



**HAL**  
open science

# Étude comparative des interactions d'échange au sein de groupements binucléaires du cuivre (II) isolés dans les composés [Cu, (PL, AMPH, H<sub>2</sub>O)] et CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Jacques Darriet, Marc Drillon, Roland Georges

## ► To cite this version:

Jacques Darriet, Marc Drillon, Roland Georges. Étude comparative des interactions d'échange au sein de groupements binucléaires du cuivre (II) isolés dans les composés [Cu, (PL, AMPH, H<sub>2</sub>O)] et CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revue de Chimie Minerale*, 1978, 15 (2), pp.200-205. hal-00132869

**HAL Id: hal-00132869**

**<https://hal.science/hal-00132869>**

Submitted on 2 Apr 2007

**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.

**Étude comparative des interactions d'échange  
au sein de groupements binucléaires du cuivre (II)  
isolés dans les composés [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)]  
et CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

par

**Jacques DARRIET, Marc DRILLON et Roland GEORGES (\*)**

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I,  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

**RÉSUMÉ.** — Le comportement magnétique des composés [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)] et CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été déterminé dans le domaine de température 4,2-300 K. Les résultats sont interprétés à l'aide d'un hamiltonien d'échange intradimère isotrope. Il apparaît que pour le complexe [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)] le niveau fondamental est un triplet situé à 10 K en dessous du singulet. En revanche pour CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> le couplage intradimère est antiferromagnétique avec une interaction d'échange  $J/k = -48$  K. Ce changement de comportement peut être interprété comme une conséquence de l'environnement des atomes de cuivre et de la diminution de la distance Cu-Cu dans CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**ABSTRACT.** — The magnetic susceptibility of the [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)] and CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compounds has been determined as a function of temperature in the range 4,2-300 K. The results are interpreted on the basis of an isotropic intradimer exchange hamiltonian. It is shown that the complex [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)] has a triplet ground state 10 K below a singlet level. On the contrary the intradimer coupling in CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> appears to be antiferromagnetic with an exchange integral  $J/k = -48$  K. This difference seems to be a consequence of the copper surroundings and of the decreasing Cu-Cu distance in CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

---

L'étude de l'interaction d'échange entre ions de transition constituant des groupements polynucléaires isolés fait l'objet de nombreux travaux tant sur le plan théorique qu'expérimental. Bien qu'il soit clairement établi

---

que l'interaction d'échange est de nature orbitale, le modèle phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck (H. D. V. V.) donne une description généralement satisfaisante du comportement magnétique des groupements polynucléaires. L'interaction d'échange est décrite par un couplage isotrope entre les spins.

L'un de nous a été amené à déterminer la structure cristalline d'un chélate cuivrique de l'acide N-pyridoxylidène-aminométhylphosphonique monohydraté  $[\text{Cu}, (\text{PL}, \text{AMPh}, \text{H}_2\text{O})]$  dans lequel les atomes de cuivre sont groupés par deux [1]. Chaque ion  $\text{Cu}^{2+}$  est localisé à l'intérieur d'une pyramide à base quasi carrée (fig. 1). Cet environnement est fréquent pour le cuivre + II. Dans le composé qui nous intéresse, il est caractérisé par quatre distances métal-ligand ( $L_1$  à  $L_4$ ) voisines de 1,90 Å et d'une cinquième liaison ( $L_5$ ) nettement plus longue (2,66 Å).

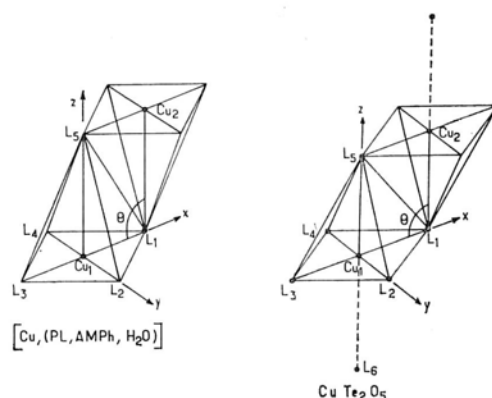


Fig. 1. — Groupements binucléaires formés par les atomes de cuivre.

Ces pyramides sont groupées par deux et possèdent une génératrice commune  $L_1L_5$  (fig. 1). La distance Cu-Cu intradimère est de 3,49 Å, alors que la plus courte distance interdimer est de 7,59 Å.

