

N° d'enreg.
au C.N.R.S.
A.O. 7.857

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-VI
PAR

Annic LE PAILLIER-MALÉCOT

LABORATOIRE AIMÉ COTTON
C. N. R. S.

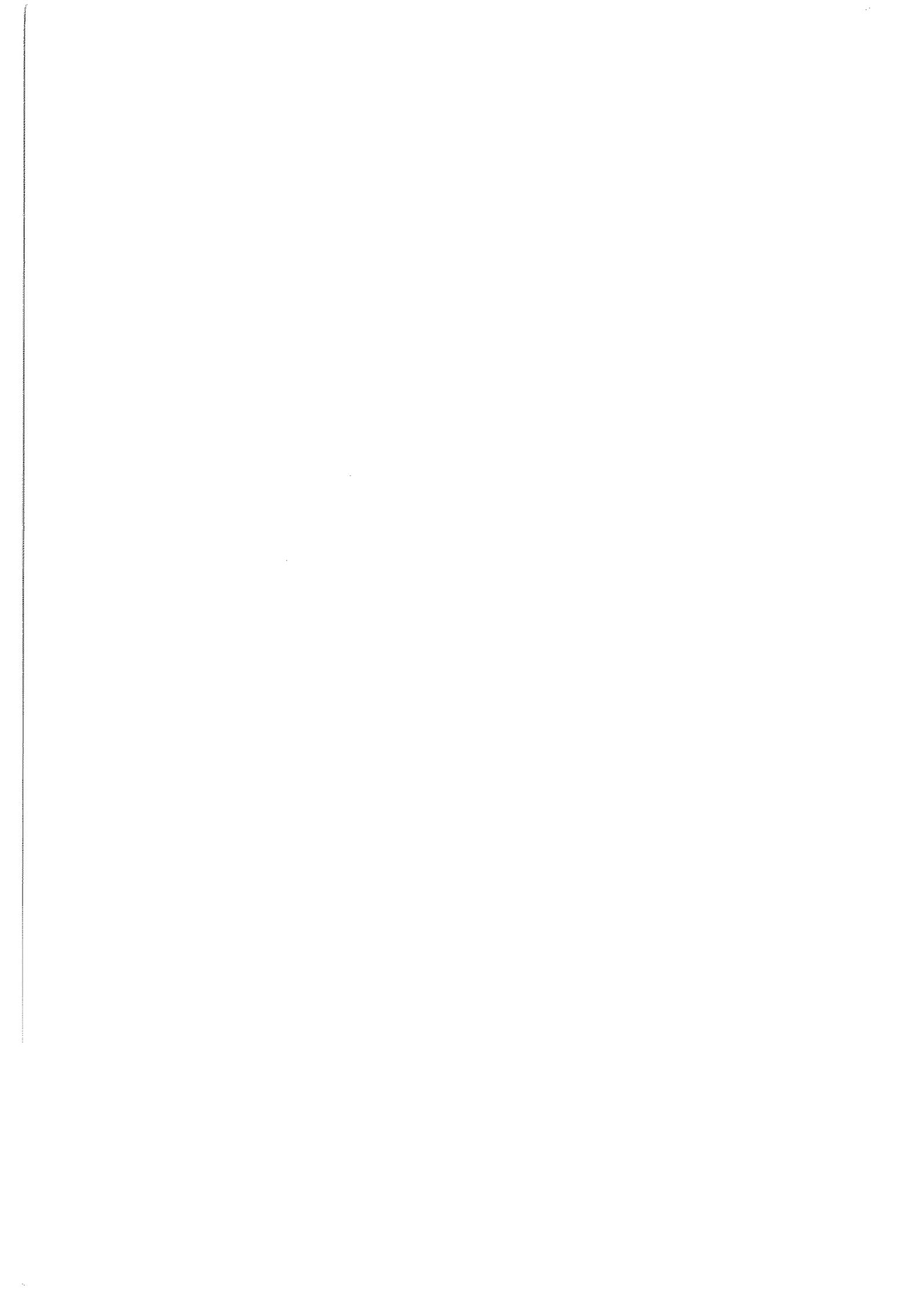
POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Sujet: Etude du spectre d'absorption optique de l'ion Mn^{2+} dans des cristaux de différentes symétries en phases paramagnétique et antiferromagnétique

Soutenue le 15 DECEMBRE 1972 devant la commission d'examen

M. P. JACQUINOT	PRESIDENT
Mme. L. COUTURE	} EXAMINATEURS
M. J. MATTLER	
M. S. FENEUILLE	
M. H. LE GALL	



R E M E R C I E M E N T S

Je tiens, tout d'abord, à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs JACQUINOT et CHABBAL pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

A Madame le Professeur COUTURE, qui m'a initiée au travail de recherche et guidée par des discussions fructueuses, j'exprime ma très sincère gratitude.

Il m'est agréable de remercier Monsieur FENEUILLE pour l'initiation à la théorie du champ cristallin, l'aide et le soutien qu'il a bien voulu m'apporter ainsi qu'à Monsieur le Professeur JUDD dont l'enseignement m'a fourni les bases théoriques fondamentales.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur MATTLER et à Monsieur LE GALL d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

- Monsieur FAUQUIER, avec une grande amabilité, a bien voulu me procurer des échantillons de dialogite au Muséum d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, de Paris,

- Monsieur CHAPELLE et Mademoiselle TAUREL ont eu la gentillesse d'accepter que Monsieur BENOIT réalise en leur laboratoire de Physique Cristalline à Orsay, l'effet Raman du carbonate de manganèse sur nos échantillons cristallins,

- Monsieur RIOUX, Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Bellevue, a vérifié aux rayons X l'orientation d'une lame cristalline de

carbonate de manganèse,

- Madame HERPIN, Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Paris VI, a discuté aimablement et accepté d'entreprendre l'étude de la structure cristallographique du chlorure de manganèse et de magnésium,

- Messieurs FERRE et BRIAT, Laboratoire de l'Ecole de Physique et de Chimie de Paris, ont bien voulu faire des expériences d'Effet Faraday sur nos cristaux d'oxyde de manganèse et de carbonate de manganèse,

- Monsieur BUTAWIEZ, Laboratoire de Physique MPI de Marseille a accepté de réaliser des manipulations sur des effets de contrainte dans l'oxyde de manganèse,

à toutes ces personnes, je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements pour leur grande amabilité.

Je n'oublierai pas l'amicale collaboration avec Madame PELLETIER-ALLARD et Monsieur DELSART ainsi que l'aide de Madame P. PELLETIER et de Mademoiselle MILET à la réalisation expérimentale de ce travail et je les remercie très sincèrement.

Ma reconnaissance s'adresse également à tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle, illustration et dactylographie, de ce travail.

Enfin, un grand merci à tous ceux, dans ce laboratoire, qui m'ont témoigné de l'amitié et qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable.

I - INTRODUCTION

II - Techniques expérimentales

II.1 - Les cristaux

II.1.1 Obtention

II.1.2 Orientation et taille

II.2 - Dispositifs expérimentaux

II.2.1 Basses températures, cryostats

II.2.2 Etudes en absorption : appareils dispersifs et sources.

II.2.2.1 Les spectrographes

II.2.2.2 Le spectromètre

II.2.3 Etude en présence d'un champ magnétique extérieur.

III - Méthodes théoriques utilisées

III.1 - Etude de l'ion libre

III.2 - Etude de l'ion dans les cristaux ; utilisation des propriétés de symétrie

III.2.1 Champ cristallin

III.2.2 Règles de sélection ;

III.3 - Etude de l'hamiltonien de l'ion dans un cristal

III.3.1 Forme de l'hamiltonien

III.3.2 Etude du champ cristallin

III.3.3 Calcul des éléments de matrice de H .

III.3.4 Etude dans la phase antiferromagnétique.

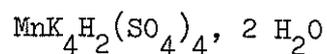
IV - Synthèse des Résultats

IV.1 - Spectres énergétiques relatifs à la phase paramagnétique.

IV.1.1 Attributions

IV.1.1.1 Carbonate de manganèse

IV.1.1.2 Sulfate de manganèse et de potassium :



IV.1.2 Interprétation quantitative des spectres dans l'approximation du champ cristallin.

IV.1.2.1 Carbonate de manganèse

IV.1.2.2 Nitrate de manganèse et de cérium

IV.1.2.3 Chlorure de manganèse et de césium ;

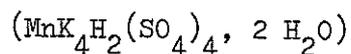
IV.2 - Effets Zeeman en phase paramagnétique.

IV.2.1 Nitrate de manganèse et de cérium

IV.2.2 Chlorure de manganèse et de magnésium ;

IV.3 - Etude des phénomènes relatifs à la phase antiferromagnétique

IV.3.1 Sulfate acide de manganèse et de potassium :



IV.3.2 Oxyde de manganèse

IV.3.3 Carbonate de manganèse

V - CONCLUSION

VI - BIBLIOGRAPHIE.

I - INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude spectroscopique d'ions paramagnétiques de la série du fer, nous présentons ici les résultats d'un travail sur les spectres d'absorption du manganèse III dans des entourages cristallins différents.

Après les premières expériences réalisées vers 80 K par J. GIELESSEN en 1935 (I.1) sur un grand nombre de sels hydratés cristallins, il a fallu attendre les calculs de Y. TANABE et S. SUGANO en 1954 (I.2) et de L. E. ORGEL en 1955 (I.3) sur la décomposition dans le champ cristallin des niveaux d'énergie des configurations d^n , pour que soient reprises les études spectroscopiques de l'ion Mn^{2+} . R. PAPPALARDO de 1957 à 1960 (I.4 à I.6) obtient à faible résolution, mais à 20 K, les spectres d'un certain nombre de sels et attribue les régions d'absorption à des niveaux dans l'approximation du champ cubique. J. W. STOUT (I.7) avec MnF_2 dans le visible et l'ultraviolet et I. TSUJIKAWA et L. COUTURE (I.8) avec $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ et $MnMg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ dans le visible uniquement, obtiennent des spectres de monocristaux orientés en lumière polarisée à 20 K avec une assez grande résolution.

Les possibilités d'application des méthodes théoriques introduites par G. RACAH (I.9) ouvrent à cette époque des voies nouvelles d'interprétation des spectres tant pour les atomes libres que pour les ions dans des cristaux, et la spectroscopie atomique prend un nouvel essor. C'est pourquoi il nous a alors paru intéressant de reprendre l'étude d'un certain

nombre de sels de manganèse.

En outre, les observations spectroscopiques faites en 1959 par I. TSUJIKAWA et E. KANDA (I.10) sur les changements de phase dans $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ont montré l'intérêt d'étudier les phénomènes particuliers accompagnant le passage d'un cristal de l'état paramagnétique à un état ordonné. En effet, les travaux successifs de P. WEISS (I.11), W. HEISENBERG (I.12) et L. NEEL (I.13) ont montré que les cristaux contenant des ions paramagnétiques possèdent à température plus ou moins basse, une phase ferromagnétique ou antiferromagnétique qui correspond à un état ordonné de leurs moments magnétiques. Les changements de phase sont généralement observés par des mesures calorifiques ou magnétiques.

Par la suite, et parallèlement à notre travail, des études spectroscopiques sont faites par d'autres auteurs dans les deux phases paramagnétique et antiferromagnétique de sels de manganèse. Citons en particulier le cas de MnF_2 , qui a donné lieu à un grand nombre de publications (I.14 à I.16).

L'étude que nous présentons ici est relative aux spectres d'absorption de sept sels, parmi lesquels cinq sont hydratés. Les expériences ont été réalisées à différentes résolutions dans le visible et l'ultraviolet, en lumière polarisée, pour des températures comprises entre 300 K et 1,6 K, en présence ou non d'un champ magnétique extérieur.

Pour chacun de ces sels nous avons cherché d'une part à interpréter les spectres expérimentaux par la théorie du champ cristallin, et d'autre part à mettre en évidence les effets dûs à une éventuelle transition paramagnétisme \rightarrow antiferromagnétisme.

Classification d'après les propriétés optiques	Cristaux étudiés	Symétrie spatiale	Symétrie ponc- tuelle des ions	T_N
		(en phase paramagnétique)		(K)
isotrope	MnO	Cubique O_h^5 (Fm $\bar{3}m$)	O_h (m $\bar{3}m$)	116 (I.17)
uniaxes	$Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$	Rhomboédrique C_{3i}^2 ($\bar{R}\bar{3}$)	C_{3i} ($\bar{3}$) et C_3 (3)	n.d.
	Mn CO $_3$	Rhomboédrique D_{3d}^6 ($\bar{R}\bar{3}c$)	C_{3i} ($\bar{3}$)	29,4 (I.18)
	$Mn MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	Hexagonale (tétartoédrie) C_{3i}^1 ($\bar{P}\bar{3}$)	C_{3i} ($\bar{3}$) ou C_3 (3)	< 1 (I.19)
biaxes	$Mn CsCl_3 \cdot 2 H_2O$	Orthorhombique D_{2h}^8 (Pcca)	C_2 (2)	4,8 (I.20)
	$MnK_4H_2(SO_4)_4 \cdot 2 H_2O$	Orthorhombique $D_{2h}^?$		n.d.
	$Mn K H (SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$	Triclinique C_i^1 ($\bar{P}1$)	C_i ($\bar{1}$) ou C_1 (1)	n.d.

(n.d.) : non déterminée

Tableau I : Liste des sels étudiés.

Dans le tableau I, nous donnons la liste des sels étudiés. Nous les avons classés suivant leurs propriétés optiques. Pour chacun d'eux nous indiquons les groupes de symétries spatiale du cristal et ponctuelle au site de l'ion Mn^{2+} relatifs à la phase paramagnétique ainsi que les températures de NEEL T_N (avec leur référence bibliographique).

Dans les chapitres II et III nous décrivons respectivement les techniques expérimentales et les méthodes théoriques utilisées. Le chapitre IV est consacré à la synthèse des résultats obtenus. Pour chacun des sels étudiés nous n'exposons que les faits les plus significatifs. L'ensemble des phénomènes observés ainsi que leur interprétation sont décrits dans les différents articles rassemblés en fin de cet ouvrage ; ces articles ne sont pas classés de façon chronologique mais par sels dans l'ordre adopté dans le tableau I.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Les cristaux

II.1.1 Obtention

Les cristaux que nous avons utilisés sont des sels anhydres (au nombre de deux) ou hydratés (au nombre de cinq) et leur obtention est différente.

a) Cristaux anhydres

Pour l'oxyde de manganèse, MnO , l'échantillon utilisé nous a été fourni par la Maison Cacermet. Il est de couleur verte et très absorbant.

Pour le carbonate de manganèse, $MnCO_3$, nous avons utilisé un minéral appelé rhodochrosite ou dialogite, de couleur rose. Trois échantillons nous ont été confiés par le Muséum d'Histoire Naturelle (Galerie de Minéralogie) de Paris,

- la rhodochrosite de "Parc Co" Colorado, USA, réf. 103.24
- " de la Vallée d'Aure, Pyrénées, France, réf. 79.142
- " du Montana Butte District, Montana, USA, réf. V/1202D.

Seul le premier échantillon présente des faces de clivage nettes et est transparent, aussi toutes les lames cristallines orientées par rapport à l'axe ternaire ont été taillées dans cet échantillon.

b) Cristaux hydratés

Les cinq cristaux hydratés de couleur rose ont été obtenus au laboratoire par évaporation lente, à température constante, d'une solution mère préparée en dissolvant dans de l'eau distillée les différents constituants du sel considéré et selon les proportions stoechiométriques.

II.1.2 Orientation et taille

Les cristaux sont partagés du point de vue optique suivant leur symétrie en cristaux cubiques, uniaxes et biaxes (tableau I). Aussi, en vue de l'étude des spectres d'absorption, on taille dans l'échantillon des petits parallélépipèdes rectangles selon des orientations précisées ci-dessous.

a) Cristaux cubiques

Pour les cristaux cubiques, il est nécessaire, en principe, de tailler une seule lame cristalline d'orientation quelconque. Cependant pour le cristal d'oxyde de manganèse, la symétrie cubique est détruite dans la phase antiferromagnétique et nous avons été amenés à tailler trois lames parallèles aux trois plans définis dans un trièdre trirectangle associé à un sommet d'un cube provenant d'un même échantillon, l'existence d'un plan de clivage $\{100\}$ permettant d'orienter ce cristal.

b) Cristaux uniaxes

L'ellipsoïde des indices est de révolution et l'axe cristallo-graphique principal est aussi l'axe optique. Dans ce cas on taille dans l'échantillon des lames suivant deux orientations :

- une lame parallèle à l'axe,
- une lame perpendiculaire à l'axe.

c) Cristaux biaxes

L'ellipsoïde des indices n'est plus de révolution, il possède deux plans cycliques. Les normales à ces plans sont les axes optiques.

Dans ce cas il est nécessaire de tailler trois lames ayant l'orientation des trois plans de symétrie de l'ellipsoïde des indices, plans qui sont deux à deux perpendiculaires.

II.2 Dispositifs expérimentaux

II.2.1 Basses températures - cryostats

Afin de pouvoir effectuer des études spectroscopiques à basse température, les cristaux sont placés dans des cryostats.

Ceux que nous avons employés sont de deux sortes :

a) Cryostats en pyrex ou en quartz

Ces cryostats sont utilisés pour les études dans le visible et dans l'ultraviolet à des températures fixes données par l'azote liquide (77 K), l'hydrogène liquide (20 K) ou l'hélium liquide (4,2 K).

Ils sont formés de deux vases Dewar coaxiaux en pyrex (II.1). La partie inférieure - de plus faible diamètre - peut être placée entre les pôles d'un électro-aimant, elle est soit en pyrex soit en silice ou en tetrasil. Le vase extérieur reçoit l'azote liquide qui fait écran thermique entre le milieu ambiant et le vase intérieur qui contient le liquide réfrigérant.

Les lames cristallines sont directement plongées dans les liquides réfrigérants.

En réduisant, par pompage, la pression de vapeur au-dessus de l'hélium liquide, la température la plus basse atteinte est 1,6 K (correspon-

dant à une pression de 5 mm de mercure).

b) Cryostat métallique à régulation de température

Il a été réalisé par J. FUERXER (II.2) au laboratoire. Le corps de ce cryostat est composé de l'extérieur vers l'intérieur par une enceinte à vide, un réservoir d'azote liquide, une autre enceinte à vide en communication avec la précédente, un réservoir d'hélium ou d'hydrogène liquide, une enceinte emplie d'hélium sous pression variable qui sert de gaz d'échange et enfin, au centre, un grand tube en pyrex rempli d'hélium gaz à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Dans le fond de ce tube est descendu un bloc perforé, en cuivre électrolytique massif, dans lequel on introduit le cristal à étudier ainsi que les organes de régulation et de mesure de température tels que thermocouple et résistance de carbone.

Ce bloc est entouré d'un enroulement de cuivre permettant, par le passage d'un courant, le maintien du cristal à la température désirée. Le bas du cryostat, à la hauteur du cristal, est équipé de fenêtres de silice.

II.2.2. Etudes en absorption : appareils dispersifs et sources

Nous avons travaillé avec plusieurs sortes de spectrographes et un spectromètre.

II.2.2.1 Les spectrographes

a) Le montage

Dans le cas où nous utilisons des spectrographes, le montage est réalisé de la façon suivante (fig.II.1). La lentille L_1 , entièrement couverte, conjugue la source S avec le cristal C. La lentille L_2 et le diaphragme carré D sont alors placés de telle façon que l'image

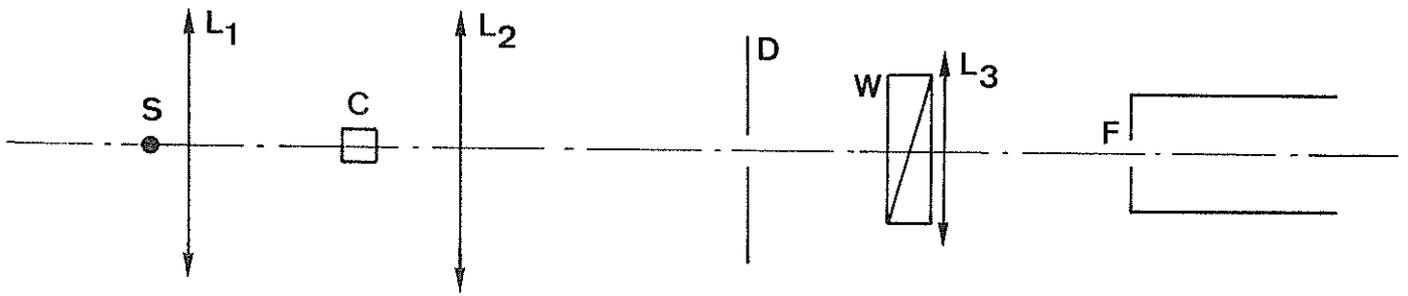


Fig. II-1 : Schéma du montage pour les études du spectre d'absorption obtenu avec les spectrographes.

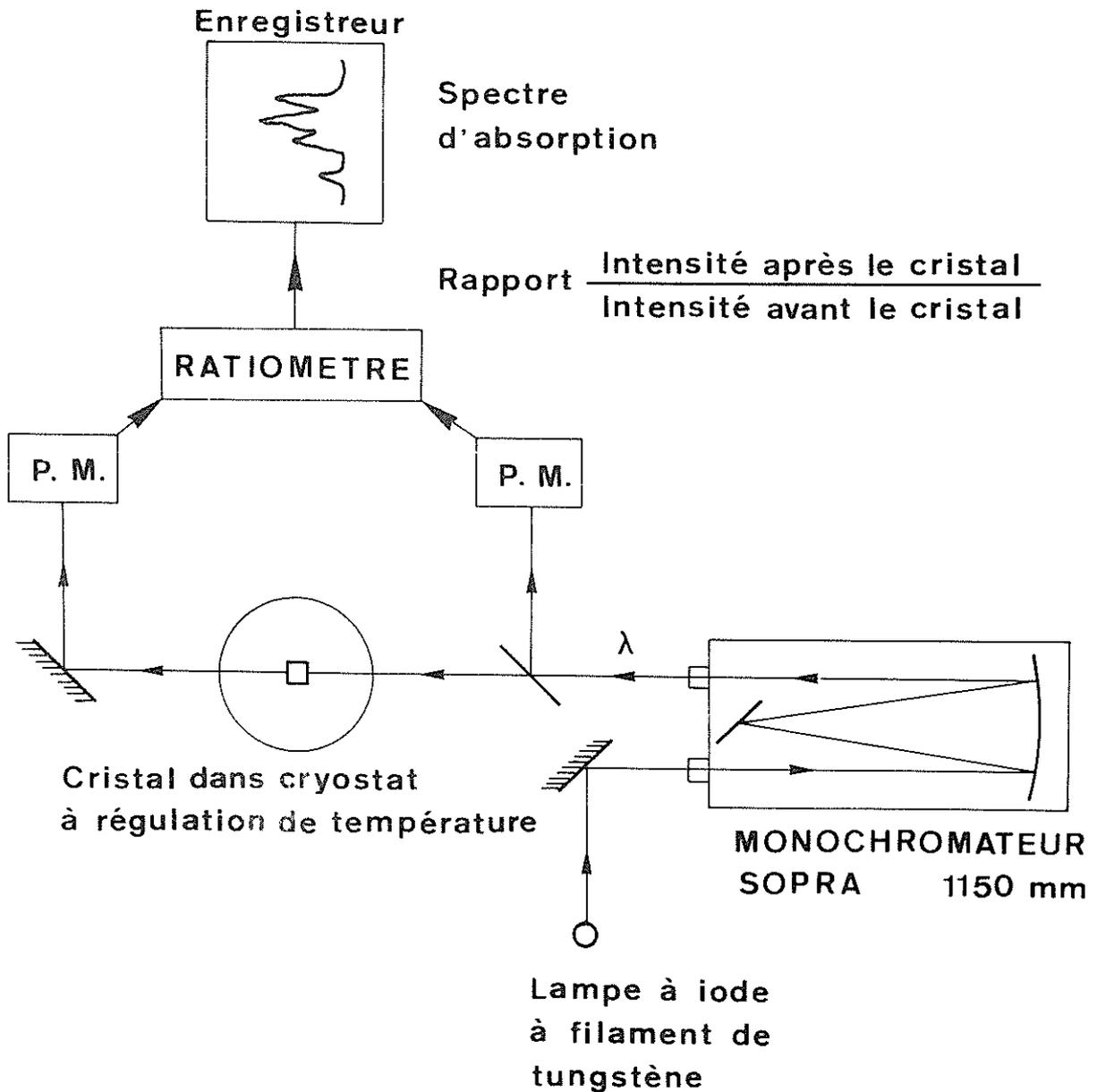


Fig. II-2 : Schéma du montage pour les études du spectre d'absorption obtenu avec le spectromètre intégrateur.

agrandie du cristal (environ trois fois) soit au point sur D. Ceci permet de choisir une partie du cristal C. La lentille L_3 conjugue D et la fente du spectrographe. Un prisme de Wollaston W est placé entre D et L_3 ; il permet d'obtenir en une seule pose les deux spectres correspondant aux deux directions perpendiculaires du vecteur champ électrique E.

Les fréquences des raies d'absorption sont repérées à l'aide des spectres d'émission de lampes au néon ou à vapeurs métalliques ou par l'arc au fer. Les nombres d'ondes des raies et/les niveaux sont exprimés en cm^{-1} .
les différences d'énergie entre

b) Les appareils

- Etude dans le visible

A faible résolution, on emploie le spectrographe HUET AII (ouverture f/8) à deux prismes de flint (pouvoir de résolution utilisé de 6 000). La source employée est une lampe à ruban de tungstène.

Pour travailler à grande résolution, nous nous sommes servis:

- soit d'un spectrographe à réseau. Ce spectrographe est placé dans un puits sous le grand électro-aimant de Bellevue. Le système dispersif est un réseau en montage LITTROW à 180 traits par millimètre et dont la position correspond au petit angle de BLAZE (24°). Le spectrographe est ouvert à f/50. Il est employé vers 4 000 Å dans le onzième ordre avec une dispersion de 0,5 Å/mm et un pouvoir de résolution utilisé de 20 000, très inférieur au pouvoir de résolution théorique de l'appareil, mais qui suffit à donner tous les détails du spectre. Un prisme de PELLIN-BROCA est utilisé comme prémonochromateur.

- soit un spectrographe REOSC (II.3) type Ha (ouverture f/5) à deux réseaux croisés; l'un travaillant par réflexion disperse la lumière, l'autre par transmission joue le rôle de trieur d'ordre. Ce dispositif permet d'obtenir sur une plaque 9 x 12 cm, un spectre allant de 4 000 à 7 030 Å avec

une résolution moyenne effective de 80 000.

Avec ces deux appareils, nous nous sommes servis : soit de la lampe à ruban de tungstène, soit de celle à arc de zirconium, plus lumineuse et qui a un spectre de raies d'émission superposé à un spectre continu pouvant servir de raies de référence.

- Etude dans l'ultraviolet

Nous avons travaillé, à faible résolution, avec le spectrographe HILGER à prismes de quartz ouvert à $f/12$. La source est une lampe à hydrogène.

A grande résolution, nous nous sommes servis du spectrographe REOSC (ouvert à $f/8$) type UVGR à deux réseaux croisés (le principe est identique à celui décrit pour le spectrographe REOSC visible). On obtient tout le spectre (de 4 000 à 2 700 Å) sur un film perforé 35 x 420 mm avec un pouvoir de résolution utilisé de 40 000, inférieur au pouvoir de résolution maximum de l'appareil. La source lumineuse est une lampe au xénon de 250 Watts. Les radiations infrarouges émises par la lampe au xénon échauffent le cristal. Cet échauffement est supprimé en partie lorsqu'on interpose dans le trajet lumineux un filtre "verre de couleur ORIEL", qui ne laisse passer que la région 4 000 - 2 700 Å.

II.2.2.2 Le spectromètre

Les spectres d'absorption obtenus à température variable dans le visible et l'ultraviolet proche (jusque vers $28\ 000\ \text{cm}^{-1}$) ont été effectués en collaboration avec C. DELSART à l'aide d'un spectromètre intégrateur (II.2), dont les principaux organes sont un spectromètre SOPRA à réseau, de type EBERT FASTIE, de focale 1150 mm et un ratiomètre qui permet l'enregistrement du rapport du flux lumineux transmis par le

cristal au flux incident (fig.II-2). La source lumineuse est une lampe à iode à filament de tungstène de 100 Watts.

II.2.3 Etudes en présence d'un champ magnétique extérieur

Le champ magnétique nécessaire à l'obtention des spectres ZEEMAN est produit :

- soit par le grand électro-aimant de Bellevue (pour un entrefer de 35 mm, le champ magnétique maximum est de 40 kOe).
- soit par l'électro-aimant TEK-ELEC type T E 480 B S (pour un entrefer de 35 mm, le champ magnétique maximum est 33 kOe).

Les mesures de champ sont faites, après chaque série d'expériences, au moyen d'une bobine de HELMHOLTZ étalonnée reliée à un fluxmètre de type "NORMA 251 F".

La direction de la lumière incidente est perpendiculaire à celle du champ magnétique.

CHAPITRE III

METHODES THEORIQUES UTILISEES.

Les éléments de la série du fer, deux ou trois fois ionisés, lorsqu'ils sont à l'état libre ont une configuration fondamentale du type

$$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)3d^n .$$

Lorsque ces ions sont dans des solides ioniques, on peut considérer, malgré l'interaction avec le champ cristallin, que les niveaux d'énergie les plus profonds appartiennent toujours à ce type de configuration. Pour l'ion Mn^{2+} , n est égal à 5 et l'on est en présence d'une couche semi-c Complète.

Dans ce chapitre, tout d'abord, nous rappelons les caractéristiques essentielles des niveaux d'énergie et des états de l'ion libre Mn^{2+} . Ensuite nous étudions les modifications apportées par le champ cristallin et l'utilisation des propriétés de symétrie de ce champ nous permettra de trouver la décomposition des niveaux et les règles de sélection. Enfin nous discuterons la forme explicite de l'hamiltonien.

III.1 Etude de l'ion libre.

La configuration fondamentale de l'ion Mn^{2+} est $3d^5$.

Les termes spectraux correspondants sont les suivants :

$${}^6S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^2S, {}^2P, {}^2D_1, {}^2D_2, {}^2D_3, {}^2F_1, {}^2F_2, {}^2G_1, {}^2G_2, {}^2H \text{ et } {}^2I .$$

Le terme fondamental est 6S , et obéit ainsi à la règle de HUND. Parmi les niveaux de la configuration $3d^5$, seuls les nombres d'ondes relatifs aux termes 6S , 4G , 4P , 4D et 4F sont expérimentalement connus (III-1) ; nous les avons reportés dans le tableau III-1.

D'autres configurations de l'ion Mn^{2+} ont été observées expérimentalement (III-1) ; citons en particulier les configurations $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^4} 4s$ (de même parité que la configuration fondamentale) et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^4} 4p$ (de parité opposée) dont les niveaux fondamentaux sont situés respectivement à environ 63 000 et 110 000 cm^{-1} du niveau fondamental 6S .

Pour l'ion libre, on observe généralement les transitions de nature dipolaire électrique qui ont lieu entre niveaux appartenant à des configurations de parités différentes (règle de Laporte) et sont soumises aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ interdite).

De plus, en absence de couplage spin-orbite (dans ce cas S est un "bon nombre quantique") les transitions ne sont permises qu'entre niveaux de même spin, elles sont soumises aux règles $\Delta S = 0$ et $\Delta L = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ interdite).

III.2 Etude de l'ion dans un cristal : utilisation des propriétés de symétrie.

III.2.1 Champ cristallin

La théorie du champ cristallin utilisée pour rendre compte des propriétés optiques des ions dans les cristaux est fondée sur l'hypothèse que l'interaction entre un ion et ses proches voisins est de nature électrostatique.

Termes	J	Valeurs observées (cm^{-1})
$6S$	5/2	0
	11/2	26 824
$4G$	9/2	26 852
	7/2	26 860
	5/2	26 857
$4P$	5/2	29 169
	$\frac{3}{2}$ ₁	29 243
	1/2	-
$4D$	7/2	32 309
	5/2	32 387
	3/2	-
	1/2	-
$4F$	9/2	43 574
	7/2	43 604
	5/2	43 670
	3/2	43 675

Tableau III-1 : Termes spectraux de l'ion libre Mn^{2+} dans la configuration $3d^5$.

Le champ cristallin au site d'un ion possède la symétrie de ce site.

La théorie des groupes permet de trouver qualitativement quelle sera la décomposition des niveaux relatifs à un ion particulier sous l'action d'un champ cristallin de symétrie déterminée (III-3)(III-4). A chaque niveau correspond une représentation irréductible de ce groupe de symétrie. Ces représentations sont complètement définies par leurs caractères dans chacune des classes du groupe de symétrie considéré (III-5).

Pour l'oxyde de manganèse, cristal cubique, la symétrie ponctuelle au site de l'ion Mn^{2+} est cubique ; pour les cristaux uniaxes étudiés (voir tableau I) cette symétrie est ternaire (C_{3i} ou C_3). Le tableau III-2 donne la décomposition des termes de l'ion Mn^{2+} obtenus respectivement en présence des champs cristallins cubique et ternaire.

Les cristaux biaxes appartiennent à des groupes de symétrie spatiale qui ne possèdent aucun axe de symétrie d'ordre supérieur à deux ; la symétrie du groupe ponctuel de l'ion Mn^{2+} ne pouvant avoir qu'une symétrie égale ou inférieure à la symétrie du groupe spatial, il n'existe plus d'état dégénéré et chaque niveau observé ne peut être qu'un singulet orbital en l'absence de couplage spin-orbite.

III.2.2 Règles de sélection

Pour les sels examinés, l'étude de la polarisation des spectres d'absorption optique permet d'établir si les raies polarisées observées sont relatives à des transitions dipolaires électriques (D. E.) ou dipolaires magnétiques (D. M.).

Le spectre d'absorption optique de l'ion Mn^{2+} situé dans un cristal est dû à des transitions issues du niveau de base et ces transitions ont lieu à l'intérieur de la configuration fondamentale, c'est-à-dire entre

ion libre		ion dans un champ cristallin	
multi- plicité	notation spectroscopique	cubique *	ternaire *
6 ou 2	S	A_1	A
4 ou 2	P	T_1	$\begin{cases} A \\ E \end{cases}$
4 ou 2	D	$\begin{cases} E \\ T_2 \end{cases}$	$\begin{cases} E \\ A \\ E \end{cases}$
4 ou 2	F	$\begin{cases} A_2 \\ T_1 \\ T_2 \end{cases}$	$\begin{cases} A \\ A \\ E \\ A \\ E \end{cases}$
4 ou 2	G	$\begin{cases} A_1 \\ E \\ T_1 \\ T_2 \end{cases}$	$\begin{cases} A \\ E \\ A \\ E \\ A \\ E \end{cases}$

* Notation de MULLIKEN (40)

Tableau III-2 : Décomposition des niveaux, en absence de couplage spin-orbite, suivant les valeurs de L ($L : 0 \rightarrow 4$) dans des champs cristallins cubiques et ternaire.

niveaux de même parité. D'après la règle de LAPORTE (III-2), les transitions D. E. devraient être interdites ; cependant elles sont permises par la présence de la partie impaire du champ cristallin et des vibrations impaires du réseau qui ont pour effet de mélanger les fonctions d'ondes des niveaux de la configuration fondamentale à celles des niveaux de configurations supérieures de parité différente. Dans les cristaux ne possédant pas de centre d'inversion, la parité n'est, en effet, pas un bon nombre quantique.

Toutes les transitions sont issues du sextuplet fondamental 6S et on observe les transitions aboutissant aux niveaux issus de 4G , 4D , 4P et 4F .

Les transitions observées entre le sextuplet fondamental et un quadruplet excité s'expliquent par le fait que le couplage spin-orbite mélange les états de nombre quantique S différents ; la valeur de S que l'on attribue à chaque niveau n'est en réalité que celle de la composante principale. Les raies et bandes dues aux transitions reliant le sextuplet fondamental à un doublet doivent être plus faibles (variation de deux unités du nombre quantique de spin S) que celles dues aux transitions aboutissant à un quadruplet (variation d'une unité pour S).

Le champ cristallin mélange les états de nombre quantique J différents et les règles de sélection ne sont plus simplement $\Delta J = 0, \pm 1$, mais font intervenir la symétrie du cristal ; les nouvelles règles peuvent être établies à partir du théorème de WIGNER-ECKART.

L'opérateur D. E. se transforme comme un vecteur polaire, par exemple le vecteur champ électrique E de l'onde lumineuse incidente : il est impair. (III-2).

L'opérateur $D. M.$ se transforme comme un vecteur axial, par exemple comme le vecteur champ magnétique M de l'onde lumineuse incidente : il est pair (III-2).

Les représentations de ces deux opérateurs, dans un groupe de symétrie donné, sont notées Γ_e et Γ_m . D'après le théorème de WIGNER - ECKART, une transition induite par les opérateurs Γ_e et Γ_m entre les deux états Γ_1 et Γ_2 (notation de BETHE) est permise :

- si $\Gamma_1 \times \Gamma_e$ contient Γ_2 , pour une transition D. E.,
- si $\Gamma_1 \times \Gamma_m$ contient Γ_2 , pour une transition D. M. .

Pour l'ion Mn^{2+} dans la configuration $3d^5$, le niveau de base 6S est un singulet orbital et les trois doublets de KRAMERS issus de ce niveau peuvent être considérés comme confondus à la précision de nos expériences (III-6 et III-7). De ce fait, dans le spectre d'absorption les transitions relatives à chaque groupe de symétrie ne peuvent être différenciées.

Remarquons que l'utilisation du nombre quantique cristallin μ (III-8) permet d'écrire différemment le théorème de WIGNER-ECKART et d'obtenir une autre démonstration des règles de sélection.

Soient un état initial et un état final caractérisés respectivement par $|\gamma' S' L' J' M'_J\rangle$ et $|\gamma S L J M_J\rangle$; pour la composante d'un opérateur tensoriel de rang k T_{μ}^k défini par RACAH (I-9), l'élément de matrice s'écrit :

$$(\gamma S L J M_J | T_{\mu}^k | \gamma' S' L' J' M'_J) = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & \mu & M'_J \end{pmatrix} \times (\gamma S L J || T^k || \gamma' S' L' J')$$

Les symboles $3-J \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & \mu & M'_J \end{pmatrix}$ nécessaires au type d'études décrit ont

été tabulés (III-9) : une condition de non nullité de ces symboles est

$$-M_J + q + M'_J = 0 ,$$

ce qui conduit à définir un nombre quantique cristallin μ (III-8) par la relation :

$$\mu = M_J \pm nq \quad \text{ou} \quad M_J \text{ modulo } q. \quad (\text{avec } n = 0, \pm 1, \dots)$$

Nous avons vu que les trois composantes V_x , V_y et V_z de l'opérateur dipolaire électrique se transforment comme les composantes x , y et z d'un vecteur polaire ou encore dans un système sphérique comme les composantes $x + iy$, $x - iy$ et z correspondant respectivement aux opérateurs V_1^1 , V_{-1}^1 et V_0^1 .

Pour un ion métallique situé dans un champ cristallin de symétrie C_3 , en prenant l'axe Oz parallèlement à l'axe cristallographique A_3 :
 - V_0^1 est relatif aux transitions polarisées suivant l'axe Oz du cristal, donc à la composante $E \parallel A_3$,
 - V_1^1 et V_{-1}^1 correspondent, quand la lumière est parallèle à Oz , aux transitions polarisées circulairement de composantes $E \perp A_3$ (composante + pour V_1^1 et composante - pour V_{-1}^1).

On voit ainsi que ces règles de sélection peuvent être appliquées même lorsque la dégénérescence des niveaux est levée par application d'un champ magnétique extérieur. Elles sont donc particulièrement bien adaptées à l'étude de l'effet Zeeman.

Dans ce cas, pour les polarisations considérées, les éléments de matrice seront différents de zéro :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour } E \parallel A_3 : \text{ si } \Delta\mu = 0 , \\ \text{pour } E \perp A_3 : \text{ si } \Delta\mu = \pm 1 . \end{array} \right.$$

III.3 Etude de l'hamiltonien de l'ion dans le cristal.

III.3.1 Forme de l'hamiltonien

L'hamiltonien de l'ion dans le cristal est formé d'une somme de six termes additionnels qui représentent :

- l'énergie de configuration H_{conf} ,
- l'interaction coulombienne H_q ,
- l'action du couplage spin orbite H_{SO} ,
- l'action du champ cristallin H_C ,
- l'effet d'un éventuel champ magnétique extérieur H_M ,
- l'action du champ magnétique local H_A lorsque le cristal est dans la phase antiferromagnétique.

$$H = H_{conf} + H_q + H_{SO} + H_C + H_M + H_A .$$

Seuls les termes H_{conf} , H_q , H_{SO} et H_M peuvent figurer dans l'hamiltonien de l'ion libre.

Dans le cas des ions du groupe du fer, les ordres de grandeur des différents termes considérés sont (III-10) :

	H_{conf}	H_q	H_{SO}	H_C	H_M	H_A
(cm^{-1})	10^5	10^4	$10-10^2$	10^4	1	1-10

III.3.2 Etude du champ cristallin.

Le terme H_C représente l'action du champ cristallin sur les électrons optiques ; ce champ cristallin est un champ électrique dont la partie statique non uniforme est causée par les charges voisines de l'ion étudié.

Le potentiel électrique $V(r_i, \theta_i, \Phi_i)$ agit sur un électron i de coordonnées (r_i, θ_i, Φ_i) . Ce potentiel obéit à la loi de LAPLACE et peut s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques.

L'hamiltonien cristallin H_C s'écrit alors :

$$H_C = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \Phi_i) = \sum_{ikq} B_k^q r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i)$$

Les opérateurs C_q^k et U_q^k définis par RACAHA (I-9) sont tels que :

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} \sum_i Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i) \quad \text{et} \quad U_q^k = \frac{C_q^k}{(\ell \parallel C^k \parallel \ell)}$$

avec $(\ell \parallel C^k \parallel \ell) = (-1)^\ell (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, (ici $\ell = 2$, électrons d) .

Ces opérateurs permettent d'écrire le potentiel cristallin sous la forme :

$$H_C = \sum_{kq} (\ell \parallel C^k \parallel \ell) \left(\frac{2k+1}{4\pi}\right)^{1/2} B_k^q \langle r^k \rangle U_q^k$$

où $\langle r^k \rangle$ désigne la valeur moyenne de r^k pour l'électron considéré.

Le nombre des coefficients B_k^q est limité par le nombre quantique orbital des électrons qui interviennent (électrons d) et par la symétrie du champ cristallin.

En effet, puisque les électrons qui interviennent sont équivalents et de nombre quantique azimuthal $\ell = 2$, le calcul des éléments de matrices des opérateurs C_q^k entre les électrons d dépend du symbole $3-j$, $\begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, qui est différent de zéro si la valeur de k est paire et inférieure ou égale à $2\ell = 4$.

L'hamiltonien H_C doit rester invariant dans les opérations qui transforment le cristal en lui-même. Cette invariance entraîne une condition sur la valeur de q ; par exemple pour les cristaux uniaxes étudiés, la symétrie ponctuelle au site de l'ion Mn^{2+} est C_{3i} ou C_3 et on trouve que q doit être un multiple de 3.

Si, de plus, on considère les ions voisins comme des charges ponctuelles, on peut alors écrire explicitement les coefficients B_k^q . En

effet, le potentiel électrique $V(r_i, \theta_i, \Phi_i)$ est le suivant :

$$V(r_i, \theta_i, \Phi_i) = \frac{-g_j e}{|r_i - \rho_j|}$$

où $-g_j e$ est la charge au point de coordonnées $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$ créant ce potentiel au point (r_i, θ_i, Φ_i) .

En supposant que $\rho_j > r_i$, on peut alors écrire :

$$V(r_i, \theta_i, \Phi_i) = \sum_j (-g_j e) \sum_k \frac{r_i^k}{\rho_j^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q (-1)^q Y_{k-q}(\alpha_j, \beta_j) Y_{kq}(\theta_i, \Phi_i).$$

et en conséquence le coefficient B_k^q prend la forme :

$$B_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{g_j e^2}{\rho_j^{k+1}} Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j)$$

avec $Y_{kq}^*(\alpha_j, \beta_j) = (-1)^q Y_{k-q}(\alpha_j, \beta_j)$

On voit que les données structurales permettent de calculer les quantités B_k^q ; ces calculs sont faits, en général, en ne tenant compte que des premiers voisins.

Pour connaître les coefficients $\langle \ell || C^k || \ell \rangle \left(\frac{2k+1}{4\pi}\right)^{1/2} B_k^q \langle r^k \rangle$ des opérateurs U_q^k dans l'expression de l'hamiltonien H_C il est également nécessaire de déterminer la valeur moyenne $\langle r^k \rangle$ qui est très difficile à évaluer même grossièrement, lorsque l'ion est placé dans un champ cristallin. Aussi nous avons considéré les coefficients des U_q^k que nous noterons par la suite $A_k^q \langle r^k \rangle$ comme des paramètres ajustables aux résultats expérimentaux dans une étude paramétrique du champ cristallin au site de l'ion. Remarquons cependant que le rapport de deux tels paramètres pour une même valeur du nombre k dépend uniquement de la structure. La connaissance de tels rapports permet de réduire le nombre de

paramètres du champ cristallin.

III.3.3 Calcul des éléments de matrice de H

En prenant comme origine le niveau fondamental 6S , les énergies correspondant aux niveaux excités peuvent être exprimées en fonction des deux paramètres de RACAH B et C qui sont des combinaisons linéaires des intégrales de SLATER $F_2(d,d)$ et $F_4(d,d)$ (I-9).

On tiendra compte partiellement de l'interaction de configuration en introduisant la correction $\alpha L(L+1)$, où l'on désigne par α le paramètre de TREES (III-11) et par L le moment angulaire orbital total.

On appelle ζ la constante de couplage spin-orbite.

L'ordre de grandeur du terme correspondant au couplage spin-orbite est inférieur à celui dû au champ cristallin, ce qui permet d'entreprendre des calculs par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

- traitement du couplage spin-orbite par perturbation ; cette méthode de calcul a été employée dans l'étude théorique du nitrate de manganèse et/et du chlorure de manganèse et de césium ;
- traitement complet de l'action du couplage spin-orbite ; cette méthode a été employée dans l'étude du carbonate de manganèse.

Nous préciserons, pour chacun de ces deux cas, les fonctions d'ondes employées ainsi que les calculs à effectuer en présence des termes H_{SO} , H_C et H_M de l'hamiltonien.

a) Traitement de l'hamiltonien dans le cas où le couplage spin-orbite est considéré comme une perturbation.

Dans cette méthode de calcul, nous avons à diagonaliser la matrice obtenue à partir des termes H_{conf} , H_q et H_C de l'hamiltonien.

H_{conf} et H_q sont diagonaux dans la base $|S L M_S M_L\rangle$ et nous

avons choisi de développer H_C dans ce système de fonctions propres. Plus précisément, nous avons utilisé des combinaisons linéaires des états $|S L M_S M_L\rangle$, fonctions de base d'une représentation du groupe cubique, notée Γ_0 et d'une représentation du groupe de symétrie plus basse, notée Γ (par exemple, pour la symétrie ternaire C_3). On écrit :

$$|S M_S L \Gamma_0 \Gamma\rangle = \sum_{M_L} A(L M_L \Gamma_0 \Gamma) |S L M_S M_L\rangle.$$

Le calcul des éléments de matrice d'un opérateur U_q^k est simplifié par l'emploi du théorème de WIGNER-ECKART. On écrit :

$$(S L \Gamma_0 \Gamma | U_q^k | S L' \Gamma'_0 \Gamma) = \sum_{M_L} \sum_{M'_L} A(L M_L \Gamma_0) A'(L' M'_L \Gamma'_0) (S L M_L | U_q^k | S L' M'_L)$$

avec

$$(S L M_L | U_q^k | S L' M'_L) = (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M'_L \end{pmatrix} (S L || U^k || S L')$$

Les éléments de matrices réduits en S et L sont connus (III-12).

Les raies dues aux transitions reliant le sextuplet fondamental à un niveau excité quadruplet sont les plus intenses aussi notre étude se limitera aux seuls niveaux de spin $5/2$ et $3/2$. Les valeurs de spin étant demi-entières, la décomposition des niveaux en présence du couplage spin-orbite doit se faire en introduisant le groupe double de la symétrie considérée ; une représentation correspondante sera notée Γ^* . Les nouvelles fonctions d'ondes sont notées $|S L \Gamma_0 \Gamma \Gamma^*\rangle$. Elles s'écrivent :

$$|S L \Gamma_0 \Gamma \Gamma^*\rangle = \sum_{M_L} \sum_{M_S} A(L M_L \Gamma_0 \Gamma) B(S M_S \Gamma \Gamma^*) |S L M_L M_S\rangle$$

Si l'on emploie les opérateurs tensoriels doubles $\underset{m}{V}^{(1k)} = \sum_{m'} S \underset{m}{U}^{1k}$, définis par RACAH (I-9), le couplage spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = (30)^{1/2} \zeta [V_{00}^{(11)} - (V_{1-1}^{(11)} + V_{-11}^{(11)})]$$

Enfin, pour étudier la décomposition ZEEEMAN de chacun des niveaux, nous avons calculé les éléments de matrices de l'hamiltonien :

$$H_M = \beta \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

où β est le magnéton de BOHR, entre les états $|S L M_S \Gamma_0 \Gamma \Gamma^*\rangle$.

b) Traitement complet de l'hamiltonien.

Dans ce cas, nous considérons tous les termes de la configuration $3d^5$, et nous avons à diagonaliser la matrice obtenue à partir des termes H_{conf} , H_q , H_{SO} et H_C de l'hamiltonien.

Les trois termes de l'hamiltonien, H_{conf} , H_q et H_{SO} sont diagonaux dans la base $|S L J M_J\rangle$. Nous avons donc choisi de développer H_C sur les états $|S L J M_J\rangle$. L'utilisation du nombre quantique cristallin μ rend utile la décomposition préalable des fonctions de base sur les états de symétrie définie.

Le théorème de WIGNER-ECKART permet d'écrire :

$$\langle \alpha S L J M_J | U_q^k | \alpha' S' L' J' M_J' \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_J' \end{pmatrix} \langle \alpha S L J | U_q^k | \alpha' S' L' J' \rangle$$

$$\langle \alpha S L J | U_q^k | \alpha' S' L' J' \rangle = (-1)^{S'+L'+J+k} \left[[J][J'] \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ L' & S & L \end{Bmatrix} \langle \alpha S L | U_q^k | \alpha' S' L' \rangle$$

III.3.4 Etude dans la phase antiferromagnétique

Les ions paramagnétiques possèdent un moment magnétique propre. Pour de tels ions situés dans un cristal en phase paramagnétique, les spins s'orientent au hasard. Un champ magnétique extérieur tend à orienter les

moments magnétiques parallèlement à lui, tandis que l'agitation thermique tend à détruire cet ordre.

A température suffisamment basse, les sels de manganèse paramagnétiques deviennent en général antiferromagnétiques. En dessous d'un point de transition l'interaction entre les ions voisins oriente les spins anti-parallèlement les uns aux autres.

Pour un cristal antiferromagnétique, on doit connaître la valeur du champ effectif représentant l'action du champ magnétique local sur les spins afin de donner l'expression de l'hamiltonien H_A .

