

Étude de la résonance paramagnétique électronique de l'ion Cu⁺⁺ du sulfate de cuivre : dilué magnétiquement dans un monocristal d'epsomite

Autor(en): **Raoult, Gaston / Duclaux, Anne-Marie**

Objektyp: **Article**

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

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

Heft 9: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738571>

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.

**Etude de la résonance
paramagnétique électronique de l'ion Cu^{++} du Sulfate de cuivre
dilué magnétiquement dans un monocristal d'epsomite**

par Gaston RAOULT et Anne-Marie DUCLAUX

Laboratoire de Radioélectricité, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand

La résonance paramagnétique électronique de l'ion Cu^{++} a été étudiée à 90°K pour le sulfate de cuivre dilué dans un cristal d'epsomite $\text{Mg SO}_4, 7\text{H}_2 \text{O}$. Les déplacements des raies de structure hyperfine sont en accord avec la constitution de la maille cristalline et l'on observe un effet du moment quadrupolaire du noyau.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

Le sulfate de cuivre donne, dans certaines conditions de température et de dilution, des cristaux mixtes heptahydratés avec quelques sulfates de métaux bivalents.

L'évaporation à 20°C , d'une solution de sulfates de magnésium et de cuivre (à 10% de cuivre) a fourni des germes cristallins. Ceux-ci, triés, ont été remis dans la solution saturée, maintenue à 20°C pour les faire croître toujours par évaporation.

L'analyse chimique a montré que les cristaux mixtes obtenus contenaient 17 atomes de cuivre pour 1000 de magnésium. Leur forme est celle indiquée par les cristallographes pour l'epsomite [1]. Ils sont orthorhombiques. La maille élémentaire a les mêmes dimensions que celles de $\text{Mg SO}_4, 7\text{H}_2 \text{O}$ [2]. Quatre molécules forment celle-ci, comme dans le cas du sel isomorphe $\text{Ni SO}_4, 7\text{H}_2 \text{O}$ [3]. Chaque atome métallique est au centre d'un octaèdre de molécules d'eau.

ETUDE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE.

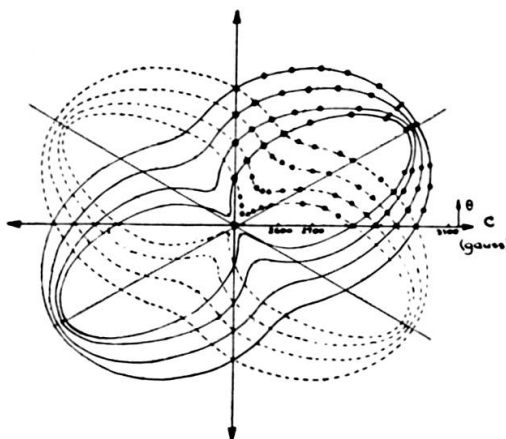
Ces cristaux ont été étudiés à l'aide du spectrographe du Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand [4] pour une longueur d'onde de la bande des 3 cm. La cavité utilisée fonctionnait par transmission.

A la température ordinaire.

Il existe une raie de résonance unique et très large dont la position varie légèrement avec l'orientation du cristal.

Résultats obtenus à 90° K.

Lorsqu'on refroidit le cristal avec de l'azote liquide, il apparaît un certain nombre de raies dont la valeur minimum est quatre si le champ magnétique est parallèle aux axes cristallins, mais qui est beaucoup plus grand dans les autres cas. Nous avons étudié le déplacement des raies en fonction de l'orientation du cristal quand celui-ci tourne autour de ses axes.



Rotation du cristal autour de l'axe *a*

Fig. 1.

Rotation du cristal autour de l'axe *a*.

1. *Rotation du cristal autour de l'axe a*, le champ magnétique étant dans le plan *b c*.

La figure 1 montre le diagramme obtenu si l'on porte la position des raies en gauss suivant le rayon vecteur. On a pris l'origine à 2480 gauss. L'angle θ est l'angle du champ magnétique avec l'axe *c*.

Les axes *b* et *c* sont des axes de symétrie pour l'ensemble des courbes qui est constitué de deux réseaux de quatre raies. Chacun d'eux possède deux axes de symétrie rectangulaires. Les deux grands axes font respectivement avec *c* les angles de $+30^\circ$ et -30° .

