

Interactions magnétiques dans des groupements binucléaires $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ au sein de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$

HENRI KESSLER* ET SON LY

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, ERA au CNRS n° 681, École Nationale Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

Received December 1, 1980

The magnetic interaction in the structural units $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$, built of two corner-sharing FeO_4 tetrahedra, in $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4/1$) has been studied by magnetic susceptibility measurements (4.2–500 K). An exchange integral J/k_B of -37 K is obtained by comparison of the experimental values and the calculated ones using a Heisenberg–Dirac–Van Vleck-type Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$. The hypothesis of magnetically isolated $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ groups is corroborated by Mössbauer spectroscopy between 1.5 and 77 K. The susceptibility measurements of the solid solutions $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$; $0 \leq x \leq 0.2$ for Al; $0 \leq x \leq 2$ for Ga) leads to the same conclusion of the existence of isolated Fe^{3+} – Fe^{3+} pairs in $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$. The type of substitution of Fe by Al or Ga is determined; homonuclear Fe^{3+} – Fe^{3+} and M^{3+} – M^{3+} pairs and heteronuclear Fe^{3+} – M^{3+} pairs are formed.

L'étude des propriétés magnétiques de composés dont la structure cristalline présente des groupements polynucléaires "isolés" est particulièrement intéressante. En effet, elle permet la détermination des interactions d'échange au sein de ces groupements par l'application de modèles adaptés. Le problème est simplifié pour des entités binucléaires comportant des paires d'ions d'éléments de transition avec des électrons localisés sur chaque ion dont le terme fondamental est un singulet orbital. Ceci est le cas des dimères Fe^{3+} – Fe^{3+} avec chaque Fe^{3+} en environnement octaédrique ou tétraédrique d'oxygène (Fe^{3+} , d^5 , ${}^6A_{1g}$ ou 6A_1). Le cou-

plage spin-orbite est alors nul au premier ordre et l'interaction d'échange dans le groupement binucléaire peut se traduire par l'hamiltonien de Heisenberg–Dirac–Van Vleck de la forme $\hat{\mathcal{H}} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, où J est l'intégrale d'échange, \hat{S}_1 et \hat{S}_2 les opérateurs de spin pour les cations 1 et 2 de la paire (1).

Le composé $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ appartient au système Na_2O – NaFeO_2 avec un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ égal à 4/1 (2, 3). Il cristallise dans le système monoclinique avec comme groupe spatial $P2_1/c$ et quatre unités formulaires par maille de paramètres $a = 8,72_3$; $b = 11,01_9$; $c = 10,10_3$ Å et $\beta = 107,7_3^\circ$ (3). Sa structure comporte des anions $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ constitués de deux tétraèdres FeO_4 à sommet oxygéné commun et séparés par des ions sodium (Fig.

* Author to whom correspondence should be addressed.

1). La distance Fe-Fe intragroupement est de 3,341 Å et l'angle FeOFe de 119,7° (Fig. 2); la plus petite distance Fe-Fe intergroupements est de 5,099 Å. On peut donc s'attendre à une interaction d'échange forte au sein du groupement $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$, mais faible entre groupements.

Les interactions magnétiques dans Na_8FeO_7 ont été étudiées par mesures de susceptibilité magnétique et par spectroscopie Mössbauer. Ces deux techniques ont été complétées par une étude en résonance paramagnétique électronique et la détermination des propriétés magnétiques des solutions solides $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$).

Techniques Expérimentales

Compte tenu de la sensibilité à l'air de certains réactifs et des produits, toutes les opérations de manipulation et de conditionnement des échantillons sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié (teneurs en vapeur d'eau et en oxygène inférieures à 5 volumes par million chacune).