Les cristaux étudiés sont purs et les seuls ions magnétiques sont des ions Mn^{2+} . En absence de champ magnétique extérieur et en se basant sur la théorie d'HEISENBERG-DIRAC, l'hamiltonien d'échange relatif à la phase antiferromagnétique s'écrit, à un terme constant près :

$$H_A = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j .$$

où l'intégrale d'échange isotrope J_{ij} est liée au recouvrement des nuages électroniques des deux ions i et j porteurs des moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$. La valeur de l'intégrale J_{ij} est négative pour un cristal antiferromagnétique.

Nous traduirons l'influence, sur un ion Mn^{2+} , des autres ions Mn^{2+} par l'hamiltonien :

$$H_A = -2 \vec{\mu}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{\mu}_j$$

que l'on peut écrire : $H_A = 2 \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_{eff}$.

Dans cette expression, le champ effectif, \vec{H}_{eff} est dirigé selon $\vec{\mu}_i$ et est défini par

$$\vec{H}_{eff} = - \sum_j J_{ij} \vec{\mu}_j$$

la sommation est faite sur les ions magnétiques et se limite, dans la plupart des cas, aux premiers voisins.

D'après le théorème de WIGNER-ECKART, les moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ sont respectivement proportionnels aux spins effectifs \vec{S}_i et \vec{S}_j . Pour cette approximation du champ moléculaire, l'hamiltonien relatif à la phase antiferromagnétique s'écrit :

$$H_A = 2 \beta \vec{H}_{\text{eff}} \cdot \vec{S}_i \quad \text{où } \beta \text{ est le magnéton de BOHR .}$$

CHAPITRE IVSYNTHESE DES RESULTATSIV-1 Spectres énergétiques relatifs à la phase paramagnétique

Seuls les spectres d'absorption ont été étudiés, aucune fluorescence n'ayant été décelée dans les sept sels énumérés sur la tableau I. Pour tous ces sels, nous avons déterminé les nombres d'ondes des raies et bandes observées dans le visible et l'ultraviolet. Nous avons également mis en évidence le caractère dipolaire électrique des transitions relatives aux raies polarisées. Nous avons vu que ces transitions se font entre niveaux appartenant à une même configuration et par conséquent ne sont permises que grâce à l'existence de la partie impaire du champ cristallin et des vibrations impaires du réseau. De plus, ces transitions se faisant du sextuplet de base vers des quadruplets et des doublets, elles ne sont dues qu'à la présence du couplage spin-orbite, et sont donc toujours faibles.

Sur la figure IV.1, nous avons porté, pour chacun des sels étudiés, les régions d'absorption observées.

Les attributions données sur cette figure sont notées dans l'approximation du champ cubique. Elles ont été faites par comparaison à un schéma de décomposition des termes de l'ion Mn^{2+} en présence d'un champ cristallin cubique.

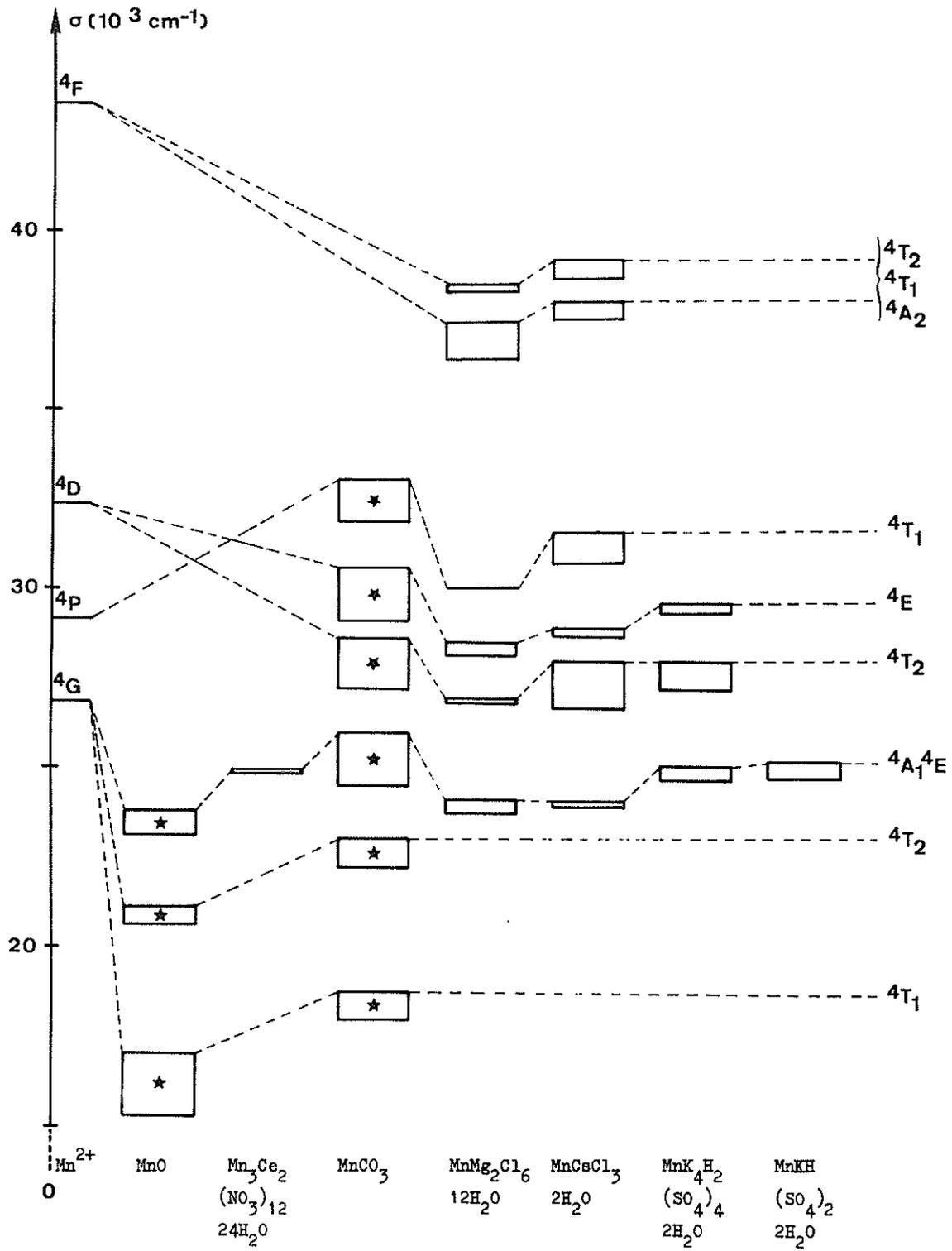


Fig. IV-1 : Régions d'absorption observées dans les différents sels étudiés.

Les régions marquées d'une étoile sont relatives aux sels anhydres.

De telles décompositions ont été calculées indépendamment par Y. TANABE et S. SUGANO (I.2) et par L. E. ORGEL (I.3). La figure IV.2 représente le schéma réalisé par ce dernier. Il donne les variations des énergies des niveaux en fonction d'un paramètre Dq défini par la relation $A_4^0 \langle r^4 \rangle = -2(70)^{1/2} Dq$ (IV.1). Pour tous les sels de manganèse pour lesquels des résultats ont été publiés, la valeur de Dq est de l'ordre de 800 cm^{-1} ($A_4^0 \langle r^4 \rangle$ de l'ordre de $-13\,000 \text{ cm}^{-1}$).

L'observation de la figure IV.1 met en évidence certaines caractéristiques du spectre de l'ion Mn^{2+} dans les cristaux.

Les deux régions d'absorption de plus basses énergies, situées dans le visible et relatives aux sous-niveaux ${}^4T_1({}^4G)$ et ${}^4T_2({}^4G)$ ne sont observées dans aucun des sels hydratés ; elles n'apparaissent que dans les deux sels anhydres (MnO et MnCO_3). La région relative aux sous-niveaux ${}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ et située dans le visible est, par contre, observée dans tous les sels ; elle est généralement constituée de raies fines relativement intenses, ce qui s'explique par le fait que dans un champ cristallin cubique, les énergies des deux niveaux ${}^4A_1({}^4G)$ et ${}^4E({}^4G)$, accidentellement dégénérés, sont indépendantes du paramètre Dq . Les régions de l'ultraviolet proche relatives aux sous-niveaux excités provenant de 4D et 4P , sont observées dans quatre sels ; au contraire, les régions relatives aux sous-niveaux issus de 4F n'apparaissent qu'exceptionnellement.

IV.1.1 Attributions

Si l'identification des régions d'absorption telle qu'elle est représentée sur la figure IV.1 est relativement aisée, il n'en est pas de même de l'attribution des raies ou bandes constituant ces régions à

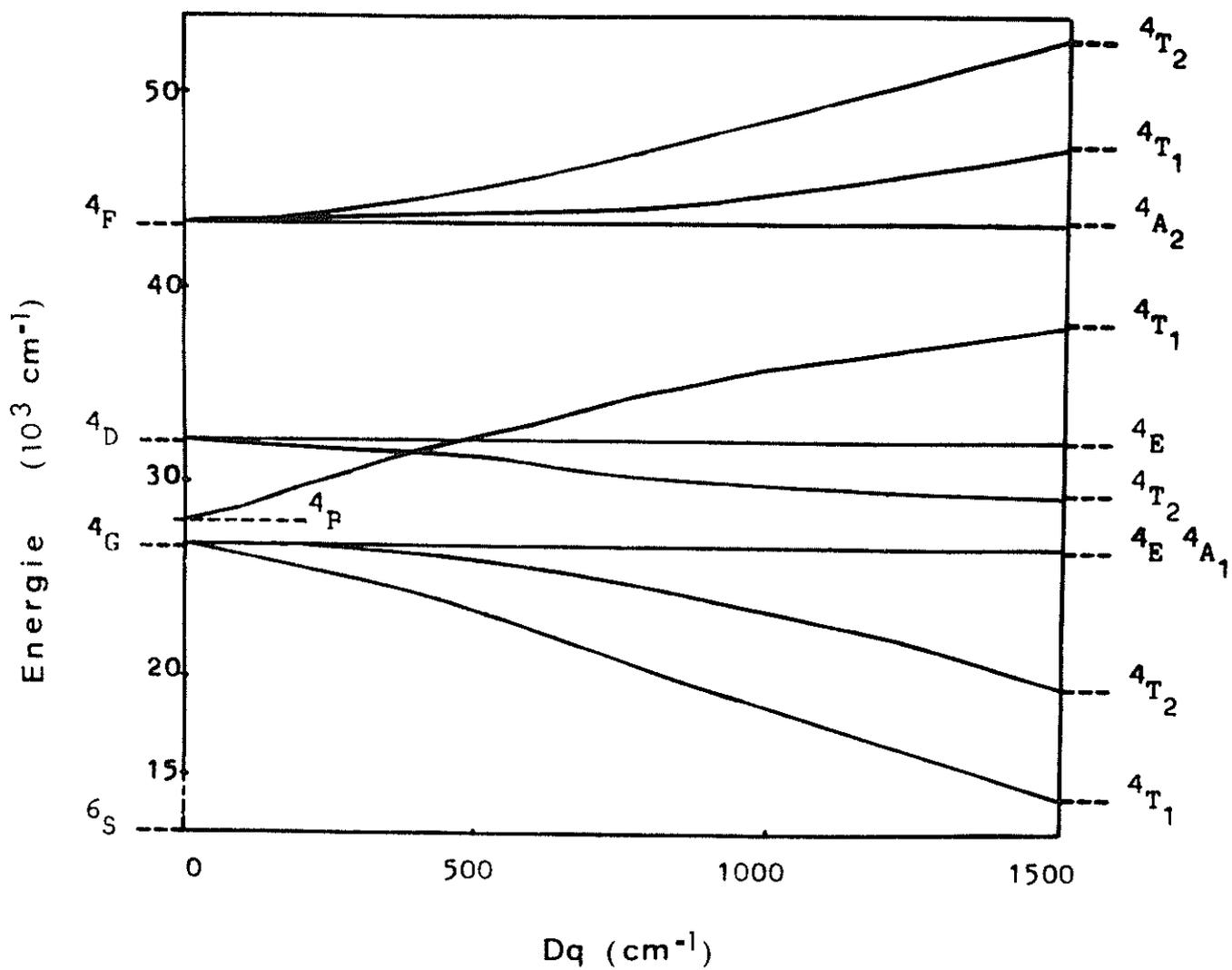


Fig. IV-2 : Schéma de décomposition des sextuplet et quadruplets de l'ion Mn^{2+} d'après L. E. ORGEL.

des niveaux cristallins précis. En effet le schéma IV.2 illustre le fait que, déjà dans un champ cubique, les niveaux excités ont des différences d'énergie faibles. On conçoit alors aisément que la levée de dégénérescence par un champ cristallin de plus basse symétrie, en étalant encore davantage le spectre, apporte des difficultés supplémentaires dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Un exemple de spectre montrant ces difficultés est donné par la figure IV.3 qui représente l'absorption de l'ion Mn^{2+} dans un champ de symétrie C_2 .

Dans certains cas, le problème est rendu encore plus complexe par la présence d'un spectre vibrationnel s'ajoutant au spectre électronique entre 24 000 et 33 000 cm^{-1} ; chaque région d'absorption est formée de façon caractéristique de raies fines et intenses accompagnées d'un ensemble de raies de plus grande fréquence, plus larges et moins intenses.

IV.1.1.1 Carbonate de manganèse : $MnCO_3$.

Dans le carbonate de manganèse les fréquences de vibration internes de l'ion complexe $(CO_3)^{2-}$ et les fréquences de vibration externes du réseau cristallin avaient été déterminées par ailleurs à partir de spectres de diffusion RAMAN et d'absorption dans l'infrarouge. Leur connaissance nous a permis d'interpréter la plupart des raies en combinant les fréquences des transitions électroniques pures à ces fréquences de vibration ; cette interprétation est en contradiction avec celle de R. STEVENSON (IV.2) qui attribue l'ensemble des raies additionnelles à l'existence de magnons ; elle nous paraît cependant justifiée par le fait que ces raies apparaissent tant au-dessus qu'en dessous du point de NEEL.

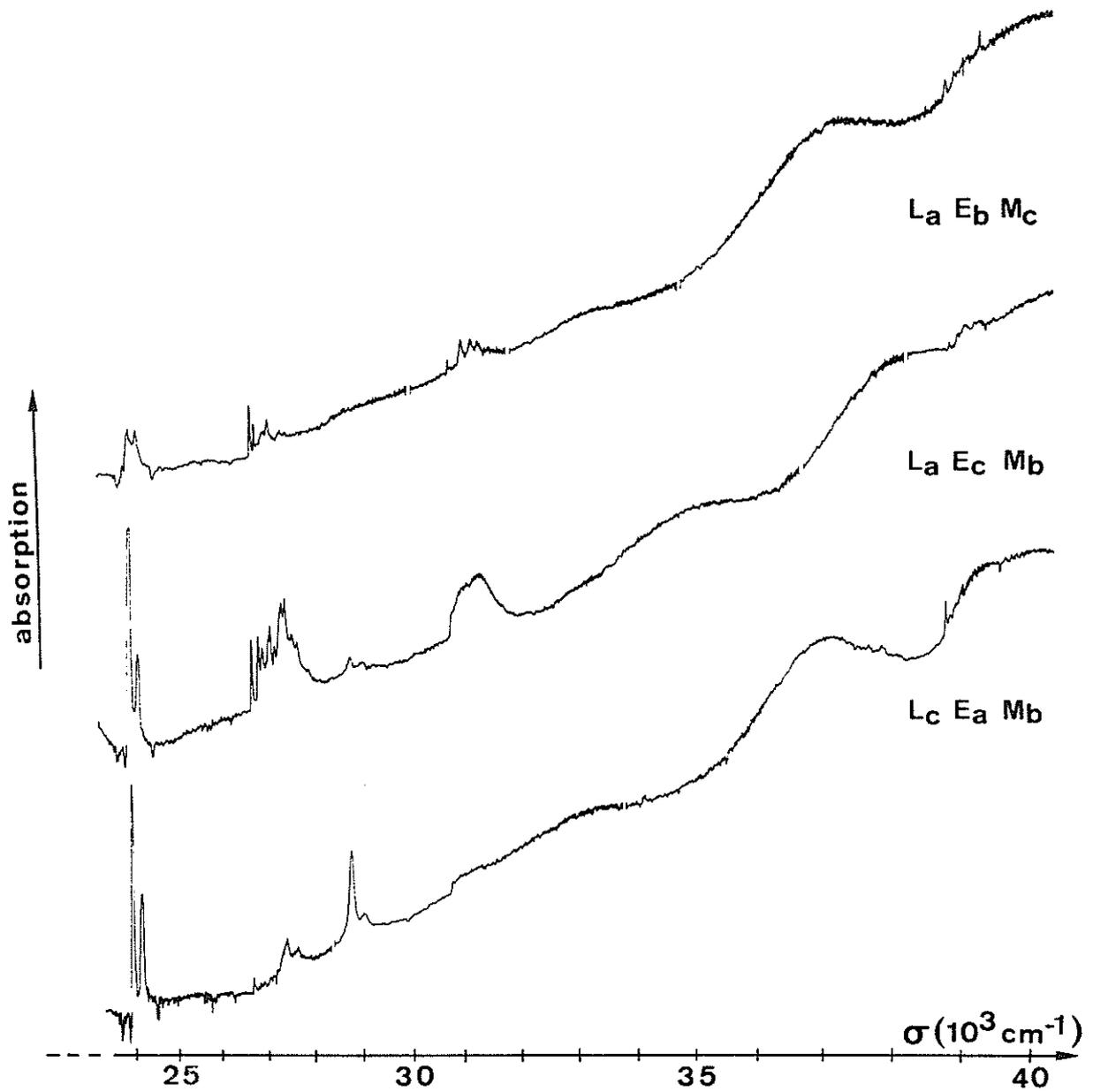
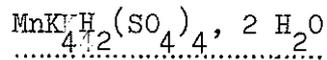


Fig. IV-3 : Spectre d'absorption du chlorure de manganèse et de césium obtenu à faible résolution et à 4,2 K.
(symétrie au site de l'ion Mn^{2+} : C_2).

IV.1.1.2 Sulfate acide de manganèse et de potassium :



Dans le cas du sulfate acide de manganèse et de potassium les fréquences de vibration n'étaient pas connus. Les spectres d'absorption ont permis d'en déterminer un certain nombre, l'ordre de grandeur ayant été estimé à partir des résultats d'effet RAMAN et d'absorption infrarouge obtenus sur d'autres sels (IV.3 à IV.6) : les valeurs de fréquences apparaissant plusieurs fois ont pu être attribuées à des vibrations externes du réseau ; d'autres valeurs de fréquences ont été identifiées à des vibrations internes de l'ion $(\text{SO}_4)^{2-}$. Il est intéressant de remarquer que dans ce sel, l'étude du spectre en fonction de la température a mis en évidence la présence d'un niveau vibrationnel associé au niveau de base.

Ces études ont permis de déterminer quelles étaient les raies électroniques pures, détermination nécessaire à une interprétation ultérieure du spectre énergétique.

IV.1.2 Interprétation quantitative des spectres dans l'approximation du champ cristallin.

L'étude paramétrique des niveaux d'énergie dans l'approximation du champ cristallin nécessite, outre la connaissance des fréquences des raies électroniques, celle de la symétrie ponctuelle au site de l'ion Mn^{2+} .

Elle impose, en outre, que le nombre de données expérimentales soit toujours supérieur au nombre des paramètres nécessaires. Ce n'était pas le cas pour les sels étudiés, ce qui nous a amenés à réduire le nombre des paramètres au moyen d'hypothèses simplificatrices.

En particulier, le modèle à charges ponctuelles permet, en première approximation, d'exprimer l'ensemble des paramètres $A_k^q \langle r^k \rangle$ relatifs à une même valeur du nombre k , en fonction d'un seul d'entre eux. La valeur des rapports $A_k^q / A_k^{q'}$ est déterminée à partir des données structurales.

Ces conditions n'ont été réunies que pour les trois sels suivants :

- le nitrate de manganèse et de cérium,
- le carbonate de manganèse,
- le chlorure de manganèse et de césium.

Ce n'est donc que pour ces sels que nous avons pu entreprendre une interprétation des résultats expérimentaux.

L'indépendance des énergies des deux niveaux 4A_1 , ${}^4E(4G)$ et ${}^4E(4D)$ relativement à l'intensité du champ cristallin cubique Dq , permet d'estimer directement les valeurs des deux paramètres de RACAH B et C . Les grandeurs de ces paramètres déterminées dans le cas du carbonate de manganèse conduisent à une valeur de leur rapport voisine de la valeur généralement admise, $C/B = 4$. Aussi n'avons nous introduit que le paramètre B dans l'interprétation des spectres du chlorure de manganèse et de césium et du nitrate de manganèse et de cérium ; pour ce dernier d'ailleurs, cette approximation est rendue nécessaire par le fait que seule la région d'absorption relative à 4A_1 , ${}^4E(4G)$ est observée.

Les valeurs du paramètre de TREES α et de la constante de couplage spin-orbite ζ ont toujours été choisies égales aux valeurs qu'ils ont dans l'ion libre.

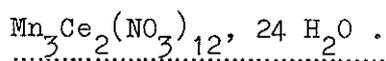
IV.1.2.1 Carbonate de manganèse : $MnCO_3$

Le nombre de régions d'absorption observées dans le

spectre du carbonate de manganèse en fait un cas favorable à un traitement complet de l'hamiltonien relatif à la phase paramagnétique. L'hamiltonien cristallin H_C est ici formé de la somme de deux termes, l'un représentant la partie cubique du champ cristallin, l'autre la partie ternaire, et s'exprime en fonction de deux paramètres indépendants $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_4^0 \langle r^4 \rangle$.

Les valeurs des paramètres variables relatifs à l'ion libre et à l'entourage cristallin, obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien du système sont portées dans le tableau IV. Compte tenu de l'imprécision avec laquelle sont connues les énergies des niveaux, ces paramètres mènent à un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Elles sont différentes des valeurs déterminées par L. L. LOHR (IV.7) qui n'introduit que la partie cubique du champ cristallin et ne tient pas compte de l'interaction de TREES.

IV.1.2.2 Nitrate de manganèse et de cérium :



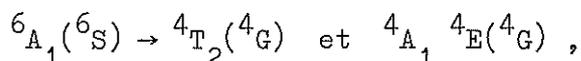
L'hamiltonien cristallin relatif au nitrate de manganèse et de cérium a une forme identique à celui du sel précédent et s'exprime également en fonction des deux paramètres $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ et $A_4^0 \langle r^4 \rangle$. Les calculs ont été menés par action du champ cristallin sur les états $|S L M_S M_L\rangle$. Le couplage spin-orbite ayant une contribution faible devant celle du champ cristallin, il a été traité comme une perturbation.

Quatre niveaux excités seulement, habituellement attribués à 4A_1 , 4E (4G) sont expérimentalement connus. Ce faible nombre de données expérimentales permettait d'envisager différentes hypothèses ; trois d'entre elles ont donné lieu à des calculs.

Sels	$Mn_3 Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$	$Mn CO_3$	$Mn CsCl_3 \cdot 2 H_2O$
Symétrie ponctuelle de Mn^{2+}	C_{3i}	C_3	C_{3i}
B	782	784	793
C	3 128	3 136	3 048
$A_2^0 \langle r^2 \rangle$	- 1 700	- 4 000	2 000
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$	- 13 390	- 13 390	- 13 050
$A_4^3 \langle r^4 \rangle$	16 000	16 000	15 600
$A_4^4 \langle r^4 \rangle$	0	0	0
ϵ	-	-	-
			0,08

Tableau IV : Paramètres de l'ion libre et du champ cristallin (à l'exception de ϵ qui est un nombre, tous les paramètres sont exprimés en cm^{-1}).

- Première hypothèse : on suppose qu'exceptionnellement le champ cristallin cubique a une intensité faible, Dq de l'ordre de 200 cm^{-1} . On est dans ce cas amené à attribuer les quatre raies observées aux transitions :



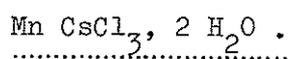
la levée de dégénérescence des niveaux excités étant due au seul champ ternaire.

- Deuxième hypothèse : on admet ici que la valeur du paramètre Dq du champ cubique est environ 800 cm^{-1} et que les niveaux excités sont ${}^4A_1, {}^4E({}^4G)$, la levée de dégénérescence étant alors due uniquement à l'action du couplage spin-orbite.

- Troisième hypothèse : la structure aux rayons X du sel isomorphe (le nitrate de magnésium et de cérium, $\text{Mg}_3 \text{Ce}_2 (\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$) montre l'existence de deux familles d'ions Mg^{2+} (IV-8). La maille élémentaire contient un seul ion Mg^{2+} de symétrie C_{3i} et deux ions Mg^{2+} de symétrie C_3 . L'isomorphisme des deux sels permet d'envisager que dans le nitrate de manganèse et de cérium existent également deux familles d'ions Mn^{2+} relatives aux sites de symétrie C_{3i} et C_3 .

Le désaccord théorie-expérience dans les deux premières hypothèses, l'excès du nombre de paramètres en regard du nombre des niveaux dans la troisième hypothèse, rendent nécessaire un apport supplémentaire de données. Les spectres Zeeman réalisés sur les quatre raies et leur interprétation dans le cadre de chacune des trois hypothèses envisagées ont montré, sans ambiguïté, la séparation des niveaux en deux couples relatifs chacun à une famille d'ions. Les valeurs des paramètres pour chacune de ces familles sont portées dans le tableau IV.

IV.1.2.3 Chlorure de manganèse et de césium :



La symétrie au site de l'ion Mn^{2+} dans le chlorure de manganèse et de césium est C_2 . Cependant, les données structurales montrent que l'on peut admettre une symétrie approchée C_{2v} . Dans ce cas la direction de l'axe de quantification, choisie parallèle à l'axe binaire au site de l'ion Mn^{2+} , permet de réduire l'ordre des matrices. L'hamiltonien cristallin s'exprime alors en fonction des trois paramètres $A_2^0 \langle r^2 \rangle$, $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $A_4^4 \langle r^4 \rangle$ que le modèle à charges ponctuelles permet de réduire à deux paramètres indépendants. Cet hamiltonien a été développé sur les états $|S L M_S M_L\rangle$.

L'amélioration des résultats après l'introduction du facteur de covalence ϵ (IV.9) a mis en évidence le caractère partiellement covalent des liaisons dans le chlorure de manganèse et de césium.

Les résultats sont portés dans le tableau IV.

IV.2 Effets Zeeman en phase paramagnétique

Alors que les règles de sélection ne donnent aucune indication quant à la nature des transitions en absence de champ magnétique, par suite de la dégénérescence approchée des trois doublets de KRAMERS constituant le niveau de base, il n'en est pas de même en présence d'un champ magnétique qui lève la dégénérescence des niveaux.

Nous avons établi que les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique sont différents de zéro :

$$\text{pour } E \parallel A \text{ si } \Delta\mu = 0 ,$$

$$\text{pour } E \perp A \text{ si } \Delta\mu = \pm 1 ,$$

E étant la direction du vecteur champ électrique de l'onde lumineuse incidente, A l'axe de quantification et μ le nombre quantique cristallin.

Dans le cas de l'effet Zeeman, ces règles de sélection ne s'appliquent que lorsque les directions du champ magnétique extérieur et de l'axe de quantification sont parallèles. En effet, si la direction de ce champ est perpendiculaire à celle de l'axe, la symétrie axiale n'existe plus et les nombres quantiques cristallins cessent d'être de bons nombres quantiques.

L'application de la loi de BOLTZMANN aux trois doublets de KRAMERS du niveau de base 6S en présence d'un champ magnétique H de 33 kOe montre qu'à 1,6 K, seul le sous niveau de plus basse énergie $M_J = -5/2$ est peuplé de façon importante, tandis qu'à 4,2 K le sous niveau $M_J = -3/2$ a une population notable.

De ces considérations, on peut déduire pour un cristal de symétrie ternaire les transitions permises relativement au nombre quantique cristallin μ . En prenant l'axe de quantification confondu avec l'axe ternaire A_3 , on obtient :

$$\begin{array}{l} \text{pour } E \parallel A_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} -5/2 \rightarrow +1/2 \\ -3/2 \rightarrow \pm 3/2 \end{array} \right. \\ \text{pour } E \perp A_3 \quad \left\{ \begin{array}{l} -5/2 \rightarrow \pm 3/2 \\ -3/2 \rightarrow -1/2 \end{array} \right. \end{array}$$

Remarquons que dans les spectres expérimentaux nous n'avons en aucun cas observé de transition

$$-3/2 \rightarrow -1/2$$

L'application de ces règles de sélection aux résultats expérimentaux a permis de préciser la valeur des nombres quantiques cristallins

de chacun des doublets de KRAMERS issus des niveaux excités.

L'étude de l'effet Zeeman ne peut être faite que sur des raies suffisamment fines pour que leur décomposition par un champ magnétique soit observable. Cette condition ne s'est trouvée réalisée que pour :

- le nitrate de manganèse et de cérium,
- le chlorure de manganèse et de magnésium,
- les deux sulfates acides de manganèse et de potassium.

Dans ces quatre sels, tous les niveaux sont des doublets de KRAMERS et en phase paramagnétique, leur séparation doit être une fonction linéaire de l'intensité du champ magnétique appliqué.

L'étude des décompositions en champ magnétique variable a montré une non-linéarité dans le cas du sulfate acide, $\text{MnK}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui nous a amenés à conclure à l'existence d'une phase antiferromagnétique à la température d'observation (1,6 K).

Remarquons également que la symétrie très basse de l'autre sulfate acide, $\text{Mn K H} (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a empêché une interprétation des spectres Zeeman, et nous ne donnerons ici que les résultats relatifs aux deux sels uniaxes.

IV.2.1 Nitrate de manganèse et de cérium : $\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Nous avons vu que l'étude par effet Zeeman a été nécessaire à l'interprétation des niveaux d'énergie du nitrate de manganèse et de cérium. La comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé dans l'hypothèse où les raies d'absorption observées étaient relatives à des ions Mn^{2+} placés dans deux sites de symétries différentes C_{3i} et C_3 , avait en effet permis de conclure à la validité de cette hypothèse.

La figure IV.4 permet de juger de l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques. Sur cette figure sont portées les variations d'énergie des sous-niveaux excités relativement à chaque famille d'ions Mn^{2+} en fonction d'un champ magnétique variable parallèle à l'axe ternaire du cristal. Elle montre l'identité entre les nombres quantiques cristallins relatifs à chaque sous-niveau Zeeman obtenus, expérimentalement par application des règles de sélection, et théoriquement à partir du développement de l'hamiltonien $\beta H(L_z + 2 S_z)$ sur les fonctions d'onde $|S L M_S \Gamma_0 \Gamma \Gamma^*)$.

Elle met également en évidence un bon accord entre les valeurs des facteurs de séparation spectroscopiques expérimentaux et calculés.

Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe ternaire, les spectres réalisés ont montré l'isotropie du cristal relativement à l'effet Zeeman. Le développement de l'hamiltonien

$$\beta H[(L_x + 2S_x) + (L_y + 2S_y)]$$

sur les fonctions d'onde $|S L M_S \Gamma_0 \Gamma \Gamma^*)$ a donné une confirmation théorique de cette isotropie.

IV.2.2 Chlorure de manganèse et de magnésium : $Mn Mg_2 Cl_6 \cdot 12 H_2O$

Dans le chlorure de manganèse et de magnésium, l'étude par effet Zeeman a porté sur treize raies d'absorption.

Les spectres obtenus à 4,2 K, en champ magnétique variable parallèle et perpendiculaire à l'axe ternaire du cristal, ont montré que, dans tous les cas, les décompositions sont des fonctions linéaires du champ appliqué. La valeur des nombres quantiques cristallins μ a pu être déterminée pour chaque niveau excité, ce qui a mis en évidence l'existence d'un certain nombre de dégénérescences accidentelles.

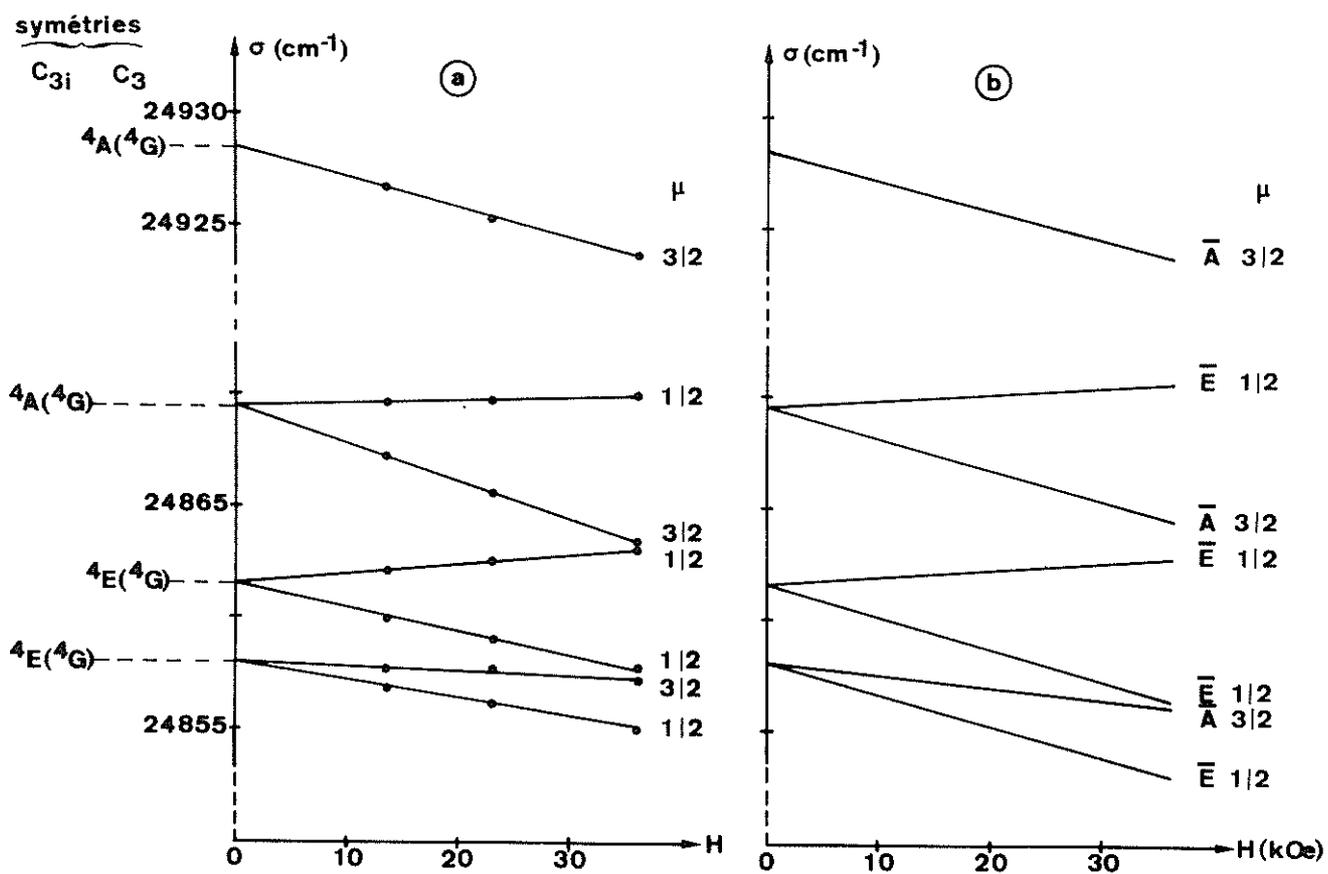


Fig. IV-4 : Séparations expérimentale (a) et théorique (b) des niveaux excités du nitrate de manganèse et de cérium en fonction d'un champ magnétique $H \parallel A_3$.

Les spectres obtenus à 1,6 K ont montré que la séparation des composantes Zeeman de trois raies n'étaient plus des fonctions linéaires du champ appliqué. On observe deux domaines de variation de la fréquence à l'intérieur desquels la décomposition est linéaire, séparés par une zone de variation anormale.

La figure IV.5 permet de comparer les décompositions Zeeman obtenues à 4,2 et 1,6 K pour les trois raies présentant cette anomalie.

IV.3 Etude des phénomènes relatifs à la phase antiferromagnétique.

Le passage de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique est dû à une orientation antiparallèle des moments magnétiques des ions suivant une direction privilégiée du cristal appelée axe facile d'aimantation. Cette transition est relative à un changement de phase du second ordre.

L'antiferromagnétisme d'un sel peut se manifester dans son spectre par l'apparition de raies nouvelles (IV-10) et par des discontinuités dans les décompositions Zeeman en fonction de l'intensité du champ magnétique. (IV.11 et IV.12).

Dans certains cas, on observe que les moments magnétiques restent localement orientés au voisinage du point de NEEL. Ce phénomène est attribué à la persistance de l'ordre antiferromagnétique dans la phase paramagnétique.

L'anomalie que nous avons précédemment décrite, obtenue à 1,6 K dans le spectre Zeeman du chlorure de manganèse et de magnésium, alors que ce sel ne devient antiferromagnétique qu'au dessous de 1 K (I.19), peut sans doute être attribuée à un ordre à courte distance qui subsiste

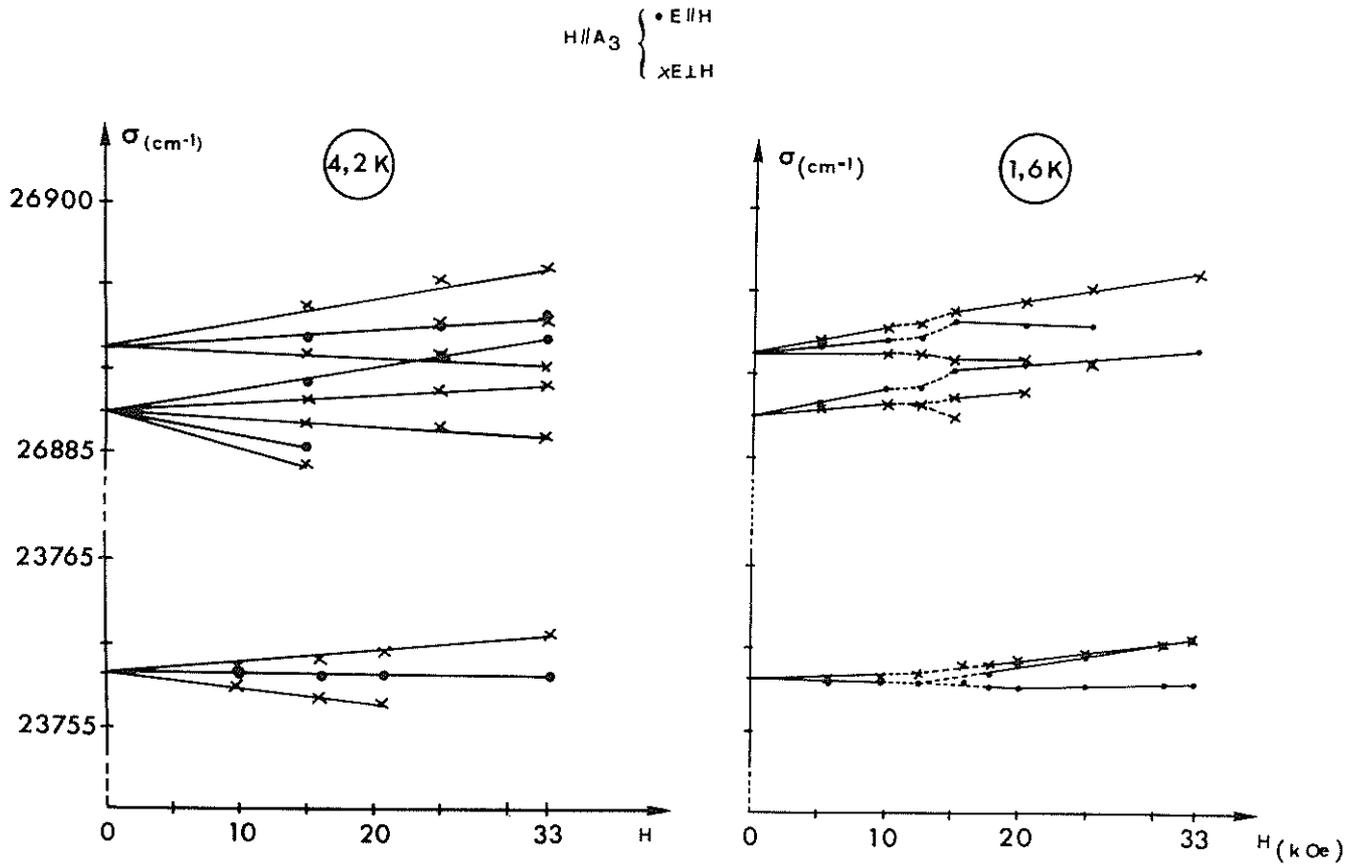


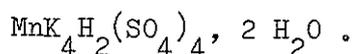
Fig. IV-5 : Décompositions Zeeman de trois raies du chlorure de manganèse et de magnésium ($H \parallel A_3$).

en phase paramagnétique.

Dans le cas de l'oxyde de manganèse, la persistance d'un ordre à courte distance se manifeste dans le dédoublement de deux bandes d'absorption. De plus, pour ce sel, l'observation au microscope semble montrer un état ordonné s'étendant sur un domaine qui peut atteindre le centième de millimètre : à 300 K, le cristal observé au microscope apparaît hétérogène, et présente sur un fond vert caractéristique de la phase paramagnétique des zones rouges dont la couleur est celle que possède le cristal quand il devient antiferromagnétique (fig. IV.6.1). Les zones rouges observées avec un plus fort grossissement montrent une structure en domaines dont les limites sont parallèles aux projections des axes ternaires dans le plan de la lame, directions privilégiées de la phase antiferromagnétique (fig. IV.6.2).

Les phénomènes ainsi observés par spectroscopie optique sont en accord avec les résultats déterminés par diffraction de neutrons (IV.13).

IV.3.1 Sulfate acide de manganèse et de potassium :



Les spectres du sulfate acide de manganèse et de potassium présentent des différences notables selon la température à laquelle ils sont réalisés. C'est ainsi que l'on observe, par rapport au spectre obtenu à 20 K, des raies supplémentaires dans le spectre obtenu à 1,6 K.

En présence d'un champ magnétique extérieur la largeur des raies à 20 K n'a permis de mesurer les séparations Zeeman que sur une seule d'entre elles, la raie $\sigma = 27\,252,4 \text{ cm}^{-1}$. On constate une décomposition linéaire en fonction de l'intensité du champ, alors qu'à 1,6 K, il se produit une discontinuité dans les courbes de fréquence.

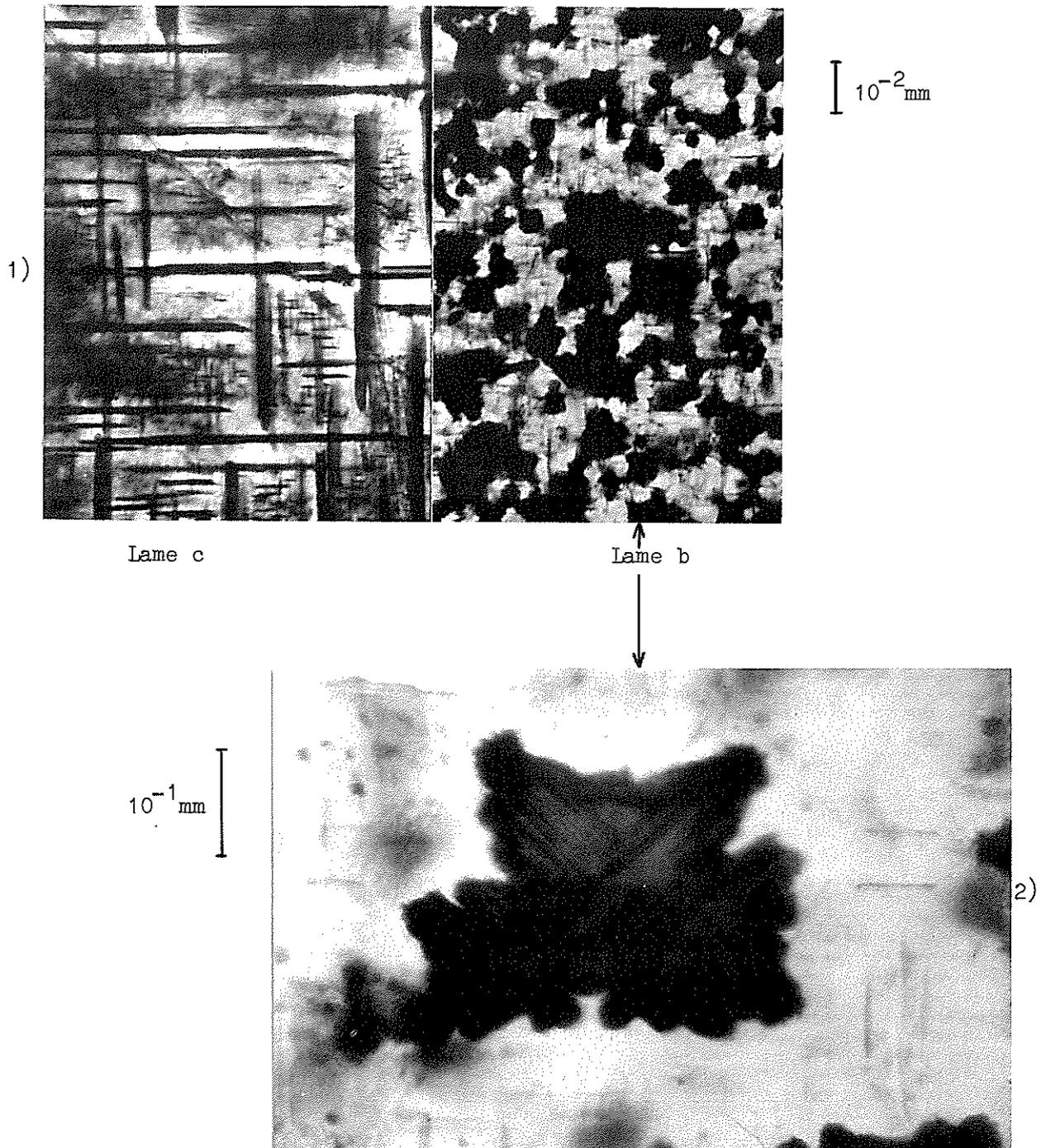


Fig. IV-6 : Observation microscopique à 300 K de deux lames cristallines d'oxyde de manganèse.

Cette figure illustre la persistance d'un état ordonné au dessus de la température de NEEL. Les lames b et c sont taillées parallèlement à deux faces différentes du cube.

1) Dans la lame c, on observe que les zones rouges peuvent être en forme de plaque parallèle au plan de la lame ou de forme allongée parallèlement aux arêtes du cube qui limitent cette lame.

2) Cette photographie présente une zone rouge obtenue avec un plus fort grandissement.

L'affinement des autres raies d'absorption à 1,6 K a permis l'étude de leur décomposition Zeeman et de montrer qu'elles présentaient toutes une semblable discontinuité (voir fig. 3 page 106).

Bien qu'aucun changement de phase n'ait été précédemment mis en évidence par une quelconque méthode, nous avons attribué les phénomènes observés à l'existence d'une phase antiferromagnétique à 1,6 K. La valeur du champ magnétique, à laquelle se produit les discontinuités dans les figures Zeeman, détermine la valeur du champ critique

$$H_{cr} = 17,0 \pm 2,5 \text{ kOe}$$

limitant le domaine où le cristal est dans la phase ordonnée.

Une phase antiferromagnétique de ce cristal a ainsi été mise en évidence pour la première fois à l'aide de méthodes spectroscopiques.

Des expériences complémentaires réalisées à l'aide du cryostat à régulation de température nous ont permis d'estimer la valeur de la température de NEEL,

$$T_N = 7 \pm 3 \text{ K} .$$

IV.3.2 Oxyde de manganèse : MnO

L'oxyde de manganèse cubique dans sa phase paramagnétique devient rhomboédrique en dessous du point de NEEL (IV.14), $T_N = 116 \text{ K}$, l'axe du rhomboèdre étant l'un des quatre axes ternaires du cube.

L'état antiferromagnétique du cristal se manifeste dans son spectre d'absorption par la présence d'un certain nombre de raies et bandes supplémentaires ; de plus le dédoublement de deux bandes qui seraient confondues dans un champ cristallin cubique, et la polarisation d'une autre bande parallèlement à la projection de l'axe ternaire dans le plan de la lame, décèlent l'anisotropie acquise par le cristal.

Nous avons observé que les fréquences de certaines raies satellites varient avec la température. Nous supposons que ces variations sont dues à la dilatation du réseau cristallin qui se traduit par un changement dans les valeurs du paramètre Dq du champ cristallin cubique et de l'intégrale d'échange.

IV.3.3 Carbonate de manganèse : $Mn CO_3$

Les lames cristallines de carbonate de manganèse que nous avons utilisées ont été taillées dans un échantillon minéralogique, la rhodochrosite.

Les largeurs des raies n'ont pas permis de distinguer des raies satellites ni de faire l'étude d'effet Zeeman, mais des phénomènes moins classiques ont été mis en évidence et interprétés.

Les spectres d'absorption obtenus respectivement avec deux lames cristallines taillées dans le même échantillon minéralogique présentent des différences à la fois dans les fréquences et les intensités des raies. Or, des expériences de susceptibilité magnétique (IV.15) avaient montré une variation de la température de NEEL et de l'orientation des spins en fonction de la teneur en impuretés de fer dans le carbonate de manganèse. Ceci nous a amenés à attribuer les différences spectroscopiques observées à la présence du fer en proportion variable dans l'échantillon utilisé. Cette hypothèse a été confirmée par une analyse ultérieure faite par voie chimique colorimétrique (IV.16).

Le carbonate de manganèse pur de symétrie spatiale rhomboédrique en phase paramagnétique devient monoclinique en phase antiferromagnétique (IV.17 et IV.18), au contraire du carbonate de fer qui garde la symétrie rhomboédrique. Une étude théorique a montré que le carbonate de manganèse

contenant des impuretés de fer en pourcentage supérieur à 0,4% garde aussi la symétrie rhomboédrique (IV.15).

Les spectres obtenus à l'aide des deux lames cristallines utilisées, notées A et B, taillées perpendiculairement à l'axe ternaire, et contenant respectivement 0,41 et 0,09% de fer, en ont permis une vérification expérimentale :

- l'isotropie du spectre obtenu avec la lame A montre que celle-ci garde la symétrie rhomboédrique ;
- le spectre de la lame B, au contraire est anisotrope, ce qui révèle son abaissement de symétrie.

Cependant, pour cette lame, l'application d'un champ magnétique extérieur rend le spectre isotrope. Le cristal monoclinique possédant une faible composante ferromagnétique, ce phénomène peut s'interpréter, d'après les prévisions théoriques (IV.17), par un blocage du moment magnétique parallèlement au champ.

L'identité du spectre Zeeman et du spectre d'absorption relativement à une orientation déterminée du cristal nous a permis de préciser l'orientation de la composante ferromagnétique : cette composante se place, dans le plan de la lame, perpendiculairement à l'axe binaire.

L'étude que nous avons faite sur la rhodochrosite nous a donc permis de mettre en évidence une méthode d'analyse spectroscopique originale :

en observant le spectre d'absorption de l'ion Mn^{2+} dans le carbonate de manganèse, nous pouvons en déduire la présence plus ou moins importante des ions Fe^{2+} alors que ceux-ci ne sont pas observables spectroscopiquement dans nos expériences.

