

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Effets d'échange de la résonance du Mn dans les halogénures alcalins
Autor: Schneider, E.E. / Forrester, P.A.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738872>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.03.2025

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

Effets d'échange de la résonance du Mn dans les halogénures alcalins

par E. E. SCHNEIDER et P. A. FORRESTER

King's College, Newcastle upon Tyne (University of Durham)

D'un point de vue naïf, le phénomène d'échange dans la résonance électronique peut être représenté comme un changement de place rapide des électrons résonants, tel que le champ local effectif que les électrons voient est la moyenne des champs existants aux divers endroits qu'ils visitent. Dans cette manière de voir le champ local effectif est inférieur à la valeur originale, due aux champs produits soit par le couplage spin-spin entre les centres magnétiques voisins, soit par le couplage hyperfine entre noyau et électrons. Par conséquent, la largeur de la raie de résonance est inférieure à la valeur donnée par la théorie de Van Vleck [1] et la structure hyperfine est réduite ou même supprimée complètement. La résonance du DPPH cristallin fournit un exemple parfait de ce phénomène de rétrécissement par échange.

Dans le cas du Mn^{++} en état solide cristallin la largeur Van Vleck est de l'ordre de 2000 gauss pour une distance Mn-Mn de quelque angström et la constante hfs varie entre 68 et 100 gauss selon la contribution covalente des liaisons, ainsi le splitting hfs total est de l'ordre de 400 à 500 gauss. Donc, les valeurs de la largeur des raies de résonance du Mn en solution solide dans les cristaux des halogénures alcalins données dans le tableau I mettent en évidence des effets d'échanges considérables. Dans tous les cristaux énumérés, il s'agit des résonances simples sans structure quelconque qui correspondent au « spectre I » de la communication du VI^{me} Colloque [2].

Elles doivent être attribuées aux précipités du Mn dont la composition et la structure sont encore inconnues. Par contre, le Mn en ZnS, sujet original de nos études sur la résonance électronique [3], forme des solutions solides parfaites dans lesquelles les Mn remplacent les Zn dans le réseau, de telle sorte que la distance moyenne entre Mn voisins et la largeur Van

Vleck de la résonance puissent être calculées. Il faut bien noter l'efficacité de l'échange même à travers 4 ou 5 ions non-magnétiques qui diminue le splitting hyperfin de sa valeur de 350 gauss à basses concentrations jusqu'au point où la courbe de résonance acquiert une forme aiguë sans structure.

TABLEAU I.

Mn en solutions solides: Largeur de résonance
(L. à demi-max.).

Cristal	Concent. du Mn	Largeur (gauss)	Remarques
LiCl	10^{-4}	700	
NaCl	10^{-6} - 10^{-4}	400	« Slowly cooled » (Oshima et al. [4])
	10^{-4}	180	
	?	39	
K Cl	10^{-6} - 10^{-3}	45	Associé avec agrégations microscopiques, disparaît après recuit
	10^{-4}	200	
K Br	10^{-4}	45	
K I	10^{-4}	45	
Zn S	10^{-2}	300	Distance Mn-Mn moyenne: 18 Å; largeur spin-spin Van Vleck: 60 gauss

Halogénures de Mn.

La comparaison des largeurs de résonance observées dans des halogénures divers de Mn avec les valeurs calculées par la théorie de Van Vleck [5] (voir tableau II) démontre que les effets d'échange sont reliés à l'existence d'une liaison fortement covalente. L'échange est faible dans le chlorure normal, où les ions du Mn sont protégés par les molécules d'eau de cristallisation. Les interactions covalentes Mn-F sont bien connues du travail de Tinkham [6] et expliquent l'échange fort du MnF_2 démontré par la résonance étroite et aussi par la température de transition antiferromagnétique assez élevée ($T_{Néel} = 68^\circ K$). Le rétrécissement de la raie de

résonance et la transition ferromagnétique ($T_c = 16^\circ \text{K}$) du chlorure anhydre s'expliquent de la même manière.

TABLEAU II.

Halogénures de Mn: Largeur de résonance
(L. à demi-max.).

Cristal	Largeur observée	Largeur spin-spin calculée
Mn F ₂	150	3000
Mn Cl ₂	1250	2950
Mn Cl ₂ 2H ₂ O	760	2000
Mn Cl ₂ 4H ₂ O	1340	1530
Mn Br ₂	1000	
Mn I ₂	1000	

Halogénures de Mn contenant un ion alcalin.

Récemment nous avons fait des études de résonance dans le système manganèse-alcali à partir des halogénures du Mn, dont les résultats principaux sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Halogénures du Mn contenant des ions alcalins: Largeur de résonance
(L. à demi-max.).