Synthèse

La phase $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ est obtenue par ré-

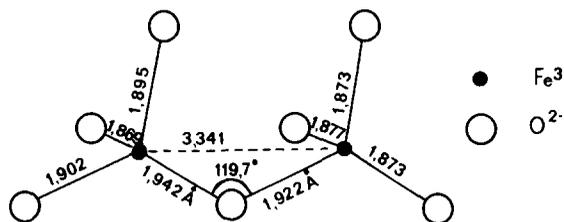


FIG. 2. Groupement $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ (3).

action à l'état solide entre Na_2O (produit "Alfa Inorganics") et $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ (produit "Merck, pour analyse"). La synthèse doit se faire avec soin pour obtenir un produit à propriétés magnétiques significatives, car dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaFeO}_2$ (2, 4), $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ est encadré par Na_5FeO_4 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5/1$) et par Na_3FeO_3 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3/1$). Le mélange des deux réactifs, dans le rapport molaire 4/1, est broyé puis pastillé; la pastille obtenue est placée sur trois pointes d'un support de platine dans une ampoule en verre "pyrex" ultérieurement scellée sous pression réduite d'argon. L'ensemble est porté à 420°C pendant 24 hr. Ce mode opératoire permet notamment d'éviter la diminution du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ au cours du chauffage par suite d'une attaque d'un matériau conteneur. De plus un contact direct avec de l'alumine frittée, par exemple, pourrait entraîner une substitution partielle de Fe^{3+} par Al^{3+} et conduire ainsi à des Fe^{3+} non appariés perturbant les propriétés magnétiques intrinsèques de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ (voir plus loin). La poudre obtenue après broyage de la pastille est de couleur rose brunâtre.

Les solutions solides $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) sont préparées de la même manière en partant de Na_2O , de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ et de $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ ou de $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$. Ces deux derniers réactifs sont obtenus par calcination de Al_2O_3 (produit "Merck, très pur") ou de Ga_2O_3 (produit "Merck, Lab") à 1200 et à 900°C, respectivement. Les solutions solides de couleur rose

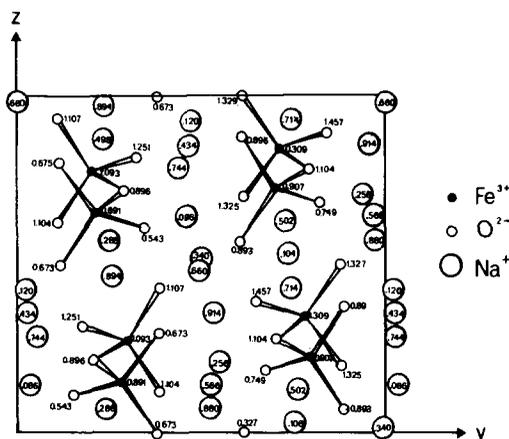


FIG. 1. Structure cristalline de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$. Projection suivant [100].

brun clair, sont d'autant plus claires que x est plus grand.

Analyse radiocristallographique

Elle a été faite selon la méthode Debye-Scherrer, en chambre Philips de 360 mm de circonférence, sur les poudres en capillaire de Lindemann scellé (radiation $\text{CoK}\alpha$) avec du silicium comme étalon interne dans certains cas. Pour les solutions solides $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$), l'analyse radiocristallographique est également effectuée avec compteur, sur la substance pulvérulente contenue dans une cellule étanche avec un couvercle muni d'une fenêtre en béryllium (5). Un défilement lent ($1/8^\circ 2\theta$ par minute) avec une bonne résolution, permet un bon contrôle de l'homogénéité des phases.

Mesures de susceptibilité magnétique

Elles ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner entre 4,2 et 77 K (6) et au Laboratoire à l'aide d'une balance de Faraday entre 77 et 500 K. Dans le premier cas la poudre est contenue dans un porte-échantillon étanche en matériau polymérique (chlorure de polyvinyle), dans le second en tube d'argent queusoté sous vide. Les mesures sont effectuées pour diverses valeurs du champ magnétique à chaque température afin de détecter la présence d'éventuelles impuretés ferromagnétiques.