V - CONCLUSION

Les spectres d'absorption d'un certain nombre de sels de manganèse ont été observés en lumière polarisée et à différentes températures, dans un domaine spectral couvrant les régions du visible et de l'ultraviolet. Dans l'ultraviolet, ces spectres sont très semblables entre eux, alors que dans le visible des différences sont observées selon que les sels sont anhydres ou hydratés. Ils sont de plus toujours caractérisés par une région d'absorption relativement forte vers $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Certains sels présentent à basse température des raies suffisamment fines pour que leur décomposition par un champ magnétique externe soit observable.

Pour interpréter les résultats obtenus, les niveaux d'énergie ont été calculés pour un ion de configuration $3d^5$ placé dans des champs cristallins de symétries différentes. Cette étude a été faite dans le cadre de la théorie du champ cristallin. Dans certains cas, les spectres vibrationnels se superposant aux spectres électroniques ont pu être interprétés.

L'influence sur les spectres d'un état antiferromagnétique éventuel a été recherchée, en particulier par des études d'effet Zeeman en champ magnétique variable. Dans certains cas où cet antiferromagnétisme n'avait pas été étudié par d'autres méthodes, nous avons pu donner un ordre de grandeur de la température de NEEL et du champ critique.

Dans le tableau V, nous avons porté pour chacun des sept sels

Cristaux étudiés	Sp. Absorption		Inter- prétation	AFM	T_N (K)
	H = 0	H \neq 0			
MnO	x			x	
$Mn_3Ce_2(NO_3)_{12}$, 24 H ₂ O	x	x	x		< 1,7
Mn CO ₃	x	x	x	x	
Mn Mg ₂ Cl ₆ , 12 H ₂ O	x	x		x	
Mn CsCl ₃ , 2 H ₂ O	x		x		
$MnK_4H_2(SO_4)_4$, 2 H ₂ O	x	x		x	7 \pm 3
Mn K H (SO ₄) ₂ , 2 H ₂ O	x	x			< 1,6

Tableau V : Etudes effectuées sur l'ion Mn²⁺

celles des études qui ont pu être menées à bien :

- spectres d'absorption en champ magnétique H nul ou différent de zéro,
- interprétation des spectres en phase paramagnétique,
- antiferromagnétisme (AFM). Nous avons également indiqué les valeurs des températures de NEEL obtenues à partir de nos résultats expérimentaux.

Ce tableau montre qu'une étude globale n'a pu être faite que dans le cas du carbonate de manganèse. Un spectre d'absorption particulièrement riche a permis son interprétation par un traitement complet de l'hamiltonien du système, et des propriétés magnétiques exceptionnelles ont mené à des études originales en phase antiferromagnétique.

Pour les autres sels, ou bien une symétrie ponctuelle inconnue ou trop basse ne permettait pas d'exprimer ou de calculer l'hamiltonien cristallin, ou bien une température de NEEL non accessible à nos expériences empêchait des études en phase antiferromagnétique.

Ce travail met en évidence les difficultés de l'application pratique d'un programme précis se rapportant à un cristal. Chaque sel, en effet, peut être considéré comme un cas particulier, à la fois par les études que sa nature permet de faire et par les résultats auxquels il mène.

En conclusion, l'étude que nous avons faite a permis d'obtenir une meilleure connaissance des spectres d'absorption de l'ion Mn^{2+} dans des champs cristallins de symétries différentes et de les interpréter théoriquement. Elle a également montré tout l'intérêt d'une étude spectroscopique appliquée à la détermination des propriétés magnétiques des phases ordonnées dans les cristaux.

VI - BIBLIOGRAPHIE

I. INTRODUCTION

- (I.1) J. GIELESSEN, Ann. Phys., 22, 1935, 537.
- (I.2) Y. TANABE et S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan, 9, 1954, 766.
- (I.3) L. E. ORGEL, J. Chem. Phys., 23, 1955, 1004.
- (I.4) R. PAPPALARDO, Philos. Mag., 2 n° 24, 1957, 1397.
- (I.5) R. PAPPALARDO, J. Chem. Phys., 31, 1959, 1050.
- (I.6) R. PAPPALARDO, J. Chem. Phys., 33, 1960, 613.
- (I.7) J. W. STOUT, J. Chem. Phys., 31, 1959, 709.
- (I.8) I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, C. R. Acad. Sci., 250, 1960, 2013.
- (I.9) G. RACAH, Phys. Rev., 62, 1942, 438.
- (I.10) I. TSUJIKAWA et E. KANDA, J. Phys. Radium, 20, 1959, 352.
- (I.11) P. WEISS, J. Phys., 6, 1907, 667.
- (I.12) W. HEISENBERG, Z. Phys., 49, 1928, 619.
- (I.13) L. NEEL, Ann. Phys., 18, 1932, 5.
- (I.14) P. RUSSELL, D. S. Mc CLURE and J. W. STOUT, Phys. Rev. Letters, 16, 1966, 176.
- (I.15) D. D. SELL, R. L. GREENE and R. M. WHITE, Phys. Rev., 158, 1967, 489.
- (I.16) R. S. MELTZER and L. L. LOHR, Jr., J. Chem. Phys., 49, 1968, 541.
- (I.17) M. FOEX, C. R. Acad. Sci., 227, 1948, 193.
- (I.18) A. I. BELYAEVA et V. V. EREMENKO, Soviet Phys., JETP, 19, 1964, 330.
- (I.19) Communication privée de R. D. SPENCE, Department of Physics,
Michigan State University, East Lansing, Michigan 48823, 1968.
- (I.20) R. D. SPENCE, J. A. CASEY et V. NAGARAJAN, J. Appl. Phys., 39,
1968, 1011.

CHAPITRE II

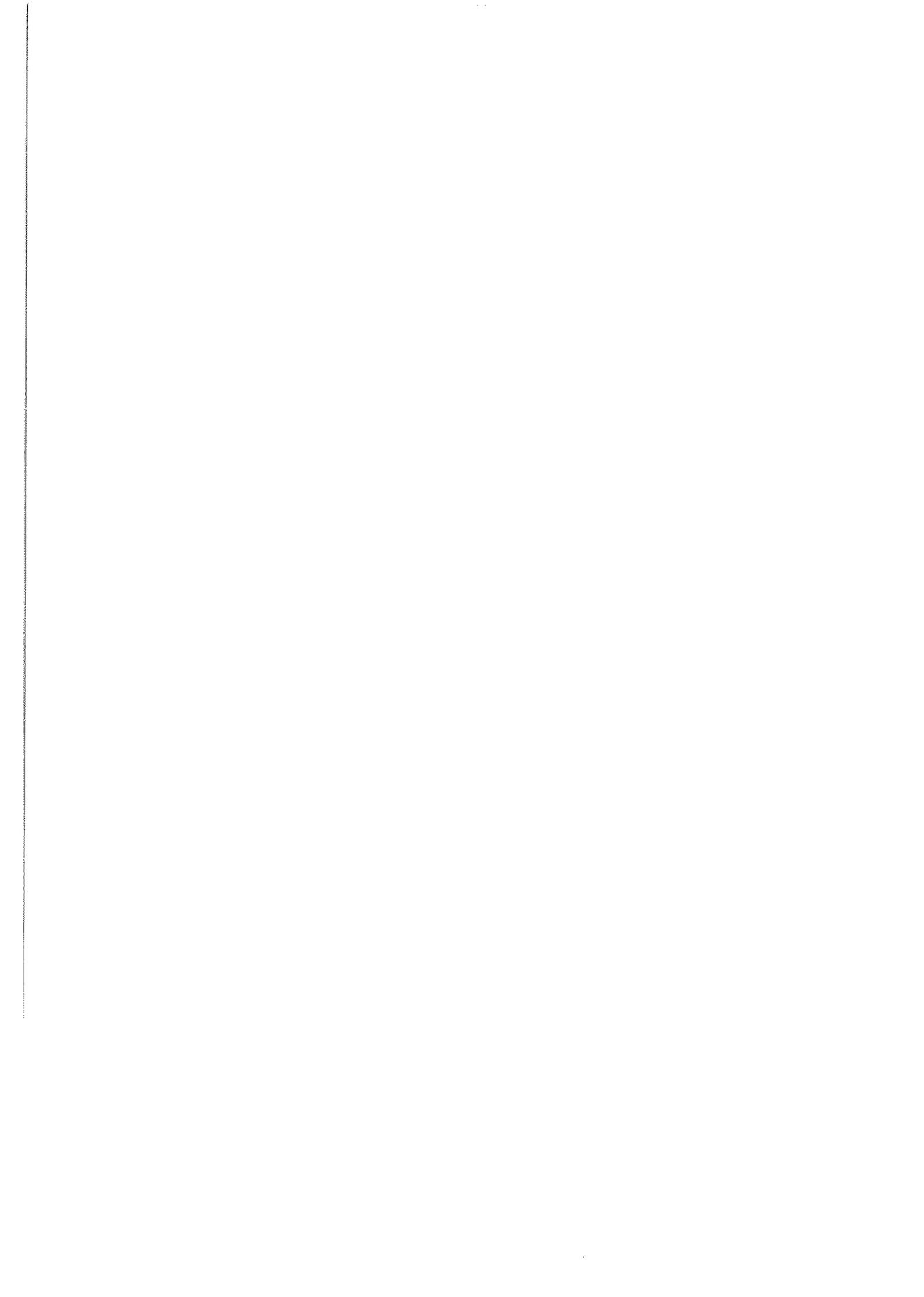
- (II.1) J. BROCHARD and K. H. HELLWEGE, Z. Physik, 135, 1953, 620.
- (II.2) J. FUERXER, Thèse de 3^o cycle, ORSAY 1967.
- (II.3) A. BAYLE, J. ESPIARD, C. BRETON, M. CAPEF et L. HERMAN, Rev. d'Optique, 11, 1962, 585.

CHAPITRE III

- (III.1) Atomic Energy Levels - National Bureau of Standards - Washington - Circular 467, Vol. II, 1952, 37.
- (III.2) J. S. GRIFFITH, Theory of transition metal ions, University Press, Cambridge, 1961.
- (III.3) E. P. WIGNER, Group Theory and its applications to the quantum mechanics of atomic spectra, Acad. Press, N. Y., 1959.
- (III.4) M. TINKHAM, Group Theory and quantum mechanics, Mc Graw-Hill, N. Y., 1964.
- (III.5) G. F. KOSTER, J. O. DIMMOCK, R. G. WHEELER and H. STATZ, Properties of the thirty-two point group, M. I. T., Press Cambridge, Mass., 1963.
- (III.6) B. BLEANEY and D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc., A205, 1951, 336.
- (III.7) B. BLEANEY and K. W. H. STEVENS, Rep. Prog. Phys., 16, 1953, 108.
- (III.8) K. H. HELLWEGE, Ann. Phys., 4, 1948, 95.
- (III.9) M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS and J. K. WOOTEN Jr, The 3-j and 6-j Symbols, Technology Press, M. I. T., N. Y., 1959.
- (III.10) J. MARGERIE, J. de Phys., 26, 1965, 268.
- (III.11) R. C. TREES, Phys. Rev., 83, 1951, 756.
- (III.12) C. W. NIELSON and G. F. KOSTER, Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations M. I. T. Press, 1963.

CHAPITRE IV

- (IV.1) S. FENEUILLE, D. E. S., Paris 1963.
- (IV.2) R. STEVENSON, J. Appl. Phys., 39, 1968, 1143.
- (IV.3) L. COUTURE, Ann. de Phys., 2, 1947, 5.
- (IV.4) V. ANANTHANARAYANAN, Z. Physik, 163, 1961, 144.
- (IV.5) V. ANANTHANARAYANAN, Z. Physik, 166, 1962, 318.
- (IV.6) V. ANANTHANARAYANAN, J. Chem. Phys., 48, 1968, 573.
- (IV.7) L. L. LOHR, Jr., J. Chem. Phys., 45, 1966, 3611.
- (IV.8) A. ZALKIN, J. D. FORRESTIER et D. H. TEMPLETON, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California, July 1963 (U C R L 10902)
- (IV.9) S. KOIDE et M. H. L. PRYCE, Phil. Mag., 3 n° 30, 1958, 607.
- (IV.10) D. D. SELL, R. L. GREENE, W. M. YEN and A. L. SCHAWLOW, J. of Appl. Phys., 37, 1966, 1229.
- (IV.11) V. V. EREMENKO, Yu. A. POPKOV et Yu. G. LITVINENKO, Soviet Physics, JETP, 20, 1965, 1165.
- (IV.12) I. TSUJIKAWA et E. KANDA, J. Phys. Soc. Japan, 18, 1963, 1382.
- (IV.13) C. G. SHULL, W. A. STAUSER et E. O. WOLLAN, Phys. Rev., 83, 1951, 333.
- (IV.14) N. C. TOMBS et H. P. ROOKSBY, Nature, 165, 1950, 442.
- (IV.15) I. MAARTENSE, Phys. Rev., 188, 1969, 924.
- (IV.16) Analyse réalisée au CEA, section de Chimie Analytique Appliquée, 92260 - Fontenay-aux-Roses.
- (IV.17) I. E. DZIALOSHINSKII, Soviet Phys., JETP, 5, 1957, 1259.
- (IV.18) A. S. BOROVNIK-ROMANOV, Soviet Phys., JETP, 36, 1959, 539.



LISTE DES ARTICLES PUBLIES

- (1) A. LE PAILLIER-MALECOT et C. DELSART, C. R. Acad. Sc. Paris, 1969, B268, 1032
Spectre d'absorption optique d'un cristal d'oxyde de manganèse (MnO)
dans l'état antiferromagnétique, page 1
- (2) A. LE PAILLIER-MALECOT et L. COUTURE, J. de Chem. Phys., 62, 1965, 359.
Spectres d'absorption optiques de l'ion Mn^{2+} dans certains sels
hydratés; page 5
- (3) A. LE PAILLIER-MALECOT, J. de Phys., 1968, 29, 508.
Etudes expérimentales et théorique de l'effet Zeeman des raies du nitrate
de manganèse et de cérium ($Mn_3 Ce_2 (NO_3)_{12}, 24 H_2O$), page 13
- (4) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1968, B266, 804.
Spectre d'absorption optique du carbonate de manganèse ($MnCO_3$) dans le
visible et dans l'ultraviolet, page 21
- (5) A. LE PAILLIER-MALECOT et C. DELSART, C. R. Acad. Sc. Paris, 1970, B270, 58.
Spectre d'absorption optique à grande résolution du carbonate de manganèse
($MnCO_3$) dans l'ultraviolet proche ($4100 - 3400 \text{ \AA}$), page 25
- (6) A. LE PAILLIER-MALECOT, J. de Phys., déposé en oct. 1972.
Etude spectroscopique de l'ion Mn^{2+} dans un monocristal de carbonate de
manganèse naturel ($MnCO_3$), en phases paramagnétique et antiferromagnétique,
page 29
- (7) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1965, 260, 2777.
Spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de magnésium
($MnMg_2Cl_6, 12H_2O$) dans l'ultraviolet, page 65
- (8) A. LE PAILLIER-MALECOT, Spectrochi. Acta, 1971, 26B, 669.
Etude, dans l'ultraviolet proche, du spectre d'absorption optique et de
l'effet Zeeman des raies fines du chlorure de manganèse et de magnésium,
 $MnMg_2Cl_6, 12H_2O$, page 69

- (9) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1965, 260, 1142.
Effet Zeeman d'une raie du spectre visible du chlorure de manganèse et de magnésium, $Mn Mg_2 Cl_6, 12H_2O$, page 77
- (10) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1965, 261, 3346.
Etude expérimentale du spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium ($Mn Cs Cl_3, 2H_2O$) dans le visible et l'ultraviolet, page 81
- (11) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1967, 265, 657.
Etude théorique du spectre d'absorption du chlorure de manganèse et de césium, ($Mn Cs Cl_3, 2H_2O$), page 85
- (12) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1965, 261, 943.
Spectre d'absorption optique d'un sulfate acide de manganèse et de potassium ($Mn K_4 H_2 (SO_4)_4, 2H_2O$) dans l'ultraviolet, page 89
- (13) A. LE PAILLIER-MALECOT, J. of Quant. Spect. and Rad. Transf., déposé en Sept. 1972.
Spectre d'absorption et effet Zeeman de l'ion Mn^{2+} dans un sulfate acide de manganèse et de potassium, $Mn K_4 H_2 (SO_4)_4, 2H_2O$, à basse température, page 93
- (14) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sc. Paris, 1972, B274, 1330.
Décomposition Zeeman des raies d'absorption, dans le visible, du sulfate acide de manganèse et de potassium, $Mn K H (SO_4)_2, 2H_2O$, page 115

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique d'un cristal d'oxyde de manganèse (MnO), dans l'état antiferromagnétique.* Note (*) de Mme ANNIC LE PAILLIER-MALÉCOT et M. CHRISTIAN DELSART, présentée par M. Pierre Jacquinot.

Cette étude a été faite sur des cristaux de MnO pour des températures allant de 300 à 1,7°K; elle montre l'existence à basses températures de raies satellites correspondant aux transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ et ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$. On a pu observer la variation de couleur quand la température décroît ainsi que l'apparition d'une raie polarisée.

L'oxyde de manganèse, MnO, a une température de Néel de 117,8°K⁽¹⁾; son spectre d'absorption optique permet l'étude des niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} dans les états paramagnétique et antiferromagnétique. G. W. Pratt Jr et R. Coelho⁽²⁾ ont étudié le spectre d'absorption optique d'une lame de MnO, d'épaisseur de $8 \cdot 10^{-2}$ mm collée sur une plaque de quartz, aux températures de 300 et 78°K. Nous nous sommes proposés de poursuivre cette étude du spectre d'absorption dans l'état antiferromagnétique à de plus basses températures.

A 300°K, l'oxyde de manganèse a la structure de NaCl (réseau cristallin cubique à faces centrées). Le plan de clivage (100)⁽³⁾ a permis l'orientation de l'échantillon de MnO, qui nous a été fourni par la Maison Cacermet. Étant donné l'opacité de ce sel, nous nous sommes servis, pour l'étude dans le rouge et le bleu, de lames cristallines dont l'épaisseur est respectivement égale à $18 \cdot 10^{-2}$ mm (ou $25 \cdot 10^{-2}$ mm) et $7 \cdot 10^{-2}$ mm, cette dernière lame étant collée sur une plaque de silice fondue. De nombreux essais de colle nous ont permis de choisir la colle commerciale « Limpidol » qui a un coefficient d'absorption très faible dans le bleu et qui, de plus, résiste aux variations de températures.

Nous avons travaillé avec deux montages expérimentaux pour lesquels les températures les plus basses atteintes sont respectivement 1,7 et 4,2°K. Dans le premier cas, nous avons utilisé un spectrographe Huet A II de faible résolution. Dans l'autre, le contraste insuffisant donné par la plaque photographique nous a obligés à travailler, pour les raies d'absorption d'intensité faible, avec un spectrophotomètre intégrateur dont les principaux organes sont un spectromètre Sopra à réseau de type Ebert Fastie, de focale 1150 mm et un ratiomètre⁽⁴⁾ qui permet l'enregistrement du rapport du flux lumineux transmis par le cristal au flux incident.

G. W. Pratt Jr et R. Coelho⁽²⁾ ont trouvé que, à 300°K, le spectre de MnO présente trois régions d'absorption situées à 16 393, 20 833 et $23\ 610\text{ cm}^{-1}$, qui sont respectivement attribuées aux transitions partant

du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ vers les niveaux excités ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$ et 4A_1 , ${}^4E({}^4G)$; ces auteurs ne signalent aucun changement dans le spectre entre 300 et 78°K.

Notre étude, et en particulier celle de cristaux plus épais, fait apparaître de nouvelles particularités dans le spectre d'absorption. Dès la température de 300°K, les deux régions extrêmes sont formées chacune de deux bandes d'absorption larges : 15 700 et 16 260 cm^{-1} pour la première, et 23 360 et 23 800 cm^{-1} pour l'autre, tandis que la bande 20 833 cm^{-1} , relative à la transition ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ ne donne aucune décomposition pour les lames cristallines employées.

Une décomposition supplémentaire se produit à plus basse température pour certaines de ces bandes d'absorption. De plus, à 4,2°K, il apparaît, sur le côté de la bande située dans le rouge et du côté des nombres d'ondes décroissants, des raies satellites. Leur intensité permet de les séparer en deux groupes : l'un, le plus proche de la bande d'absorption est formé de cinq raies larges et intenses, l'autre, situé dans le rouge plus lointain, est formé de raies d'intensité faible. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau; pour chaque raie ou bande, on indique le nombre d'ondes σ , une évaluation de l'intensité I et la largeur l .

A 4,2°K, dans la région de 23 850 cm^{-1} , il apparaît de même, sur le bord de la bande d'absorption et du côté des nombres d'onde décroissants, un ensemble de raies (voir tableau). Leur intensité permet aussi de les classer en deux groupes, les plus fortes étant les plus proches de la bande d'absorption.

La position de toutes les raies que nous venons de mentionner, a été déterminée pour différentes températures. Dans le tableau, on donne le déplacement de chaque raie lorsque la température croît de 4,2 à 20°K. Comme on peut le remarquer, il existe deux catégories de raies, celles qui ont un déplacement nul ou faible et celles qui se déplacent de façon appréciable, soit vers le rouge, soit vers le violet. Les mesures des positions des raies les plus intenses faites à partir d'enregistrements des plaques photographiques à 1,7°K montrent que le déplacement continue, dans le même sens, pour chacune d'elles.

Des phénomènes semblables ont été observés sur MnF_2 qui a une température de Néel de 68°K (⁵). Il semble que l'explication théorique de ces raies satellites dues à l'état antiferromagnétique, ne soit possible que par la théorie des ondes de spin (⁶).

A 300°K, la couleur des lames cristallines d'épaisseur $25 \cdot 10^{-2}$ mm est verte avec des zones rouges, de répartition aléatoire. En lame très fine ($7 \cdot 10^{-2}$ mm), le cristal est uniformément vert. En éclairant des lames cristallines d'épaisseur $25 \cdot 10^{-2}$ mm, avec une lumière blanche, on s'aperçoit que, à mesure que la température décroît, les domaines verts disparaissent et à 4,2°K, le cristal est uniformément rouge. On peut penser que les zones rouges qui demeurent à température élevée sont dues à la persistance de

TABLEAU.

Spectre d'absorption optique de MnO pour $T < T_N$.

Niveaux excités.	77°K.			4,2°K.			Déplacement (cm ⁻¹) (4,2 → 20°K).	
	σ (cm ⁻¹).	I.	l (cm ⁻¹).	σ (cm ⁻¹).	I.	l (cm ⁻¹).		
⁴ T ₁ (⁴ G).....				15 249	f	20	+ 5	
				15 459	tf	20	+ 5	
				15 556	f	20	+ 9	
		15 630	m	150	15 645	TF	} 40	+ 1
		15 750	m	150	15 696 (°)	f		- 6
					15 770	m	} 60	0
					15 804	m		0
					15 904	F	60	- 3
					16 100	m	} 800	
					16 200	F		
	16 400	F	800	16 400	F			
				17 030 (°)	m	300		
⁴ T ₂ (⁴ G).....	20 833	m	500	20 833	m	500		
⁴ A ₂ , ⁴ E(⁴ G).				23 109	tf	10	- 10	
				23 225	f	10	- 5	
				23 301	tf	10	+ 1	
				23 323	f	10	- 2	
				23 353	m	50	- 5	
				23 436	F	50	- 3	
		23 620	m	300	23 487	f	50	- 8
	23 850	m	600	23 850	m	500		

TF, très forte; F, forte; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

(°) Raie située dans le pied de la raie 15 645 cm⁻¹.

(°) Cette raie est polarisée.

domaines d'orientation des moments magnétiques; cette hypothèse est à rapprocher des résultats trouvés par C. G. Shull et coll. (7), en étudiant la diffraction de neutrons : ces auteurs montrent que, à 300°K, dans MnO, il existe un ordre magnétique à faible distance.

En dessous de la température de Néel, le cristal présente une déformation rhomboédrique [(8), (9)], qui nous a conduits à faire une étude en lumière polarisée. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau de lumière sortant du cristal suivant deux directions du vecteur champ électrique E. Trois lames cristallines, notées a, b et c, ont été taillées parallèlement aux trois faces principales du cube; l'épaisseur est de 25.10⁻² mm. A 4,2°K, pour les deux lames a et b, on obtient deux spectres différents, tous deux non polarisés, quelle que soit l'orientation des lames par rapport à la fente d'entrée du spectrographe. Pour la lame c, avec les directions du vecteur E suivant les diagonales de la face du cube,

nous observons la polarisation d'une des raies ($\sigma = 17\ 030\ \text{cm}^{-1}$) située sur le bord de la bande d'absorption dans le rouge et vers les nombres d'ondes croissants. Les deux spectres différents obtenus à partir de la lame *c*, se retrouvent respectivement dans les spectres des lames *a* et *b*.

Signalons à 300°K que l'observation au microscope de la lame *c* montre une répartition de traits discontinus noirs parallèles et perpendiculaires entre eux, tandis que les lames *a* et *b* ne présentent que des plages rouges sombres.

- (*) Séance du 31 mars 1969.
- (¹) H. BARTHOLIN, D. BLOCH et R. GEORGES, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 360.
- (²) G. W. PRATT Jr et R. COELHO, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 281.
- (³) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 2, 1906, p. 70.
- (⁴) J. FUERXER, *Thèse de 3^e cycle*, Orsay, 1967.
- (⁵) D. D. SELL, R. L. GREENE, W. M. YEN, A. L. SHAWLOW et R. M. WHITE, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 1229.
- (⁶) D. D. SELL, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 1030.
- (⁷) C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER et E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 333.
- (⁸) N. C. TOMBS et H. P. ROCKSBY, *Nature*, 165, 1950, p. 442.
- (⁹) D. BLOCH, P. CHARBIT et R. GEORGES, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 430.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II,
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 505,
91-Orsay, Essonne.)

N° 39. — SPECTRES D'ABSORPTION OPTIQUES DE L'ION Mn^{2+} DANS CERTAINS SELS HYDRATÉS,

par ANNIE LE PAILLIER-MALECOT et LUCIENNE COUTURE.

[Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S., Bellevue, S.-et-O.]

(Manuscrit reçu le 7.9.64.)

SOMMAIRE.

Cette étude a été faite sur des monocristaux orientés de $MnSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (orthorhombique), $MnSO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2H_2O$ (triclinique) et $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ (rhomboédrique) aux températures de 20, 77 et 300 °K. Les spectres d'absorption de $MnSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, et de $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ présentent une polarisation caractéristique de transitions dipolaires électriques.

Introduction.

L'ion Mn^{2+} présente un spectre d'absorption comprenant des raies relativement fines, situées dans les deux régions de 22 000 à 33 000 cm^{-1} et de 38 000 à 40 000 cm^{-1} .

Divers expérimentateurs ont étudié cet ion, et cette question a pris un renouveau d'intérêt, après les travaux théoriques de TANABE et SUGANO (1, 2), d'ORGEL (3, 4) et de KOIDE et PRYCE (5).

Après les premières expériences de GIELESSON (6) sur un grand nombre de cristaux hydratés à la température de l'air liquide, citons les travaux de PAPPALARDO (7), sur un chlorure, des sulfates et le fluosilicate faits à la température de 20 °K, mais avec une faible résolution. STOUT (8) avec MnF_2 anhydre, TSUJIKAWA et COUTURE (9) avec $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ et $MnCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ont effectué des études portant sur des monocristaux orientés, en lumière polarisée, à 20 °K et avec une grande résolution. Enfin TSUJIKAWA et KANDA (10) ont étudié plus particulièrement l'effet, sur le spectre, de la transition de l'état paramagnétique à l'état anti-ferromagnétique des cristaux de $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ et de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Nous nous sommes proposés d'étendre les expériences faites à grande résolution et en lumière polarisée à un certain nombre d'autres sels hydratés de Mn^{2+} , en vue d'étudier ultérieurement l'effet

Zeeman pour les cristaux présentant des raies fines. Dans le présent travail, seule la région du visible limitée à 25 700 cm^{-1} est étudiée.

Dispositifs expérimentaux.

Nous avons préparé différents sels hydratés contenant l'ion Mn^{2+} : des sulfates de manganèse et de potassium $MnSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ et $MnSO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2H_2O$, un nitrate de manganèse et de cérium $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de solutions aqueuses, à température constante, puis taillés en forme de parallélépipèdes orientés cristallographiquement; ils sont enfin doucis et polis.

Afin de réaliser les spectres d'absorption à basse température, nous nous sommes servis d'un cryostat en « Pyrex », formé de deux vases de Dewar concentriques, tel que celui utilisé par BROCHARD et HELLWEGE (11). Les cristaux sont placés dans le vase intérieur et baignent directement dans le liquide réfrigérant. Nous avons obtenu ainsi, pour les cristaux, les températures suivantes : 4,2, 20, 77 et 300 °K.

Nous avons étudié par photographie à faible et grande dispersion, les spectres d'absorption des monocristaux orientés, dans toute la région du visible :

— Dans le premier cas, nous nous sommes servis d'un spectrographe Huel, à prismes, de dispersion 0,076 $mm/\text{Å}$ vers 4 100 Å (pouvoir de résolution utilisé 6 000). La source employée est une lampe à ruban de tungstène.

— Dans l'autre cas, le spectrographe est à réseau. Il est employé dans le onzième ordre avec une dispersion de 2 $mm/\text{Å}$ et un pouvoir de résolution utilisé de 20 000, très inférieur au pouvoir de réso-

lution théorique de l'appareil, mais qui suffit à donner tous les détails du spectre. La source de lumière est une lampe à arc de zirconium. Les raies de référence sont des raies d'émission du zirconium ou de l'argon contenu dans la lampe, qui apparaissent sur le fond continu du spectre ainsi que l'on peut le voir sur les enregistrements.

Les intensités des raies sont estimées de façon approximative d'après des enregistrements microphotométriques des plaques photographiques. Remarquons qu'elles ont été déterminées par des mesures faites sur les sommets des raies en ne tenant pas compte de leur largeur.

Résultats.

Les spectres d'absorption de l'ion Mn^{2+} ne présentent pas de bandes fortes. Des bandes fines et des raies apparaissent dans le visible vers $25\ 000\ cm^{-1}$. Aussi, avons-nous étudié particulièrement la région du spectre comprise entre $24\ 700\ cm^{-1}$ ($4\ 050\ \text{Å}$) et $25\ 300\ cm^{-1}$ ($3\ 950\ \text{Å}$).

D'une façon générale, lorsque la température croît à partir de $20\ ^\circ K$, on observe un élargissement des raies et un déplacement de leurs nombres d'ondes vers les valeurs plus faibles. On constate que certaines raies s'élargissent encore jusqu'à la température de $300\ ^\circ K$ et que d'autres disparaissent presque complètement.

1) Sulfate acide de manganèse et de potassium: $Mn\ SO_4, 2\ K_2SO_4, H_2SO_4, 2\ H_2O$.

Ce sel cristallise dans le système orthorhombique.

Sa forme présente une symétrie D_{2h} ($\begin{smallmatrix} 2 & 2 & 2 \\ m & m & m \end{smallmatrix}$)⁽¹²⁾.

La solution-mère est obtenue en dissolvant dans de l'eau distillée, des quantités de $MnSO_4$, de K_2SO_4 et de H_2SO_4 , données par la formule elle-même.

La taille du cristal a été faite suivant un parallélépipède rectangle dont les arêtes sont parallèles aux trois axes cristallographiques binaires a , b , et c .

A $20\ ^\circ K$, le spectre d'absorption comporte deux doublets composés de raies assez larges.

Les résultats sont donnés dans le tableau I a (faible résolution) pour les températures de 77 et $300\ ^\circ K$ et dans le tableau I b (fig. 1) (forte résolution) pour une température de $20\ ^\circ K$.

Pour chaque raie, on indique le nombre d'ondes σ , l'intensité relative I , et la largeur l , pour différentes orientations du faisceau lumineux (L), du champ électrique (E) ou magnétique (M) de l'onde incidente. Les lettres placées en indice donnent la direction

des vecteurs L, E et M relativement aux axes cristallographiques a , b et c .

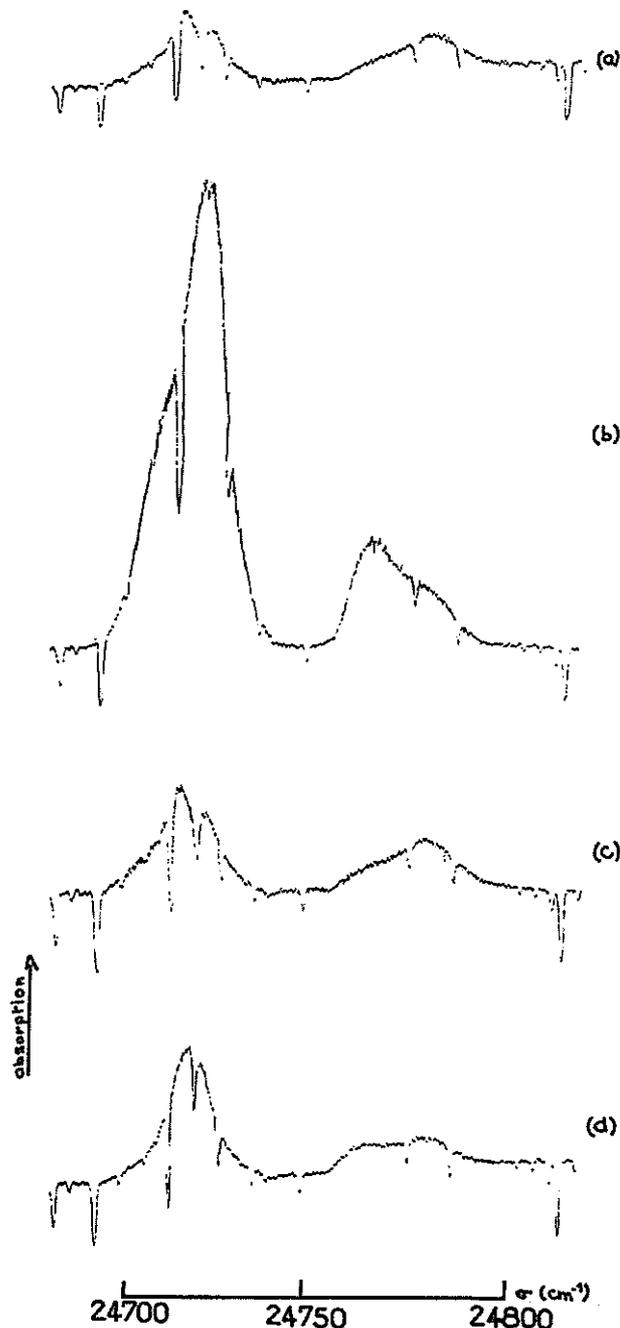


Fig. 1. — Spectre d'absorption à $20\ ^\circ K$ de $MnSO_4, 2\ K_2SO_4, H_2SO_4, 2\ H_2O$ pour différentes polarisations:

- a) L_b, E_a, M_c ;
- b) L_b, E_c, M_a ;
- c) L_c, E_a, M_b ;
- d) L_c, E_b, M_a .

L'intensité de la composante L_b, E_c, M_a de la

raie $24\ 716\text{ cm}^{-1}$ (à $20\text{ }^\circ\text{K}$) ou $24\ 710\text{ cm}^{-1}$ (à $77\text{ }^\circ\text{K}$) a été prise arbitrairement égale à 10.

TABLEAU I a

Spectre d'absorption à faible dispersion de $MnSO_4, 2\ K_2SO_4, H_2SO_4, 2\ H_2O$ à différentes températures.

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	L_b								L_a							
	E_a, M_c				E_c, M_a				E_c, M_b				E_b, M_c			
	77°K		300°K		77°K		300°K		77°K		300°K		77°K		300°K	
	I	L	I	L	I	L	I	L	I	L	I	L	I	L	I	L
24 700					5	15					5	15				
24 710	8	15			10	15	3	50	10	15	2	50	8	15		
24 755	4	15			5	15			5	15			4	15		
24 765	6	20	1	40	4	20	5	40	4	20	4	40	2	20	1	40

TABLEAU I b

Spectre d'absorption à grande dispersion de $MnSO_4, 2\ K_2SO_4, H_2SO_4, 2\ H_2O$ à $20\text{ }^\circ\text{K}$.

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	J				$L\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
	L_b		L_c		
	E_a, M_c	E_c, M_a	E_a, M_b	E_b, M_a	
24 708	0,5	6	0,5	0	15
24 716	2	10	2,5	2	10
24 762	0,5	4	0,5	0,5	15
24 772	1	2	1	0,5	15

Les résultats expérimentaux montrent que le spectre est constitué de raies d'absorption dipolaire électrique (les intensités des raies pour le spectre E_c, M_a et E_b, M_a sont, par exemple, très différentes). D'autre part les spectres correspondant à E_c se différencient nettement des spectres E_a et E_b pour lesquels les raies présentent des intensités voisines.

2) Sulfate acide de manganèse et de potassium: $MnSO_4, KHSO_4, 2\ H_2O$.

Ce sel est triclinique. La symétrie de sa forme est $C_i\ (\bar{1})$ (13). Le cristal est obtenu par évaporation d'une solution préparée en dissolvant les quantités des sulfates données par la formule, mais avec un excès d'acide sulfurique.

Son étude à faible dispersion et à $20\text{ }^\circ\text{K}$, pour une orientation non déterminée, nous montre l'existence d'une raie fine et de raies diffuses (tableau II a); l'intensité de la raie $24\ 747\text{ cm}^{-1}$ a été prise arbitrairement égale à 10.

TABLEAU II a

Spectre d'absorption à faible dispersion de $MnSO_4, KHSO_4, 2\ H_2O$ à $20\text{ }^\circ\text{K}$.

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	I	$L\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
24 747	10	5
24 856	6	25
25 095	7	30
25 141	6	25
25 198	11	20
25 207	12	25

TABLEAU II b

Spectre d'absorption à grande dispersion de $MnSO_4, KHSO_4, 2\ H_2O$ à $20\text{ }^\circ\text{K}$.

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	I	$L\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
24 746,1	6	3
24 749,2	10	2
24 855,6	4	8
24 859,3	4	6

A grande dispersion et à $20\text{ }^\circ\text{K}$, les raies situées vers $24\ 747$ et $24\ 856\text{ cm}^{-1}$ sont dédoublées (tableau II b et fig. 2). Dans ce tableau, c'est l'intensité de la raie $24\ 749,2\text{ cm}^{-1}$ qui a été prise arbitrairement égale à 10.

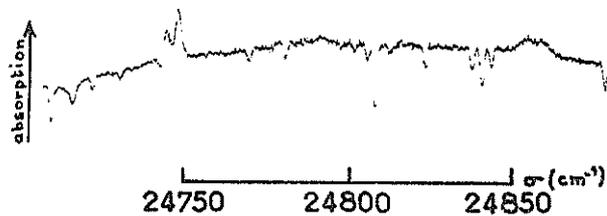


Fig. 2. — Spectre d'absorption de $MnSO_4, KHSO_4, 2\ H_2O$ à $20\text{ }^\circ\text{K}$.

3) Nitrate de manganèse et de cérium: $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12}, 24\ H_2O$.

Ce sel cristallise dans le système rhomboédrique. La symétrie de la forme cristalline est $D_{3d}\ (\bar{3}\ 2/m)$ (14). La structure du cristal a été déterminée à la température ordinaire, par diffraction des rayons X, sur un sel isomorphe de magnésium et de cérium de formule $Mg_3Ce_2(NO_3)_{12}, 24\ H_2O$ (15). La symétrie proposée est $C_{3i}\ (\bar{3})$. La maille élémentaire contient un seul ion Mg^{2+} de symétrie $C_{3i}\ (\bar{3})$ et deux ions Mg^{2+} de symétrie $C_3\ (3)$. Chaque atome de Mg

(ou de Mn) est entouré de six molécules d'eau, les atomes d'oxygène étant situés aux sommets d'un octaèdre.

La solution-mère est obtenue en dissolvant, dans de l'eau distillée, des nitrates de manganèse et de cérium selon les proportions données par la formule. Le cristal, qui se présente en plaques hexagonales, est taillé en forme de parallépipède rectangle dont une des arêtes est parallèle à l'axe ternaire.

Les résultats sont donnés dans le tableau III a à 77 et à 300 °K (faible résolution) et dans le tableau III b et la figure 3 à la température de 20 °K (grande résolution).

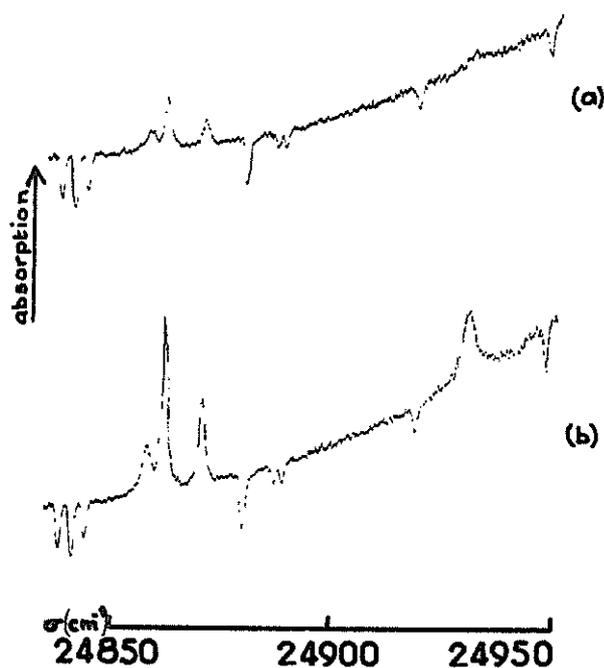


Fig. 3. — Spectre d'absorption à 20 °K de $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ pour différentes polarisations :

- a) L_{\perp} , $E_{//}$, M_{\perp} ;
b) L_{\perp} , E_{\perp} , $M_{//}$.

A 20 °K, comme à 4,2 °K, le spectre d'absorption comporte quatre raies fines (un triplet et une raie isolée). Les signes \perp et $//$ placés en indice, donnent la direction des vecteurs L , E et M relativement à l'axe cristallographique (\perp et $//$ signifient respectivement perpendiculaire et parallèle à cet axe).

L'intensité de la composante L_{\perp} , $E_{//}$, M_{\perp} de la raie 24 925 cm^{-1} à 77 °K et celle de la composante L_{\perp} , E_{\perp} , $M_{//}$ de la raie 24 860,6 cm^{-1} à 20 °K ont été prises arbitrairement égales à 10.

Les résultats expérimentaux montrent que, pour le spectre d'absorption, les transitions observées sont relatives au moment dipolaire électrique. (Le

spectre L_{\perp} , $E_{//}$ et M_{\perp} se différencie nettement des autres, si on regarde l'intensité des raies.)

TABLEAU III a

Spectre d'absorption à petite dispersion de $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$, à différentes températures.

σ (cm^{-1})	L_{\perp}							
	$E_{//}$				E_{\perp}			
	77°K		300°K		77°K		300°K	
	I	L	I	L	I	L	I	L
24 860	3	15			4	15		
24 866	6	15			8	15		
24 925					10	5	2	15

TABLEAU III b

Spectre d'absorption à grande dispersion de $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ à 20 °K.

σ (cm^{-1})	$L_{//}$		L_{\perp}				I (cm^{-1})
	E_{\perp}	M_{\perp}	$E_{//}$	M_{\perp}	E_{\perp}	$M_{//}$	
24 857,2		2		1		3	2
24 860,6		7		3		10	2
24 869,6		3		2		6	2
24 931,2		3		0		4	1

En conclusion, on peut remarquer que $MnSO_4 \cdot 2 K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ et $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ ont des spectres d'absorption qui présentent une polarisation due à des transitions dipolaires électriques. Or le spectre d'absorption du fluosilicate de manganèse étudié par TSUJIKAWA et COUTURE (9) présente une polarisation relative au moment dipolaire magnétique.

Discussion.

La configuration électronique de l'ion Mn^{2+} ($Mn III$) est $3d^5$.

Dans l'ion libre, le niveau fondamental est 6S ; les valeurs expérimentales des fréquences des niveaux relativement au niveau de base sont (10) :

6S	0 cm^{-1}
4G	26 850 cm^{-1}
4P	29 200 cm^{-1}
4D	32 350 cm^{-1}
4F	43 600 cm^{-1}

Chacun des niveaux considérés ayant une structure fine, les nombres d'ondes donnés sont les valeurs moyennes des fréquences des diverses composantes.

La théorie de RACAH (17) permet le calcul des niveaux d'énergie pour la configuration $3d^5$. Les énergies des différents niveaux excités, relativement au niveau de base 6S , sont données par :

4G	$10B + 5C$
4P	$7B + 7C$
4D	$17B + 5C$
4F	$22B + 7C$

Les paramètres de RACAH B et C correspondent aux interactions électrostatiques entre les électrons d ; ils sont définis à partir des intégrales de SLATER (18).

Dans le cas où les ions Mn^{2+} ne sont plus libres, mais se trouvent dans des cristaux hydratés ou des solutions aqueuses, chaque ion manganèse est situé au centre d'un octaèdre d'ions oxygène; il en est ainsi, comme l'étude aux rayons X l'a montré, dans le cas du nitrate. Les études théoriques ont été faites dans la première approximation du champ cubique.

Y. TANABE et S. SUGANO (1, 2) considèrent l'influence du champ cristallin cubique sur l'ion manganèse Mn^{2+} en négligeant l'effet du couplage spin-orbite. Ils déterminent les valeurs des paramètres B et C à partir des niveaux observés de l'ion libre, et considèrent que ces valeurs restent inchangées en présence du champ cristallin de paramètre Dq . ORGEL (3, 4) donne le schéma de décomposition des niveaux excités dans une coordination octaédrique en fonction de Dq , et il précise la valeur de ce paramètre; cependant les valeurs des paramètres B et C ne sont pas données. JØRGENSEN (19, 20) prend un paramètre de champ cristallin voisin de celui donné par ORGEL. Enfin HEIDT, KOSTER et JOHNSON (21) déterminent les paramètres de RACAH B et C, d'abord dans l'ion libre, ensuite en présence du champ cristallin.

Toutes ces études montrent que, dans un cristal, les niveaux excités les plus bas de l'ion Mn^{2+} , proviennent de la décomposition des niveaux 4G et 4D de l'ion libre. Dans un champ cristallin de symétrie cubique, la décomposition des niveaux de l'ion libre donne respectivement pour 6S : 6A_1 , pour 4G : 4A_1 , 4E , 4F_1 et 4F_2 et pour 4D : 4E et 4F_2 .

Le tableau IV donne, pour chaque auteur, les différentes valeurs des paramètres utilisés et les fréquences des niveaux excités.

Les raies d'absorption observées dans ce travail, se situent vers $25\,000\text{ cm}^{-1}$ et peuvent donc être attribuées aux transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ et ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$. Ces deux niveaux excités ${}^4A_1({}^4G)$ et ${}^4E({}^4G)$ présentent une dégénérescence accidentelle, et, d'autre part, les énergies des transitions entre des états de même configuration orbitale

restent constantes quand Dq varie; il en résulte que les raies dues à ces transitions sont fines. KOIDE et PRYCE (5) montrent, en considérant l'effet de covalence, que c'est le niveau 4A_1 qui est le plus bas et que ces deux niveaux sont distants de 100 cm^{-1} .

TABLEAU IV

Valeurs des paramètres et fréquences des niveaux excités de l'ion Mn^{2+} dans un champ cristallin.

	Tanabe et Sugano (2)	Heidt, Koster et Johnson (21)	Orgel (4)	Jørgensen (20)
B	860 cm^{-1}	671 cm^{-1}	-	-
C	$3\,850\text{ cm}^{-1}$	$3\,710\text{ cm}^{-1}$	-	-
$10 Dq$	$12\,300\text{ cm}^{-1}$	$8\,480\text{ cm}^{-1}$	$7\,900\text{ cm}^{-1}$	$7\,800\text{ cm}^{-1}$
${}^4F_1({}^4G)$	-	$19\,400\text{ cm}^{-1}$	$18\,800\text{ cm}^{-1}$	$18\,800\text{ cm}^{-1}$
${}^4F_2({}^4G)$	$19\,600\text{ cm}^{-1}$	$22\,800\text{ cm}^{-1}$	$23\,000\text{ cm}^{-1}$	$23\,000\text{ cm}^{-1}$
${}^4A_1({}^4G)$	} $26\,200\text{ cm}^{-1}$	} $25\,200\text{ cm}^{-1}$	$24\,900\text{ cm}^{-1}$	} $25\,000\text{ cm}^{-1}$
${}^4E({}^4G)$			$25\,150\text{ cm}^{-1}$	
${}^4F_2({}^4D)$	-	$28\,200\text{ cm}^{-1}$	$28\,000\text{ cm}^{-1}$	$28\,100\text{ cm}^{-1}$
${}^4E({}^4D)$	-	$29\,900\text{ cm}^{-1}$	$29\,700\text{ cm}^{-1}$	$29\,700\text{ cm}^{-1}$

Cependant, en général, la symétrie du champ cristallin entourant les ions manganèse est inférieure à la symétrie cubique. Si on considère, en deuxième approximation, la symétrie ternaire (cas du nitrate de manganèse et de cérium), la décomposition du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ et des composantes ${}^4A_1({}^4G)$ et ${}^4E({}^4G)$ du niveau excité 4G sans ou avec le couplage spin-orbite, est donné dans le tableau V.

D'après les résultats de résonance paramagnétique pour les sels hydratés de manganèse, la séparation du niveau fondamental en trois doublets de Kramers n'est que de quelques centièmes de cm^{-1} (23, 24).

KOIDE et PRYCE (5) montrent que pour les états excités la grandeur de la séparation due au couplage spin-orbite est de l'ordre de 10 cm^{-1} et peut être mis en évidence expérimentalement.

Enfin, la théorie montre que, dans un champ cristallin de symétrie inférieure à la symétrie ternaire, le nombre de niveaux est le même que pour le champ ternaire.

La largeur des raies d'absorption optique de l'ion Mn^{2+} est telle que la décomposition du niveau de base n'intervient pas; il en résulte qu'on ne peut donner aucune règle de polarisation pour les transitions observées.

L'ensemble des spectres étudiés ici en détail, est attribué aux transitions aboutissant aux niveaux 4A et 4E résultant de la décomposition de 4G , symétrique.

Si dans cette région on peut attribuer avec certitude les raies d'absorption observées à l'ensemble des transitions 6A (6S) \rightarrow 4A , 4E (4G), il est difficile de faire des attributions plus précises, d'autant plus que la structure des deux sulfates est inconnue, et que celle du nitrate n'est pas connue à basse température.

Comparons les résultats trouvés sur le sel anhydre MnF_2 avec ceux signalés ici dans les sels hydratés de manganèse.

MnF_2 présente deux régions d'absorption : l'une située à $19\,400\text{ cm}^{-1}$ due à la transition 6A_1 (6S) \rightarrow 4F_1 (4G) et l'autre à $23\,500\text{ cm}^{-1}$ due à 6A_1 (6S) \rightarrow 4F_2 (4G). La première remarque que l'on fait, pour les cristaux étudiés, est l'absence de ces régions d'absorption, probablement parce qu'elles sont trop faibles.

Dans la région de $25\,000\text{ cm}^{-1}$, on trouve des raies dues à la transition 6A (6S) \rightarrow 4A , 4E (4G), quel que soit le sel, hydraté ou non.

