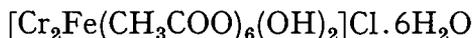


PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DE L'ACÉTATE COMPLEXE MIXTE



par H. M. GIJSMAN, T. KARANTASSIS et J. WUCHER *)

Communication No. 295/ du Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden, Nederland

Résumé analytique

L'étude thermomagnétique de la molécule $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aux températures de l'hélium liquide conduit à une belle confirmation des théories quantiques sur le comportement magnétique de trois spins en interaction. La grandeur de cette interaction a été évaluée à $40 k$.

1. *Introduction.* L'étude aux basses températures de la susceptibilité paramagnétique de $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ semble particulièrement indiquée pour vérifier la valeur du modèle théorique développé par A b r a m, H o r o w i t z et Y v o n ¹⁾ sur les propriétés magnétiques de trois spins en interaction.

Ce complexe mixte a été étudié en 1928 entre 200°K et 320°K par W e l o ²⁾, qui trouve une loi de Curie-Weiss $\chi_m(T + 380) = 8,00 = C_m$. En supposant que $C_m = 4,25$ pour l'ion ferrique, W e l o calcule pour chaque ion de chrome une constante de Curie $C_m = \frac{1}{2}(8,00 - 4,25) = 1,87$, conduisant à un moment $\mu = 3,88 \mu_B$, correspondant bien au moment théorique prévu pour un ion chromique. On peut donc ramener l'étude de cette substance à l'étude de la configuration des trois spins $\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$, correspondant aux deux ions Cr^{+++} et à un ion Fe^{+++} respectivement.

2. *Méthode de mesure.* Le complexe mixte $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, préparé par l'un de nous (K.), a été étudié sous forme de poudre par la méthode de F a r d a y. Aux températures de l'air liquide les mesures ont été effectuées à Strasbourg à l'aide d'une balance de translation dans un champ d'environ 7500 O . Les mesures aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides ont été faites à Leiden dans des champs s'échelonnant entre 6950 et 18080 O avec la balance usuelle. Dans ce travail χ_m représentera la susceptibilité moléculaire (masse moléculaire du complexe $M = 692$), corrigée du diamagnétisme calculé du reste de la molécule ($\chi_m^{\text{dia.}} \approx 4.10^{-4}$).

*) Maintenant au Laboratoire Pierre Weiss, Strasbourg.

3. *Résultats des mesures.* Le tableau I contient les mesures pour les températures comprises entre 84°K et 320°K. La lettre (W) indique les résultats pris dans le travail cité de Welo²⁾.

TABLEAU I

T °K	$\chi_m \cdot 10^4$	$1/\chi_m$	T °K	$\chi_m \cdot 10^4$	$1/\chi_m$
320	114,3 (W)	87,5	219	133,5	74,9
291	117,4	85,2	202	137,4 (W)	72,8
290	119,4 (W)	83,8	196	141,7	70,6
273	122,5 (W)	81,6	145	159,4	62,7
246	127,1	78,7	84	190,0	52,6

Aux températures de l'hydrogène liquide on constate que la susceptibilité diminue légèrement lorsque le champ augmente (tableau II).

TABLEAU II

H \emptyset	$T = 20,4_0^\circ\text{K}$		$T = 18,2_8^\circ\text{K}$		$T = 17,1_3^\circ\text{K}$		$T = 15,5_3^\circ\text{K}$		$T = 14,4_1^\circ\text{K}$	
	$\chi_m \cdot 10^4$	$1/\chi_m$								
10060	280,5	35,6 ₆							316	31,6 ₆
14540	274,2	36,4 ₇	286,8	34,8 ₇	293,7	34,0 ₅	308,7	32,3 ₇	314,5	31,8 ₀
18080	274,2	36,4 ₇	285,9	34,9 ₈	290,9	34,3 ₈	301,7	33,1 ₅	310,4	32,2 ₂

Dans le tableau III, où sont rassemblées les mesures faites aux températures de l'hélium liquide, χ représente la susceptibilité spécifique mesurée, χ_0 étant calculée à partir de χ en supposant une loi d'approche à la saturation suivant la théorie. Ceci est justifié à *posteriori* par le fait que χ_0 est pratiquement indépendante du champ. Remarquons cependant que les valeurs de χ_0 sont trop fortes pour $H = 6950 \emptyset$, sans que l'on puisse décider, si cet effet est réel ou imputable à une faute systématique sur la valeur de $H\partial H/\partial \chi$.

TABLEAU III

T °K	H \emptyset	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_0 \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^4$	$\chi_m \cdot T$	$\chi_m(T + 0,1)$
4,22 ₁	6950	122,6	123,0	842	0,355	0,364
	10060	119,2	120,3			
	14540	118,3	120,4			
	18080	117,5	120,7			
3,39 ₁	6950	150,8	151,8	1047	0,355	0,366
	10060	148,9	150,9			
	14540	145,6	149,6			
2,78 ₄	6950	181,2	182,8	1255	0,349	0,362
	10060	176,5	180,0			
	14540	173,0	180,0			
1,97 ₁	6950	250,3	254,9	1753	0,346	0,363
	10060	243,1	252,5			
	14540	232,6	251,3			
	18080	225,0	252,8			
1,41 ₆	6950	341,0	353,2	2425	0,343	0,368
	10060	324,4	348,6			
	14540	302,0	348,4			

Les aimantations $\chi_m H$ pour les différentes températures sont portées en fonction de H/T dans la fig. 1, la courbe de saturation suivant la tangente hyperbolique étant dessinée en trait plein.

