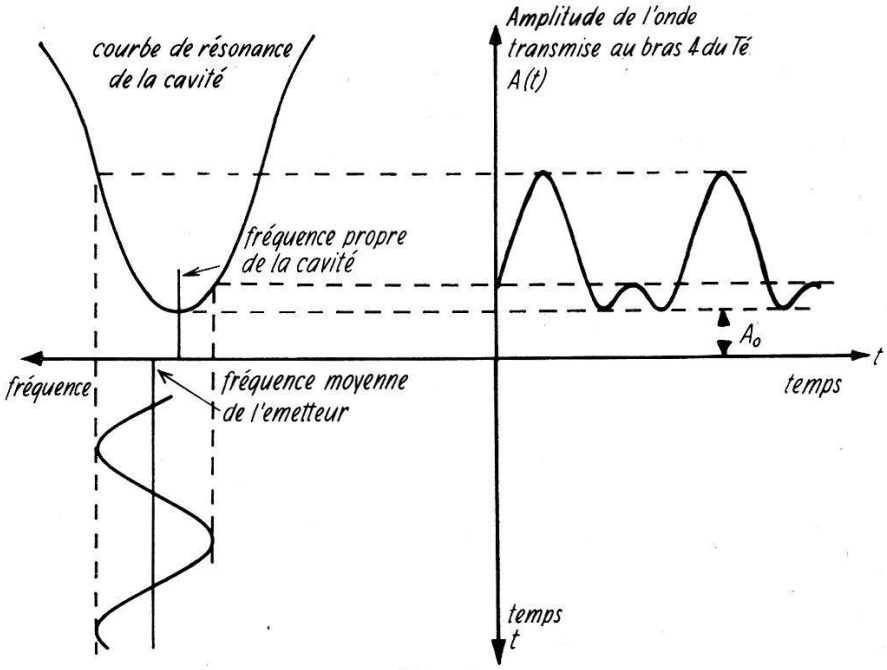

Fig. 2.
Modulation de fréquence de l'émetteur et amplitude des ondes centimétriques à la sortie du pont (Té magique).

transmise au bras 4 est celle représentée dans la figure 2. Le minimum A_0 de l'amplitude $A(t)$ ne dépend que de Q_1/Q. Les petites variations de A_0 sont proportionnelles à χ''. Le premier terme du développement en série de Fourrier de la fonction périodique $A(t)$ est une sinusoïde de fréquence ν, dont l'amplitude et la phase définissent de manière univoque la différence entre la fréquence moyenne de l'émetteur et celle de la cavité, permettant ainsi la mesure de la dispersion paramagnétique ou la correction de cette différence par un dispositif électronique.

Remarque. Toute dissymétrie dans la cavité, et en particulier celle due à la forme irrégulière de l'échantillon, crée un couplage entre les modes dégénérés TE_{101} et TM_{111}, d'où résulte une diminution appréciable de la surtension. Il s'est révélé utile, pour l'étude de cristaux peu symétriques, de disposer un support d'assez gros diamètre, débordant largement l'échantillon, pour diminuer l'effet nuisible de ce dernier sur la configuration du champ électromagnétique.

3. *Le générateur d'ondes centimétriques.*

Le générateur d'ondes centimétriques est un klystron 723 A/B dont la fréquence d'oscillation est stabilisée par la méthode de POUND[3]). On sait que dans ce procédé, la fréquence de l'émetteur est comparée à la fréquence propre d'une cavité de référence par l'intermédiaire d'une modulation d'amplitude (dans notre cas à la fréquence de 28 MC/s.) et d'une détection de phase de l'onde réfléchie par la cavité. Toute variation de la fréquence de l'oscillateur peut être représentée par l'action d'une tension ΔU_k appliquée au réflecteur d'un klystron parfait. D'autre part, le dispositif de POUND fournit à la sortie du détecteur de phase une tension ΔU_d proportionnelle à la différence entre la fréquence de l'émetteur et celle de la cavité, à divers paramètres des éléments utilisés caractérisés globalement par α, et au gain g de l'amplificateur à 28 MC/s. On a donc

$$\Delta U_d = -g\,\alpha \Delta U_k$$

le signe — exprime l'action stabilisatrice du système.

En fonctionnement normal, l'interrupteur I (fig. 1) est fermé et le problème peut être traité comme celui d'un amplificateur de gain g muni d'une contre-réaction de tension de taux α. Si la résistance interne de l'amplificateur sans contre-réaction est Ri, elle devient, comme on sait, lorsque l'on applique la contre-réaction

$$R_i' = \frac{R_i}{1 + \alpha g}$$

en négligeant les déphasages.

Ainsi, l'injection d'un courant connu dans le circuit du réflecteur, par le canal de l'amplificateur de courant représenté sur la figure, développe aux bornes de Ri' une tension d'autant plus faible que αg est plus grand. En effectuant le rapport de cette tension pour le gain g nul et le gain maximum, on déduit immédiatement le taux de stabilisation du système: on dispose là d'un moyen très sûr et commode de vérifier le fonctionnement correct de la stabilisation de fréquence. C'est également par ce canal que l'on crée la modula-

tion de fréquence nécessaire à l'élimination de la dispersion, et la correction de la fréquence moyenne de l'oscillateur par rapport à celle de la cavité de mesure.

En appliquant une tension en dent de scie à l'entrée de l'amplificateur de courant et en ouvrant l'interrupteur I, on peut observer à l'oscillographe la tension de sortie du détecteur de phase. Elle doit présenter l'aspect classique de la courbe de réponse d'un discriminateur de fréquence dont il est alors aisé de régler les éléments.

4. *Le récepteur hétérodyne.*

Le récepteur comporte en oscillateur local un klystron 723 A/B dont la fréquence est stabilisée par rapport à celle de l'émetteur, et un amplificateur de moyenne fréquence fonctionnant à 65 MC/s. Cette fréquence est choisie pour éviter toute interférence avec les 28 MC/s. du stabilisateur de POUND.