Spectroscopie Mössbauer (7)

Les spectres ont été enregistrés entre 1,5 et 77 K avec une source de ^{57}Co (Rh). Les échantillons avec environ 10 mg d'élément fer par cm^2 étaient contenus dans une cellule métallique étanche à fenêtres de béryllium (2 cm^2 de surface), l'étanchéité étant assurée par des joints en indium.

Résonance paramagnétique électronique

Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre Thomson-Houston type THN 252, opérant dans la bande X (9,1–9,3 GHz) sur des échantillons en poudre contenus dans des tubes en verre "suprasil" scellés sous vide.

Resultats et discussion

Susceptibilité magnétique de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$

La susceptibilité magnétique molaire de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ observée, diminuée du diamagnétisme des ions Na^+ , O^{2-} et Fe^{3+} est représentée sur la Fig. 3. Elle présente un maximum étalé à 230 K environ puis une légère augmentation en-dessous de 12 K. A $T > 12$ K, le comportement est caractéristique de paires $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ isolées couplées par interaction d'échange de type antiferromagnétique. A $T < 12$ K la variation observée peut être attribuée à une contribution de cations Fe^{3+} isolés (voir ci-dessous).

Avec un hamiltonien $\mathcal{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, la succession des niveaux d'énergie de la paire $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ avec $J < 0$ est représentée sur la Fig. 4 où S' est le nombre quantique de spin total. Le niveau fondamental est non magnétique ce qui conduit à une susceptibilité tendant vers zéro quant T tend vers zéro.

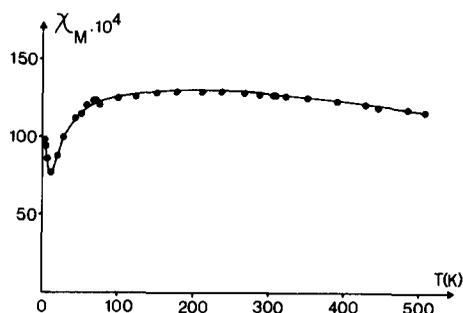


FIG. 3. Susceptibilité magnétique molaire observée (u.é.m.cgs) de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température.

En appliquant la formule de Van Vleck, la susceptibilité molaire de la paire devient:

$$\chi_{\text{Fe-Fe}} = \frac{\mathcal{N}g^2\mu_B^2}{3k_B T} \frac{\sum_{S'=0}^5 S'(S'+1)(2S'+1) \exp \frac{JS'(S'+1)}{k_B T}}{\sum_{S'=0}^5 (2S'+1) \exp \frac{JS'(S'+1)}{k_B T}},$$

où g est le facteur spectroscopique, μ_B le magnéton de Bohr, k_B la constante de Boltzmann et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro.

Les corrections dues au couplage spin-orbite du second ordre et à l'effet Zeeman du second ordre sont nulles, car il n'existe pas de terme champ cristallin excité de même multiplicité que ⁶A₁ pour Fe³⁺ en champ tétraédrique (8).

Comparaison avec la susceptibilité observée corrigée. A $T < 12$ K la susceptibilité observée (Fig. 3) suit une loi de Curie-Weiss du type $\chi = C/(T - \Theta)$ avec $\Theta = -13,5$ K et $C = 0,178$. Cette contribution peut très vraisemblablement être attribuée à quelques ions Fe³⁺; dans ce domaine de température la susceptibilité $\chi_{\text{Fe-Fe}}$ des paires peut en effet être considérée comme négligeable. La valeur

de C de 0,178 permet d'évaluer les ions Fe³⁺ isolés à 4,08 10⁻² ion-gramme avec $C = 4,37$ par ion-gramme de Fe³⁺ ($S = \frac{5}{2}$). La présence d'ions Fe³⁺ pourrait être attribuée soit à des défauts de structure cristalline conduisant à des Fe³⁺ isolés soit à une faible teneur d'impureté Na₅FeO₄ dont la susceptibilité suit effectivement une loi de Curie-Weiss jusqu'à 4,2 K (9).

