Résonance de l'ion Gd3+ dans les fluorines avec compensation de charge

Autor(en): **Sierro, J. / Lacroix, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **13 (1960)**

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738570

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Résonance de l'ion Gd^{3+} dans les fluorines avec compensation de charge

par J. Sierro et R. Lacroix

Institut de Physique, Université de Genève

L'étude de la résonance paramagnétique d'ions Gd^{3+} présents comme impuretés dans un cristal de fluorine (CaF_2) révèle deux types de spectre. Le premier, déjà étudié en détail [1], est caractéristique d'un environnement de symétrie cubique, ce qui implique que l'excès de charge de l'ion Gd^{3+} par rapport à l'ion Ca^{++} n'est pas compensé à proximité. Le second, en revanche, est la superposition de trois spectres présentant chacun une symétrie tétragonale le long d'un des trois axes quaternaires du cristal cubique. Cette symétrie doit être attribuée, comme l'ont indiqué Baker, Bleaney et Hayes [2], à un ion fluor interstitiel compensant la charge excédentaire de l'ion gadolinium.

Une analyse détaillée de ce dernier spectre présente particulièrement d'intérêt, car sa comparaison avec le cas cubique permet d'isoler l'action d'un seul ion fluor sur l'ion gadolinium et sur son environnement.

C'est cette étude que nous nous sommes proposée et pour laquelle nous avons effectué des mesures de résonance paramagnétique à la fréquence de 9190 MHz sur un monocristal de fluorine artificielle contenant 0,01% de gadolinium.

L'état fondamental de l'ion Gd^{3+} est l'état $^8S_{\frac{7}{2}}$ appartenant à la configuration $4f^7$. Sous l'action du champ cristallin tétragonal et du champ magnétique, il se subdivise en huit niveaux d'énergie qui résultent de la diagonalisation de l'hamiltonien effectif $\mathcal{H} = V + g\beta\, \vec{B}.\vec{J}$, où V exprime l'effet du champ cristallin.

On obtient un bon accord entre l'hamiltonien et le résultat des mesures en attribuant au facteur g et aux éléments de matrice de V les valeurs suivantes:

$$g = 1{,}993 \pm 0{,}003$$

$$\left\langle \pm \frac{1}{2} \,|\, V \,|\, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \pm \frac{3}{2} \,|\, V \,|\, \pm \frac{3}{2} \right\rangle = 0{,}271 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left\langle \pm \frac{5}{2} \,|\, V \,|\, \pm \frac{5}{2} \right\rangle = 0{,}842 \pm 0{,}002 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left\langle \pm \frac{7}{2} \,|\, V \,|\, \pm \frac{7}{2} \right\rangle = 1{,}781 \pm 0{,}003 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left\langle \pm \frac{7}{2} \,|\, V \,|\, \mp \frac{1}{2} \right\rangle = 0{,}018 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left\langle \pm \frac{5}{2} \,|\, V \,|\, \mp \frac{3}{2} \right\rangle = 0{,}026 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1}$$

Il importe de remarquer que les éléments de matrice diagonaux ne sont déterminés par l'expérience qu'à une constante additive près. De plus, comme nous n'avons pas fait de mesures à basse température, la matrice V est déterminée au signe près. Cependant, comme nous allons le voir plus loin, il y a tout lieu de penser que le signe attribué ci-dessus aux éléments de matrice est le bon.

En champ magnétique nul, les huit niveaux se groupent en quatre doublets correspondant en première approximation aux nombres quantiques $|M| = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, la direction de quantification étant l'axe de symétrie du champ tétragonal. Leur position, calculée à partir des éléments de matrice précédents, est la suivante:

$$E_{1/2} = 0$$

$$E_{3/2} = 0{,}270 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{5/2} = 0{,}843 \pm 0{,}002 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{7/2} = 1{,}782 \pm 0{,}003 \text{ cm}^{-1}$$

Le mécanisme qui cause la séparation des niveaux de l'ion Gd^{3+} sous l'action du champ cristallin étant fort mal connu, il est intéressant d'examiner ce qu'on en peut dire à partir des résultats expérimentaux.