Cristal	Ion alcalin	Concentration	Largeur 300° K	Largeur 80° K	Remarques
Mn F ₂	K	5%	900-1100		
Mn Cl ₂	K	2%	260	260	Recuit
Mn Cl ₂	K	1%	45	100	Trempé
Mn Cl ₂	Na	50%	200	200	
Mn Cl ₂	Na	50%	70	—	Trempé ?
Mn Br ₂	K	} 20%	1000	—	—
Mn I ₂	K				

Les échantillons solides ont été obtenus à partir de la fusion d'un mélange d'halogénures de Mn et alcalins. Nous n'avons pas encore réussi à faire des monocristaux, mais nous croyons quand même que ces échantil-

lons polycristallins représentent des solutions solides de métal alcalin dans l'halogénure de Mn c'est-à-dire des solutions solides dans lesquelles les rôles de solvant et de solute sont renversés par rapport aux solutions étudiées auparavant de façon si détaillée.

Les résultats les plus frappants ont été obtenus avec le $\text{MnCl}_2 - \text{K}$. La figure 1 montre que l'addition d'une quantité minuscule de potassium

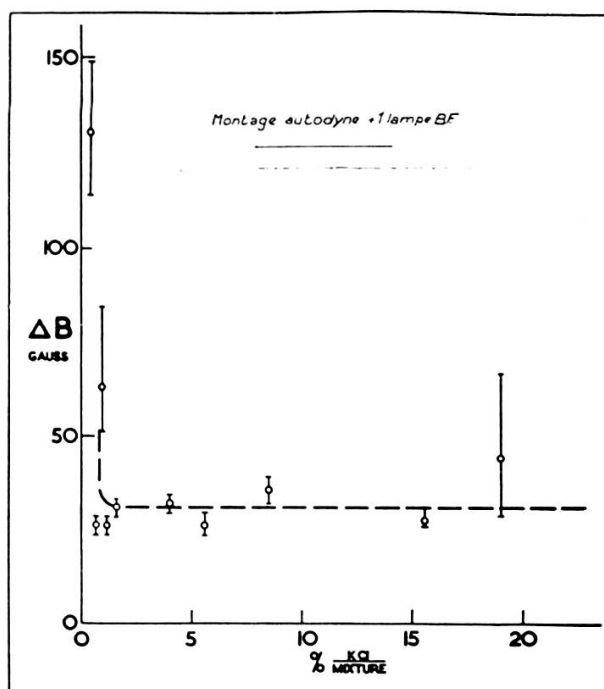


Fig. 1.

Largeur de la raie de résonance de $\text{MnCl}_2 - \text{K}$ en fonction de la concentration de K. ΔB est la distance entre points de pente maximum = $1/1.18 \times$ largeur à demi maximum.

(< 1%) conduit à un rétrécissement énorme de la raie de résonance. La largeur atteint une valeur de 45 gauss (largeur totale à demi-maximum = $1.18 \times$ distance ΔB entre points de pente maximum), valeur caractéristique des solutions KCl-Mn . L'intensité très forte de ces résonances du $\text{MnCl}_2 - \text{K}$ a permis de faire une analyse très exacte de la courbe de résonance confirmant la forme lorentzienne typique des résonances rétrécies par effet d'échange (fig. 2). Enfin, nous avons étudié la largeur de la raie de résonance dans le $\text{MnCl}_2 - \text{K}$ en fonction de la température (fig. 3). La largeur croît de 45 gauss, à température de chambre, jusqu'à 120 gauss à la température de l'azote liquide; la valeur à 15°K est d'environ 1700

gauss. En supposant que la décroissance de la largeur avec la température soit reliée à un phénomène d'activation thermique décrit par un facteur Boltzmann $\exp-E/kT$ (courbe pointillée de la figure 3) nous pouvons déduire une énergie d'activation E d'environ 0.01 evolt.

Il paraît donc que les solutions MnCl_2 — K de même que les solutions KCl — Mn contiennent des précipités, groupements de Mn, K, et Cl, d'une

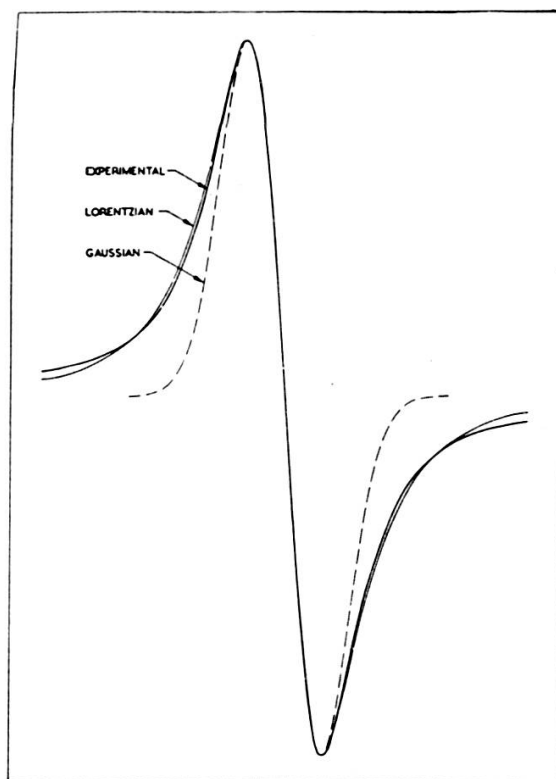


Fig. 2.