Signaux de plus, pour MnF_2 , dans la région de l'ultraviolet, l'existence d'un spectre d'absorption dû aux transitions 6A_1 (6S) \rightarrow 4F_2 (4D), 6A_1 (6S) \rightarrow 4E (4D) et 6A_1 (6S) \rightarrow 4F_1 (4P). Des études préliminaires nous ont montré que les sels hydratés considérés ici présentent aussi un spectre d'absorption dans cette région.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. TANABE and S. SUGANO. — *J. phys. Soc. Japan*, 1954, 9, 753.
 (2) Y. TANABE and S. SUGANO. — *J. phys. Soc. Japan*, 1954, 9, 766.
 (3) L. E. OUEL. — *J. chem. Phys.*, 1955, (a) 23, 1004; (b) 23, 1819.
 (4) L. E. OUEL. — *J. chem. Phys.*, 1955, 23, 1824.
 (5) S. KOIDE and M. H. L. PUYCE. — *Philos. Mag.*, 1958, 3, no 30, 607.
 (6) J. GRASSMAN. — *Ann. Physik.*, 1935, 22, 537.
 (7) R. PAPPALARDO. — *Philos. Mag.*, 1957, 2, no 24, 1397.
 (8) J. W. STOUT. — *J. chem. Phys.*, 1959, 31, 709.
 (9) I. TSURUKAWA et L. COUTURE. — *C.R. Acad. Sci.*, 1960, 250, 2013.
 (10) I. TSURUKAWA et E. KANDA. — *J. Phys. Radium*, 1959, 20, 352.
 (11) J. BROCHARD and K. H. HELLMER. — *Z. Physik*, 1953, 185, 620.
 (12) P. GROTH. — *Chemische Kristallographie*, Verlag von Wilhelm Fingelmann, Leipzig, 1906, 2, 492.

Décomposition de niveaux de l'ion Mn^{2+} dans des champs cristallins cubique et tétraèdre.

TABLÉAU V

Ion libre	Champ cubique		Champ tétraèdre	
	Sans couplage spin orbite **	Avec couplage spin orbite ***	Sans couplage spin orbite **	Avec couplage spin orbite ****
6S	6A_1	$E''({}^6A_1)$ doublet	6A_1	$(2A)$ doublet
	6E	$U''({}^6E)$ quadruplet	6E	$(2E)$ doublet
4G	4A_1	$U''({}^4A_1)$ quadruplet	4A_1	$(2A)$ doublet
	4E	$E''({}^4E)$ doublet	4E	$(2E)$ doublet

(*) Notations spectroscopiques.

(**) Notations de MULLIKEN.

(***) Notations de GREFFER (22). I_1 notations de BETHE.

(****) Notations employées par TANABE et SUGANO.

De l'étude de l'effet de covalence (5), il résulte que le niveau 4A est situé au-dessous de 4E (distant de 100 cm^{-1}). Dans $MnSO_4 \cdot KHSO_4 \cdot 2H_2O$, l'en-semble du spectre d'absorption peut être séparé en deux régions : la première située entre $24\,700$ et $25\,000\text{ cm}^{-1}$ comprend deux doublets de raies fines, la deuxième entre $25\,100$ et $25\,400\text{ cm}^{-1}$ est formée de quatre raies fines. L'attribution des quatre raies fines de la première région à 4A (décomposition) nécessite deux familles d'ions, ce qui n'est pas étonnant dans un cristal si complexe. Les raies fines pourraient alors être attribuées aux transitions dues à 4E (décomposition); cependant il faut remarquer que l'hypothèse des deux familles d'ions nécessite l'observation de huit raies et que seulement quatre sont vues.

Dans l'autre sulfate ($MnSO_4 \cdot 2K_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$), il apparaît quatre raies dans la première région disposées aussi en deux doublets. On pourrait les attribuer à 4A avec l'hypothèse de deux familles d'ions occupant des sites différents dans la maille. Ces raies sont très larges; il est normal de considérer, par suite d'une augmentation aussi importante de largeur, que les raies qui devraient être dans la deuxième région, dues à 4E , disparaissent.

Le nitrate de manganèse et de cérium a quatre raies fines dans la première région seulement. Or ce sel a deux familles d'ions Mn^{2+} , aussi on pourrait

- (13) P. GROTH. — *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906, 2, 494.
- (14) P. GROTH. — *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906, 2, 156.
- (15) H. TEMPLETON, A. ZALKIN and J. D. FORRESTER. — Lawrence Radiation Laboratory Berkeley, California, July, 1963.
- (16) Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Washington, 1952, Circular 467, Vol. 2, p. 37.
- (17) G. RACAH. — *Phys. Rev.*, 1942, 62, 438.
- (18) E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY. — *The theory of Atomic Spectra*, University Press, Cambridge, 1953.
- (19) C. K. JØRGENSEN. — *Acta chem. scand.*, 1954, 8, 1502.
- (20) C. K. JØRGENSEN. — *Acta chem. scand.*, 1957, 11, 53.
- (21) L. J. HEIDT, G. F. KOSTER and A. M. JOHNSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 6471.
- (22) J. S. GRIFFITH. — *Theory of transition metal ions*, University Press, Cambridge, 1961.
- (23) B. BLEANEY and D. J. F. INGRAM. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A205, 336.
- (24) B. BLEANEY and K. W. H. STEVENS. — *Rep. Progr. Phys.*, 1953, 16, 108.

Imprimé en France

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*,
Dépôt légal 2^e trimestre 1964. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHAÎRES.

ÉTUDES EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'EFFET ZEEMAN DES RAIES DU NITRATE DE MANGANÈSE ET DE CÉRIUM $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$

Par M^{me} A. LE PAILLIER-MALÉCOT,

Laboratoire Aimé-Cotton, C.N.R.S., Orsay, Essonne, Faculté des Sciences, Orsay.

(Reçu le 30 novembre 1967.)

Résumé. — Nous avons étudié la décomposition par effet Zeeman des quatre raies de la région bleue du spectre. Nous en avons déduit la valeur du facteur de séparation spectroscopique du niveau de base ainsi que les valeurs des écarts Zeeman des sous-niveaux excités. Diverses hypothèses ont été faites afin d'expliquer les résultats expérimentaux. Le meilleur accord entre la théorie et l'expérience a été obtenu en considérant les deux familles d'ions du cristal et en supposant que les raies observées sont dues aux transitions ${}^6A({}^6S) \rightarrow {}^4A, {}^4E({}^4G)$.

Abstract. — A study has been undertaken of the Zeeman splitting of the four lines of the blue region of the spectrum. The values of the spectroscopic splitting factor of the ground state and of the Zeeman separation of the excited states have been deduced. Various assumptions have been made for explaining experimental data. The best agreement has been obtained, between theory and experiment, by considering the two distinct types of ions in crystal, and by supposing that the observed lines correspond to the transitions ${}^6A({}^6S) \rightarrow {}^4A, {}^4E({}^4G)$.

I. Introduction. — Le spectre d'absorption optique de l'ion Mn^{2+} dans un cristal de manganèse et de cérium $Mn_3Ce_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$, a été déterminé expérimentalement [1]. Nous étudions ici la décomposition, par effet Zeeman transversal, d'un groupe de trois raies (24 857,9, 24 861,4 et 24 869,6 cm^{-1}) ayant chacune une largeur de 2 cm^{-1} et d'une raie isolée (24 928,5 cm^{-1}) (1) dont la largeur est de 3 cm^{-1} . Seule cette raie est polarisée.

Des expériences faites à champ variable et à diverses températures ont permis d'étudier la décomposition Zeeman, de déterminer la nature des sous-niveaux excités et de calculer leurs écarts Zeeman.

Dans ce travail, notre but a été d'essayer d'expliquer théoriquement le spectre Zeeman obtenu expérimentalement. Différentes hypothèses ont dû être faites afin de pouvoir employer les méthodes de calculs habituellement rencontrées en spectroscopie. Il a été possible de rendre compte des résultats expérimentaux (§ III.2) et de donner une interprétation complète du spectre étudié.

Les calculs numériques ont été effectués sur calculatrices électroniques CAB 500 et Pallas 32 k (C.N.R.S., Bellevue).

II. Résultats expérimentaux. — Nous avons travaillé dans le onzième ordre d'un spectrographe à

réseau avec une dispersion de 2 $mm/\text{Å}$ et un pouvoir de résolution de 20 000. Les températures utilisées sont 20, 4,2 et 1,7 °K. La source de lumière est une lampe à arc de zirconium. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau émergent du cristal suivant ses deux directions de polarisation. Le champ magnétique H (valeurs utilisées 13 500, 23 000 et 36 000 G) est produit par le grand électro-aimant de Bellevue.

Le nitrate de manganèse et de cérium cristallise dans le système rhomboédrique [2], et nous désignerons son axe ternaire par A_3 . La structure de ce cristal a été déterminée par diffraction des rayons X, à 300 °K sur un sel isomorphe, le nitrate de magnésium et de cérium ($Mg_3Ce_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$) [3] et [4]. Le groupe de symétrie du cristal est C_{3i}^2 . Chaque atome de Mg (ou de Mn) est entouré de six molécules d'eau, les oxygènes étant situés aux sommets d'un octaèdre presque régulier.

Les résultats expérimentaux pour l'ensemble des raies sont donnés dans le tableau I, aux températures de 20, 4,2 et 1,7 °K, pour une direction de l'axe A_3 respectivement parallèle et perpendiculaire au champ magnétique H . Dans ce tableau, on indique le nombre d'ondes σ et l'intensité relative I de chaque composante Zeeman, pour les deux orientations du champ électrique E .

Le spectre Zeeman observé est complexe. Cependant, des attributions peuvent être faites grâce aux études effectuées à diverses températures. En particulier, l'application de la loi de Boltzmann montre

(1) Une erreur a été commise sur le nombre d'ondes de cette raie dans [1]. La valeur exacte est celle donnée ici.

TABEAU I

SÉPARATION ZEMMAN DES RAIES DE $Mn_2C_2(NO_2)_{12}$, $24H_2O$

POUR UNE ORIENTATION DU CHAMP MAGNÉTIQUE H PARALLÈLE ET PERPENDICULAIRE A L'AXE A_3

$(H = 36\ 000 \Phi \text{ ET } gH \approx 1,7 \text{ cm}^{-1})$

POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

		$T = 1,7^\circ K$		$T = 4,2^\circ K$		$T = 20^\circ K$		
		σ (cm ⁻¹)	I	σ (cm ⁻¹)	I	σ (cm ⁻¹)	I	
HHA ₃	EHH	24 862,9	f	24 862,9	m	21 858,1	f	
		24 865,0	m	24 865,0	f	21 864,8	f	
		24 871,0	f	24 870,9	f	21 870,8	f	
	E L H	24 864,8	TF	24 864,9	f	24 861,5	f	
		24 870,8	m	24 870,8	f	24 874,4	f	
		24 931,6	f	24 931,6	m	24 924,9	f	
	HLA ₃	E L H	24 862,4	f	24 862,4	f	24 859,4	f
			24 864,7	m	24 864,7	f	24 864,7	f
			24 870,7	m	24 870,4	f	24 874,6	f
		E L H	24 863,5	TF	24 862,4	f	24 862,4	m
			24 864,7	m	24 864,7	f	24 864,7	f
			24 870,7	m	24 870,4	f	24 874,6	f
E L H		24 931,8	f	24 931,7	m	24 931,6	f	
		24 928,5	f	24 928,3	m	24 928,3	m	
		24 931,8	f	24 931,7	m	24 931,6	f	

$\nu_0 = 24\ 928,5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 24\ 857,9 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 24\ 861,4 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 24\ 869,6 \text{ cm}^{-1}$; L: large; TF: très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; ff: très faible; X désigne la fréquence théorique des composantes Zeeman.

que, pour le champ magnétique le plus intense utilisé, seuls sont peuplés à basse température les sous-niveaux fondamentaux les plus bas ($\mu = -5/2$ et $-3/2$, où μ désigne le nombre quantique cristallin [5]). Pour l'ensemble des raies, les expériences faites pour les trois valeurs du champ magnétique ont permis de montrer que la décomposition Zeeman, en tenant compte des erreurs commises sur les mesures, est linéaire pour l'axe A_3 parallèle et perpendiculaire à H (fig. 1).

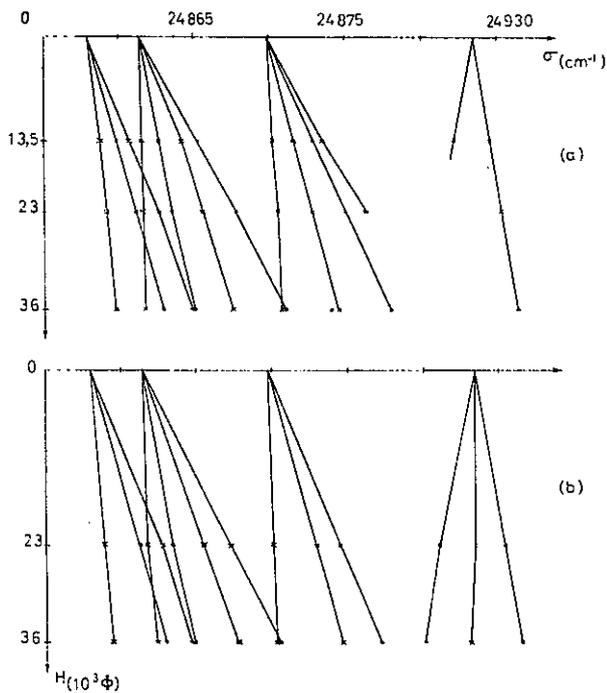


FIG. 1. — Schéma donnant les nombres d'ondes des raies du spectre Zeeman en fonction du champ magnétique et montrant la linéarité de cette décomposition (étude à $4,2^\circ \text{K}$: $\bullet E \parallel H$ et $\times E \perp H$) :

- a) A_3 parallèle à H ;
b) A_3 perpendiculaire à H .

Des études de résonance paramagnétiques [6], [7], montrent que, en général, pour l'ion Mn^{2+} , à la précision des expériences d'optique, on peut considérer que les trois doublets de Kramers provenant du niveau de base 6S sont confondus, et que le facteur de séparation spectroscopique g_B est isotrope et égal à 2,0. En particulier, l'étude de l'ion Mn^{2+} a été faite dans un nitrate de manganèse et de bismuth, cristal isomorphe du nitrate de manganèse et de cérium [8] ; elle montre qu'il existe, par maille, deux types d'ions magnétiquement différents, et que g_B est toujours égal à 2,0.

Les fréquences théoriques, X , des raies Zeeman, évaluées en fonction de $2y$ et δ ($2y$ différence des nombres d'ondes entre deux sous-niveaux voisins du niveau de base et δ écart des sous-niveaux excités

Zeeman), sont données dans le tableau I. On en déduit les valeurs des facteurs de séparation spectroscopique g des niveaux de base et excités ($\delta = \mu g \beta H$ où β est le magnéton de Bohr), qui sont déterminés avec une précision assez faible, en raison de la largeur des raies.

On trouve bien, pour le niveau de base :

$$g_B = 2,0 \pm 0,3$$

quelles que soient la raie considérée et l'orientation du champ magnétique, ce qui est en accord avec les résultats de résonance paramagnétique.

Pour la raie isolée, on n'observe qu'un seul sous-niveau Zeeman du niveau excité pour lequel on a $\delta/\beta H = 3$. En attribuant à ce niveau le nombre quantique $\mu = -3/2$, on obtient un facteur de séparation spectroscopique g_E isotrope et égal à 2,0.

Pour l'ensemble des trois raies, on observe que, pour chacune d'elles, le niveau excité est formé de deux sous-niveaux Zeeman, provenant de deux doublets de Kramers confondus. Si l'on connaît la valeur du nombre quantique cristallin μ des sous-niveaux du niveau fondamental, les règles de sélection permettent, dans le cas où H est parallèle à A_3 , d'attribuer une valeur de ce nombre μ aux sous-niveaux excités. Pour la raie $24\,869,6 \text{ cm}^{-1}$, on a $\mu = 1/2$ et $3/2$ et on en déduit les valeurs de $\delta/\beta H$ respectivement égales à 0,1 et $-1,0$. Pour la raie $24\,861,4 \text{ cm}^{-1}$, les

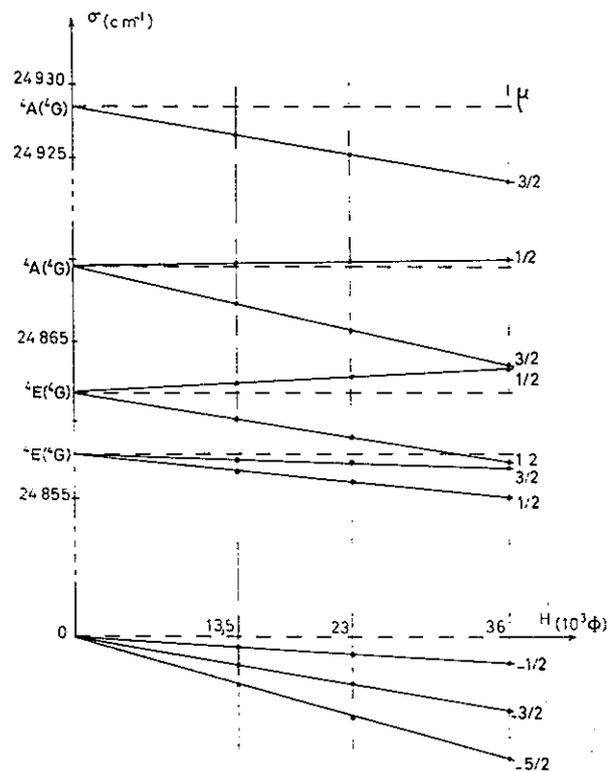


FIG. 2. — Séparation des niveaux de base et excités en fonction du champ magnétique, obtenue à partir des résultats expérimentaux ($A_3 \parallel H$).

deux sous-niveaux excités correspondent à $\mu = 1/2$ et on obtient $\delta/gH = 1,0$ et $-2,6$. Pour la troisième rate, les deux sous-niveaux correspondent à μ égal à $3/2$ et $1/2$, les valeurs de δ/gH sont respectivement égales à $-0,6$ et $-1,7$.

La figure 2 rassemble ces résultats et montre la décomposition du niveau de base et des niveaux excités en fonction du champ magnétique.

Dans le cas où H est perpendiculaire à A_3 , il n'est plus possible de définir un nombre quantique cristallin μ pour les sous-niveaux excités, et aucune règle de sélection n'est valable. Cependant, on remarque que les positions des raies données expérimentalement sont les mêmes, quelle que soit l'orientation de l'axe cristalllographique (tableau I).

III. Etude théorique. — L'hamiltonien du système

est formé d'une somme de cinq termes, $\mathcal{H}^0, \mathcal{H}^1, \mathcal{H}^2, \mathcal{H}^3, \mathcal{H}^4$ et \mathcal{H}^5 , respectivement l'énergie de configuration, le couplage spin-orbite, l'interaction coulombienne, le champ cristallin et enfin l'action du champ magnétique extérieur. Les termes $\mathcal{H}^0, \mathcal{H}^1, \mathcal{H}^2$ et \mathcal{H}^3 forment l'hamiltonien de l'ion libre. La configuration fondamentale de l'ion libre Mn^{2+} est $3d^5$. Le niveau fondamental est 6S . Les énergies correspondent aux niveaux excités en prenant comme origine le niveau fondamental peut être exprimées en fonction des deux paramètres de Racah B et C .

La structure du nitrate [1] est telle que, si on ne tient compte que des premiers voisins, l'ion Mn^{2+} est entouré d'un octaèdre presque régulier d'atomes d'oxygène qui, dans le cristal, ne conserve qu'un axe ternaire. La symétrie du site des ions Mn^{2+} est C_3 . Le choix du modèle électrostatique permet d'écrire l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}^0 = \sum B_k r_k^2 V_{kq}(0, \phi_1)$$

Les électrons qui interviennent sont équivalents et de nombre quantique $l = 2$ (électrons d), donc les éléments de matrices sont nuls, sauf si k est pair et de valeur inférieure ou égale à $2l = 4$. L'hamiltonien est invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_3 , en prenant pour axe de quantification l'axe cristalllographique A_3 du groupement de Mn , on a :

$$\mathcal{H}^0 = \sum \{ B_0^2 r_0^2 V_{20}(0, \phi_1) + B_4^2 r_4^2 V_{40}(0, \phi_1) + B_4^4 r_4^4 [V_{43}(0, \phi_1) - V_{4-3}(0, \phi_1)] \}$$

Le choix du modèle à charges ponctuelles permet de déterminer le rapport $|B_4^2/B_0^2|$ et de montrer que ce rapport a une valeur voisine de celle obtenue dans le cas d'un champ cubique, soit $(10/7)^{1/2}$. Dans ces conditions, l'hamiltonien \mathcal{H}^0 s'écrit comme la somme de deux termes : l'un,

$$\mathcal{H}^{cub} = \sum \{ B_0^2 r_0^2 [V_{20}(0, \phi_1) - (10/7)^{1/2} V_{40}(0, \phi_1)] \}$$

— $V_{4-3}(0, \phi_1) - V_{43}(0, \phi_1) \}$

correspond à la symétrie cubique, l'autre :

$$\mathcal{H}^{tet} = \sum B_0^2 r_0^2 V_{20}(0, \phi_1)$$

est relatif à la symétrie tétraèdre. Les méthodes de calcul de Racah et le théorème de Wigner-Eckart permettent de calculer les éléments de matrices de \mathcal{H}^0 entre les diverses fonctions d'ondes $|SLM_L\rangle$. En introduisant les divers opérateurs tensoriels de Racah U_i^j [9] et le paramètre Dq du champ cubique, on a :

$$\mathcal{H}^{cub} = -2(70)^{1/2} Dq [U_4^0 - (10/7)^{1/2} U_4^4 - U_4^{-4}]$$

et :

$$\mathcal{H}^{tet} = -(8\pi/7)^{1/2} \langle r^2 \rangle B_0^2 U_2^0 = -(8\pi/7)^{1/2} K U_2^0$$

Un paramètre supplémentaire α , facteur de correction de Trues, a été introduit [10]. Nous avons choisi de développer \mathcal{H}^1 dans le système de fonctions propres $|SLM_L\rangle$ de \mathcal{H}^0 . Plus précisément, nous avons utilisé des combinaisons linéaires des états $|SLM_L\rangle$, fonctions de base de la représentation Γ_6 du groupe cubique :

$$|SLT_0^0\rangle = \sum_{M_L} A(M_L, \Gamma_6) |LM_L\rangle$$

Les fonctions $|SLT_0^0\rangle$ ont été calculées par Feinberg [11]. Le groupe de symétrie C_3 possède deux représentations irréductibles, A et E , de degrés respectifs 1 et 2, que nous notons Γ . L'action du couplage spin-orbite décompose les sous-niveaux excités $|SLT_0^0\rangle$ obtenus par action des champs cristallins cubique et tétraèdre. Les niveaux excités considérés dans cette étude ont une valeur de S demi-entière ($S = 3/2$). La décomposition des niveaux $|SLT_0^0\rangle$ ne peut se faire qu'en introduisant le groupe double C_3 de C_3 . Les représentations irréductibles de C_3 sont $A(\mu = 3/2)$ et $E(\mu = \pm 1/2)$ de degrés respectifs 1 et 2. Les nouvelles fonctions d'ondes sont notées $|SLT_0^0 \Gamma\rangle$. Ainsi un niveau A donne deux niveaux E et $(2A)$, alors qu'un niveau E se décompose en quatre, à savoir $3E + (2A)$. L'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}^{so} = (30)^{1/2} \zeta [A_{11}^{(0)} - A_{11}^{(2)} + A_{11}^{(4)}]$$

où ζ désigne le paramètre de couplage spin-orbite, et où les opérateurs tensoriels doubles $A_{11}^{(k)} = S \times T^{(k)}$ sont ceux définis par Racah [9]. Pour étudier la décomposition Zeeman de chacun des niveaux, nous avons développé l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}^{H(L)} = \beta H(L + 2S)$$

(β magnéton de Bohr) entre les états $|SLM_L^0\rangle$. Dans le cas où le champ magnétique H est parallèle à l'axe de quantification z (ici A_3), l'hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}^{H_z} = \beta H_z (L_z + 2S_z)$$

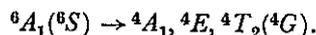
et la décomposition Zeeman des niveaux peut être calculée. Dans le cas où le champ magnétique H est perpendiculaire à l'axe de quantification, le phéno-

mène de décomposition est plus compliqué; aussi nous n'avons fait l'étude pour H perpendiculaire à A_3 qu'après avoir testé les hypothèses dans le cas plus simple où H est parallèle à A_3 .

Afin d'essayer d'expliquer théoriquement l'effet Zeeman, différentes hypothèses ont été faites.

1. HYPOTHÈSES PRÉLIMINAIRES. — Dans un champ cubique, le schéma de la décomposition de l'ion Mn^{2+} est donné par Orgel [12]. On voit que deux hypothèses peuvent être faites : la première est de considérer que le champ cristallin cubique est faible ($Dq < 200 \text{ cm}^{-1}$), la seconde d'étudier la décomposition des niveaux excités en présence d'un champ cristallin cubique fort ($Dq \approx 800 \text{ cm}^{-1}$) et en considérant l'action du couplage spin-orbite.

a) *Champ faible.* — Dans ce cas, on voit [12] que la région d'absorption située vers $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à l'ensemble des transitions :



En faisant varier la valeur de Dq dans le domaine considéré, on ne retrouve jamais la disposition du spectre expérimental. La représentation la moins mauvaise est donnée pour $C/B = 4,5$, $B = 724 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 130 \text{ cm}^{-1}$ et $K = -16 Dq$ (voir fig. 3). Nous avons essayé, en vain, d'améliorer ces résultats en faisant varier la valeur du rapport C/B (de 3 à 5), en introduisant un paramètre supplémentaire (facteur de covalence [13]), et la correction

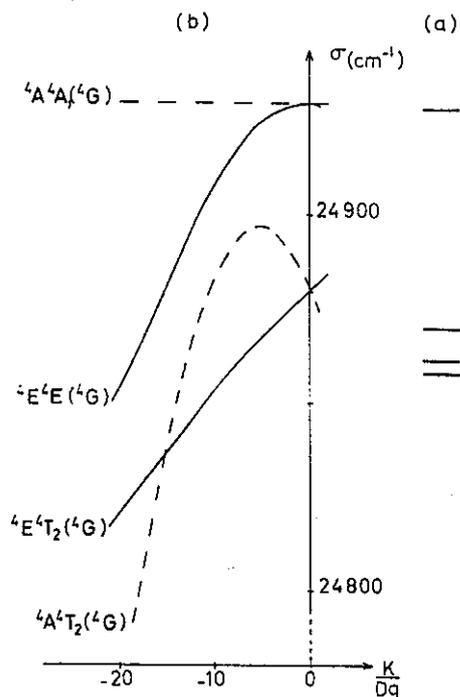


FIG. 3. — (a) Spectre expérimental et (b) Décomposition des niveaux 4A_1 , 4E , 4T_2 (4G) en fonction de K/Dq ($B = 724 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4$, $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$ et $Dq = 130 \text{ cm}^{-1}$).

due au fait que le champ cristallin est cubique seulement en première approximation. Dans toute cette étude, nous avons négligé, pour les états excités, la séparation due au couplage spin-orbite [13].

Malgré le désaccord entre la théorie et l'expérience, nous avons calculé la séparation Zeeman du spectre. Cette étude nous a confirmé que l'hypothèse faite ici n'était en aucun cas à retenir.

b) *Champ fort.* — Ici, on doit supposer, dans le cas d'un champ fort, que la région d'absorption est due à l'ensemble des transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ [12]. Si $C/B = 4$, les raies d'absorption observées permettent de déterminer la valeur du paramètre B , soit $784,2 \text{ cm}^{-1}$ avec $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$. La raie isolée et le groupe des trois raies sont respectivement dus aux transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$ et ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$ qui sont séparées en présence du champ ternaire, ce qui détermine la valeur du paramètre, $K \approx 1\,600 \text{ cm}^{-1}$. L'action du couplage spin-orbite sépare le niveau ${}^4A_1({}^4G)$ en \bar{E} et $(2\bar{A})$ et le niveau ${}^4E({}^4G)$ en $3\bar{E} + (2\bar{A})$. La figure 4 montre la position des niveaux obtenus dans le cas où ζ paramètre de couplage spin-orbite a

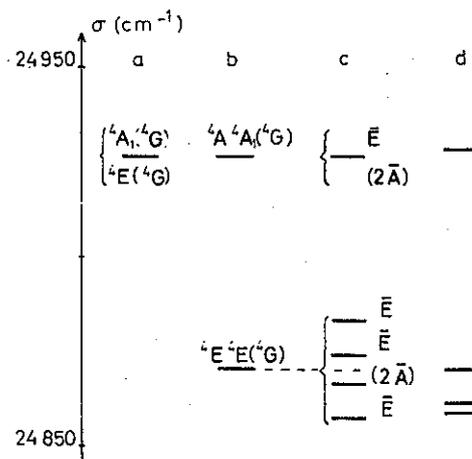


FIG. 4. — Décomposition théorique des niveaux ${}^4A_1({}^4G)$ et ${}^4E({}^4G)$ pour $B = 784,2 \text{ cm}^{-1}$ et $C/B = 4$:

- a) En présence du champ cubique seul ($Dq = 800 \text{ cm}^{-1}$);
- b) En présence du champ cubique et du champ ternaire ($K \approx 1\,600 \text{ cm}^{-1}$);
- c) En présence des champs cubique et ternaire et du couplage spin-orbite ($\zeta = 260 \text{ cm}^{-1}$).

La disposition expérimentale du spectre d'absorption est donnée en d).

la valeur 260 cm^{-1} [13]. On voit que cette hypothèse ne peut être retenue car, quelle que soit la valeur du paramètre ζ , les sous-niveaux provenant de ${}^4E({}^4G)$ sont équidistants, ce qui est contraire à la disposition expérimentale.

2. HYPOTHÈSE BASÉE SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE. — Devant l'insuccès de ces interprétations, nous

TABLEAU II

COMPARAISON DES SPECTRES EXPÉRIMENTAL ET CALCULÉ DE $\text{Mn}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
 EN TENANT COMPTE DES DEUX FAMILLES D'IONS Mn^{2+}
 LES GRANDEURS SONT EXPRIMÉES EN cm^{-1} ($C/B = 4$, $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$ ET $Dq = 800 \text{ cm}^{-1}$)

NIVEAUX EXCITÉS	VALEURS EXPÉRIMENTALES	VALEURS CALCULÉES	
		FAMILLE I $B_{(I)} = 782,3$ $K_{(I)} = 900$	FAMILLE II $B_{(II)} = 784,3$ $K_{(II)} = 2\,120$
$^4A(^4G)$	24 928,5	—	24 928,4
$^4A(^4G)$	24 869,6	24 869,6	—
$^4E(^4G)$	24 861,4	—	24 862,0
$^4E(^4G)$	24 857,9	24 858,0	—

avons émis une nouvelle hypothèse. En effet, la structure aux rayons X, à la température ordinaire, du sel isomorphe ($\text{Mg}_3\text{Ce}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) du cristal étudié ici, montre l'existence de deux familles d'ions. La maille élémentaire contient un seul ion Mg^{2+} de symétrie $C_{3i}(\bar{3})$ et deux ions Mg^{2+} de symétrie $C_3(3)$ [4]. L'existence de deux familles d'ions se trouve confirmée par les résultats de résonance paramagnétique sur le nitrate de manganèse et de bismuth aux températures de 90 et 20 °K [8]. Le modèle à charges ponctuelles permet de calculer les rapports des paramètres Dq et K pour chacune des familles d'ions, en considérant les deuxièmes voisins. Pour faire ces calculs, on a tenu compte des ions Mg^{2+} et des groupements $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ qui sont considérés comme étant ponctuels. En comparant les valeurs des rayons ioniques de Mg^{2+} et de Mn^{2+} (valeurs observées 0,75 et 0,83 Å respectivement), on peut considérer que le manganèse se substitue au magnésium sans trop modifier le réseau cristallin. Appelons respectivement I et II la famille d'ions de symétrie C_{3i} et celle de symétrie C_3 . Les résultats obtenus pour le nitrate de magnésium et de cérium et appliqués à l'étude faite ici sont $Dq(I)/Dq(II) \simeq 1$ et $K(I)/K(II) = 0,48$.

Le schéma de décomposition de l'ion Mn^{2+} dans un champ cristallin cubique [12] montre que la région d'absorption située vers $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée, pour chaque famille d'ions, aux transitions $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4A_1, ^4E(^4G)$ pour $Dq = 800 \text{ cm}^{-1}$. Le tableau II donne la correspondance entre les raies calculées et observées optiquement pour des valeurs de α et C/B respectivement égales à 70 cm^{-1} et 4. On détermine ainsi la valeur du rapport :

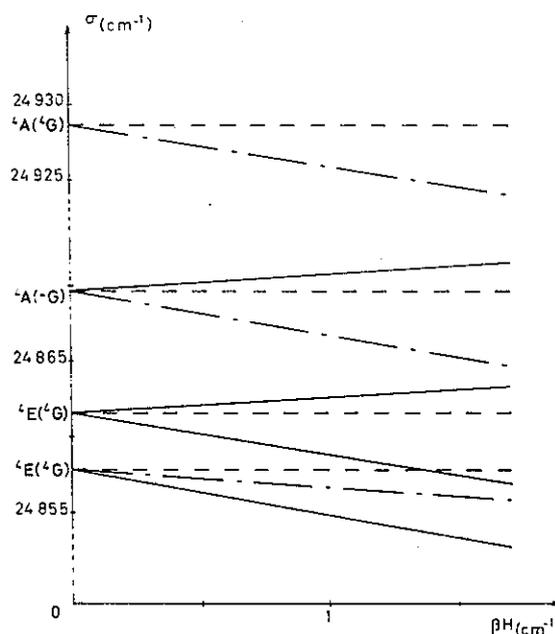
$$K(I)/K(II) = 0,42$$

ce qui est en accord avec les résultats calculés à partir de la structure cristalline.

Afin d'améliorer l'accord entre l'expérience et la théorie, on a étudié la variation du rapport $K(I)/K(II)$

en fonction de C/B (domaine de variation de C/B de 3 à 5). On constate que la valeur de $K(I)/K(II)$ est pratiquement constante. Les valeurs de $C/B = 4$ et de $Dq = 800 \text{ cm}^{-1}$ sont conservées en accord avec les résultats donnés par Goode [14].

Nous avons calculé l'effet Zeeman pour ces niveaux dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'axe cristallographique A_3 . La figure 5 donne la séparation théorique des sous-niveaux provenant de $^4A(^4G)$ et de $^4E(^4G)$ en fonction de βH (β désigne le magnéton de Bohr et H le champ magnétique appliqué). La comparaison de ce schéma avec les résultats expérimentaux (fig. 2) montre le bon accord entre la théorie et l'expérience, ce qui justifie cette interprétation.



* FIG. 5. — Séparation théorique des sous-niveaux de $^4A(^4G)$ et $^4E(^4G)$ en fonction de βH (H parallèle à l'axe A_3).

L'effet Zeeman pour un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de quantification (H_{\perp}) a été alors déterminé théoriquement. L'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_{M_{\perp}} = \beta H_{\perp} [(L_x + 2S_x) + (L_y + 2S_y)].$$

Les fonctions d'ondes sont :

$$|SM_S L \Gamma_0 \Gamma\rangle = \sum_{M_L} A'(LM_L \Gamma_0 \Gamma) |SM_S LM_L\rangle.$$

Le calcul revient à déterminer :

$$(S' M'_S L' M'_L | \beta H (L_x + 2S_x) | SM_S LM_L).$$

Les seuls éléments de matrice non nuls sont ceux correspondant à $L = L'$ avec $M_S = M'_S$ et $\Delta M_L = \pm 1$

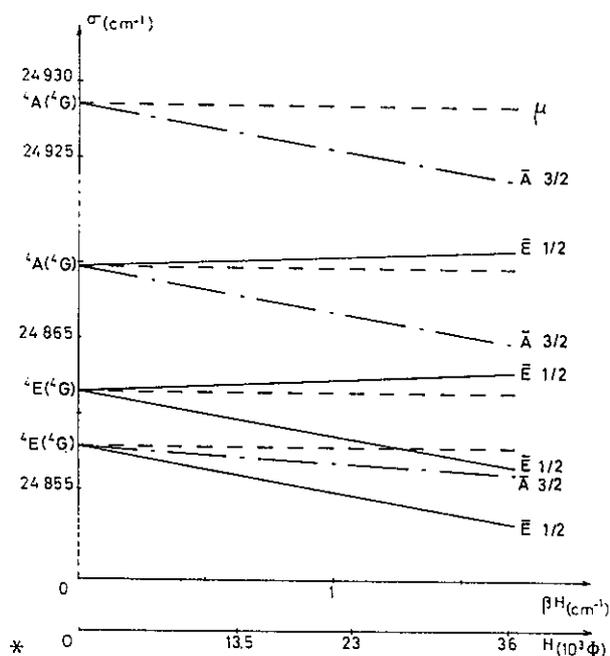


FIG. 6. — Séparation théorique des sous-niveaux de ${}^4A(4G)$ et ${}^4E(4G)$ en fonction de βH (H perpendiculaire à l'axe A_3).

pour l'opérateur L_x ou $M_L = M'_L$ et $\Delta M_S = \pm 1$ pour l'opérateur S_x . De plus, nous avons considéré que les sous-niveaux donnés par ${}^4A(4G)$ et ${}^4E(4G)$ relatifs à l'ion Mn^{2+} de la famille I peuvent être traités séparément (distance de ces niveaux 67,1 cm⁻¹), alors qu'il n'en est plus de même pour les mêmes niveaux relatifs à la famille II (distance de 11,8 cm⁻¹). La figure 6 donne les résultats théoriques obtenus. Il est impossible de définir, pour cette orientation du champ magnétique, les nombres quantiques cristallins pour les sous-niveaux excités, car chacun d'eux est un mélange des différents états $|SL\Gamma_0 \Gamma\rangle$. On remarque que la décomposition en fonction de βH dans le domaine étudié ($\beta H : 0$ à 1,7 cm⁻¹) est linéaire, et est identique à celle obtenue pour H parallèle à A_3 . Ces résultats correspondent exactement aux données expérimentales où, quel que soit le sous-niveau excité, $\delta/\beta H$ est pratiquement isotrope.

Ce résultat concorde avec les résultats expérimentaux donnés dans le tableau I.

Conclusion. — Le traitement théorique adopté dans l'hypothèse basée sur la structure cristalline pour étudier la décomposition Zeeman des niveaux excités de l'ion Mn^{2+} dans un site ternaire, nous a permis de rendre compte des données expérimentales. Il a fallu admettre que, tout comme le nitrate de magnésium et de cérium, le nitrate de manganèse et de cérium contient, à basse température, deux familles d'ions par maille élémentaire, l'une ayant un seul ion Mn^{2+} , l'autre deux.

On peut conclure en remarquant que, si le manque de données expérimentales ne permettait pas de faire une interprétation satisfaisante du spectre d'absorption [1], il semble que l'effet Zeeman apporte par son étude théorique complète une confirmation sur la nature des niveaux excités, à savoir ${}^4A(4G)$ et ${}^4E(4G)$.

Je tiens à remercier M. S. Feneuille qui m'a constamment guidée au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LE PAILLIER-MALÉCOT (A.) et COUTURE (L.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **62**, 359.
- [2] GROTH (P.), *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1908, **2**, 156.
- [3] DUTTA (S. N.), *Curr. Sci. India*, 1961, **30**, 53.
- [4] ZALKIN (A.), FORRESTER (J. D.) et TEMPLETON (D. H.), Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California, July 1963 (UCRL 10902).
- [5] HELLMIGE (K. H.), *Ann. Physik*, 1948, **4**, 95.
- [6] BLEANEY (B.) et INGRAM (D. J. E.), *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **205**, 336.
- [7] BLEANEY (B.) et STEVENS (K. W. H.), *Rep. Progr. Phys.*, 1953, **16**, 108.
- [8] TRENAM (R. S.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, A **66**, 118.
- [9] RACAH (G.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 438.
- [10] TREES (R. E.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 756.
- [11] FENEUILLE (S.), D.E.S., 1963, tableau II a, p. 37 et p. 75.
- [12] ORGEL (L. E.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1004.
- [13] KOIDE (S.) et PRYCE (M. H. L.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 607.
- [14] GOODE (D. H.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2830.

* Il y a une inversion entre les figures 5 et 6, mais les légendes sont exactes.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique du carbonate de manganèse ($MnCO_3$) dans le visible et dans l'ultraviolet.* Note de M^{me} ANNIE LE PAILLIER-MALÉCOT, présentée par M. Pierre Jacquinot.

Cette étude, qui a été faite sur des cristaux orientés de $MnCO_3$, à différentes températures, montre que les transitions observées sont de nature dipolaire électrique.

Nous étudions ici un sel de manganèse anhydre, le carbonate de manganèse ($MnCO_3$), qui est un minéral. Le carbonate de manganèse dont nous disposons, est la diallogite extraite de Parc Co., Colorado, U. S. A. (échantillon n° 403.24), qui nous a été confiée par le Muséum d'Histoire naturelle (Galerie de Minéralogie), Paris.

Ce sel cristallise dans le système rhomboédrique ρ_1 , et le minéral a la forme d'un rhomboèdre dans lequel nous avons taillé deux lames cristallines, l'une parallèle à l'axe cristallographique A_3 , l'autre perpendiculaire à cette direction, leur épaisseur étant respectivement 2,5 et 1,9 mm.

Nous avons étudié par photographie le spectre de ce sel dans le visible et l'ultraviolet :

— dans le visible, nous nous sommes servis d'un spectrographe Huet à deux prismes de verre, la source de lumière est une lampe à ruban de tungstène;

— dans l'ultraviolet, nous avons employé un spectrographe Hilger à deux prismes de quartz et une lampe à hydrogène pour source lumineuse.

Les cristaux, placés dans un cryostat à fenêtres de quartz, baignent directement dans le liquide réfrigérant. On obtient ainsi les températures de 77, 20 et 4,2°K. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau émergent du cristal suivant deux directions de polarisation.

Le spectre de ce sel est constitué de six régions d'absorption : les deux premières situées à 18350 et 22600 cm^{-1} sont formées chacune d'une bande très large et peu intense, les quatre autres sont constituées d'un ensemble de raies de largeur et d'intensité diverses. Les fréquences des raies et bandes d'absorption ont été mesurées à la température de 4,2°K; dans le tableau ci-inclus, on indique le nombre d'ondes τ , la largeur l et l'intensité I .

La figure représente des enregistrements de spectres à 4,2°K. Pour chacun d'eux, on précise l'orientation du faisceau lumineux incident L et des vecteurs champ électrique (E) ou magnétique (M) relativement à l'axe cristallographique ternaire. Les signes \perp et \parallel placés en indice

(2)

des lettres L, E et M signifient respectivement perpendiculaire et parallèle à cet axe.

Si l'on compare, à 4,2°K, les spectres obtenus pour $L_{\perp}E_{\parallel}M_{\perp}$ ou $L_{\perp}E_{\perp}M_{\parallel}$, l'expérience montre que le premier spectre se prolonge toujours plus loin dans l'ultraviolet que l'autre, et que, pour le deuxième

Spectre d'absorption optique de $MnCO_3$, à 4,2°K.

σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	I.	Niveaux excités observés.	σ (cm^{-1}).	l (cm^{-1}).	I.	Niveaux excités observés.	
18 350	TL	af	${}^1T_1({}^1G)$	27 420	100	af		
				27 620	100	m		
22 600	TL	af	${}^1T_2({}^1G)$	27 950	100	af		
				28 300	50	af		
24 510	15	af		28 660	100	tf		
24 540	40	TF	${}^4E_1, {}^4A_1({}^1G)$					
24 557	20	m			29 190	80	TF	${}^1E({}^1D)$
24 607	30	F			29 330	80	F	
24 710	60	tf			29 415	80	m	
24 782	60	m			29 490	80	m	
24 857	60	m			29 530	80	m	
24 900	80	m			29 910	50	f	
24 950	60	af		30 030	80	af		
25 270	50	f		30 245	30	m		
25 332	30	tf		30 535	80	m		
25 415	30	f		30 625	80	m		
25 470	30	tf						
25 640	40	m		31 910	30	TF	${}^1T_1({}^4P)$	
25 675	30	af		32 070	130	m		
25 700	30	af		32 165	100	m		
25 800	30	tf		32 240	80	m		
25 850	20	tf		32 340	100	m		
25 960	40	af		32 380	130	m		
26 030	120	af		32 625	130	af		
				33 005	60	tf		
27 255	50	TF	${}^4T_2({}^4D)$	33 115	60	tf		

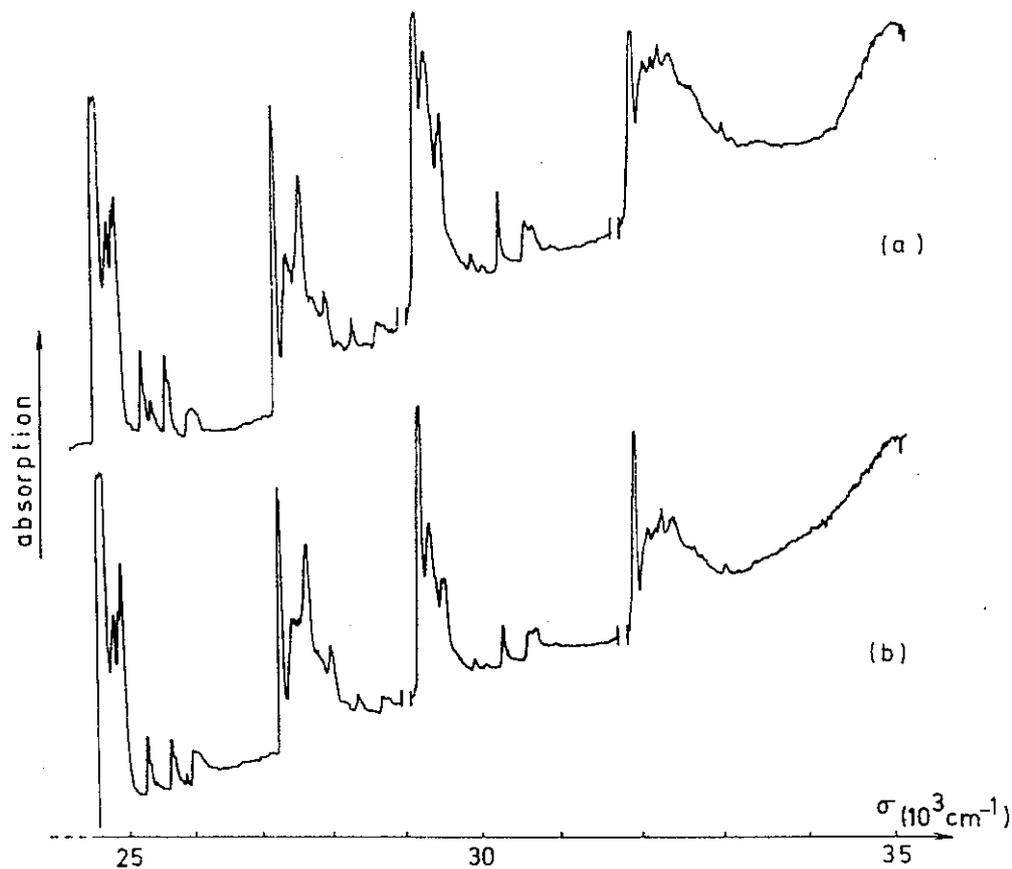
TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; af, assez faible; tf, très faible; TL, très large.

spectre, les raies sont légèrement plus larges et plus intenses dans la région située vers $29\,200\,cm^{-1}$ (voir figure). On remarque que la polarisation est peu prononcée à cette température.

A 20°K, les spectres restent identiques à ceux obtenus à 4,2°K, quelle que soit l'orientation de A_3 . Si la température croît encore, toutes les raies et bandes observées s'élargissent. En outre, à 77°K, le spectre d'orientation $L_{\perp}E_{\parallel}M_{\perp}$ a une bande fine située vers $30\,000\,cm^{-1}$, alors que les autres ont une bande assez large. De même, on voit apparaître pour les

(3)

spectres d'orientation $L_{\parallel}E_1M_1$ et $L_1E_1M_{\parallel}$, une très large bande peu intense, recouvrant toutes les raies de la région $31\,900-32\,600\text{ cm}^{-1}$. De plus, on remarque que le spectre $L_1E_{\parallel}M_1$ se prolonge plus loin dans l'ultraviolet que les autres spectres, ce qui a déjà été constaté à basse température. A 300°K , tous ces résultats sont confirmés.



Spectre d'absorption de MnCO_3 à $4,2^{\circ}\text{K}$.
(a) $L_1E_1M_{\parallel}$; (b) $L_1E_{\parallel}M_1$.

Chaque fois qu'il apparaît une polarisation, qui est d'ailleurs toujours partielle, on remarque qu'elle correspond à une absorption de nature dipolaire électrique. Bien que les ions Mn^{2+} soient situés sur des centres de symétrie, on peut penser que les transitions dipolaires électriques observées sont permises par suite de l'existence des vibrations de réseau.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux trouvés par L. L. Lohr, Jr ⁽²⁾ qui sont donnés à $4,2^{\circ}\text{K}$, mais sans étude de polarisation. Les deux bandes larges et faibles situées vers $18\,350$ et $22\,600\text{ cm}^{-1}$

(4)

n'ont été observées dans nos spectres qu'après en avoir eu connaissance par une Communication privée de L. L. Lohr, Jr. Toutefois, avec le cristal étudié ici, nous n'avons pas pu observer les régions d'absorption de l'ultraviolet lointain signalées par L. L. Lohr, Jr ⁽²⁾, par suite d'une absorption trop grande du minéral utilisé (ces régions sont : 36 500, 40 820 et 41 670 cm^{-1}).

Nous sommes d'accord sur l'attribution faite par L. L. Lohr, Jr ⁽²⁾, que nous reportons dans notre tableau. Au près de chaque raie d'absorption intense, on observe des raies d'intensité plus faible dont les différences de fréquence avec la raie forte correspondent aux fréquences de vibrations du groupement CO_3^{2-} ⁽³⁾.

Tout comme MnF_2 ⁽⁴⁾, MnCO_3 présente deux régions d'absorption situées dans le visible dues aux transitions ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ et ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$. Étant données la largeur et la faiblesse de ces régions d'absorption, il n'est pas étonnant qu'elles n'aient pas été observées dans les sels de manganèse hydratés.

(*) Séance du 4 mars 1968.

(1) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, II, 1908, p. 207.

(2) L. L. LOHR, Jr, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 3611.

(3) L. COUTURE, *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 5.

(4) J. W. STOUR, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.

(Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S.,
Bâtiment 505, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption optique à grande résolution du carbonate de manganèse (MnCO_3) dans l'ultraviolet proche (4100-3400 Å).*
 Note (*) de Mme ANNIC LE PAILLIER-MALÉCOT et M. CHRISTIAN DELSART, présentée par M. Pierre Jacquinot.

Le spectre d'absorption de cristaux orientés de MnCO_3 , relatif aux niveaux excités ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ s'interprète en tenant compte des fréquences de vibration de ce cristal. Pour le niveau excité ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$, l'étude des raies les plus intenses (raies zéro-phonon) montre que les transitions correspondantes sont de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique.

