



HAL
open science

**MÖSSBAUER EFFECT STUDY ON THE HIGH-SPIN
(5T₂) LOW SPIN (1A₁) TRANSITION IN
[Fe(2-pic)₃]Cl₂. DILUTION EFFECT IN
[FexZn1-x(2-pic)₃] Cl₂. EtOH AND CRYSTAL
SOLVENT EFFECT**

M. Sorai, J. Ensling, Klaus Hasselbach, P. Gütlich

► **To cite this version:**

M. Sorai, J. Ensling, Klaus Hasselbach, P. Gütlich. MÖSSBAUER EFFECT STUDY ON THE HIGH-SPIN (5T₂) LOW SPIN (1A₁) TRANSITION IN [Fe(2-pic)₃]Cl₂. DILUTION EFFECT IN [FexZn1-x(2-pic)₃] Cl₂. EtOH AND CRYSTAL SOLVENT EFFECT. Journal de Physique Colloques, 1976, 37 (C6), pp.C6-479-C6-479. 10.1051/jphyscol:1976696 . jpa-00216807

HAL Id: jpa-00216807

<https://hal.science/jpa-00216807>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

MÖSSBAUER EFFECT STUDY
ON THE HIGH-SPIN (5T_2) \rightleftharpoons LOW SPIN (1A_1) TRANSITION IN $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$.
DILUTION EFFECT IN $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$. EtOH
AND CRYSTAL SOLVENT EFFECT (*)

M. SORAI (**), J. ENSLING, K. M. HASSELBACH and P. GÜTLICH

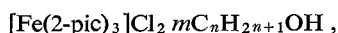
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
 der Johannes Gutenberg-Universität Mainz D-6500 Mainz/BRD

Résumé. — L'influence de la température sur la transition $^5T_2(\text{O}_h) \rightleftharpoons ^1A_1(\text{O}_h)$ dans $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2$ a été étudiée très en détail par spectrométrie Mössbauer, à la suite d'une brève approche faite par Renovitch et Baker. On a particulièrement analysé :

1) L'effet de la substitution du fer par du zinc dans $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$. EtOH et 2) l'effet dû au cristal solvant.

Les spectres d'absorption des solutions solides avec $x = 1,0-0,8-0,6$ et $0,2$ ont été obtenus sur un intervalle de température compris entre 10 et 300 K. Tous les échantillons montrent une transition de phase coopérative haut-spin (5T_2) \rightleftharpoons bas-spin (1A_1). Les spectres montrent la coexistence de deux doublets quadrupolaires provenant de fer (II) dans des états bas-spin (1A_1) et à haut-spin (5T_2). L'intensité du doublet bas-spin augmente aux dépens de l'intensité du doublet haut-spin lorsque la température diminue. A toute température la contribution bas-spin diminue quand on augmente le degré de dilution ($1-x$). La température critique de transition T_c , définie comme la température à laquelle les contributions des deux états de spin sont équivalentes, varie linéairement avec la concentration en fer dans l'intervalle $0,2 \leq x \leq 1,0$, suivant la relation : $T_c(x)/\text{K} = 40x + 82$. L'effet quadrupolaire et le déplacement isomérique sont tous deux indépendants de x à toute température.

L'influence de la nature du cristal solvant a été étudiée à partir des systèmes



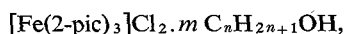
avec $(m,n) = (1,2) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(1,1) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, $(1,0) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $(2,0) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. Ces résultats suggèrent que la transition de spin est gouvernée par un couplage coopératif entre les états électroniques des ions et le spectre de phonon du réseau. Le calcul du champ de ligand conduit à la nature de l'état fondamental haut-spin.

Abstract. — The temperature dependent spin transition $^5T_2(\text{O}_h) \rightleftharpoons ^1A_1(\text{O}_h)$ in $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ (2-pic = 2-picolyamine), shortly reported on by Renovitch and Baker (1), has been studied by Mössbauer spectroscopy in great detail, with particular emphasis on two effects :

1) The substitution of zinc for iron in $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$. EtOH ; 2) different solvent molecules in the crystal lattice.

Absorption spectra of the solid solutions $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$. EtOH, $x = 1.0, 0.8, 0.6$, and 0.2 , have been measured in the temperature range 10-300 K. All specimens exhibit a cooperative phase transition due to high-spin (5T_2) \rightleftharpoons low-spin (1A_1) transition. The Mössbauer spectra at various temperatures demonstrate the coexistence of two quadrupole doublets arising from the iron (II) low-spin (1A_1) and high-spin (5T_2) states. The intensity of the low-spin doublet increases with decreasing temperature at the expense of the high-spin intensity. At any temperature the low-spin intensity decreases with increasing degree of dilution ($1-x$). The critical transition temperature T_c (temperature of equal intensity of the spin states) varies linearly with the iron concentration in the range $0.2 \leq x \leq 1.0$: $T_c(x)/\text{K} = 40x + 82$. The quadrupole splitting and the isomer shift of both spin states are independent of x at all temperatures.

The influence of various crystal solvent molecules has been investigated in the system



with $(m, n) = (1, 2) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(1, 1) = \text{CH}_3\text{OH}$, $(1, 0) = \text{H}_2\text{O}$, $(2, 0) = 2 \text{H}_2\text{O}$. Temperature dependent spin transitions also take place in the (1, 1) and (1, 0) systems. Iron (II) in the system with two H_2O molecules exists in the low-spin state over the whole temperature range. The (1, 0) system shows a hysteresis upon cooling and heating.

It is suggested that the spin transition is governed by a cooperative coupling between the electronic states of the constituent ions and the phonon system of the lattice. Ligand field calculations have been carried out to establish the nature of the high-spin electronic ground state.

(*) The paper will appear in two parts in *Chem. Phys.*

(**) Research fellow of Alexander von Humboldt Foundation ; present address : Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, 560 Japan.

(1) G. A. Renovitch and W. A. Baker Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, (1967) 6377.