

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 41 (1968)  
**Heft:** 2

**Artikel:** Spectre trigonal de résonance paramagnétique de l'ion  $Gd^{3+}$  dans un monocristal de  $CdF_2$   
**Autor:** Moret, J.-M. / Weber, J. / Lacroix, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113883>

### 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:** 16.01.2026

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

## Spectre trigonal de résonance paramagnétique de l'ion $Gd^{3+}$ dans un monocristal de $CdF_2$ <sup>1)</sup>

par J.-M. Moret, J. Weber et R. Lacroix

Institut de Physique expérimentale, Université de Genève

(9 X 67)

**Résumé.** Des cristaux de  $CdF_2$  dotés d'ions  $Gd^{3+}$  ont été hydrolysés et étudiés par résonance paramagnétique. Le spectre observé, de symétrie trigonale, est attribué à une compensation de charge par un ion  $O^{2-}$  substitué à un  $F^-$  voisin du  $Gd^{3+}$ . Les constantes de l'hamiltonien de spin ont été déterminées et le spectre angulaire correspondant calculé.

### I. Introduction

L'étude [1-5] de la résonance paramagnétique d'ions  $Gd^{3+}$  présents comme impuretés dans des monocristaux de fluorure de calcium ( $CaF_2$ ) a mis en évidence différents types de spectres. Ces différents spectres ont pour origine les diverses manières dont peut être compensé l'excès de charge de l'ion trivalent  $Gd^{3+}$  substitué dans le réseau cristallin à un cation bivalent  $Ca^{2+}$ ; ils correspondent à des symétries locales cubiques, tétraogonales ou trigonales.

Dans les monocristaux de fluorure de cadmium ( $CdF_2$ ), isomorphes à ceux de  $CaF_2$ , seuls le spectre cubique dû à une compensation lointaine et un spectre faiblement tétraogonal attribué à un léger déplacement de l'ion  $Gd^{3+}$  suivant l'un des axes quaternaires de cristal ont été observés [6]. Le but de notre travail consistait à réaliser dans un cristal de  $CdF_2$  une compensation de charge par substitution d'un ion  $O^{2-}$  à un ion  $F^-$  voisin de l'ion paramagnétique  $Gd^{3+}$  et à étudier le spectre trigonal qui en résulte.

### II. Préparation des monocristaux

Nous avons fabriqué les monocristaux de  $CdF_2$  par la méthode de fusion directe de BRIDGMAN-STOCKBARGER. Nous sommes partis de fluorure de cadmium en poudre fourni par «The British Drug Houses» auquel le gadolinium a été ajouté sous forme de fluorure dans des concentrations de  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$ . La cristallisation s'est effectuée sous argon dans un creuset de graphite pur chauffé par induction. Les monocristaux préparés se présentent sous la forme de cylindres de 60 mm de long à base circulaire de 15 mm de diamètre. Ils sont incolores et, contrairement à ceux de fluorure, ne se laissent pas cliver; nous les avons taillés au disque diamanté et avons eu recours à la technique des rayons X pour les orienter.

L'introduction d'oxygène dans le réseau peut être envisagée soit directement lors de la cristallisation soit par diffusion dans un cristal déjà formé. La méthode directe nécessitant l'emploi d'un creuset non réducteur, nos essais ont porté essentiellement

<sup>1)</sup> Recherche effectuée sous les auspices du Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

