

# Résonance paramagnétique du manganèse dans le sulfite de magnésium

Autor(en): **Fontana, P. / Lacroix, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **39 (1966)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113681>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Résonance paramagnétique du manganèse dans le sulfite de magnésium

par **P. Fontana** et **R. Lacroix**

Institut de Physique Expérimentale, Université de Genève

(14 I 66)

*Résumé.* Des cristaux de  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dotés d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  ont été étudiés par la résonance paramagnétique dans la bande des 3 cm. Les mesures ont permis de déterminer les constantes de l'hamiltonien de spin, ainsi que l'orientation des molécules d'eau dans le cristal.

### I. Structure cristalline

La structure de  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été étudiée par H. A. KLASENS, W. G. PERDOK et P. TERPSTRA [1]<sup>1</sup>). Leur analyse aux rayons X a montré que ce cristal appartient au groupe spatial  $R3$  ( $C_3^4$ ). Sa maille élémentaire rhomboédrique ne contient qu'une molécule. On peut décrire le cristal comme une déformation de la structure CsCl, chaque sommet de la maille étant occupé par un complexe octaédrique  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et le centre par un ion  $\text{SO}_3^{2-}$ . L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  substitué à un ion  $\text{Mg}^{2+}$  est donc soumis à un environnement de symétrie ponctuelle  $C_3$ .

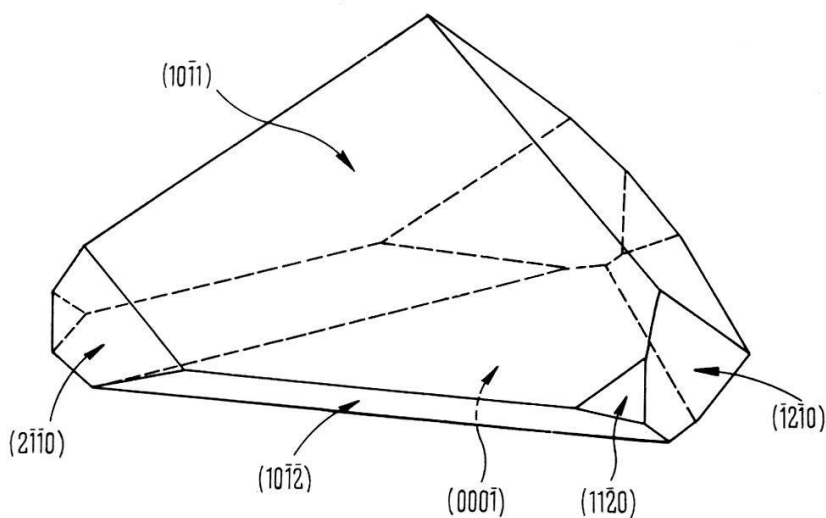


Figure 1

Du point de vue macroscopique, le sulfite de magnésium cristallise en pyramide à base triangulaire, les faces les plus développées répondant aux indices de Bravais-Miller  $((10\bar{1}1))$  et  $((000\bar{1}))$ . L'angle au sommet de la pyramide ( $96^\circ 20'$ ) est égal à celui de la maille rhomboédrique simple. De plus, les cristaux présentent des formes  $((10\bar{1}\bar{2}))$ ,  $((2\bar{1}\bar{1}0))$  et  $((11\bar{2}0))$  (figure 1). Ces deux dernières faces apparaissent avec des développements différents, si bien qu'il est aisé de distinguer les deux variétés

<sup>1</sup>) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, page 168.

énantiomorphes qui existent pour les cristaux de ce groupe spatial. Comme nous allons le voir, nous pourrions corrélérer ces deux variétés avec des spectres de résonance paramagnétique différents.

Remarquons que l'étude dont nous citons les résultats ne donne pas l'orientation du triangle  $O_3$  de  $SO_3$ , ni celui des octaèdres  $(H_2O)_6$  dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire. Cette dernière donnée pouvant être obtenue par la résonance paramagnétique, il importe de nous donner des repères en indiquant sur la figure 2 l'orientation relative du cristal macroscopique et celle du réseau microscopique de Bravais ayant à ses nœuds des octaèdres de molécules d'eau.

