

Etude des phases β et haute pression du phosphate tricalcique par la RPE de l'ion Cu^{2+}

S. S. ROMDHANE,* G. BACQUET,† ET G. BONEL*

* *Laboratoire de Physico-Chimie des Solides et des Hautes Températures Toulouse, ERA CNRS n° 263, 31400 Toulouse, France, et † Laboratoire de Physique des Solides, Université Paul Sabatier, Toulouse L.A., CNRS n° 74, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex France*

Received February 25, 1981; in revised form June 1, 1981

Copper (II)-doped powdered samples of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and of its high-pressure phase, which is an isotype of $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, were studied by ESR. In each case the RT spectrum is due to a unique type of defect exhibiting orthorhombic and respectively axial symmetry. The spin-Hamiltonian parameters were determined using the method proposed by Rollmann and Chan for polycrystalline specimens. The contribution of each of both copper isotopes was resolved with stressed samples. Our results show that isolated copper ions substitute preferentially for calcium in Ca(III) sites of β -calcium orthophosphate, these sites corresponding to those of Ca(I') in the high-pressure phase.

Introduction

L'orthophosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ existe sous trois formes cristallines stables à la pression atmosphérique: la forme $\bar{\alpha}$ au dessus de 1470°C , la forme α dans le domaine de température $1120\text{--}1470^\circ\text{C}$ et la forme β au-dessous de 1120°C (1). Roux *et al.* (2) ont obtenu une nouvelle phase cristalline du phosphate tricalcique en chauffant du $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à 950°C pendant 15 min sous une pression de 4×10^9 Pa. Cette dernière phase est isotype du phosphate tristrontique $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ et du vanadate de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ (3). Elle présente donc une structure rhomboédrique dont le groupe d'espace est $R\bar{3}2/m$.

A l'état naturel le $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est rarement pur. Le minéral whitlockite (4), par exemple qui cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}C$

identique à celui de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) peut contenir des ions magnésium. La substitution partielle d'ions tels que Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , . . . aux ions calcium peut se traduire par une activation de la substance qui permet alors d'entreprendre par exemple des études en luminescence (5) de mesurer des solubilités (6) ou d'observer des activités catalytiques (7). Ce genre d'études amène à une meilleure compréhension des propriétés physiques et chimiques du phosphate tricalcique β .

Certains des ions dopants précités sont paramagnétiques et on peut alors envisager d'utiliser la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), méthode qui est parmi les plus sensibles pour étudier le paramètre d'ordre dans les transitions de phases structurales (8). La littérature sur ce sujet est abondante. Nous citerons ici deux articles rapportant des informations sur l'étude par

RPE de l'évolution de ce paramètre d'une part lorsqu'on applique une pression hydrostatique (9) d'autre part lorsqu'on fait varier la température (10) d'échantillons monocristallins dopés au cuivre.

Nous présenterons l'étude par diffraction des rayons X et par RPE d'échantillons pulvérulents des phases β et haute pression du phosphate tricalcique. Elle a pour but de préciser le mécanisme d'évolution de la phase β sous l'action combinée de la pression et la température. Le fait de travailler sur des poudres se traduit en RPE par une perte d'information importante en ce qui concerne la structure fine des ions paramagnétiques servant de sonde. Le choix du dopant revêtait donc une grande importance si l'on songe que la structure β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ offre cinq sites substitutionnels différents. Notre choix s'est porté sur Cu^{2+} malgré l'existence de deux isotopes ayant chacun un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$ mais des moments magnétiques différents. En effet, la configuration électronique du Cu^{2+} étant $3d^9$, ce qui correspond à un spin électronique $S = \frac{1}{2}$, les composantes du tenseur \tilde{g} rendent compte des effets du champ cristallin. Celles-ci sont dans l'ensemble telles que g_{\parallel} (ou g_z) est très différent de g_{\perp} (ou g_x, g_y); il en est de même pour les composantes du tenseur hyperfin. Après avoir exposé comment sont réalisés nos échantillons, nous présenterons les résultats obtenus tant par diffraction des rayons X que par RPE. Nous donnerons enfin les conclusions auxquelles nous sommes parvenus.

I. Préparation des échantillons (II)

1. Conditions de synthèse de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Cu}$

Nous avons utilisé deux modes opératoires pour la synthèse des échantillons polycristallins de β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dopés au cuivre bivalent.