sur les méthodes de diffusion. La diffusion d'oxygène a d'abord été tentée par simple chauffage de l'échantillon à l'air ambiant. Si l'hydrolyse des fluorures alcalino-terreux tels que  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  et  $\text{SrF}_2$  peut se réaliser de cette manière, il en va autrement dans le cas du  $\text{CdF}_2$ ; en effet, un traitement d'une demi-heure à  $500^\circ\text{C}$  suffit pour transformer la surface du cristal en une couche conductrice brune de  $\text{CdO}$  sans qu'aucune diffusion appréciable d'oxygène n'ait lieu à l'intérieur. Le prolongement de la durée du traitement épaissit la couche de  $\text{CdO}$  et conduit rapidement, pour de petits échantillons, à la dislocation du cristal. La réaction à l'air ambiant étant beaucoup trop vive, nous avons alors travaillé dans une atmosphère inerte contenant de la vapeur d'eau en très faible concentration; un traitement de quelques heures à  $700^\circ\text{C}$  permet une certaine diffusion d'oxygène dans le réseau sans pour autant créer une couche externe d'oxyde. L'action directe à  $800^\circ\text{C}$  d'oxygène gazeux produit également une certaine diffusion. Par ces traitements les échantillons deviennent blanchâtre à l'extérieur alors que le centre reste incolore transparent. Le rapport  $I_t/I_c$  de l'intensité du spectre trigonal de  $\text{Gd}^{3+}$  à celle du spectre cubique (sans compensation) est une mesure de la concentration moyenne des ions  $\text{O}^{2-}$  dans le cristal. La figure 1 reporte la mesure d'une grandeur  $R$  proportionnelle à  $I_t/I_c$  en fonction de la fraction de l'épaisseur d'une plaquette dont l'une des faces était meulée. Nous constatons que l'intensité relative du spectre trigonal décroît très rapidement avec l'éloignement de la surface du cristal. Ce fait confirme que nous avons bien une diffusion de l'extérieur et non pas une migration d'impuretés, telles que le soufre, éventuellement présentes dans la poudre initiale. Des essais à concentration élevée d'ions  $\text{Gd}^{3+}$  ont également confirmé notre interprétation.

### III. Hamiltonien de spin

Le cristal de  $\text{CdF}_2$  possède la symétrie du groupe cubique  $O_h^5$  ( $F 4/m \bar{3} 2/m$ ). Lorsqu'au cation  $\text{Cd}^{2+}$  est substitué un ion paramagnétique  $\text{Gd}^{3+}$  et qu'à un anion  $\text{F}^-$  voisin est substitué un ion  $\text{O}^{2-}$ , la symétrie locale, de  $O_h$ , devient celle du groupe trigonal  $C_{3v}$ .

L'ion  $\text{Gd}^{3+}$  appartient à la configuration  $4f^7$ . Son niveau fondamental est un niveau huit fois dégénéré  $^8S_{7/2}$  correspondant aux nombres quantiques magnétiques  $M = -7/2, -5/2, \dots, +7/2$ . L'action d'un champ cristallin de symétrie trigonale lève partiellement cette dégénérescence en décomposant le niveau fondamental en quatre doublets de KRAMERS; l'application d'un champ magnétique externe lève la dégénérescence résiduelle et l'énergie des huit niveaux peut être décrite, à la précision de l'expérience, par un hamiltonien de spin de la forme:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + V$$

le système d'axes choisi ayant l'axe  $z$  confondu avec un axe trigonal du réseau (fig. 2). L'opérateur  $V$  est développé en opérateurs  $V_k^q$  se transformant comme les fonctions de Laplace  $Y_k^q(\theta, \psi)$  dont les éléments de matrice sont définis par

$$\langle M | V_k^q | M' \rangle = (-1)^{M+k-1/2} \left\langle \frac{7}{2} \frac{7}{2} - M M' \left| \frac{7}{2} \frac{7}{2} k - q \right. \right\rangle :$$

$$V = C_2^0 V_2^0 + C_4^0 V_4^0 + C_4^3 (V_4^3 - V_4^{-3}) + C_6^0 V_6^0 + C_6^3 (V_6^3 - V_6^{-3}) + C_6^6 (V_6^6 + V_6^{-6}).$$

