

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

CARLO DE ASMUNDIS, FRANCESCO GESMUNDO

**Studio degli spettri EPR di soluzioni solide di ossido  
ferrico nell'ossido di scandio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 57 (1974), n.3-4, p.  
213-220.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1974\\_8\\_57\\_3-4\\_213\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_57_3-4_213_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Studio degli spettri EPR di soluzioni solide di ossido ferrico nell'ossido di scandio.* Nota (\*) di CARLO DE ASMUNDIS (\*\*) e FRANCESCO GESMUNDO (\*\*), presentata dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The EPR spectra of solid solutions of ferric oxide in scandium oxide have been studied. When the concentration of the ferric ions increases the typical spectrum of the isolated ions observed in the dilute samples is gradually replaced by a strong Lorentzian spectrum which is attributed to clusters of magnetically coupled ferric ions. An approximate value of the range of action of the exchange forces and the kind of magnetic behaviour of the concentrated samples is deduced from the EPR spectra.

In precedenti lavori [1, 2, 3] si sono studiati gli spettri EPR di soluzioni solide di ossido ferrico in ossidi diamagnetici di metalli trivalenti: riportiamo in questo lavoro i risultati di uno studio analogo di soluzioni solide di ossido ferrico nell'ossido di scandio, nel quale esso è solubile fino ad un massimo di 45 mol % [4].

L'ossido di scandio cristallizza nel sistema cubico e possiede la struttura di tipo C degli ossidi delle terre rare, con gruppo spaziale  $Ia\bar{3}$  [5]. La cella elementare contiene 16 unità di formula ed i cationi sono distribuiti tra due tipi di siti. Infatti dei 32 ioni contenuti nella cella elementare 24 occupano siti a simmetria 2 (A) e 8 siti a simmetria  $\bar{3}$  (B). Entrambi i siti possiedono una coordinazione ottaedrica molto distorta rispetto all'ossigeno, ottenuta eliminando due atomi di ossigeno dai vertici di un cubo deformato che circonda i cationi [6], ma, mentre per gli ioni di tipo B le sei distanze M—O sono uguali, per quelli di tipo A si trovano tre diversi valori delle distanze metallo—ossigeno [5]. Nella struttura risultante ogni ione A è circondato da quattro ioni A e due ioni B a minima distanza, mentre ogni ione B ha sei vicini di tipo A. Nelle soluzioni solide il ferro può occupare sia le posizioni A che le B, e pertanto le interazioni magnetiche prevalenti, e cioè quelle tra ioni vicini alla minima distanza, sono sia di tipo A—A che di tipo A—B.

Nelle soluzioni solide diluite gli ioni ferrici sono posti a distanze grandi tra loro, e si possono considerare isolati nel senso che producono uno spettro EPR che risente soltanto degli effetti del campo cristallino al quale gli ioni sono sottoposti. Quando però la concentrazione del ferro in soluzione aumenta diventa sempre più probabile che un generico ione ferrico abbia uno o più ioni ferrici in siti cationici vicini. Si sviluppano allora delle interazioni magne-

(\*) Pervenuta all'Accademia l'8 ottobre 1974.

(\*\*) Centro Studi di Chimica e Chimica Fisica Applicata alle Caratteristiche di Impiego dei Materiali C.N.R., Piazzale J. F. Kennedy, Genova.

tiche tra ioni adiacenti che possono modificare profondamente lo spettro EPR. Pertanto lo studio delle modificazioni dello spettro provocate da un aumento della concentrazione degli ioni paramagnetici è in grado di fornire delle indicazioni sulla entità e la portata delle interazioni magnetiche nella matrice considerata.

La determinazione delle caratteristiche magnetiche di queste soluzioni è interessante in relazione alle proprietà degli ossidi puri che possiedono la stessa struttura, e che in parte sono antiferromagnetici con basse temperature di Néel, e presentano in generale dei valori negativi della temperatura paramagnetica di Curie, considerati indice della prevalenza di interazioni di tipo antiferromagnetico [7].

#### PARTE SPERIMENTALE

Le soluzioni solide sono state preparate a partire dagli ossidi puri, mescolandoli e macinandoli con cura e poi riscaldando la miscela per 48 ore a  $1000^{\circ}\text{C}$ . L'omogeneità e la struttura cristallina dei campioni sono state controllate mediante la diffrazione ai raggi X. Sono stati studiati solamente i campioni aventi una concentrazione di ferro  $f \leq 0,2$  dove  $f$  indica la frazione molare del ferro rispetto agli ioni trivalenti, perché per più alti valori di  $f$  i campioni producono uno sbilanciamento del ponte a microonde dello spettrometro che non permette un'accurata misura dei parametri degli spettri.

