

# Résonance paramagnétique du manganèse dans SrFCI

Autor(en): **Cevey, D. / Lacroix, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **43 (1970)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114172>

## **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 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

$$\begin{aligned} a_0 &= 4,1 \text{ \AA} \\ c_0 &= 6,88 \text{ \AA} \end{aligned}$$

contient deux molécules dont les atomes sont dans les positions suivantes

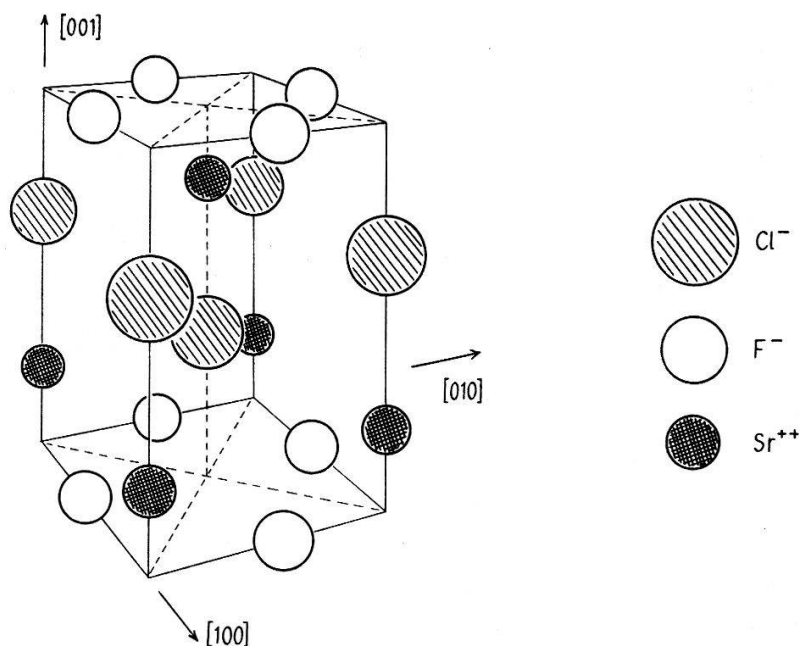
$$\begin{aligned} \text{F: (a)} & \quad (0, 0, 0) ; \quad \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ \text{Cl: (c)} & \quad \left( 0, \frac{1}{2}, u \right) ; \quad \left( \frac{1}{2}, 0, \bar{u} \right) \\ \text{Sr: (c)} & \quad \left( 0, \frac{1}{2}, v \right) ; \quad \left( \frac{1}{2}, 0, \bar{v} \right) \end{aligned}$$

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:

$$u = 0,65 \quad v = 0,20 \quad [2]$$

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_C = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{b}{60} \left\{ 35 S_z^4 - 5 [6 S(S+1) - 5] S_z^2 \right. \\ \left. + 3 S(S+1) [S(S+1) - 2] \right\} + \frac{a}{6} \left\{ S_x^4 + S_y^4 - \frac{3}{4} S_z^4 \right. \\ \left. + \frac{1}{4} [6 S(S+1) - 5] S_z^2 - \frac{1}{4} S(S+1) [3 S(S+1) - 2] \right\} \end{aligned}$$

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

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

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  $i^{\text{ème}}$  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 superhyperfine, 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 fréquencesmètre «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:

$$g_{\parallel} = 2,0010 \pm 0,0001$$

$$g_{\perp} = 1,9999 \pm 0,0001$$

$$D = (591,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$b = (-0,25 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$a = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{\parallel} = (-91,97 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_{\perp} = (-88,30 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$|A_{\parallel}| = (18,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$|A_{\perp}| = (9,15 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

enfin:  $\alpha = 64^{\circ} \pm 8^{\circ}$  est l'angle que fait l'axe de symétrie du tenseur superhyperfine 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.* 78, 83 (1965).  
 [2] WYCKOFF, *Crystal Structures*, Vol. 1 (Interscience).