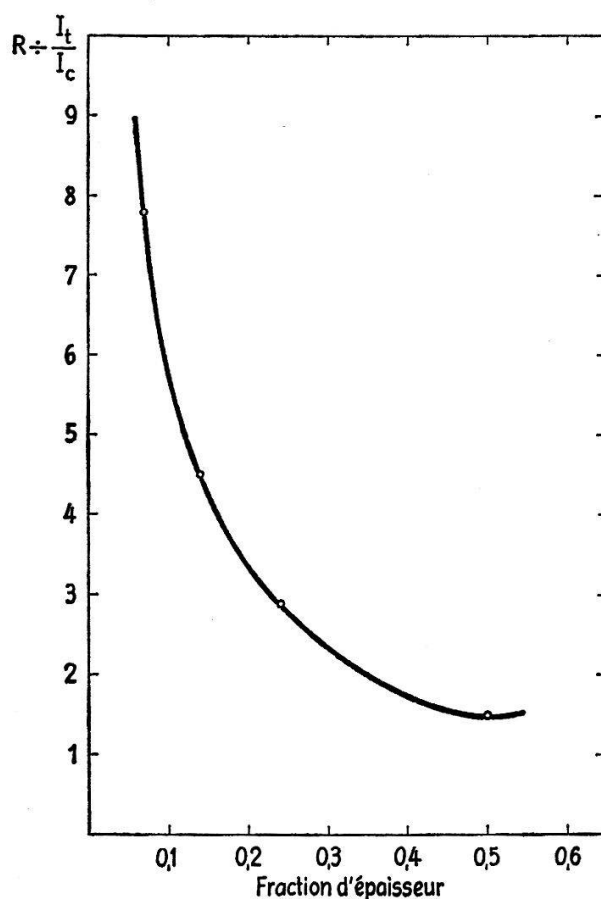


Figure 1

Les huit niveaux d'énergie sont donnés par les solutions de l'équation séculaire correspondante. Les deux composantes du tenseur  $g$  et les six constantes  $C_k^g$  seront déterminées par l'étude des spectres expérimentaux.

#### IV. Résultats

Les mesures ont été effectuées à la température ambiante avec un spectromètre «Varian» travaillant dans la bande X. La fréquence micro-onde a été mesurée au moyen d'un oscillateur de transfert «Hp 540B» et d'un fréquencesmètre «Hp 524C». La valeur du champ magnétique statique a été déterminée par la mesure de la fréquence de résonance nucléaire des protons de l'eau.

Le spectre trigonal est une superposition de quatre spectres provenant des quatre sites inéquivalents ayant leur axe de symétrie trigonale le long des quatre axes ternaires du cristal cubique. Lorsque le champ magnétique est maintenu dans le plan défini par les vecteurs (001) et (111), deux des sites demeurent équivalents. C'est selon ces orientations particulières que nous avons relevé les spectres angulaires représentés sur les figures 4, 5, 6 et 7, l'angle  $\theta$  étant défini sur la figure 2.

La détermination des deux composantes de  $g$  et des six constantes  $C_k^g$  a été faite par approximations successives, les écarts étant chaque fois traités comme perturbation. Le spectre du site (111) pour l'orientation selon (111) du champ magnétique ( $\theta = 54,7^\circ$ ) a fourni une première approximation de  $C_2^0$ ,  $C_4^0$ ,  $C_6^0$  et  $g_{\parallel}$ . Limité à ces