Gli spettri EPR sono stati misurati con uno spettrometro Varian V - 4502-12 operante in banda X ( $\nu \approx 9,52 \text{ KMHz}$ ) con una modulazione di 100 KHz. La temperatura dei campioni poteva essere variata tra  $100^{\circ}$  e  $573^{\circ}\text{K}$  con un accessorio commerciale a temperatura variabile. I valori di  $g$  sono stati ottenuti per confronto con DPPH policristallino.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli spettri EPR di alcuni campioni di soluzioni solide a concentrazione di ferro crescente sono mostrati in fig. 1. Le soluzioni diluite presentano uno spettro complesso che deve essere attribuito a ioni ferrici isolati nei siti A e B dell'ossido di scandio (curva *a*). Nello spettro del campione con  $f = 0,03$  compare, accanto agli assorbimenti caratteristici degli ioni isolati, un ulteriore assorbimento di forma circa Lorentziana centrato ad un valore di  $g \approx 2$  (curva *b*), che diviene sempre più intenso con l'aumentare di  $f$ , fino a quando rimane l'unico assorbimento osservabile (curva *c*) per  $f \geq 0,10$ .

Lo spettro dei campioni diluiti presenta numerosi assorbimenti distribuiti in un ampio intervallo di valori del campo magnetico. Esso è quasi certamente costituito dall'insieme di due diversi spettri, quello degli ioni A soggetti ad un campo cristallino a simmetria rombica e quello degli ioni B in campo a simmetria assiale. Infatti il ferro dovrebbe potere assumere entrambe le posizioni cationiche, avendo un raggio ionico ( $r = 0,64 \text{ \AA}$ ) nettamente inferiore a quello dello scandio ( $r = 0,81 \text{ \AA}$ ) [8].

Lo spettro EPR di ioni ferrici in siti a simmetria inferiore alla cubica è espresso mediante l'Hamiltoniano di spin [9]:

$$(1) \quad \mathcal{H} = g \beta \underline{H} \cdot \underline{S} + D \left\{ S_z^2 + \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2)$$

trascurando i termini di ordine superiore dovuti al campo cristallino perché normalmente piccoli e non rilevanti per lo spettro di polveri [9, 10, 11]. L'ana-

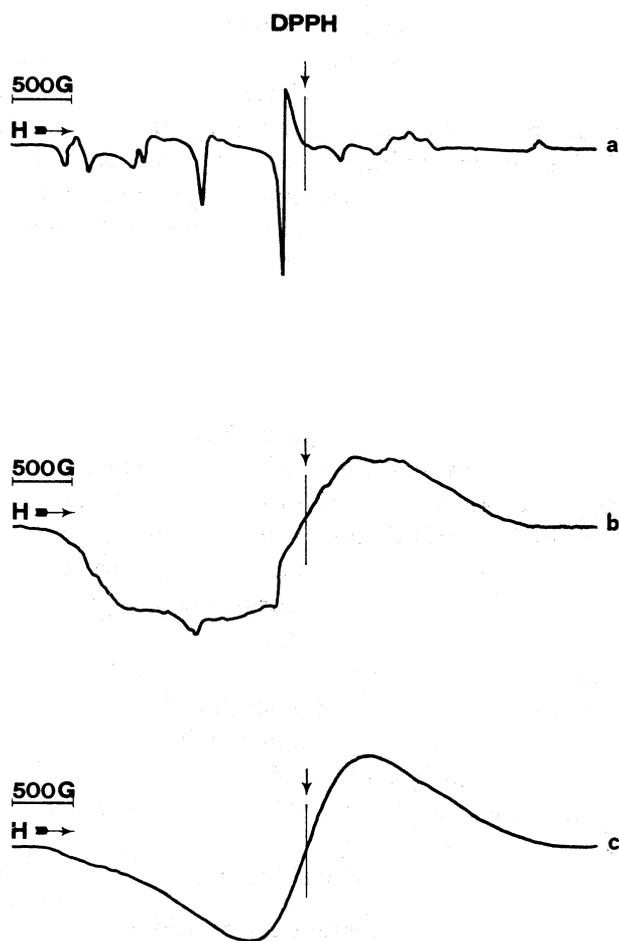


Fig. 1. - Spettri EPR delle soluzioni solide  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :  
(a)  $f = 0,005$ ; (b)  $f = 0,05$ ; (c)  $f = 0,2$ .