Le groupe de symétrie locale à l'endroit de l'ion Gd^{3+} étant C_{4v}, le potentiel cristallin est de la forme:

$$U = C_1^0 U_1^0 + C_2^0 U_2^0 + C_3^0 U_3^0 + C_4^0 U_4^0 + C_4^4 (U_4^4 + U_4^{-4}) + C_5^0 U_5^0 + C_5^4 (U_5^4 + U_5^{-4}) + C_6^0 U_6^0 + C_6^4 (U_6^4 + U_6^{-4})$$

où les U_k^q sont des opérateurs qui se transforment comme les fonctions de Laplace $Y_k^q\ (\theta,\varphi)$.

D'autre part, pour la symétrie C_{4v} et $J = 7/2$, la matrice V de l'hamiltonien effectif se décompose en:

$$V = a V_0^0 + b V_2^0 + c V_4^0 + d V_6^0 + e (V_4^4 + V_4^{-4}) + f (V_6^4 + V_6^{-4})$$

où les matrices V_k^q ont pour éléments les coefficients de Clebsch-Gordan:

$$\left\langle M \left| V_k^q \right| M' \right\rangle = (-1)^{M - \frac{1}{2}} \left\langle \frac{7}{2}\frac{7}{2} - MM' \middle| \frac{7}{2}\frac{7}{2} k - q \right\rangle$$

L'analyse des valeurs expérimentales des éléments de V nous donne:

$$\begin{aligned} b &= 1{,}929 \pm 0{,}006 \text{ cm}^{-1} \\ c &= -0{,}057 \pm 0{,}004 \text{ cm}^{-1} \\ d &= -0{,}001 \pm 0{,}002 \text{ cm}^{-1} \\ e &= -0{,}045 \pm 0{,}002 \text{ cm}^{-1} \\ f &= -0{,}000_3 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Les éléments de matrice de V sont formés de sommes de chaînes d'éléments de matrice des opérateurs agissant sur l'ion Gd^{3+}, soit champ cristallin, interaction de configuration, interaction spin-orbite, etc. Une telle chaîne, contribution de $n^{ième}$ ordre du calcul de perturbation, contient n maillons.

L'examen des coefficients expérimentaux des matrices V_k^q donnés ci-dessus nous montre que les facteurs d et f de V_6^0 et $(V_6^4 + V_6^{-4})$ sont nuls dans les limites de la précision de l'expérience. Ce résultat aurait pu être prévu sur la base de considérations théoriques. En effet, les termes en V_6^0 et $(V_6^4 + V_6^{-4})$, qu'ils soient dus à la contribution linéaire en U_6^0 et $(U_6^4 + U_6^{-4})$ ou à la contribution quadratique en U_4^0 et $(U_4^4 + U_4^{-4})$, apparaissent, pour un mécanisme donné, à une approximation supérieure d'au moins deux ordres à celle qui est responsable de V_4^0 et $(V_4^4 + V_4^{-4})$. Ils joueront donc un rôle beaucoup moins important. Nous avons, pour l'instant, établi cette propriété pour les mécanismes que nous pensons seuls susceptibles d'apporter des contributions notables à la séparation des niveaux; ce sont ceux qui ne font intervenir que le champ cristallin, l'interaction spin-orbite et l'interaction de configuration.

Remarquons, d'autre part, qu'on peut s'attendre à ce que les opérateurs U_1^0, U_3^0, U_5^0 et $(U_5^4 + U_5^{-4})$ ne jouent qu'un rôle mineur dans la séparation des niveaux, car ils sont impairs et n'ont d'éléments de matrice qu'entre des électrons de parité différente, donc de nombre quantique l différent. Les parties radiales des fonctions d'onde de ces électrons ont alors un chevauchement réduit, ce qui affaiblit fortement les éléments de matrice correspondants.

Voyons maintenant ce que nous pouvons tirer de la comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux du cas cubique. Dans ce dernier cas, on tire des mesures de Ryter [1]:

$$c = -0{,}115 \pm 0{,}001 \text{ cm}^{-1} \qquad d = -0{,}00012 \pm 0{,}00006 \text{ cm}^{-1}$$

$$e = \sqrt{\frac{5}{14}}\, c = -0{,}069 \text{ cm}^{-1} \qquad f = -\sqrt{\frac{7}{2}}\, d = 0{,}00022 \text{ cm}^{-1}$$

où le signe des constantes est connu par l'expérience faite par Low [4] à basse température.

