

Etude spectroscopique des ions cuivre (II) en coordinence tétraédrique dans les silicates synthétiques de type milarite

JACQUES CHOISNET,* DANIEL CORNET,†
JEAN-FRANÇOIS HEMIDY,† NINH NGUYEN,* ET YVES DAT†

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide (Matériaux Oxydes), L.A. 251, et †Laboratoire Structure et Réactivité d'Espèces Adsorbées (Spectroscopie), ERA 824, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received March 31, 1981; in revised form July 10, 1981

ESR spectra of copper-containing silicates $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ with a milarite structure have been recorded at two frequencies (X band and Q band) and at several temperatures in the range 298–77 K. For x less than 0.5 the well-resolved powder spectrum is characteristic of tetrahedral copper ions in orthorhombic symmetry with $g_{zz} = 2.517$; $g_{xx} = 2.135$; $g_{yy} = 2.091$. The hyperfine structure is completely resolved at 77 K ($A_{zz} = 45.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{yy} = 23.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{xx} = 41.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). The ESR parameters may be interpreted in terms of an admixture of $4p_z$ wavefunction into the $3d_{xy}$ ground state. The results are in good agreement with diffuse reflectance spectra and crystal field calculations.

Les résultats structuraux concernant les silicates synthétiques de formulation $\text{A}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ isotypes de la milarite, récemment obtenus au laboratoire (1) ont montré que le remplacement partiel du magnésium par le cuivre intervient préférentiellement sur les sites de coordinence tétraédrique. Le comportement du cuivre divalent en site tétraédrique a été relativement peu étudié dans les oxydes en raison du nombre limité de composés actuellement connus dans ce domaine. L'étude spectroscopique (résonance paramagnétique électronique et réflectance diffuse) doit permettre de préciser la nature de la distortion du site et le caractère des liaisons métal-oxygène. A notre connaissance, aucune étude semblable n'a été entreprise pour des ions de transition dans des silicates isotypes. Seul l'ion Fe^{3+} en site tétraédrique dans la cordierite a été étudié par RPE (2).

La RPE de l'ion cuivre (II) dans un environnement tétraédrique a déjà fait l'objet de divers travaux (3-11). Les études sur monocristaux font apparaître pour l'ion cuivre un signal caractéristique d'une symétrie locale axiale ou orthorhombique. La structure hyperfine n'est pas toujours résolue pour toutes les orientations du cristal par rapport au champ magnétique. Dans les oxydes tels que BeO, ZnO, CaWO_4 , où le cuivre est introduit sous forme d'impureté de substitution, les spectres RPE ont été interprétés en considérant la distortion du site tétraédrique. Elle est trigonale dans BeO (3) et ZnO (4, 5), et tétragonale dans CaWO_4 (6). De même, pour l'ion cuivre (II) dans le sulfate de zinc et de guanadinium, le spectre RPE est caractéristique d'une compression tétraédrique de l'environnement oxygéné (7).

Dans ces conditions, l'étude spectroscopique de l'ion cuivre (II) substitué au mag-

nésium dans les silicates synthétiques $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ présente un intérêt accru. En effet, l'existence d'un domaine d'homogénéité étendu ($0 \leq x \leq 2$) donne la possibilité, d'une part, de préciser la nature du site de substitution pour les composés à faible teneur en cuivre; dans ce cas, l'étude structurale ne permet pas de localiser de façon indiscutable les ions cuivre (II). D'autre part, il sera possible d'examiner l'influence de l'augmentation de la teneur en cuivre sur les spectres observés.

Les silicates $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{M}'_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ($M' = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$): rappels structuraux

Les silicates $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ font partie de la famille des composés hexagonaux $A_y\text{M}_3\text{M}'_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ($1 \leq y \leq 3$) dérivés des minéraux tels que la milarite et l'osumilite (12-15). La structure de ces composés est caractérisée par l'existence de couronnes $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$, de 2×6 tétraèdres SiO_4 , reliées entre elles par des anneaux de 6 tétraèdres MO_4 et de 6 octaèdres $\text{M}'\text{O}_6$ ($M, M' = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$) associés par les arêtes, comme le montre la Fig. 1. L'empilement des couronnes $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ suivant la direction de l'axe c détermine des tunnels de section hexagonale offrant, en particulier, des sites de coordinence 12 entre deux couronnes. Ces sites sont occupés par les éléments A ,