Le spectre d'absorption d'un cristal de carbonate de manganèse, MnCO_3 , a été étudié [(1), (2)]. Cette Note présente le spectre d'absorption de ce cristal obtenu avec un plus grand pouvoir de résolution ($R = 70\,000$) dans la région de 24 500 à 29 000 cm^{-1} .

Le sel a la symétrie $R\bar{3}c(D_{3d}^4)$. Outre les cristaux épais (≈ 2 mm) dont nous disposions lors de la précédente étude (1), nous avons taillé dans le même minéral deux lames cristallines, l'une parallèle et l'autre perpendiculaire à l'axe ternaire A_3 , d'épaisseur 0,35 mm, afin d'étudier la structure de la bande la plus intense.

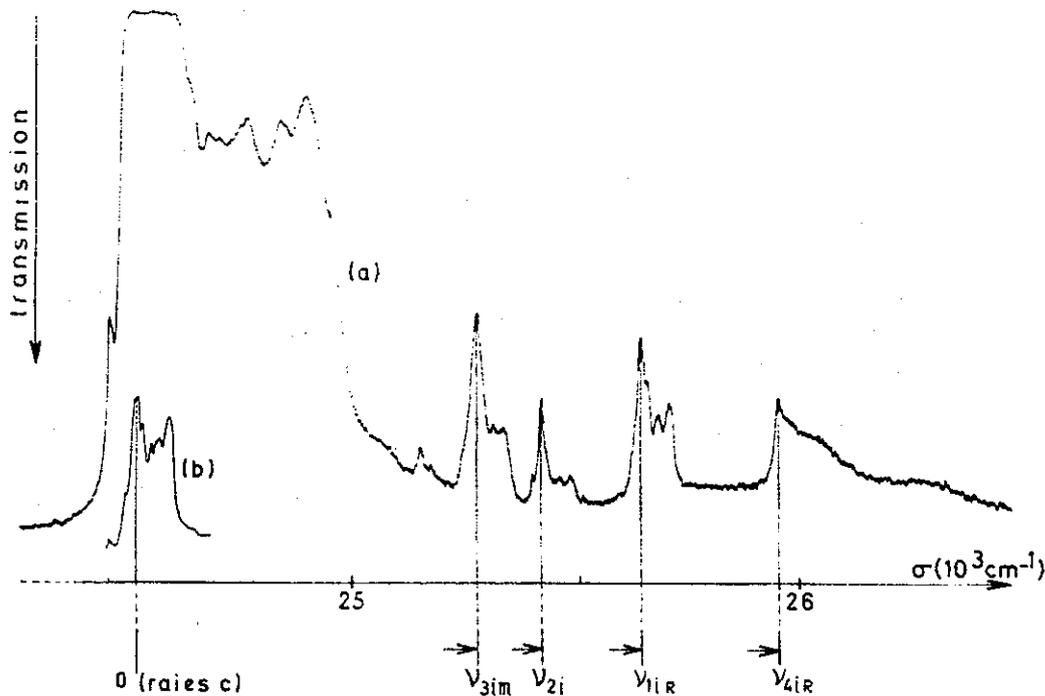
Nous avons travaillé en lumière polarisée avec le spectrophotomètre intégrateur décrit par J. Fuerxer [(3), (4)]. Les cristaux sont placés dans un cryostat à régulation de température qui permet de travailler à une température fixe comprise entre 4,2 et 300°K (5).

Les deux régions d'absorption étudiées ici correspondent respectivement aux transitions électroniques ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau où pour chaque raie on donne la fréquence ν , l'intensité I et le caractère de la transition quand la raie est polarisée. Pour la première région d'absorption (partie I du tableau), la figure (a) donne l'enregistrement du spectre d'un cristal épais à 4,2°K. Ce spectre présente une large bande centrée sur 24 580 cm^{-1} ; l'étude sur des lames très fines a permis de montrer que cette bande est formée de nombreuses raies polarisées (fig. (b)). Le spectre de la deuxième région est donné pour un cristal épais; dans le tableau partie II; quoique moins riche, il présente, tout comme celui de la région 25 000 cm^{-1} , des raies assez fines et fortes, suivies de bandes larges et faibles.

L'étude en lumière polarisée montre que les transitions observées sont de nature dipolaire électrique pour certaines et dipolaire magnétique pour d'autres.

(2)

Ainsi que le montre la figure (a), on observe un nombre important de raies de forte intensité (raies *a* à *h*, 24481 à 24663 cm^{-1}) accompagnées de raies d'intensités moyennes (24695-24952 cm^{-1} , raies de la 1^{re} série) et faibles (24246-26027 cm^{-1} , raies des autres séries), dont les ordres de grandeur du coefficient d'absorption maximale sont respectivement 100, 10 et 1 cm^{-1} . Il en est de même dans la région de 27300 cm^{-1} . Ces struc-



Enregistrement du spectre de transmission optique d'un cristal de MnCO_3 , à 4,2°K.

Le vecteur champ électrique est parallèle à l'axe A_3 .

(a) épaisseur : 2,5 mm; (b) épaisseur : 0,35 mm.

tures peuvent correspondre à des structures vibrationnelles en couplage faible, étudiées par exemple par D. S. McClure (⁵). Dans l'infrarouge, pour MnCO_3 en poudre, les fréquences externes actives sont $\nu_{1e} = \nu_{3e} = 316 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{2e} = 198 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{3e} = 157 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{4e} = 181 \text{ cm}^{-1}$ (⁶), et les fréquences internes $\nu_{1i} = 1078 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{2i} = 865 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{3i} = 726 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{4i} = 1428 \text{ cm}^{-1}$ [(⁷), (⁸)]. Les fréquences Raman correspondant aux vibrations internes ont été déterminées récemment sur ce cristal (⁹); leurs valeurs sont $\nu_{1iR} = 1092 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{2iR} = 723 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{3iR} = 1405 \text{ cm}^{-1}$, la fréquence ν_{4iR} étant interdite.

Après avoir supposé que les raies notées *a* à *k* correspondent aux transitions électroniques pures (raies zéro-phonon), nous avons porté dans le tableau les attributions faites à partir de ces raies et des fréquences vibrationnelles. Les valeurs très voisines de ν_{2i} et ν_{2iR} n'ont pas permis de

Spectre d'absorption optique de MnCO_3 à $4,2^\circ\text{K}$.I. — Transition ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1, \text{E}({}^4\text{G})$.

Raies.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	C. T.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	Attri- butions.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	Attri- butions.
						1 ^{re} série.			3 ^e série.
a...	24 484	tf	—						
	24 496	f	—	24 695	m	$c + \nu_{20}$	25 391	tf	$b + \nu_{21}$
	24 500	f	—	24 716	m	$d + \nu_{20}$	25 401	tf	$b + \nu_{21}$
b...	24 526	m	E	24 766	m	$f + \nu_{20}$	25 408	f	$c + \nu_{20}$
	24 540	TTF	M	24 775	m	$c + \nu_{20}$	25 419	tf	$d + \nu_{20}$
	24 544	TF	M	24 850	m	$c - \nu_{20}$	25 452	tf	$f + \nu_{20}$
	24 548	TF	—	24 890 (*)	m	$c - \nu_{20}$	25 475	tf	$g + \nu_{20}$
d...	24 556	TF	M	24 952	f	—			4 ^e série.
	24 558	TF	M	25 085	tf	—	25 613	tf	$b + \nu_{21R}$
e...	24 575	m	E	25 148	f	—	25 624 (*)	tf	$c + \nu_{21}$
	24 584	m	—	25 171	tf	—	25 633	f	$c + \nu_{21R}$
	24 588	m	E			2 ^e série.	25 647 (*)	tf	$d + \nu_{20}$
f...	24 592	m	E	25 246 (*)	tf	$b + \nu_{20m}$	25 673	tf	$f + \nu_{21}$
	24 594	m	E	25 266	tf	$c + \nu_{20}$	25 698	tf	$g + \nu_{21R}$
	24 606	F	E	25 269	f	$c + \nu_{20}$			5 ^e série.
g...	24 610	TF	E	25 277	tf	$d + \nu_{20}$	25 948	f	$c + \nu_{21R}$
	24 616	TF	E	25 292	tf	$e + \nu_{20}$	25 985 (*)	tf	$d + \nu_{21}$
h...	24 663	m	—	25 309	tf	$f + \nu_{20}$			$g + \nu_{21R}$
				25 329	tf	$g + \nu_{20}$	26 027	tf	ou $g + \nu_{21}$

II. — Transition ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$.

Raies.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	Attri- butions.	$\nu(\text{cm}^{-1})$.	I.	Attri- butions.	
					1 ^{re} série.			Autres séries.	
i...	27 168	tf							
	27 199	tf		27 359	f	$i + \nu_{20}$	27 963	f	$j + \nu_{21}$
	27 241	F		27 396	m	$j + \nu_{20}$	28 300	f	$j + \nu_{21}$
j...	27 263	F		27 419	m	$j + \nu_{20}$	28 660	f	$j + \nu_{21}$
	27 278	F		27 490	f	$j + \nu_{20}$			
	27 291	F		27 617	m	$j + \nu_{10}$			
k...	27 310	f							

TTF, très très forte; TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible, tf, très faible.

(*) Raies dipolaires électriques.

C. T. : caractère de la transition; E : dipolaire électrique; M : dipolaire magnétique.

séparer ces deux fréquences, une valeur moyenne, $\nu_{21m} = 725 \text{ cm}^{-1}$, a été prise pour les interprétations. Les quatre dernières raies de la première série (partie I du tableau) n'ont pas pu être attribuées. On remarque que la raie d'intensité maximale des 2^e, 3^e, 4^e et 5^e séries correspond toujours au groupe des raies c (raies zéro-phonon).

L'interprétation que nous venons de faire est différente de celle donnée par R. Stevenson (2) : elle est confirmée par l'étude en fonction de la température. Les raies zéro-phonon c et d , de caractère dipolaire magnétique, et f de caractère dipolaire électrique, très intenses à $4,2^\circ\text{K}$ s'affaiblissent quand la température croît tandis que la raie b , de nature dipolaire

électrique, faible à 4,2°K, devient intense et plus large à 20°K. Cette évolution se poursuit de 20 à 300°K, la bande *b* s'élargissant et se déplaçant vers le rouge. Les raies *g*, de nature dipolaire électrique, s'élargissent et forment une bande qui demeure légèrement polarisée et qui se déplace vers le rouge quand la température croît de 20 à 300°K. La variation en fonction de la température des raies vibrationnelles des séries est tout à fait semblable à celle observée pour l'ensemble des raies zéro-phonon.

Nos résultats expérimentaux confirment pour les fréquences des raies zéro-phonon une discontinuité en fonction de la température au voisinage du point de Néel (29,4°K) [(10), (11)].

(*) Séance du 22 décembre 1969.

(1) A. LE PAILLIER-MALÉCOT, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 804.

(2) R. STEVENSON, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 1143.

(3) J. FUERXER, *Thèse de 3^e cycle*, Orsay, 1967.

(4) A. LE PAILLIER-MALÉCOT et C. DELSART, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 1032.

(5) D. S. Mc CLURE, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2757.

(6) J. MORANDAT, V. LORENZELLI et J. LECOMTE, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 152.

(7) J. LOUISFERT, *Comptes rendus*, 233, série B, 1951, p. 381.

(8) J. M. HUNT, M. P. WISHERD et L. CL. BONHAM, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1478.

(9) Communication personnelle de J.-P. BENOIT, Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, 91-Orsay.

(10) A. I. BELYAEVA et V. V. EREMENKO, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 19, 1964, p. 330.

(11) V. V. EREMENKO et A. I. BELYAEVA, *Soviet Phys. Solid State*, 6, 1965, p. 1553.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. II,
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bâtiment 505,
91-Orsay, Essonne.)

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ION Mn^{2+} DANS UN MONOCRISTAL DE CARBONATE DE MANGANESE NATUREL ($MnCO_3$) EN PHASES PARAMAGNETIQUE ET ANTIFERROMAGNETIQUE.

A. LE PAILLIER-MALECOT

Laboratoire A. Cotton - C.N.R.S.II - Bât. 505 - 91405 ORSAY - FRANCE.

Résumé : Nous avons poursuivi l'étude du spectre d'absorption de monocristaux de carbonate de manganèse dans ses deux phases paramagnétique et antiferromagnétique.

La structure complexe du spectre a été analysée ; de nombreuses raies de vibration ont été attribuées et la distinction des raies à zéro-phonon a ainsi pu être faite.

Dans la phase paramagnétique où le cristal a une symétrie rhomboédrique, nous avons réalisé un calcul des niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} dans le champ cristallin ternaire.

Nous avons montré l'importance de la teneur en fer du minéral dans la détermination du type d'ordre en phase antiferromagnétique. Selon cette teneur, le cristal, au-dessous du point de NEEL, garde la symétrie rhomboédrique ou prend une symétrie réduite. Dans ce dernier cas, nous avons pu montrer l'anisotropie des propriétés magnétiques dans le plan perpendiculaire à l'ancien axe ternaire, déterminer l'orientation des spins dans ce plan et montrer qu'un champ magnétique extérieur entraîne la rotation du vecteur moment magnétique lié à l'existence d'une faible composante ferromagnétique.

Abstract : We have performed the absorption spectrum study of single crystals of manganese carbonate in paramagnetic and antiferromagnetic states.

The complex structure of the spectrum has been analyzed ; many vibration lines have been established and zero-phonon lines may have been identified.

In the paramagnetic phase, the crystal has trigonal symmetry and calculation of the energy levels of Mn^{2+} ions in trigonal crystalline field has been undertaken.

We have shown the importance of the iron content of the mineral in determination of the type of ordering in the antiferromagnetic phase. According to this iron content, below NEEL point, the crystal keeps trigonal symmetry or has reduced symmetry. In this latter case, we have observed the anisotropy of magnetic properties in the plane perpendicular to the former trigonal axis. We have determined the orientation of the spins in this plane and we have shown that an external magnetic field leads to rotation of the magnetic moment vector which corresponds to weak ferromagnetism.

1 - INTRODUCTION

Dans le cadre des études spectroscopiques par méthodes optiques des ions de la famille du fer, nous avons choisi l'ion manganèse, Mn^{2+} , situé dans divers cristaux de symétrie différente (1 à 11).

Plus particulièrement, nous avons consacré ce travail à l'étude de l'ion Mn^{2+} dans un cristal de carbonate de manganèse, de formule $MnCO_3$; le minéral utilisé est appelé dialogite ou rhodochrosite et cristallise dans le système rhomboédrique.

Pour ce cristal, nous avons étudié précédemment :

- le spectre d'absorption obtenu à faible résolution, dans le visible et l'ultraviolet (12),
- la structure détaillée du spectre obtenue à grande résolution, dans le bleu et l'ultraviolet proche (jusque vers $28\ 000\ cm^{-1}$), structure qui a été interprétée en tenant compte des vibrations du cristal (13).

Nous présentons ici l'étude du spectre obtenu à grande résolution dans l'ultraviolet lointain que l'on peut également interpréter en tenant compte des fréquences de vibration du cristal ; les raies à zéro-phonon ainsi identifiées ont été étudiées dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique du cristal.

Pour la phase antiferromagnétique de ce cristal, il a été intéressant de comparer les résultats de notre étude spectroscopique à ceux obtenus par des méthodes purement magnétiques (14 à 22). C'est pourquoi nous analyserons tout d'abord les données bibliographiques relatives aux propriétés cristallographiques et magnétiques du cristal.

2 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

Le carbonate de manganèse cristallise dans le système rhomboédrique (23).

Le groupe spatial est D_{3d}^6 ($R \bar{3} c$). Il existe deux ions Mn^{2+} dans la maille élémentaire rhomboédrique et leur symétrie est C_{3i} ($\bar{3}$).

La phase antiferromagnétique est stable au-dessous de la température de NEEL, T_N (14), et il est à remarquer que les valeurs de T_N déterminées expérimentalement sont différentes selon les échantillons cristallins considérés. Ainsi, pour un cristal synthétique, donc pur, on trouve $T_N = 29,4$ K (15)(16), tandis que pour un minéral (rhodochrosite de la Vallée d'Aure, Pyrénées, France), on obtient $T_N = 32,4$ K (17). I. MÅARTENSE (18) montre que cette variation est liée à la pureté du minéral et indique que la température T_N croît quand la concentration en fer augmente.

L'étude thermodynamique théorique des changements de phase du second ordre (19) a permis à I. E. DZIALOSHINSKII (20)(21) d'obtenir les divers types d'ordre possibles dans la phase antiferromagnétique de $Mn CO_3$. Y. LE CORRE (22) indique la symétrie des groupes magnétiques ou classes de CHOUBNIKOV correspondantes ; dans la théorie de CHOUBNIKOV, on doit considérer un "antiopérateur" qui est défini à partir du produit d'un opérateur géométrique d'espace par un renversement du temps associé au retournement du spin.

La théorie de I. E. DZIALOSHINSKII suppose que la maille magnétique est voisine de la maille élémentaire rhomboédrique donc contient ainsi deux ions paramagnétiques de spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . Précisons que les notations cristallographiques et les axes de symétrie employés sont relatifs au système rhomboédrique, même si la symétrie de la phase antiferromagnétique est plus basse.

A partir des vecteurs \vec{S}_1 et \vec{S}_2 , on considère :

- le vecteur antiferromagnétique \vec{l} qui est défini par $\vec{l} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$
- le vecteur moment magnétique \vec{m} , défini par $\vec{m} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ et qui, s'il

est différent de zéro, indique la présence d'une composante ferromagnétique, perpendiculaire au vecteur \vec{l} .

Avec ces définitions, en absence de champ magnétique extérieur, les différents types d'ordre possibles obtenus théoriquement, sont les suivants :

- Type I : le vecteur antiferromagnétique \vec{l} coïncide avec l'axe ternaire, il n'y a aucun ferromagnétisme ($\vec{m} = 0$). Le groupe spatial magnétique est $R \bar{3} 2/c$ (rhomboédrique).

- Type II : Le vecteur antiferromagnétique \vec{l} fait un petit angle avec le plan (111) perpendiculaire à l'axe ternaire du cristal. Il y a donc, pour ce vecteur \vec{l} , une grande composante dans le plan (111) et une petite composante suivant l'axe ternaire. Dans ce plan, il existe un vecteur moment magnétique \vec{m} qui est dirigé le long d'un axe binaire. Le groupe spatial magnétique est $C 2/c$ (monoclinique).

- Type III : Le vecteur antiferromagnétique \vec{l} est dirigé dans le plan (111) suivant un axe binaire, il existe un moment magnétique \vec{m} qui a une grande composante située dans ce plan suivant la perpendiculaire à l'axe binaire et une petite composante dirigée suivant l'axe ternaire. Le groupe spatial magnétique est $C 2'/c'$ (monoclinique) (l'opérateur renversement du temps étant noté 1').

Expérimentalement, le carbonate de manganèse présente un ferromagnétisme faible (la valeur du moment magnétique étant 0,2% de sa valeur à saturation) ce qui montre que l'orientation des spins est relative à l'un des deux derniers types d'ordre définis précédemment. Il est à remarquer, au contraire, qu'aucun ferromagnétisme n'a pu être mis en évidence dans le carbonate de fer. Pour ce dernier cristal, l'orientation des spins correspond donc au type d'ordre I.

Dans un cristal de carbonate de manganèse, des études plus détaillées du comportement des spins en présence d'un champ magnétique extérieur ont permis de définir le type d'ordre observé.

Tout d'abord, pour les types d'ordre II et III, à condition que l'énergie due au champ magnétique extérieur soit supérieure à l'énergie d'anisotropie dans le plan (111), I. E. DZIALOSHINSKII (20)(21) montre théoriquement que si le champ magnétique H est appliqué dans ce plan (111), les vecteurs \vec{l} et \vec{m} (ou leurs grandes composantes) s'orientent de telle façon que \vec{m} soit suivant la direction de H et \vec{l} perpendiculaire à cette direction.

Ensuite, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe ternaire, A. S. BOROVIK-ROMANOV (17) montre que, pour le type d'ordre II, il y a rotation du vecteur moment magnétique \vec{m} dans le plan (111) ; l'angle de rotation croît avec le champ et à partir d'une certaine valeur critique du champ H , on obtient une orientation des spins correspondant au type d'ordre III.

Un tel comportement magnétique a été mis en évidence expérimentalement pour un carbonate de manganèse, minéral dont la concentration en fer est inconnue : A. S. BOROVIK-ROMANOV (17) en a déduit que l'orientation des spins en absence de champ magnétique correspond au type d'ordre II. Cette même orientation des spins a été observée dans l'étude d'une poudre pure par diffraction de neutrons (24).

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons travaillé à grande résolution avec deux spectrographes REOSC (types Ha et UVGR) et un spectromètre intégrateur construit au Laboratoire.

Nous avons décrit les dispositifs expérimentaux relatifs à ces appareils

II - TRANSITION ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$

Raies	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions		
Raies à zéro-phonon			1ère série			3ème série				
i	27 168	tf	27 359	f	$i + \nu_{3e}$	28 098	f	$j + \nu_{2i}$		
			27 199	tf	27 396				m	} $j + "$
j	27 241	F	27 419	m	} $j + \nu_{2e}$	4ème série				
			27 263	F		27 490	f	28 298	tf	$i + \nu_{1iR}$
			27 278	F		27 617	m	28 326*	f	} $j + \nu_{1iR}$
			27 291	F		2ème série			28 338	
k	27 310	f	27 923	tf	$i + \nu_{3im}$	5ème série				
			27 956	f	} $j + "$	28 660	f	} $j + \nu_{4i}$		
			27 976	f		28 733	f			

III - TRANSITION ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$

Raies	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions
Raies à zéro-phonon			1ère série			3ème série		
l	29 182*	F	29 339	m	$l + \nu_{3e}$	30 047	f	$l + \nu_{2i}$
			29 194*	F	29 413			
m	29 216	m	29 494*	m	$l + \nu_{1e}$	4ème série		
			29 532*	m	$m + \nu_{1e}$	30 266	f	$l + \nu_{1i}$
			2ème série			30 275*	f	$m + \nu_{1i}$
			29 899*	f	$l + \nu_{3im}$	30 300	f	$m + \nu_{1iR}$
						5ème série		
						30 602	f	$l + \nu_{4i}$
						30 685	f	

IV - TRANSITION ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$

Raies	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	attributions
Raies à zéro-phonon			1ère série			2ème série		
n	31 873*	m	32 030	f	$n + \nu_{3e}$	32 652	tf	$o + \nu_{3im}$
o	31 926*	F	32 054	f	$n + \nu_{5e}$	3ème série		
			32 081	f	$o + \nu_{3e}$	-		
	31 931*		32 107	f	$o + \nu_{5e}$	4ème série		
			32 260	f	$o + \nu_{1e}$	33 008	tf	$o + \nu_{1iR}$
			32 340	f	-			
			32 398	f	-			

F : forte ; f : faible ; tf : très faible.

(*) : transition dipolaire électrique.

$$\nu_{1e} = \nu_{4e} = 316 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{2e} = 198 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{3e} = 157 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{5e} = 181 \text{ cm}^{-1} .$$

$$\nu_{1i} = 1078 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{2i} = 865 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{4i} = 1428 \text{ cm}^{-1} .$$

$$\nu_{1iR} = 1092 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{4iR} = 1405 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \nu_{3im} = 725 \text{ cm}^{-1} .$$

Tableau 1 : Spectre d'absorption du carbonate de manganèse obtenu à 4,2 K à grande résolution à partir d'un cristal qui contient 0,415% de fer.

et donné leurs caractéristiques dans la référence 11.

Le champ magnétique est produit par un électro-aimant TEK ELEC, type T. E. 480 B S. Pour un entre fer de 35 mm, le champ magnétique maximum est 33 kOe.

Tous les cristaux ou lames cristallines qui nous ont servi dans ce travail ou dans les études précédentes (12)(13), ont été taillés dans le même échantillon minéralogique, à savoir un cristal de dialogite extrait de Parc Co., Colorado, U.S.A. (échantillon n° 103.24). L'épaisseur des cristaux ou lames cristallines utilisés est au maximum de 2 mm et au minimum de 0,30 mm.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 Etude du spectre de vibration

Nous avons vu, quelle que soit la température, que le spectre du carbonate de manganèse est constitué de quatre régions d'absorption formées chacune d'un ensemble de raies de largeur et d'intensité diverses (12) ; les sous-niveaux excités correspondants à ces quatre régions sont respectivement 4A_1 , $^4E(^4G)$, $^4T_2(^4D)$, $^4E(^4D)$ et $^4T_1(^4P)$. Les structures formées par ces ensembles de raies peuvent correspondre à des structures vibrationnelles.

Aussi, après avoir réalisé, en collaboration avec C. DELSART (13), le spectre dans les régions situées respectivement dans le visible (région I) et dans l'ultraviolet proche (région II), nous reprenons partiellement l'étude de cette région II et poursuivons l'examen des deux dernières régions situées dans l'ultraviolet plus lointain (régions III et IV).

Pour la température de 4,2 K, les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1, qui comprend trois parties, notées II, III et IV, chacune

d'elles correspondant à l'étude d'une région de l'ultraviolet. Dans ce tableau, pour chaque raie, nous donnons le nombre d'ondes σ , et l'intensité I ; lorsqu'une raie est polarisée, nous observons que la transition correspondante est de caractère dipolaire électrique et cette polarisation est indiquée dans ce tableau 1 par un astérisque.

4.2 Etude des raies à zéro-phonon

4.2.1 Dans la phase paramagnétique

Dans la phase paramagnétique, pour des températures de 42 et 77 K, il existe une bande intense située dans chacune des quatre régions d'absorption, du côté des nombres d'ondes les plus faibles; cette bande correspond à la transition électronique pure (bande à zéro-phonon) dans chacune des régions d'absorption et nous avons déterminé sa fréquence σ .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2, dans lequel nous précisons le niveau excité relatif à chacune des quatre régions d'absorption étudiées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir d'un cristal synthétique de carbonate de manganèse et donnés par V. V. EREMENKO et coll. (16).

4.2.2 Dans la phase antiferromagnétique

Dans la phase antiferromagnétique, nous avons travaillé à basse température (4,2 et 1,6 K), la température de NEEL étant voisine de 50 K.

En utilisant différentes lames cristallines taillées dans le même échantillon et pour une même orientation de ces lames, nous avons observé l'existence de deux spectres d'absorption différents. Les différences interviennent uniquement sur les raies les plus intenses de plus basse fréquence situées dans chacune des quatre régions d'absorption (raies à zéro-phonon). Elles sont peu importantes dans les régions I et III, mais apparaissent

Régions	Niveaux excités	σ (cm ⁻¹) à T = 42 K		σ (cm ⁻¹) à T = 77 K	
		minéral	synthétique (16)	minéral	synthétique (16)
I	$4A_1, 4E(4G)$	24 510	24 534	24 500	24 531
		24 580	24 579	24 570	24 576
II	$4T_2(4D)$	27 217	27 224	27 204	27 224
		27 250			
III	$4E(4D)$	e.n.r.	29 154	29 150	29 153
IV	$4T_1(4P)$	e.n.r.	31 869	31 860	31 852

e.n.r. : étude non réalisée

Tableau 2 : Spectre d'absorption du carbonate de manganèse obtenu à différentes températures dans l'état paramagnétique.

nettement dans la région II ; enfin elles n'existent pas dans la région IV. Les deux spectres ainsi observés ont été obtenus à partir de deux sortes de lames cristallines notées A et B, taillées dans un même échantillon minéralogique mais ayant des teneurs en fer différentes.

Pour chacune des quatre régions d'absorption, nous présentons ci-dessous les spectres de polarisations $L_{\perp} E_{\parallel} M_{\perp}$ et $L_{\perp} E_{\perp} M_{\parallel}$ obtenus à partir des lames cristallines A et B. Les signes \parallel et \perp , qui signifient respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe cristallographique A_3 , donnent les directions du faisceau lumineux L et des vecteurs champ électrique E et champ magnétique M de l'onde incidente, relativement à cet axe A_3 .

Pour la région I, la figure 1, parties a et b, montre les enregistrements des deux spectres obtenus respectivement avec les lames cristallines A et B d'épaisseur 0,30 mm. Sur cette figure, en comparant les enregistrements a et b, on observe que la raie $24\ 522\ \text{cm}^{-1}$ du spectre a de polarisation $L_{\perp} E_{\parallel} M_{\perp}$ se déplace de $4\ \text{cm}^{-1}$ vers les nombres d'ondes croissants et que l'ensemble des raies centrées sur $24\ 540\ \text{cm}^{-1}$ dans ce même spectre, s'affine et se déplace aussi de la même quantité dans le même sens. Les autres raies ont un déplacement moins important (1 à $2\ \text{cm}^{-1}$).

Pour la région II, la figure 2, parties a et b, présente les enregistrements des deux spectres obtenus à partir des lames cristallines A et B, d'épaisseur 0,75 mm. Les deux spectres sont très différents :

- le premier est formé de quatre raies d'intensité différente presque équidistantes ;
- le deuxième ne présente que trois raies disposées en une raie isolée intense suivie d'un doublet de raies, celle de plus grande fréquence étant polarisée.

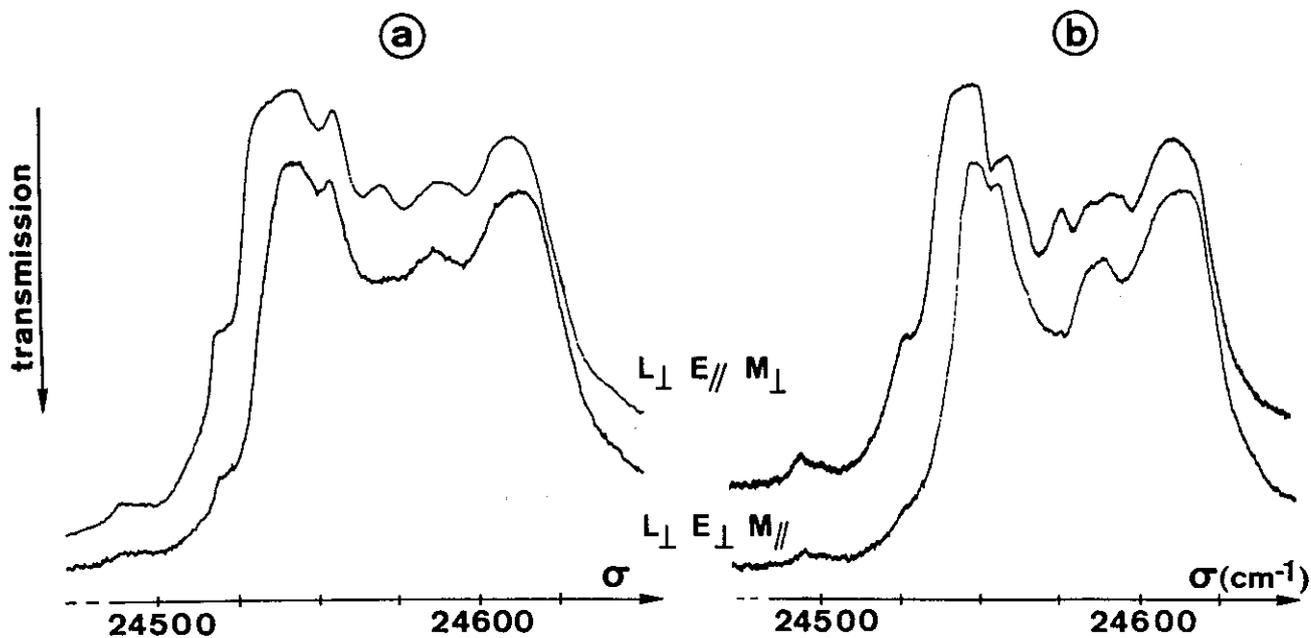


Figure 1

Enregistrements des spectres d'absorption du carbonate de manganèse obtenus à 4,2 K dans la région I, pour des cristaux contenant 0,415% (partie a) et 0,094% (partie b) de fer. (épaisseur 0,30 mm) .

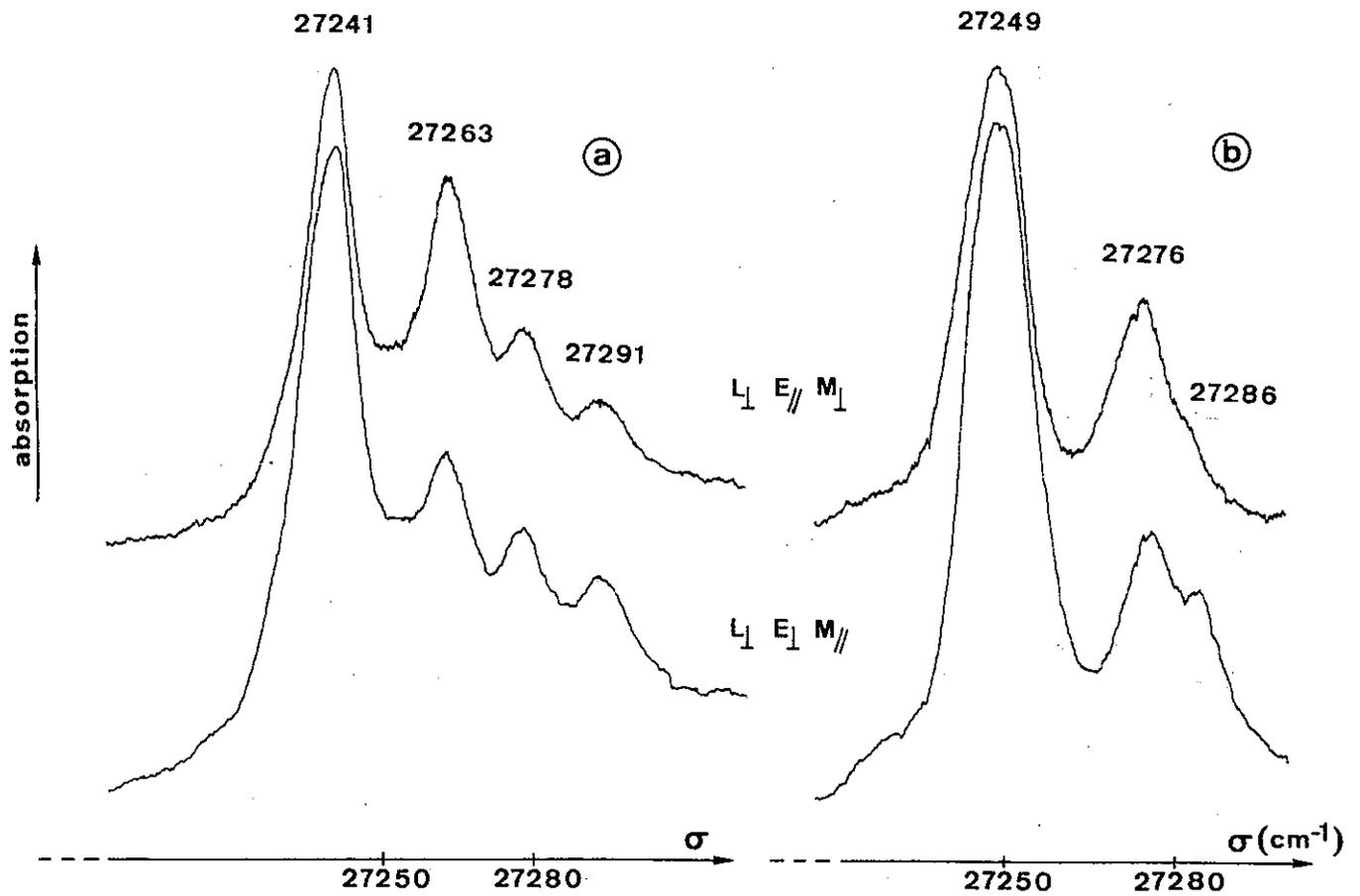


Figure 2

Enregistrements des spectres d'absorption du carbonate de manganèse obtenus à 4,2 K dans la région II, pour des cristaux contenant 0,415% (partie a) et 0,094% (partie b) de fer. (épaisseur 0,75 mm).

Pour la région III, la figure 3, parties a et b, présente les enregistrements des spectres obtenus respectivement avec les lames cristallines A et B ($L_{\perp} E_{\parallel} M_{\perp}$: épaisseur 0,75 mm ; $L_{\perp} E_{\perp} M_{\parallel}$: épaisseur 0,30 mm). En comparant les spectres a et b, on observe, comme dans les deux premières régions, en allant de a vers b, un déplacement des raies vers les nombres d'ondes croissants et de plus on remarque que, dans les spectres a et b de polarisation $L_{\perp} E_{\parallel} M_{\perp}$, l'intensité d'une même raie peut être différente.

La région IV ayant des raies larges, il n'a pas été possible d'observer une différence dans les spectres donnés par les deux lames cristallines A et B, quelle que soit leur épaisseur.

Les deux spectres, qui se sont révélés très différents dans la région II, (fig. 2) ont été obtenus à partir des lames cristallines A et B prises en deux endroits différents du même échantillon minéralogique, nous avons vérifié que les lames cristallines qui proviennent d'une même partie de cet échantillon donnent toujours le même spectre. Une autre lame cristalline taillée dans ce même échantillon et dans une position intermédiaire donne respectivement en chacune de ses extrémités, les spectres a et b ; si nous explorons d'une façon continue à l'aide d'une fente de faible hauteur cette dernière lame cristalline, nous observons que nous passons de façon discontinue d'un spectre à l'autre.

Une analyse de la teneur en fer des deux lames cristallines A et B donnant respectivement les spectres a et b (fig. 1 à 3) montre les résultats suivants :

- la lame cristalline A, donnant le spectre a contient, en poids,

(0,415 ± 0,005)% de fer,

- la lame cristalline B, donnant le spectre b contient, en poids,

(0,0945 ± 0,0015)% de fer.

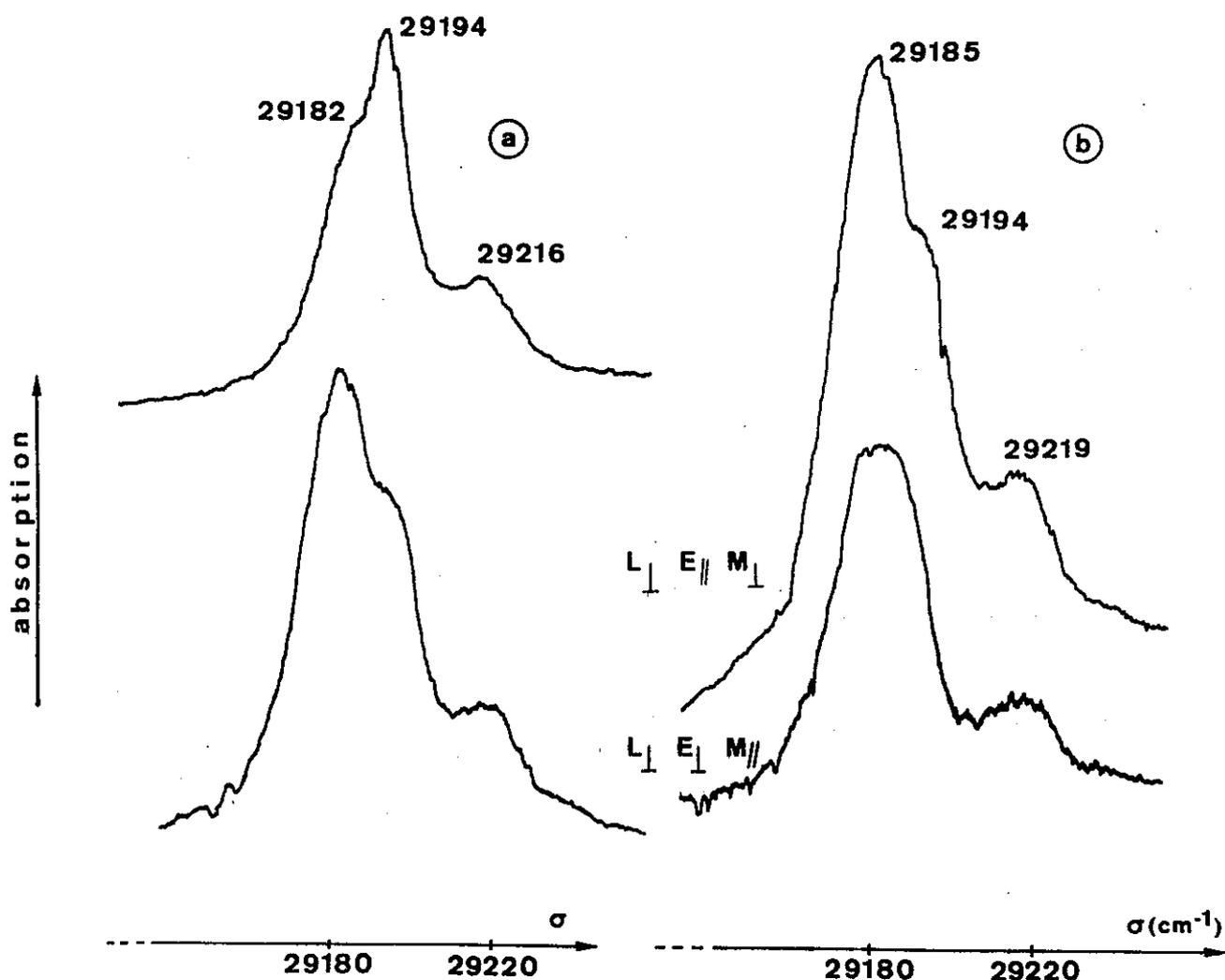


Figure 3

Enregistrements des spectres d'absorption du carbonate de manganèse obtenus à 4,2 K dans la région III, pour des cristaux contenant 0,415% (partie a) et 0,094% (partie b) de fer. Les épaisseurs des lames donnant les spectres de polarisation $L_{\perp} E_{\parallel} M_{\perp}$ et $L_{\perp} E_{\perp} M_{\parallel}$ sont respectivement de 0,75 et 0,30 mm.

Cette analyse a été faite par voie chimique colorimétrique (25).

Il nous a été confié, par le Muséum d'Histoire Naturelle (Galerie de Minéralogie) Paris, outre l'échantillon extrait de Parc Co., Colorado, U.S.A., deux autres échantillons de rhodochrosite provenant de la Vallée d'Aure, Pyrénées, France et du Montana Butte District, Montana, U.S.A. ; nous avons réalisé, pour ces deux derniers minéraux, les spectres d'absorption. Ces échantillons, dont nous n'avons pas fait faire l'analyse, donnent tous les deux le même spectre, identique au spectre b des figures 1 à 3.

Dans la phase antiferromagnétique, les deux spectres différents obtenus à partir des lames cristallines A et B qui n'ont pas la même teneur en fer, peuvent s'expliquer par l'orientation des spins, puisque les types d'ordre observés sont différents dans les carbonates de fer et de manganèse. Aussi nous avons réalisé à 4,2 K., une étude spectroscopique de l'anisotropie dans le plan (111) en utilisant les lames cristallines A et B, d'épaisseur 0,30mm, placées de façon que la lumière incidente soit parallèle à l'axe ternaire et en les faisant tourner autour de cet axe. Cette étude est faite dans la région II qui présente les différences les plus nettes.

Avec la lame cristalline A donnant le spectre a (fig. 2), aucun changement n'apparaît quelle que soit la position d'une arête de cette lame par rapport à la direction de polarisation E de l'onde lumineuse incidente. Il y a donc isotropie dans le plan (111). Tout se passe comme si le cristal restait uniaxe dans la phase antiferromagnétique.

Avec la lame cristalline B donnant le spectre b (fig. 2), la fig. 4 montre que le spectre varie suivant l'orientation du cristal. La valeur de l'angle ω relatif à chacun des spectres correspond à celui formé par la direction de polarisation E et une arête $[\bar{1}10]$ du cristal. Une étude aux rayons X a permis de vérifier l'orientation de la lame cristalline utilisée

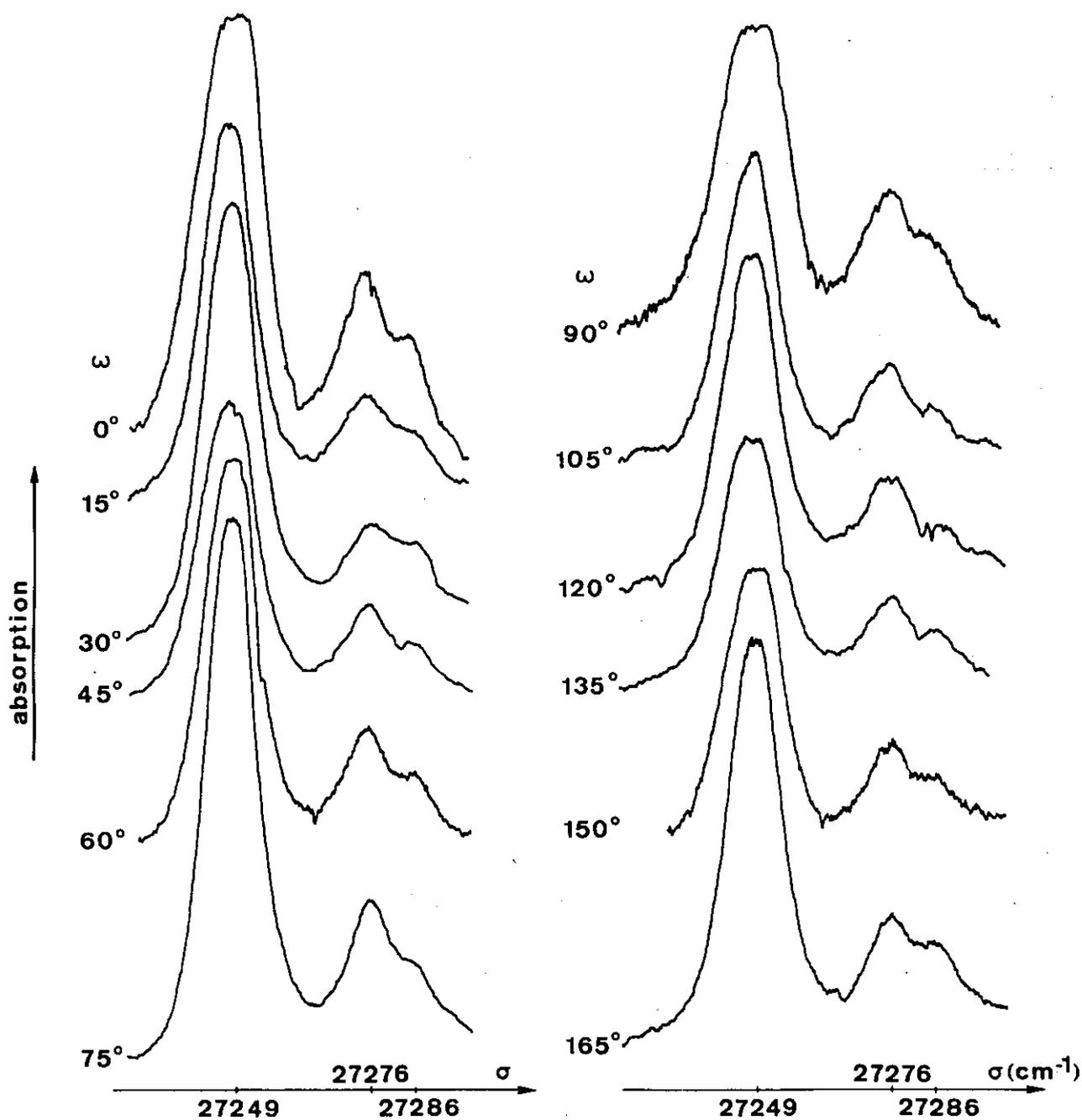


Figure 4

Enregistrements des différents spectres d'absorption obtenus à 4,2 K dans la région II en faisant tourner le cristal de carbonate de manganèse contenant 0,094% de fer. On a L_{\parallel} et l'observation se fait dans le plan (111). On donne, pour chaque position, la valeur de l'angle ω formé par la direction de polarisation E et une arête $[\bar{1}10]$ du cristal.

et de montrer qu'il s'agit bien d'une arête $[\bar{1}\bar{1}0]$ qui est parallèle à un axe binaire (26). Il y a anisotropie dans le plan (111), le cristal n'est plus uniaxe. Les spectres les plus différents sont relatifs aux angles de 30 et 120°, donc la direction de E est perpendiculaire et parallèle à un axe binaire, ce qui correspond respectivement aux valeurs maximum et minimum de l'intensité relative de la raie polarisée de fréquence 27 286 cm^{-1} obtenue par rapport à l'intensité de la raie de fréquence 27 276 cm^{-1} .

Les résultats du tableau 1 de cet article ont été obtenus à partir d'une lame cristalline uniaxe contenant 0,415% de fer. Il en est de même pour les raies faibles de la région I données dans le tableau de la référence 13. Par contre, dans cette même région, le groupe des raies intenses, notées par les lettres b à g, a été obtenue avec une lame cristalline plus fine qui s'est révélée contenir 0,094% de fer. Les fréquences des raies données avec une lame cristalline uniaxe diffèrent de quelques cm^{-1} ; en particulier, ainsi que nous l'avons déjà signalé, la raie b a une fréquence de 24 522 cm^{-1} lorsque le cristal utilisé est uniaxe (au lieu de 24 526 cm^{-1}).

4.3 Etude en présence d'un champ magnétique extérieur

Le carbonate de manganèse présentant des propriétés magnétiques particulières (rappelées au § 2), il était intéressant de compléter cette étude en réalisant des expériences en présence d'un champ magnétique extérieur. Bien que les raies d'absorption soient larges et qu'il y ait peu d'espoir d'observer leur décomposition ZEEMAN, nous avons étudié à basses températures (1,6 et 4,2 K) l'action d'un champ magnétique extérieur sur les raies les plus fines, les plus intenses et les mieux séparées du spectre d'absorption et en particulier sur les raies de la région II (figure 2).

Ces expériences sont réalisées en appliquant un champ magnétique H

dans le plan (111) et sont faites avec les deux sortes de lames cristallines que nous possédons. Que l'observation se fasse à 1,6 ou à 4,2 K, les résultats sont identiques.

- Pour une lame cristalline A contenant 0,415% de fer et restant uniaxe à basse température, on n'observe aucune modification du spectre en présence du champ magnétique et cela quelles que soient sa valeur et son orientation dans le plan (111).

- Pour une lame cristalline B contenant 0,094% de fer et ne restant pas uniaxe à basse température, en présence du champ magnétique extérieur on observe, en lumière polarisée, que pour toute valeur du champ H comprise entre 1,7 et 33 kOe, les spectres sont les mêmes quelle que soit l'orientation de H dans le plan de la lame. Ce fait d'observation est d'autant plus intéressant que, en absence de champ magnétique extérieur, le spectre d'absorption présente une anisotropie selon la polarisation dans le plan (111) (voir figure 4). Le spectre obtenu en présence de H est donné dans la figure 5 ; les parties a et b de cette figure représentent respectivement les enregistrements pour $H = 5 \text{ kOe}$ et $H = 15 \text{ kOe}$.

4.4 Etude de la température de NEEL

L'étude des spectres d'absorption permettant de différencier les lames cristallines A et B contenant respectivement 0,415 et 0,094% de fer, nous avons essayé de mettre en évidence expérimentalement une différence dans leur température de NEEL.

