Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 41 (1968)
Heft: 8

Artikel: Résonance paramagnétique du dibutyldithiocarbamate de chrome
Autor: Ortelli, J. / Lacroix, R.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114006

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

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

Résonance paramagnétique du dibutyldithiocarbamate de chrome

par **J. Ortelli** et **R. Lacroix**
Institut de physique expérimentale, Université de Genève

(11 III 68)

Résumé. Des cristaux de dibutyldithiocarbamate d'indium dotés de chrome ont été étudiés par la résonance paramagnétique. Les mesures ont permis de déterminer les constantes de l'hamiltonien de spin.

Nous avons étudié par la résonance paramagnétique le dibutyldithiocarbamate de chrome $[(C_4H_9)_2NCS_2]_3Cr$. Les molécules paramagnétiques étaient diluées à raison de 3% dans un monocristal du composé isomorphe diamagnétique d'indium.

Etant un chélate, la molécule de dibutyldithiocarbamate de chrome appartient à la symétrie D_3, tout comme celle de l'acétylacétonate dont la résonance a été étudiée par SINGER [1] et par JARRETT [2], ou celle du diéthyldithiophosphate [3]. Par contre, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude de la symétrie de cette molécule dans le cristal ni de la structure de ce dernier.

Faute de telles informations, nous avons été contraints à ne nous appuyer que sur des données cristallographiques macroscopiques. Celles-ci ont été obtenues par la mesure des angles dièdres du cristal au moyen d'un goniomètre du type Mallard. La netteté des faces nous a permis cette détermination à 20′ près. L'habitus cristallin

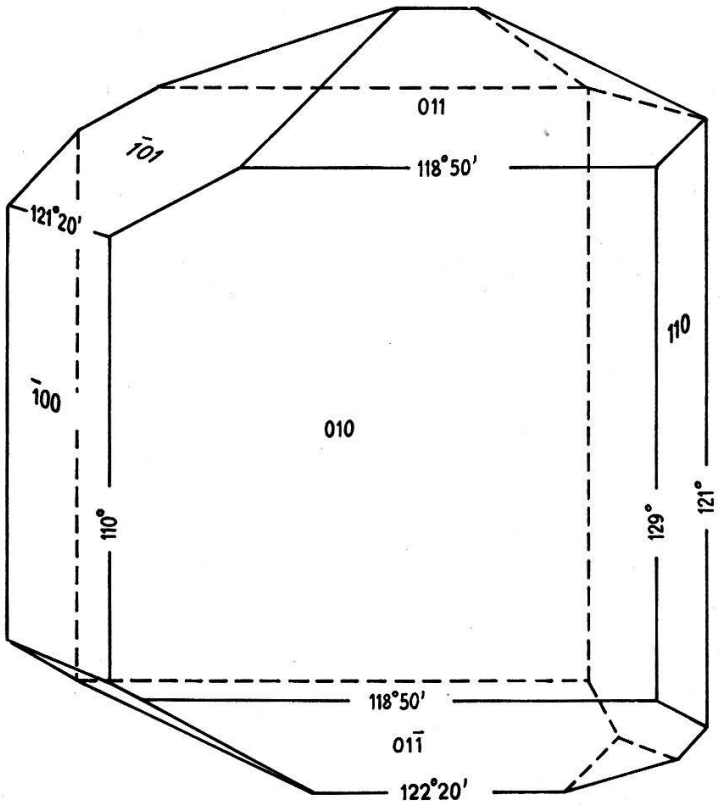

Figure 1

observé est représenté sur la figure 1 où les indices des faces ne tiennent compte que de l'aspect extérieur du cristal. De l'examen de cet habitus on peut conclure que les éléments de symétrie sont un centre d'inversion et un axe binaire parallèle à (001), éléments qui caractérisent une structure de la classe $2/m$. Contrairement au cristal, les molécules constitutives ne possèdent pas de centre de symétrie, ce qui implique que la maille unité contient un nombre pair de molécules. Comme d'autre part nous n'avons observé qu'un seul spectre de résonance, tous les sites sont magnétiquement équivalents.

Les mesures de résonance à la température de l'azote liquide ont mis en évidence un spectre dû à un quadruplet de spin $S = 3/2$. L'énergie d'un tel système peut être décrite par l'hamiltonien de spin

$$H = \beta \sum_{ik} g_{ik} B_i S_k + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S (S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) .$$

Les directions des axes du tenseur de champ cristallin, déterminées par les spectres de résonance, sont notées sur le diagramme stéréographique (Fig. 2). Il est intéressant de remarquer que l'axe z qui fait un angle de 20° avec la normale à la face 010 semble posséder une direction privilégiée car il coïncide avec un axe de zone du cristal.