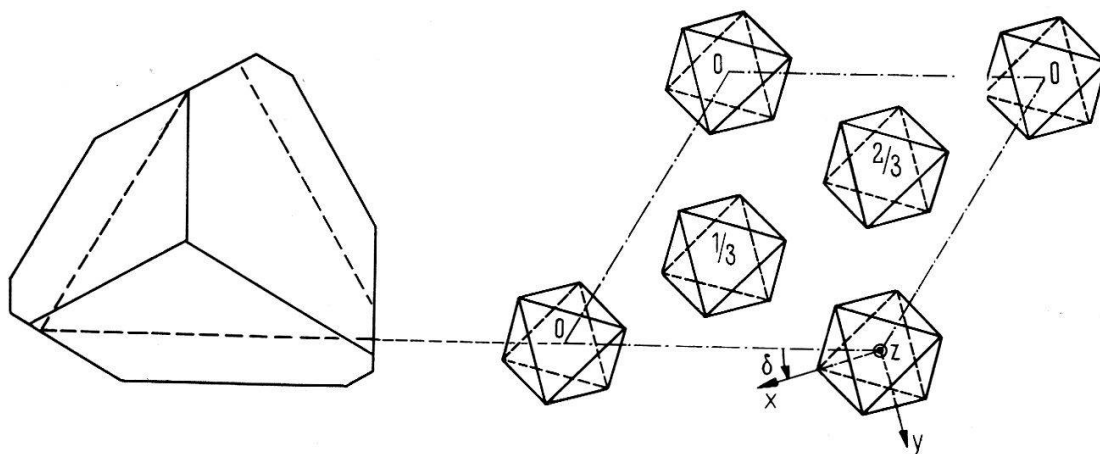


Figure 2

Nous y avons fait figurer la pyramide macroscopique de la figure 1 vue de dessus, en montrant bien que c'est la forme  $((2\bar{1}\bar{1}0))$  qui est plus développée que la forme  $((11\bar{2}0))$  dans la variété énantiomorphe représentée. D'autre part, pour fixer les idées, nous avons noté  $\delta$  l'angle entre le côté de la maille et la direction de l'octaèdre que nous appellerons axe  $x$  (voir figure 3). L'axe  $z$ , perpendiculaire au plan de la feuille, vient en avant.

## II. Hamiltonien de spin

L'hamiltonien de spin pour un ion de spin  $5/2$  tel  $Mn^{2+}$  dans un environnement trigonal, mais de symétrie presque cubique, est de la forme:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mu_B [g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y)] + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \\ & + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{a}{6} \left[ S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\ & + \frac{F}{180} \left[ 35 S_z^4 - 30 S(S+1) S_z^2 + 25 S_z^2 + 3 S(S+1)(S^2 + S - 2) \right] \end{aligned}$$

où  $\xi, \eta$  et  $\zeta$  sont les axes quaternaires de la symétrie cubique et  $z$  l'axe ternaire de la symétrie trigonale.

Nous avons fait figurer sur la figure 3 l'orientation des deux systèmes d'axes par rapport à l'octaèdre constitué des molécules d'eau entourant l'ion manganèse.

Par raison de commodité, nous allons exprimer la partie de l'hamiltonien due au champ cristallin au moyen d'opérateurs  $V_k^q$  définis par leurs éléments de matrice reliés aux coefficients de Clebsch-Gordan.

$$\langle M | V_k^q | M' \rangle = (-1)^{M+q+1/2} \left\langle \frac{5}{2} \frac{5}{2} - M M' \left| \frac{5}{2} \frac{5}{2} k - q \right. \right\rangle.$$

L'hamiltonien de spin prend alors la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \mu_B [g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y)] + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \\ & + \alpha V_2^0 + \beta V_4^0 - \frac{2}{3} \gamma \left[ V_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} (V_4^3 - V_4^{-3}) \right] \end{aligned}$$

où les  $V_k^q$  sont relatifs au système d'axes  $x y z$ , et où on a posé  $\alpha = 4\sqrt{7/3} D$ ,  $\beta = 2/3\sqrt{7} F$  et  $\gamma = \sqrt{7} a$ .