On peut remarquer que le facteur e est sensiblement différent dans les cas cubique et tétragonal, prenant respectivement les valeurs $-0{,}069$ cm^{-1} et $-0{,}045$ cm^{-1}. Ce fait est assez surprenant, puisque le champ créé par l'ion fluor additionnel est purement axial. Il faut donc en conclure que le F^- supplémentaire modifie par sa présence les autres voisins de Gd^{3+} responsables du potentiel $C_4^4\,(U_4^4 + U_4^{-4})$, en d'autres termes, qu'il les polarise.

Nous avons évalué cet effet au moyen d'un modèle simple formé de charges et de dipôles ponctuels, en tenant compte de la valeur de la polarisabilité de F^- et Ca^{++} donnée par les tables Landolt-Bornstein [5]. Le résultat en a été très peu satisfaisant. car nous avons trouvé pour le rapport $\dfrac{e\,(\text{cubique}) - e\,(\text{tétragonal})}{e\,(\text{cubique})}$ la valeur 0,025, alors que la valeur expérimentale est 0,35.

Cet échec du modèle électrostatique n'est cependant pas très surprenant. En effet, comme nous l'avons exposé précédemment [3], l'ordre de grandeur des séparations dues au champ cristallin ne peut être expliqué par des mécanismes restreints à la seule configuration fondamentale $4f^7$, ceux-ci fournissant une contribution trop faible. En conséquence, il faut faire intervenir des configurations excitées, probablement les configurations $4f^5 5d^2$ et $4f^6 5f$. Dans ce cas, les électrons jouant le rôle prépondérant dans l'effet du champ cristallin sont les électrons $5d$ et $5f$, électrons très périphériques, et la séparation des niveaux est alors due en grande partie à un effet de covalence. Or il est fréquent que, dans des complexes très covalents, l'anisotropie cristalline soit bien supérieure à celle qu'on pourrait attendre de considérations électrostatiques [6]. Cette différence de facteur e entre les cas cubique et tétragonal est donc un effet significatif.

D'autre part, la comparaison des valeurs de e pour les deux cas nous permet de considérer comme très vraisemblable le signe que nous avons

donné aux éléments de la matrice V. En effet, si ce signe était inversé, l'effet de polarisation, déjà étonnament élevé, serait quintuplé.

Désireux d'étudier l'ion gadolinium dans des conditions un peu modifiées par rapport aux deux cas précédents, nous avons fait diffuser dans le cristal de fluorine des ions d'oxygène dans l'espoir d'observer l'effet de la compensation de charge par substitution d'un ion O^{--} à un ion F^{-}. La symétrie locale serait alors trigonale. Nous avons effectivement obtenu un nouveau spectre de résonance correspondant comme prévu à la superposition de quatre spectres de symétrie trigonale. L'analyse de ces expériences n'est pas achevée, mais nous pouvons d'ores et déjà dire que la séparation globale des niveaux est de l'ordre de 2 cm^{-1}.

En terminant, nous tenons à remercier le Dr J. M. Baker, du Clarendon Laboratory d'Oxford, et le Dr D. A. Jones, de l'Université d'Aberdeen, qui nous ont aimablement fourni les cristaux artificiels de fluorine. Notre reconnaissance va également au CERN, dont la machine à calculer électronique a fait une partie de nos calculs, et au Dr J. P. Imhof, qui a établi le programme nécessaire.

Notre recherche a été subventionnée par le Fonds national suisse de la recherche scientifique.

1. Ryter, Ch., *Helv. Phys. Acta*, *30*, 353 (1957).
   Lacroix, R., *Helv. Phys. Acta*, *30*, 374 (1957).
2. Baker, J. M., B. Bleaney et W. Hayes, *Proc. Roy. Soc.*, *247*, 148 (1958).
3. Lacroix, R., *Archives des Sciences*, fasc. spéc. 1958, *11*, 141 (1958).
4. Low, W., *Phys. Rev.*, *109*, 265 (1958).
5. Landolt-Bornstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, vol. 1/1, p. 401, Springer (1950).
6. Jarrett, H. S., *J. Chem. Phys.*, *27*, 1298 (1957).