Compte tenu que pour l'ion cuivrique de terme fondamental  ${}^2E_g$  le couplage spin-orbite n'intervient pas au premier ordre, il est raisonnable d'interpréter le comportement magnétique de ce dimère à l'aide de l'hamiltonien de type H. D. V. V.,  $H = -2J \widehat{S}_1 \widehat{S}_2$  avec  $S_1 = S_2 = 1/2$ . Le système est caractérisé par un singulet et un triplet séparés par une énergie  $\Delta E = 2 |J|$ . L'état fondamental est soit le singulet soit le triplet selon que l'interaction d'échange est antiferro- ou ferromagnétique. En tenant compte des effets Zeeman au premier et au second ordre la susceptibilité

magnétique du dimère ramenée à un atome-gramme de cuivre s'écrit :

$$\chi_{\text{cu}} = \frac{N\beta^2 g^2}{3kT} \left( 1 + \frac{1}{3} \exp(-2J/kT) \right)^{-1} + N\alpha \quad (1)$$

où  $N\alpha$  est un terme correspondant au paramagnétisme indépendant de la température résultant du couplage spin-orbite au second ordre.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique a été déterminée entre 4,2 K et 300 K, corrigée des diverses contributions diamagnétiques et du paramagnétisme  $N\alpha$  (fig. 2). Au-dessus de 10 K la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie  $C = 0,41$  caractéristique de l'ion  $\text{Cu}^{++}$  si l'on tient compte de la contribution orbitale du second ordre. La température de Curie paramagnétique  $\theta_p = 2 \pm 1$  K traduit l'existence d'une interaction d'échange ferromagnétique au sein de chaque cluster dont la valeur est  $J/k = 5 \pm 1$  K. Au-dessous de 8 K la susceptibilité suit une loi de Curie avec une constante de Curie  $C = 0,51$  en accord avec l'existence d'un spin  $S = 1$  pour chaque dimère. Comme le montre la figure 2, les valeurs calculées de  $\chi$  en portant dans (1) la valeur de  $J/k$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

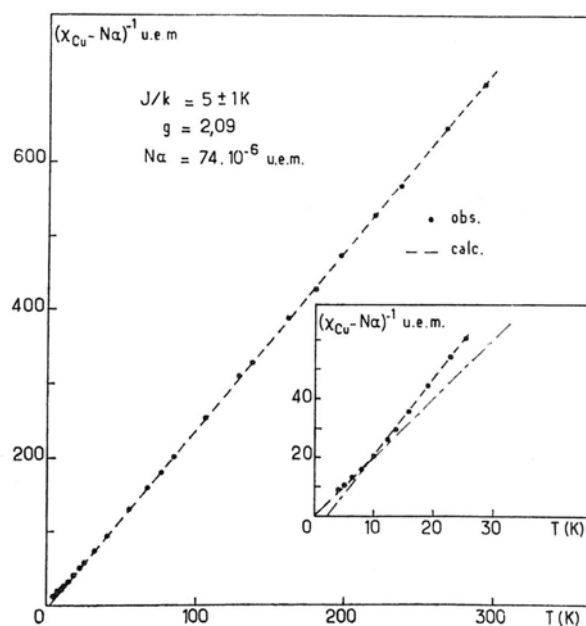


Fig. 2. — Variation thermique de la susceptibilité magnétique du composé  $[\text{Cu}, (\text{PL}, \text{AMPh}, \text{H}_2\text{O})]$ .

Les dimères du cuivre + II possédant le même type d'agencement sont en général caractérisés par des interactions d'échange ferromagnétiques [2, 3]

(tableau I). Il était donc intéressant de connaître le comportement magnétique du composé  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  dans lequel les atomes de cuivre forment aussi des dimères [4].

TABLEAU I

*Distances Cu-Cu et interactions d'échange dans des groupements binucléaires de même géométrie.*

	$d_{\text{Cu}_1\text{-Cu}_2}$ (Å)	J/k (K)
$\text{CuTe}_2\text{O}_5$ .....	3,07	- 48
$[\text{Cu}(\text{PL}, \text{AMPh}, \text{H}_2\text{O})]$ .....	3,488	+ 5
$[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (réf. [2]) .....	3,458	+ 21,6
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CuN}_2\text{S}_4$ (réf. [3]) .....	3,54	+ 17,3

On peut noter que les distances cuivre-oxygènes du plan de base de la pyramide sont voisines de celles rencontrées dans le complexe  $[\text{Cu}, (\text{PL}, \text{AMPh}, \text{H}_2\text{O})]$  et de l'ordre de 1,95 Å. Par contre, le cinquième oxygène n'est situé qu'à seulement 2,305 Å alors que précédemment la distance axiale était de 2,66 Å. De plus de l'autre côté du plan de base se trouve un sixième oxygène distant de 2,780 Å (fig. 1). La distance intradimère Cu-Cu est nettement plus courte que précédemment : 3,07 Å.

Le comportement magnétique de  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  est totalement différent de celui du composé organique. La variation thermique de la susceptibilité magnétique est représentée à la figure 3. Au-dessus de 60 K elle suit la loi

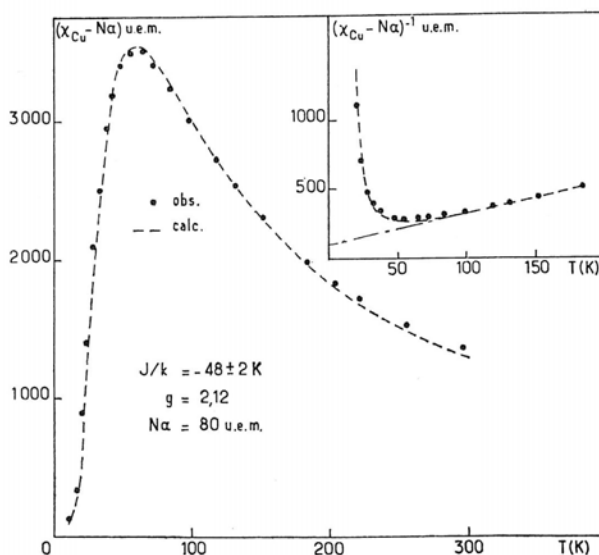


Fig. 3. — Susceptibilité magnétique de  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$ .