lisi dello spettro, impiegando l'Hamiltoniano di spin semplificato della equazione (1), consiste nel determinare i valori dei parametri D ed E, che rappresentano i termini assiale e rombico del campo cristallino. La determinazione accurata di questi parametri richiede l'impiego di cristalli singoli che per questo sistema non sembrano essere stati studiati finora. Anche gli spettri EPR di polveri possono essere utilizzati per ricavare i valori approssimati di D ed E,

impiegando le previsioni teoriche delle posizioni degli assorbimenti più intensi [9, 10, 11]. La presenza di due spettri sovrapposti e la incertezza nell'attribuire correttamente ai due spettri i vari assorbimenti osservati impediscono però in questo caso di ricavare valori certi di questi parametri. Si può soltanto osservare che lo spettro misurato non presenta un assorbimento intenso ad un valore di  $H/H_0 = 1/3$  ( $H_0 = h\nu / g\beta$ ) previsto per ioni ferrici in campo assiale forte ( $D \gg h\nu$ ), né ad  $H/H_0 = 0,467$  previsto per ioni ferrici in campo rombico forte ( $D \gg h\nu$ ,  $E/D = 1/3$ ) [11]. Pertanto il campo cristallino che agisce sugli ioni sia nei siti A che nei B non è particolarmente forte.

La intensità relativa dello spettro EPR degli ioni isolati è riportata in fig. 2 in funzione della concentrazione del ferro  $f$ . La intensità è stata ottenuta calcolando il primo momento dello spettro [12] sulla base dell'assorbimento intenso e quasi simmetrico centrato a circa 3140 G. Esso appartiene ad un solo tipo di ioni ferrici (A o B) ma, siccome i rapporti di intensità tra le varie componenti dello spettro degli ioni isolati risultano praticamente indipendenti da  $f$ , si presume che per ambedue gli spettri si abbia la stessa dipendenza della intensità dalla concentrazione del ferro. Questo equivale a supporre che gli ioni ferrici non abbiano nessuna preferenza per i siti A e B, ma si distribuiscano a caso tra le posizioni disponibili. La intensità così misurata aumenta dapprima con  $f$  fino a raggiungere un massimo per  $f \approx 0,01$ , e diminuisce poi per un ulteriore aumento di  $f$ . La diminuzione di intensità dello spettro degli ioni isolati per  $f > 0,01$  è dovuta alla crescente importanza che assumono le interazioni di scambio tra ioni ferrici via via che la concentrazione del ferro aumenta. Queste interazioni infatti modificano completamente lo spettro EPR rispetto a quello degli ioni isolati nella stessa matrice, se la costante di interazione di scambio tra due ioni vicini  $J$  è maggiore del quanto delle microonde dello spettrometro ( $h\nu \approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$ ) [13].

Se si ammette che ogni ione ferrico possa dare interazioni di scambio forti con altri ioni ferrici nei  $m$  siti cationici più vicini, uno ione ferrico potrà considerarsi isolato solo se non possiede alcun ione identico sui  $m$  siti adiacenti. La frazione molare di questi ioni ferrici isolati  $f_0$  si può esprimere in funzione della concentrazione totale del ferro  $f$  e di  $m$  nella forma [1]:

$$(2) \quad f_0 = f(1 - f)^m.$$

Fissato il valore di  $m$ ,  $f_0$  presenterà un massimo per un valore di  $f$  dato da  $f = \frac{1}{m+1}$ . Essendo l'intensità dello spettro degli ioni isolati proporzionale ad  $f_0$ , essa presenterà un massimo allo stesso valore di  $f$  per cui si ha un massimo di  $f_0$ . Se si impiega il valore sperimentale di  $f$  per cui la intensità dello spettro è massima ( $f = 0,01$ ), si ricava  $m = 99$ . Se per semplicità si suppone che gli ioni siano distribuiti con continuità nel reticolo, si ottiene che le 99 posizioni cationiche adiacenti ad un generico sito cationico sono comprese entro una sfera di raggio  $r_0 = 8,9 \text{ \AA}$ , essendo il lato della cella cubica di  $\text{Sc}_2\text{O}_3$   $a = 9,810 \text{ \AA}$  [15]. Il valore di  $r_0$  così ottenuto rappresenta il raggio medio di azione delle interazioni di scambio forti tra ioni ferrici nell'ossido di scandio.

