Résonance paramagnétique du diéthyldithiophosphate de chrome

Autor(en): **Gregorio, S. / Weber, J. / Lacroix, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **38 (1965)**

Heft I

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-113585

Nutzungsbedingungen

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

Haftungsausschluss

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

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

http://www.e-periodica.ch

Résonance paramagnétique du diéthyldithiophosphate de chrome*)

par **S. Gregorio, J. Weber** et **R. Lacroix**
Institut de Physique expérimentale, Université de Genève

(19 X 64)

Nous avons étudié par la résonance paramagnétique le diéthyldithiophosphate de chrome $[(C_2H_5O)_2PS_2]_3Cr$. Les molécules paramagnétiques étaient diluées à raison d'un pour cent dans un monocristal du composé diamagnétique isomorphe de cobalt. Les mesures ont été effectuées à la fréquence de 9381 MHz à la température ambiante. Elles nous ont révélé la présence d'un spectre résultant d'un quadruplet de spin $S = 3/2$.

L'énergie d'un tel système peut être exprimée au moyen d'un hamiltonien de spin de la forme:

$$\mathfrak{H} = \beta \sum_{i,k} g_{ik} B_i S_k + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

La direction des axes $x\,y\,z$ est liée aux propriétés de symétrie du cristal étudié et leur détermination peut nous fournir de précieuses informations sur ce point.

Symétrie du cristal

Etant un chélate, la molécule de diéthyldithiophosphate de chrome appartient à la symétrie D_3, analogue en cela à l'acétylacétonate de chrome dont la résonance a été étudiée par SINGER[1]) et par JARRETT[2]).

En revanche, la symétrie de la molécule est certainement moins bien connue dans le cristal. La structure de ce dernier n'a pas, à notre connaissance, été étudiée et nous avons été contraints, lors de notre travail, de nous appuyer sur des données assez fragmentaires.

L'examen du développement des faces de ces cristaux, dont l'habitus est représenté sur la figure 1, montre qu'ils possèdent une symétrie centrée. Les molécules constitutives ne possédant pas de centre de symétrie, cela implique que la maille unité contient un nombre pair de molécules. Toutefois, puisque nous n'avons observé qu'un seul spectre, elles sont toutes magnétiquement équivalentes.

Nous avons d'autre part mesuré les angles dièdres entre les faces au moyen d'un goniomètre du type Mallard. Ces angles, notés sur la figure 1, n'ont malheureusement pu être mesurés avec une précision supérieure au degré en raison de la rugosité des faces.

Il résulte de ces déterminations, complétées par la mesure de distances interréticulaires faites aux rayons X par la méthode du cristal tournant, que la symétrie pourrait être orthorhombique avec un axe binaire normal à la face notée 100, un autre normal à la face 010 et le troisième normal aux deux premiers.

---

*) Dédié à l'occasion de son 60e anniversaire au Professeur E.C.G. STUECKELBERG, maître dont l'empreinte est ineffaçable.

L'analyse des mesures magnétiques va nous permettre de mettre à l'épreuve cette hypothèse. Le résultat en est indiqué sur un stéréogramme (figure 2), où nous avons fait figurer les axes $x\,y\,z$ de l'hamiltonien de spin. On voit que l'un des axes binaires