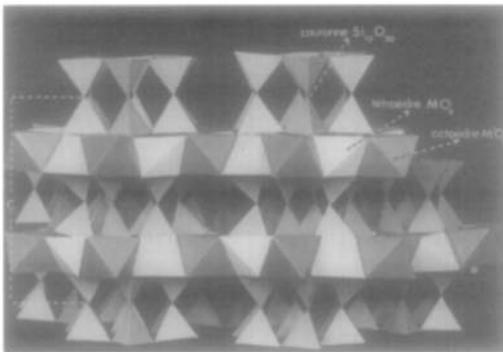


FIG. 1. Le réseau $\text{M}_3\text{M}'\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ($M, M' = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$) de la structure milarite vu suivant la direction perpendiculaire à l'axe c .

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES SILICATES
 $\text{Na}_2(\text{Mg}_{5-x}\text{M}'_x)\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	10,15 ₁	14,22 ₈	1270,6
$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	10,15 ₅	14,25 ₉	1273,4
$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	10,14 ₅	14,21 ₆	1267,1
$\text{Na}_2\text{Mg}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	10,13 ₉	14,22 ₈	1266,5
$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	10,09 ₆	14,25 ₀	1257,9

de grande taille, tel que le sodium. Des sites de coordinence 9 ($6 + 3$), créés par l'assemblage de 3 couronnes $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ et 2 octaèdres $\text{M}'\text{O}_6$ sont également susceptibles d'être occupés par le sodium. Le remplissage de ces derniers n'est pas indispensable à la stabilité de la structure, comme en témoigne l'existence d'un domaine étendu de non-stoechiométrie.

Le remplacement des ions magnésium (II) par des ions tels que le cuivre (II) ou le fer (II) et le zinc (II), se traduit par de faibles variations des paramètres a et c de la maille hexagonale ainsi que de son volume (voir Tableau I).

Le résultat le plus significatif de l'étude structurale concerne l'occupation préférentielle des sites tétraédriques MO_4 par le cuivre dans les composés les plus concentrés.

Le site de symétrie ponctuelle D_2 présente 4 distances $M-\text{O}$ égales: 2,03 Å par exemple pour le composé $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Cu}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ et des angles $\text{O}-M-\text{O}$ s'écartant notablement de la valeur idéale (ils vont de 94 à 130°).

Partie expérimentale

Les échantillons des composés $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ($x = 0,02; 0,2; 0,5; 1$ et 2) ont été préparés à partir de mélanges de carbonates et d'oxydes chauffés à l'air, selon un mode opératoire précédemment décrit (1). Les produits obtenus ont été caractérisés par leurs diffractogrammes X,

enregistrés au moyen d'un goniomètre de poudre Philips fonctionnant avec la raie $K\alpha$ du cuivre.

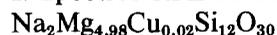
Les spectres RPE des échantillons en poudre ont été obtenus à l'aide un spectromètre Varian V.4500 pouvant fonctionner en bande X (9300 MHz) et en bande Q (34500 MHz). En bande X la température de l'échantillon peut varier entre 77 et 300 K et l'emploi d'une double cavité permet l'obtention simultanée du spectre de l'échantillon et de celui d'une référence. Nous avons utilisé comme référence le "Strong Pitch" Varian ($g = 2,0028$) et le D.P.P.H. ($g = 2,0036$). en bande Q, les enregistrements ont été réalisés à 298 et 140K. Le D.P.P.H. contenu dans un tube capillaire en quartz collé sur le tube-échantillon donne une raie d'étalonnage à $g = 2,0036$.

Les spectres de réflectance ont été obtenus avec un spectromètre Beckman 5240, équipé d'une sphère pour la réflexion diffuse (UV-VIS-NIR). Ils donnent le pourcentage de réflexion en fonction de la longueur d'onde. L'échantillon de milarite exempt de cuivre $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ a été utilisé comme standard.

