

TRANSITIONS “ LOW SPIN ”-“ HIGH SPIN ” DANS LES COMPLEXES DE Fe²⁺

J. Wajnflasz, R. Pick

► **To cite this version:**

J. Wajnflasz, R. Pick. TRANSITIONS “ LOW SPIN ”-“ HIGH SPIN ” DANS LES COMPLEXES DE Fe²⁺. Journal de Physique Colloques, 1971, 32 (C1), pp.C1-91-C1-92. 10.1051/jphyscol:1971127 . jpa-00214101

HAL Id: jpa-00214101

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00214101>

Submitted on 1 Jan 1971

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TRANSITIONS « LOW SPIN »-« HIGH SPIN » DANS LES COMPLEXES DE Fe²⁺

J. WAJNFLASZ et R. PICK

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
B. P., n° 2, 91, Gif-sur-Yvette, France

Résumé. — Certains complexes hexacoordonnés de l'ion Fe²⁺ présentent une transition thermique du premier ordre entre deux états : low spin et high spin. Lorsque leurs paramètres (rayon ionique, énergie du fondamental, champ cristallin) diffèrent peu, une interaction d'Ising entre Fe²⁺ explique ce comportement.

Abstract. — Some hexacoordinated complexes of Fe²⁺ exhibit a first order thermal transition from a low-spin to a high-spin state. When their parameters (ionic radius, fundamental level energy, crystal field) differ slightly, their behaviour is explained by an Ising interaction between the Fe²⁺ ions.

L'ion de transition d'un complexe octaédrique peut posséder des niveaux d'énergie thermiquement accessibles qui n'appartiennent pas à la représentation du niveau fondamental [1]. Les rayons ioniques de l'ion de transition, associés à des représentations distinctes sont différents [2] ; par conséquent, s'il existe deux représentations différentes, thermiquement accessibles nous serons en présence d'un système à quatre niveaux d'énergie (Fig. 1).

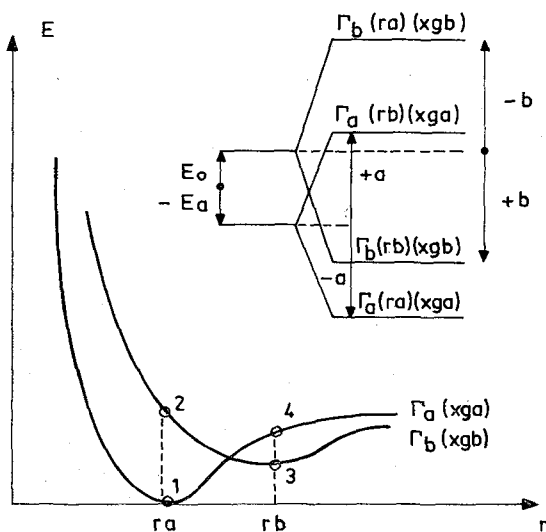


FIG. 1. — Structure de niveau de l'ion de transition.

Nous associons aux deux rayons ioniques un spin fictif $\sigma = \pm 1$.

Le hamiltonien de l'ion 3 d pourra s'écrire

$$H = h_0 + \sigma_0 h_1 + \sum_i J_{0i} \sigma_0 \sigma_i$$

dans lequel nous avons schématisé les interactions entre molécules voisines par un hamiltonien d'Ising.

Le hamiltonien linéarisé dans une approximation de champ moléculaire s'écrit :

$$H' = h_0 + \sigma h_1 + zJ\sigma \langle \sigma \rangle$$

[z nombre de plus proches voisins] ce qui permet de calculer $\langle \sigma(T) \rangle$:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{-g_a \exp(\beta E_0) \operatorname{sh} \beta(a + zJ \langle \sigma \rangle) - g_b \exp(-\beta E_0) \operatorname{sh} \beta(b + zJ \langle \sigma \rangle)}{g_a \exp(\beta E_0) \operatorname{ch} \beta(a + zJ \langle \sigma \rangle) + g_b \exp(-\beta E_0) \operatorname{ch} \beta(b + zJ \langle \sigma \rangle)} \quad (1)$$

[voir notations sur la Fig. 1].

Nous pouvons définir une température T_c telle que $\langle \sigma \rangle_{T_c} = 0$; nous obtenons une relation entre T_c, E_0, a et b indépendante de l'interaction zJ :

$$g_a \exp(\beta E_0) \operatorname{sh} \beta a + g_b \exp(-\beta E_0) \operatorname{sh} \beta b = 0. \quad (2)$$

L'étude de la fonction $\langle \sigma(T) \rangle$ au voisinage de T_c montre que si :

- $zJ > kT_c$ la pente de $\langle \sigma \rangle_{T=T_c}$ est négative
- $zJ < kT_c$ la pente de $\langle \sigma \rangle_{T=T_c}$ est positive.

D'autre part l'interprétation physique de la relation (2) devient simple dans le cas où les énergies des états excités sont grandes par rapport à kT_c ; la relation (2) se réduit à :

$$kT_c \operatorname{Log} \frac{g_b}{g_a} \approx \Delta E$$

où $k \operatorname{Log} g_b/g_a$ représente l'entropie de configuration de spin. Donc la température sera d'autant plus basse et accessible à l'expérience que le rapport g_b/g_a sera grand. La situation optimale se rencontre pour les ions 3 d⁶ : $g_b/g_a = 15$. Nous pouvons définir une fonction enthalpie libre

$$G = -kT \operatorname{Log} Z - zJ \frac{\langle \sigma \rangle^2}{2}$$

avec

$$Z = g_a \exp(\beta E_0) \operatorname{ch} \beta(a + 2J \langle \sigma \rangle) + g_b \exp(-\beta E_0) \operatorname{ch} \beta(b + 2J \langle \sigma \rangle)$$

qui permet de déterminer les états d'équilibre stable du système.