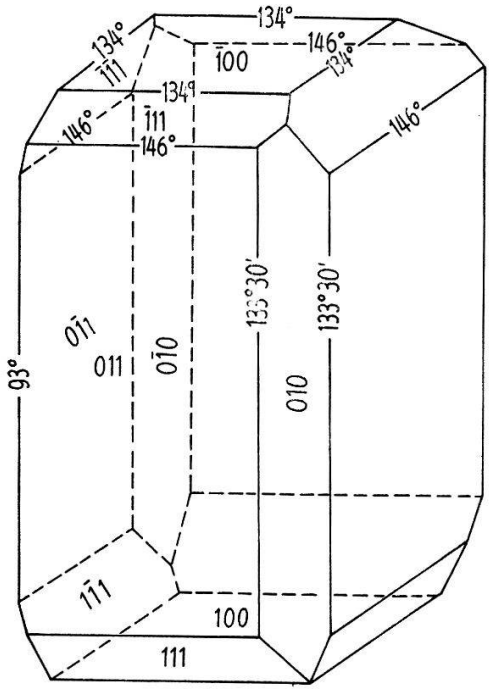

Fig. 1

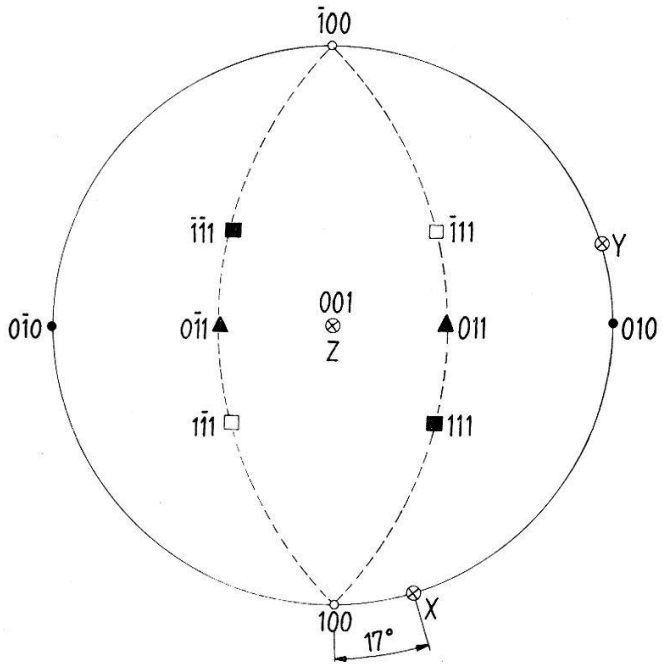

Fig. 2

présumés coïncide bien avec l'axe que nous avons noté z, mais que les deux autres forment un angle d'environ 17° avec x et y. Il résulte de ces remarques que la symétrie la plus élevée compatible avec nos observations est la symétrie monoclinique (classe $2/m$), l'axe z étant l'axe binaire.

Constantes de l'hamiltonien de spin

Nous avons déterminé D et E à partir des spectres selon les trois axes principaux de l'hamiltonien de spin. Les niveaux d'énergie du système en fonction de $\boldsymbol{B}$ lorsque ce champ est parallèle aux axes x, y et z sont représentés respectivement sur les figures 3, 4 et 5. Les flèches indiquent les écarts d'énergie correspondant à la fréquence utilisée, soit en trait plein les transitions autorisées (et effectivement observées) et en pointillé les transitions interdites par la règle de sélection $\Delta M_s = \pm 1$.

Nous avons profité du fait que, pour ces trois directions, l'équation séculaire du 4ème degré se réduit à un produit de deux équations du second degré pour utiliser une méthode algébrique donnant directement la valeur de ces constantes à partir de la position de trois des raies du spectre. Nous avons trouvé les valeurs suivantes:

$$D = \pm\,(138 \pm 1) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$E = \mp\,(814 \pm 1) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Comme nous avons travaillé à la température ambiante, nous ne pouvons donner le signe absolu de D et E, mais seulement le signe relatif, qui est négatif.