L'assorbimento intenso che compare nello spettro dei campioni con  $f \geq 0,03$  ha una forma simmetrica e quasi Lorentziana ed è centrato ad un valore di  $g = 2,033$ . Questo assorbimento è caratteristico di soluzioni concentrate di ioni ferrici in ossidi diamagnetici ed è dovuto a gruppi di ioni associati da interazioni di scambio forti. Per altri sistemi si è mostrato che questo spettro non può essere attribuito a coppie ma a gruppi più numerosi di ioni ferrici vicini [1, 2, 3].

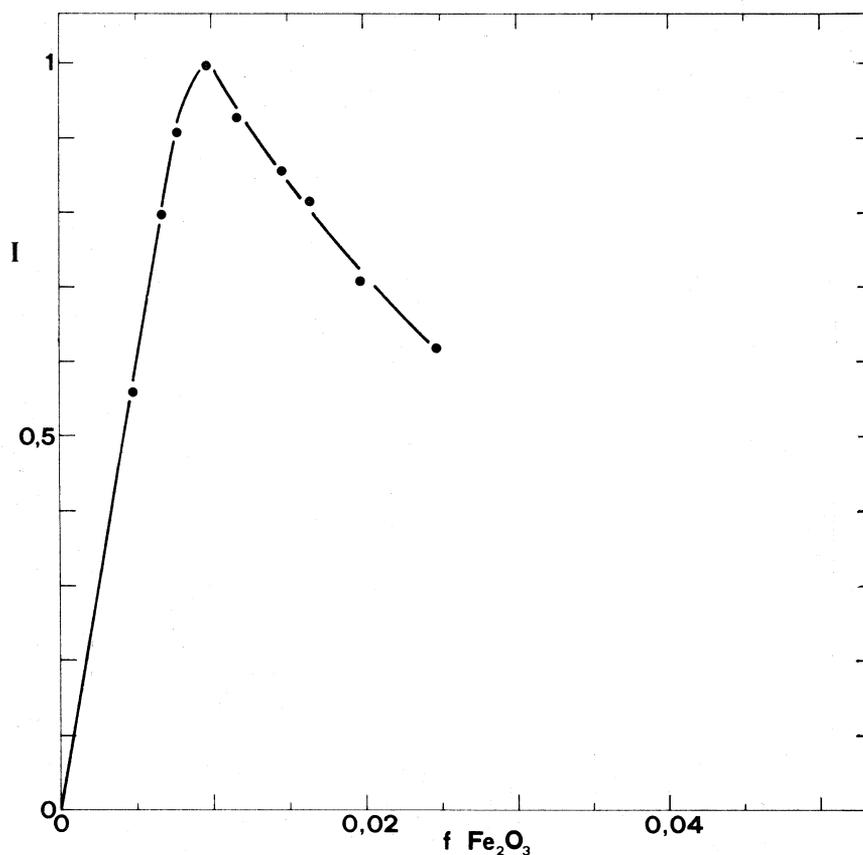


Fig. 2. - Intensità relativa a temperatura ambiente dello spettro EPR degli ioni isolati in funzione della concentrazione del ferro.

Questa conclusione è basata sulla previsione dello spettro di coppie mediante l'Hamiltoniano di spin [14]:

$$(3) \quad \mathcal{H} = g \beta \underline{H} \cdot \underline{S} + \frac{1}{2} J \{ S(S+1) - 2s(s+1) \} + \\ + D_s \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E_s (S_x^2 - S_y^2)$$

dove  $J$  è la costante di scambio,  $s$  è lo spin di uno ione ed  $S$  lo spin della coppia, mentre  $D_s$  ed  $E_s$  sono i parametri usuali di zero field splitting della coppia.

Essi sono funzione sia dello spin  $S$  che dei valori di  $D$  ed  $E$  degli ioni isolati e delle interazioni magnetiche tra i due ioni [13]. La mancata conoscenza dei valori di  $D$  ed  $E$  per gli ioni isolati di tipo A e B rende impossibile in questo caso il calcolo dello spettro delle coppie. Ciononostante la pura interazione dipolare che fornisce al termine assiale  $D_S$  della coppia un contributo della forma  $D_d = -g^2 \beta^2 / r^3$  [13] è sufficiente a rendere lo spettro tanto anisotropo