Pour réaliser ces expériences, nous nous sommes servis du cryostat à régulation de température et du spectromètre intégrateur. Les lames cristallines utilisées ont la même épaisseur, soit 0,30 mm. Lorsque la température croît, nous observons que les raies s'élargissent et se déplacent

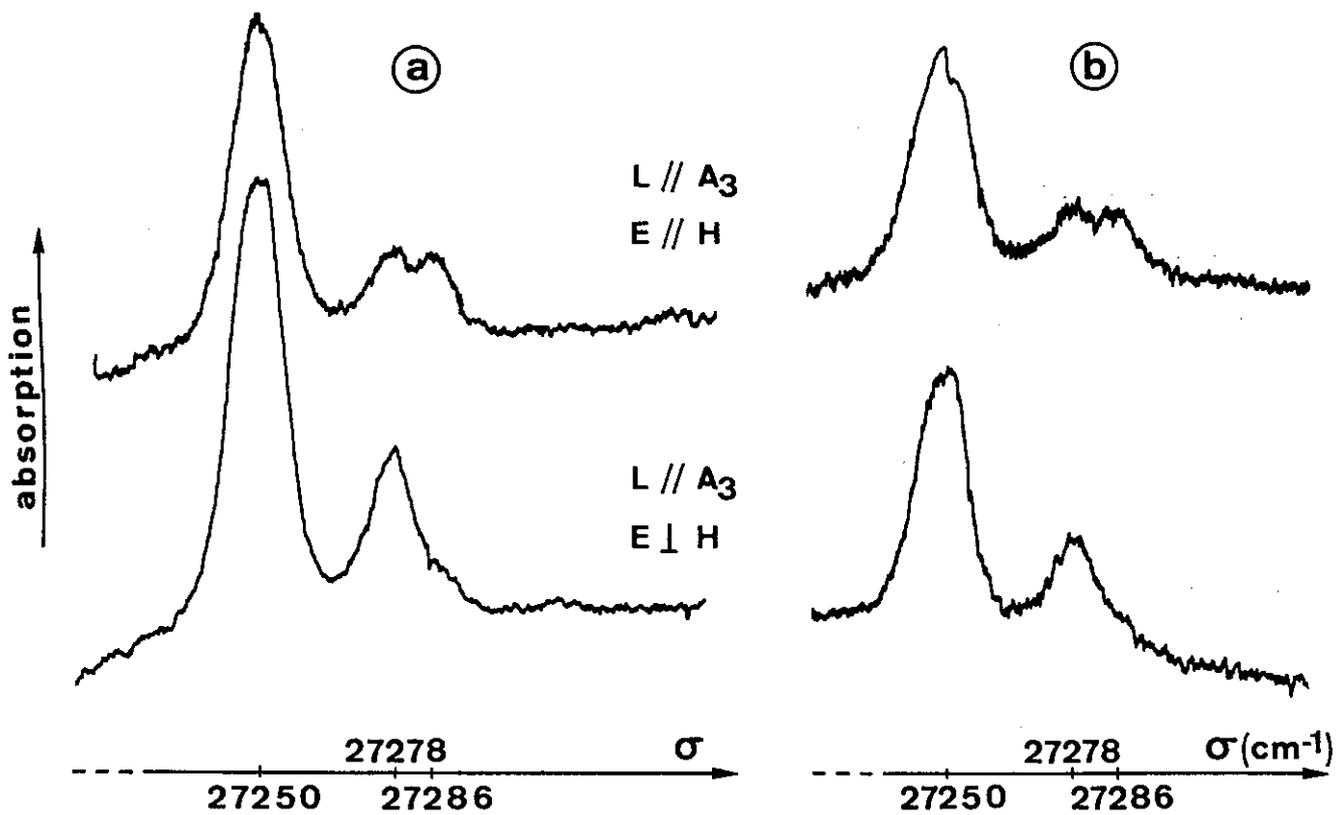


Figure 5

Pour un cristal de carbonate de manganèse contenant 0,094% de fer, enregistrements des spectres obtenus en présence d'un champ magnétique H appliqué dans le plan (111), à 1,6 K et dans la région II (partie a : $H = 5$ kOe, partie b : $H = 15$ kOe).

vers les nombres d'ondes décroissants (13) ; aussi, pour un nombre d'ondes choisi ($24\,470\text{ cm}^{-1}$) nous avons étudié la transmission des lames cristallines en fonction de la température. Le tracé des courbes montre qu'il existe pour chacune d'elles une zone dans laquelle la pente est très grande. Puisque les lames cristallines présentent un changement de phase, nous avons pu déterminer dans chaque zone de pente maximum une température moyenne qui peut être considérée comme étant voisine de la température de NEEL. Pour les lames cristallines A et B nous trouvons que ces températures sont environ 32 K, celle de la lame cristalline A ayant la valeur supérieure ; par contre, nous avons pu déterminer avec une bonne précision la différence existant entre ces deux températures ; la valeur de cette différence est $0,4^\circ$.

5 - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1 Spectre de vibration

Dans le tableau 1, après avoir supposé que les raies les plus intenses notées par les lettres i à o correspondent aux transitions électroniques pures (raies à zéro-phonon), nous avons porté les attributions faites à partir des combinaisons des fréquences de ces raies et des fréquences vibrationnelles qui ont été définies précédemment (13). Dans ce tableau 1, nous rappelons les valeurs expérimentales des fréquences externes (notées avec un indice e) et internes (notées avec un indice i) déterminées dans la région de l'infrarouge ainsi que celles des fréquences RAMAN correspondant aux vibrations internes (notées avec un indice iR). Les valeurs très voisines des fréquences ν_{3i} déterminées aussi bien dans l'infrarouge que par diffusion RAMAN n'ont pas permis de les séparer, c'est pourquoi une valeur moyenne notée ν_{3im} a été prise pour les interprétations.

5.2 Raies à zéro-phonon

5.2.1 Bases théoriques

Pour le carbonate de manganèse, une interprétation théorique a été faite par L. L. LOHR Jr. (27) dans l'approximation du champ cristallin cubique en ne considérant que les niveaux excités quadruplets. Nous avons repris cette interprétation théorique en tenant compte du couplage spin-orbite, de l'interaction de configuration et de la présence du champ cristallin ternaire.

L'hamiltonien est formé d'une somme de cinq termes qui représentent :

- H_{conf} : l'énergie de configuration,
- H_q : l'interaction coulombienne,
- H_{SO} : l'action du couplage spin-orbite,
- H_C : l'action du champ cristallin,
- H_A : l'action du champ magnétique local dans le cas où le cristal est dans la phase antiferromagnétique.

L'effet d'un champ magnétique extérieur n'est pas considéré ici car nous n'avons pas observé la décomposition ZEEMAN des raies d'absorption.

La configuration fondamentale de l'ion Mn^{2+} est $3d^5$. Le niveau fondamental est 6S . Les niveaux excités considérés sont de multiplicité 4 et 2. On tiendra compte partiellement de l'interaction de configuration en introduisant le paramètre de TREES, α (28). En prenant comme origine le niveau fondamental, les énergies correspondant aux niveaux excités peuvent être exprimées en fonction des deux paramètres de RACAH B et C (29) qui sont des combinaisons linéaires des intégrales de SLATER. On appelle ζ la constante de couplage spin-orbite.

Dans la phase paramagnétique, la structure du carbonate de manganèse

est telle que la symétrie au site des ions Mn^{2+} est C_{3i} (23). Le choix du modèle électrostatique à charges ponctuelles, immobiles et situées au centre des ions, permet d'écrire - en introduisant les opérateurs tensoriels de RACAH U_k^q (29) - l'hamiltonien H_C sous la forme :

$$H_C = \sum_{qk} A_k^q \langle r^k \rangle U_q^k$$

Les électrons qui interviennent sont équivalents et de nombre quantique $l = 2$ (électrons d), donc les éléments de matrices sont nuls, sauf si k est pair et de valeur inférieure ou égale à $2l = 4$. L'hamiltonien H_C est invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_{3i} et, en prenant pour axe de quantification l'axe cristallographique A_3 , on en déduit que q doit être multiple de 3. L'hamiltonien H_C s'écrit alors :

$$H_C = A_2^0 \langle r^2 \rangle U_0^2 + A_4^0 \langle r^4 \rangle U_0^4 + A_4^3 \langle r^4 \rangle (U_3^4 - U_{-3}^4).$$

Le choix du modèle à charges ponctuelles permet de déterminer, à partir de la structure du cristal, le rapport A_4^3 / A_4^0 et de montrer que ce rapport a une valeur voisine de celle obtenue dans le cas d'un champ cristallin cubique, soit $-(10/7)^{1/2}$ (30). En considérant l'approximation du champ cubique et en introduisant le paramètre D_q relatif à ce champ, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_C = A_2^0 \langle r^2 \rangle U_0^2 - 2(70)^{1/2} D_q [U_0^4 - (10/7)^{1/2} (U_3^4 - U_{-3}^4)]$$

L'hamiltonien H_A relatif à la phase antiferromagnétique est fonction du champ effectif (noté H_{eff}) dans le cristal ; il s'écrit pour l'ion i :

$$H_A = 2 \beta \vec{H}_{eff} \cdot \vec{S}_i$$

Les trois termes H_{conf} , H_q et H_{SO} étant diagonaux dans la base $|S L J M_J\rangle$, nous avons choisi de développer H_C et H_A dans le système

de fonctions propres $|S L J M_J\rangle$.

Pour les niveaux excités, les valeurs de S sont demi-entières et la décomposition des niveaux ne peut se faire qu'en introduisant, dans la phase paramagnétique, le groupe double de C_{3i} . Les représentations irréductibles de ce groupe sont \bar{A} (de nombre quantique cristallin, $\mu = 3/2$) et \bar{E} ($\mu = \pm 1/2$); elles sont de degrés respectifs 1 et 2 et il n'y aura que deux matrices à étudier d'ordre 84.

5.2.2 Etude dans la phase paramagnétique : comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.

Les calculs numériques ont été effectués sur calculatrice UNIVAC 1108 de l'Université de Paris Sud (Centre d'Orsay) à l'aide des programmes mis au point au Laboratoire A. COTTON (31 à 34).

Dans l'état paramagnétique, des calculs faits à partir des valeurs des paramètres données par L. L. LOHR Jr. (27), ont montré un désaccord constant entre les spectres théorique et expérimental. Aussi nous avons dû réestimer les valeurs des paramètres de RACAH, B et C, en tenant compte du paramètre α .

Le schéma de décomposition des termes de l'ion libre Mn^{2+} donné par L. E. ORGEL (35) montre que les niveaux 4A_1 , $^4E(4G)$ d'une part, et $^4E(4D)$ d'autre part, sont indépendants de la valeur de Dq , paramètre du champ cristallin cubique. En prenant pour valeur du paramètre de TREES α celle qui est donnée pour l'ion libre, soit $\alpha = 70 \text{ cm}^{-1}$ (28), et à partir des positions des niveaux rassemblés dans le tableau 2, on trouve $B = 793,4 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 3\,048,4 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de la constante de couplage spin-orbite ζ est celle qui est déterminée pour l'ion libre, soit $\zeta = 260 \text{ cm}^{-1}$ (36).

A partir des valeurs des paramètres α , B, C et ζ , le meilleur accord entre l'expérience et la théorie est donné pour les valeurs suivantes des deux paramètres relatifs au champ cristallin qui restaient à déterminer :

$$Dq = 780 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad A_2^0 \langle r^2 \rangle = 2 \ 000 \text{ cm}^{-1} .$$

La valeur de Dq ainsi déterminée est inférieure à celle donnée par L. L. LOHR Jr. (27). Pour les valeurs des paramètres indiquées ci-dessus, la correspondance entre les fréquences des niveaux obtenues expérimentalement et théoriquement est donnée dans le tableau 3. Puisque les valeurs théoriques des énergies des sous-niveaux excités obtenus en tenant compte du couplage spin-orbite sont proches les unes des autres (les valeurs extrêmes étant distantes, au maximum, d'environ 50 cm^{-1}) nous avons calculé pour chacune de ces valeurs des énergies une position moyenne en prenant pour chaque sous-niveau excité le même poids statistique. Dans le tableau 3, nous donnons également une identification des sous-niveaux observés en présence du champ cristallin ternaire.

Il ne nous a pas été possible de faire une optimisation des paramètres par la méthode des moindres carrés car il est nécessaire pour cela d'introduire des fréquences expérimentales précises, fréquences qui n'ont pas pu être déterminées puisque les raies sont larges.

5.2.3 Etude dans la phase antiferromagnétique des deux spectres obtenus à partir des cristaux étudiés.

Expérimentalement, nous avons observé des spectres d'absorption différents obtenus à partir de lames cristallines de carbonate de manganèse qui n'ont pas la même teneur en fer.

Or, à partir de mesures de susceptibilités magnétiques, I. MAARTENSE (18) a entrepris une étude comparative des carbonates de manganèse naturel et synthétique. Les résultats sont les suivants :

- pour un cristal naturel de rhodochrosite pulvérisée qui contient, en poids, 2,3% de fer, aucun ferromagnétisme n'apparaît pour une température infé-

Fréquences expérimentales (cm^{-1})	Fréquences théoriques moyennes (cm^{-1})	Sous-niveaux excités (en symétrie ternaire)
18 350 *	{ 18 250 18 400	${}^4\text{A} \quad {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ ${}^4\text{E} \quad {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$
22 600 *	{ 22 140 22 540	${}^4\text{A} \quad {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ ${}^4\text{E} \quad {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$
24 510 **	24 555	${}^4\text{E} \quad {}^4\text{E}({}^4\text{G})$
24 580 **	24 575	${}^4\text{A} \quad {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$
27 217 ** } 27 250 ** }	27 340	${}^4\text{A} \quad {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$
29 150 *	29 100	${}^4\text{E} \quad {}^4\text{E}({}^4\text{D})$
31 860 *	32 050	${}^4\text{A} \quad {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$

* : les mesures sont faites à 77 K.

** : les mesures sont faites à 42 K.

Tableau 3 : Correspondance entre les valeurs moyennes des fréquences expérimentales et théoriques pour le carbonate de manganèse dans la phase paramagnétique.

rieure à 35 K. Les spins s'orientent parallèlement à l'axe cristallographique A_3 , le cristal devenant, à basse température, antiferromagnétique mais restant uniaxe.

- pour une poudre synthétique qui contient, en poids, 0,001% de fer, il existe un moment ferromagnétique spontané à 4,2 K, ce qui confirme l'orientation des spins dans le plan (111) (mais la direction n'est pas précisée).

Ces propriétés, établies par I. MAARTENSE, permettent d'interpréter nos résultats expérimentaux.

Une lame cristalline contenant, en poids, 0,415% de fer qui, dans la région II, donne le spectre représenté dans la figure 2 partie a, pour lequel il n'y a pas d'anisotropie dans le plan (111), reste, dans la phase antiferromagnétique, uniaxe. On en déduit que les spins s'orientent parallèlement à l'axe ternaire : il lui correspond le type d'ordre I.

Au contraire, pour une lame cristalline contenant, en poids, 0,094% de fer (spectre b fig. 2), en faisant tourner cette lame autour de l'axe cristallographique, nous avons vu qu'il existe une anisotropie dans le plan (111). Le cristal n'est plus uniaxe. D'après la théorie de I. E. DZIALOSHINSKII, deux types d'ordre sont possibles, à savoir :

- le type d'ordre II, dans lequel le vecteur moment magnétique \vec{m} est dirigé le long d'un axe binaire,
- le type d'ordre III, dans lequel la grande composante du vecteur moment magnétique \vec{m} est dirigé perpendiculairement à un axe binaire du cristal.

Or, pour ces deux types d'ordre, il existe, dans le plan (111), un moment magnétique (ou une grande composante de ce moment) qui, d'après la théorie exposée précédemment, doit s'orienter parallèlement à un champ magnétique extérieur, à condition que l'énergie due au champ magnétique

externe soit supérieure à l'énergie d'anisotropie dans ce plan. Aussi, nos expériences réalisées en présence de ce champ magnétique permettent de préciser le type d'ordre observé.

Les spectres d'absorption donnés dans la figure 4 (et en particulier ceux correspondant aux valeurs de l'angle ω de 30° et 120°) sont comparés aux spectres de polarisation différente obtenus en présence du champ magnétique extérieur (figure 5). On observe que le spectre d'absorption correspondant à la valeur de l'angle $\omega = 30^\circ$ est semblable au spectre de polarisation $E \parallel H$ obtenu en présence du champ magnétique (alors que le spectre d'absorption correspondant à la valeur de l'angle ω de 120° est semblable au spectre de polarisation $E \perp H$ obtenu en présence du champ magnétique).

On en déduit, pour le plan (111), que le vecteur moment magnétique \vec{m} qui, en présence de H, s'oriente parallèlement à H (la direction de \vec{m} est parallèle à la direction de polarisation E, elle même parallèle à H) fait, en champ magnétique nul, avec un axe binaire un angle ω de 30° .

Puisque le vecteur \vec{m} s'oriente à 30° d'un axe binaire ou perpendiculaire à un autre axe binaire, l'orientation des spins dans le carbonate de manganèse contenant, en poids, 0,094% de fer, correspond au type d'ordre III. Le groupe spatial magnétique est $C 2'/c'$ (monoclinique).

Rappelons que le type d'ordre II a été déterminé pour un carbonate de manganèse soit à partir de mesures magnétiques réalisées sur un minéral dont on ne connaît pas la concentration en fer (17), soit par diffraction de neutrons sur une poudre pure (24).

Nous pensons qu'il n'y a pas désaccord entre tous les résultats expérimentaux obtenus, le passage d'un type d'ordre à un autre, dans le sens $II \rightarrow III \rightarrow I$, se faisant en relation avec des teneurs en fer croissantes

dans les cristaux.

I. MAARTENSE (18) a déterminé théoriquement que pour un carbonate de manganèse qui contient, en poids, 0,4% de fer, l'orientation des spins se fait suivant l'axe ternaire, ce qui correspond au type d'ordre I. Nous sommes en accord avec ce résultat puisque la lame cristalline A qui contient en poids, 0,415% de fer, donc une valeur de la concentration légèrement supérieure à cette valeur de 0,4%, reste uniaxe dans la phase antiferromagnétique.

De plus, en présence d'un champ magnétique extérieur H , lorsque ce champ H est parallèle à l'axe ternaire, A. S. BOROVIK-ROMANOV (17) montre que l'augmentation de H permet le passage dans le cristal du type d'ordre II au type d'ordre III. Nous constatons que le même changement peut se produire aussi par augmentation de la teneur en fer.

La théorie exposée par I. E. DZIALOSHINSKII (20)(21) n'est valable, lorsque le champ magnétique est appliqué dans le plan (111), que si l'énergie due au champ magnétique extérieur est supérieure à l'énergie d'anisotropie dans ce plan. Or nos expériences réalisées en présence d'un champ magnétique extérieur ont toujours montré le même spectre dans le domaine de 1,7 à 33 kOe. Nous en déduisons que le champ d'anisotropie dans le plan (111) est inférieur à 1,7 kOe, ce qui est en accord avec les résultats obtenus à partir de mesures magnétiques (17)(37).

5.2.4 Etude de la température de NEEL

Pour les carbonates de manganèse naturel et synthétique, la différence observée dans les valeurs des températures de NEEL de ces corps s'explique par la teneur en fer du cristal.

Ainsi la température de NEEL du carbonate de fer pur est environ 38 K,

alors de celle du carbonate de manganèse pur est environ 30 K. On comprend qu'une décroissance de la teneur en fer dans le carbonate de manganèse donnera une diminution de sa température de NEEL : ainsi I. MAARTENSE (18) trouve $T_N = 35$ K pour un carbonate de manganèse contenant 2,3% de fer.

Nos résultats sont en accord avec ces remarques puisque nous avons constaté que les valeurs de la température moyenne déterminée expérimentalement à partir des deux lames cristallines sont telles que la température obtenue à partir de la lame contenant 0,415% de fer soit supérieure à celle donnée par l'autre lame (qui contient 0,095% de fer).

5.2.5 Etude, dans la phase antiferromagnétique, du cristal contenant 0,415% de fer.

Les résultats expérimentaux montrent que le carbonate de manganèse contenant 0,415% de fer est uniaxe dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique et nous avons étudié pour ce cristal, les phénomènes optiques accompagnant la transition ordre-désordre. Cependant, précisons que nous n'étudierons le phénomène que pour les raies à zéro-phonon situées dans les quatre régions d'absorption, dont les fréquences sont données, pour la région I, en fin de paragraphe 4.2.2 et pour les trois autres régions dans le tableau 1.

Dans chacune de ces régions d'absorption, à 4,2 K, donc dans la phase antiferromagnétique, il existe des raies très intenses (raies notées par les lettres c, d, g, j, l et o). Si la température croît de 4,2 à 20 K, nous constatons que ces raies se déplacent vers les nombres d'ondes décroissants. Or dans la phase antiferromagnétique, la présence du champ effectif a pour conséquence une levée de dégénérescence des doublets de KRAMERS qui sont obtenus à partir de chaque niveau et nous supposons que les raies intenses sont des raies électroniques pures issues du sous-niveau de plus basse éner-

gie, de nombre quantique $M_J = -5/2$ et qui, seul, peut être considéré peuplé à 4,2 K par application de la loi de BOLTZMANN.

La comparaison des valeurs moyennes des fréquences de ces groupes de raies obtenus à 4,2 K, avec les fréquences des raies larges observées dans la phase paramagnétique (observations faites aux températures de 42 et 77 K) montre qu'il existe une différence systématique entre ces nombres d'ondes, la valeur de cette différence étant d'environ 32 cm^{-1} . L'hamiltonien H_A permet d'en déduire la valeur du champ effectif relatif au niveau de base ${}^6A({}^6S)$; on trouve

$$H_{\text{eff}} = 145 \text{ kOe.}$$

Une étude de l'intensité en fonction de la température permet d'interpréter la raie b ($24\,522 \text{ cm}^{-1}$). Expérimentalement, si la température croît, on remarque que l'intensité de cette raie croît également et que sa fréquence se déplace vers les nombres d'ondes décroissants. Les propriétés de cette raie b se comprennent si l'on suppose que c'est une raie de magnon associée à la raie électronique dipolaire magnétique de nombre d'ondes $24\,537 \text{ cm}^{-1}$.

Puisque cette raie b est supposée être une raie de magnon, elle est issue du sous-niveau de base de nombre quantique $M_J = -3/2$. La différence entre les fréquences des raies magnon et électronique, soit 15 cm^{-1} , correspond, aux erreurs de mesures près, à la valeur de l'écart existant entre deux sous-niveaux consécutifs issus du niveau de base en présence du champ effectif lorsque ce champ effectif a la valeur déterminée précédemment.

6 - CONCLUSION

Le carbonate de manganèse, Mn CO_3 , présente un grand intérêt dans son étude spectroscopique par méthode optique d'abord pour les raies vibration-

nelles observées dans les spectres d'absorption qui nous ont permis de confirmer les interprétations faites précédemment (13) en tenant compte des fréquences de vibration du cristal, ensuite pour les raies à zéro-phonon qui peuvent être observées lorsque le cristal devient antiferromagnétique ($T_N \approx 30 \text{ K}$).

En effet, à basse température, il a été mis en évidence, pour un échantillon minéralogique donné, l'existence de deux spectres d'absorption différents. Cette différence qui apparaît nettement dans la région située vers $27\ 250 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 2) s'interprète en considérant la teneur en fer du cristal. La présence du fer a pour conséquence le passage d'un type d'ordre à un autre.

Le cristal qui contient 0,415% de fer est uniaxe dans les phases paramagnétique et antiferromagnétique. Les spins s'orientent parallèlement à l'axe A_3 ; il lui correspond le type d'ordre I. Le groupe spatial magnétique est $R \bar{3} 2/c$.

Le cristal qui contient 0,094% de fer, à basse température, présente une anisotropie dans le plan (111). A condition que l'énergie magnétique soit supérieure à l'énergie d'anisotropie dans ce plan (111), l'action d'un champ magnétique H dans ce plan entraîne la rotation du vecteur moment magnétique qui s'oriente parallèlement à la direction de H . Cette propriété a permis de mettre en évidence en absence de champ magnétique la direction du vecteur moment magnétique qui s'oriente perpendiculairement à un axe binaire du cristal, ce qui correspond au type d'ordre III. Le groupe spatial magnétique est alors monoclinique $C 2'/c'$.

Dans la phase paramagnétique, une étude théorique a été entreprise pour rendre compte du spectre d'absorption ; les calculs numériques ont été faits en tenant compte du couplage spin-orbite et de la correction partielle

de TREES.

La comparaison des spectres obtenus aux températures de 42 ou 77 K d'une part et de 4,2 K d'autre part, nous a permis de déterminer la valeur du champ effectif du niveau de base, soit 145 kOe .

Cet article a été déposé au Journal de Physique le 26 Octobre 1972.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. LE PAILLIER-MALECOT et L. COUTURE, J. Chim. Phys., 1965, 62, 359.
- (2) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1965, 260, 1142.
- (3) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1965, 260, 2777.
- (4) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1965, 261, 943.
- (5) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1965, 261, 3346.
- (6) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1967, 265, 657.
- (7) A. LE PAILLIER-MALECOT, J. Physique, 1968, 29, 508.
- (8) A. LE PAILLIER-MALECOT et C. DELSART, C. R. Acad. Sci., 1969, B 268, 1032.
- (9) A. LE PAILLIER-MALECOT, Spectrochim. Acta, 1971, 26 B, 669.
- (10) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1972, B 274, 1330.
- (11) A. LE PAILLIER-MALECOT, Déposé au J. of Quant. Spect. and Rad. Transf.
- (12) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 1968, B 266, 804.
- (13) A. LE PAILLIER-MALECOT et C. DELSART, C. R. Acad. Sci., 1970, B 270, 58.
- (14) A. S. BOROVIK-ROMANOV and M. P. ORLOVA, Soviet Phys., J E T P, 1957, 4, 531.
- (15) A. I. BELYAEVA and V. V. EREMenKO, Soviet Phys., J E T P, 1964, 19, 330.
- (16) V. V. EREMenKO and A. I. BELYAEVA, Soviet Phys., Sol. State, 1965, 6, 1553.
- (17) A. S. BOROVIK-ROMANOV, Soviet Phys., J E T P, 1959, 36, 539.
- (18) I. MAARTENSE, Phys. Rev., 1969, 188, 924.
- (19) L. LANDAU and E. LIFSHITZ, Physique Statistique, Editions MIR, 1967.
- (20) I. E. DZIALOSHINSKII, Soviet Phys., J E T P, 1957, 5, 1259.
- (21) I. E. DZIALOSHINSKII, J. Phys. Chem. Sol., 1958, 4, 241.
- (22) Y. LE CORRE, J. Phys. Rad., 1958, 19, 750.
- (23) R. W. G. WYCKOFF, Crystal Structures, Interscienc. Publisher, Inc., N. Y.,
Chap. VII, text p. 2.

- (24) R. A. ALIKHANOV, Soviet Phys., J E T P, 1959, 36, 1204.
- (25) Analyse réalisée au C E A, Section de Chimie Analytique appliquée.
92260 - FONTENAY-AUX-ROSES.
- (26) Etude réalisée par J. RJOUX, Laboratoire de Physique des Solides, C.N.R.S.,
92190 - BELLEVUE.
- (27) L. L. LOHR Jr, J. Chem. Phys., 1966, 45, 3611.
- (28) R. E. TREES, Phys. Rev., 1951, 83, 756.
- (29) G. RACAH, Phys. Rev., 1942, 62, 438.
- (30) S. FENEUILLE, D.E.S., Paris, 1963.
- (31) Y. BORDARIER, A. CARLIER, NGUYEN-NGOC-CHAN, Programme AGENAC de calcul de
formules suivant l'algèbre de RACAH.
- (32) Y. BORDARIER, Programme ASSAC de regroupement des résultats d'AGENAC.
- (33) Y. BORDARIER, P. DAGOURY, Programme DIAGAC de diagonalisation et de calcul
des dérivés des énergies et des g , ORSAY, 1968.
- (34) Y. BORDARIER, Programme GRAMAC d'optimisation des paramètres par moindres
carrés.
- (35) L. E. ORGEL, J. Chem. Phys., 1955, 23, 1004.
- (36) S. KOIDE et M. H. L. PRYCE, Phil. Mag., 1958, 3, 607.
- (37) D. SHALTIEL, Phys. Rev., 1966, 142, 300.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de magnésium* ($\text{MnCl}_2, 2\text{MgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$), dans l'ultra-violet. Note (*) de M^{me} ANNIE LE PAILLIER-MALÉCOT, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude a été faite sur des cristaux orientés de $\text{MnCl}_2, 2\text{MgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures. Le spectre d'absorption optique de ce cristal présente une polarisation caractéristique des transitions dipolaires électriques.

I. Tsujikawa et L. Couture (1) ont étudié, dans le visible, le spectre d'absorption optique du cristal de chlorure de manganèse et de magnésium, de formule $\text{MnCl}_2, 2\text{MgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$. Dans cette Note, nous étendons cette étude dans la région ultraviolette (jusque vers $42\,000\text{ cm}^{-1}$).

Nous avons travaillé avec un spectrographe à prismes de quartz et une largeur de fente correspondant à des pouvoirs de résolution de $3\,800$ pour le violet proche ($26\,300\text{ cm}^{-1}$) et de $2\,000$ pour la région de $40\,000\text{ cm}^{-1}$. Les cristaux sont plongés dans des liquides en ébullition (azote, hydrogène et hélium) à des températures respectives de 77 , 20 et $4,2^\circ\text{K}$. La source de lumière est une lampe à hydrogène. Un prisme de Wollaston permet d'obtenir, pour chaque pose photographique, deux spectres correspondant chacun à une polarisation différente de la lumière.

Le chlorure de manganèse et de magnésium cristallise dans le système rhomboédrique (2) et son axe ternaire est désigné par A_3 .

Le tableau I donne les raies et bandes d'absorption obtenues à différentes températures, et pour les deux orientations du vecteur champ électrique E de l'onde incidente, $E \parallel A_3$ et $E \perp A_3$.

Dans le spectre, existe un certain nombre de raies et de bandes complètement polarisées; leur étude montre que les spectres se reproduisent identiquement pour une même orientation du vecteur champ électrique dans le cristal, quelle que soit la direction de propagation du faisceau. On peut donc en conclure que les transitions correspondantes sont relatives au moment dipolaire électrique.

Dans le tableau I, σ désigne le nombre d'ondes et l la largeur de chaque raie ou bande. Le spectre à 77°K , est constitué de deux régions d'absorption. La première, située vers $37\,000\text{ cm}^{-1}$, présente trois raies (dont une polarisée) et une large bande. La deuxième, centrée vers $38\,500\text{ cm}^{-1}$, comporte deux bandes larges polarisées. Lorsque la température décroît, les raies et les bandes s'affinent. A $4,2^\circ\text{K}$, une nouvelle raie large apparaît

TABLEAU I.

Spectre d'absorption optique de $\text{MnCl}_2, 2\text{MgCl}_2, 12\text{H}_2\text{O}$.

E11A ₃						E1A ₃					
77°K.		20°K.		4,2°K.		77°K.		20°K.		4,2°K.	
σ (cm ⁻¹).	l (cm ⁻¹).										
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28 290	50
-	-	-	-	28 540	80	-	-	-	-	28 540	80
36 615	20	36 610	15	36 610	10	-	-	-	-	-	-
36 820	20	36 820	15	36 812	5	36 820	20	36 820	15	36 812	5
37 020	90	37 030	15	37 030	10	37 020	90	37 030	15	37 030	10
-	-	-	-	37 250	50	-	-	-	-	37 250	50
37 000	1000	37 000	1000	37 000	1000	37 000	700	37 000	700	37 000	700
38 380	160	38 370	70	38 340	30	-	-	-	-	-	-
38 555	500	38 555	370	38 550	250	-	-	-	-	-	-

dans la région de $37\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Vers $28\ 500\ \text{cm}^{-1}$, le spectre d'absorption présente deux nouvelles raies, dont une polarisée.

La configuration électronique de Mn^{2+} est $3d^5$; le niveau de base — un état ${}^6\text{S}$ — ne se décompose pas dans un champ cubique. Les schémas de décomposition des termes de l'ion libre Mn^{2+} [$({}^6\text{S})$, $({}^4\text{D})$, $({}^4\text{F})$], sous l'effet d'un champ cristallin cubique, permettent de montrer que, dans l'ultra-violet, les niveaux excités proviennent de la décomposition de ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D}$ et ${}^4\text{F}$; la décomposition des termes de l'ion libre est la suivante, ${}^4\text{P} : {}^4\text{T}_1$; ${}^4\text{D} : {}^4\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$; ${}^4\text{F} : {}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_1$ et ${}^4\text{T}_2$. Il nous semble possible de préciser que les régions d'absorption situées vers $28\ 500$, $37\ 000$ et $38\ 500\ \text{cm}^{-1}$ correspondent à des transitions allant du niveau de base ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ vers les niveaux excités ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ ou ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ et ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$. Remarquons que les raies, dues aux transitions vers des niveaux excités de spin $1/2$, doivent être d'intensité négligeable (variation de spin de deux unités) par rapport à celles dues aux transitions reliant le sextuplet du niveau de base à un quadruplet (variation de spin d'une unité). Cette attribution de niveaux excités semble en accord avec celles faites par Jorgensen ⁽⁶⁾ sur des solutions contenant l'ion Mn^{2+} et Pappalardo ⁽⁷⁾ sur le cristal anhydre de MnBr_2 . Remarquons que Stout ⁽⁸⁾, dans le sel anhydre MnF_2 , attribue la région d'absorption située vers $28\ 400\ \text{cm}^{-1}$ à ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, mais que MnF_2 , ne présente pas les deux régions d'absorption situées vers $37\ 000$ et $38\ 500\ \text{cm}^{-1}$.

La décomposition des niveaux ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$, ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ et ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ dans un champ cristallin ternaire, en l'absence ou en présence du couplage spin-orbite, est donnée dans le tableau II. Dans un champ cristallin de symétrie inférieure à la symétrie ternaire, le nombre des niveaux doit rester le même.

TABLEAU II.

Décomposition de niveaux de l'ion Mn^{2+} dans un champ cristallin ternaire.

Ion libre dans un champ cubique.	Champ ternaire	
	sans couplage spin-orbite.	avec couplage spin-orbite.
${}^4E ({}^4D)$	4E	$(2\bar{A})$ doublet $3 \bar{E}$ 3 doublets
${}^4T_1 ({}^4P)$ ou ${}^4T_1 ({}^4F)$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^4A \\ {}^4E \end{array} \right.$	$(2\bar{A})$ doublet \bar{E} »
		$(2\bar{A})$ » $3 \bar{E}$ 3 doublets
${}^4T_2 ({}^4D)$ ou ${}^4T_2 ({}^4F)$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^4A \\ {}^4E \end{array} \right.$	$(2\bar{A})$ doublet \bar{E} »
		$(2\bar{A})$ » $3 \bar{E}$ 3 doublets

D'après les résultats de résonance paramagnétique pour les sels hydratés de manganèse, la séparation du niveau fondamental en trois doublets de Kramers n'est que de quelques centièmes de cm^{-1} [(⁹), (¹⁰)]. Dans cette étude, nous les considérons donc comme confondus.

Pour les niveaux excités, l'ordre de grandeur de la séparation due au couplage spin-orbite est de $10 cm^{-1}$ (¹¹). Dans le cas des raies ou des bandes larges, on ne trouvera donc pas de structure due à ce couplage.

Les deux raies d'absorption situées à $28\ 290$ et $28\ 540 cm^{-1}$, sont larges; on peut les attribuer à l'ensemble des transitions allant de ${}^6A ({}^6S)$ vers 4P ou 4D , mais il est très difficile de faire des attributions plus précises. Pour interpréter la présence des quatre raies situées dans la région $36\ 610-37\ 250 cm^{-1}$, les effets du couplage spin-orbite doivent être considérés. Dans ces conditions, et en se basant sur la décomposition de ${}^4T_1 ({}^4F)$ donnée dans le tableau II, on pourrait attribuer les quatre raies aux transitions dues au sous-niveau ${}^4E ({}^4T_1, {}^4F)$ (décomposé), alors que la large bande ($1000 cm^{-1}$) serait due à ${}^4A ({}^4T_1, {}^4F)$ (non décomposé). Tout en rapportant les bandes situées à $38\ 370$ et $38\ 555 cm^{-1}$, aux transitions ${}^6A ({}^6S) \rightarrow {}^4A ({}^4T_2, {}^4F)$ et ${}^6A ({}^6S) \rightarrow {}^4E ({}^4T_2, {}^4F)$ il est difficile de faire une attribution plus précise, par suite de la largeur de ces bandes, qui devrait masquer l'effet du couplage spin-orbite.

(*) Séance du 1^{er} mars 1965.

(1) I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2013.

(2) B. GOSSNER, *Z. Kristall.*, 38, 1904, p. 501.

(3) Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 766.

(4) L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1004.

(4)

- (⁵) L. J. HEIDT, G. F. KOSTER et A. M. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 6471.
- (⁶) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 53.
- (⁷) R. PAPPALARDO, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 613.
- (⁸) J. W. STOUT, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.
- (⁹) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc., A*, 205, 1951, p. 336.
- (¹⁰) B. BLEANEY et D. W. H. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.
- (¹¹) S. KOIDE et M. H. L. PRYCE, *Phil. Mag.*, 3, n° 30, 1958, p. 607.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

Étude, dans l'ultraviolet proche, du spectre d'absorption optique et de l'effet Zeeman des raies fines du chlorure de manganèse et de magnésium ($\text{Mn Cl}_2, 2 \text{ Mg Cl}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$)

A. LE PAILLIER-MALECOT

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât. 505, (91) Orsay, France. Université de Paris XI Centre d'Orsay, France

(Received 7 April 1971)

Résumé—Après avoir déterminé, avec une résolution accrue, le spectre d'absorption d'un monocristal orienté de $\text{Mn Cl}_2, 2 \text{ Mg Cl}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$ dans l'ultraviolet proche, nous avons étudié la décomposition par effet Zeeman des 12 raies fines du spectre. Nous en avons déduit la valeur du nombre quantique cristallin de chaque niveau excité.

A $1,6^\circ\text{K}$, nous avons observé une anomalie dans la décomposition Zeeman en fonction du champ magnétique qui n'existe plus à la température de $4,2^\circ\text{K}$.

Abstract—We have determined with higher resolution the absorption spectrum of oriented single crystal $\text{Mn Cl}_2, 2 \text{ Mg Cl}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$ in the near ultraviolet. In addition, a study has been undertaken of the Zeeman splitting of the twelve sharp lines of the spectrum. The value of the crystalline quantum number of excited states has been deduced.

At $1,6^\circ\text{K}$, an anomaly in the Zeeman splitting as a function of magnetic field has been observed, which exists no more at the temperature of $4,2^\circ\text{K}$.

INTRODUCTION

LE SPECTRE d'absorption du chlorure de manganèse et de magnésium de formule $\text{Mn Mg}_2 \text{ Cl}_6, 12\text{H}_2\text{O}$, a été étudié dans le visible [1], et, à faible résolution, dans l'ultraviolet [2]. Nous présentons ici le spectre d'absorption de ce cristal obtenu avec un plus grand pouvoir de résolution (pouvoir de résolution utilisé 40000) dans la région de 4000 à 2700 Å ($25000\text{--}37000 \text{ cm}^{-1}$), ainsi que la décomposition par effet Zeeman transversal des raies fines de ce spectre.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons travaillé avec un spectrographe REOSC type UVGR à deux réseaux croisés: l'un, travaillant par réflexion, disperse la lumière, l'autre, par transmission joue le rôle de trieur d'ordre; ce dispositif permet d'obtenir tout le spectre sur un film perforé $35 \times 420 \text{ mm}$, avec un pouvoir de résolution utilisé de 40000, inférieur au pouvoir de résolution maximum de l'appareil. La source de lumière est une lampe au xénon de 250 W. Les températures d'observation sont 20, 4,2 et $1,6^\circ\text{K}$. Un prisme de Wollaston permet d'obtenir, pour chaque pose photographique, deux spectres correspondant chacun à une polarisation de la lumière. Le champ magnétique H (valeurs utilisées 15, 25 et 33 kOe) est produit par un électro-aimant TEK ELEC, type T E 480 B S.

Le chlorure de manganèse et de magnésium cristallise dans le système hexagonal; il possède seulement un axe ternaire A_3 . Le groupe spatial de ce sel à 300°K

[1] I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, *C.R. Acad. Sci.* **250**, 2013 (1960).

[2] A. LE PAILLIER-MALECOT, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 2777 (1965).

est probablement $C_{3i}^1 (P\bar{3})$ [3] et il existe deux ions Mn^{2+} dans la maille élémentaire, mais l'entourage des ions et leur symétrie ne sont pas connus. Nous avons taillé deux lames cristallines, l'une contenant l'axe A_3 , l'autre perpendiculaire à cet axe. La faible intensité des raies et bandes d'absorption, nous a conduit à employer des lames épaisses (4–5 mm d'épaisseur).

Le Tableau 1 donne les raies et bandes d'absorption obtenues à 4,2°K, pour les deux orientations du vecteur champ électrique E , de l'onde incidente, $E \parallel A_3$ et $E \perp A_3$. Dans le spectre, il existe un certain nombre de raies polarisées, le caractère dipolaire électrique des transitions correspondantes a été vérifié.

Tableau 1. Spectre d'absorption optique de $Mn Cl_2, 2 Mg Cl_2, 12 H_2O$ à 4,2 °K

$E \parallel A_3$			$E \perp A_3$			Raies	Niveaux excités	μ
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$l(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	$l(\text{cm}^{-1})$	I			
26887,5	0,8	F	26887,5	0,8	F	ν_1	} ${}^4T_2({}^4D)$	1/2
26891,3	0,8	F	26891,3	0,8	F	ν_2		3/2
26916,6	1,5	f	26916,6	1,5	f	ν_3		1/2, 3/2
—	—	—	28266,4	2	m	ν_4	} ${}^4E({}^4D)$	1/2, 3/2
—	—	—	28279,0	2	m	ν_5		1/2
—	—	—	28281,0	2	m	ν_6		1/2, 3/2
—	—	—	28288,2	4	f	ν_7		3/2
—	—	—	28297,8	2	m	ν_8		1/2, 3/2
28460	20	tf	28460	20	tf	—		—
28515	20	tf	28515	20	tf	—		—
—	—	—	—	—	—	—		—
30022,7	3	f	30022,7	3	f	ν_9	} ${}^4T_1({}^4P)$	1/2, 3/2
—	—	—	30028,6	3	f	ν_{10}		3/2
30046,0	3	f	—	—	—	ν_{11}		1/2, 3/2
30050,7	3	f	30050,7	3	f	ν_{12}		3/2

F: forte; m: moyenne; f: faible; tf: très faible.

Dans le Tableau 1, σ désigne le nombre d'ondes, l la largeur et I l'intensité de chaque raie ou bande d'absorption. Ces intensités I ont été estimées d'après les enregistrements microdensitométriques des films. Les résultats expérimentaux montrent que l'ensemble du spectre est séparé en trois régions. La première (de 26887 à 26917 cm^{-1}) et la troisième région (de 30023 à 30051 cm^{-1}) ne sont formées que de raies plus ou moins fines. Seule la deuxième (de 28266 à 28520 cm^{-1}) qui avait pu être observée à faible dispersion [2], présente des raies et des bandes larges et faibles.

Seules les raies fines ont pu être étudiées en effet Zeeman; elles sont notées ν_i dans le Tableau 1 ($i = 1-12$). Etant donné la proximité des raies situées dans chaque région d'absorption, seule une étude en champ magnétique variable a pu nous permettre l'attribution des différentes composantes Zeeman observées.

Pour les trois régions d'absorption étudiées, les expériences montrent que, à 4,2°K, en tenant compte des erreurs commises dans les mesures, la décomposition Zeeman est linéaire pour A_3 parallèle et pour A_3 perpendiculaire à H (Fig. 1). A 1,6°K, une anomalie dans les courbes des fréquences en fonction du champ H, se

[3] A. FERRARI et L. CAVALCA, *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **3**, 117 (1946).

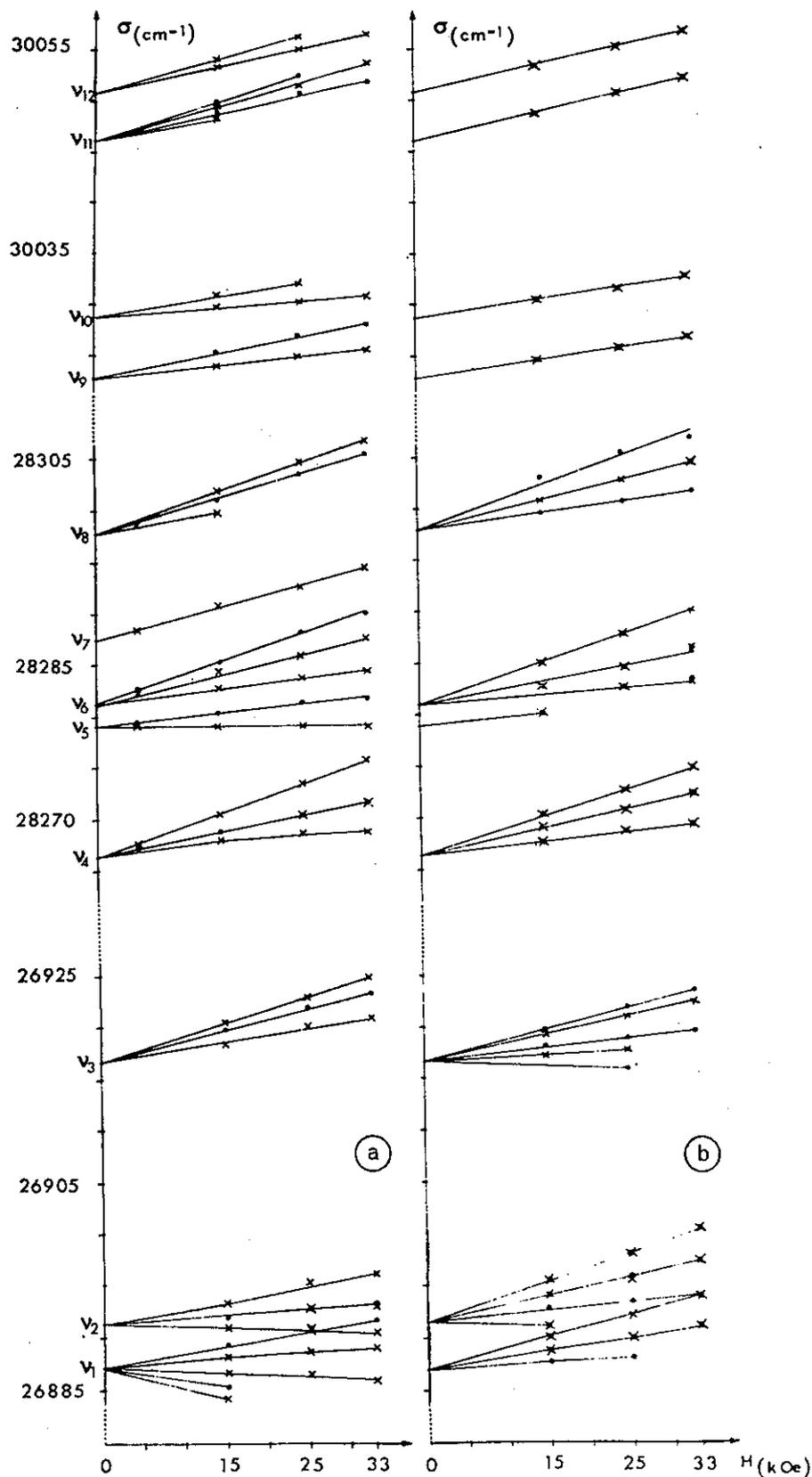


Fig. 1. Schéma donnant les nombres d'ondes des raies du spectre Zeeman en fonction du champ magnétique et montrant la linéarité de cette décomposition. Etude à 4,2 °K; $\bullet E \parallel H$, $\times E \perp H$. (a) A_3 est parallèle à H ; (b) A_3 est perpendiculaire à H .

manifeste. Elle n'a pu être observée, étant donné son ordre de grandeur, que sur les raies les plus fines du spectre, c'est-à-dire ν_1 et ν_2 . Cette anomalie est représentée par la Fig. 2b, pour A_3 parallèle à H , quand H varie de 5 à 33 kOe. La raie du visible ($\nu_0 = 23758 \text{ cm}^{-1}$) étant fine, nous avons repris l'étude de l'effet Zeeman [4]. A $1,6^\circ\text{K}$, on observe aussi une anomalie dans la décomposition Zeeman (Fig. 2a). Des expériences faites aux températures de $1,7$ et $1,8^\circ\text{K}$, montrent que cette anomalie disparaît, et que la décomposition est linéaire et identique à celle donnée à $4,2^\circ\text{K}$.

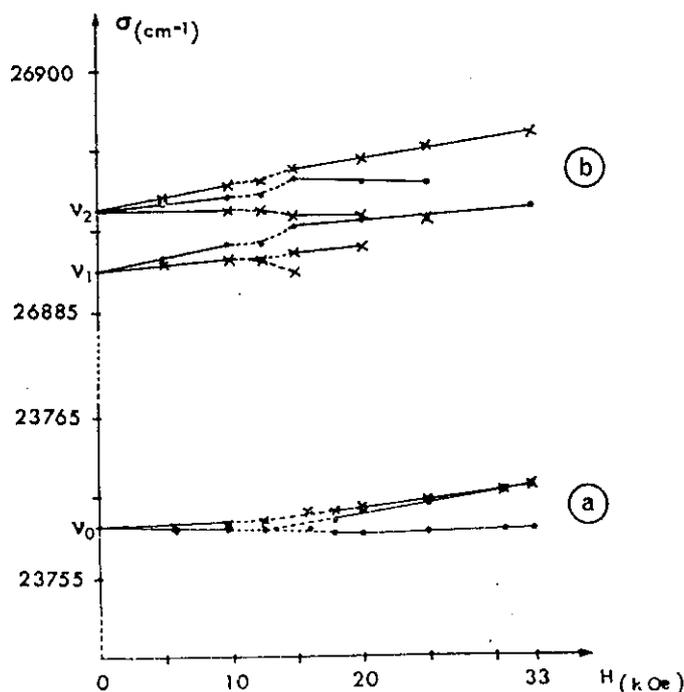


Fig. 2. Schéma donnant la décomposition Zeeman de raies fines à $1,6^\circ\text{K}$ pour $A_3 \parallel H$ (\bullet : $E \parallel H$ et \times : $E \perp H$).

Lorsque la décomposition Zeeman présente une anomalie, on observe qu'il existe deux domaines de variation de la fréquence en fonction du champ magnétique, à l'intérieur desquels la décomposition est linéaire. Ces deux domaines qui comprennent pour les valeurs de H les intervalles de 0 à 10 kOe d'une part et 15–33 kOe d'autre part, sont séparés par une zone de variation anormale conduisant à la détermination d'un champ critique évalué à $12,5 \pm 2,5$ kOe.

Les résultats expérimentaux pour l'ensemble des raies des trois régions d'absorption sont respectivement donnés dans les Tableaux 2–4, aux températures de $4,2$ et $1,6^\circ\text{K}$, pour les directions de l'axe A_3 parallèle et perpendiculaire au champ magnétique H . Dans ces tableaux, on indique le nombre d'ondes σ et l'intensité I de chaque composante Zeeman pour les deux orientations du champ électrique E de l'onde incidente.

Les raies ν_1 et ν_2 étant fines et intenses, des résultats complémentaires ont été apportés par l'étude de leur effet Zeeman à 20°K (Tableau 2).

[4] A. LE PAILLIER-MALECOT, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 1142 (1965).

