Résonance paramagnétique du complexe Cr(H2O)6+++ dans un monocristal de Al(H2O)6Cl3

Autor(en): **Emch, Gérard / Lacroix, Roger**

Objekttyp: **Article**

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

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

Heft 1

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738495

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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

http://www.e-periodica.ch

4. RITTMANN, A., Il meccanismo di formazione delle lave a pillows e dei cosidetti tufi palagonitici. *Boll. Accad. Gioenia S. Nat. Catania* (IV), *4* (1958), 311-318.

5. VUAGNAT, M., Observations sur les basaltes en coussins de Moses Coulee, Washington, U.S.A. *Arch. Sc.*, Genève, *9* (1956), 222-227.

6. —— Les basaltes en coussins d'Aci Castello et du Val di Noto. *Rendiconti Soc. Mineralog. Ital.*, *15* (1959), 311-321.

Gérard Emch et Roger Lacroix. — *Résonance paramagnétique du complexe* $Cr(H_2O)_6^{+++}$ *dans un monocristal de* $Al(H_2O)_6Cl_3$.

Les méthodes de la résonance paramagnétique sont appliquées ici à l'étude de l'effet du champ cristallin des ions Cr^{+++} incorporés à un monocristal de chlorure d'aluminium hexahydraté.

Ce sel et le chlorure de chrome homologue ont été étudiés aux rayons X par Carpenter et Andress [1], qui ont montré que la structure est la même et que les paramètres de la cellule rhomboèdrique (groupe D_{3d}^6) sont très voisins et valent respectivement: angle 97°, côté 7,85 et 7,95 Å.

Il résulte de l'analyse précitée que la symétrie locale autour de l'ion métallique est celle du groupe ponctuel C_{3i}. Cependant cet ion est soumis en première approximation à un champ électrique cubique dû aux six molécules d'eau qui, situées aux sommets d'un octaèdre dont il occupe le centre, constituent son plus proche voisinage.

Sous l'action du champ cubique, l'état orbital fondamental F de l'ion chrome libre se subdivise en deux niveaux triples et un niveau simple qui est placé le plus bas. Ces deux triplets se dédoublent du reste à leur tour légèrement sous l'action du faible champ trigonal.

Il reste à tenir compte du champ magnétique et de l'interaction spin-orbite qui couple le spin $S = \frac{3}{2}$ avec les états orbitaux. L'effet de ces deux termes, calculé jusqu'au deuxième ordre de perturbation, s'exprime au moyen de l'hamiltonien de spin

$$\mathcal{H} = \beta[g_{||} B_z S_z + g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y)] + D S_z^2$$

où on a:

$$g_{||} = g_e(1 - \lambda \Lambda_{||}) \quad g_{\perp} = g_e(1 - \lambda \Lambda_{\perp}) \quad D = -\lambda^2 (\Lambda_{||} - \Lambda_{\perp}) .$$

Dans ces relations, $g_e = 2{,}0023$ est le facteur gyromagnétique de l'électron, λ est la constante d'interaction spin-orbite, alors que

$\Lambda_{||}$ et $\Lambda_{\perp}$ sont les composantes d'un tenseur faisant intervenir les éléments de matrice du moment cinétique orbital et les écarts de niveaux dus au champ cristallin.

Lorsque le champ magnétique est nul, le quadruplet de spin se subdivise en deux doublets séparés par l'écart d'énergie $\Delta U = 2D$.

Si, suivant Owen [2], on tient compte de la liaison partiellement covalente entre l'ion Cr^{+++} et les molécules H_2O voisines, les relations précédentes restent valables, pourvu qu'on multiplie les composantes du tenseur par le facteur $\alpha^2 < 1$, où $(1 - \alpha^2)$ exprime le taux de covalence.

La mesure précise du spectre pour le champ $\vec{B}$ parallèle à l'axe du cristal, ainsi que celle de la raie centrale du spectre pour $\vec{B}$ perpendiculaire nous donne, en utilisant comme étalon la raie du diphényl-picryl-hydrazyl dont le facteur g vaut 2,0037:

$$\Delta U = 2D = (6{,}52 \pm 0{,}01) \,.\, 10^{-2}\ \mathrm{cm}^{-1}$$
$$g_{||} = 1{,}9769 \pm 0{,}0004$$
$$g_{||} - g_{\perp} = (5 \pm 2) \,.\, 10^{-4}\,.$$

La valeur de g et celle de la constante spin-orbite $\lambda = 91\ \mathrm{cm}^{-1}$, jointes à la séparation des niveaux due au champ cubique, connue par les mesures d'absorption optique de Tsuchida et Kobayashi [3], nous permettent de calculer le facteur α^2. On trouve ainsi $\alpha^2 = 0{,}61$, en excellent accord avec la valeur établie par Owen pour l'alun de chrome.

L'évaluation de l'anisotropie du facteur g à partir de la valeur expérimentale de D est aussi en bon accord avec l'expérience:

$$g_{||} - g_{\perp} = -2\lambda\alpha^2(\Lambda_{||} - \Lambda_{\perp}) = +2D/\lambda = 7 \,.\, 10^{-4}\,.$$

Nous tenons à remercier le Fonds national suisse de la recherche scientifique dont l'appui matériel a permis de réaliser cette recherche.

Université de Genève.
Institut de Physique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Andress, K. R. et C. Carpenter, *Z. Krist. u. Min.*, *87*, 446 (1934).
2. Owen, J., *Proc. Roy. Soc.*, *A 227*, 183 (1955).
3. Tsuchida, R. et M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, *13*, 471 (1938).