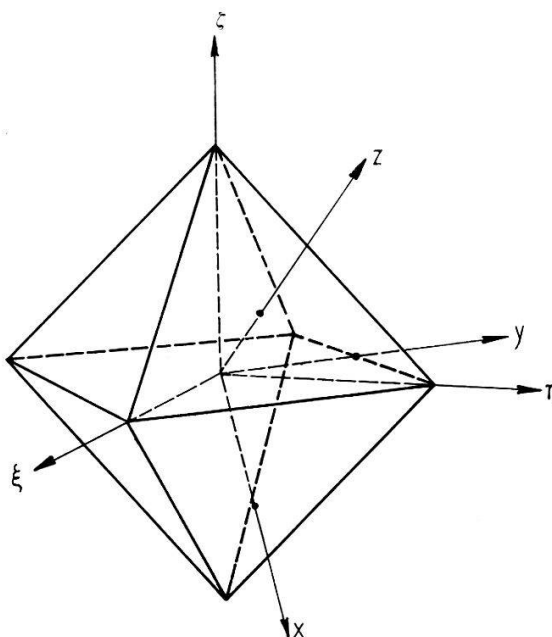


Figure 3

Remarquons qu'en toute généralité le tenseur  $g$  devrait encore contenir en symétrie  $C_3$  la composante  $g_{xy} = -g_{yx}$ . Cependant, cette composante, liée à l'écart par rapport à la symétrie cubique, ne peut être que de l'ordre de grandeur de l'anisotropie ( $g_{\parallel} - g_{\perp}$ ) du tenseur  $g$ . Comme nous le verrons plus loin, celle-ci est trop faible pour être mesurée; elle est inférieure à  $4 \cdot 10^{-4}$ . Comme l'a montré KNEUBÜHL [2], négliger  $g_{xy}$  revient à introduire une erreur dans la mesure de l'orientation de l'axe  $x$  de l'ordre de  $g_{xy}/g_{\perp} < 40''$  et dans celle de  $g_{\perp}$  de l'ordre de  $g_{xy}^2/2 g_{\perp} < 4 \cdot 10^{-8}$ . Nous voyons ainsi qu'il est complètement justifié de négliger  $g_{xy}$ . Pour une semblable raison, nous avons également laissé tomber de l'hamiltonien de spin la composante  $A_{xy} = -A_{yx}$  du tenseur d'interaction hyperfine.

Les mesures effectuées avec le champ magnétique statique parallèle ou perpendiculaire à l'axe trigonal  $z$  étant insuffisantes pour déterminer complètement l'hamiltonien de spin, il est nécessaire de considérer le cas où ce champ magnétique est orienté dans une direction quelconque par rapport aux axes  $x y z$ .

Comme il est plus commode de traiter le problème par le calcul de perturbation dans le référentiel dont l'axe  $z'$  coïncide avec le champ  $B$ , nous avons procédé au changement d'axes indiqué sur la figure 4.

Les opérateurs  $V_2^0$ ,  $V_4^0$  et  $(V_4^3 - V_4^{-3})$  s'expriment alors au moyen d'opérateurs  $V_k^q$  rapportés aux axes  $x' y' z'$  :

$$V_2^0 = \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) V_2'^0 + \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \sin \theta (V_2'^1 - V_2'^{-1}) + \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta (V_2'^2 + V_2'^{-2})$$

$$V_4^0 = \left(1 - 5 \sin^2 \theta + \frac{35}{8} \sin^4 \theta\right) V_4'^0 + \sqrt{5} \cos \theta \sin \theta \left(1 - \frac{7}{4} \sin^2 \theta\right) (V_4'^1 - V_4'^{-1})$$

$$+ \frac{\sqrt{10}}{4} \sin^2 \theta \left(3 - \frac{7}{2} \sin^2 \theta\right) (V_4'^2 + V_4'^{-2}) + \frac{\sqrt{35}}{4} \cos \theta \sin^3 \theta (V_4'^3 - V_4'^{-3})$$

$$+ \frac{\sqrt{70}}{16} \sin^4 \theta (V_4'^4 + V_4'^{-4})$$

$$(V_4^3 - V_4^{-3}) =$$

$$\cos 3 \varphi \left\{ -\frac{\sqrt{35}}{2} \cos \theta \sin^3 \theta V_4'^0 + \frac{\sqrt{7}}{4} \sin^2 \theta (3 - 4 \sin^2 \theta) (V_4'^1 - V_4'^{-1}) \right.$$

$$- \sqrt{\frac{7}{2}} \cos^3 \theta \sin \theta (V_4'^2 + V_4'^{-2}) + \left(1 - \frac{11}{4} \sin^2 \theta + \sin^4 \theta\right) (V_4'^3 - V_4'^{-3})$$

$$\left. + \sqrt{2} \cos \theta \sin \theta \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 \theta\right) (V_4'^4 + V_4'^{-4}) \right\}$$

$$+ i \sin 3 \varphi \left\{ \frac{3\sqrt{7}}{4} \cos \theta \sin^2 \theta (V_4'^1 + V_4'^{-1}) - \sqrt{\frac{7}{2}} \sin \theta \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta\right) (V_4'^2 - V_4'^{-2}) \right.$$

$$\left. + \cos \theta \left(1 - \frac{9}{4} \sin^2 \theta\right) (V_4'^3 + V_4'^{-3}) + \sqrt{2} \sin \theta \left(1 - \frac{3}{4} \sin^2 \theta\right) (V_4'^4 - V_4'^{-4}) \right\}.$$