Résultats

Pour les faibles teneurs en cuivre ($x = 0,02$) les ions paramagnétiques sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que les spectres enregistrés en RPE soient caractéristiques d'ions cuivre (II) isolés. Nous commencerons donc par exposer les résultats obtenus dans ces conditions.

I. Spectres RPE du silicate



1. Spectres RPE en bande X

Le spectre RPE du composé de formule $\text{Na}_2\text{Mg}_{4,98}\text{Cu}_{0,02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ enregistré à température ordinaire présente le signal caractéristique d'un ion de spin $\frac{1}{2}$ en symétrie

orthorhombique. On mesure directement sur le spectre les valeurs: $g_1 = 2,047$; $g_2 = 2,114$; $g_3 = 2,517$. Dans ces conditions, les raies sont larges et la structure hyperfine attendue pour un ion cuivre (II) n'est pas résolue. En abaissant la température d'enregistrement, la largeur des raies diminue, et dès 213K dans la bande g_3 du spectre, on distingue nettement une structure hyperfine attribuable à un spin nucléaire $\frac{3}{2}$ (ion cuivre II).

Le spectre RPE enregistré à 77 K est représenté sur la Fig. 2a. La structure hyperfine à 4 raies de la bande g_3 est parfaitement résolue. La région g_1, g_2 du spectre présente aussi une structure complexe: on y distingue cinq pics principaux dus à la superposition des deux ensembles de 4 raies attendues pour g_1 et g_2 . De plus, avec une forte amplification du signal, il apparaît dans l'espace compris entre g_3 et (g_1, g_2) trois bandes de faible intensité, équidistantes (87 G). Ces trois raies (marquées O_1, O_2, O_3) appartiennent vraisemblablement à la partie parallèle du spectre d'ions cuivre (II) situés dans un site cristallographique différent de celui donnant naissance au signal principal (T). Cette attribution des signaux O_i est fondée sur les valeurs respectives de g et de A (2,392 et 87 G). Les composantes perpendiculaires du signal O sont masquées par les raies (g_1, g_2) du signal T et déforment celui-ci. Cette attribution du signal O sera confirmée par l'étude en bande Q des échantillons.

Les autres raies du spectre de la Fig. 2a sont dues à des ions manganèse (II); elles se superposent partiellement avec les parties (g_1, g_2) du signal de l'ion cuivre (II) et déforment très légèrement celui-ci. Ces raies dues au manganèse (II) sont également présentes dans le spectre de RPE du composé exempt de cuivre $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$. D'autre part, le spectre obtenu pour le silicate de formule $\text{NaMg}_3\text{Zn}_{1,98}\text{Cu}_{0,02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ donne un signal identique au signal T précédemment décrit.

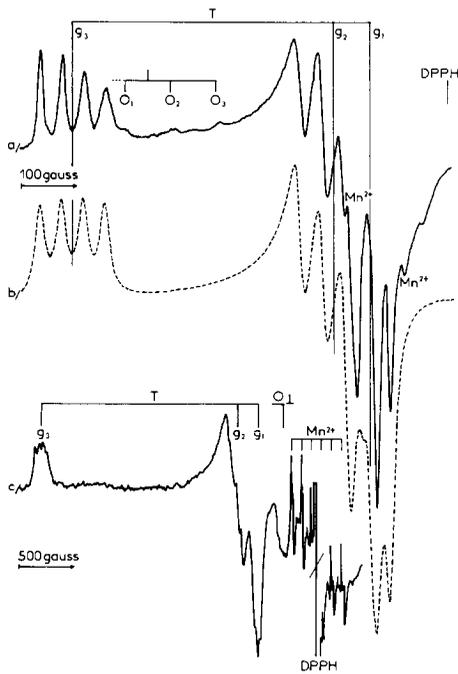


FIG. 2. Spectres RPE du silicate $\text{Na}_2\text{Mg}_{4.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$: (a) Bande X à 77 K; (b) Simulation sur ordinateur du spectre (a); (c) Bande Q à 140 K (T: signal principal du cuivre en symétrie orthorhombique, O: signal du cuivre en coordinence octaédrique).