(a) *Voie humide*. L'orthophosphate tricalcique précipité dopé au cuivre est pré-

paré par coprécipitation, à température ordinaire, en versant rapidement une solution contenant du nitrate de calcium et de cuivre ($\text{Cu}^{2+} = 1\%$ atomique) dans une solution d'hydrogenophosphate biammonique (12); le mélange est fortement agité.

La forme β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Cu}$ est obtenue par séchage du précipité à 70°C suivi d'une calcination à 900°C pendant 3 hr. Dans ce qui suit, nous désignerons ces échantillons sous le vocable "produit non comprimé."

(b) *Voie sèche*. Nous avons également préparé le même type d'échantillon par réaction à l'état solide entre β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et l'orthophosphate de cuivre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (13) en procédant à une série de broyages suivis de recuits à des températures croissantes comprises entre 500 et 900°C .

2. Conditions de synthèse de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Cu}$ haute pression

L'enceinte haute pression dans laquelle nous avons préparé nos produits est du type Belt X. Elle est disposée entre les deux plateaux d'une presse de 300 tonnes. L'échantillon en poudre est compacté à l'intérieur d'une capsule scellée en or. Cette capsule placée dans une cellule en pyrophyllite est soumise à l'action combinée de la pression et de la température. La durée de réaction sous une pression de 4×10^9 Pa est de 15 min à 950°C . Après ce traitement le produit de réaction est trempé par arrêt brusque du courant de chauffage. Une telle trempé permet de conserver à l'ambiante la structure obtenue à haute température sous l'action de la pression. Dans ce qui suit nous appellerons "produit comprimé" les échantillons ainsi préparés.

II. Résultats Experimentaux

1. Diffraction des rayons X

Cette technique nous a permis d'identifier les phases dont nous avons décrit les modes de préparation dans le paragraphe

précédent. Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons non comprimés d'orthophosphate tricalcique dopé au cuivre bivalent obtenus aussi bien par voie humide que par voie sèche sont semblables à celui de β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ décrit dans la littérature. Il s'agit par conséquent d'une phase rhomboédrique où certains ions calcium (rayon ionique égal à 0,99 Å) ont été remplacés par des ions cuivre (rayon ionique 0,72 Å). Cette substitution en très faible proportion n'a entraîné aucune variation observable des paramètres cristallographiques. Dans la limite de sensibilité de la diffraction des rayons X aucune phase étrangère liée au cuivre n'a été observée. L'examen par cette technique à température ordinaire des échantillons comprimés dopés au Cu^{2+} montre qu'il s'agit de produits purs dont le diagramme de diffraction s'identifie à celui de la forme haute pression du phosphate tricalcique non dopé (2). L'échantillon dopé est par conséquent, comme ce dernier, isotype du vanadate de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Aucune différence dans la position des raies de diffraction n'est décelable par rapport à $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ haute pression.

2. RPE

(a) *Appareillages.* Les spectres RPE en bande X ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Varian E-line en utilisant une modulation du champ magnétique à 25 KHz.

Quelques expériences ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre bande Q ER200 Bruker.

(b) *L'ion Cu^{2+} .* Le cuivre bivalent possède deux isotopes naturels ^{63}Cu et ^{65}Cu qui ont tous deux un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$, dont l'abondance relative est respectivement de 69,09 et 30,91% et dont les moments magnétiques diffèrent d'environ 7% (2,2206 pour ^{63}Cu et 2,3790 pour ^{65}Cu). Sa configuration électronique étant $3d^9$, l'état fondamental est un quintuplet orbital 2D .

Quelle que soit la forme du champ cristallin on peut interpréter théoriquement les résultats de RPE en prenant $S = \frac{1}{2}$. En présence d'un champ de symétrie cubique octaédrique et d'une distorsion tétragonale ou de plus basse symétrie on obtient un état fondamental de dégénérescence de spin double qui est soit $|2^{\pm}\rangle$ soit $|0\rangle$. Ces états conduisent à des valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} très différentes (14). Les résultats expérimentaux permettent de déterminer l'état fondamental.

(c) *Spectres.* Au cours de notre étude préliminaire (15) d'échantillons préparés par voie humide nous n'avions pu résoudre les contributions relatives à chacun des deux isotopes. En conséquence nous n'avions pu donner que des valeurs moyennes pour les différentes constantes de l'Hamiltonien de spin décrivant les spectres obtenus aussi bien avec les produits comprimés qu'avec les produits non comprimés.