Forme de la dérivée de la raie de résonance dans MnCl_2 — K.

structure et d'une composition caractéristiques dans lesquels l'interaction d'échange est très forte. Pour expliquer l'élargissement de la résonance à basses températures on pourrait imaginer, ou que les agents de l'échange, probablement des trous positifs [7], sont immobilisés dans des pièges peu profonds, ou qu'il s'agit d'un phénomène coopératif comme une transition antiferromagnétique.

Il faut ajouter que selon cette interprétation le nombre des ions de Mn responsables de la résonance étroite dans le MnCl_2 — K est du même ordre de grandeur que le nombre des ions K en solution. Cela veut dire qu'en effet la résonance se compose d'une raie étroite et forte, mais d'une intensité

intégrée très faible produite par le Mn dans les précipités, superposée à une raie de Mn normale trente fois plus large et par conséquent très difficile à observer, mais contenant la partie principale de l'intensité intégrée. Une telle superposition explique aussi les valeurs ΔB intermédiaires observées dans les dérivées des résonances à concentrations de potassium au dessous de 1%.

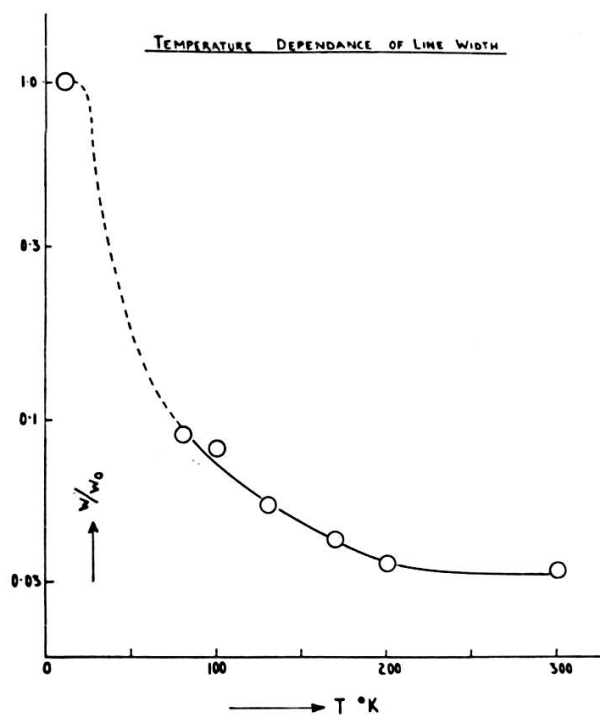


Fig. 3.

Largeur de la résonance dans $\text{MnCl}_2 - \text{K}$ en fonction de la température.

Dans les solutions $\text{MnCl}_2 - \text{Na}$ les phénomènes sont les mêmes en principe mais en général le rétrécissement d'échange est beaucoup moins prononcé (voir tableaux II et III). C'est pourquoi dans les solutions ayant moins de 50% de Na dans le MnCl_2 , les deux résonances superposées de largeurs de 1250 et 200 gauss produites par les Mn normaux et les Mn précipités sont bien observables.

Par contre, la situation dans le fluorure de Manganèse est tout à fait différente. L'addition du KCl dans le sel en fusion donne des échantillons montrant une largeur de résonance plus élevée que celle du MnF_2 pure. Evidemment dans ce cas là, la présence du K ou du Cl dans le réseau diminue le caractère covalent des liaisons et l'effet d'échange des ions Mn.

BIBLIOGRAPHIE

1. VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.*, *74*, 1169, 1948.
 2. SCHNEIDER, E. E., *Arch. Sci. Genève*, *10*, 120, 1957.
 3. ——— et T. S. ENGLAND, *Physica*, *17*, 221, 1951.
 4. OSHIMA, K., H. ABE, H. NAGANO, M. NAGUSA, *Journ. Chem. Phys.*, *23*, 1721, 1955.
ABE, H., H. NAGANO, M. NAGUSA, K. OSHIMA, *Journ. Chem. Phys.*, *25*, 378, 1956.
 5. KUMAGAI, H., K. ONO, I. HAYASHI, *Phys. Rev.*, *85*, 925, 1952.
 6. TINKHAM, M., *Proc. Roy. Soc., A* *236*, 535, 1956.
 7. FORRESTER, P. A., *Proc. Phys. Soc.*, à paraître.
-