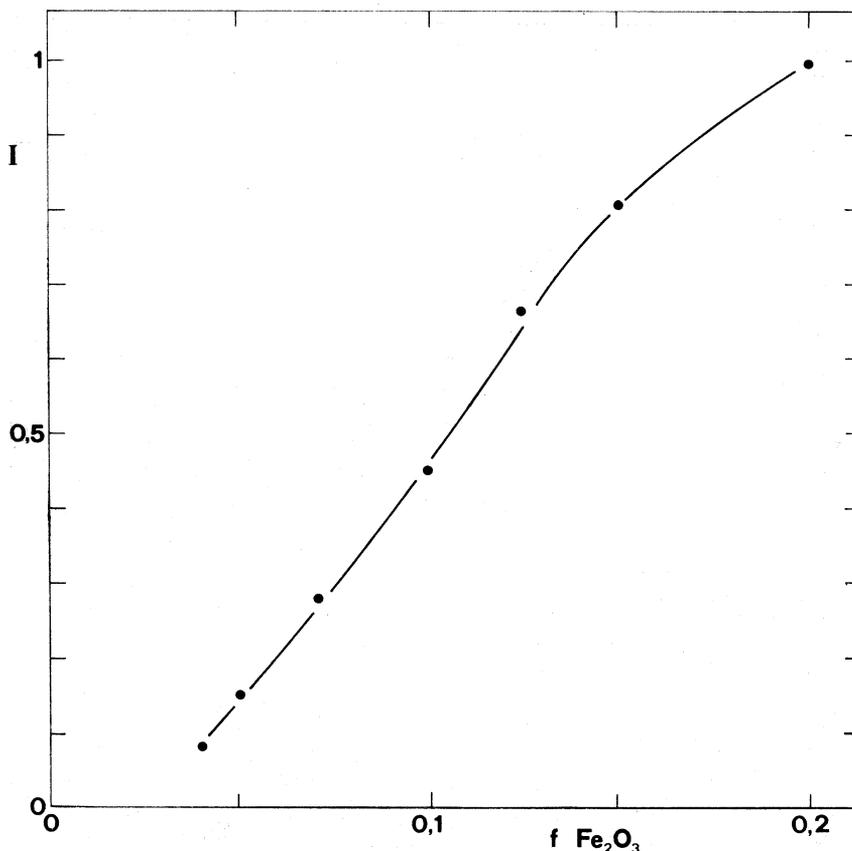


Fig. 3. - Intensità relativa a temperatura ambiente dello spettro EPR degli ioni associati in funzione della concentrazione del ferro.

da escludere un contributo significativo delle coppie allo spettro degli ioni associati, come è stato mostrato anche nel caso di ioni posti in siti a simmetria cubica [15, 16]. Pertanto anche in questo caso lo spettro osservato nei campioni più concentrati viene attribuito a gruppi di più di due ioni ferrici.

La intensità dello spettro degli ioni associati aumenta regolarmente con  $f$ , come mostrato in fig. 3, indicando che praticamente tutti gli ioni ferrici in soluzione forniscono il loro contributo allo spettro. Infatti per  $f \geq 0,05$  la concentrazione degli ioni isolati, espressa dalla equazione (1) è trascurabile rispetto a quella degli ioni associati.

Un ultimo aspetto interessante dello spettro degli ioni associati è costituito dalla dipendenza del prodotto  $IT$  (dove  $I$  è l'intensità relativa dello spettro e  $T$  la temperatura assoluta) da  $T$ , riportata in fig. 4 per alcuni campioni. Le curve mostrano che tale prodotto è relativamente indipendente da  $T$  per campioni a bassa concentrazione ( $f \leq 0,1$ ) mentre diminuisce con  $T$  per campioni più concentrati.