Le mélangeur choisi n'est pas le plus sensible qu'il soit possible de concevoir, mais il allie des caractéristiques satisfaisantes à une grande facilité de mise au point et d'emploi[4]).

Une double triode suivant le deuxième détecteur fournit le signal de basse fréquence porteur d'information et la tension d'erreur à appliquer au klystron local pour en stabiliser la fréquence, de la manière suivante: les fréquences de résonance des deux circuits accordés sont décalées de part et d'autre de la moyenne fréquence de 3 MC/s.; la différence des tensions détectées, qui apparaît dans l'anode de l'une des triodes a les propriétés de la réponse d'un discriminateur[5]), tandis que la somme de ces tensions qui apparaît dans la cathode commune a les propriétés d'une détection d'amplitude.

Il est possible d'injecter une tension de modulation en dent de scie dans le réflecteur du klystron afin de contrôler à l'oscillographe la réponse du discriminateur et d'en régler les éléments.

5. *Amplificateurs de basse fréquence, détecteur de phase, enregistreur.*

Le signal de basse fréquence, à la sortie du deuxième détecteur a l'aspect représenté dans la figure 2; après avoir été inversé, amplifié, écrêté, il se réduit à des impulsions correspondant au minima de $A(t)$, dont les variations de hauteur sont proportionnelles aux variations de A_0, donc de χ''; celles-ci sont détectées par un voltmètre de crête appelé troisième détecteur. Le champ magnétique étant modulé à 50 périodes par seconde, il apparait une modulation de A_0 proportionnelle à $\partial\chi''/\partial H$, qui, détectée dans un amplificateur synchrone (lock-in), actionne l'enregistreur mécanique par l'intermédiaire d'un amplificateur continu de constante de temps ré-

glable entre 1 et 30 secondes. D'autre part, le défaut de régularité des impulsions est comparé à la tension de modulation de fréquence de l'émetteur dans un autre amplificateur synchrone fonctionnant

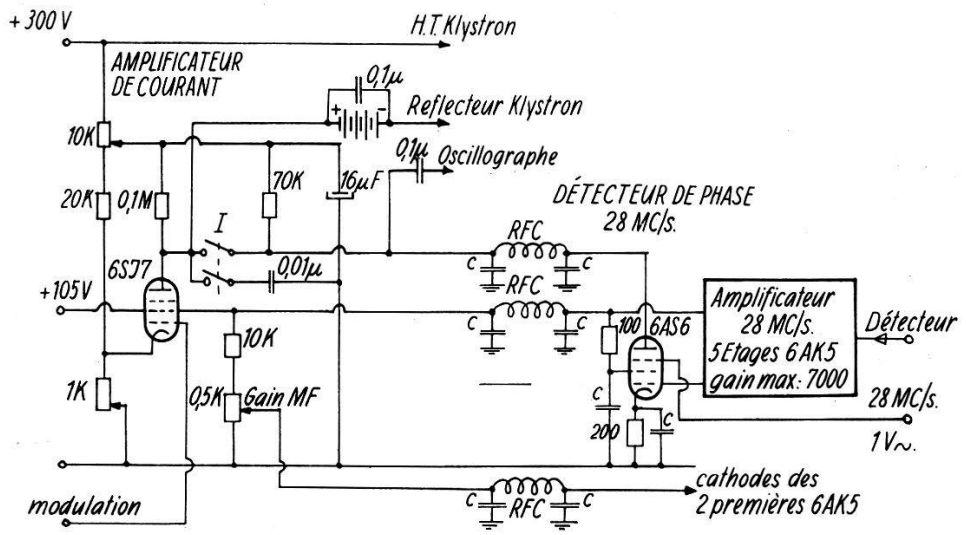

Fig. 3.

Dispositif de modulation de fréquence de l'émetteur.

RFC: bobine d'arrêt 30 MC/s. C: capacité de découplage. 3300 pF.

Résistances: $K = \times 10^3$ $M = \times 10^6$ Capacités en μF.

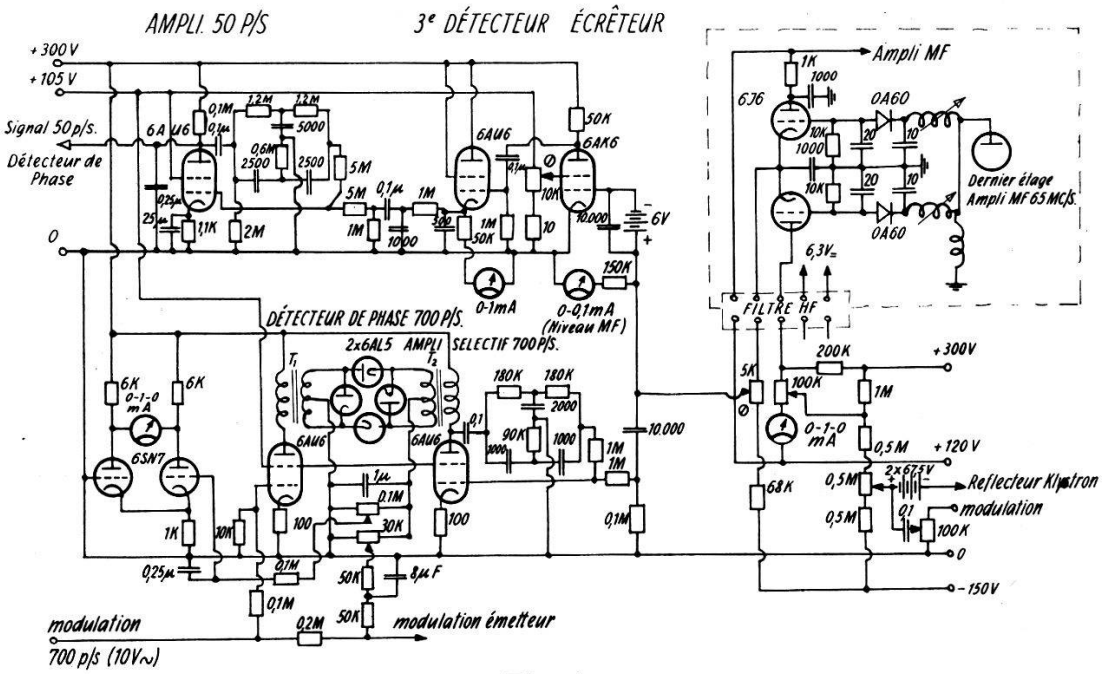

Fig. 4.