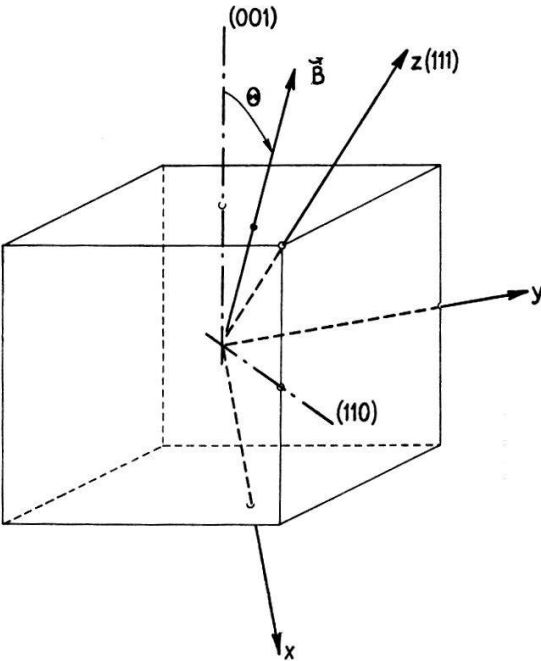


Figure 2

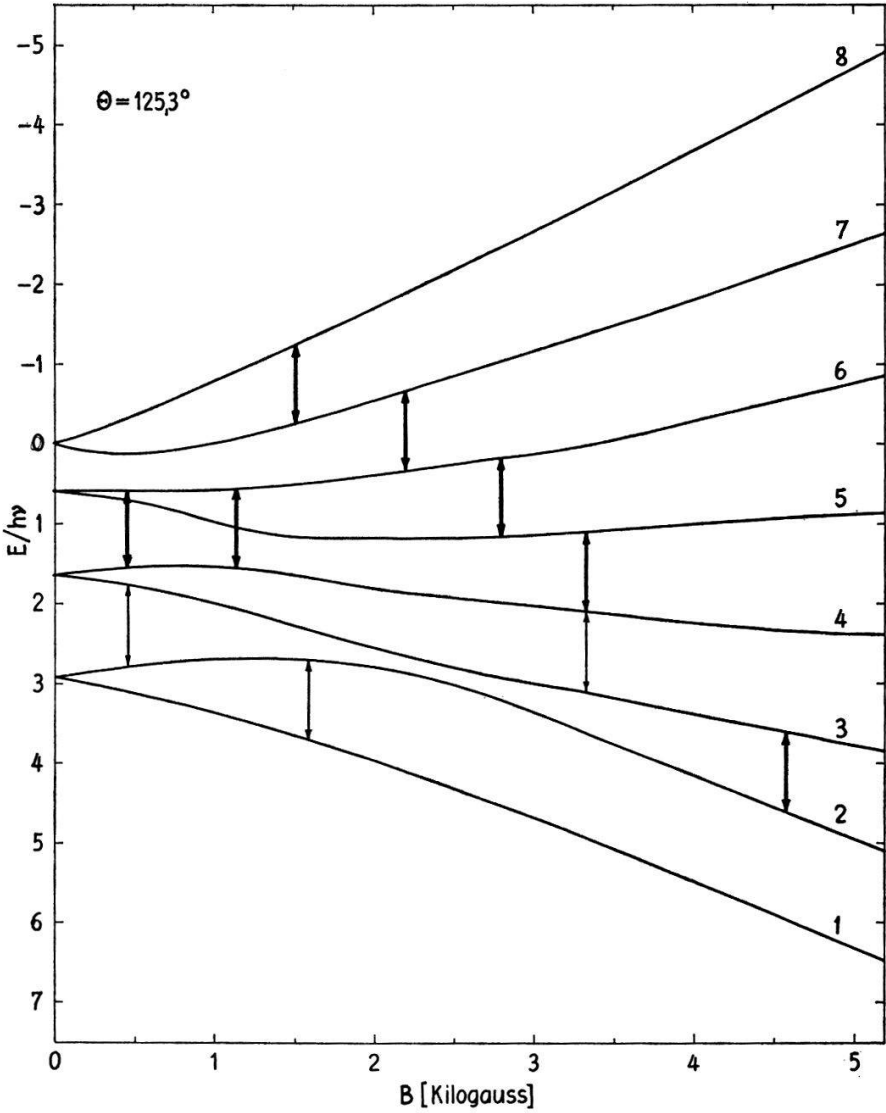


Figure 3

quatre constantes, l'hamiltonien donnerait lieu pour ce site à un spectre variant symétriquement de part et d'autre de l'axe (111); la dissymétrie observée a été attribuée essentiellement aux termes non diagonaux  $C_4^3$  et  $C_6^3$  et a fourni une mesure de ceux-ci. Une diagonalisation pour le site (111) du nouvel hamiltonien a permis, par comparaison avec le spectre observé, une première correction des paramètres. La constante  $C_6^6$ , la composante perpendiculaire de  $g$  et de nouvelles corrections ont été déterminées sur le spectre produit, avec le champ magnétique selon (111), par les trois sites équivalents; ce spectre est d'ailleurs identique à celui du site (111) pris pour un angle  $\theta = 125,3^\circ$ . Les valeurs suivantes des constantes de l'hamiltonien de spin ont été obtenues:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,9919 \pm 0,0003 & g_{\perp} &= 1,992 \pm 0,001 \\ C_2^0 &= 0,9937 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1} & C_6^0 &= 0,0005 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1} \\ C_4^0 &= -0,0713 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1} & C_6^3 &= -0,0002 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1} \\ C_4^3 &= 0,0830 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1} & C_6^6 &= 0,0001 \pm 0,0010 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme nous avons travaillé à la température ambiante, seul le signe relatif des constantes  $C_k^q$  est déterminé.