Tableau 2. Séparation Zeeman des raies de la première région (transition ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$), pour une orientation du champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à l'axe A_3 , pour différentes températures. $H = 33$ kOe et $\beta H \simeq 1,5$ cm $^{-1}$

		$T = 1,6$ °K		$T = 4,2$ °K		X	δ	$\delta/\beta H$	μ	
		$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I					
$H \parallel A_3$	$E \parallel H$	26891,9	F	26883,2*	F	$\nu_1 - y - \delta_1 \parallel$	2,8	1,9	1/2	
				26891,9	F	$\nu_1 + 5y - \delta_1 \parallel$	3,1	2	1/2	
		26896,3	f	26893,1	m	$\nu_2 + 3y - \delta_2 \parallel$	2,7	1,8	3/2	
		26923,2	f	26896,1	tf	$\nu_2 + 5y - \delta_2 \parallel$	2,7	1,8	3/2	
			26923,2	f	$\nu_3 + 5y - \delta_3 \parallel$	0,9	0,6	1/2		
	$E \perp H$				26886,0	tf	$\nu_1 + y - \delta_1 \parallel$	3,0	2	1/2
					26889,1	f	$\nu_1 + 3y - \delta_1 \parallel$	2,9	2	1/2
		26891,9	f	26890,2	tf	$\nu_2 + y - \delta_2 \parallel$	2,6	1,8	3/2	
				26893,1	tf	$\nu_2 + 3y - \delta_2 \parallel$	2,7	1,8	3/2	
		26896,2	F	26896,2	F	$\nu_2 + 5y - \delta_2 \parallel$	2,7	1,8	3/2	
			26920,2	f	$\nu_3 + 3y - \delta_3 \parallel$	0,9	0,6	1/2		
		26924,7	f	26924,7	f	$\nu_3 + 5y + \delta_3 \parallel$	0,6	0,4	3/2	
$H \perp A_3$	$E \parallel H$	26894,1	m	26891,1	tf	$\nu_1 + 3y - \delta_1 \perp$	0,9	0,6		
				26894,1	m	$\nu_1 + 5y - \delta_1 \perp$	0,9	0,6		
		26900,3	f	26897,4	tf	$\nu_2 + 3y + \delta_2 \perp$	1,7	1,1		
				26900,5	tf	$\nu_2 + 5y + \delta_2 \perp$	1,7	1,1		
	$E \perp A$	26923,5	m	26919,5	f	$\nu_3 + 3y - \delta_3' \perp$	1,6	1,0		
				26923,5	f	$\nu_3 + 5y - \delta_3 \perp$	0,6	0,4		
	$E \perp H$	26894,1	F	26891,1	tf	$\nu_1 + 3y - \delta_1 \perp$	0,9	0,6		
				26894,1	F	$\nu_1 + 5y - \delta_1 \perp$	0,9	0,6		
		26900,2	m	26897,4	tf	$\nu_2 + 3y + \delta_2 \perp$	1,7	1,1		
26922,5		F	26900,5	m	$\nu_2 + 5y + \delta_2 \perp$	1,7	1,1			
		26922,5	m	$\nu_3 + 5y - \delta_3' \perp$	1,6	1,0				

* raie observée à 20 °K.

X indique la fréquence théorique des composantes Zeeman.

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Des études de résonance paramagnétique [5] [6] montrent que, en général, pour l'ion Mn^{2+} , à la précision des expériences d'optique, on peut considérer que les trois doublets de Kramers provenant du niveau de base 6S sont confondus et que le facteur de séparation spectroscopique g_B de ce niveau est isotrope et égale à 2,0.

L'application de la loi de Boltzmann montre que pour $H = 33$ kOe et $T = 1,6$ °K seul le sous-niveau de nombre quantique cristallin $\mu = -\frac{5}{2}$ est peuplé; à 4,2 °K les trois sous-niveaux $\mu = -\frac{5}{2}$, $\mu = -\frac{3}{2}$ et $\mu = -\frac{1}{2}$ le sont. Les fréquences théoriques X des raies Zeeman évaluées en fonction de $2y$ et δ sont données dans les Tableaux 2-4 (on désigne par $2y$ la différence en nombres d'ondes entre deux sous-niveaux voisins du niveau de base et par δ l'écart des sous-niveaux excités). Les signes \parallel et \perp placés en exposant de δ (δ^\parallel et δ^\perp) sont relatifs à l'orientation du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à l'axe cristallographique A_3 . La valeur du facteur de séparation spectroscopique g_B du niveau de base est alors

[5] B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 336 (1951).

[6] B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.* **16**, 108 (1953).

Tableau 3. Séparation Zeeman des raies de la deuxième région (transition ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$), pour une orientation du champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à l'axe A_3 , pour différentes températures. $H = 33$ kOe et $\beta H \simeq 1,5 \text{ cm}^{-1}$

	$T = 1,6 \text{ }^\circ\text{K}$		$T = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$		X	δ	$\delta/\beta H$	μ		
	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I						
$A_3 \parallel H$	$E \parallel H$	28271,7	m	28271,7	f	$\nu_4 + 5y - \delta_4' \parallel$	2,2	1,4	1/2	
		—		28281,8	f	$\nu_5 + 5y - \delta_5' \parallel$	4,7	3,1	1/2	
		28290,0	f	28290,0	tf	$\nu_6 + 5y + \delta_6' \parallel$	1,5	1	1/2	
		28305,6	f	28305,6	tf	$\nu_8 + 5y + \delta_8' \parallel$	0,3	0,2	1/2	
	$E \perp H$	28268,8	tf	28268,8	m	$\nu_4 + 3y - \delta_4' \parallel$	2,1	1,4	1/2	
		28271,7	m	—		$\nu_4 + 5y - \delta_4' \parallel$	2,2	1,4	1/2	
		28275,8	F	28275,8	m	$\nu_4 + 5y + \delta_4' \parallel$	1,9	1,2	3/2	
				28278,9	f	$\nu_5 + 3y - \delta_5' \parallel$	4,6	3,1	1/2	
				28284,3	f	$\nu_6 + 3y - \delta_6' \parallel$	1,2	0,8	3/2	
		28287,6	F	28287,4	m	$\nu_6 + 5y - \delta_6' \parallel$	1,1	0,8	3/2	
		28294,5	m	28294,5	f	$\nu_7 + 5y - \delta_7' \parallel$	1,2	0,8	3/2	
		28306,7	m	28306,7	f	$\nu_8 + 5y + \delta_8' \parallel$	1,4	0,9	3/2	
		$A_3 \perp H$ et $E \parallel H$ ou $E \perp H$ ou $E \perp A_3$	28269,4	tf	28269,4	f	$\nu_4 + 3y - \delta_4' \perp$	1,5	1	
			28272,1	F	28272,1	m	$\nu_4 + 5y - \delta_4' \perp$	1,8	1,2	
28274,4	m		28274,4	f	$\nu_4 + 5y + \delta_4' \perp$	0,5	0,3			
			28283,1	tf	$\nu_6 + 3y - \delta_6' \perp$	2,4	1,6			
28286,0	F		28286,1	m	$\nu_6 + 5y - \delta_6' \perp$	2,4	1,6			
28290,4	tf		28290,0	tf	$\nu_6 + 5y + \delta_6' \perp$	1,5	1			
28294,4	tf				$\nu_7 + 5y - \delta_7' \perp$	1,3	0,8			
28301,6	f		28301,6	tf	$\nu_8 + 3y - \delta_8' \perp$	0,7	0,5			
28304,4	m	28304,6	f	$\nu_8 + 5y - \delta_8' \perp$	0,7	0,5				
28306,7	f	28306,7	tf	$\nu_8 + 5y - \delta_8' \perp$	1,4	0,9				

Tableau 4. Séparation Zeeman des raies de la troisième région (transition ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) pour une orientation du champ magnétique H , parallèle et perpendiculaire à l'axe A_3 , pour différentes températures. $H = 33$ kOe et $\beta H \simeq 1,5 \text{ cm}^{-1}$

	$T = 1,6 \text{ }^\circ\text{K}$		$T = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$		X	δ	$\delta/\beta H$	μ		
	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I	$\sigma(\text{cm}^{-1})$	I						
$A_3 \parallel H$	$E \parallel H$	30028,2	m	30028,2	m	$\nu_9 + 5y - \delta_9' \parallel$	2	1,3	1/2	
		30052,0	m	30052,0	m	$\nu_{11} + 5y - \delta_{11}' \parallel$	6,2	4,1	1/2	
	$E \perp H$	30025,7	f	30025,7	f	$\nu_9 + 5y - \delta_9' \parallel$	4,5	3	3/2	
		30031,0	f	30031,0	f	$\nu_{10} + 5y - \delta_{10}' \parallel$	5,1	3,4	3/2	
		30053,8	f	30053,8	f	$\nu_{11} + 5y - \delta_{11}' \parallel$	0,3	0,2	3/2	
		30056,5	f	30056,5	f	$\nu_{12} + 5y - \delta_{12}' \parallel$	1,7	1,1	3/2	
		$A_3 \parallel H$ ($E \parallel H, E \perp A_3$) ($E \perp H, E \perp A_3$)	30027	tf	30027	tf				
			30033	tf	30033	tf				
30053	tf		30053	tf						
30057	tf		30057	tf						

calculée ($2y = g_B \beta H$, β magnéton de Bohr) ainsi que celle du rapport $\delta/\beta H$ pour les niveaux excités. Les règles de sélection permettent, dans le cas où H est parallèle à A_3 , d'attribuer une valeur au nombre quantique μ du sous-niveau excité, si l'on connaît la valeur de ce nombre μ pour les sous-niveaux du fondamental (pour $E \parallel H$ et $E \parallel A_3$ on a $\Delta\mu = 0$; pour $E \perp H$ et $E \perp A_3$ on a $|\Delta\mu| = 1$).

Lorsque les calculs le permettent, on trouve bien, pour le niveau de base, $g_B = 2,0$ quelles que soient la région considérée et l'orientation du champ magnétique, ce qui est en accord avec les résultats de résonance paramagnétique.

Pour la première région, on n'observe pour les deux raies fines ν_1 et ν_2 qu'un seul sous-niveau excité. La polarisation des raies Zeeman pour H parallèle à A_3 , permet de leur attribuer un nombre quantique μ ; leurs valeurs sont respectivement $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$. On en déduit les valeurs de $\delta^{\parallel}/\beta H$, respectivement égales à -2 et $-1,8$. Pour la raie ν_3 , on constate que le niveau excité est formé de deux sous-niveaux Zeeman provenant de deux doublets de Kramers confondus; dans ces conditions, on trouve comme valeurs de μ : $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$ et on obtient pour $\delta^{\parallel}/\beta H$: $-0,6$ et $-0,4$ respectivement. Ces résultats sont portés dans le tableau 2 et les valeurs de μ reportées dans le Tableau 1.

Dans les deux autres régions, on observe pour les niveaux excités des résultats analogues qui sont rassemblés dans les Tableaux 3 et 4.

Dans le cas où H est perpendiculaire à A_3 , il n'est plus possible de définir un nombre quantique cristallin pour les sous-niveaux excités et aucune règle de sélection n'est valable. Cependant, dans les deux premières régions, la Fig. 1 montre que les décompositions des raies données expérimentalement sont analogues quelle que soit l'orientation de l'axe cristallographique. Ces décompositions permettent de déterminer, pour chaque composante Zeeman, la valeur du rapport $\delta^{\perp}/\beta H$; à quelques exceptions près, δ est anisotrope (voir Tableaux 2 et 3).

Pour la troisième région d'absorption (Tableau 4), quand A_3 est perpendiculaire au champ magnétique H , les raies sont plus larges et se superposent; aussi n'avons nous pas pu calculer les écarts δ correspondants.

Les trois régions d'absorption peuvent être attribuées respectivement aux transitions issues du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ vers les niveaux excités ${}^4T_2({}^4D)$, ${}^4E({}^4D)$ et ${}^4T_1({}^4P)$, dans un champ cubique. Si l'on veut essayer d'interpréter de façon précise, les attributions faites en tenant compte du nombre quantique cristallin μ , on s'aperçoit que, quelle que soit la région, on trouve toujours un nombre de raies trop grand par rapport à la décomposition, en présence d'un champ ternaire, des niveaux excités. En ajoutant à ce champ ternaire le couplage spin-orbite, chaque niveau excité se décompose en donnant des niveaux $\bar{E}(\mu = \pm \frac{1}{2})$ et $(2\bar{A})(\mu = \frac{3}{2})$ (voir Tableau 2 de la réf. [2]). Dans ces conditions, on constate que le nombre de niveaux $(2\bar{A})$ donné pour chaque niveau excité considéré, d'une part par la théorie (2 pour ${}^4T_2({}^4D)$, 1 pour ${}^4E({}^4D)$ et 2 pour ${}^4T_1({}^4P)$) et d'autre part par l'expérience (2 pour la première région, 4 pour les deuxième et troisième) est différent dans les deuxième et troisième régions d'absorption. Le schéma de décomposition des termes de l'ion libre Mn^{2+} donné en présence d'un champ cubique par TANABÉ et SUGANO [7] montre que les sous-niveaux provenant de la décomposition de ${}^2I({}^2A_1,$

[7] Y. TANABÉ et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).

2A_2 , 2E , 2T_1 , ${}^2T_{2a}$ et ${}^2T_{2b}$) se superposent à ${}^4T_2({}^4D)$, ${}^4E({}^4D)$ et ${}^4T_1({}^4P)$. En présence d'un champ ternaire ${}^2A_1({}^2I)$ et ${}^2A_2({}^2I)$ donnent chacun un niveau ${}^2A({}^2I)$ et ${}^2E({}^2I)$ est inchangé; seuls ${}^2T_1({}^2I)$, ${}^2T_{2a}({}^2I)$ et ${}^2T_{2b}({}^2I)$ se décomposent en niveaux 2A et 2E . Le couplage spin-orbite agit sur ${}^2A({}^2I)$ et ${}^2E({}^2I)$; ainsi un niveau ${}^2A({}^2I)$ donne \bar{E} , alors que ${}^2E({}^2I)$ se décompose en deux, à savoir $\bar{E} + (2\bar{A})$. Les intensités des raies dues aux transitions reliant le sextuplet fondamental à un niveau excité de spin $\frac{1}{2}$ doivent être plus faibles (variation de spin de deux unités) que celles dues aux transitions vers des niveaux excités de spin $\frac{3}{2}$ (variation de spin de une unité). On peut remarquer que certaines raies sont faibles et attribuer cette deuxième région aux transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ et ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^2A_2, {}^2T_1({}^2I)$, ce qui permet d'expliquer partiellement la divergence observée sur le nombre de niveaux ($2\bar{A}$). Mais il est difficile de faire des attributions plus précises que celles portées dans le Tableau 1 par suite de l'absence de données cristallographiques (symétrie et entourage de chacun des deux ions de la maille élémentaire).

Dans le visible, Tsujikawa et Couture ont observé huit raies plus ou moins fines qui sont attribuées aux transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ [1]. Cependant si l'on considère le champ ternaire et le couplage spin-orbite, on voit que 4A_1 et 4E se décomposent respectivement en deux et quatre composantes. Dans ces conditions, les nombres de raies observées théoriquement et expérimentalement sont différents, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans l'ultraviolet. Le schéma de décomposition de TANABÉ et SUGANO [7] montre que les raies d'absorption situées dans le visible sont relatives à l'ensemble des transitions ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ et ${}^2T_2({}^2I)$.

L'anomalie de décomposition Zeeman observée à 1,6°K peut s'expliquer par la persistance d'un ordre à courte distance, bien que la température de Néel de ce chlorure de manganèse et de magnésium n'ait pas encore pu être déterminée (étude faite jusqu'à la température de 1°K [8]). La valeur du champ critique $H_c = 12,5 \pm 2,5$ kOe peut être interprétée comme étant la valeur du champ produisant le renversement du sous-réseau magnétique [9], [10].

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de préciser la nature de chaque niveau excité, cependant il n'est pas possible d'entreprendre actuellement une interprétation théorique car les données cristallographiques sont inconnues, en particulier le site et l'entourage de chaque ion Mn^{2+} de la maille élémentaire. Le nombre de raies observées expérimentalement, aussi bien dans le visible [1] que dans les deuxième et troisième régions de l'ultraviolet (Tableau 1) ne correspond pas à celui prévu par la théorie des groupes. Deux hypothèses peuvent être faites: la première permet de considérer que les niveaux excités de multiplicité deux se superposent aux quadruplets; dans la deuxième, les deux ions de la maille élémentaire peuvent appartenir à des familles différentes.

La richesse du spectre d'absorption en raies fines, l'analyse qui vient d'être faite de leur décomposition Zeeman et les attributions rendent particulièrement regrettable l'absence de données cristallographiques sur ce composé.

[8] Communication privée de R. D. SPENCE, Department of Physics, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48823.

[9] V. V. ÈREMENKO, Yu. A. POPKOV et Yu. G. LITVINENKO, *Soviet Physics JETP*, **20**, 1165 (1965).

[10] I. TSUJIKAWA et E. KANDA, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1382 (1963).

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Zeeman d'une raie du spectre visible du chlorure de manganèse et magnésium, $MnCl_2, 2MgCl_2, 12H_2O$. Note (*) de Mme ANNIE LE PAILLIER-MALECOT, présentée par M. Jean Lecomte.*

Cette étude par effet Zeeman, a été faite sur des monocristaux orientés et à basse température. Elle a permis de déterminer les facteurs de Landé des niveaux de base et excité.

I. Tsujikawa et L. Couture (1) ont étudié le spectre d'absorption optique d'un cristal de chlorure de manganèse et de magnésium de formule : $MnCl_2, 2MgCl_2, 12H_2O$. Nous nous sommes proposés d'étudier la décomposition par effet Zeeman transversal de la raie fine située à $23\,758,4\text{ cm}^{-1}$ (largeur 1 cm^{-1}). Nous avons travaillé dans le 11^e ordre d'un spectrographe à réseau, avec une dispersion de $2\text{ mm}/\text{Å}$, et utilisé un pouvoir de résolution de 26 000. Les cristaux sont plongés dans des liquides possédant les températures de 20 ou $4,2^\circ\text{K}$. Une lampe à arc de zirconium sert de source. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau lumineux émergent du cristal suivant ses deux polarisations. Le champ magnétique H (valeur maximum utilisée, 36 800 gauss) est produit par le grand électroaimant de Bellevue.

Le chlorure de manganèse et de magnésium cristallise dans le système rhomboédrique (2) et nous désignerons son axe ternaire par A_3 . A. Ferrari et L. Cavalca (3) ont étudié à 300°K la structure de ce sel aux rayons X; d'après ces auteurs, le groupe spatial est, très probablement, $C_{3i}^1(P\bar{3})$ et il existe deux ions Mn^{2+} dans la maille élémentaire.

Le tableau I donne la décomposition de la raie $23\,758,4\text{ cm}^{-1}$, aux températures de $4,2$ et 20°K , pour les directions de A_3 respectivement parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique H.

Dans ce tableau, on indique le nombre d'ondes σ et l'intensité relative I de chaque composante Zeeman, pour les deux orientations du vecteur champ électrique E. Les intensités ont été estimées d'après les enregistrements microphotométriques des plaques photographiques. Pour chacune des plaques on a pris arbitrairement la somme des intensités des raies égale à 20.

Suivant B. Bleaney et D. J. E. Ingram (4), puis B. Bleaney et K. W. H. Stevens (5), la résonance paramagnétique indique que, dans les sels hydratés, les trois doublets de Kramers provenant du niveau fondamental 6S ne sont distants que de quelques centièmes de cm^{-1} . Dans cette étude, nous les considérerons comme confondus. De plus, B. Bleaney et K. W. H. Stevens (5) ont étudié le facteur de Landé du niveau 6S , et précisé qu'il est isotrope et égal à 2,000.

TABLEAU I.

Séparation Zeeman de la raie $23\,758,4\text{ cm}^{-1}$ avec un champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à A_3 à différentes températures.

		4,2°K.		20°K.		Fréquences des raies Zeeman.						
		ν (cm ⁻¹).	I.	ν (cm ⁻¹).	I.	$\nu_0 + y - 3x$	$\nu_0 + 3y - 3x$	$\nu_0 + 5y - 3x$	ξ_B	ξ_E		
$H // A_3$	E // A ₃	23 754,9	0,5	23 754,9	0,5	$\nu_0 + y - 3x$	$\nu_0 + 3y - 3x$	$\nu_0 + 5y - 3x$	3,2	3,4	1,9	2,0
		23 758,3	6,5	23 758,3	9							
		23 761,3	2	23 761,6	0,5							
	E ⊥ A ₃	23 754,8	0,5	23 754,7	3	$\nu_0 + y - 3x$	$\nu_0 + 3y - 3x$	$\nu_0 + 5y - 3x$	3,3	3,5	1,9	2,0
		23 758,2	0,5	23 758,2	1							
		23 761,4	10	23 761,4	6							
$H \perp A_3$	E // A ₃	23 754,9	0,5	23 754,9	3,5	$\nu_0 + y - 3x$	$\nu_0 + 3y - 3x$	$\nu_0 + 5y - 3x$	3,4	3,4	2,0	2,0
		23 758,2	0,5	23 758,2	1							
		23 761,7	13	23 761,6	8,5							
	E ⊥ A ₃	23 754,9	0,5	23 754,8	2,5	$\nu_0 + y - 3x$	$\nu_0 + 3y - 3x$	$\nu_0 + 5y - 3x$	3,2	3,4	1,9	2,0
		23 758,2	2	23 758,2	2,5							
		23 761,3	4	23 761,2	2							

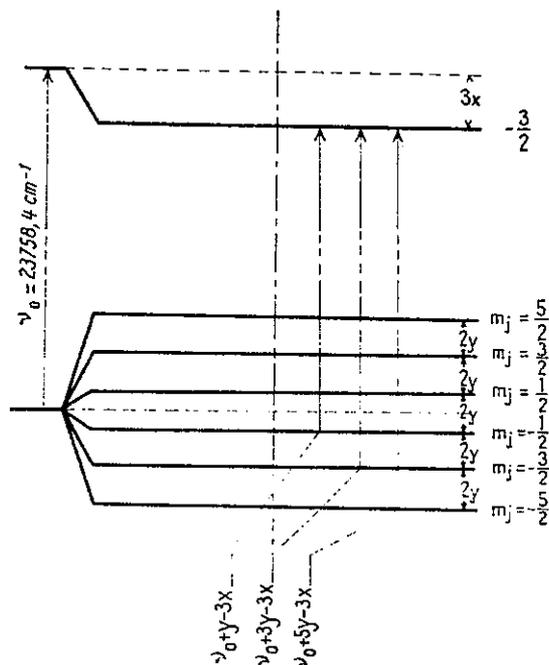


Fig. 1. — Schéma de décomposition des niveaux et spectre Zeeman.

Le tableau II donne les rapports théoriques, selon la loi de Boltzmann, des populations des sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental, en fonction de la température et pour le champ magnétique utilisé.

TABLEAU II.

Tableau de peuplement des sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental de Mn^{2+} : 6S
($g = 2,0$ et $H = 36\ 800$ gauss).

Peuplement	Sous-niveaux.					
	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
20 °K.....	0,27	0,22	0,17	0,14	0,11	0,09
4,2 °K.....	0,67	0,22	0,08	0,02	0,01	0,00

Les faits expérimentaux peuvent s'interpréter par le schéma de décomposition de la figure 1, en se basant sur le peuplement relatif des niveaux et, pour une orientation $A_3//H$, sur les règles de sélection données par la théorie des groupes. On voit que les transitions donnant les composantes Zeeman partent des niveaux $m_j = -5/2$, $-3/2$ et $-1/2$ du niveau fondamental et aboutissent toutes à un sous-niveau $m_j = -3/2$ du niveau excité.

Si l'on désigne par $2y$ la distance de deux sous-niveaux Zeeman du niveau de base, et par $3x$ la distance du niveau excité sans champ magnétique au sous-niveau Zeeman $m_j = -3/2$, on obtient les valeurs des fréquences des raies telles qu'elles sont portées dans le bas de la figure 1 et dans le tableau I.

Il en résulte les valeurs des facteurs de Landé des niveaux de base g_B , et excité g_E , données dans le tableau I. Remarquons que la largeur des composantes Zeeman ne nous permet pas d'obtenir une grande précision sur leurs nombres d'onde; par conséquent, les valeurs de g_B et g_E sont connues seulement à $\pm 0,1$.

Pour le niveau fondamental, on trouve $g_B = 2,0 \pm 0,1$, quelle que soit l'orientation du champ magnétique, en accord avec les résultats de résonance paramagnétique.

Pour le niveau excité, on n'observe qu'un seul sous-niveau Zeeman, et en lui attribuant la valeur de $m_j = -3/2$, on trouve que g_E , qui est isotrope, est égal à $2,0 \pm 0,1$.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2013.

(2) B. GOSSNER, *Z. Kristall.*, 38, 1904, p. 501.

(3) A. FERRARI et L. CAVALCA, *L. Rend. Soc. Mineral. Ital.*, 3, 1946, p. 117.

(4) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc., A*, 205, 1951, p. 336.

(5) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise.)

168316. — Imp. GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).
Imprimé en France.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude expérimentale du spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium ($\text{Mn Cs Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) dans le visible et l'ultraviolet.* Note (*) de M^{me} ANNIC LE PAILLIER-MALECOT, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude a été faite sur des cristaux orientés de $\text{MnCs Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, orthorhombiques, aux températures de 300, 77 et 4,2°K, dans le visible et l'ultraviolet. Le spectre, formé de nombreuses régions d'absorption, présente une polarisation caractéristique des transitions dipolaires électriques.

Nous avons étudié, dans le visible et dans l'ultraviolet, le spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium de formule $\text{MnCsCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

Ce sel a été obtenu par évaporation lente, à 20°C, d'une solution préparée en dissolvant dans l'eau les chlorures en proportions données par la formule elle-même. $\text{Mn Cs Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique, et les directions de ses trois axes binaires sont désignées par a , b et c , selon l'orientation donnée par Groth (1). La structure de ce cristal, étudiée à la température ordinaire (2), montre que son groupe spacial est Pcca-D_{2h}^8 . La maille élémentaire contient quatre ions Mn^{2+} , qui appartiennent à une même famille d'ions.

Nous avons étudié par photographie le spectre de ce cristal dans le visible et dans l'ultraviolet :

— dans le visible, nous nous sommes servis d'un spectrographe Huet à prismes; la source est une lampe à ruban de tungstène;

— dans l'ultraviolet (région allant jusque vers 40 000 cm^{-1}), nous avons employé un spectrographe Hilger à deux prismes de quartz et une lampe à hydrogène comme source lumineuse.

Les cristaux sont plongés dans des liquides en ébullition à des températures de 77 et 4,2°K. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau lumineux émergent du cristal suivant ses deux directions de polarisation.

Le spectre de ce sel est constitué de six régions d'absorption : la première allant de 24 000 à 24 250 cm^{-1} , la deuxième de 26 700 à 28 000, la troisième de 28 700 à 29 000, la quatrième de 30 700 à 31 700, la cinquième de 37 600 à 38 000 et enfin la sixième de 38 000 à 39 300 cm^{-1} . Si l'on compare le spectre de ce sel à ceux donnés par le chlorure de manganèse et de magnésium (3) et par le sulfate acide de manganèse et de potassium (4), on voit que toutes les régions d'absorption se retrouvent ici.

Les raies et les bandes d'absorption, obtenues à différentes températures, sont données dans le tableau. Pour chacune d'elles, on indique le nombre d'onde σ , la largeur l et l'intensité I pour différentes orientations du faisceau lumineux L , du champ électrique E ou magnétique M de l'onde incidente.

TABLEAU : SPECTRE D'ABSORPTION OPTIQUE DE $\text{Mn Cs Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$L_a E_b H_c$						$L_a E_c M_b$						$L_c E_a M_b$					
77°K			4,2°K			77°K			4,2°K			77°K			4,2°K		
σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I
23950	100	f	24020	80	f	23970	120	F	24020	60	TF	23940	70	F	23985	60	TF
24120	180	tf	24230	60	f	24150	180	f	24210	60	F	24110	140	m	24180	60	F
26720	40	f	26720	30	F	26720	40	m	26720	40	F	26720	40	f	26720	40	f
26805	40	f	26815	30	F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	26870	40	f	26880	40	m	26870	40	F	-	-	-	26870	30	f
-	-	-	26950	40	f	26960	40	f	26950	40	m	-	-	-	-	-	-
-	-	-	26985	40	f	-	-	-	26985	40	m	-	-	-	-	-	-
27030	40	tf	27020	40	f	-	-	-	27020	40	f	-	-	-	26995	40	tf
-	-	-	-	-	-	-	-	-	27040	40	f	-	-	-	27035	30	f
-	-	-	27110	60	f	-	-	-	27105	40	m	-	-	-	27070	40	tf
27130	40	f	27170	40	f	27130	60	m	27140	40	m	-	-	-	-	-	-
-	-	-	27225	30	f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27250	40	tf	-	-	-	27260	80	f	27255	40	m	-	-	-	27205	40	f
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27270	40	tf
27370	100	f	27375	60	f	27380	100	m	27385	60	F	-	-	-	27330	40	f
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27360	40	f
27470	100	f	27475	60	f	27460	100	m	27475	60	F	27425	200	f	27430	100	m
-	-	-	-	-	-	-	-	-	27575	60	m	-	-	-	27495	40	tf
-	-	-	-	-	-	-	-	-	27625	60	m	-	-	-	27550	40	tf
-	-	-	-	-	-	27690	100	f	27725	80	m	27610	200	f	27645	60	tf
-	-	-	-	-	-	-	-	-	27970	80	f	-	-	-	27700	60	tf
-	-	-	-	-	-	28740	200	tf	28760	100	f	28740	100	F	28760	80	F
-	-	-	-	-	-	28965	200	tf	28960	160	tf	28965	150	f	28970	120	f
-	-	-	30740	20	m	-	-	-	30740	20	m	-	-	-	30740	20	m
-	-	-	30980	40	F	30940	400	m	30980	300	F	-	-	-	30840	30	tf
31180	60	tf	31180	80	F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30940	30	tf
31280	80	tf	31280	60	F	31210	650	m	31280	500	F	-	-	-	-	-	-
31480	80	tf	31480	60	f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	31680	100	tf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	37675	120	tf	37665	150	tf	37675	120	tf	37665	100	tf
-	-	-	-	-	-	37910	120	tf	37885	150	tf	37910	120	tf	37885	150	tf
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38110	70	tf
38845	80	tf	38855	30	m	38845	80	tf	38855	40	f	38845	50	f	38855	30	F
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38900	30	f
38955	80	tf	38980	50	f	38955	80	f	38980	50	m	-	-	-	38980	40	f
-	-	-	-	-	-	-	-	-	39050	40	m	-	-	-	-	-	-
-	-	-	39105	50	f	-	-	-	39105	40	m	-	-	-	-	-	-
39170	80	tf	-	-	-	39170	80	f	-	-	-	39170	80	f	39105	60	m
39195	100	tf	39205	80	tf	39205	100	f	39205	80	tf	39205	80	tf	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39305	100	f

TF: très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; tf: très faible.
 σ et l sont mesurés en cm^{-1}

Les lettres placées en indice indiquent la direction des vecteurs L, E et M relativement aux axes cristallographiques a, b et c.

A 300°K, la première région d'absorption située entre 24 000 et 24 250 cm^{-1} est formée de deux raies larges polarisées. La troisième région, située entre 28 700 et 29 000 cm^{-1} , présente deux raies larges polarisées. Aucune raie ou bande n'a pu être mise en évidence dans les autres régions à cette température.

A 77°K, toutes les régions d'absorption existent. Si la température décroît encore, les bandes s'affinent légèrement. A 4,2°K, on peut remarquer que les régions 26 700-28 000, 30 740-31 000, 37 675-38 000 et 38 800-39 300 cm^{-1} , présentent de nombreuses raies larges, qui semblent apparaître sous forme de séries. Les raies et bandes d'absorption particulièrement nettes, présentent une polarisation caractéristique de transitions dipolaires électriques.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(¹) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1, 1906, p. 375.

(²) S. J. JENSEN, P. ANDERSEN et S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1890.

(³) A. LE PAILLIER-MALECOT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2777.

(⁴) A. LE PAILLIER-MALECOT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 943.

(Laboratoire Aimé Cotton,
C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

170368. — Imp. GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).
Imprimé en France.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude théorique du spectre d'absorption du chlorure de manganèse et de césium* ($\text{MnCsCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$). Note (*) de M^{me} ANNIE LE PAILLIER-MALECOT, présentée par M. Pierre Jacquinet.

La détermination des paramètres du champ cristallin pour l'ion Mn^{2+} dans $\text{MnCsCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée dans l'approximation du modèle des charges ponctuelles. On a tenu compte également de la correction de Trees et du facteur de covalence.

Après avoir étudié expérimentalement, dans le visible et l'ultraviolet, le spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium $\text{MnCsCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ (1), nous nous proposons de l'expliquer théoriquement.

L'hamiltonien du système contient essentiellement quatre termes additionnels H_{conf} , H_q , H_{so} et H_c représentant respectivement l'interaction de configuration, l'interaction coulombienne, le couplage spin orbite et les actions du champ cristallin. L'interaction spin orbite, étudiée par Koide et Pryce (2) et par résonance magnétique [(3), (4)] est faible pour les ions Mn^{2+} , aussi dans cette étude nous pourrions la considérer comme négligeable devant les termes H_q et H_c . La configuration fondamentale de l'ion Mn^{2+} est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. Les cinq électrons d se couplent et donnent les termes spectraux ${}^6\text{S}$, ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D}$, ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{G}$, ... Le niveau fondamental est ${}^6\text{S}$. Les énergies correspondant aux niveaux excités en prenant comme origine le niveau fondamental peuvent être exprimées en fonction des deux paramètres de Racah B et C (5).

$\text{MnCsCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire contient quatre ions Mn^{2+} qui appartiennent à une même famille. Chaque ion est entouré de deux oxygènes et de quatre ions Cl^- qui forment un octaèdre légèrement déformé (6). Il faut remarquer que les quatre ions chlore appartiennent à deux familles distinctes et que leurs distances à l'ion Mn^{2+} central sont différentes. La symétrie du site de Mn^{2+} est C_2 .

Si l'on admet pour le champ cristallin un modèle électrostatique, l'hamiltonien peut s'écrire $H_c = \sum_{ikq} B_k^q r_i^k Y_{kq}(\theta_i, \varphi_i)$. Les électrons qui interviennent sont équivalents et de nombre quantique $l=2$, donc les éléments de matrice sont nuls sauf si k est pair et de valeur inférieure ou égale à $2l=4$. L'hamiltonien doit être invariant dans les opérations de symétrie du groupe ponctuel; en choisissant comme axe z l'axe binaire du groupement Mn^{2+} (fig. 1), on a

$$H_c = \sum_{l=1}^2 \{ B_2^0 r_i^2 Y_{20}(\theta_i, \varphi_i) + B_2^2 r_i^2 [Y_{22}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{2-2}(\theta_i, \varphi_i)] + B_4^0 r_i^4 Y_{40}(\theta_i, \varphi_i) \\ + B_4^2 r_i^4 [Y_{42}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4-2}(\theta_i, \varphi_i)] + B_4^4 r_i^4 [Y_{44}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4-4}(\theta_i, \varphi_i)] \};$$

(2)

Nous avons négligé le terme $B_0^0 Y_{00}(\theta_i, \varphi_i)$ qui se borne à déplacer d'une même quantité tous les niveaux de la configuration. Les méthodes opérationnelles de Racah et le théorème de Wigner-Eckart permettent de calculer les éléments de matrices de H_c entre les diverses fonctions d'ondes $|SLM_L\rangle$ en fonction des paramètres m, n, p, q et r . On écrit

$$H_c = mU_0^2 + n(U_{22}^2 + U_{2-2}^2) + pU_0^4 + q(U_{42}^4 + U_{4-2}^4) + r(U_{44}^4 + U_{4-4}^4).$$

Le choix du modèle à charges ponctuelles permet de réduire le nombre de ces paramètres; on peut déterminer leur signe et calculer les rapports $n/m, q/p$ et r/p . En introduisant les données cristallographiques et la symétrie approchée C_{2v} du site de l'ion Mn^{2+} , on réduit le nombre des paramètres à 2, m et p , tous deux négatifs; il vient

$$H_c = m[U_0^2 - 1,23(U_{22}^2 + U_{2-2}^2)] + p[U_0^4 + 1,57(U_{42}^4 + U_{4-2}^4) - 0,59(U_{44}^4 + U_{4-4}^4)].$$

Si l'on choisit comme axe de quantification la direction Z (fig. 1), joignant

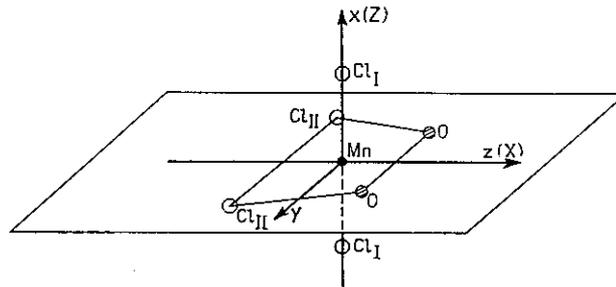


Fig. 1. — Entourage de l'ion Mn^{2+} dans $MnCsCl_3 \cdot 2H_2O$.

les deux ions Cl situés sur des sommets de l'octaèdre et que l'on suppose les charges ponctuelles l'hamiltonien se simplifie, on a

$$H_c = aU_0^2 + bU_0^4 + c(U_{42}^4 + U_{4-2}^4).$$

Ici encore, on peut déterminer les signes des paramètres et le rapport $b/c = -0,99$. Il reste encore deux paramètres ajustables a positif et c négatif;

$$H_c = aU_0^2 + c(-0,99 U_0^4 + U_{42}^4 + U_{4-2}^4).$$

Le changement d'axes $x \rightarrow Z, z \rightarrow X$ et y inchangé, permet de passer d'un des jeux de paramètres à l'autre. Si l'on calcule, non pas l'énergie E des niveaux, mais le rapport E/B , le nombre des paramètres ajustables est réduit; on a $C/B, m/B$ et p/B ou $c/B, a/B$, et c/B . Deux paramètres supplémentaires sont introduits α/B [α désigne le facteur de correction de Trees] et ε [ε est le paramètre de covalence (²)]. L'effet de covalence en présence du champ cristallin cubique a été déterminé par Stout (⁷). Il a donc fallu prendre des fonctions de base bien définie dans le groupe cubique, ce sont des combinaisons linéaires des états $|SLM_L\rangle$:

$$|SF_T\rangle = \sum_{M_L} \alpha(\Gamma, L, M_L) |SLM_L\rangle.$$

$m/B = -4$ et $p/B \simeq -7$ ou avec le deuxième jeu de paramètres $a/B = 8$ et $c/B \simeq -10$. Si l'on fait coïncider la région d'absorption située vers $24\ 125\text{ cm}^{-1}$ avec les états ${}^4G^3A_1a_1$ et ${}^4G^3Eg$, on trouve $B = 826\text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des différents paramètres sont données dans le tableau ci-dessus. Le schéma traduisant les résultats numériques (fig. 2) nous permet de faire l'identification suivante en adoptant les notations de Griffith (*):

Région 26 720 — 27 970 cm^{-1} :	${}^3D^3T_2o$) et ${}^3D^3T_2-1$:
» 28 760 — 28 960 » :	${}^3D^3Eg$):
» 30 740 — 31 680 » :	${}^3P^3T_1o$):
» 36 675 — 38 110 » :	${}^3F^3A_2a_2$):
» 38 855 — 39 305 » :	${}^3F^3T_2o$) ou ${}^3F^3T_1-1$:

Cette attribution de niveaux est semblable à celle faite par Goode (**), qui a étudié un chlorure de manganèse et de potassium ($\text{MnKCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sel de formule chimique équivalente à celle du cristal étudié ici mais de symétrie inférieure. En particulier, les valeurs des paramètres $B = 800\text{ cm}^{-1}$ et $C/B = 4$, données par Goode, sont en accord avec nos résultats.

(*) Séance du 31 juillet 1967.

(1) A. LE PAILLIER-MALECOT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3346.

(2) S. KOIDE et M. H. L. PRYCE, *Phil. Mag.*, 3, n° 30, 1958, p. 607.

(3) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 336.

(4) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Prog. Phys.*, 16, 1953, p. 108.

(5) G. RACAH, *Phys. Rev.*, 62, 1949, p. 438.

(6) S. J. JENSEN, P. ANDERSEN et S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1890.

(7) J. W. STOUT, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.

(8) J. S. GRIFFITH, *Theory of transition metal ions*, University Press Cambridge, 1961, appendix 2, p. 393.

(9) D. H. GOODE, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2850.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,
Bâtiment 505, Faculté des Sciences, Orsay.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique d'un sulfate acide de manganèse et de potassium* ($\text{MnSO}_4, 2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$), dans l'ultraviolet. Note (*) de M^{me} ANNIE LE PAILLIER-MALECOT, transmise par M. Alfred Kastler.

Cette étude a été faite sur des monocristaux orthorhombiques orientés de $\text{MnSO}_4, 2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, aux températures de 20, 77 et 300°K. Le spectre d'absorption optique de ce cristal présente, comme dans le visible, une polarisation caractéristique de transitions dipolaires électriques.

Après avoir étudié, dans la région du visible, le spectre d'absorption du sulfate acide de manganèse et de potassium, de formule $\text{MnSO}_4, 2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ (1), nous avons étendu cette étude dans l'ultraviolet (jusque vers $42\ 000\ \text{cm}^{-1}$).

Nous avons décrit le dispositif expérimental et donné ses caractéristiques dans l'étude du spectre d'absorption du chlorure de manganèse et de magnésium (2).

Le sulfate acide de manganèse et de potassium cristallise dans le système orthorhombique (3) et les directions des trois axes binaires sont désignées par *a*, *b* et *c*.

Le spectre de ce sel est constitué de deux régions d'absorption : la première allant de $27\ 000$ à $28\ 000\ \text{cm}^{-1}$, la deuxième située vers $29\ 500\ \text{cm}^{-1}$. Par ailleurs, pour un autre sulfate acide de manganèse et de potassium, de formule $\text{MnSO}_4, \text{KHSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, aucune raie ou bande d'absorption n'a pu être mise en évidence dans ces mêmes régions, alors que, dans le visible, on observe, pour ces deux sels, des raies d'absorption situées vers $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$. De plus, le spectre du chlorure de manganèse et de magnésium (2) présente des régions d'absorption allant de $36\ 600$ à $38\ 500\ \text{cm}^{-1}$; pour le sel étudié ici, aucune absorption n'a pu être observée dans ces régions.

Les bandes d'absorption obtenues à différentes températures sont données dans le tableau. Pour chacune d'elles, on indique le nombre d'ondes σ et la largeur *l*, pour différentes orientations du faisceau lumineux *L*, du champ électrique *E*, ou magnétique *M*, de l'onde incidente. Les lettres placées en indice indiquent la direction des vecteurs *L*, *E* et *M* relativement aux axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

A 300°K, la première région d'absorption, située entre $27\ 000$ et $28\ 000\ \text{cm}^{-1}$, est formée de trois bandes larges polarisées. Celle, située vers $29\ 500\ \text{cm}^{-1}$, ne présente à cette même température qu'une seule bande, polarisée aussi. A 77°K, deux nouvelles bandes apparaissent dans la première région. Si la température décroît encore, les bandes s'affinent légèrement. A 20°K, la première région d'absorption est formée d'une raie large et intense ($27\ 240\ \text{cm}^{-1}$) et de quatre bandes larges ($27\ 440$,

27 560, 27 740 et 28 060 cm^{-1}) : les deux premières ont une intensité à peu près égale, la dernière est la plus faible, la bande la plus intense, située à 27 740 cm^{-1} , est dissymétrique. La bande (29 470 cm^{-1}) qui constitue la deuxième région d'absorption est large, intense et dissymétrique.

TABLEAU.

Spectre d'absorption optique de $\text{MnSO}_4, 2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{L}_a\text{E}_c\text{M}_b$						$\text{L}_b\text{E}_a\text{M}_c$					
300°K.		77°K.		20°K.		300°K.		77°K.		20°K.	
σ	l	σ	l	σ	l	σ	l	σ	l	σ	l
(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).	(cm^{-1}).
-	-	-	-	-	-	-	-	27 240	30	27 240	20
-	-	-	-	-	-	-	-	27 435	170	27 440	150
-	-	-	-	-	-	27 560	350	27 560	250	27 560	200
-	-	-	-	-	-	27 740	280	27 740	150	27 740	120
-	-	-	-	-	-	27 870	300	28 030	240	28 060	200
29 470	250	29 470	170	29 470	150	-	-	-	-	-	-

$\text{L}_a\text{E}_c\text{M}_b$: aucune absorption, quelle que soit la température.

$\text{L}_b\text{E}_a\text{M}_c$: reproduit identiquement les résultats donnés pour $\text{L}_a\text{E}_c\text{M}_b$.

L'étude de la polarisation montre que le spectre est constitué de bandes d'absorption dues à des transitions dipolaires électriques, ce qui a déjà été constaté dans le visible (1).

La configuration électronique de Mn^{2+} est $3d^5$. le niveau fondamental est un état ${}^6\text{S}$ qui ne se décompose pas dans un champ cristallin cubique si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite. La séparation des niveaux, dans les sels hydratés de Mn^{2+} , qui est connue par les résultats de résonance paramagnétique [(4), (5)] est très faible; trois doublets de Kramers sont observés distants de quelques centièmes de cm^{-1} ; dans cette étude, nous pourrions donc les considérer comme confondus.

Les hauteurs approximatives des niveaux des états excités peuvent être prévues à partir des schémas de décompositions des termes de l'ion libre Mn^{2+} [(6), (7), (8)]; ceux qui doivent être considérés, dans l'ultra-violet, sont ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D}$ et ${}^4\text{F}$. Sous l'effet d'un champ cristallin cubique et si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, leur décomposition est la suivante: ${}^4\text{P}: {}^4\text{T}_1$; ${}^4\text{D}: {}^4\text{E}, {}^4\text{T}_2$; ${}^4\text{F}: {}^4\text{A}_2, {}^4\text{T}_1$ et ${}^4\text{T}_2$. La région d'absorption allant de 27 000 à 28 000 cm^{-1} et celle située vers 29 500 cm^{-1} peuvent correspondre respectivement à des transitions allant du niveau de base ${}^6\text{A}({}^6\text{S})$ vers les niveaux excités ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ et ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$. Cette attribution de niveaux correspond à celles faites par Jørgensen (9) sur des solutions contenant Mn^{2+} , et par Pappalardo (10) et Stout (11) sur des sels anhydres.

Le sulfate acide de manganèse et de potassium, $\text{MnSO}_4, 2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ étant orthorhombique, le champ cristallin entourant les ions Mn^{2+} ,

ne peut avoir qu'une symétrie inférieure ou égale à la symétrie orthorhombique; en présence du couplage spin-orbite, le nombre des niveaux est égal à celui qui a été déterminé dans le cas d'un champ cristallin de symétrie ternaire [voir le tableau de l'étude précédente (2)].

Les considérations d'intensité et de symétrie des bandes montrent que l'ensemble des raies et bandes d'absorption de la région 27 000 à 28 000 cm^{-1} peut être attribué aux transitions allant de ${}^4\text{A}({}^6\text{S})$ vers ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, en tenant compte de la séparation due au couplage spin-orbite.

Pour la bande large et dissymétrique située à 29 470 cm^{-1} , il semble possible de l'attribuer à la transition ${}^4\text{A}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$; dans ce cas, on doit supposer que l'effet du couplage spin-orbite est faible et ne sépare pas les raies relatives à cette transition.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. LE PAILLIER-MALECOT et L. COUTURE, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 359.

(2) A. LE PAILLIER-MALECOT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2777.

(3) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 2, 1906, p. 492.

(4) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc., A*, 205, 1951, p. 336.

(5) B. BLEANEY et D. W. K. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.

(6) Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 766.

(7) L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1004.

(8) L. J. HEIDT, G. F. KOSTER et E. M. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 6471.

(9) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 53.

(10) R. PAPPALARDO, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 613.

(11) J. W. STOUT, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

169941. — Imp. GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).
Imprimé en France.

SPECTRE D'ABSORPTION ET EFFET ZEEMAN DE L'ION Mn^{2+} DANS UN SULFATE ACIDE
DE MANGANESE ET DE POTASSIUM $Mn K_4 H_2 (SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ A BASSE TEMPERATURE

A. LE PAILLIER-MALECOT

Laboratoire A. COTTON - CNRS II - Bât. 505 - 91 ORSAY - France

Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay - 91 ORSAY - France

Article déposé au "JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY AND RADIATIVE
TRANSFER" en Septembre 1972.

Résumé :

A partir de monocristaux orientés, nous avons réalisé le spectre d'absorption du sulfate acide de manganèse et de potassium de formule chimique $\text{Mn K}_4 \text{H}_2 (\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}$, pour des températures comprises entre 20 et 1,6 K. Ce sel, de symétrie orthorhombique, donne, aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet, un spectre d'absorption qui évolue considérablement lorsque la température décroît de 20 à 4,2 K. Le spectre présentant des raies fines à 1,6 K dans les deux régions relatives aux niveaux excités $^4\text{A}_1$, $^4\text{E}(^4\text{G})$ et $^4\text{T}_2(^4\text{D})$, nous avons étudié la décomposition Zeeman de ces raies. Une discontinuité se produit dans la décomposition Zeeman en fonction du champ magnétique à 1,6 K. Cette discontinuité est liée à l'existence d'une phase magnétiquement ordonnée.

Abstract :

We present the absorption spectrum of an oriented single crystal of the manganese and potassium hydrogen sulphate, $\text{Mn K}_4 \text{H}_2 (\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}$, for temperatures included between 20 and 1.6 K. This salt has an orthorhombic symmetry and gives, both in visible and ultraviolet regions, an absorption spectrum which changes considerably when temperature decreases from 20 to 4.2 K. The spectrum has sharp lines at 1.6 K in the two absorption regions corresponding to excited levels $^4\text{A}_1$, $^4\text{E}(^4\text{G})$ and $^4\text{T}_2(^4\text{D})$; a study has been undertaken of the Zeeman splitting of these sharp lines; a discontinuity in the Zeeman splitting versus magnetic field has been observed at the temperature of 1.6 K. This discontinuity is a consequence of magnetically ordered phase.

1 - INTRODUCTION

Nous avons étudié précédemment dans le visible et l'ultraviolet, à faible résolution, le spectre d'absorption du sulfate acide de manganèse et de potassium, qui cristallise dans le système orthorhombique, de formule $\text{Mn K}_4 \text{H}_2 (\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pour des températures comprises entre 300 et 20 K (1) (2).

Nous présentons ici :

- le spectre d'absorption obtenu pour des températures comprises entre 20 et 1,6 K, à différentes résolutions, dans le visible et dans l'ultraviolet ;
- la décomposition par effet Zeeman transversal des raies les plus fines du spectre.

Nous décrivons tout d'abord les dispositifs expérimentaux employés, puis, nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

2 - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

A faible résolution, nous avons utilisé :

- dans le visible, un spectrographe Huet A II à prismes et une lampe à ruban de tungstène pour source lumineuse,
- dans l'ultraviolet, un spectrographe Hilger à deux prismes de quartz, et une lampe à hydrogène pour source lumineuse.

A grande résolution, nous avons travaillé :

- dans le visible, avec un spectrographe REOSC, type Ha,
- dans l'ultraviolet, avec un spectrographe REOSC, type UVGR.