La susceptibilité observée, corrigée du diamagnétisme des ions Na⁺, O²⁻ et Fe³⁺ et de cette contribution de type Curie-Weiss, est représentée à la Fig. 5. Elle est en bon accord avec celle calculée $\chi_{\text{Fe-Fe}}$ pour une valeur de $J/k_B = -37$ K. La valeur de g de 2,008 utilisée, a été obtenue par résonance paramagnétique électronique; la largeur pic à pic assez faible de 53 gauss du signal symétrique enregistré traduit vraisemblablement la forte interaction d'échange.

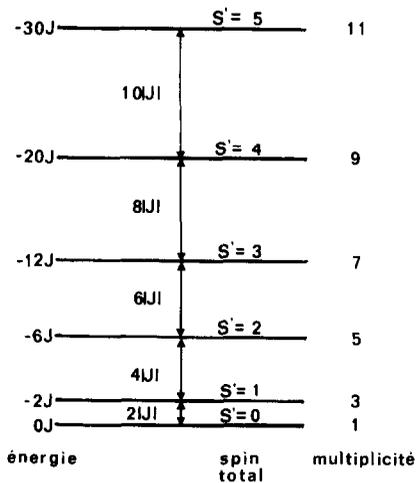


FIG. 4. Diagramme d'énergie d'un groupement binucléaire avec $\mathcal{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, $S_1 = S_2 = \frac{5}{2}$, $J < 0$.

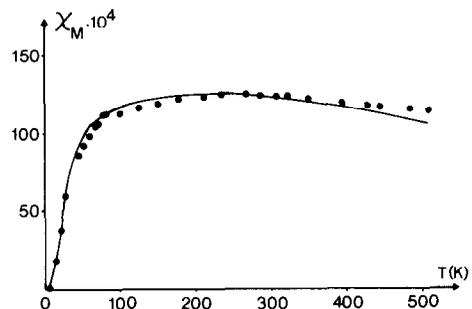


FIG. 5. Susceptibilités magnétiques molaires de Na₈Fe₂O₇, mesurée corrigée et calculée (u.é.m. cgs) avec $J/k_B = -37$ K; ●●●: points expérimentaux, — courbe calculée.

L'hypothèse d'anions $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{8-}$ isolés est donc ainsi justifiée et a pu être confirmée par mesures de susceptibilité magnétique sur les solutions solides $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) et surtout par spectroscopie Mössbauer.

Susceptibilité magnétique des solutions solides $\text{Na}_8\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$)

Nous constatons la formation d'une solution solide continue entre $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_8\text{Ga}_2\text{O}_7$ (10, 11). Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de la proximité des valeurs des rayons ioniques (12) de Fe^{3+} et de Ga^{3+} en environnement tétraédrique ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,49 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ga}^{3+}} = 0,47 \text{ \AA}$). Les valeurs affinées des paramètres de maille en fonction de x sont données (Tableau I).

Les mesures de susceptibilité (77–500 K) sur la solution solide permettent de conclure à la présence de paires isolées les unes des autres. En effet, la température du maximum de χ ne décroît pas quand le taux de Ga^{3+} augmente comme ce serait vraisemblablement le cas où ce maximum correspondrait à une mise en ordre tridimensionnelle; au contraire il disparaît très rapidement. La variation de $\chi = f(T)$ permet de conclure à une substitution avec obtention de paires homo- et hétéronucléaires:

Fe–Fe Ga–Ga Fe–Ga.

La substitution de Fe^{3+} par Al^{3+} n'est

TABLEAU I

x	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)	
0	8,72 ₃	11,01 ₉	10,10 ₃	107,7 ₃	(3)
	8,77	11,01	10,04	107,8	ce travail
0,5	8,67	10,97	10,04	107,6	ce travail
1	8,67	11,01	10,09	107,1	ce travail
1,5	8,66	10,96	10,03	107,5	ce travail
2	8,61	10,98	10,03	107,4	ce travail
	8,65 ₀	10,98 ₅	10,04 ₃	107,6	(11)

possible que pour $x \leq 0,2$. En coordination 4, les rayons ioniques $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,49 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,39 \text{ \AA}$ (12), différant de près de 20%, peuvent impliquer une solution solide très limitée. L'étude magnétique conduit aux mêmes conclusions que précédemment: paires Fe–Fe isolées et même type de substitution.

