

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\bar{k}hl) &= \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i f_i \{ \exp [2\pi j(\bar{k}x_i + hy_i + lz_i)] \\ &\quad + \exp [2\pi j(ky_i + hx_i + lz_i)] \\ &\quad + \exp [2\pi j(kx_i + h\bar{y}_i + lz_i)] \\ &\quad + \exp [2\pi j(\bar{k}y_i + hx_i + lz_i)] \} \\ &= \mathbf{P}(hkl) \end{aligned}$$

and in general

$$\mathbf{P}(hkl) \equiv \mathbf{P}(\bar{k}hl) \equiv \mathbf{P}(\bar{h}\bar{k}l) \equiv \mathbf{P}(k\bar{h}l).$$

The intensity resulting from the overlap of these reflexions in the powder pattern is

$$I(|\mathbf{k}|) = |\mathbf{P}\{hkl\}|^2 (\sin^2 \tau_{hkl} + \sin^2 \tau_{\bar{k}hl} + \sin^2 \tau_{\bar{h}\bar{k}l} + \sin^2 \tau_{k\bar{h}l})$$

where $\tau_{\{hkl\}}$ are the angles between the scattering vectors of the form $\{hkl\}$ and the common direction of $\mathbf{P}\{hkl\}$. The averaging procedure is therefore identical to that described by Shirane for structures with a unique spin direction and thus the same rules apply to the different configurational symmetries.

Conclusions

It has been shown that the magnitudes of the spins associated with the magnetic atoms and the angles between them are contained within the modulus of the vector

structure factor and are available for all configurational symmetries. The information concerning the angles between spin directions and the crystallographic axes is contained in the expression $\langle \sin^2 \tau \rangle$ and as previously shown by Shirane these angles may be determined when the configurational symmetry is orthorhombic, monoclinic or triclinic. When the configurational symmetry is uniaxial the value of $\langle \sin^2 \tau \rangle$ is dependent only on the angles between the spin directions and the unique axis, and when the configurational symmetry is cubic the value of $\langle \sin^2 \tau \rangle$ is $\frac{2}{3}$ and no information is available concerning the relationship between the spin directions and the crystallographic axes.

The results obtained above could equally well be applied to multi-domain single crystals where the direction of \mathbf{P} is rotated in different domains and the direction of \mathbf{k} remains fixed.

The conclusions are in complete agreement with those previously reached by spin density Patterson methods.

References

- HALPERN, O. & JOHNSON, M. H. (1939). *Phys. Rev.* **55**, 898–923.
 LITVIN, D. B. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 785–791.
 SHIRANE, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 282–285.
 WILKINSON, C. & LISHER, E. J. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 453–461.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 857

Désordre structural et transformation de phase dans les fluosilicates de Fe, Mg, Mn. Par G. JEHANNO et F. VARRET, *Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

(Reçu le 24 avril 1975, accepté le 10 juin 1975)

FeSiF₆·6H₂O shows extra reflexions inconsistent with the space group $R\bar{3}m$. The same conclusion applies, for $T > 300\text{K}$, to MgSiF₆·6H₂O whose structure is similar to that of MnSiF₆·6H₂O. These three compounds undergo similar phase transformations with decreasing temperature.

Les fluosilicates de formule générale MSiF₆·6H₂O (M = métal divalent) ont été décrits comme des déformations rhomboédriques de la structure CsCl. Certains d'entre eux (M = Ni, Co, Zn) présentent les éléments de symétrie du groupe $R\bar{3}$ alors que pour d'autres (M = Fe, Mg), le groupe $R\bar{3}m$ avait été retenu.

Concernant le fluosilicate de fer, à la température ambiante, les conclusions de Hamilton (1962) sont généralement admises. Selon Hamilton, il existe, pour les octaèdres de chaque type d'anions, deux orientations possibles symétriques par rapport aux plans $\{11.0\}$, (maille hexagonale: $Z=3$). Ces deux situations, également probables, sont intimement mêlées dans le cristal, ce qui laisse apparaître les miroirs.

Au cours de notre étude, il nous est apparu que les conclusions de Hamilton étaient erronées. A la température ambiante on observe bien des miroirs confondus avec les plans $\{11.0\}$ de la maille hexagonale, mais il apparaît des réflexions supplémentaires très élargies à des positions approximatives correspondant à des indices tels que $-h+k+l=3n\pm 1$, incompatibles avec le groupe $R\bar{3}m$ [Fig. 1(a)].