Partie basse fréquence du récepteur.

à 700 p/s., et fournit après filtrage une tension de correction de la fréquence moyenne de l'émetteur. On voit donc que les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité magnétique sont séparées par le dispositif électronique et agissent indépendamment.

6. *Le champ magnétique.*

Le champ magnétique est produit par un électroaimant de WEISS de 145 mm de diamètre de pièces polaires*), muni d'anneaux de correction calculés par la méthode de ROSE[6]), destinés à augmenter l'homogénéité du champ. Le courant nécessaire est fourni par une dynamo de 10 kW dont la tension est opposée à la différence de potentiel développée entre une extrémité et le curseur d'un potentiomètre de précision**) parcouru par un courant constant. Il en résulte une tension d'erreur, qui, convenablement amplifiée, détermine le courant d'excitation de la génératrice, comme le montre la figure 5.

La qualité du potentiomètre et l'effet de stabilisation du montage sont tels que la variation aléatoire du champ, due essentiellement

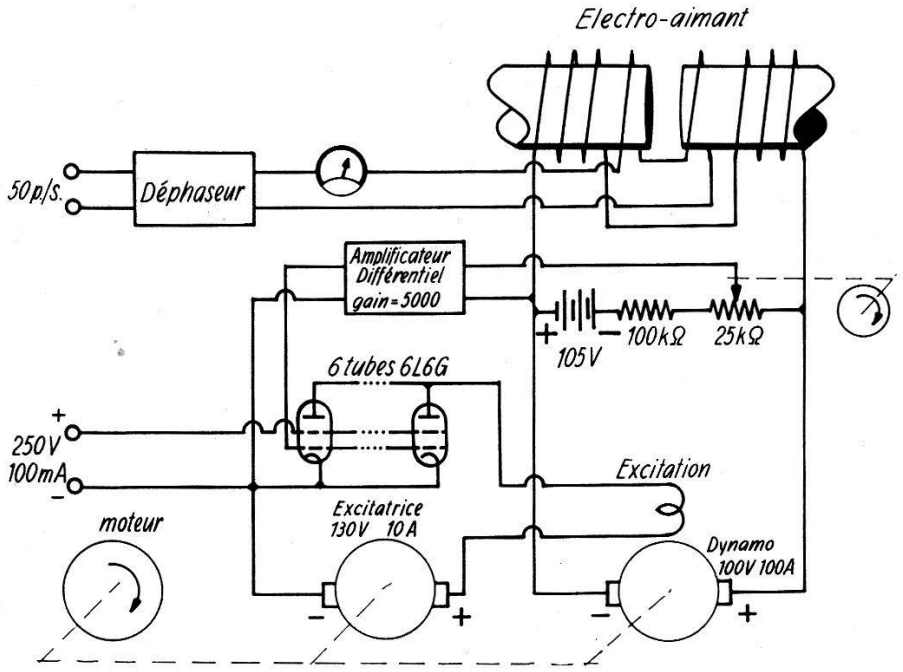

Fig. 5.
Stabilisation et commande du champ magnétique.

aux irrégularités de la tension et de la fréquence du secteur alimentant le moteur de la dynamo, est d'environ 0,1 gauss. Cette valeur a été obtenue en fixant le champ exactement au centre d'une raie de résonance étroite (DPPH) et en enregistrant la fluctuation de $\partial\chi''/\partial H$; cette dernière grandeur varie linéairement avec H au voi-

*) Mis à notre disposition par l'Institut du Radium, à Paris, auquel va toute notre reconnaissance.

**) Helipot Corporation, type B, 15 tours, 25,000 ohms.

sinage de la résonance et permet par conséquent l'évaluation des variations du champ magnétique.

Le potentiomètre est entraîné par un moteur synchrone et un train d'engrenage pour provoquer la variation lente du champ imposée par la technique d'enregistrement. La vitesse de variation du champ magnétique est en général comprise entre 20 et 120 gauss/min.

7. *Mesure du champ magnétique.*

Le champ magnétique est déterminé par de nombreux points marqués sur les enregistrements, dus à la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton.

La tête de mesure comprend un auto-oscillateur dynatron dérivé de la description de Knobel et Hahn[7]; elle est suivie d'un détecteur à impédance infinie, d'un amplificateur de basse fréquence et d'un amplificateur synchrome actionnant la seconde plume de l'enregistreur mécanique.

La fréquence peut être ajustée entre 10 et 20 MC/s., permettant la mesure de champs compris entre 2348 et 4696 gauss environ. Ce domaine peut être étendu par l'emploi de bobines interchangeables.

Pour établir l'échelle du champ magnétique pendant un enregistrement on règle l'oscillateur, chaque fois qu'un passage à la résonance s'est produit, sur l'harmonique suivant d'un générateur dont la fréquence fondamentale est 500 kC/s., en obtenant des battements de fréquence nulle. Le générateur est piloté par un oscillateur à quartz dont la fréquence a été comparée à celle de l'émetteur de radiodiffusion de Droitwich. On dispose ainsi de points de repère distants de 117,431 gauss les uns des autres. Ils ne sont cependant pas équidistants sur les graphiques en raison du traînage et de la saturation du champ magnétique. On en tient compte, dans les mesures de précision, en interpolant entre les marquages au moyen d'une fonction du troisième degré dont les coefficients sont déterminés par identification en quatre points. L'expérience a montré, en définitive, que la précision et la fidélité des mesures atteint 0,5 gauss.