de Curie-Weiss avec une constante de Curie  $C = 0,45$  proche de celle observée pour [Cu, (PL, AMPh, H<sub>2</sub>O)]. La température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -46$  K traduit ici une interaction d'échange antiferromagnétique  $J/k = -48 \pm 2$  K au sein de chaque dimère. Au-dessous de 60 K la susceptibilité tend rapidement vers zéro. La figure 3 montre la variation thermique calculée de la susceptibilité pour une interaction d'échange de  $-48$  K. La comparaison avec les valeurs expérimentales fait apparaître un accord satisfaisant.

## DISCUSSION

CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, antiferromagnétique à basse température, semble constituer une exception parmi cette famille de dimères. En réalité une telle évolution du signe de l'interaction d'échange au sein d'une même série de « clusters » a déjà été observée. C'est ainsi qu'on a pu constater pour une autre famille de dimères du cuivre divalent, pour laquelle les pyramides de coordination sont associées par un côté du plan carré, que le signe de l'interaction dépend des distances et des angles de liaison [5]. L'interaction d'échange évolue de  $+124$  K à  $-366$  K pour des variations de l'angle de liaison Cu<sub>1</sub>-O-Cu<sub>2</sub> ne dépassant pas 10° et des distances Cu<sub>1</sub>-Cu<sub>2</sub> variant de moins de 0,15 Å.

Dans les matériaux étudiés ici l'abaissement de symétrie du champ cristallin par rapport au champ cubique entraîne une levée de dégénérescence des niveaux  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , des ions Cu<sup>++</sup>. L'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  qui est la moins stable ne contient donc qu'un électron. Cette déstabilisation est d'autant plus marquée que la différence de longueur entre les liaisons axiales et planaires est plus grande. Pour la symétrie idéale C<sub>2h</sub> du dimère les mécanismes d'échange direct et indirect qui entrent en jeu sont définis au tableau II et illustrés à la figure 4. Cette première approche conduit donc à un couplage de type ferromagnétique. Toutefois l'abaissement de la symétrie du dimère par rapport à C<sub>2h</sub> est susceptible d'introduire un fort couplage antiferro-

TABLEAU II

*Mécanismes d'échange au sein du dimère Cu<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup> de symétrie C<sub>2h</sub>.*

Cu <sub>1</sub>	Cu <sub>2</sub>	Nature	Échange
$d_{x^2-y^2}$ (demi-occupée)	$d_{x^2-y^2}$ (demi-occupée)	Direct	Antiferromagnétique
$d_{x^2-y^2}$ (demi-occupée)	$d_{z^2}$ (pleine)	Direct	Ferromagnétique
$d_{x^2-y^2}$ (demi-occupée)	$d_{zx}$ (pleine)	Direct	Ferromagnétique
$d_{x^2-y^2}$ (demi-occupée)	$d_{zx}$ (pleine)	Délocalisation $\pi\sigma$	Ferromagnétique

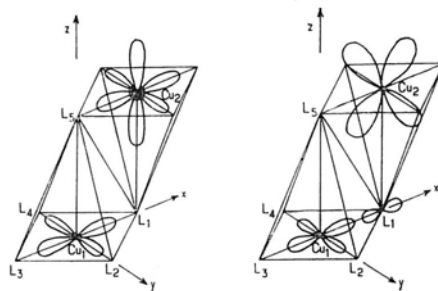


Fig. 4. — Mécanismes d'échange au sein du dimère Cu-Cu.

magnétique. En effet, dans  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  chaque orbitale demi-occupée, au lieu de conserver la symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , devient un mélange quantique entre  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{zx}$ . De ce fait, l'intégrale de transfert est considérablement renforcée, ce qui aboutit à une contribution antiferromagnétique importante. Ce phénomène est encore accentué par le raccourcissement de la distance intradimère Cu-Cu ce qui rend compte du signe du couplage observé.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. DARRIET, A. CASSAIGNE, J. DARRIET et A. NEUZIL, *Acta Cryst.* (en cours de parution).
- [2] W. E. HATFIELD, J. A. BARNES, D. Y. JETER, R. WHYMAN et E. R. JONES, *J. amer. Chem. Soc.*, t. 92, 1970, p. 4982.
- [3] J. F. VILLA et W. E. HATFIELD, *Inorg. Chem.*, t. 10, 1971, p. 2038.
- [4] K. HANKE, V. KUPCIK et O. LINDQVIST, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 963.
- [5] VAN H. CRAWFORD, H. W. RICHARDSON, J. R. WASSON, D. J. HODGSON et W. H. HATFIELD, *Inorg. Chem.*, t. 15, 1976, p. 2107.