L'étude de cette fonction montre que si :

— $zJ > kT_c$: la transition est du premier ordre ; la température de transition est T_c et nous pouvons calculer une chaleur latente :

$$L = \frac{R}{M} \times \frac{[ag_a \exp(\beta_c E_0) \operatorname{ch} \beta_c a + bg_b \exp(-\beta_c E_0) \operatorname{ch} \beta_c b]}{g_a \exp(\beta_c E_0) \operatorname{ch} \beta_c a + g_b \exp(-\beta_c E_0) \operatorname{ch} \beta_c b} \times \Delta\sigma. \quad (3)$$

— $zJ < kT_c$: nous ne pouvons plus définir de transition.

Ceci permet de déterminer (pour une interaction J fixée) dans le plan $(\langle \sigma \rangle, T)$ une région de coexistence des phases « low-spin » et « high spin », délimitée par la courbe d'équation :

$$\langle \sigma \rangle + \operatorname{th} \frac{zJ \langle \sigma \rangle}{kT} = 0.$$

Du point de vue expérimental, ce phénomène se caractérise par une anomalie de la courbe de susceptibilité magnétique.

a) On observe une variation brutale [sur 1 à 2°] du nombre effectif de magnétons de Bohr, la transition est alors du premier ordre [$-zJ > kT_c$] [3, 4, 5, 8, 10].

b) On observe une variation lente [sur quelques dizaines de degrés] du nombre effectif de magnétons de Bohr ($-zJ < kT_c$) [6, 7, 9].

La simplicité de ce modèle ne permet pas toutefois de rendre compte de la susceptibilité à basse température ; ceci provient certainement de ce que nous n'avons pas tenu compte des niveaux d'énergie voisins qui se mélangent au fondamental par l'intermédiaire du couplage spin-orbite.

Nous avons effectué la mesure de la chaleur latente dans le cas de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$; nous avons trouvé

$$L = 2,65 \pm 0,2 \text{ cal/g.}$$

Nous pouvons estimer que dans ce corps $zJ \approx kT_c$.

c'est-à-dire environ 200 °K, ordre de grandeur comparable avec l'énergie des phonons produits au cours du déplacement des ligandes. En outre la valeur de la chaleur latente permet de trouver un ordre de grandeur parfaitement compatible (quelques centaines de degrés K) du paramètre $a + b$.

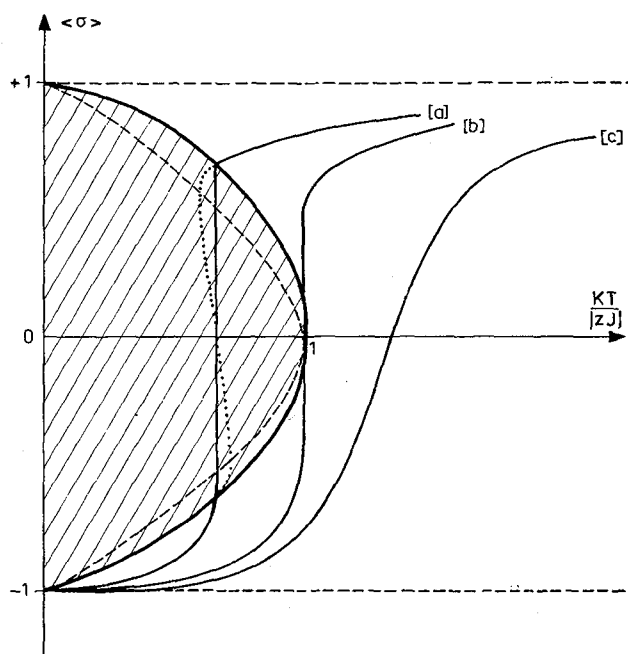


FIG. 2. — Courbes $\langle \sigma(T) \rangle$;

$$[a] \frac{kT_c}{|zJ|} < 1 ; [b] \frac{kT_c}{|zJ|} = 1 ; [c] \frac{kT_c}{|zJ|} > 1$$

zone hachurée région de coexistence des phases « high spin » et « low spin ».

Bibliographie

- [1] WAINFLASZ (J.), *Physica Status Solidi* (à paraître).
 [2] VAN SANTEN (J. H.) et WIERINGEN (J. S.), *Rev. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1952, **71**, 420.
 [3] KONIG (E.), MADEJA (H.), *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 48.
 [4] KONIG (E.), MADEJA (H.) et WATSON (K. J.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1146.
 [5] KONIG (E.), MADEJA (H.), *Inorg. Chem.*, 1968, **17**, 1848.
 [6] EWALD (A. H.) et al., *Proc. Roy. Soc.*, 1964, **A 280**, 235.
 [7] SYLVO (R. N.) et GOODWIN (H. A.), *Australian J. Chem.*, 1967, **20**, 479.
 [8] JESSON (J. P.) et al., *J. of Chem. Phys.*, 1967, **46**, 1996.
 [9] DOSSER (R. J.) et al., *J. Chem. Soc.*, 1969, **A 5**, 810.
 [10] EARNSHAW (A.) et al., *J. Chem. Soc.*, 1969, **A 16**, 2459.
 [11] LECOMTE (M.), Communication privée.