8. *Alimentation.*

Les hautes tensions nécessaires sont fournies par des alimentations stabilisées, et le courant de chauffage provient d'une batterie d'accumulateurs d'une capacité totale de 200 ampère-heure.

9. *Caractéristiques numériques du spectrographe.*

Fréquence (bande X)	9300 MC/s.
Fluctuation de la fréquence moyenne de l'émetteur	50 p/s.
Taux de stabilisation de l'émetteur	800
Amplitude normale de la modulation de fréquence (swing)	20 kC/s.
Fréquence de la modulation	700 p/s.
Stabilité du champ magnétique	0,1 gauss
Vitesse de variation du champ	20–120 gauss/min.
Constantes de temps de l'enregistreur	1–30 s.

II. Résonance paramagnétique de l'europium et du gadolinium.

1. *Introduction.*

L'europium bivalent et le gadolinium trivalent, tous deux paramagnétiques, apparaissent comme impuretés dans la fluorine naturelle CaF_2. La structure de ce cristal se compose d'un réseau cubique simple formé des ions F^- dont une maille sur deux loge en son centre un ion Ca^{2+}. Ces derniers forment donc un réseau cubique à faces centrées de période double, imbriqué dans le précédent. Il n'est pas établi si les ions étrangers occupent des cellules vides ou s'ils sont substitués à des ions calcium, bien que cette seconde possibilité semble être la plus probable car le cristal EuF_2 est isomorphe de CaF_2. Cependant, dans un cas comme dans l'autre, ils sont soumis à un champ cristallin purement cubique.

2. *Structure fine.*

L'état fondamental des ions Eu^{2+} et Gd^{3+} appartient à la configuration $4f^7$ et peut être décrit en première approximation par un état $^8S_{S_{7/2}}$. Il n'est perturbé par le champ électrique que dans la mesure où sa description exacte comporte des termes appartenant aux états suivants $P, D, F, \ldots$

Le problème d'un état ^8S soumis simultanément à un champ électrique de symétrie cubique et un champ magnétique uniforme a été abordé par Kittel et Luttinger[8]) et traité en détails par Lacroix[9]). Sous l'effet du champ cristallin, le niveau 8 fois dégénéré se sépare en trois sous-niveaux, deux doubles et un quadruple, appartenant respectivement aux représentations Γ_6, Γ_7 et Γ_8 du groupe cubique selon Bethe[10]); le rapport des écarts d'énergie est de 3/5 en limitant le calcul aux termes prépondérants, mais on peut en exprimer

la valeur exacte en introduisant une correction ε conformément à la figure 6. Ces sous-niveaux se séparent à leur tour complètement sous l'effet d'un champ magnétique, et si ce dernier est assez grand, ils divergent linéairement avec des pentes égales à $\mu_0 \mathrm{Mg}\beta\mathrm{H}$, où M est le nombre quantique magnétique.

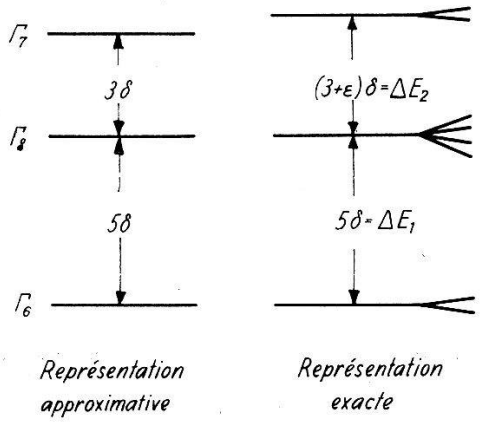

Fig. 6.
Séparation du niveau fondamental sous l'action d'un champ électrique de symétrie cubique.

L'énergie des niveaux, dans le cas général d'un champ magnétique de grandeur et de direction quelconques, est exprimée par les racines de l'équation séculaire du 8e degré établie par Lacroix (*l. c.*). Lorsque l'énergie magnétique est au moins égale à la séparation Stark, ce qui est le cas dans nos expériences, ces racines peuvent être remplacées par des développements rapidement convergents et l'on obtient pour l'énergie des transitions entre sous-niveaux consécutifs les relations suivantes pour les trois directions principales du réseau cubique:

$$X = \frac{h\nu}{\delta} \quad \text{et} \quad u = \frac{g\beta\mu_0 H}{\delta}$$

Direction 001

$$5/2 \rightarrow \quad 7/2 : X = u_1 + 5 + \frac{5}{12}\varepsilon - \frac{5}{8u_1} + \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_1} - \frac{65}{128u_1^2}$$

$$3/2 \rightarrow \quad 5/2 : X = u_2 - \frac{5}{2} + \frac{375}{256u_2^2}$$

$$1/2 \rightarrow \quad 3/2 : X = u_3 - 3 - \frac{7}{12}\varepsilon + \frac{5}{8u_3} - \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_3} - \frac{85}{128u_3^2}$$

$$-1/2 \rightarrow \quad 1/2 : X = u_4 + \frac{35}{32u_4} + \frac{35}{48}\frac{\varepsilon}{u_4}$$

$$-3/2 \rightarrow -1/2 : X = u_5 + 3 + \frac{7}{12}\varepsilon + \frac{5}{8u_5} - \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_5} + \frac{85}{128u_5^2}$$

$$-5/2 \rightarrow -3/2 : X = u_6 + \frac{5}{2} - \frac{375}{256u_6^2}$$

$$-7/2 \rightarrow -5/2 : X = u_7 - 5 - \frac{5}{12}\varepsilon - \frac{5}{8u_7} + \frac{35}{96}\frac{\varepsilon}{u_7} + \frac{65}{128u_7^2}$$