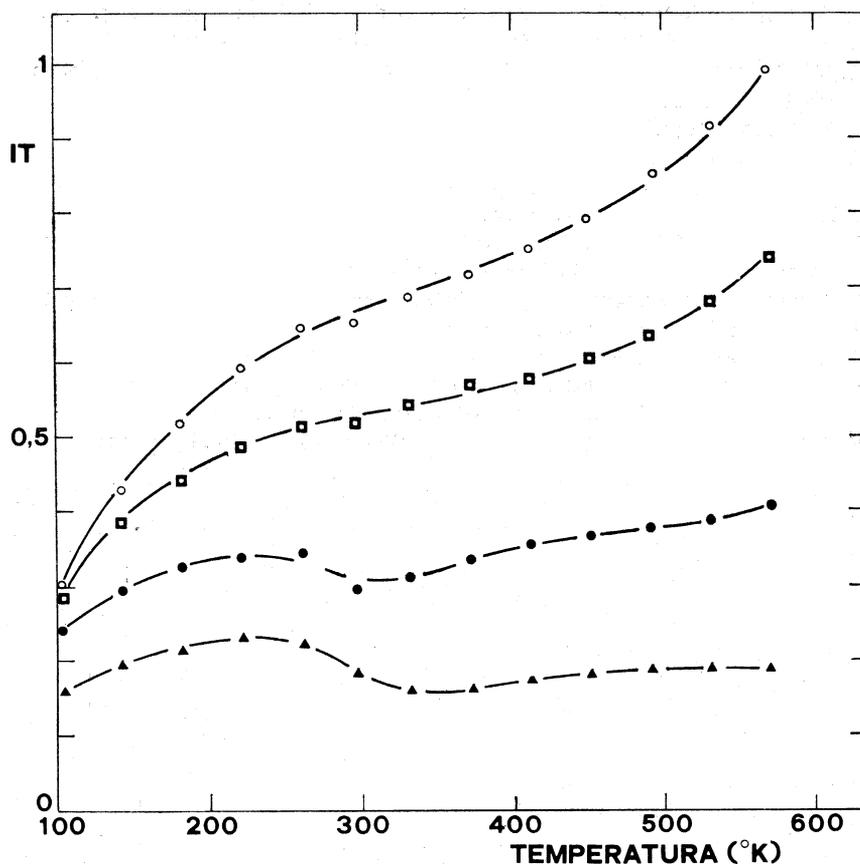


Fig. 4. - Variazione di  $IT$  in funzione della temperatura per gli spettri EPR degli ioni associati di diversi campioni: ▲  $f = 0,07$ ; ●  $f = 0,10$ ; ◻  $f = 0,15$ ; ○  $f = 0,20$ .

Questo comportamento è stato già osservato in soluzioni solide di composti antiferromagnetici in ossidi diamagnetici ed è ritenuto un'indicazione della esistenza di prevalenti interazioni antiferromagnetiche [1, 2, 3, 16, 17]. L'andamento osservato nei campioni più concentrati indica pertanto che le interazioni più forti fra ioni ferrici nell'ossido di scandio sono di tipo antiferromagnetico, in analogia a quanto si verifica per gli ossidi magnetici che presentano la stessa struttura dell'ossido di scandio [7].

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli ed i suggerimenti, il prof. V. Lorenzelli per l'interesse mostrato alla presente ricerca ed il sig. S. Merlo per l'esecuzione delle misure.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. GESMUNDO e C. DE ASMUNDIS (1972) – « J. Phys. Chem. Solids », 33, 1861.
- [2] F. GESMUNDO e C. DE ASMUNDIS (1973) – « J. Phys. Chem. Solids », 34, 637.
- [3] F. GESMUNDO e C. DE ASMUNDIS (1974) – « J. Phys. Chem. Solids », 35, 1007.
- [4] J. CASSEDANNE e H. FORESTIER (1960) – « Compt. Rendus », 245, 2898.
- [5] S. GELLER, P. ROMO e J. P. REMEIKA (1967) – « Z. Kristallogr. », 124, 136.
- [6] L. PAULING e M. D. SHAPPELL (1930) – « Z. Kristallogr. », 75, 128.
- [7] M. M. SCHIEBER (1967) – In *Experimental Magnetochemistry*, E. P. Wohlfarth ed., North Holland, Amsterdam, Vol. 8, p. 305.
- [8] L. H. AHRENS (1952) – « Geochim. Cosmochim. Acta », 2, 155.
- [9] R. D. DOWSING e J. F. GIBSON (1969) – « J. Chem. Phys. », 50, 294.
- [10] A. AASA (1970) – « J. Chem. Phys. », 52, 3919.
- [11] T. I. BARRY (1967) – « NPL Report. IMU Ex 6.
- [12] S. J. WYARD (1965) – « J. Sci. Instr. », 42, 769.
- [13] J. OWEN (1961) – « J. Appl. Phys. », 32, 213 S.
- [14] A. ABRAGAM e B. BLEANEY (1970) – In *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, p. 533.
- [15] F. GESMUNDO e P. F. ROSSI (1973) – « J. Solid State Chem. », 8, 287.
- [16] F. GESMUNDO e P. F. ROSSI (1973) – « J. Solid State Chem. », 8, 297.
- [17] C. P. POOLE e I. F. ITZEL (1964) – « J. Chem. Phys. », 41, 287.
- [18] F. S. STONE e J. C. VICKERMAN (1971) – « Trans. Farad. Soc. », 67, 316.