Pour vérifier l'accord avec l'expérience, l'hamiltonien obtenu a été diagonalisé exactement à l'aide d'une calculatrice «CDC 6600» par la méthode de JACOBI. La

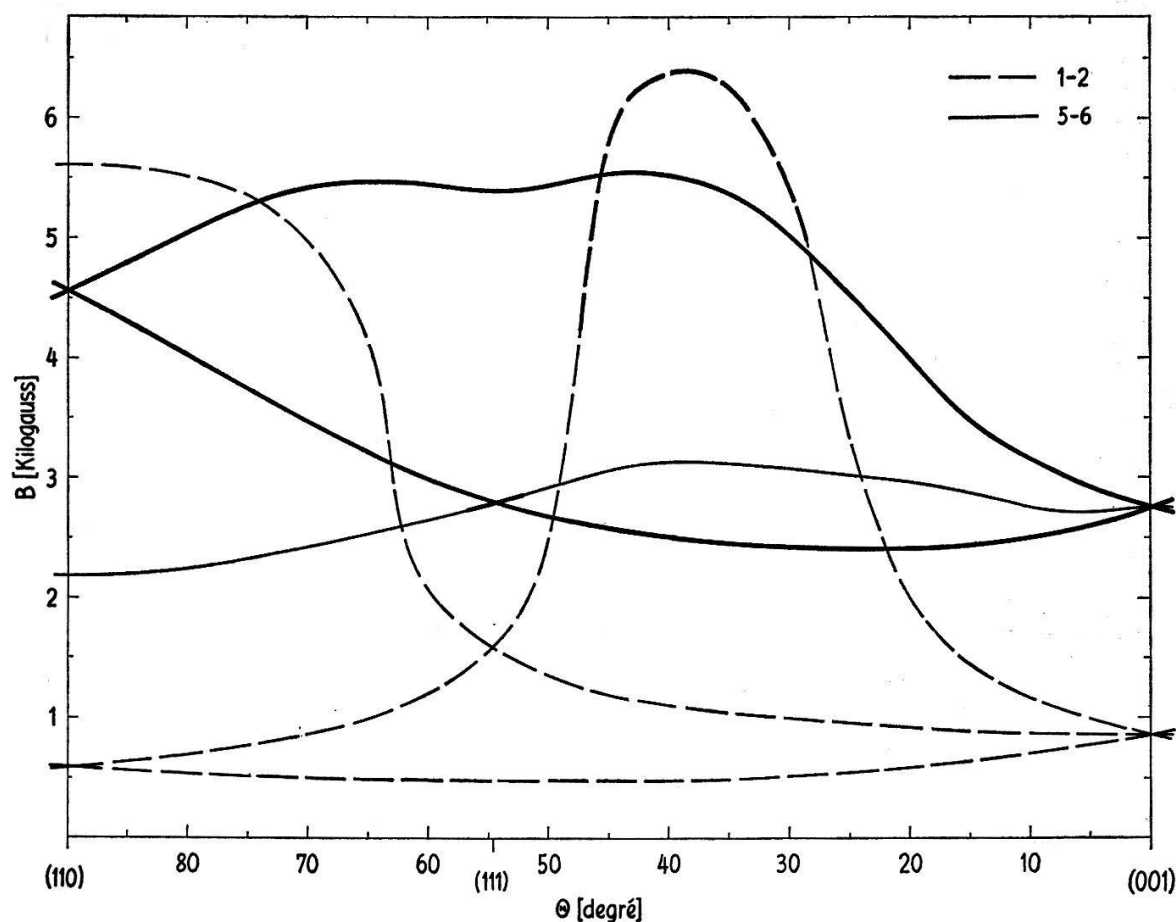


Figure 4

figure 3 montre, comme exemple, les huit niveaux du site (111) pour un angle  $\theta = 125,3^\circ$  en fonction de la grandeur du champ magnétique statique. Les flèches en trait gras indiquent les transitions observées.

Il a également été établi un programme qui, par diagonalisations successives et par comparaisons des écarts entre niveaux avec la valeur  $h\nu$  du spectromètre, donne directement la position en champ magnétique des transitions en fonction de l'angle  $\theta$  caractérisant la direction considérée. Nous appellerons famille de transitions l'ensemble des transitions qui ont lieu entre deux niveaux déterminés; ceux-ci sont numérotés de 1 à 8 selon la convention de la figure 3. Les figures 4, 5, 6 et 7 montrent chacune les spectres angulaires de deux familles désignées par les indices des niveaux intéressés. Avec le plan choisi pour le déplacement du champ magnétique, dans chaque famille apparaissent trois types de lignes correspondant aux trois sites inéquivalents. Pour des raisons d'intensité et de superposition de spectres, notamment avec celui de symétrie cubique, nous n'avons pu observer les transitions que dans certaines régions; ces régions sont indiquées sur les figures par un trait gras. L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est de l'ordre de 2 gauss.