Par contre, avec des produits préparés par voie sèche, la partie "parallèle" des spectres enregistrés en bande X avec les échantillons comprimés permet de résoudre la contribution due à chacun des deux isotopes (Fig. 1). Il n'en va pas de même pour les produits non comprimés.

En ce qui concerne la partie "parallèle" des spectres d'échantillons comprimés, nous y avons observé un décalage

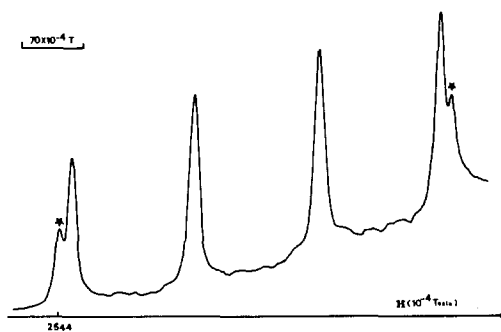


FIG. 1. Partie "parallèle" du spectre RPE de Cu^{2+} dans la phase haute pression de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (*, isotope ^{65}Cu).

significatif de la position des raies entre les produits préparés par voie sèche ou par voie humide. Cela se traduit par une différence dans les valeurs de g_{\parallel} (Table I) bien supérieure à l'incertitude expérimentale.

Chacun de ces spectres correspond à un seul type de défaut; seule la symétrie autour de l'ion Cu^{2+} change quand on passe des produits non comprimés aux produits comprimés.

Nous avons pu obtenir un spectre en bande Q avec un échantillon comprimé. Par rapport à la bande X , on observe de légers changements dans le nombre et l'intensité des diverses raies composant la partie "perpendiculaire" qui est la seule résolue.

Mis à part une augmentation de la valeur des composantes du tenseur de couplage hyperfin et une variation de celles de \bar{g} , l'allure des spectres obtenus avec les produits comprimés reste la même quand la température décroît de l'ambiante à environ 115 K. Il n'en est pas de même en ce qui concerne les produits non comprimés. Du côté des bas champs, il apparaît un deuxième spectre dont l'étude, rendue difficile par l'existence d'une raie très large croissant quand T décroît, est en cours.

Nous avons vérifié que les différences de g_{\parallel} obtenues avec les produits comprimés préparés d'une part par voie humide, d'autre part par voie sèche, ne sont pas dues à l'utilisation de pressions différentes. Hormis les changements de phase mis en évidence par diffraction des rayons X , la pression ne provoque donc aucune perturbation dans le réseau et les différences que nous avons observées entre les deux séries doivent être uniquement liées au mode de préparation du phosphate non comprimé.

3. L'Hamiltonien de spin

Nous avons décrit nos spectres à l'aide de l'Hamiltonien de spin:

$$\mathcal{H}_S = \mu_B (\mathbf{H} \cdot \bar{g} \cdot \mathbf{S}) + \mathbf{S} \cdot \bar{A} \cdot \mathbf{I} + Q(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)), \text{ avec } S = \frac{1}{2}, \quad I = \frac{3}{2}.$$

Les différentes constantes qui ont leur signification habituelle ont été déterminées en utilisant la méthode proposée par Rollmann et Chan (16) pour l'ion Cu^{2+} dans des produits polycristallins. Cette méthode permet, à l'aide d'un calcul de perturbation poussé jusqu'au deuxième ordre, d'obtenir la dépendance angulaire de la position et de l'intensité des diverses raies de résonance correspondant aux transitions de structure hyperfine telles que $\Delta M = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$. Les spectres ont ensuite été reconstitués à l'ordinateur, d'une part en faisant la somme de ces raies que nous avons supposées être de forme Lorentzienne et larges de $15 \times 10^{-4} T$, et d'autre part en ajustant la valeur des différentes constantes de l'Hamiltonien de spin. Nous avons trouvé que la symétrie du site substitutionnel était axiale pour les produits comprimés et orthorhombique dans le cas des produits non comprimés. Le meilleur accord a été obtenu avec les constantes qui sont données dans la Table I et qui correspondent aux produits comprimés ou non, préparés soit par voie sèche, soit par voie humide. On les y compare à celles de la littérature. Dans le cas où les contributions respectives de chacun des deux isotopes du cuivre ont pu être résolues (produit comprimé préparé par voie sèche) nous avons trouvé un rapport $^{65}\text{A}/^{63}\text{A} = 1,07$ en bon accord avec les résultats de la littérature. Dans les Figs. 2 et 3 correspondant respectivement à la partie perpendiculaire des spectres des produits comprimés et non comprimés, nous comparons les spectres enregistrés en bande X avec ceux tracés à l'ordinateur à partir des constantes du Tableau I. La concordance observée justifie l'emploi de la méthode.