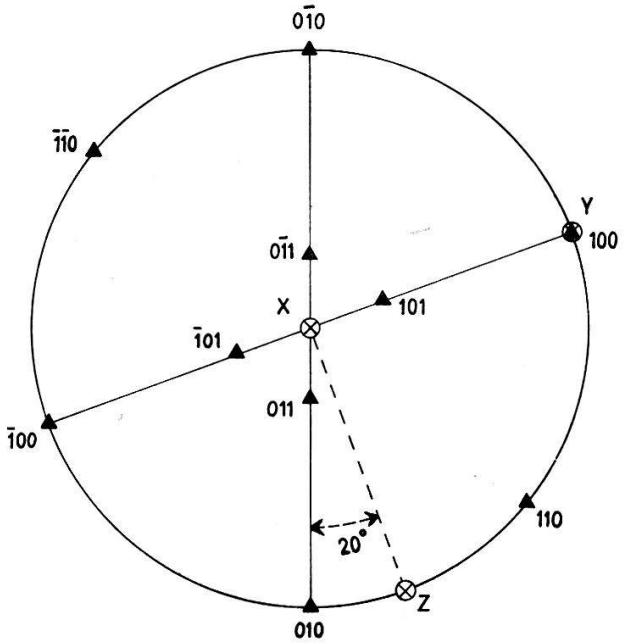

Figure 2

La majeure partie des mesures ont été effectuées à la fréquence de 9463 MHz. Les transitions observées selon les trois axes principaux de l'hamiltonien de spin étaient en nombre suffisant pour déterminer les constantes D, E et le tenseur g. Les Figures 3, 4 et 5 représentent les niveaux d'énergie en fonction du champ B lorsque celui-ci est parallèle aux axes z, x et y. Elles montrent que l'écart d'énergie de ces transitions, notées en trait plein, est très différent de l'écart des doublets fondamentaux en champ nul donné par

$$\Delta W = 2 \sqrt{D^2 + 3 E^2} .$$

Pour avoir des transitions du même ordre d'énergie, nous avons également travaillé à la fréquence de 35,193 MHz. La raie de résonance en champ magnétique

très faible qui était utile pour le calcul des constantes est indiquée en trait pointillé sur la figure 3.

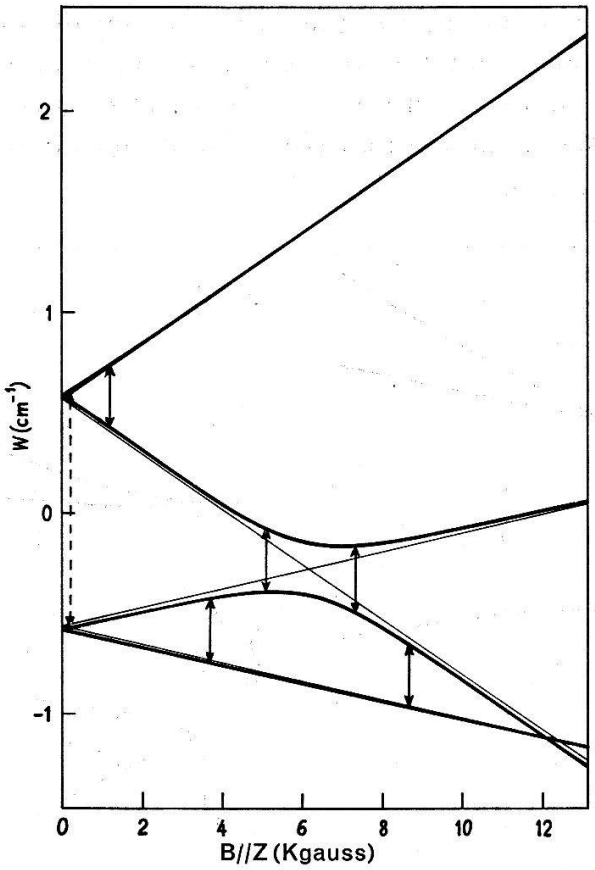

Figure 3

Les valeurs des facteurs de l'hamiltonien de spin ainsi obtenues sont:

$$D = \pm\, 0{,}5662\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 0{,}0003\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$E = \pm\, 0{,}0695\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 0{,}0002\ \mathrm{cm}^{-1}\,.$$

Les mesures ayant été effectuées à la température de l'azote liquide, nous n'avons pu déterminer que le signe relatif de D et E, signe qui est positif pour notre choix d'axes. A ces constantes correspond une séparation des doublets fondamentaux en champ nul

$$\Delta W = 1{,}1577\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 0{,}0006\ \mathrm{cm}^{-1}\,.$$

Quant au tenseur g, il possède, en symétrie monoclinique, les composantes g_{zz}, g_{xx}, g_{yy}, g_{xy} et g_{yx}, car il peut ne pas être symétrique [4]. De fait, le tenseur étant pratiquement isotrope, ses composantes hors diagonales sont si faibles qu'il nous a été impossible de les mettre en évidence. Pour les trois composantes principales, nous avons trouvé:

$$g_{xx} = 1{,}980 \pm 0{,}005 \qquad g_{yy} = 1{,}983 \pm 0{,}005 \qquad g_{zz} = 1{,}981 \pm 0{,}002\,.$$

A la précision de nos mesures nous pouvons donc considérer que g est isotrope avec la valeur:

$$g = 1{,}981\,.$$

Les mesures de résonance nous donnent également quelques informations d'ordre cristallographique. Le fait que tous les sites magnétiques soient équivalents avec l'un

des axes propres du tenseur D selon l'axe binaire du cristal montre que la symétrie monoclinique macroscopique n'est pas qu'une apparence, mais que la maille cristalline est bien elle-même monoclinique. De plus, on peut en déduire que, même dans le cristal, les molécules conservent l'un de leurs axes de symétrie binaire, qui s'aligne précisément selon l'axe du cristal. Enfin, le rapport D/E élevé montre que, malgré les déformations vraisemblablement subies par les molécules dans le cristal, la direction de l'axe ternaire reste privilégiée.