Ces deux appareils sont conçus sur le même principe : ils possèdent deux réseaux croisés, l'un travaillant par réflexion disperse la lumière, l'autre par transmission joue le rôle de trieur d'ordre. Les pouvoirs de résolution utilisés sont respectivement 30 000 et 40 000, tous deux inférieurs

aux pouvoirs de résolution maximum des appareils, mais ils suffisent à donner tous les détails des spectres. Les sources lumineuses utilisées sont une lampe à ruban de tungstène ou à arc au zirconium pour le visible et, pour l'ultraviolet, une lampe au xénon d'une puissance de 250 W.

Dans tous les cas, un prisme de Wollaston permet, pour chaque pose photographique, d'obtenir deux spectres correspondant chacun à une des directions de polarisation de la lumière.

Les températures d'observation sont 20, 4,2 et 1,6 K.

Le champ magnétique est produit par un électro-aimant TEKELEC, type T. E. 480 B S.

Pour des températures comprises entre 20 et 4,2 K, nous avons travaillé avec un cryostat à régulation de température. Les enregistrements des spectres sont obtenus en utilisant un spectromètre intégrateur (3) dont les principaux organes sont un spectromètre SOPRA à réseau, type Ebert Fastie, de focale 1150 mm, et un ratiomètre qui permet l'enregistrement du rapport du flux lumineux transmis par le cristal au flux incident. Un polaroïde nous a permis, dans ce montage, de travailler en lumière polarisée.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le sulfate acide de manganèse et de potassium cristallise dans le système orthorhombique. La structure et le groupe spatial du cristal sont inconnus. Le groupe ponctuel est D_{2h} , on désigne par a, b et c les directions des trois axes binaires (4). Nous avons observé, au moyen d'un appareil de Descloizeaux et en éclairant avec une lampe à vapeur de sodium, le plan des axes optiques du cristal qui est le plan (100), la bissectrice de l'angle aigu de ces axes optiques étant dirigée suivant l'axe c. Nous avons taillé trois lames cristallines d'environ 3 mm d'épaisseur, le plan de chacune d'elles contient deux des trois axes cristallographiques.

3-1 Spectre d'absorption

Nous rappelons qu'il a été observé dans le spectre de ce sulfate, à 20 K, trois régions d'absorption (1) (2) :

- la première, notée région I, située vers $24\ 750\text{ cm}^{-1}$, comporte quatre raies larges disposées en deux doublets,
- la deuxième, notée région II, allant de $27\ 250$ à $28\ 000\text{ cm}^{-1}$, présente une raie large et intense suivie de quatre bandes larges,
- la troisième, notée région III, située vers $29\ 500\text{ cm}^{-1}$, est formée par une seule bande large intense et dissymétrique.

Toutes ces raies et bandes sont polarisées et les transitions correspondantes sont dipolaires électriques.

Notre but, au cours de cette étude, est de présenter l'évolution du spectre dans chacune des trois régions d'absorption lorsque la température décroît de 20 à 1,6 K, ce qui a été réalisé à faible et à grande résolutions.

a) - Etude à faible résolution

Pour la région I, située vers $24\ 750\text{ cm}^{-1}$, la comparaison des spectres réalisés lorsque la température décroît de 20 à 4,2 K, montre que les raies se déplacent vers le violet et que, dans chaque doublet, seule la raie de plus grande fréquence demeure, dont la position reste la même à 4,2 et à 1,6 K. Dans cette même région I, à 4,2 et 1,6 K, il apparaît de plus à côté des deux raies relativement fortes qui subsistent, notées ν_1 et ν_2 , une série de bandes polarisées d'intensité faible comprises entre $24\ 850$ et $25\ 150\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats, obtenus aux températures de 20 et 1,6 K, sont présentés dans le tableau I, où l'on indique pour chaque bande ou raie, le nombre d'ondes σ , la largeur λ et l'intensité I pour différentes orientations du faisceau lumineux L , et des champs électriques E et magnétique M de l'onde incidente. Les lettres placées en indice indiquent la direction des vecteurs L , E et M relativement aux axes

$L_b E_a M_c$						$L_b E_c M_a$						Raies ou attributions
20 K			1,6 K			20 K			1,6 K			
σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	
24 708	15	tf	-	10		24 708	15	m	-			
24 716	10	f	24 716	10	F	24 716	15	F	24 720	15	F	ν_1
24 762	15	tf	-			24 762	15	f	-			
24 772	15	tf	24 774	12	m	24 772	15	f	24 774	12	F	ν_2
									24 860	70	tff	$\nu_1 + 150$
									24 930	20	tf	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 + 150 \\ \nu_1 + 210 \end{array} \right.$
			25 020	60	tff				-			
									25 047	20	tf	$\nu_1 + 330$
									25 065	20	tf	$\nu_2 + 290$
									25 120	20	tff	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_2 + 350 \\ \nu_1 + 400 \end{array} \right.$

$L_c E_a M_b$ reproduit identiquement les résultats donnés pour $L_b E_a M_c$.

F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ;

tff : extrêmement faible.

σ , l et les fréquences de vibration sont mesurés en cm^{-1} .

Tableau 1

Spectre d'absorption de $\text{Mn K}_4 \text{H}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ obtenu dans la région I, à faible résolution, aux températures de 20 et 1,6 K.

cristallographiques.

Pour la région II, située vers $27\ 250\ \text{cm}^{-1}$, lorsque la température décroît de 20 à 4,2 K, les raies s'affinent et les bandes se structurent et leur intensité croît. Ainsi, on a pu observer entre la raie intense, notée ν_3 ($27\ 240\ \text{cm}^{-1}$) et la série de bandes larges, la présence d'une autre raie fine, que nous noterons ν_4 ($27\ 295\ \text{cm}^{-1}$) et qui est d'intensité faible à 20 K.

Pour la région III, située vers $29\ 500\ \text{cm}^{-1}$, aucune structure n'a pu être observée dans la large bande qui constitue cette région, lorsque la température décroît. Il apparaît, pour une température égale ou inférieure à 20 K, sur le bord de la bande et du côté des nombres d'onde décroissants, deux raies, d'intensité faible et de nombres d'ondes $29\ 380$ et $29\ 420\ \text{cm}^{-1}$.

Seules les régions I et II présentent du côté des nombres d'onde les plus faibles, des raies fines et intenses et nous avons repris leur étude avec une résolution plus importante.

b) - Etude des régions I et II avec une grande résolution.

Dans la région I, lorsque la température décroît de 20 à 1,6 K, en plus des phénomènes étudiés à faible résolution, à savoir le déplacement vers le violet des raies et la disparition, dans chaque doublet, de la raie de plus basse fréquence, nous avons observé l'apparition, dès 4,2 K, de nouvelles raies d'intensité faible. Ces modifications des spectres sont présentées sur les enregistrements obtenus aux températures de 20, 4,2 et 1,6 K, pour différentes orientations, dans la figure 1.

Dans la région II, les enregistrements obtenus pour les trois températures d'observation, donnés dans la figure 2, montrent que à 20 K certaines raies sont des doublets (exemple : celui situé vers $27\ 250\ \text{cm}^{-1}$ dans $L_c E_b M_a$) et les phénomènes observés dans la région I (c'est-à-dire le déplacement des raies, la disparition, dans chaque doublet, de la raie

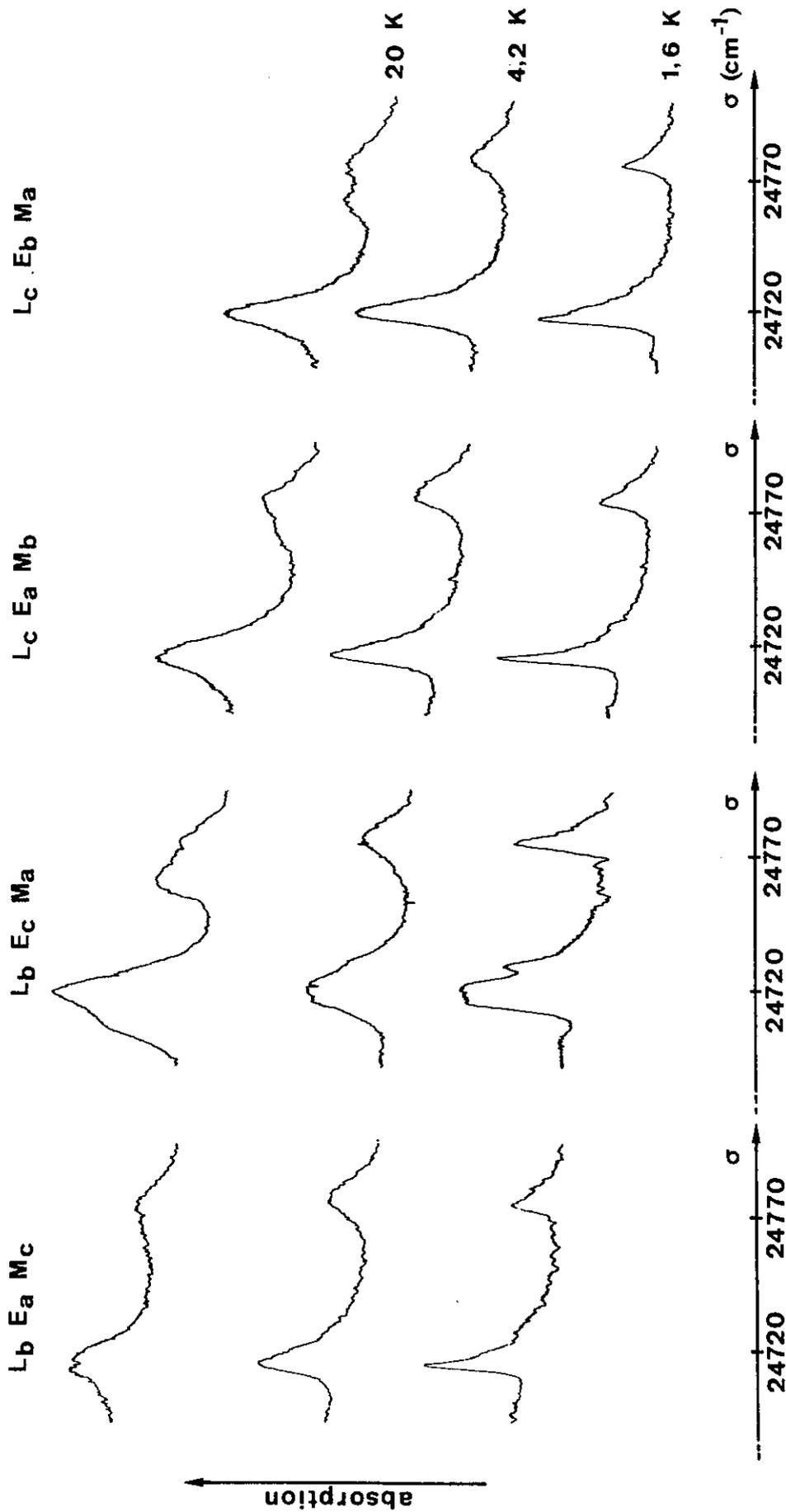


Figure 1 : Enregistrements du spectre d'absorption de $\text{Mn K}_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenus dans une partie de la région I, à grande résolution, aux températures de 20, 4,2 et 1,6 K .

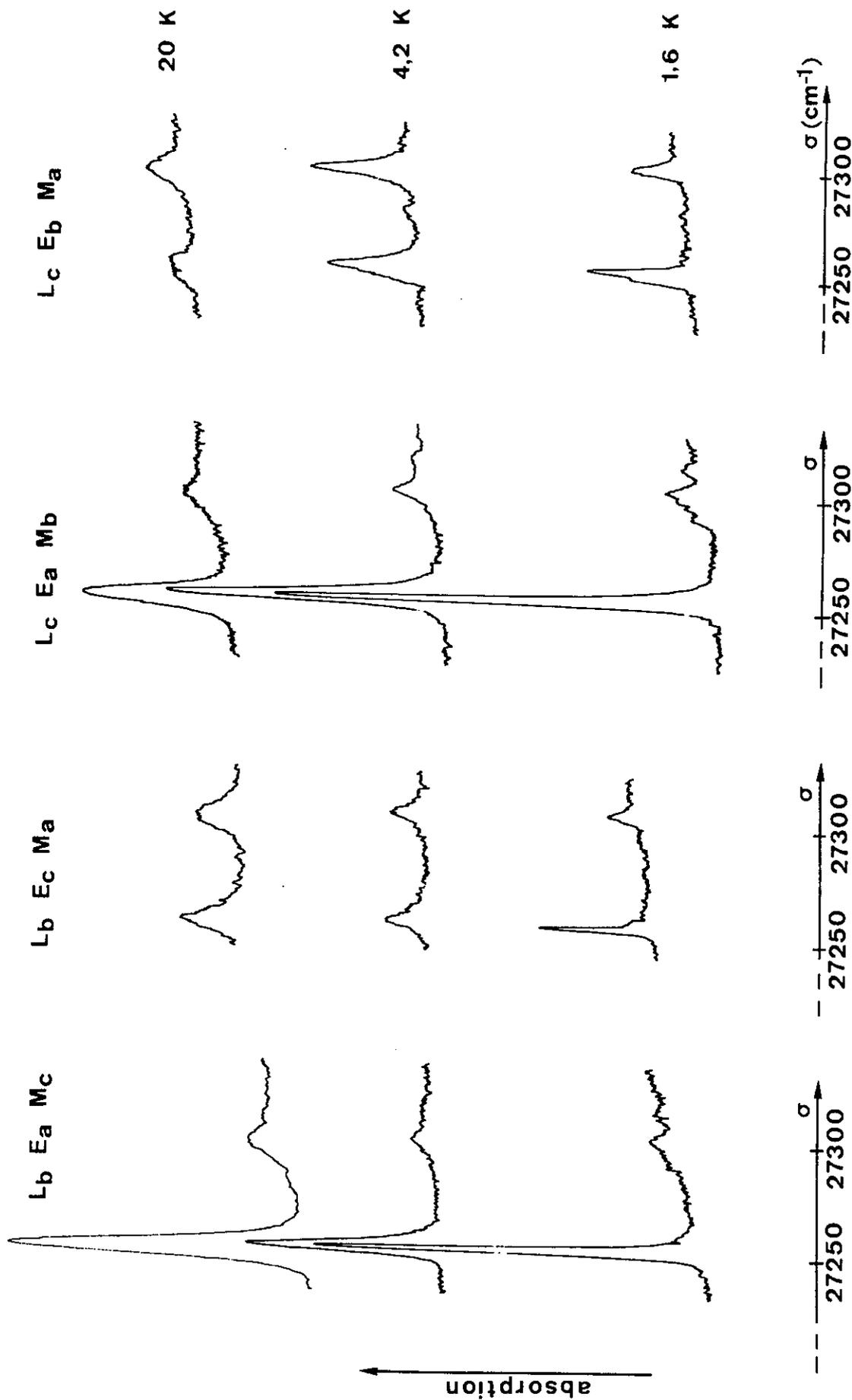


Figure 2 : Enregistrements du spectre d'absorption de $\text{Mn K}_4 \text{H}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ obtenus dans une partie de la région II, à grande résolution, aux températures de 20, 4,2 et 1,6 K.

de plus basse fréquence et l'apparition de nouvelles raies), sont également observables dans la figure 2.

Les résultats expérimentaux, dans ces régions I et II, sont rassemblés respectivement dans les tableaux 2 et 3, aux températures de 20 et 1,6 K ; pour chaque raie, on indique le nombre d'ondes σ , la largeur ℓ et l'intensité I pour différentes orientations des vecteurs L, E et M. De plus, dans le tableau 3, on remarque, lorsque la température décroît, que les bandes situées entre 27 310 et 27 780 cm^{-1} se structurent ; leur intensité croît légèrement.

Pour les régions I et II, nous avons travaillé en utilisant le cryostat à régulation de température et le spectromètre intégrateur pour enregistrer les spectres de polarisations $L_b E_a M_c$ et $L_b E_c M_a$ (5).

Dans la région I, nous avons étudié l'évolution de ces spectres lorsque la température varie de 20 à 4,2 K. Le spectre d'absorption obtenu à 15 K est identique à celui étudié à 20 K. A la température de 10 K, les intensités des deux raies de nombres d'onde 24 762 et 24 772 cm^{-1} du spectre $L_b E_c M_a$ sont inversées la première qui était forte à 20 K devient faible à 10 K, alors que l'autre faible à 20 K devient forte. De plus, on constate pour les deux orientations étudiées que les raies 24 708 et 24 762 cm^{-1} disparaissent complètement à 4,2 K (ce qui confirme les résultats obtenus précédemment).

Dans la région II, les enregistrements des spectres réalisés à 4,2 K ont permis de déterminer la fréquence de la bande située à 27 876 cm^{-1} , bande notée d'un astérisque dans le tableau 3.

3-2 Effet Zeeman

Le spectre d'absorption présente, à 1,6 K, dans les régions I et II, des raies fines et nous avons étudié leur décomposition par effet Zeeman transversal.

$L_b E_a M_c$						$L_b E_c M_a$						$L_c E_b M_a$					
20 K			1,6 K			20 K			1,6 K			20 K			1,6 K		
σ	ℓ	I	σ	ℓ	I	σ	ℓ	I	σ	ℓ	I	σ	ℓ	I	σ	ℓ	I
24 708	15	ttf	-			24 708	15	m	-			-			-		
24 716	10	f	{ 24 715,0 24 718,9 }	2 4	F m	24 716	10	F	24 717,7	10	F	24 716	10	m	{ 24 715,0 24 718,9 }	2 4	F m
-			24 727,2	6	f	-			24 727,2	6	m	-			24 727,2	6	f
24 762	15	ttf	-			24 762	15	m	-			24 762	15	ttf	-		
24 772	15	tf	24 775,3	5	m	24 772	15	f	24 774,6	5	F	24 772	15	ttf	24 775,3	5	m
-			24 782,3	5	f	-			24 782,5	5	f	-			24 782,5	5	f

$L_c E_a M_b$: reproduit les résultats donnés par $L_b E_a M_c$.
 σ et ℓ sont mesurés en cm^{-1} .

F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ; ttf : extrêmement faible .

Tableau 2 : Spectre d'absorption de $\text{Mn K}_4 \text{H}_2(\text{SO})_4$, $2 \text{H}_2\text{O}$ obtenu dans la région I, à grande résolution, aux températures de 20 et 1,6 K.

Raies ou attributions (cm^{-1})	$L_b E_a M_c$						$L_b E_c M_a$						$L_c E_b M_a$					
	20 K			1,6 K			20 K			1,6 K			20 K			1,6 K		
	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I	σ	l	I
ν_3	-			-			-			-			27 251,1	10	m	-		
	27 252,4	15	F	27 253,9	4	TF	27 253,0	15	m	27 254,5	3	F	27 259,2	8	m	27 254,7	5	m
	-			-			-			27 258,2	4	f	-			27 258,2	5	F
	-			27 291,4	8	tf	-			-			-			-		
	-			-			27 295,2			-			-			-		
ν_4	27 298,2	15	m	27 302,5	8	m	27 302,5	15	m	27 303,4	5	m	27 297,6	12	m	27 303,4	5	m
$\nu_3 + 60$	27 310	15	tf	27 315	10	tf												
$\nu_4 + 60$	27 355	15	tf	27 360	10	tf												
$\nu_3 + 130$	-			27 376	10	tf												
$\nu_3 + 150$	27 398	30	f	27 401	20	m												
$\nu_4 + 130$	27 435	30	f	27 433	20	m												
$\nu_4 + 140$	-			27 446	20	m												
$\nu_3 + 210$	27 466	30	f	27 469	20	m												
$\nu_3 + 230$	-			27 488	20	m												
$\nu_4 + 210$	27 537	40	f	27 515	30	f	27 515											
$\nu_3 + 300$				27 550														
$\nu_3 + 340$	27 587	40	f	27 594	30	m	27 594											
$\nu_4 + 300$																		
$\nu_4 + 340$	-			27 634	30	tf												
$\nu_3 + 430$	-			27 685	30	tf												
$\nu_4 + 475$	27 780	60	m	27 770	50	m	27 785											
			27 797															
$\nu_3 + 620$	-			27 876*			30											

$L_c E_a M_b$ reproduit les résultats donnés pour $L_b E_a M_c$.

* : raie uniquement observée sur les enregistrements réalisés au spectromètre intégrateur.

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible.

σ et l sont mesurés en cm^{-1} .

Tableau 3

Spectre d'absorption de $\text{Mn K}_4 \text{H}_2(\text{SO}_4)_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, réalisé à grande résolution dans la région II, aux températures de 20 et 1,6 K.

Etant donné la proximité des raies situées dans le spectre, seule une étude en champ magnétique variable a pu permettre l'attribution des différentes composantes observées.

Nous avons réalisé l'effet Zeeman à partir de trois lames cristallines ; le faisceau lumineux L étant perpendiculaire au plan de chacune d'elles, les trois dispositions suivantes ont été considérées :

- lame (100) avec l'axe c parallèle au champ magnétique H ,
- lame (010) avec l'axe c parallèle au champ magnétique H ,
- lame (001) avec l'axe b parallèle au champ magnétique H .

Les courbes donnant les nombres d'ondes des composantes Zeeman en fonction du champ magnétique sont présentées dans la figure 3. Une discontinuité se manifeste dans ces courbes. On observe qu'il existe deux domaines de variation de la fréquence en fonction du champ magnétique, à l'intérieur desquels la décomposition est linéaire. Ces deux domaines qui comprennent, pour les valeurs de H , les intervalles de 0 à 14,5 kOe d'une part et 19,6 à 31,7 kOe d'autre part, sont séparés par une zone de variation anormale conduisant à la détermination d'un champ critique évalué à $17,0 \pm 2,5$ kOe. Nous avons également étudié la décomposition Zeeman obtenue à partir d'une lame (001) avec l'axe a parallèle à H ; les courbes sont semblables à celles qui sont données dans la figure 3.

Bien que les raies soient plus larges à 4,2 K, nous avons également étudié la décomposition Zeeman en champ maximum à cette température. Pour cette valeur du champ, les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 4, aux températures de 1,6 et 4,2 K, lorsque H est parallèle à l'axe c .

A 20 K, seule la raie de nombre d'ondes $27\ 252,4\ \text{cm}^{-1}$, située dans les spectres $L_b E_a M_c$ et $L_c E_a M_b$ est intense ; bien que sa largeur soit de $15\ \text{cm}^{-1}$, nous avons réalisé sa décomposition Zeeman en champ magnétique

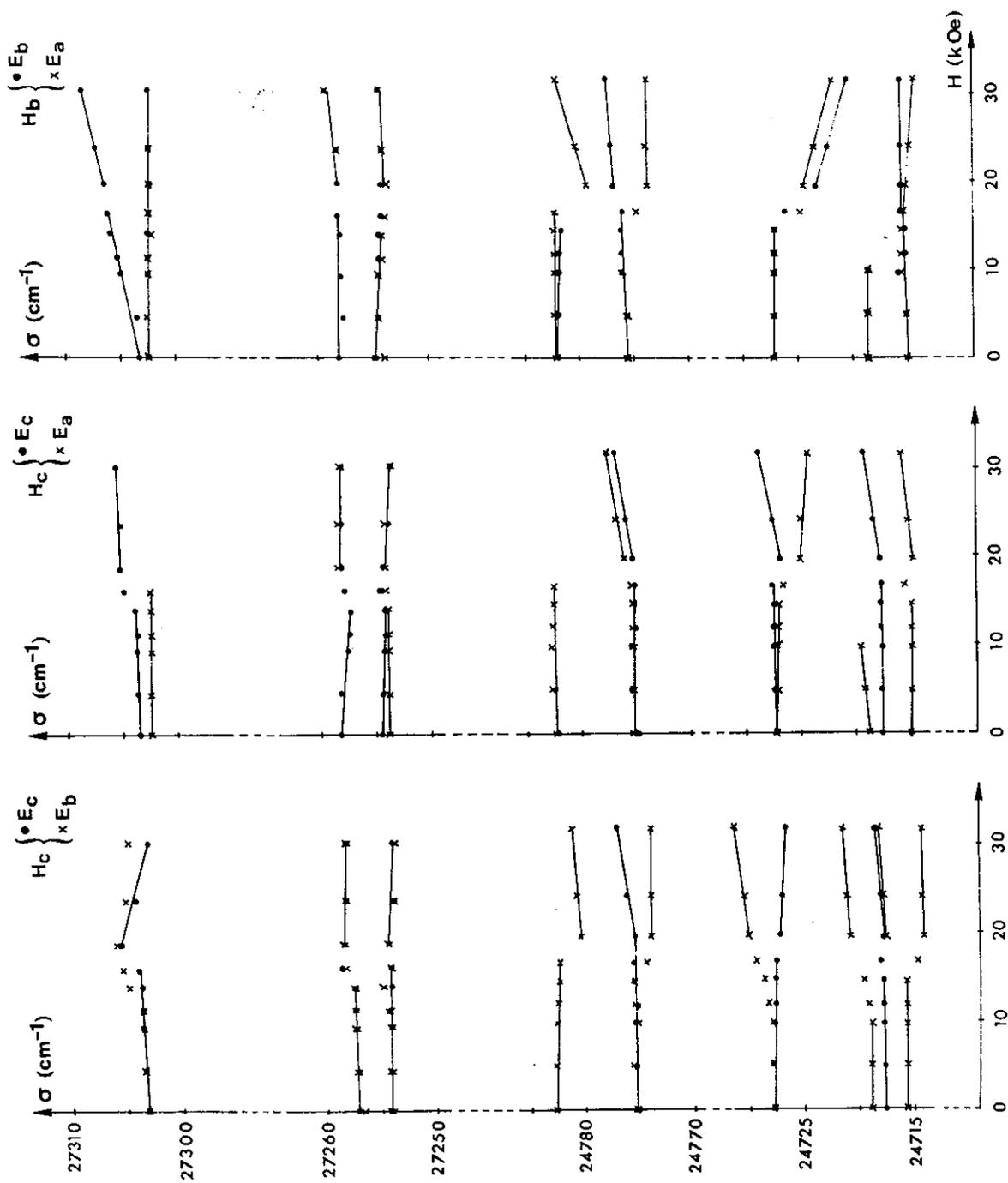


Figure 3 : Schéma obtenu à 1,6 K, donnant les nombres d'ondes des composantes Zeeman en fonction du champ magnétique pour différentes orientations.

Région I (24 750 cm ⁻¹)				Région II (27 250 cm ⁻¹)				
T = 1,6 K		T = 4,2 K		T = 1,6 K		T = 4,2 K		
σ (cm ⁻¹)	I	σ (cm ⁻¹)	I	(cm ⁻¹)	I	(cm ⁻¹)	I	
L _a E _c	24 718,5	TF	24 718,5	F	27 253,9	F	27 254,8	m
	24 726,8	f	-		27 258,1	f	27 258,5	m
	-		24 769,3	f	27 303,1	tf	27 301,9	m
	24 777,0	F	24 777,0	m				
L _a E _b	24 714,2	F	24 714,2	F	27 253,7	m	27 254,8	m
	24 718,2	m	24 718,2	F	27 258,1	m	27 258,5	m
	24 721,4	m	-		27 304,9	tf	27 302,5	m
	24 731,4	f	-					
	-		24 771,0	tf				
	24 773,9	m	24 773,9	f				
24 781,2	f	-						
L _b E _c	24 719,2	TF	24 718,9	F	27 253,6	F	27 254,8	m
	24 728,9	f	-		27 258,2	tf	27 259,9	f
	-		24 767,2	f	27 305,6	tf	27 301,6	f
	24 776,9	F	24 776,9	m				
L _b E _a	24 715,8	F	24 715,6	m	27 253,6	TF	27 254,5	TF
	24 724,3	f	-		27 258,2	m	-	
	24 777,5	m	24 777,5	f	-		27 303,7	tf

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible .

Tableau 4

Séparation Zeeman des raies d'absorption situées dans les régions I et II, de Mn K₄ H₂(SO₄)₄ · 2 H₂O, obtenue aux températures de 1,6 et 4,2 K pour H || c (H = 31,7 kOe).

variable. En tenant compte des erreurs commises sur les mesures, les expériences faites ont permis de montrer que la décomposition est linéaire en fonction du champ magnétique.

4 - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les trois régions d'absorption I, II et III ont été attribuées respectivement aux transitions allant du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ vers les niveaux excités ${}^4A_1, {}^4E({}^4G)$ (accidentellement dégénérés), ${}^4T_2({}^4D)$ et ${}^4E({}^4D)$ (1) (2), si l'on prend les notations relatives à l'approximation du champ cubique.

a) - Etude de la décomposition des niveaux par le champ cristallin.

Le sulfate acide de manganèse et de potassium $Mn K_4 H_2 (SO_4)_4 \cdot 2 H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique mais sa structure est inconnue. Son groupe ponctuel cristallin est D_{2h} . Aussi, le champ cristallin entourant les ions Mn^{2+} ne peut avoir qu'une symétrie égale ou inférieure à la symétrie D_{2h} . Dans ce cas, en ne tenant pas compte du couplage spin orbite, chaque niveau observé ne peut être qu'un singulet orbital. En tenant compte du couplage spin orbite, les trois doublets de Kramers issus du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ sont confondus. à la précision des expériences d'optique (6) (7) ; au contraire, chaque singulet orbital provenant des niveaux excités 4G et 4D peut donner deux doublets distincts. Dans ces conditions, entre le niveau de base et un niveau excité le nombre de transitions observées est égal au nombre de doublets donnés par ce niveau excité. Le tableau 5 donne en nombre et en nature la décomposition des niveaux excités relatifs aux trois régions étudiées, d'abord en absence de couplage spin orbite, puis en tenant compte de ce couplage. Dans la dernière colonne de ce tableau, on a porté pour chaque région d'absorption le nombre de raies observées expérimentalement.

Régions	Champ cristallin de symétrie			
	cubique	égale ou inférieure à la symétrie D_{2h}		
	niveaux excités considérés	nombre et nature des niveaux obtenus théoriquement		nombre de raies observées expérimentalement
		en absence du couplage spin-orbite	en présence du couplage spin-orbite	
I	$\begin{cases} 4A_1 ({}^4G) \\ 4E ({}^4G) \end{cases}$	1 singulet	2 doublets	} 8 raies
II	$4T_2 ({}^4D)$	3 singulets	6 doublets	
III III	$4E ({}^4D)$	2 singulets	4 doublets	2 raies + 1 bande

Tableau 5

Nature et nombre des niveaux obtenus en absence ou en présence du couplage spin orbite, dans un champ cristallin de symétrie égale ou inférieure à D_{2h} ; comparaison avec les résultats expérimentaux.

La différence existant entre le nombre de raies obtenues théoriquement et expérimentalement peut s'interpréter en tenant compte de la structure vibrationnelle.

b) - Interprétation du spectre de vibration

L'étude à grande résolution du spectre d'absorption de la région II, faite en employant le spectromètre intégrateur, a permis de déterminer les ordres de grandeur du coefficient d'absorption maximal pour les deux raies intenses d'une part et pour les bandes d'intensité faible d'autre part (5); les valeurs sont respectivement 0,35 et 0,05 cm^{-1} . Ces résultats associés à l'étude des intensités des raies de la région I (tableau 1), permettent de penser qu'une partie des structures observées peuvent correspondre à des structures vibrationnelles en couplage faible (8).

Le cristal contient des ions complexes $(\text{SO}_4)^{2-}$ qui, à l'état libre, ont la symétrie d'un tétraèdre régulier (T_d). Or le nombre de molécules existant dans la maille élémentaire du sulfate étudié étant inconnu, il est difficile de faire une interprétation théorique des modes de vibration qui peuvent être observés.

Pour les régions d'absorption I et II, après avoir supposé que les raies notées ν_i ($i = 1$ à 4) correspondent aux transitions électroniques pures (raies à zéro phonon), nous avons porté, dans les tableaux 1 et 3, les attributions faites à partir de ces raies et de fréquences vibrationnelles. Les valeurs des fréquences qui apparaissent plusieurs fois sont : 60, 130, 150, 210, 300 et 340 cm^{-1} . Ces valeurs sont relatives à des vibrations externes. Par ailleurs, les valeurs des fréquences 400, 430, 475 et 620 cm^{-1} , ainsi déterminées, peuvent correspondre à des vibrations internes de l'ion $(\text{SO}_4)^{2-}$, (9) (10) (11).

Pour la région III, aucune structure n'apparaissant dans la large bande qui la constitue, il n'a pas été possible d'interpréter le spectre

correspondant.

c) - Interprétation des raies à zéro-phonon

Dans les régions I et II, la discontinuité observée dans la décomposition Zeeman (figure 3) s'explique en supposant que le cristal devient antiferromagnétique à basse température. La valeur du champ critique $H_C = 17,0 \pm 2,5$ kOe peut être interprétée comme étant la valeur produisant une modification des sous réseaux magnétiques.

Il n'a pas été possible de déterminer avec précision la température de Néel. Si l'apparition des deux raies 24 727 et 24 782 cm^{-1} d'une part, et de la raie 27 258 cm^{-1} d'autre part, dans les régions I et II, peut être liée à la présence de la phase antiferromagnétique, notre étude en fonction de la température montre que cette température de Néel serait comprise entre 10 et 4,2 K.

La disparition des raies 24 708 et 24 762 cm^{-1} de la région I, entre les températures de 10 et 4,2 K, peut s'interpréter en considérant qu'il existe un niveau vibrationnel voisin du niveau de base ${}^6A_1({}^6S)$ situé à environ 9 cm^{-1} de lui.

La loi de Boltzmann permet de calculer la population de ces niveaux supposés de même multiplicité, pour différentes valeurs de la température. A 10 K, la population du niveau ${}^6A_1({}^6S)$ est quatre fois celle du niveau vibrationnel et l'on comprend que les intensités des raies 24 762 et 24 772 cm^{-1} du spectre d'orientation $L_b E_c M_a$ s'inversent, ce qui a été observé expérimentalement. De plus, à 4,2 K, seul le niveau ${}^6A_1({}^6S)$ est peuplé, ce qui explique la disparition des raies 24 708 et 24 762 cm^{-1} à cette température.

Pour les raies à zéro-phonon, il est difficile de faire une interprétation plus complète de l'effet Zeeman, car aucune règle de sélection ne peut être établie pour un cristal biaxe et le nombre quantique cristallin

des sous-niveaux excités ne peut être défini.

5 - CONCLUSION

Pour le sulfate acide de manganèse et de potassium $\text{Mn K}_4 \text{H}_2 (\text{SO}_4)_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, cette étude a permis de montrer l'évolution considérable qui se produit dans le spectre d'absorption lorsque la température décroît.

Dans les deux premières régions d'absorption relatives aux niveaux excités ${}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ et ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, on a pu observer l'existence de raies intenses de plus basse fréquence suivies de raies larges et d'intensité faible. Cette structure peut s'interpréter en tenant compte des fréquences de vibrations.

De plus, nous avons étudié, à 1,6 K, la décomposition Zeeman des raies fines et nous avons mis en évidence une discontinuité qui se produit dans la décomposition Zeeman en fonction du champ magnétique. Cette discontinuité est liée à l'existence à basse température d'une phase magnétiquement ordonnée. Remarquons que, par contre, dans un autre sulfate acide de manganèse et de potassium, $\text{Mn K H} (\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$, de symétrie triclinique, nous avons constaté la linéarité de la décomposition Zeeman en fonction du champ magnétique (13) dans le domaine 0,33 kOe, aux températures de 4,2 et 1,6 K et ceci bien que ce dernier sulfate ait une concentration en ion Mn^{2+} supérieure à celle du sulfate, objet de notre étude.

La richesse du spectre d'absorption en raies fines et l'étude de leur décomposition Zeeman à 1,6 K, rendent regrettable l'absence de données cristallographiques sur ce sel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. LE PAILLIER-MALECOT et L. COUTURE, J. Chem. Phys., 62, 359 (1965)
- 2) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., 261, 943 (1965)
- 3) J. FUERXER, Thèse de 3ème cycle, Orsay (1967)
- 4) P. GROTH, Chemische Krystallographie, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig II, 492 (1906)
- 5) Travail réalisé en collaboration avec C. DELSART, Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bât. 505, 91-Orsay (1971)
- 6) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, Proc; Roy. Soc., A.205, 336 (1951)
- 7) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, Rep. Prog. Phys., 16, 108 (1953)
- 8) D. S. Mc CLURE, J. Chim. Phys., 36, 2757 (1962)
- 9) L. COUTURE, Ann. de Phys., 2, 5 (1947)
- 10) V. ANANTHANARAYANAN, Z. Physik, 163, 144 (1961)
- 11) V. ANANTHANARAYANAN, Z. Physik, 166, 318 (1962)
- 12) V. ANANTHANARAYANAN, J. Chem. Phys., 48, 573 (1968)
- 13) A. LE PAILLIER-MALECOT, C. R. Acad. Sci., B 274, 1330 (1972)

SPECTROSCOPIE CRISTALLINE. — *Décomposition Zeeman des raies d'absorption, dans le visible, du sulfate acide de manganèse et de potassium, $MnKH(SO_4)_2, 2 H_2O$. Note (*) de Mme ANNIC LE PAILLIER-MALÉCOT, présentée par M. Pierre Jacquinot.*

Le sulfate acide de manganèse et de potassium, $MnKH(SO_4)_2, 2 H_2O$, de symétrie triclinique, présente, vers $24\ 800\text{ cm}^{-1}$, à basse température, quatre raies fines; nous avons étudié leur décomposition Zeeman aux températures de 4,2 et 1,6 K.

Le spectre d'absorption du sulfate acide de manganèse et de potassium, de formule $MnKH(SO_4)_2, 2 H_2O$, a été étudié précédemment pour des températures comprises entre 300 et 20 K; ce spectre ne présente qu'une seule région d'absorption située dans le visible, vers $24\ 800\text{ cm}^{-1}$ [(¹), (²)]. Nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude de cette région à plus basse température et d'étudier la décomposition par effet Zeeman des raies les plus fines du spectre.

Ce sulfate cristallise dans le système triclinique. La structure et le groupe spatial sont inconnus; le groupe de symétrie ponctuelle est C_i (³). En examinant le cristal au moyen d'un appareil de Descloizeaux, on a pu mettre en évidence les directions des axes optiques. On associe à ce cristal un système de coordonnées rectangulaires OXYZ tel que le plan YOZ soit le plan des axes optiques avec OZ suivant la bissectrice de l'angle aigu formé par ces axes. Ainsi, on a pu tailler deux lames cristallines orientées, leurs plans étant respectivement YOZ et XOZ; leur épaisseur est d'environ 3 mm.

Nous avons travaillé avec le spectrographe REOSC, type Ha et utilisé un pouvoir de résolution de 30 000, en nous servant d'une lampe à arc de zirconium comme source lumineuse. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau émergent du cristal suivant ses deux polarisations. Les températures d'observation sont 4,2 et 1,6 K. Le champ magnétique H est produit par un électroaimant TEK-ELEC, type TE 480 BS.

Le spectre d'absorption de ce sulfate présente, dans le visible, quatre raies fines disposées en deux doublets, notées ν_i ($i = 1$ à 4) suivies de quatre raies plus larges et d'intensité plus faible (¹). Si la température décroît les raies deviennent plus intenses et, à 4,2 comme à 1,6 K, entre les raies notées ν_i et les quatre plus larges, on a pu observer trois nouvelles raies de nombres d'ondes 24 980, 25 022 et 25 078 cm^{-1} de largeur 20 cm^{-1} et d'intensité faible. Bien que nous ayons utilisé des cristaux orientés, aucune polarisation n'a pu être observée.

La décomposition, par effet Zeeman transversal, des raies notées ν_i a été obtenue en réalisant une étude en champ magnétique variable. En

(2)

prenant le faisceau lumineux perpendiculairement au plan des lames cristallines, nous avons défini trois orientations particulières :

— orientation 1 : le plan de la lame est YOZ avec OZ parallèle au champ magnétique;

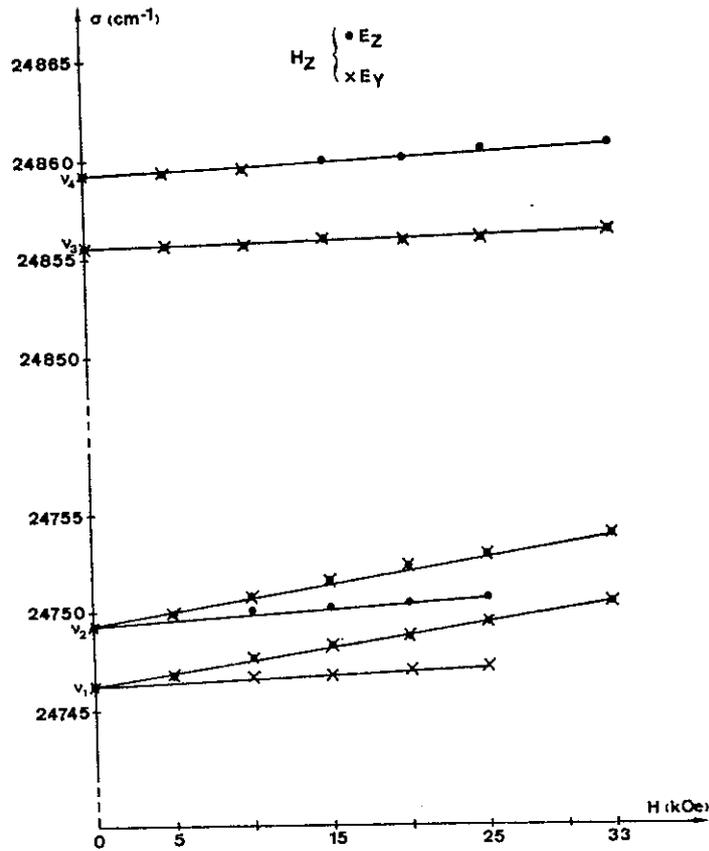


Schéma donnant la décomposition Zeeman des raies d'absorption de $MnKH(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, obtenue à 1,6 K, avec H_z , le plan de la lame cristalline étant YOZ.

— orientation 2 : le plan de la lame est toujours YOZ mais OY est parallèle au champ magnétique;

— orientation 3 : le plan de la lame est XOZ avec OZ parallèle au champ magnétique.

Pour les raies étudiées, les expériences montrent, à 4,2 comme à 1,6 K, en tenant compte des erreurs commises dans les mesures, que la décomposition Zeeman est linéaire en fonction de H pour les trois orientations considérées. La figure donne la décomposition des raies obtenues à 1,6 K pour l'orientation 1. Pour cette même orientation, les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau aux températures de 1,6 et 4,2 K pour $H = 33$ kOe, où l'on indique le nombre d'ondes σ et l'intensité I de chaque

composante Zeeman pour différentes orientations du champ magnétique H et du champ électrique E de l'onde incidente. Les lettres placées en indice indiquent la direction de H et E relativement aux axes OX, OY et OZ. Pour les orientations 2 et 3, les fréquences des raies sont les mêmes, seule leur intensité est différente.

Pour ce sulfate, la seule région d'absorption observée peut être attribuée à la transition ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E ({}^4G) ({}^1)$.

TABLEAU

Séparation Zeeman, des raies d'absorption de $MnKH(SO_4)_2, 2H_2O$,
obtenue aux températures de 4,2 et 1,6 K, avec H_z ,
le plan de la lame cristalline étant YOZ
($H = 33 \text{ kOe}$, $\beta H = 1,5 \text{ cm}^{-1}$)

	1,6 K		4,2 K		X	δ_i	$\delta_i/\beta H$
	ν (cm^{-1})	I	ν (cm^{-1})	I			
Ez...	24 750,2	F	24 750,7	m	$\nu_1 + 5y + \delta_1$	-3,3	-2,2
	24 753,8	m	24 753,8	m	$\nu_2 + 3y + \delta_2$	-3,0	-2,0
	24 856,3	m	24 856,3	f	$\nu_2 + 5y + \delta_2$	-2,9	-1,9
Ey...	-	-	24 747,2	m	$\nu_3 + 5y + \delta_3$	-6,8	-4,5
	24 750,2	F	24 750,2	m	$\nu_1 + 3y + \delta_1$	-3,4	-2,2
	24 856,3	m	24 856,3	f	$\nu_1 + 5y + \delta_1$	-3,4	-2,2
	24 860,7	m	24 860,7	f	$\nu_3 + 5y + \delta_3$	-6,8	-4,5
					$\nu_4 + 5y + \delta_4$	-6,1	-4,0

F : forte; m : moyenne; f : faible.

X désigne l'expression théorique des fréquences des composantes Zeeman.

ν_1 : 24 746,1 cm^{-1} ; ν_2 : 24 749,2 cm^{-1} ; ν_3 : 24 855,6 cm^{-1} ; ν_4 : 24 859,3 cm^{-1} .

Les résultats obtenus à partir de l'effet Zeeman des deux doublets de raies fines permettent de donner des renseignements supplémentaires relatifs aux niveaux de base et excités. A 1,6 K et pour $H = 33 \text{ kOe}$, l'application de la loi de Boltzmann montre que seul le sous-niveau, de nombre quantique cristallin, $\mu = -5/2$, du niveau fondamental ${}^6A_1 ({}^6S)$ est peuplé. A 4,2 K et pour la même valeur de H, il faut, au contraire, tenir compte des trois sous-niveaux $\mu = -5/2$, $\mu = -3/2$ et $\mu = -1/2$. Les expressions théoriques X des fréquences des raies Zeeman en fonction de $2y$ et δ_i ($i = 1$ à 4) sont données dans le tableau (on désigne par $2y$ la différence en nombres d'ondes entre deux sous-niveaux voisins du niveau de base et par δ_i , le déplacement d'un sous-niveau excité, relatif à la raie ν_i). On en déduit la valeur du facteur de séparation spectroscopique du niveau de base g_H ($2y = g_H \beta H$) ainsi que celle du rapport $\delta_i/\beta H$ pour les niveaux excités. Lorsque les données le permettent (cas des raies ν_1 et ν_2), pour les trois orientations considérées, on trouve pour le niveau de base $g_H = 2,0$. Quelle que soit la raie étudiée, on n'observe qu'un seul sous-niveau excité.

Pour les raies ν_1 et ν_2 , les valeurs de $\delta_i/\beta H$ sont respectivement égales à $-2,2$ et $-2,0$. Pour les raies ν_3 et ν_4 , les valeurs $\delta_i/\beta H$ sont respectivement $-4,5$ et $-4,0$. Nous observons aussi qu'aux erreurs d'expériences près, les raies ν_1 et ν_2 d'une part, et ν_3 et ν_4 d'autre part, ont des décompositions Zeeman semblables.

Il n'existe aucune règle de sélection pour un cristal de symétrie triclinique qui puisse permettre de déterminer le nombre quantique cristallin des sous-niveaux excités.

Étant donné la symétrie ponctuelle très basse de ce cristal, il semble difficile d'entreprendre des calculs théoriques. Cependant, pour ce sel, nous avons mis en évidence la linéarité de la décomposition Zeeman des raies fines en fonction du champ magnétique, aux températures de $4,2$ et $1,6$ K, propriété qui n'existe pas toujours dans les sels de manganèse à très basse température. Ainsi, pour le chlorure de manganèse et de magnésium, de formule $MnMg_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$, la linéarité est observée à $4,2$ K, mais à $1,6$ K on constate une anomalie dans la décomposition Zeeman en fonction du champ magnétique (*).

(*) Séance du 5 juin 1972.

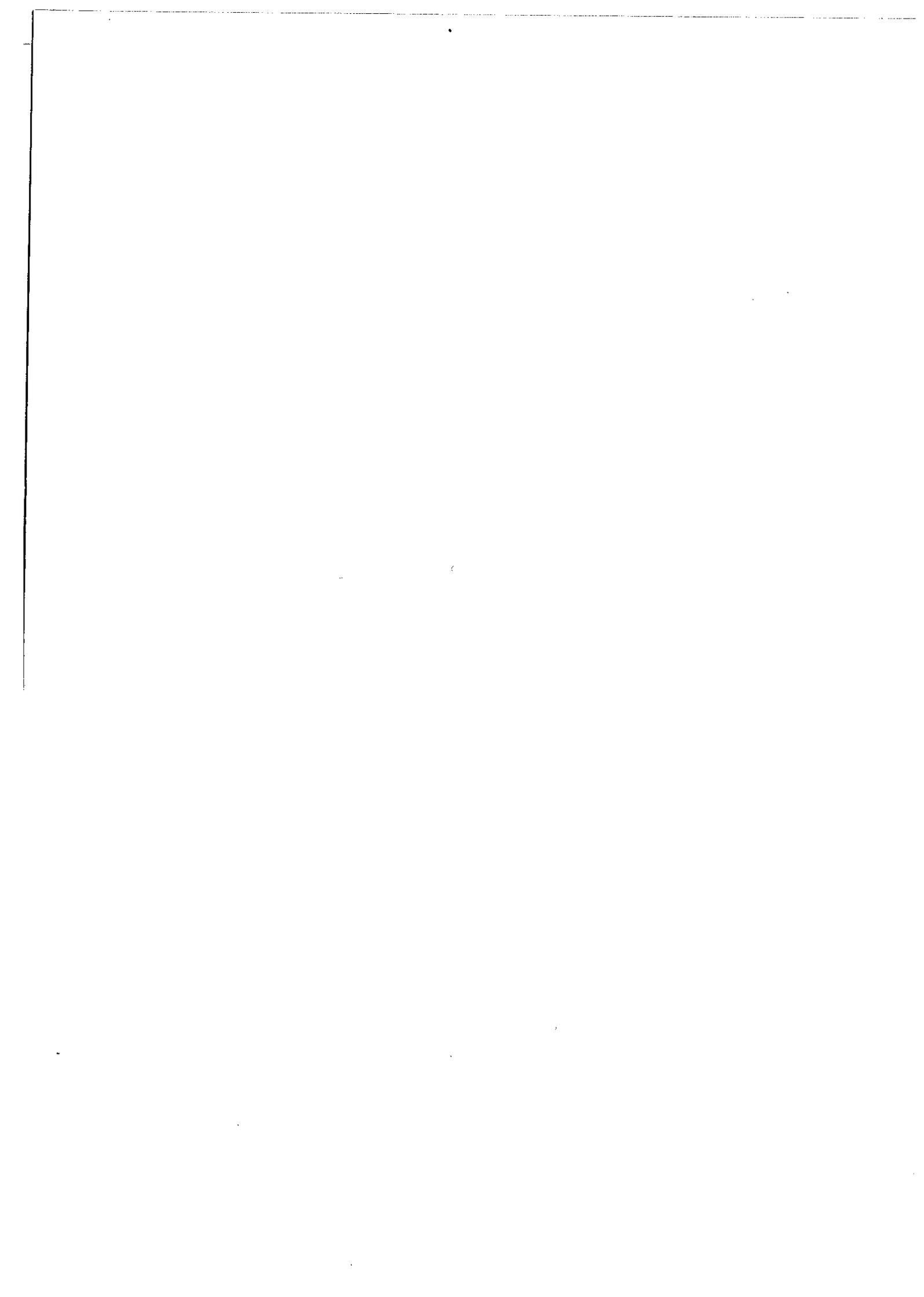
(¹) A. LE PAILLIER-MALÉCOT et L. COUTURE, *J. Chem. Phys.*, 62, 1965, p. 359.

(²) A. LE PAILLIER-MALÉCOT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 943.

(³) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, II, 1906, p. 494.

(⁴) A. LE PAILLIER-MALÉCOT, *Spectrochim. Acta*, 26 B, 1971, p. 669.

Laboratoire Aimé Cotton
C. N. R. S. II,
Bat. 505,
91400 Orsay, Essonne.



**Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif**