



Caractérisation radiocristallographique de la transition spin faible -> spin fort du nickel trivalent

Jean Grannec, Philippe Sorbe, Bernard Chevalier, Jean Etourneau, Josik Portier

► To cite this version:

Jean Grannec, Philippe Sorbe, Bernard Chevalier, Jean Etourneau, Josik Portier. Caractérisation radiocristallographique de la transition spin faible -> spin fort du nickel trivalent. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1976, 282, pp.915-917. <hal-03475057>

HAL Id: hal-03475057

<https://hal.science/hal-03475057v1>

Submitted on 10 Dec 2021

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.



HAL Authorization

CHIMIE DES SOLIDES. — *Caractérisation radiocristallographique de la transition spin faible \rightarrow spin fort du nickel trivalent.* Note (*) de MM. Jean Grannec, Philippe Sorbe, Bernard Chevalier, Jean Etourneau et Josik Portier, présentée par M. Henri Moureu.

Cs_2KNiF_6 possède à température ordinaire une structure elpasolite de symétrie cubique. L'étude radiocristallographique a mis en évidence une distorsion quadratique à basse température qui confirme l'existence pour le nickel + III (d^7) d'une configuration électronique à spin faible qui évolue vers une configuration à spin fort lorsque la température croît.

Depuis plusieurs années de nombreuses études ont été réalisées sur les fluorures des éléments de transition dans lesquels ces éléments se trouvent à des degrés d'oxydation élevés. Nous nous sommes intéressés en particulier aux dérivés fluorés du nickel trivalent. En effet la structure électronique du nickel +III (d^7) est susceptible de conférer à ces composés des propriétés magnétiques particulières.

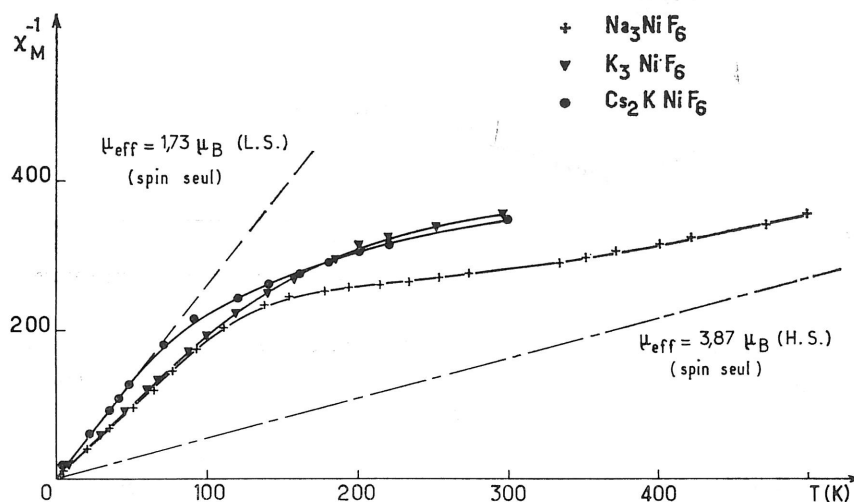


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité molaire inverse avec la température.

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'existence de phases A_2BNiF_6 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}; \text{B} = \text{K}, \text{Na}$) et $\text{A}'_3\text{NiF}_6$ ($\text{A}' = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) [(¹), (²), (³)]. Comme le montre la figure 1, les diverses courbes de variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque présentent des analogies remarquables. A chaque température ces composés semblent suivre une loi de Curie $\chi_M = C/T$ avec une valeur de C voisine de celle qui caractérise l'électron célibataire unique d'une configuration électronique d^7 à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$). Lorsque la température croît on observe dans tous les cas un changement de pente. Nous avons interprété ce phénomène par le passage d'une configuration $t_{2g}^6 e_g^1$ à basse température à une configuration $t_{2g}^5 e_g^2$ à haute température (³). On ne pourrait exclure toutefois d'une manière absolument catégorique l'éventualité d'une configuration à spin fort caractérisée par un couplage spin-orbite fonction de la température, dont l'évolution expliquerait la diminution de pente observée.

Au cours de cette étude nous avons eu connaissance de mesures de spectroscopie électronique et de R.P.E. de Reinen et coll. sur certains hexafluorures de nickel trivalent (⁴). Ces auteurs ont mis en évidence une stabilisation de la configuration à spin faible due à un éclatement de Jahn-Teller de l'état 2E_g de la configuration $t_{2g}^6 e_g^1$. La composante de plus faible énergie ${}^2A_{1g}$ qui en résulte est inférieure de $1\,000\text{ cm}^{-1}$ environ à la composante de plus faible énergie ${}^4A_{2g}$ provenant de l'éclatement de l'état ${}^4T_{1g}$ de la configuration $t_{2g}^5 e_g^2$. Ce résultat implique l'existence à basse température d'une configuration à spin faible.