Notre étude de résonance paramagnétique d'ions  $\text{Gd}^{3+}$  dans  $\text{CdF}_2$  n'a mis en évidence qu'un seul spectre trigonal que nous attribuons à une compensation de charge par  $\text{O}^{2-}$ . Nous justifions cette interprétation par les résultats de nos traite-

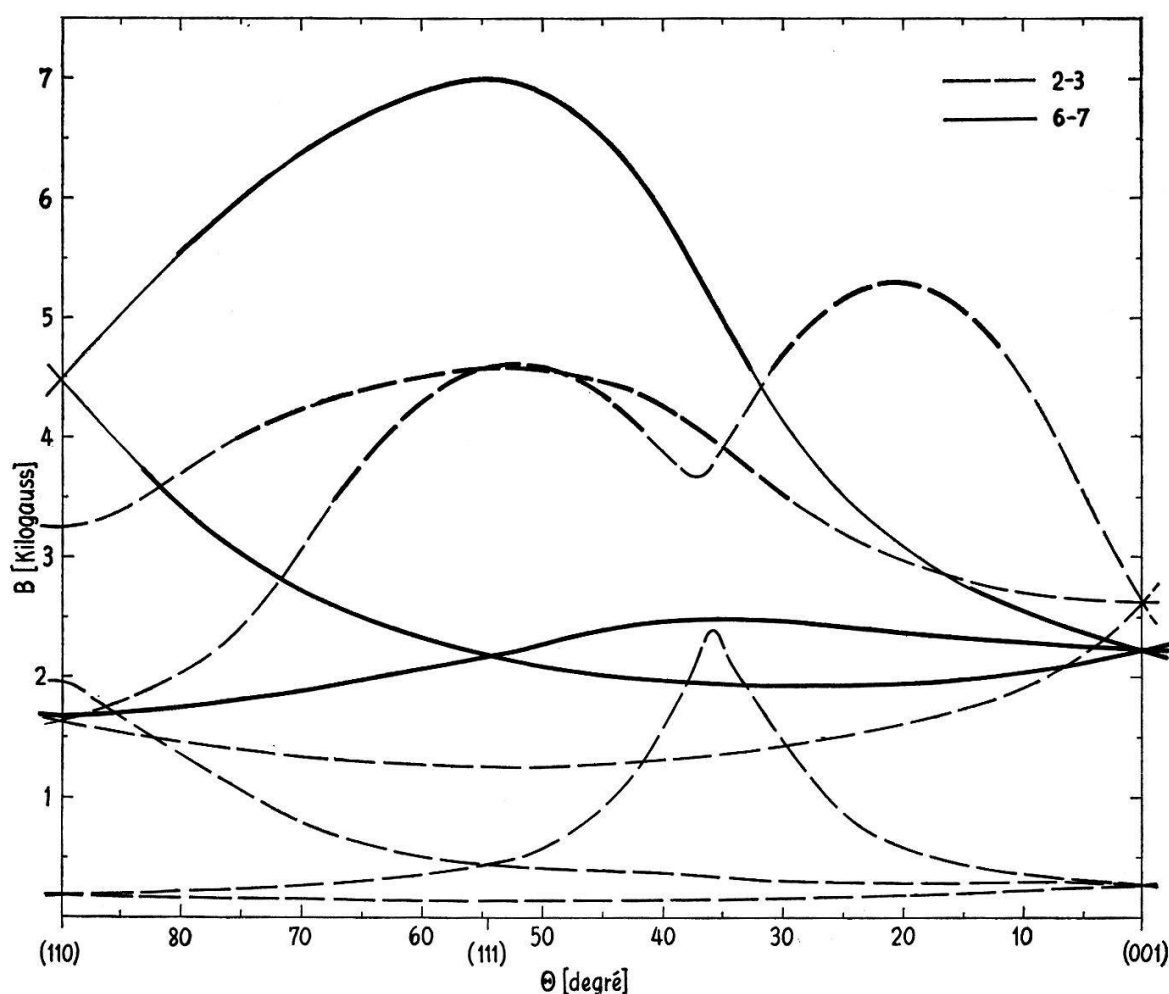


Figure 5



ments de diffusion et par la valeur de la constante  $C_2^0$  déterminée. En effet, la valeur de  $C_2^0$  est trop grande pour être attribuée à une substitution d' $\text{OH}^-$  comme le montre une comparaison avec le cas des cristaux de  $\text{CaF}_2$  hydrolysés [5]. Par contre, il convient de remarquer que la valeur de  $C_2^0$  dans notre cas n'atteint que la moitié de celle mesurée par SIERRO dans  $\text{CaF}_2$  [5] bien que  $\text{CdF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  soient isomorphes avec des constantes réticulaires très voisines. On constate donc que l'action de l'ion  $\text{O}^{2-}$  sur les niveaux de  $\text{Gd}^{3+}$  est fonction de la nature des cations du réseau, et on ne saurait manquer de rapprocher ce fait de la forte covalence de  $\text{CdO}$ .