Direction 011

$$5/2 \rightarrow \quad 7/2 : X = u_1 - \frac{5}{4} + \frac{5}{96}\varepsilon + \frac{475}{128\,u_1} + \frac{2275}{3072}\frac{\varepsilon}{u_1} + \frac{685}{8192\,u_1^2}$$

$$3/2 \rightarrow \quad 5/2 : X = u_2 - \frac{5}{8} + \frac{35}{96}\varepsilon + \frac{435}{192\,u_2} + \frac{35}{48}\frac{\varepsilon}{u_2} - \frac{21695}{16384\,u_2^2}$$

$$1/2 \rightarrow \quad 3/2 : X = u_3 + \frac{3}{4} + \frac{49}{96}\varepsilon - \frac{475}{128\,u_3} - \frac{2275}{3072}\frac{\varepsilon}{u_3} + \frac{10925}{8192\,u_3^2}$$

$$-1/2 \rightarrow \quad 1/2 : X = u_4 + \frac{2195}{512\,u_4} + \frac{1505}{3072}\frac{\varepsilon}{u_4}$$

$$-3/2 \rightarrow -1/2 : X = u_5 - \frac{3}{4} - \frac{49}{96}\varepsilon - \frac{475}{128\,u_5} - \frac{2275}{3072}\frac{\varepsilon}{u_5} - \frac{19925}{81924\,u_5^2}$$

$$-5/2 \rightarrow -3/2 : X = u_6 - \frac{5}{8} + \frac{35}{96}\varepsilon + \frac{435}{192\,u_6} + \frac{35}{48}\frac{\varepsilon}{u_6} - \frac{21695}{16384\,u_6^2}$$

$$-7/2 \rightarrow -5/2 : X = u_7 + \frac{5}{4} - \frac{5}{96}\varepsilon + \frac{475}{128\,u_7} + \frac{2275}{3072}\frac{\varepsilon}{u_7} - \frac{685}{8192\,u_7^2}$$

Direction 111

$$5/2 \rightarrow \quad 7/2 : X = u_1 - \frac{10}{3} - \frac{5}{9}\varepsilon + \frac{10}{9\,u_1} - \frac{70}{243}\frac{\varepsilon}{u_1} + \frac{370}{243\,u_1^2}$$

$$3/2 \rightarrow \quad 5/2 : X = u_2 + \frac{5}{3} + \frac{35}{54}\varepsilon + \frac{40}{27\,u_2} + \frac{140}{243}\frac{\varepsilon}{u_2} - \frac{440}{243\,u_2^2}$$

$$1/2 \rightarrow \quad 3/2 : X = u_3 + 2 - \frac{7}{27}\varepsilon + \frac{10}{9\,u_3} - \frac{70}{243}\frac{\varepsilon}{u_3} - \frac{170}{81\,u_3^2}$$

$$-1/2 \rightarrow \quad 1/2 : X = u_4 - \frac{20}{9\,u_4} + \frac{140}{243}\frac{\varepsilon}{u_4}$$

$$-3/2 \rightarrow -1/2 : X = u^5 - 2 + \frac{7}{27}\varepsilon + \frac{10}{9\,u_5} - \frac{70}{243}\frac{\varepsilon}{u_5} + \frac{170}{81\,u_5^2}$$

$$-5/2 \rightarrow -3/2 : X = u_6 - \frac{5}{3} - \frac{35}{54}\varepsilon + \frac{40}{27\,u_6} + \frac{140}{243}\frac{\varepsilon}{u_6} + \frac{440}{243\,u_6^2}$$

$$-7/2 \rightarrow -5/2 : X = u_7 + \frac{10}{3} + \frac{5}{9}\varepsilon + \frac{10}{9\,u_7} - \frac{70}{243}\frac{\varepsilon}{u_7} - \frac{370}{243\,u_7^2}$$

Il est aisé d'expliciter le champ magnétique par une méthode d'itération lorsque les valeurs numériques sont données.

Les intensités asymptotiques des transitions doivent être dans les rapports suivants (8):

$$I_{7/2} : I_{5/2} : \ldots\ldots\ I_{-3/2} : I_{-5/2} = 7:15:12:16:12:15:7.$$

3. *Structure hyperfine.*

Il est courant d'admettre que la structure hyperfine des raies de résonance, provoquée par le couplage entre les moments magnétiques nucléaire et électronique, répond à la formule:

$$H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{2\,H_0}\left\{[I\,(I+1) - m^2] - m\,[2\,M - 1]\right\}. \quad (2)$$

Pour le gadolinium, les isotopes 155 et 157 ont un spin de 3/2 et la constante de couplage vaut d'après Low[11]) 4 et 5,34 gauss respectivement. La structure hyperfine n'est résolue que dans des conditions particulièrement favorables et lorsque la concentration de ces isotopes est accrue artificiellement.

Par contre, l'europium ne possède que deux isotopes stables, Eu^{151} et Eu^{153} d'abondances naturelles à peu près égales. Ils ont tous deux un spin nucléaire de 5/2, et l'on doit s'attendre, d'après Bleaney et Low[12]) à une structure hyperfine de 160 gauss environ. Cependant, le champ cristallin de la fluorine produit une séparation Stark du niveau de base du même ordre de grandeur que l'énergie magnétique des sous-niveaux. Il n'est pas possible, sans erreur appréciable dans le calcul des termes du 2e ordre de la structure hyperfine, de remplacer les écarts d'énergie entre sous-niveaux par une valeur moyenne, comme on le fait pour établir la formule 2, mais il convient d'introduire la relation plus exacte suivante (Lacroix, loc. cit.):

$$H_{Mm} = H_M - Km - \frac{K^2}{4\,H_0}\Big[F\,(M)\,f\,(-m) + F\,(-M+1)\,f\,(m)$$
$$-F(-M)\,f(m)\,\frac{\Delta E_M\,(H_M)}{\Delta E_{M+1}\,(H_M)} - F(M-1)\,f(-m)\,\frac{\Delta E_M\,(H_M)}{\Delta E_{M-1}\,(H_M)}\Big]. \quad (3)$$

4. *Résultats.*

La résonance paramagnétique a été observée sur des fluorines de sources diverses, mais les spectres les mieux résolus ont été obtenus sur des monocristaux de forme cubique, très réguliers, incolores et transparents, provenant de l'Ile d'Elbe (Italie). Ils contiennent de l'europium et du gadolinium en quantités à peu près égales si bien que les spectres de ces ions sont superposés.