La Fig. 2b représente le résultat de la simulation sur ordinateur du spectre T observé en bande X. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau II. L'accord entre le spectre expérimental et le spectre simulé est satisfaisant. La simulation a été faite avec une largeur de raie fixe. Elle ne rend pas compte de l'élargissement observable en champ croissant pour la partie g_3 du spectre de RPE. Cet élargissement peut également être lié à une certaine inhomogé-

néité de l'échantillon préparé, pouvant conduire à de faibles variations de g et de A .

2. Spectre en bande Q du silicate $\text{Na}_2\text{Mg}_{4.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$

Les signaux enregistrés en bande Q à 298 et 140 K confirment les résultats déduits des spectres obtenus en bande X. Le spectre observé à 140 K est représenté sur la Fig. 2c. On y retrouve les trois groupes de raies distinguées en bande X:

—Un signal principal T à symétrie orthorhombique. Il possède une structure hyperfine assez mal résolue. Les valeurs de g et des constantes de couplage déduites de cet enregistrement sont données dans le Tableau II. Elles sont en bon accord avec celles obtenues à partir des spectres enregistrés en bande X, compte tenu d'une certaine imprécision dans leur détermination à partir du spectre en bande Q.

—Une bande de faible intensité à $g = 2,056$ appelée O_1 . Nous n'avons pu mettre en évidence sur cet échantillon le signal parallèle correspondant attendu vers $g_{\parallel} = 2,39$ d'après les résultats de bande X. Il sera toutefois apparent sur les échantillons plus riches en cuivre.

—Les six raies du manganèse (II) (Mn^{2+} sur le spectre).

II. Influence de la concentration en cuivre sur le signal de RPE: Silicates $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ($0,2 \leq x \leq 2$)

1. Bande X

Pour un taux de substitution plus élevé du magnésium par le cuivre, le couplage

TABLEAU II

PARAMÈTRES DES SIGNAUX RPE (MESURÉS EN BANDE X ET Q) POUR LE SIGNAL PRINCIPAL T OBSERVÉ SUR L'ÉCHANTILLON $\text{Na}_2\text{Mg}_{4.98}\text{Cu}_{0.02}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$

	g_1	g_2	g_3	$A_1 \times 10^4/\text{cm}^{-1}$	$A_2 \times 10^4/\text{cm}^{-1}$	$A_3 \times 10^4/\text{cm}^{-1}$
Bande X à 77 K	2,091	2,135	2,517	23,0	41,0	45,9
Bande Q à 120 K	2,092	2,131	2,511	~24	~45	~42

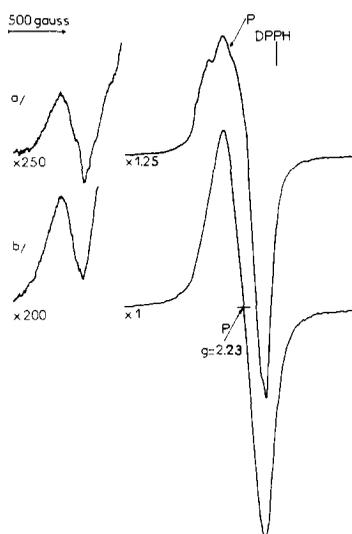


FIG. 3. Spectres RPE en bande X à 77 K des composés $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$: (a) $x = 0,5$; (b) $x = 1$ (P: signal dû aux paires cuivre tétraédrique-cuivre octaédrique).

dipolaire provoque un élargissement des raies de RPE. Toutefois, la structure hyperfine du signal T est toujours décelable pour la bande g_3 à 77 K jusqu'à une valeur de x égale à 0,5. Dans le spectre du composé correspondant (Fig. 3a) une nouvelle raie se développe au voisinage de $g = 2,30$. Elle augmente d'intensité lorsque la teneur en cuivre augmente et dès $x = 1$, elle masque toutes les autres raies du spectre. Cette nouvelle bande notée P est représentée sur la Fig. 3b. Elle est presque symétrique et centrée à $g = 2,229$, sa largeur entre maximum et minimum de la dérivée du signal d'absorption étant égale à 320 G. En même temps que cette nouvelle raie, il apparaît en champ faible un signal peu intense, ayant un g apparent égal à 4,56 dont l'intensité augmente avec x (Figs. 3a et b).

