Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 43 (1970)
Heft: 3

Artikel: Résonance paramagnétique du manganèse dans SrFCl
Autor: Cevey, D. / Lacroix, R.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114172

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: 10.12.2025

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

Résonance paramagnétique du manganèse dans SrFCl

par **D. Cevey** et **R. Lacroix**

Laboratoire de physico-chimie du solide, Institut de chimie physique, Université de Genève

(6 I 70)

Résumé. La résonance paramagnétique électronique de l'ion Mn^{2+} incorporé comme impureté dans un monocristal de SrFCl a été étudiée. Les constantes de l'hamiltonien de spin ont été déterminées, y compris les constantes de structure superhyperfine des ions fluor voisins.

Le cristal de SrFCl possède une structure tétragonale en couches appartenant au groupe spatial D_{4h}^{7}. Selon la détermination aux rayons X de I. K. Frevel, H. W. Rinn, H. C. Anderson [1] sa maille unité, dont les longueurs a_0 et c_0 valent

$$a_0 = 4{,}1 \text{ Å}$$
$$c_0 = 6{,}88 \text{ Å}$$

contient deux molécules dont les atomes sont dans les positions suivantes

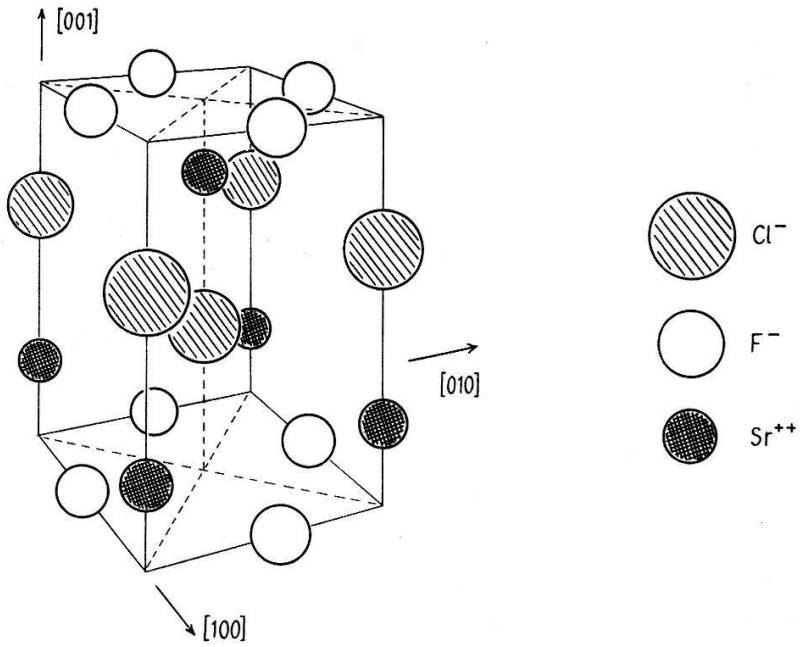
F:	(a)	$(0, 0, 0)$;	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
Cl:	(c)	$\left(0, \frac{1}{2}, u\right)$;	$\left(\frac{1}{2}, 0, \bar{u}\right)$
Sr:	(c)	$\left(0, \frac{1}{2}, v\right)$;	$\left(\frac{1}{2}, 0, \bar{v}\right)$

Cependant, le travail cité ne donne pas les valeurs de u et de v qui, à notre connaissance, n'ont pas été déterminées pour SrFCl. Néanmoins, nous pouvons avoir une idée de ces valeurs, car les mesures effectuées sur le cristal isomorphe de PbFCl donnent:

$u = 0{,}65 \qquad v = 0{,}20 \qquad [2]$

Comme on peut le voir sur la figure, si on admet pour u et v les valeurs ci-dessus, chaque atome de strontium placé dans un site de symétrie ponctuelle C_{4v} est entouré

de quatre atomes de fluor à la distance de 2,47 Å et de cinq atomes de chlore, dont quatre à 3,08 Å et un à 3,10 Å.



L'ion Mn^{2+} étant placé dans un environnement tétragonal qui ne résulte pas de la déformation d'un environnement cubique, la forme la plus adéquate de l'hamiltonien de spin est la suivante:

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{shf}$$

avec

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

$$\mathcal{H}_C = D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right] + \frac{b}{60}\Big\{35 S_z^4 - 5\,[6 S(S+1) - 5]\, S_z^2$$

$$+ 3 S(S+1)\,[S(S+1) - 2]\Big\} + \frac{a}{6}\Big\{S_x^4 + S_y^4 - \frac{3}{4} S_z^4$$

$$+ \frac{1}{4}[6 S(S+1) - 5]\, S_z^2 - \frac{1}{4} S(S+1)\,[3 S(S+1) - 2]\Big\}$$

$$\mathcal{H}_{hf} = K_{\parallel} I_z S_z + K_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

$$\mathcal{H}_{shf} = \sum_i [A_{\parallel} S_{z_i} I_{z_i}^{(i)} + A_{\perp} (S_{x_i} I_{x_i}^{(i)} + S_{y_i} I_{y_i}^{(i)})]$$

où $\mathcal{H}_{hf}$ est l'hamiltonien hyperfin relatif au noyau du manganèse, alors que $\mathcal{H}_{shf}$ exprime l'interaction superhyperfine avec les quatre noyaux de fluor, l'indice (i) numérotant ces noyaux, et les axes x_i, y_i, z_i étant les axes propres du $i^{ème}$ tenseur superhyperfin. Il n'a pas été observé d'interaction superhyperfine résolue avec les noyaux du chlore.

Les spectres de résonance ont été observés pour un ensemble d'orientations du champ magnétique, mais la structure superhyperfine du fluor n'a été résolue que pour les directions [001], [010] et [110]. Ce sont ces trois spectres qui ont servi à déterminer les constantes de l'hamiltonien de spin. Malheureusement, ils ne nous fournissent pas suffisamment d'information pour déterminer la forme complète du tenseur superhyperfin, qui, dans ce cas, devait répondre à la symétrie locale monoclinique. C'est pourquoi, la structure superhyperfine devant être essentiellement tributaire du couple Mn-F, nous avons supposé axial l'hamiltonien correspondant.

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

La détermination des constantes de l'hamiltonien de spin a été réalisée par approximations successives, l'hamiltonien provisoire étant diagonalisé à l'ordinateur et les corrections des constantes étant traitées comme perturbations.

Les valeurs obtenues sont les suivantes:

$$g_{\parallel} = 2{,}0010 \pm 0{,}0001$$
$$g_{\perp} = 1{,}9999 \pm 0\ 0001$$
$$D = (591{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$b = (-0{,}25 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$a = (1{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$K_{\parallel} = (-91{,}97 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$K_{\perp} = (-88{,}30 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$|A_{\parallel}| = (18{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$|A_{\perp}| = (9{,}15 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

enfin: $\alpha = 64° \pm 8°$ est l'angle que fait l'axe de symétrie du tenseur superhyperfin avec l'axe [001] du cristal.

Nous tenons à remercier ici MM. H. Bill et J. M. Moret pour la préparation des cristaux et la part qu'ils ont prise aux mesures. Notre reconnaissance va aussi à M. J. Weber qui a programmé nos calculs sur l'ordinateur CDC 3800 de l'Etat de Genève. Nous remercions également le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui a subventionné ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. K. Frevel, H. W. Rinn, H. C. Anderson, Ind. and Eng. Chem. *18*, 83 (1965).
[2] Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 (Interscience).