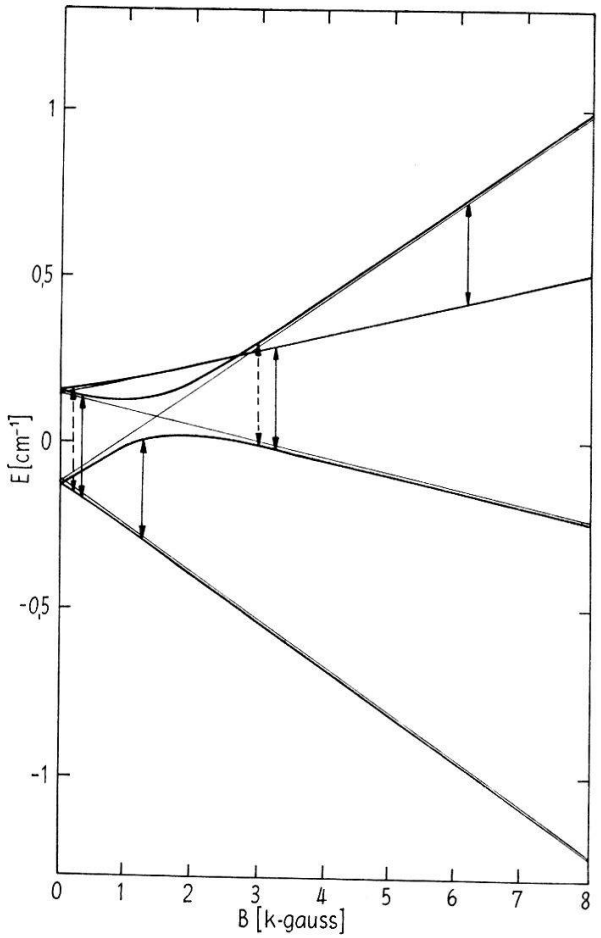

Fig. 3

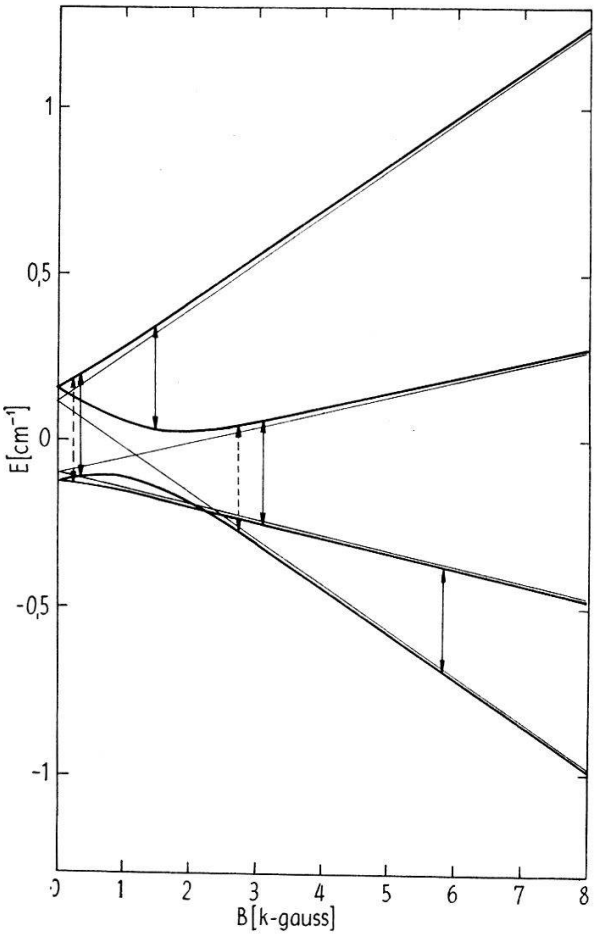

Fig. 4

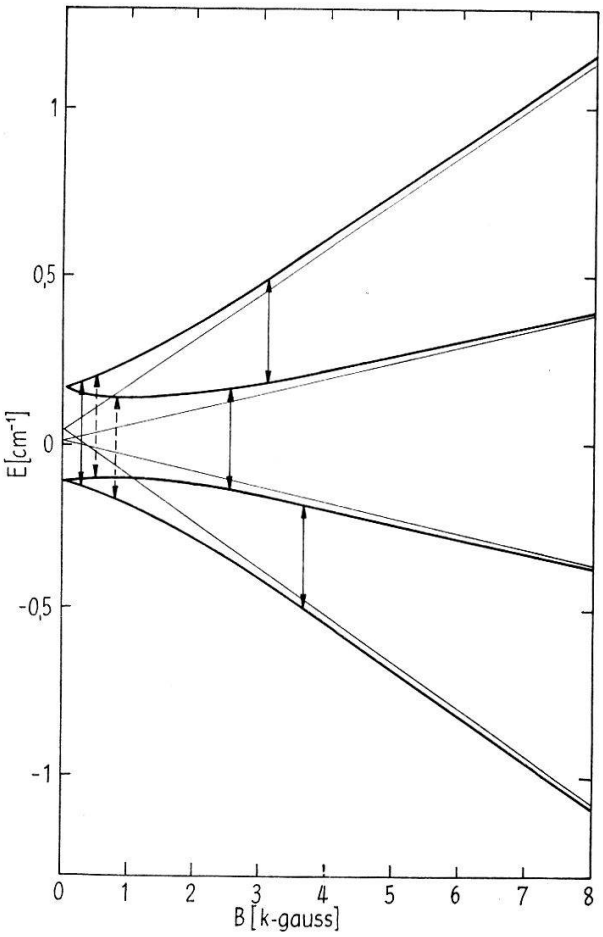

Fig. 5

A ces valeurs de D et E correspond la séparation d'énergie en champ nul entre les deux doublets:

$$\Delta E = (2833 \pm 1) \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Cette énergie étant proche de celle de nos photons de radiofréquence ($h\nu = 0{,}3129$ cm^{-1}), les spectres présentent des raies en champ magnétique très faible qui nous ont permis de déterminer ΔE avec précision.

Quant au tenseur g, en symétrie monoclinique, il possède les composantes g_{zz}, g_{xx}, g_{yy}, g_{xy} et g_{yx}. En principe, il peut même ne pas être symétrique[3]), c'est à dire que g_{xy} et g_{yx} pourraient être différents. De fait, le tenseur g étant pratiquement isotrope, ses composantes hors diagonale sont si faibles qu'il nous a été impossible de les mettre en évidence.

Pour les trois composantes principales, nous avons trouvé:

$$g_{xx} = 1{,}9903 \pm 0{,}0010$$
$$g_{yy} = 1{,}9914 \pm 0{,}0010$$
$$g_{zz} = 1{,}9901 \pm 0{,}0010$$

A la précision de nos mesures, nous pouvons donc conclure à un g isotrope ayant la valeur

$$g = 1{,}9905 \pm 0{,}0010$$

En vue de confronter l'hamiltonien de spin ainsi déterminé avec les spectres mesurés dans différentes directions spatiales, nous avons établi un programme pour calculatrice électronique donnant directement la position en champ magnétique des

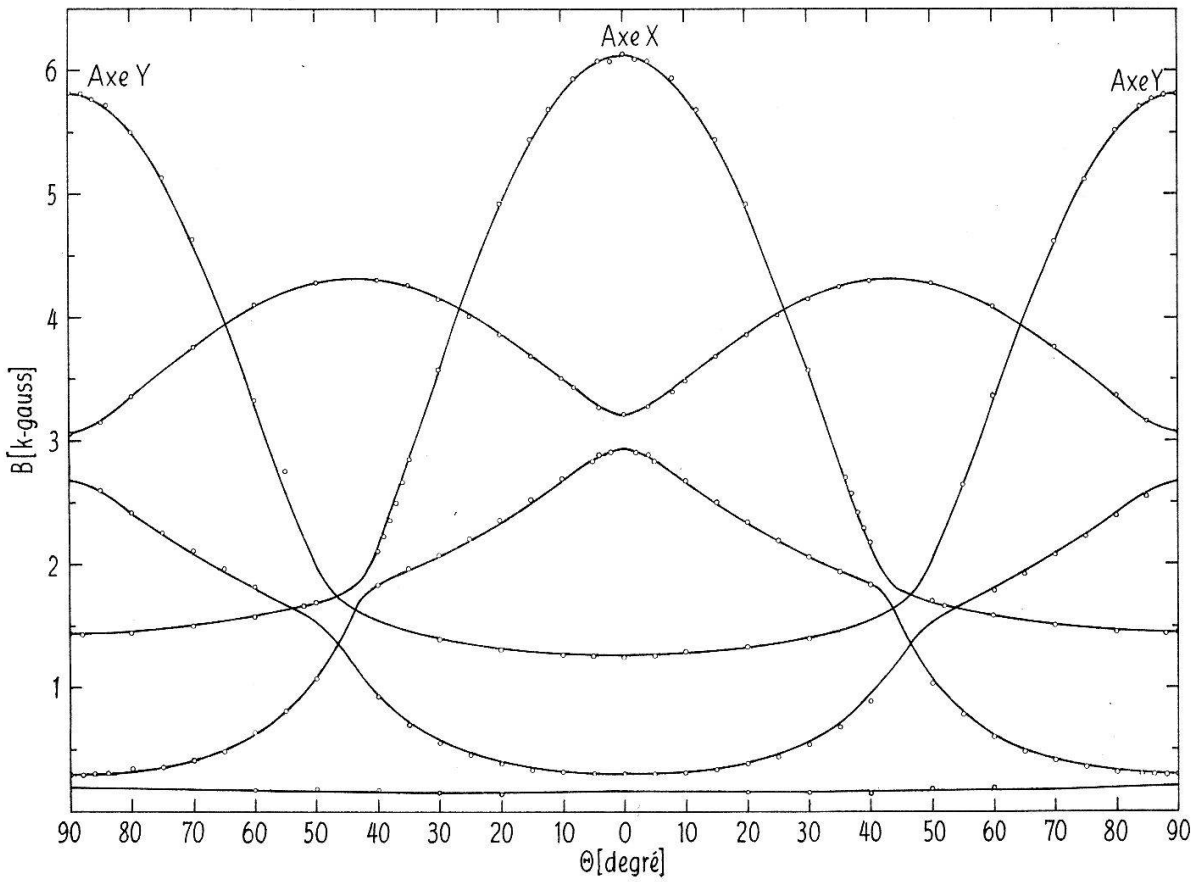

Fig. 6

raies du spectre en fonction des angles caractérisant la direction considérée. On peut voir sur la figure 6 le spectre de rotation autour de l'axe z. L'accord entre le spectre théorique, indiqué par la ligne continue, et les points expérimentaux est tout à fait satisfaisant.

Le point remarquable des résultats précédents est la faible valeur de ΔE. En effet, les mesures de SINGER[1]) et de JARRETT[2]) sur d'autres chélates, tels l'acétylacétonate de chrome et ses dérivés fluorés, ont conduit à un ΔE quatre à cinq fois supérieur au nôtre.

Dans notre cas, la composante axiale due à la symétrie D_3 de la molécule est si petite qu'elle est du même ordre de grandeur que la contribution résultant de la déformation du complexe dans le cristal, si bien qu'il est impossible, d'après ces seules mesures, de déterminer la direction de l'axe moléculaire. La quasi-isotropie du tenseur g est en accord avec cette absence d'un grand effet résultant de la structure de la molécule.

D'autre part, le facteur g est un peu plus faible qu'on ne l'attendrait pour un composé qu'on peut présumer très covalent. Une étude théorique détaillée de ce complexe est en train d'être réalisée en vue d'éclairer ces anomalies.

Nous tenons à remercier ici le Dr. C. K. JØRGENSEN, qui a attiré notre attention sur ce composé et nous a fourni la matière première pour la préparation de nos échantillons. Notre reconnaissance va également au Dr. K. A. MULLER, qui nous a permis de faire des mesures préliminaires sur son spectromètre; au Professeur M. VUAGNAT, qui a mis à notre disposition le matériel d'étude cristallographique; à M. G. SOKOL, qui a préparé nos monocristaux, ainsi qu'à la maison I. B. M., qui a mis à notre disposition 30 minutes de calcul sur l'ordinateur 7090 du CERN. Nous remercions aussi le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui a apporté son soutien matériel à cette recherche.

Bibliographie

[1]) L. S. SINGER, J. Chem. Phys. *23*, 379 (1955).
[2]) H. S. JARRETT, J. Chem. Phys. *27*, 1298 (1953).
[3]) F. K. KNEUBÜHL, Phys. Kondens. Materie *1*, 410 (1963).