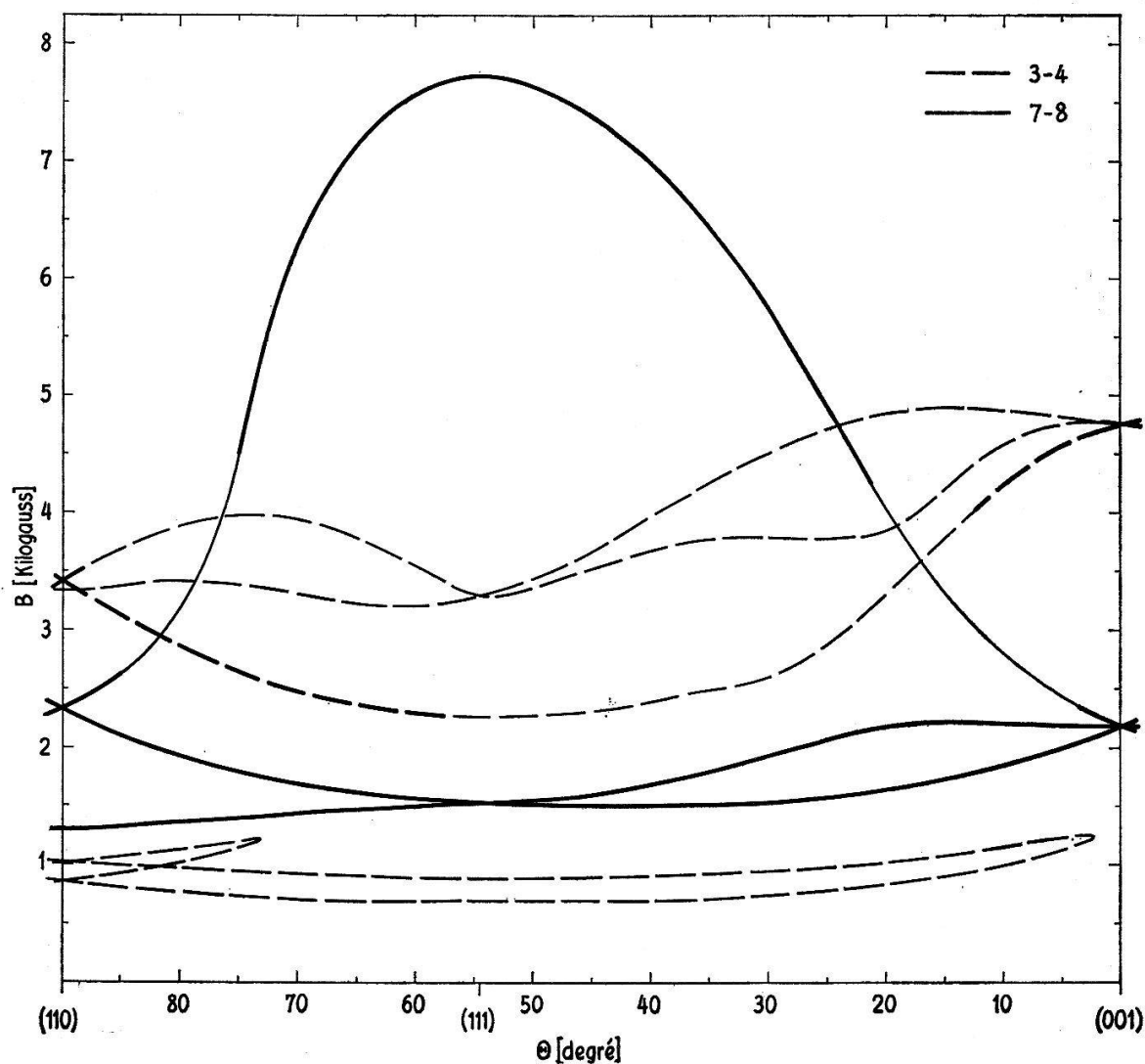


Figure 6

Nous tenons à remercier M. H. BILL qui nous a aidé pour la partie expérimentale du travail et M. R. BUCHSER qui a préparé le fluorure de gadolinium. Nos remerciements vont également au CERN et plus particulièrement à M. N. SPOONLEY qui ont eu l'obligeance de mettre à notre disposition le temps de calcul nécessaire sur l'ordinateur «CDC 6600».