L'aspect de la partie "perpendiculaire" des spectres de poudre du Cu^{2+} est en particulier dû à l'apparition de transitions hyperfines correspondant à $\Delta m = \pm 1, \pm 2$, rendues fortement probables par le couplage quadripolaire, et à l'existence de singularités dans la variation angulaire de la

TABLE I
 VALEURS DES CONSTANTES DES HAMILTONIENS DE SPIN DÉCRIVANT LES SPECTRES DE L'ION Cu^{2+} DANS LE PHOSPHATE TRICALCIQUE ET D'AUTRES COMPOSÉS

Produits	Mode de préparation	T_{obs} (K)	Isotope	g_z	g_y	A_z (10^{-4} cm^{-1})	A_x (10^{-4} cm^{-1})	A_y (10^{-4} cm^{-1})	$ Q $ (10^{-4} cm^{-1})	Ref.
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	voie sèche et	293	a	2,346	2,063	-112,2	-16,8	-15,9	6,5	ce travail
	voie humide			$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	
Phase haute pression de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	voie humide	293	a	2,348	2,055	-136,5	-18,2	-18,2	6,5	
				$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	
	voie sèche	293	63	2,357	2,055	-132,7	-18,2 ^a	-18,2 ^a	6,5	
				$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	-142,0	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	
		120	65	2,350	2,054	-137,4	-19,6 ^a	-19,6 ^a	6,5	
				$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	-146,7	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	
Acétylacétate de palladium		298	a	2,264	2,054	-182	-21	-20	8	(16)
				$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	± 2	± 2	± 2	± 1	
Zeolite Y	Echange avec CuCl_2	293	a	2,261	2,048	-188	-25	-24	8	(17)
				$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	-168	22 ^b	22	7	
	Echange avec $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ puis CuCl_2	293	a	2,330	2,070	-169	19 ^b	19	7	

^a Valeur moyenne car les contributions de chacun des deux isotopes ne sont pas résolues.

^b Valeur absolue.

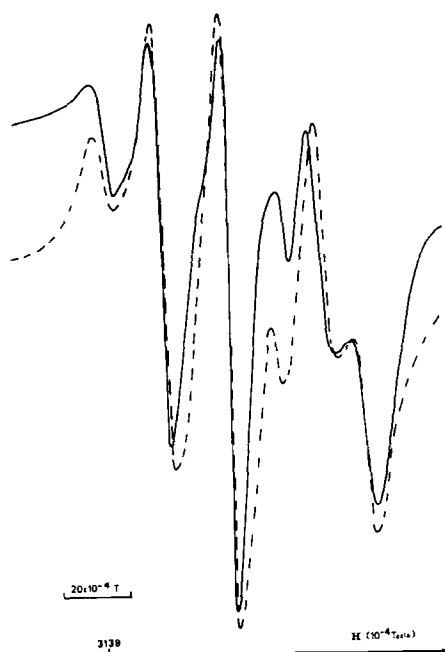


FIG. 2. Parties "perpendiculaires" des spectres RPE de Cu^{2+} dans $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ haute pression: —, expérience; ---, théorie.

position des raies $\Delta m = 0$ pour des angles voisins de 70° . Le fait de travailler en bande X ou en bande Q change assez nettement les intensités relatives de ces diverses raies et plus particulièrement l'allure de leurs dépendances angulaires respectives comme nous pouvons nous en rendre compte sur les Figs. 4 et 5 qui sont relatives au produit haute pression préparé par voie sèche.