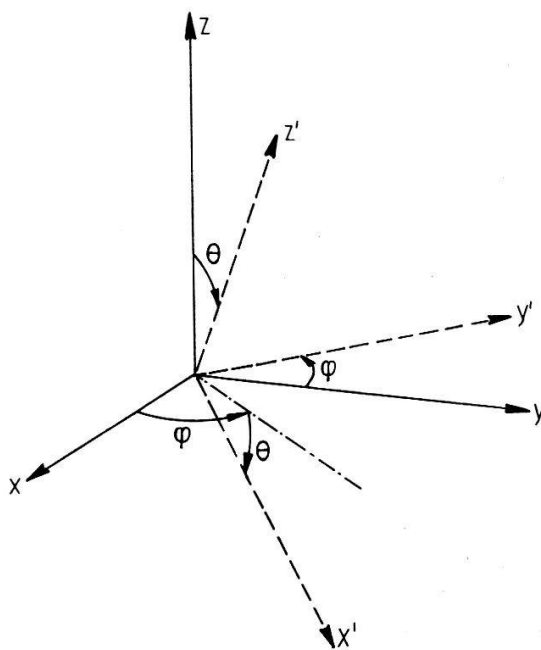


Figure 4

### III. Résultats des mesures

Les spectres de résonance ont été observés pour un champ magnétique parallèle et perpendiculaire à l'axe trigonal, aux fréquences respectivement de 9312,7 et 9315,5 MHz, en vue de déterminer les tenseurs  $g$  et  $A$ , ainsi que les constantes  $D$  et  $F-a$ . Ces mesures ayant été effectuées à la température ambiante, elles ne permettent

pas d'obtenir le signe absolu des constantes, mais seulement leur signe relatif. Comme, dans tous les cas connus,  $A$  est négatif et que cette constante n'a guère lieu de changer de signe sous l'influence de l'environnement, nous l'avons admise négative.

D'autres mesures ont été réalisées pour déterminer la constante  $a$  seule, le champ  $B$  ayant pour orientation  $\theta = 70^\circ$  et diverses valeurs de  $\varphi$ . Le caractère incomplet des mesures de rayons X citées plus haut nous laissant dans l'ignorance de la position des molécules d'eau, il ne nous est pas possible d'obtenir le signe de  $a$ . Cependant, toutes les expériences effectuées à notre connaissance sur l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  dans des sels hydratés [3, 4, 5] donnant le signe + pour la constante  $a$ , nous l'avons admise positive, ce qui, en retour, nous a déterminé la disposition des molécules d'eau.

Développant le calcul des niveaux d'énergie jusqu'au troisième ordre de perturbation, nous avons obtenu pour les différentes constantes de l'hamiltonien de spin les valeurs suivantes:

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2,0001 \pm 0,0002$$

$$A_{\parallel} = A_{\perp} = - (89,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$D = + (18,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$a = + (7,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$F = - (0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Quant à l'angle  $\delta$ , nous avons trouvé la valeur  $\delta = 0^\circ \pm 1^\circ$  pour la variété énantiomorphe représentée sur la figure 2 et évidemment  $\delta = 60^\circ \pm 1^\circ$  pour l'autre variété. On peut remarquer que des plans de réflexion de l'octaèdre coïncident alors avec des plans réticulaires, ce qui ajoute une propriété de symétrie locale qui n'est pas imposée par le groupe spatial R3 du cristal. Il serait donc intéressant que des mesures plus détaillées de rayons X permettent de se rendre compte si les pyramides  $\text{SO}_3$  jouissent de la même propriété.

Nous tenons à remercier ici M. R. BUCHSER, qui a préparé nos monocristaux, et M. H. BILL, pour la part qu'il a prise aux mesures. Nos remerciements vont aussi au Fonds national suisse de la Recherche scientifique qui a apporté son soutien matériel à cette recherche.

### Bibliographie

- [1] H. A. KLASSENS, W. G. PERDOK et P. TERPSTRA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 728 (1935) et Z. Kristallogr. 94, 1 (1936).
- [2] F. K. KNEUBÜHL, Phys. kondens. Materie 4, 50 (1965).
- [3] B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. A 205, 336 (1951).
- [4] R. S. TRENAM, Proc. Phys. Soc. A 66, 118 (1953).
- [5] T. ARAKAWA, J. Phys. Soc. Japan 9, 790 (1954).