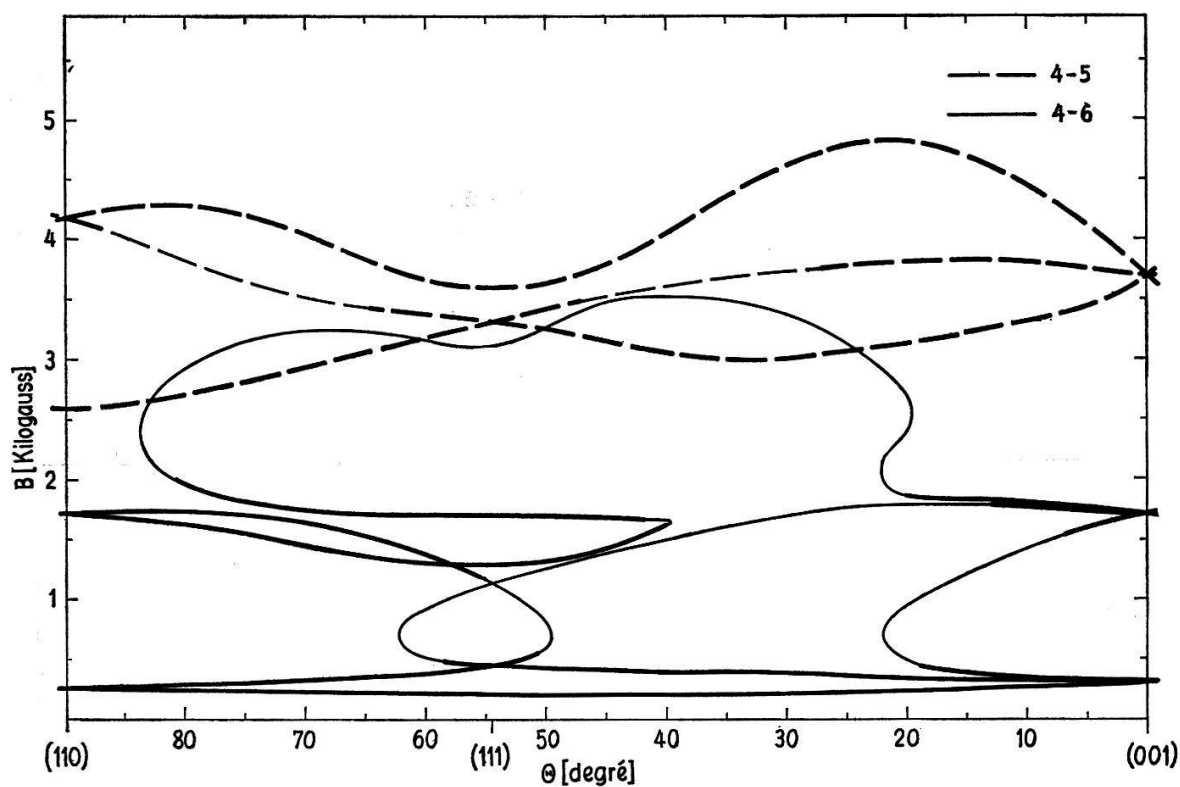


Figure 7

### Bibliographie

- [1] CH. RYTER, *Helv. phys. Acta* **30**, 353 (1957).
- [2] R. LACROIX, *Helv. phys. Acta* **30**, 374 (1957).
- [3] J. M. BAKER, B. BLEANEY et W. HAYES, *Proc. Roy. Soc. [A]* **247** (1958).
- [4] J. SIERRO et R. LACROIX, *C. r. Acad. Sci.* **250**, 2686 (1960) et 9e Colloque Ampère, *Arch. Sci. (Genève)* **13**, 194 (1960).
- [5] J. SIERRO, *Helv. phys. Acta* **36**, 505 (1963).
- [6] J. M. BAKER et F. I. B. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.* **78**, 1340 (1961).