La variation de la susceptibilité de $\text{Na}_8\text{Fe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ est représentée sur la Fig. 6; χ augmente continuellement à température décroissante. Cette dernière étude montre bien qu'il faut exclure l'emploi de conteneurs en alumine pour la préparation de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ et ne retenir que le chauffage d'une pastille des réactifs supportée en quelques points.

Etude de $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ par spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à 77, 23, 4,2 et 1,5 K.

Le spectre à 77 K (Fig. 7) ne comporte qu'un doublet quadrupolaire; cela montre clairement que le maximum observé à 230 K environ pour $\chi = f(T)$ ne correspond pas à une température d'ordre tridimensionnel et confirme l'interprétation faite de la susceptibilité. Le spectre en traits pleins de la Fig. 7 correspond à un

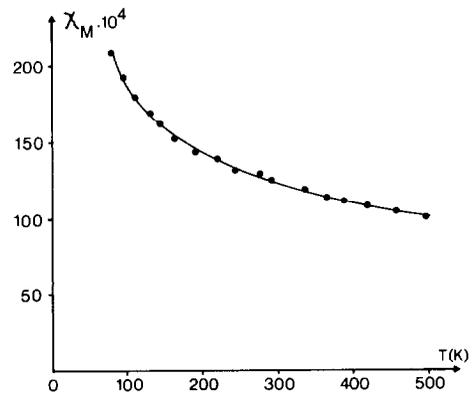


FIG. 6. Susceptibilité magnétique molaire de $\text{Na}_8\text{Fe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ (u.é.m.cgs) en fonction de la température entre 77 et 500 K.

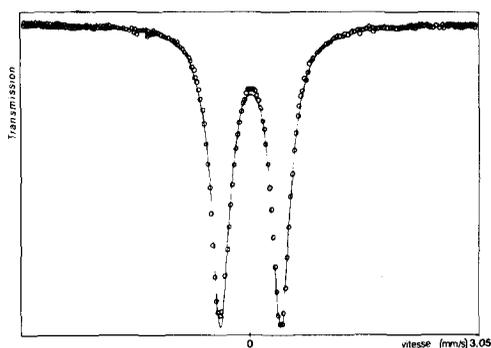


FIG. 7. Spectre de résonance Mössbauer de $\text{Na}_5\text{Fe}_2\text{O}_7$ à 77 K; $\circ \circ \circ$: points expérimentaux, — spectre ajusté.

affinement sur ordinateur par la méthode des moindres carrés dans l'hypothèse de raies lorentziennes. L'observation du seul doublet quadrupolaire est conforme à la différence faible constatée entre les géométries des deux tétraèdres FeO_4 du groupement $[\text{Fe}_2\text{O}_7]^{6-}$ d'après la structure cristalline (Fig. 2). Les largeurs à mi-hauteur Γ pour les deux raies sont de 0,30 mm/sec, le déplacement isomérique δ par rapport au fer métallique à 300 K est de 0,24 mm/sec et l'éclatement quadrupolaire est de 0,81 mm/sec. La valeur de δ confirme Fe(III) spin haut (13, 14) et l'existence d'un éclatement est conforme à la légère dissymétrie des tétraèdres FeO_4 .

A 23, 4,2 et 1,5 K, il apparaît des raies très faibles de part et d'autre des deux raies quadrupolaires symétriques qui restent très intenses, le déplacement chimique et l'éclatement quadrupolaire étant le même qu'à 77 K (aux erreurs expérimentales près). Deux hypothèses semblent envisageables pour interpréter ces faibles raies supplémentaires:

- effet de relaxation paramagnétique;
- présence d'impuretés s'ordonnant à basse température.