2. Bande Q

L'évolution des signaux est observée encore plus nettement en bande Q à 140 K

comme le montre le Fig. 4a représentant le spectre du composé $x = 0,5$. La structure hyperfine de la raie T a totalement disparu, mais on observe un dédoublement du signal g_3 qui se manifeste par un épaulement à $g'_3 = 2,46$. L'augmentation globale d'intensité du signal permet d'associer au signal O_1 (2,050) une bande parallèle à 2,390. Cette valeur est très proche de celle obtenue en bande X à partir des signaux O_1, O_2, O_3 de la Fig. 1a. La non résolution de la structure hyperfine attendue pour le signal O pourrait être due à l'élargissement des raies par interactions dipolaires et à la température d'enregistrement plus élevée (140 K au lieu de 77 K en bande X).

Enfin, on retrouve la signal P qui se développe pour une valeur de g voisine de 2.30. Lorsque la teneur en cuivre augmente, la raie P devient de plus en plus nette et son centre se déplace vers les champs faibles. Les enregistrements pour $x = 1$ et $x = 2$ sont reproduits sur les Figs. 4b et 4c. Le spectre observé pour $x = 2$ (Fig. 4c) est la superposition d'une raie T très élargie et du signal P. Le signal O a totalement disparu.

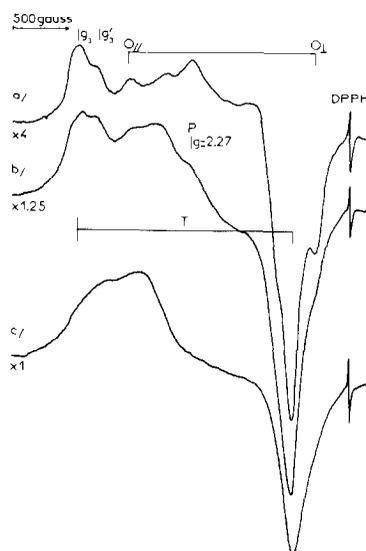


FIG. 4. Spectres RPE en bande Q des composés $\text{Na}_2\text{Mg}_{5-x}\text{Cu}_x\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$: (a) $x = 0,5$; (b) $x = 1$; (c) $x = 2$.

3. Spectres de réflexion diffuse

Les spectres de réflectance ont été enregistrés à température ordinaire pour tous les échantillons étudiés en RPE afin de caractériser les coordinences de l'ion cuivre et de déterminer les paramètres du champ cristallin.

Le spectre obtenu pour le silicate $\text{Na}_2\text{Mg}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ est représenté sur la Fig. 5.

On note la présence d'une raie intense à 925 nm (10800 cm^{-1}). D'autres bandes d'absorption larges et mal résolues se situent approximativement à 5,400, 8,000, $15,400\text{ cm}^{-1}$. En dehors d'une augmentation de l'absorption avec le taux de substitution des ions magnésium par les ions cuivre, nous n'avons pas noté de modification dans l'allure générale des spectres.

III. Discussion

1. Coordinence des ions cuivre

Dans les échantillons dilués ($x < 0,5$) les spectres RPE comportent deux signaux O et T caractérisant la présence des ions cuivre dans le réseau silicate. Le signal T est toujours largement prépondérant.

D'après les exemples connus (1-9), les valeurs du facteur de Landé du signal T, l'amélioration de la résolution des spectres

avec l'abaissement de la température d'enregistrement et surtout la faible valeur de la constante de couplage A_3 ($45,9 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$) sont en bon accord avec la coordinence tétraédrique de l'ion cuivre (II). Le caractère orthorhombique du signal T confirme la symétrie locale D_2 déduite des résultats de cristalochimie. Rappelons toutefois que ce résultat a été obtenu à partir de l'échantillon le plus concentré ($x = 2$) (1). Nous étudierons plus particulièrement ce signal dans la deuxième partie de cette discussion.

Les raies supplémentaires O seraient dues à des ions cuivre présents en faible quantité dans les sites octaédriques: les paramètres magnétiques indiquent une distorsion principalement tétragonale. On retrouve ainsi la double coordinence attendue pour l'ion cuivrique dans ces silicates. Nos résultats prouvent donc que dans la milarite où les deux types de sites, octaédrique et tétraédrique, sont présents, la substitution du magnésium par le cuivre se fait préférentiellement en site tétraédrique, quelle que soit la quantité de cuivre introduit.