Les raies analogues de chaque système se coupent lorsque le champ magnétique est parallèle aux axes b et c et, pour ces orientations, on observe seulement quatre raies. Quand θ croît de 0 à 30° , les deux systèmes se croisent entre 0 et 16° et s'éloignent l'un de l'autre. Les quatre raies du réseau correspondant aux champs magnétiques les plus intenses se resserrent de plus en plus pour se grouper en deux vers $\theta = 23^\circ$, puis en une seule raie pour 30° . Si θ continue à augmenter, on obtient symétriquement par rapport à l'axe une séparation en deux, puis en quatre. L'intervalle entre les raies croît, les deux systèmes se rapprochent pour se couper à nouveau vers $62, 73, 80$ et 90° .

Si l'axe du cristal n'est pas exactement parallèle à l'axe de rotation, les 8 raies se dédoublent dans certaines régions du diagramme.

2. *Rotation du cristal autour de l'axe b* , le champ magnétique étant dans le plan $a c$.

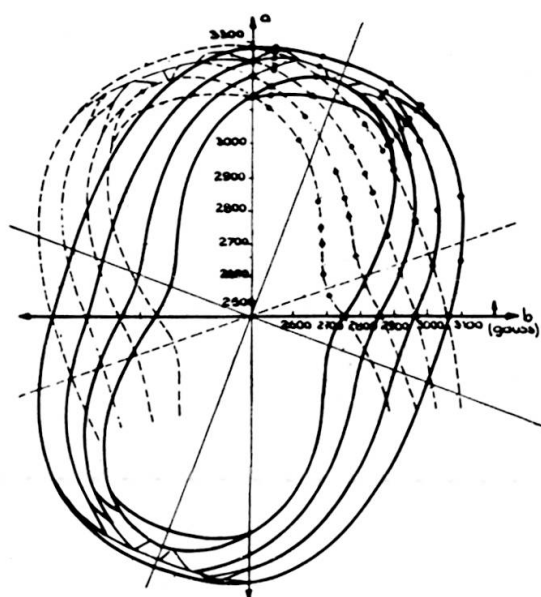
Cette étude est actuellement en cours. Le diagramme est plus compliqué que dans le cas précédent car on observe plus de 8 raies.

Lorsque la direction du champ magnétique est celle des axes a et c , il y a 4 raies. Aux environs de c il existe 8 raies qui se croisent comme précédemment. Mais quand l'angle du champ magnétique avec c croît, il arrive un moment où certaines raies se dédoublent.

Les résultats obtenus permettent de penser qu'il s'agit encore de deux réseaux et que les phénomènes sont analogues à ceux observés dans le cas de la rotation autour de l'axe c que nous avons étudiée en détail.

3. *Rotation du cristal autour de l'axe c* , le champ magnétique étant dans le plan $a b$.

Le déplacement des raies en fonction de l'orientation est représenté par la figure 2. L'origine et l'échelle sont identiques à celles utilisées pour la figure 1. Soit θ' l'angle du champ magnétique avec b . L'ensemble du diagramme est symétrique par rapport aux axes a et b . Si θ' est compris entre 0 et 50° , on observe 8 raies qui se coupent à $0, 15, 30$ et 45° pour en donner respectivement 4, 5, 6 et 7. Dans cet intervalle, et les trois autres symétriques, apparaissent aussi très clairement, deux réseaux de 4 raies. Les composantes de chacun d'eux sont sensiblement équidistantes aux environs de b . Les axes de ces deux systèmes de courbes font des angles de l'ordre de $+ 20$ et $- 20^\circ$ avec b et a .



Rotation du cristal autour de l'axe c

Fig. 2.

Rotation du cristal autour de l'axe c.

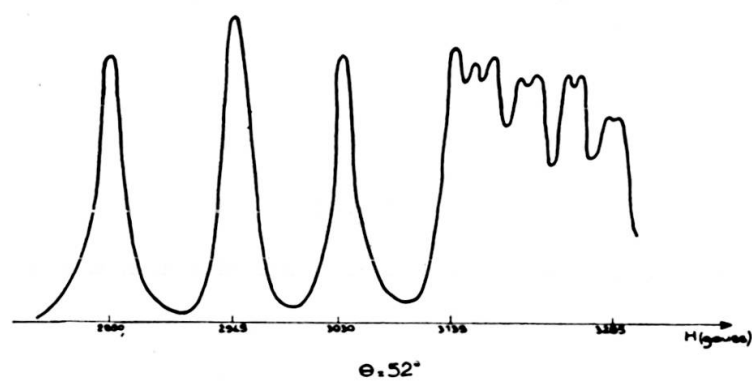
 $\theta = 52^\circ$

Fig. 3.