Les échantillons, fixés au centre de la cavité de mesure sur un poteau en polystirène, peuvent tourner autour d'un de leurs axes de symétrie d'ordre 2, placé perpendicalairement au champ statique, de telle sorte que les directions 001, 011 et 111 du réseau cristallin puissent être rendues parallèles à ce champ.

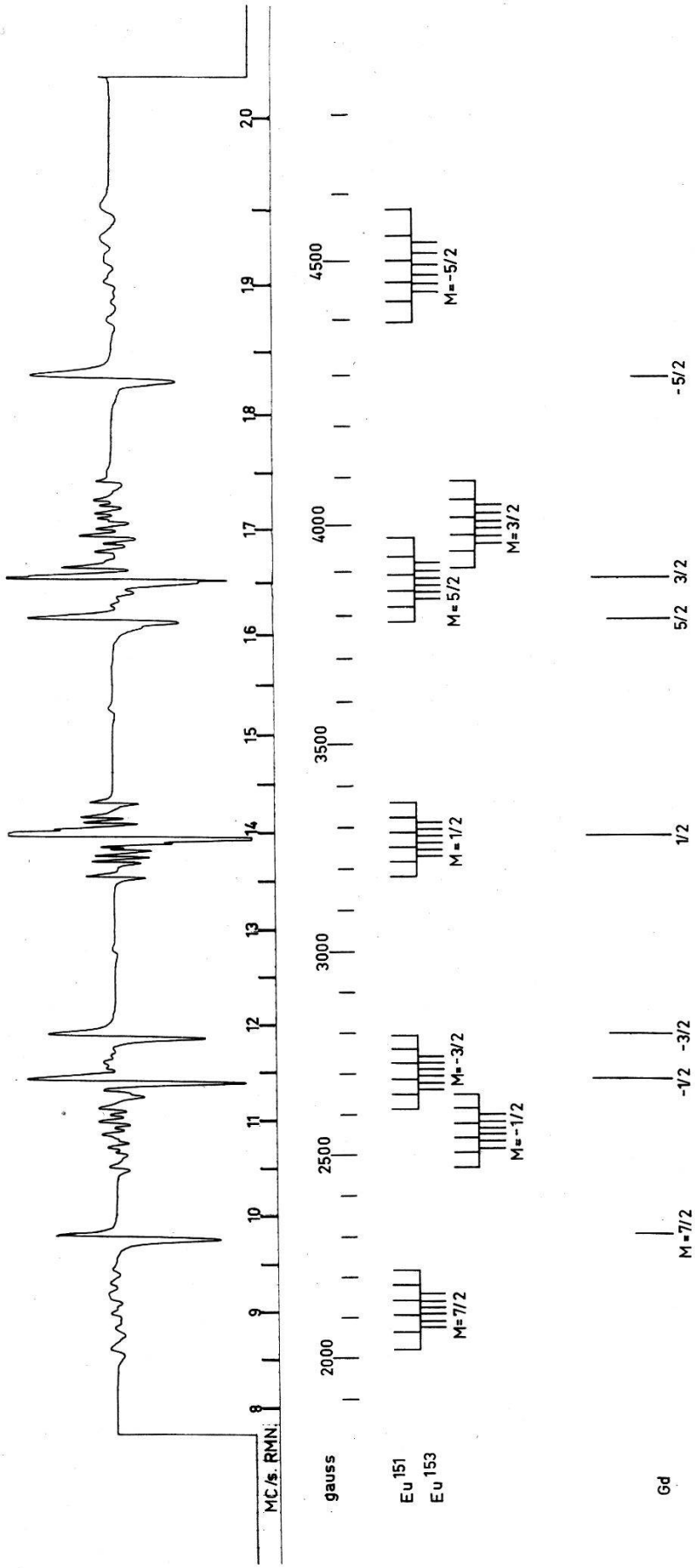

Fig. 7.

Spectre de résonance paramagnétique de Eu^{2+} et Gd^{3+}; le champ magnétique est appliqué selon la direction 001 du cristal. Les raies sont identifiées par le niveau supérieur de la transition et l'on suppose $\delta > 0$.