L'apparition du signal P pour les fortes teneurs en cuivre s'accompagne de la présence d'une raie en champ faible. L'existence simultanée de ces deux raies montre que le signal P n'est pas dû à une espèce de spin égal à $\frac{1}{2}$. La raie en champ faible ($g = 4,6$) provient, en effet, des transitions $\Delta m_s = 2$ attendues dans le cas de paires d'ions cuivre (18). Dans la structure étudiée, la formation de paires d'ions cuivre (II) résulte de l'occupation par le cuivre d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique voisins. Octaèdres et tétraèdres mettent en commun une arête et le couplage entre ions cuivre (II) se fera par l'intermédiaire de deux oxygènes du réseau.

Pour un même ion de transition, les bandes $d-d$ d'un complexe tétraédrique observées dans les spectres de réflectance, sont plus intenses que pour un complexe

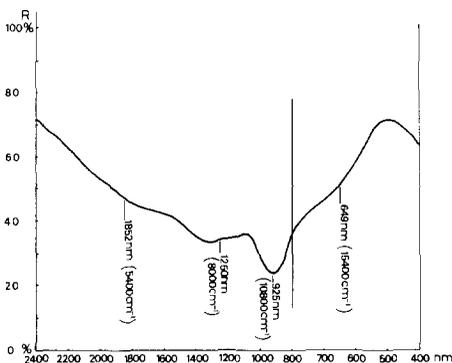


Fig. 5. Spectre de réflectance diffuse du silicate $\text{Na}_2\text{Mg}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ (référence $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$).

octaédrique; de plus elles sont déplacées vers le proche infra-rouge (17). En conséquence, le spectre de réflectance enregistré est caractéristique de l'ion cuivre en coordinence tétraédrique, puisque cette dernière est beaucoup plus abondante que la coordinence octaédrique, en accord avec les résultats de RPE où le signal O est masqué par les raies intenses du signal T.

2. Etude particulière du signal T

Les niveaux d'énergie de l'ion cuivre (II) placé dans un champ cristallin tétraédrique distordu sont donnés sur le diagramme de la Fig. 6 tiré de la publication de Bates (8). Ce diagramme utilise le formalisme du trou. Pour un site de symétrie D_2 , l'électron célibataire se trouve donc dans une orbitale $3d_{xy}$. Si l'on décrit l'électron par une fonction d'onde ne faisant intervenir que les orbitales d du cuivre et les orbitales de symétrie des ligands, il n'est pas possible d'expliquer les valeurs faibles du couplage hyperfin trouvées par RPE. Il faut supposer que les fonctions d'onde des niveaux B_1, B_2, B_3 sont une combinaison linéaire des orbitales $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ et des orbitales $4p_x, 4p_y$ et $4p_z$ de l'ion cuivre (II). Partant de cette hypothèse, Bates (8) a établi les formules donnant les valeurs de g et les constantes de couplage A . A partir de ces expressions il est possible de calculer les

divers coefficients des fonctions d'onde, et de ψ_{B_1} en particulier. Les formules données dans le tableau III sont déduites des expressions de Bates. Pour les obtenir nous avons supposé que:

—les fonctions d'onde $\psi_{B_1}, \psi_{B_2}, \psi_{B_3}$ font intervenir les orbitales $3d$ et $4p$ dans les mêmes proportions.

— ψ_{A_1} est une orbitale $3d_{x^2-y^2}$ pure

—dans les expressions de A_2 et A_3 , les termes faisant intervenir P_p et (g_{xx-2}) ou (g_{yy-2}) sont négligeables.

Dans ces formules K_0 représente une constante caractéristique de la partie isotrope du couplage hyperfin.