Vers $\theta' = 50^\circ$ chacune des quatre raies du réseau correspondant aux champs les plus élevés se dédouble, tandis que les quatre autres restent simples. Ce phénomène est très visible sur la figure 3 qui a été enregistrée pour un angle de 52° . Il est difficile de suivre à l'oscillographe certaines des 8 composantes résultant de cette séparation. L'allure approximative de leur déplacement est tracée en traits plus légers sur la figure 2.

A 90° les raies se regroupent en 4 qui semblent doubles. Comme dans le cas de la rotation autour de a , si le cristal ne tourne pas rigoureusement autour de l'axe c , les 8 raies observées entre 0 et 45° sont toutes légèrement dédoublées.

4. Structure hyperfine — moment quadrupolaire.

Dans les différents plans bc , ac et ab les directions des projections des quatre axes tétragonaux du champ cristallin sont parallèles deux à deux (mais de sens opposé). Elles font respectivement des angles de l'ordre de $+60^\circ$ et -60° avec l'axe c pour le plan bc et de $+20^\circ$ et -20° avec l'axe b pour le plan ab .

Lorsque le champ magnétique est parallèle à l'une d'elle, ou fait avec elle un angle θ^* assez petit, le réseau correspondant (dont le petit axe est parallèle à la projection de l'axe tétragonal considéré) est constitué des quatre raies caractéristiques de la structure hyperfine du cuivre de spin nucléaire $3/2$ (pour les deux isotopes), suivant la règle de sélection $\Delta M = 0$. Quand θ^* devient important, nous sommes en présence de deux cas différents: (nous considérerons les réseaux indiqués en traits pleins sur les figures 1 et 2).

1^{er} cas: *Rotation autour de l'axe a.* — La distance entre les raies décroît si θ^* croît, et pour $\theta^* = 90^\circ$ elles sont groupées en une seule. Ce phénomène est dû à l'interaction du moment quadrupolaire qui devient du même ordre de grandeur que l'interaction magnétique quand le champ magnétique est normal à la projection de l'axe tétragonal, alors qu'elle était petite par rapport à cette dernière lorsque le champ magnétique était parallèle à l'axe du champ cristallin.

2^e cas: *Rotations autour des axes b et c.* — Quand θ^* croît, les raies se rapprochent les unes des autres. Lorsqu'il dépasse 70° (soit $\theta' = 50^\circ$) elles se dédoublent. Pour θ^* de l'ordre de 90° ($\theta' = 70^\circ$) elles sont partiellement regroupées pour se séparer jusqu'à $\theta^* = 110^\circ$ ($\theta' = 90^\circ$) où les deux réseaux donnent quatre raies doubles. Dans ce cas, et dans celui de la rotation autour de l'axe b , il apparaît des transitions telles que $\Delta M \neq 0$ lorsque l'interaction du moment quadrupolaire devient importante.

CONCLUSIONS.

Cette étude montre l'influence du moment quadrupolaire qui se manifeste par un regroupement des raies de structure hyperfine, regroupement

très important dans le cas de la rotation autour de l'axe a , et un dédoublement, dû à l'apparition de transitions normalement interdites telles que $\Delta M \neq 0$, observable lorsque le cristal tourne autour des axes b et c .

Ingram [5] avait déjà obtenu des effets analogues à 20° K avec des cristaux de Cu SO_4 , $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, $6\text{H}_2 \text{O}$ dilué dans le sel de zinc.

Dans les trois cas, l'existence des deux réseaux est en accord avec la structure de la maille cristalline de l'epsomite. Chacun correspond au groupe de molécules dont la projection commune des axes du champ électrique est parallèle au petit axe du réseau considéré.

1. Dana's System of Mineralogy.
 2. BARNES et HUNTER, *Nature*, 130, 1932, p. 96.
 3. BEEVERS et SCHWARTZ, *Z. Krystallogr.*, 91, 1935, p. 157.
 4. BERTHET, BLANC, GRANGEON et RAOULT, Extrait des *Archives des Sciences*, 12, 1959, p. 226.
 5. INGRAM, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 1949, p. 664.
-