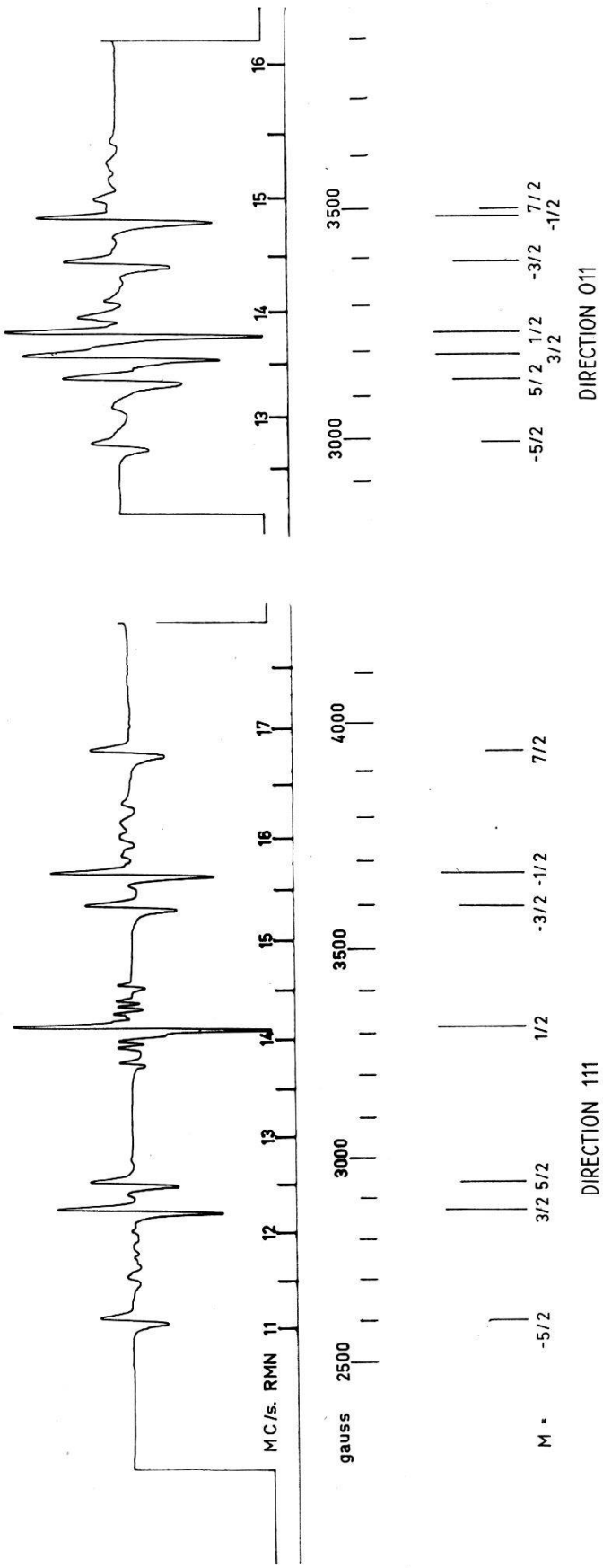

Fig. 8.

Spectre de résonance paramagnétique de Gd^{3+}; le champ magnétique est appliqué selon les directions 011 et 111 du cristal. Les raies sont identifiées par le niveau supérieur de la transition et l'on suppose $\delta > 0$.

La fréquence des ondes centimétriques a été déduite de l'observation de la résonance du diphényl-picryl-hydrazil dont le facteur g est connu avec précision[13]).

Les figures 7 et 8 montrent les spectres observés et leur construction théorique pour les trois directions particulières du champ magnétique. Le spectre de l'europium n'est pas complètement résolu pour la direction 111 et confondu pour 011. Par contre, le gadolinium est bien visible dans les trois cas. (Le rapport des intensités semble un peu faussé car le balayage du champ magnétique a été doublé pendant l'enregistrement des raies extrêmes afin de les rendre plus visibles.)

La finesse des raies de résonance, l'élimination automatique par le dispositif expérimental de la perturbation due à la dispersion et la précision de lecture des graphiques à grande échelle destinés aux mesures, permettent de situer les raies sans que l'erreur ne dépasse 0,5 gauss.

Les paramètres ont été déterminés par itération en cherchant à obtenir le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les équations de Lacroix. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I, II et III.

5. *Discussion.*

Structure fine: on constate en comparant les positions mesurées et calculées des raies de résonances, que le modèle théorique représente correctement le phénomène physique. Les petits écarts observés semblent cependant dépasser les erreurs expérimentales, et seraient plutôt attribués à l'approximation introduite dans le calcul en utilisant des fonctions d'ondes pour lesquelles $J = 7/2$ est «bon nombre quantique».

Pour les orientations du champ magnétique différentes des trois directions principales du réseau cubique, les raies du gadolinium, à l'exclusion de la transition $-1/2 \rightarrow +1/2$, présentent un dédoublement pouvant atteindre 50 gauss et qui ne semble pas pouvoir être expliqué par un effet Jan-Teller, en raison de ses propriétés de symétrie. Un phénomène analogue a déjà été signalé par Hurd, Sachs et Hershberger[14]) pour le manganèse bivalent dispersé dans le carbonate de calcium.

La symétrie cubique du champ électrique au voisinage des ions Gd^{3+} prouve que la charge excédentaire n'est pas compensée par une charge de signe contraire localisée à proximité de l'impureté, faute de quoi la symétrie cubique serait détruite.

*

Tableau I.

Structure fine du gadolinium trivalent

Séparation Stark totale: $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0{,}1491 \pm 0{,}0010\ \mathrm{cm}^{-1}$

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 0{,}596 \pm 0{,}002$$

Facteur de Landé: $g = 1{,}9918 \pm 0{,}0010$. Fréquence: $f = 9180 \pm 5$ MC/s.

Direction	001		011		111	
Transition	champ observé	champ calculé	champ observé	champ calculé	champ observé	champ calculé
5/2 → 7/2	2303	2305	3485 {	3502	3946	3948
3/2 → 5/7	2684	2684		3485	3682	3682
1/2 → 3/2	2794	2794	3393	3392	3608	3607
−1/2 → 1/2	3281	3280	3238	3239	3321	3320
−3/2 → −1/2	3792	3793	3136	3138	2943	2942
−5/2 → −3/2	3883	3884	3188	3190	2877	2876
−7/2 → −5/2	4297	4297	2990	2991	2610	2610

Note: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.

Tableau II.

Structure fine de l'europium bivalent.

Séparation Stark totale: $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0{,}1784 \pm 0{,}0010\ \mathrm{cm}^{-1}$

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = 0{,}612 \pm 0{,}003$$

Facteur de Landé: $g = 1{,}9927 \pm 0{,}0010$. Fréquence: $f = 9180 \pm 5$ MC/s.

	Direction 001	
Transition	champ observé	champ calculé
5/2 → 7/2	4488	4487
3/2 → 5/2	4001	4001
1/2 → 3/2	3880	3881
−1/2 → 1/2	3273	3273
−3/2 → −1/2	2702	2703
−5/2 → −3/2	2559	2558
−7/2 → −5/2	2117	2118

Note: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.

Tableau III.

Structure hyperfine de l'europium bivalent.