Dans le calcul, les valeurs déduites du spectre en bande X et données dans le Tab-

TABLEAU III
FORMULES DONNANT LES VALEURS DE g ET DE A

$$\psi_{B_1} = \frac{N_1}{(1+k'^2)^{1/2}} |d_{xy}\rangle + \frac{k'}{(1+k'^2)^{1/2}} |4p_x\rangle + \alpha' |\phi_L\rangle$$

$\alpha' |\phi_L\rangle$: contribution due aux ligands

$$(g_{zz} - 2,002) = \frac{-8N_1 \lambda_d}{(1+k'^2)(E_4 - E_1)}$$

$$(g_{xx} - 2,002) = \frac{-2(N_1^2 \lambda_d - k'^2 \lambda_p)(1 - k'^2)}{(1+k'^2)^2(E_2 - E_1)}$$

$$(g_{yy} - 2,002) = \frac{-2(N_1^2 \lambda_d - k'^2 \lambda_p)(1 - k'^2)}{(1+k'^2)^2(E_3 - E_1)}$$

$$A_{zz} = A_3 = -\frac{N_1^2}{(1+k'^2)} P_d \left(\frac{4}{7} + K_0 \right) - \frac{k'^2}{(1+k'^2)} P_p \left(-\frac{4}{5} + K_0 \right) + P_d (g_{zz} - 2,002) + \frac{3}{7} P_d \bar{g}_L - 2,002$$

$$\bar{A}_L = \frac{A_1 + A_2}{2} = -\frac{N_1^2}{(1+k'^2)} P_d \left(-\frac{2}{7} + K_0 \right) - \frac{k'^2}{(1+k'^2)} P_p \left(\frac{2}{5} + K_0 \right) + \frac{11}{14} P_d \bar{g}_L - 2,002$$

$$P_{d,p} = 2\gamma\mu_0\mu_v \langle r^{-3} \rangle 3d, 4p$$

$$\bar{g}_L = \frac{g_{xx} + g_{yy}}{2}$$

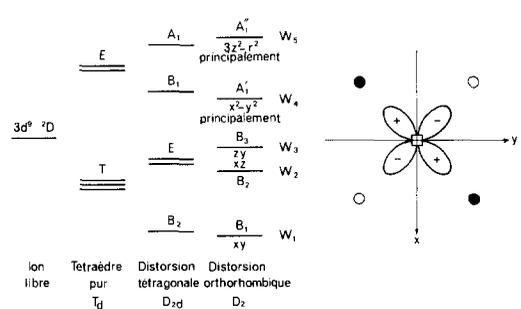


FIG. 6. (a) Séparation des niveaux d'énergie pour un ion de transition d^9 en champ tétraédrique. (b) Fonction d'onde $3d_{xy}$ dans le plan xy contenant l'ion Cu^{2+} . (●: Oxygène au-dessus du plan; ○: Oxygène en-dessous du plan.)

leau III sont utilisées. Les constantes de couplage A_1 , A_2 et A_3 sont supposées négatives et les paramètres K_0 , P_p et P_d ont pour valeur numérique respective 0,4; 0,036 cm^{-1} et 0,04 cm^{-1} . On obtient alors $k' = 0,35$ et $N_1 = 0,92$.

Pour expliquer nos résultats, il faut donc supposer une participation de l'orbitale $4p_z$ à la fonction d'onde ψ_{B_1} de l'état fondamental, donnée par l'expression: $k'^2/(1+k'^2)$ égale à 0,11. Avec une attribution différente des signes aux constantes A_i , il n'est pas possible d'obtenir des valeurs cohérentes.

Connaissant les valeurs de k' et N_1 , une estimation des écarts d'énergie intervenant dans les expressions donnant les valeurs de g a été faite. Les valeurs suivantes du couplage spin orbite $\lambda_d = -829 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda_p = -900 \text{ cm}^{-1}$ sont utilisées (8, 19). On trouve alors:

$$g_3 = g_{zz} \quad W_4 - W_1 = 10580 \text{ cm}^{-1};$$

$$g_2 = g_{xx} \quad W_3 - W_1 = 9380 \text{ cm}^{-1};$$

$$g_1 = g_{yy} \quad W_2 - W_1 = 6270 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs trouvées pour les transitions $d-d$ sont en assez bon accord avec le spectre de réflectance de la Fig. 5.