Un spectre de relaxation hyperfin peut apparaître lorsque le temps de relaxation du système de spins électroniques est

grand par rapport à la durée de vie de l'état excité $^{57}\text{Fe} \text{ I} = \frac{3}{2}$, soit $\tau = 1,45 \cdot 10^{-7}$ sec (14). Cependant pour la paire Fe-Fe de $\text{Na}_5\text{Fe}_2\text{O}_7$ dont l'état fondamental non magnétique ($S' = 0$ pour $J < 0$) est très peuplé à très basse température compte tenu de la valeur de J , on ne s'attendrait pas à un spectre de relaxation dans ce domaine de température (15-17). De plus dans une telle hypothèse, les effets de relaxation devraient augmenter à température croissante avec le taux d'occupation des niveaux magnétiques du dimère comme par exemple pour les composés binucléaires de Fe(III) $[\text{Fe}(\text{salen})\text{Cl}]_2$ ou $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{O}$ (15-17), ce qui n'est pas observé dans notre cas.

Il faut donc retenir l'hypothèse de la présence d'impuretés s'ordonnant à basse température. Les raies parasites observées ne semblent cependant pas attribuables à Na_5FeO_4 car ce dernier ne s'ordonne qu'à 5,4 K d'après la spectroscopie Mössbauer (9). D'autres impuretés doivent être envisagées compte tenu de la très grande altérabilité à l'air du produit.

Nos travaux se poursuivent avec l'étude des propriétés magnétiques des composés $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ et $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ à groupements binucléaires discrets $[\text{M}_2\text{O}_6]^{6-}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$), formés de deux tétraèdres MO_4 à arête commune (18). Contrairement à Fe^{3+} en environnement tétraédrique, le terme fondamental de Mn^{3+} (d^4) n'est pas un singulet orbital ($^3\text{T}_2$); un hamiltonien plus complexe que celui de Heisenberg-Dirac-Van Vleck est nécessaire pour déterminer l'interaction d'échange dans $[\text{Mn}_2\text{O}_6]^{6-}$ à partir des données magnétiques (19, 10).

Références

1. F. E. MABBS ET D. J. MACHIN, "Magnetism and Transition Metal Complexes," Chapman & Hall, London (1973).

2. A. TSCHUDY ET H. KESSLER, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **273**, 1435 (1971).
3. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 15 (1978).
4. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77 (1978).
5. SON LY, Thèse de Doctorat de 3e cycle, Mulhouse-Strasbourg (1980).
6. Laboratoire de M. le Professeur J. C. BERNIER, Département de Science des Matériaux, École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, que nous remercions vivement, ainsi que M. DRILLON, chercheur CNRS.
7. Laboratoire de Chimie nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg, sous la direction de M. J. M. FRIEDT, maître de recherches CNRS, que nous tenons à remercier.
8. B. N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Fields," Interscience, New York (1966).
9. H. KESSLER ET SON LY, *Rev. Chim. Minér.*, à paraître.
10. A. TSCHUDY, Thèse de Doctorat ès Sciences, Mulhouse-Strasbourg (1975).
11. D. FINK ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 1 (1976).
12. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
13. P. R. BRADY, P. R. F. WIGLEY, ET J. F. DUNCAN, *Rev. Pure Appl. Chem.* **12**, 165 (1964).
14. P. GÜTLICH, R. LINK, ET A. TRAUTWEIN, "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry," Inorganic Concepts 3, Springer-Verlag, Berlin (1978).
15. A. N. BUCKLEY, G. V. H. WILSON, ET K. S. MURRAY, *Solid State Commun.* **7**, 471 (1969).
16. A. N. BUCKLEY, I. R. HERBERT, B. D. RUMBOLD, G. V. H. WILSON, ET K. S. MURRAY, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1423 (1970).
17. W. M. REIFF, *J. Chem. Phys.* **54**, 4718 (1971).
18. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 64 (1978).
19. W. P. WOLF, *J. Phys. C* **1**(32), 26 (1971).
20. K. W. H. STEVENS, *Phys. Rep. C* **24**(1) (1976).