$K_{151} = 36{,}62 \pm 0{,}10$ gauss $\qquad \frac{\mu_{151}}{\mu_{153}} = 2{,}256 \pm 0{,}020$

$K_{153} = 16{,}23 \pm 0{,}10$ gauss

$K\delta > 0$

Direction 001							
Transition	champ calculé		champ observé	Transition	champ calculé		champ observé
	Eu^{151}	Eu^{153}			Eu^{151}	Eu^{153}	
	2021,3		2021.4		4396,6		4396,5
	2065,2		} 2069,9		4430,1		4428,7
		2075,2				4447,2	4446,1
	2092,9		2091,5			4462,8	} 4462,6
	2107,2		} 2110,9		4464,8		
5/2 → 7/2		2110,1		− 7/2 → − 5/2		4478,6	4477,2
	2126,9		2126,1			4494,7	4496,3
		2143,2	} 2146,2		4500,5		} 4508,1
	2146,9					4511,0	
		2159,0	2158,7			4527,5	} 4530,6
	2184,2		2183,4		4537,5		
	2218,6		2218,6		4575,7		4575,8
	2469,7		voir dernière colonne				2470,2
	2506,7						2506,4
		2518,5					2518,1
		2534,8					2535,7
	2543,1						2542,2
− 3/2 → − 1/2		2551,0					2550,1
		2567,1					2566,0
	2579,0						} 2580,8
		2583,0					
		2598,9					2598,0
					2611,9		} 2613,8
	2614,2						
	2648,7						} 2650,5
					2650,2		
				− 5/2 → − 3/2		2661,8	2558,7
						2678,5	
					2687,8		(Gd)
						2694,9	
						2711.2	2711,8
					2724,6		} 2726,3
						2727,2	
						2743,0	2742,7
					2760,4		2759,8
					2795,1		(Gd)

Tableau III. — (Suite)

Transition	champ calculé		champ observé	Transition	champ calculé		champ observé
	Eu^{151}	Eu^{153}			Eu^{151}	Eu^{153}	
	3784,3						(Gd)
	3820,3						3820,8
		3838,3					3837,4
		3854,4					} 3856,3
	3857,1						
		3870,7					3875,7
$3/2 \rightarrow 5/2$			voir dernière colonne				(Gd)
		3887,2					} 3889,0
	3894,8						
		3903,8					
					3908,3		3908,8
		3920,5					3920,9
	3933,4						3932,6
					3942,9		3942,9
						3960,6	3960,3
	3973,0						
						3976,4	} 3977,2
					3978,5		
				$1/2 \rightarrow 3/2$		3992,5	3992,2
						4008,7	4008,4
					4015,2		4015,4
						4025,2	4025,0
						4041,9	4041,7
					4053,0		4053,0
					4092,0		4091,7
Direction 001				Direction 111			
	3183,5		3183,5		3234,8		3234,8
	3219,3		3219,2		3271,2		3269,8
		3233,1	3232,8			3286,8	3287,6
		3249,2	3248,9			3303,0	3303,9
$-1/2 \quad 1/2$	3255,0		3254,5	$-1/2 \quad 1/2$	3307,9		
		3265,3	3264,5			3319,3	
			(Gd)				(Gd)
		3281,4	3284,5			3335,6	3336,8
	3291,0		3290,2		3344,9		3347,8
		3297,5	3297,5			3352,0	3351,7
		3313,6	3313,2			3368,4	3368,7
	3327,0		3226,7		3382,3		3382,4
	3363,0		3363,4		3419,9		3419,7

Note 1: Les transitions sont indiquées en supposant $\delta > 0$.

Note 2: Les raies sont calculées en appliquant la formule 3 aux valeurs observées de la structure fine.

Structure hyperfine: l'effet Stark relativement important dans le cas de la fluorine permet une étude détaillée des effets du second ordre sur la structure hyperfine. On peut, en particulier, déterminer le signe de la constante de couplage K relativement à celui du paramètre δ du champ cristallin. Il faut remarquer aussi que la forme exacte de la séparation hyperfine (formule 3) conduit à un excellent accord avec l'expérience, ce qui la justifie pleinement, tandis que la forme habituelle (2) introduit des erreurs de l'ordre de 10 gauss sur les raies latérales.

L'ensemble des valeurs de K citées à ce jour pour Eu^{151} sont les suivantes:

$K = 30{,}8$	10^{-4} cm^{-1} réseau:	SrS	(Bleaney et Low[12])
$K = 32{,}1$	10^{-4} cm^{-1} réseau:	$SrCl_2$	(Low[11])
$K = 34{,}07$	10^{-4} cm^{-1} réseau:	CaF_2	(présent travail)

Dans les deux premiers cas, l'effet Stark n'est pas connu, mais dans le premier au moins, il doit être assez faible car la structure hyperfine a été résolue pour la transition $-1/2 \rightarrow +1/2$ dans une poudre, ce qui serait impossible dans le dernier cas à cause de la forte anisotropie de la position de cette raie. On peut donc penser que le champ cristallin joue un rôle non négligeable sur l'interaction de configuration entre les états $5s^2 4f^7$ et $5s\,6s\,4f^7$.

Institut de Physique de l'Université, Genève.

Bibliographie.

1) C. A. Whithmer et al., Phys. Rev. **74**, 1478 (1948).
2) R. T. Weidner et C. A. Whithmer, J. chem. Phys. **20**, 749 (1952).
3) R. V. Pound, Rev. sc. Inst. **17**, 490 (1946).
4) R. V. Pound, Rad. Lab. Series **16**, 163 et 184 (1945).
5) S. N. Van Voorhis, Rad. Lab. Series **23**, 37 (1945).
6) M. E. Rose, Phys. Rev. **53**, 715 (1938).
7) H. W. Knoebel et E. L. Hahn, Rev. sc. Inst. **22**, 904 (1951).
8) C. Kittel et J. M. Luttinger, Phys. Rev. **73**, 162 (1948).
9) R. Lacroix, Helv. Phys. Acta **30**, 374 (1957).
10) H. A. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929).
11) W. Low, Phys. Rev. **103**, 1309 (1956).
12) B. Bleaney et W. Low, Proc. Phys. Soc. **A 68**, 55 (1955).
13) C. A. Hutchison, R. C. Pastor et A. G. Kowalski, J. chem. Phys. **20**, 534 (1952).
14) F. K. Hurd, M. Sachs et W. D. Hershberger, Phys. Rev. **93**, 373 (1954).