Il est possible à partir des formules du champ cristallin données par Bates (8) de calculer k' par une autre méthode. En effet, le champ cristallin tétraédrique mélange à d_{xy} une contribution de p_z estimé à $-eV_{d,p}/125,000$. Le calcul de l'élément de matrice $V_{d,p}$ du champ cristallin conduit à k' . Si l'on ne considère que l'écrasement du tétraèdre selon Oz (Fig. 7) le coefficient k' peut se calculer à partir de la formule suivante adaptée de Bates (8):

$$k' = d \cdot (4\rho^4 - 1)^{1/2} \frac{(W_4 - W_1)}{125,000} \cdot 2,17$$

avec d en Å

Dans cette formule le rapport ρ égal à l_1/l_2 et la distance Cu-O égale à d sont tirés des résultats structuraux. La valeur $W_4 -$

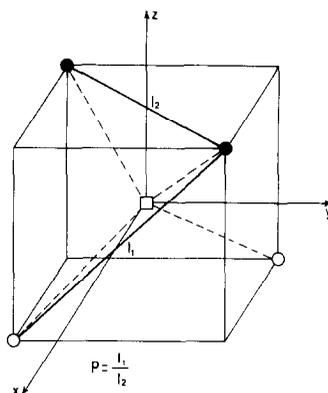


FIG. 7. L'ion cuivre (II) en symétrie de site approchée D_{2d} . (●: Oxygène au-dessus du plan; ○: Oxygène en-dessous du plan.)

W_1 est donnée par la réflectance diffuse ($10,800 \text{ cm}^{-1}$).

Considérant $d_{\text{CuO}} \approx 2 \text{ Å}$ et $\rho = 0,85$ on obtient $k' = 0,39$. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé à partir des données de RPE (0,35).

Les résultats spectroscopiques obtenus pour les ions cuivre (II) présents dans la milarite sont donc bien caractéristiques d'une symétrie ponctuelle D_2 du site. On doit considérer que l'orbitale contenant l'électron célibataire est un mélange des orbitales $3d_{xy}$ et $4p_z$ dans les proportions respectives 76 et 11%. Si l'on néglige la valeur des intégrales de recouvrement, la covalence des liaisons (Cu-O) dans cette structure peut être estimée à 13%.

Références

1. N. NGUYEN, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **34**, 1 (1980).
2. N. E. HEDGECOCK ET S. C. CHAKRAVARTY, *Can. J. Phys.* **44**, 2749 (1966).
3. M. DE WIT ET A. R. REINBERG, *Phys. Rev.* **163**, 261 (1967).
4. R. E. DIETZ, H. KAMIMURA, M. D. STURGE, ET A. YARIV, *Phys. Rev.* **132**, 1559 (1963).
5. C. A. BATES, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 465 (1964).
6. G. F. LYNCH ET M. SAYER, *J. Magn. Reson.* **15**, 514 (1974).
7. V. G. KRISHNAN, *J. Chem. Phys.* **68**, 660 (1978).

8. C. A. BATES, W. S. MOORE, K. J. STANDLEY, ET K. W. H. STEVENS, *Proc. Phys. Soc.* **79**, 73 (1962).
9. R. J. DUDLEY, B. J. HATHAWAY, ET P. G. HODGSON, *J. Chem. Soc. Dalton 1*, 882 (1972).
10. M. SHARNOFF, *J. Chem. Phys.* **42**, 3383 (1965).
11. I. H. PARKER, *J. Phys. C*, **4**, 2967 (1971).
12. N. V. BELOV ET T. N. TARKHOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **69**, 365 (1949).
13. T. ITO, N. MORIMOTO, ET R. SADANAGA, *Acta Crystallogr.* **5**, 209 (1952).
14. A. MYASHIRO, *Amer. Mineral.* **41**, 104 (1956).
15. E. OLSEN ET T. E. BUNCH, *Amer. Mineral.* **55**, 875 (1970).
16. E. W. ROEDDER, *Amer. J. Sci.* **249-81**, 774 (1951).
17. D. SUTTON, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes." McGraw-Hill, New York (1968).
18. C. C. CHAO ET J. H. LUNDSFORD, *J. Chem. Phys.* **57**, 2890 (1972).
19. C. E. MOORE, "Atomic Energy Levels." National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1952).