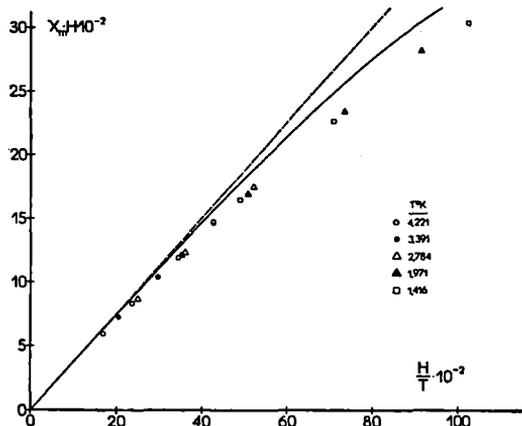


Fig. 1. Courbe théorique de saturation et points expérimentaux de $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Entre $1,4^\circ\text{K}$ et $4,2^\circ\text{K}$ la substance obéit aux erreurs d'expérience près à la loi de Curie-Weiss $\chi_m(T + 0,1) = 0,365$. Cette constante de Curie correspond à un moment de $\mu = 1,7_1 \mu_B$ par molécule.

4. *Discussion.* Nous écrivons l'interaction entre les trois spins \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2 , \mathbf{s}_3 , mesurés en unité \hbar , sous la forme

$$H = I_0(\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2\mathbf{s}_3 + \mathbf{s}_3\mathbf{s}_1). \quad (1)$$

Les niveaux d'énergie s'obtiennent par l'expression équivalente

$$H = \frac{I_0}{2} S(S + 1) + \text{const.},$$

où S est le spin total de la molécule.

En prenant le niveau avec $S = \frac{1}{2}$ comme zéro des énergies, on obtient le schéma suivant:

S	Energie en unité I_0	Multiplicité de l'état divisée par $2S + 1$
$\frac{11}{2}$	17,5	1
$\frac{9}{2}$	12	2
$\frac{7}{2}$	7,5	3
$\frac{5}{2}$	4	4
$\frac{3}{2}$	1,5	3
$\frac{1}{2}$	0	2

Les dégénérescences autres que celles dues à l'orientation (troisième colonne du schéma) proviennent du fait que l'on peut obtenir le spin total de la molécule, lorsqu'il est inférieur à $\frac{11}{2}$, de plusieurs manières, par exemple, pour $S = \frac{9}{2}$ par l'intermédiaire des états $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$ ou $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{5}{2}$. Cette dégénérescence supplémentaire est levée lorsque l'on suppose que les interactions Cr-Cr et Fe-Cr sont différentes. La variation thermique de la susceptibilité moléculaire est exprimée par la relation

$$\chi_m = \frac{N\mu_B^2}{kT} \frac{1 + 15e^{-1,5\tau} + 70e^{-4\tau} + 126e^{-7,5\tau} + 165e^{-12\tau} + 143e^{-17,5\tau}}{1 + 3e^{-1,5\tau} + 6e^{-4\tau} + 6e^{-7,5\tau} + 5e^{-12\tau} + 3e^{-17,5\tau}} \quad (3)$$

(N = nombre d'Avogadro, μ_B = magnéton de Bohr, k = constante de Boltzmann, $\tau = I_0/kT$).

Dans la fig. 2 nous avons porté en $1/\chi_m$, T les points mesurés et une courbe théorique calculée d'après l'expression (3) avec $I_0 = 40k$.

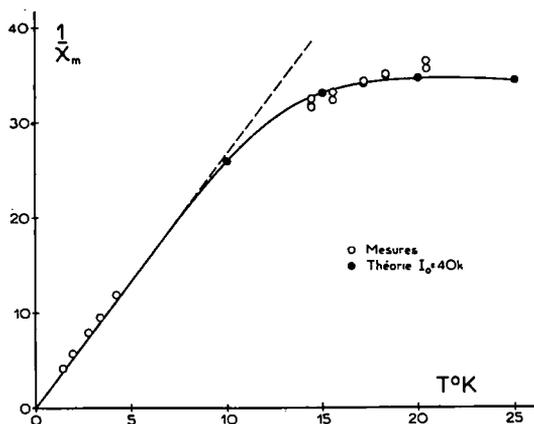


Fig. 2. Courbe thermomagnétique et points expérimentaux de $[\text{Cr}_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Remarquons que I_0 ne représente qu'une interaction moyenne. Il faut s'attendre à ce que l'interaction Cr-Cr soit différente des deux interactions Fe-Cr. Le modèle théorique adopté ne convient plus sous sa forme simple pour les températures plus élevées. Pour une théorie valable dans tout l'intervalle des températures, il faudrait choisir au moins deux paramètres (par exemple I_0 : interaction Cr-Cr et I_1 : interaction Fe-Cr).

Pour les températures de l'hélium liquide, les prévisions théoriques sont entièrement confirmées. Les spins des trois ions sont couplés de façon à donner un spin résultant $S = \frac{1}{2}\hbar$ par molécule. Les mesures aux températures de l'hydrogène liquide permettent d'évaluer la grandeur de l'interaction moyenne, qui est de l'ordre de $40k$.

Le séjour aux Pays-Bas de l'un de nous (J.W.) a été rendu possible grâce à une bourse de la M a i s o n D e s c a r t e s, à laquelle va l'expression de notre reconnaissance. La gratitude personnelle du même auteur va au L a b o r a t o i r e K a m e r l i n g h O n n e s dont l'excellent accueil a facilité l'accomplissement de ce travail.

Reçu 31-3-'54.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A b r a g a m, A., H o r o w i t z, J., et Y v o n, J., J. Phys. Radium **13** (1952) 489.
- 2) W e l o, L. A., Phil. Mag. (7) **6** (1928) 481.