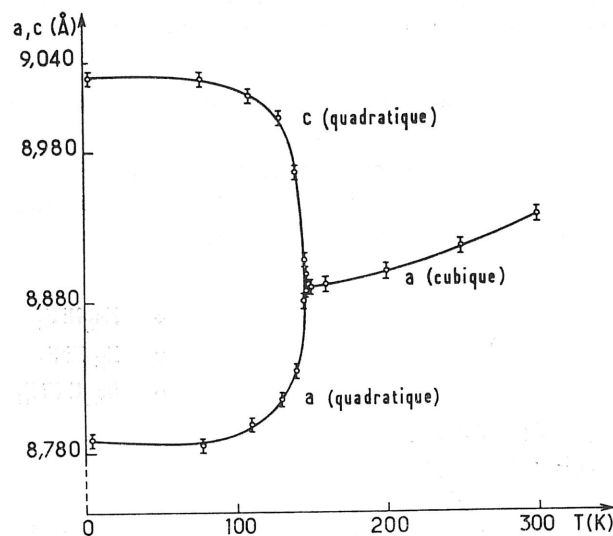


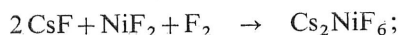
Fig. 2. — Variation des paramètres a et c de Cs_2KNiF_6 avec la température.

Dans le but de lever définitivement toute équivoque, nous avons entrepris l'étude radio-cristallographique à basse température de la phase Cs_2KNiF_6 . La présence du nickel dans la configuration $t_{2g}^6 e_g^1$ doit entraîner en effet une distorsion de type Jahn-Teller.

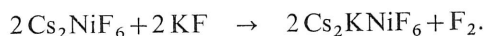
Cs_2KNiF_6 comporte à température ambiante une structure elpasolite de symétrie cubique avec un paramètre $a = 8,936\text{ Å}$ (¹). La simplicité de cette structure nous a suggéré de porter notre choix sur Cs_2KNiF_6 . Par ailleurs le composé homologue du manganèse trivalent ($t_{2g}^3 e_g^1$) présente dès la température ambiante une distorsion quadratique due à l'effet Jahn-Teller. Il était donc raisonnable de supposer que le composé du nickel aurait le cas échéant un comportement analogue à température plus basse.

PRÉPARATION. — Cs_2KNiF_6 , déjà signalé par E. Alter et R. Hoppe (¹), a été préparé au laboratoire à partir du mélange en proportions stoechiométriques des fluorures binaires broyé en boîte à gants sèche. Cette synthèse a été effectuée en deux étapes :

1° action d'un courant de fluor dilué dans l'azote à 200°C . Cette fluoration ménagée conduit à la formation d'un composé ternaire du nickel tétravalent :



2° le mélange résiduel est chauffé ensuite à 400°C sous courant d'azote. Le schéma réactionnel est alors le suivant :



TABLEAU

T (K)	(404) d_{obs} (044) (Å)	d_{obs} (440) (Å)	a ($\pm 0,003$ Å)	c ($\pm 0,003$ Å)
4,2.....	1,574 6	1,553 7	8,789	9,030
77.....	1,574 0	1,553 8	8,784	9,029
110.....	1,574 2	1,555 2	8,798	9,017
130.....	1,574 6	1,558 3	8,815	9,002
140.....	1,573 2	1,561 6	8,834	8,966
145.....	1,572 3	1,569 9	8,881	8,908
147,5.....	1,572 1	1,571 2	8,888	8,898
150.....	1,571 6	1,571 6	8,890	8,890
160.....	1,571 8	1,571 8	8,892	8,892
200.....	1,573 3	1,573 3	8,900	8,900
250.....	1,576 1	1,576 1	8,916	8,916
300.....	1,579 7	1,579 7	8,936	8,936

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 4,2 ET 300 K. — Cette étude a été réalisée sur un échantillon polycristallin à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire ⁽⁵⁾.

Nous avons enregistré, par comptage statistique pas à pas, le profil des raies d'indice (400) et (440) de la phase cubique à diverses températures. Entre 300 et 150 K, la largeur à mi-hauteur des raies choisies restant pratiquement constante, la maille ne subit aucune distorsion. En revanche en-dessous de 150 K ces raies s'élargissent et à partir de 140 K apparaît pour chacune un éclatement en deux composantes avec un rapport d'intensité sensiblement égal à 2. Ce phénomène traduit l'apparition d'une transition cristallographique cubique \rightarrow quadratique pour Cs_2KNiF_6 vers 150 K.

A l'aide d'une méthode de calcul automatique utilisant les positions angulaires des raies (440) et (404) du réseau quadratique nous avons pu déterminer les valeurs des paramètres a et c et préciser ainsi la température de transition cubique \rightarrow quadratique. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau. La figure 2 illustre l'évolution de a et c en fonction de la température. Entre 4,2 et 77 K le rapport c/a ne varie pratiquement pas, il tend vers un lorsque la température croît de 77 à 150 K. L'hypothèse d'un changement de configuration avec la température est donc confirmée.

(*) Séance du 22 mars 1976.

(¹) E. ALTER et R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 405, 1974, p. 167.

(²) J. GRANNEC, J. PORTIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (en cours de parution).

(³) J. GRANNEC, L. LOZANO, P. SORBE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *J. Fluorine Chem.*, 6, 1975, p. 267.

(⁴) D. REINEN, C. FRIEDEL et V. PROPACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408, 1974, p. 187.

(⁵) J. ETourneau, B. CHEVALIER et L. RABARDEL, *J. of Physics E : Scientific Instruments*, 8, 1975, p. 930.

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