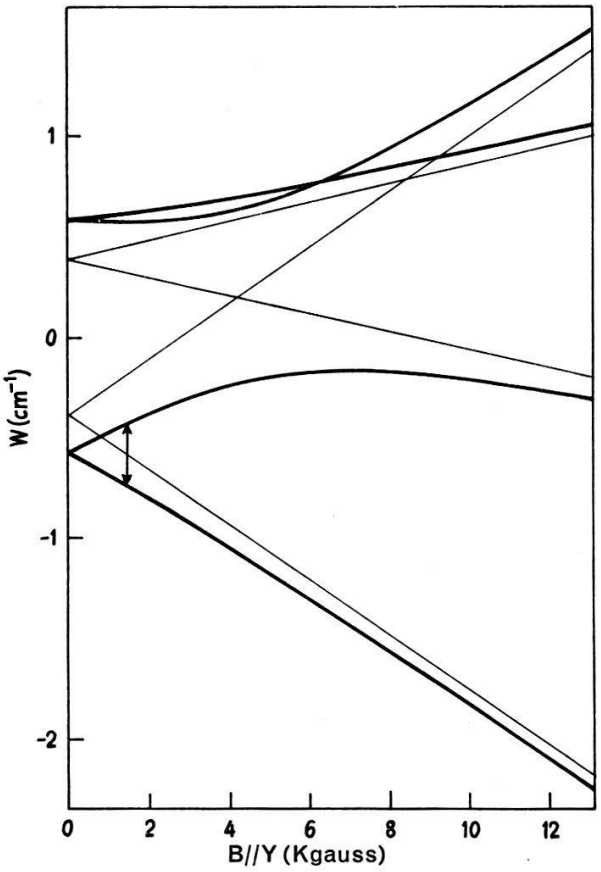

Figure 5

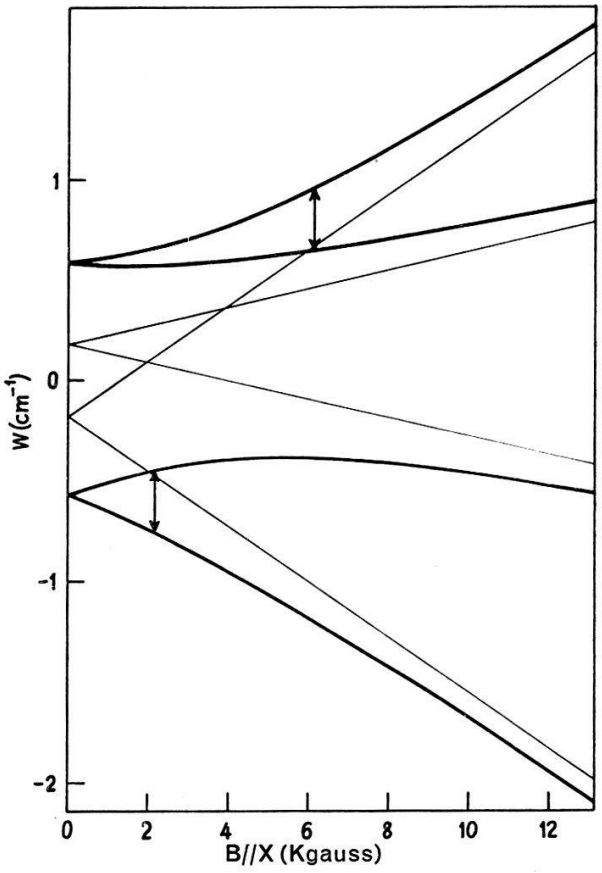

Figure 4

Cette dernière remarque est confirmée par le fort dichroïsme du cristal, qui apparaît bleu-vert selon les axes x et y, et violet selon z. Cette corrélation avec la couleur du cristal nous a conduit à une étude du spectre d'absorption optique en lumière polarisée qui fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous tenons à remercier ici le Dr C. K. Jørgensen, qui a attiré notre attention sur ce composé et nous a indiqué le mode de préparation. Notre reconnaissance va également au Professeur M. Vuagnat, qui a mis à notre disposition le matériel d'étude cristallographique, et à M. R. Buchser, qui a préparé nos monocristaux. 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] S. Gregorio, J. Weber et R. Lacroix, Helv. phys. Acta *38*, 172 (1965).
[4] F. K. Kneubühl, Phys. Kondens. Mat. *1*, 410 (1963).