Pour le cuivre divalent ($3d^9$) la constante de couplage spin-orbite λ est négative et égale à -830 cm^{-1} (18). Le fait de trouver expérimentalement que g_{\parallel} est plus grand que g_{\perp} prouve que l'état fondamental est un doublet de spin $|2^S\rangle$. Abragam et Bleaney (14) donnent des équations au 1er ordre en λ pour les composantes de \bar{g} et de \bar{A} dans le cas d'une symétrie axiale. Dans ces formules ainsi que dans celles poussées au 2ème ordre en λ (19) le signe de A_{\perp} et A_{\parallel} est déterminé par celui de K , paramètre de polarisation de coeur. Dans notre cas, nous

trouvons des valeurs de K positives pour chacun des 2 isotopes du cuivre: $^{65}K = 0,41$; $^{63}K = 0,42$; cela conduit donc à prendre A_{\parallel} et A_{\perp} négatifs. Avec nos valeurs expérimentales on obtient en utilisant les formules données dans (19) $^{65}\langle r^{-3} \rangle = 4,97 \text{ ua}$ et $^{63}\langle r^{-3} \rangle = 4,89 \text{ ua}$, ce qui conduit à des valeurs du champ régnant au niveau du noyau et dû à la polarisation du coeur: $H_e^c = -25,55 \text{ T}$ par unité de spin électronique. Cette valeur est en bon accord avec celles données dans la littérature pour les ions $3d^9$ (14, 19).

III. Discussion

Comme nous l'avons indiqué dans un paragraphe précédent la forme haute pression du phosphate tricalcique est isotype du vanadate de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Comme dans ce dernier, les cations se trouvent donc dans deux sites non équivalents que nous désignerons par Ca(I) et Ca(II) . Le site Ca(I) possède une symétrie axiale d'ordre 3 et le cation y est fortement coordonné à six atomes d'oxygène équidistants ($2,444 \text{ \AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre étiré suivant la direction de l'axe d'ordre 3 (2). Le site Ca(II) , où le cation se

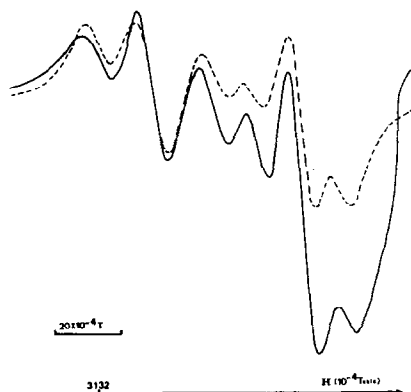


FIG. 3. Partie "perpendiculaire" des spectres RPE de Cu^{2+} dans $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: —, expérience; ---, théorie.

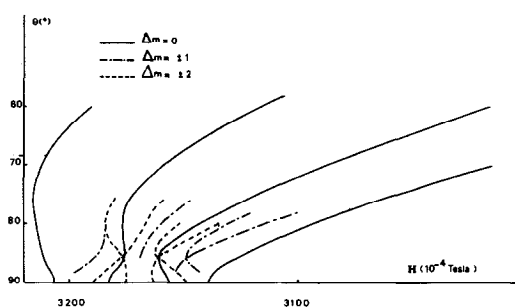


FIG. 4. Dépendance angulaire du champ de résonance en bande X des transitions $\Delta m = 0; \pm 1; \pm 2$ du Cu^{2+} dans $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ haute pression.

trouve coordonné à dix atomes d'oxygène, ne présente pas de symétrie axiale car les angles O–Ca–O formés sur la base des six oxygènes coplanaires ne sont pas égaux.

La RPE nous a conduit à admettre une symétrie axiale pour le cuivre fixé dans le réseau du phosphate tricalcique haute pression. Nous pouvons en déduire par référence à ce qui précède, que le cuivre à l'état isolé se localise préférentiellement dans les sites Ca(I').

La localisation du cuivre dans le réseau du phosphate tricalcique β s'avère plus délicate. Celui-ci cristallise dans le système rhomboédrique et, dans sa maille élémentaire, il existe cinq sites cationiques non équivalents dont l'un, le site Ca(IV) est occupé une fois sur deux. La coordinance de ces sites varie entre 6 et 9. Les trois premiers Ca(I), Ca(II), Ca(III) ne présentent pas d'élément de symétrie; par contre les sites Ca(IV) et Ca(V) possèdent un axe de symétrie d'ordre 3. La RPE a montré que le cuivre occupe un site de symétrie orthorhombique. Il ne peut donc être localisé dans les sites Ca(IV) et Ca(V). Cependant il peut occuper l'un des trois sites restants. Pour préciser sa localisation on peut faire appel aux travaux de Dickens *et al.* (1) qui établissent une analogie entre le phosphate tricalcique β et le vanadate de baryum. Ces auteurs montrent que les structures de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ sont

peu éloignées l'une de l'autre; en particulier ils font correspondre le site Ba(I') au site Ca(III) du phosphate tricalcique β . Nous en déduisons que le passage de l'une à l'autre structure implique de faibles perturbations, induites dans notre cas par la pression. Dans ces conditions parmi les sites ayant la symétrie orthorhombique dans $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ca(I), Ca(II), Ca(III) le cuivre occupe vraisemblablement le dernier.

Conclusion

Le fait le plus marquant de notre étude par RPE d'échantillons pulvérulents de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et du phosphate tricalcique haute pression dopés au cuivre divalent est l'obtention d'un spectre dû dans chaque cas à un type unique de défaut. De la symétrie de ce spectre (orthorhombique pour le phosphate tricalcique β et axiale pour la phase haute pression) et de la structure de ces composés nous avons déduit, qu'à l'état isolé, le cuivre se substitue préférentiellement aux sites Ca(III) de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et aux sites Ca(I') de la phase haute pression isotype de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$.

Contrairement au phosphate tricalcique haute pression, le phosphate tricalcique β subit une transformation à basse température mise en évidence par RPE. La nature de cette transformation qui fait l'objet de nouvelles recherches s'avère très délicate.

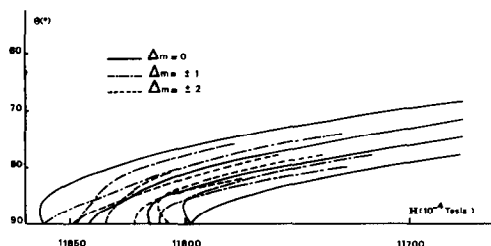


FIG. 5. Dépendance angulaire du champ de résonance en bande Q des transitions $\Delta m = 0; \pm 1; \pm 2$ du Cu^{2+} dans $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ haute pression.

Remerciements

Nous remercions G. Dechambre (Laboratoire de Physico-Chimie des Solides et des Hautes Températures) pour son assistance dans l'utilisation de la technique des hautes pressions et Mm. Biasini et Mari (Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse) pour l'obtention des spectres de RPE en bande Q.

References

1. B. DICKENS, L. W. SCHROEDER, ET W. E. BROWN, *J. Solid State Chem.* **10**, 232 (1974).
2. P. ROUX, D. LOUËR, ET G. BONEL, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **286**, 549 (1978).
3. P. SÜSSE ET M. J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* **131**, 161 (1970).
4. C. FRONDEL, *Amer. Mineral.* **26**, 145 (1941).
5. H. KOELMANS, J. J. ENGELSMAN, ET P. S. ADMIRAAL, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 172 (1959).
6. J. ANDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 196 (1958).
7. J. P. BOURGEOIS ET M. LENZI, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **277**, 375 (1973).
8. J. Y. BUZARE, J. C. FAYET, W. BERLINGER, ET K. A. MÜLLER, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 465 (1979).
9. J. STANKOWSKI, S. WAPLAK, ET A. GALEZEWSK, *Acta Phys. Polon. A* **43**, 367 (1973).
10. J. G. CHAMBERS, W. R. DATARS, ET C. CALVO, *J. Chem. Phys.* **41**, 806 (1964).
11. S. S. ROMDHANE, Thèse de Doctorat de 3ème cycle I.N.P. Toulouse (1980).
12. J. C. HEUGHEBAERT ET G. MONTEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8-9**, 2923 (1970).
13. G. L. SHOEMAKER, J. B. ANDERSON, ET E. KOSTINER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2969 (1977).
14. A. ABRAGAM ET B. BLEANEY, "R.P.E. des ions de transition." P.U.F., Paris (1971).
15. G. BACQUET, S. S. ROMDHANE, ET G. BONEL, *Phys. Status. Solidi B* **100**, K1 (1980).
16. L. D. ROLLMANN ET S. I. CHAN, *J. Chem. Phys.* **50**, 3416 (1969).
17. J. C. CONESA ET J. SORIA, *J. Magn. Reson.* **33**, 295 (1979).
18. D. S. MCCLURE, *Solid State Phys.* **9**, 399 (1959).
19. B. BLEANEY, K. D. BOWERS, ET M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* **228**, 166 (1955).