Par abaissement de la température jusqu'à 245K, ces taches s'affinent progressivement jusqu'à devenir aussi fines que les réflexions normales [Fig. 1(b)]. Les diagrammes de cristal tournant autour de l'axe ternaire révèlent alors que ces taches supplémentaires ne se situent pas exactement dans les strates de réflexions dites normales, mais de part et d'autre de ces strates. Le pseudo-hexagone de taches de surstructures (réflexions non indicées) centré sur 22.3, de la Fig. 1(b) est, en réalité, un octaèdre très aplati suivant c^* , les trois taches les plus intenses se situant au-dessous de la strate, les trois taches les plus faibles au-dessus. La distance entre ces deux groupes de taches, sensiblement égale à $c^*/7$ à 260K, évolue en fonction de la température: lorsque T décroît, les réflexions se rapprochent des strates sans jamais s'y localiser parfaitement. Ces taches supplémentaires accompagnent toutes les strates à l'exception de la strate équatoriale. Il s'agit là, de toute évidence, d'un nouvel exemple de structure modulée.

Dans le cas de MgSiF₆·6H₂O, pour $T > 300\text{K}$, nous avons mis en évidence, un système de réflexions supplémentaires analogue mais, cette fois, elles sont toujours très fines et situées très exactement dans les strates norma-

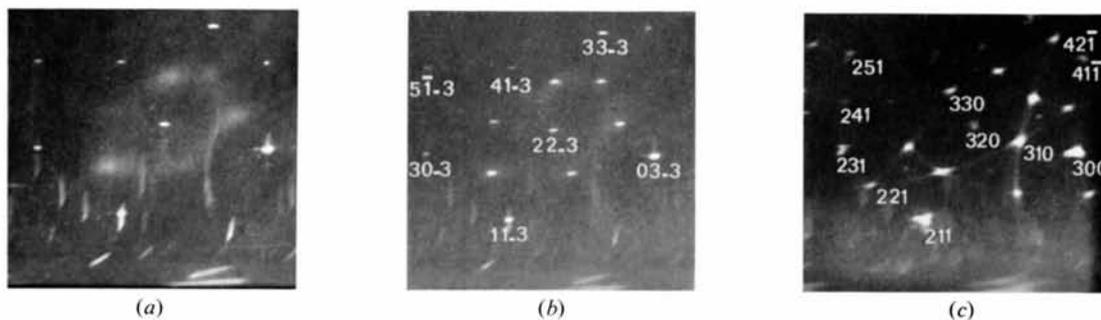


Fig. 1. Portions correspondantes de diagrammes de Weissenberg (chambre Nonius: $2R = 57,3$ mm). Axe de rotation: c . Strate 3 (équi-inclinaison) Rayonnement $Co K\alpha$. (a) $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, $T = 295$ K. (b) $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, $T = 250$ K. Indexation des réflexions normales (maille hexagonale). (c) $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $T = 225$ K. Indexation des réflexions monocliniques relatives à un seul individu de macle. Les réflexions de surstructure de la phase haute température, très affaiblies, se situent aux centres de gravité des triangles curvilignes.

les. Il en est de même pour $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $T > 230\text{K}$, mais dans ce cas la strate équatoriale comporte elle aussi, de très faibles réflexions de surstructure.

La présence de ces réflexions supplémentaires suggère l'existence de corrélations périodiques tridimensionnelles entre les octaèdres d'oxygène et/ou de fluor, pouvant induire des déplacements atomiques parallèlement à c . Le cas du fluosilicate de fer est particulièrement intéressant. La portée de corrélation varie continuellement et rapidement avec la température: très grande vers 250K, elle est déjà faible à la température ambiante ce qui se traduit par l'élargissement important des réflexions supplémentaires. Cette évolution avec la température incline à penser que le désordre structural a un caractère dynamique: les octaèdres d'anions oscilleraient, leurs orientations restant corrélées à plus ou moins grande distance. Par ailleurs, l'analyse des intensités des réflexions supplémentaires devrait permettre de caractériser la modulation des positions atomiques le long de c .

Transformation de phase

Les trois composés ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$) subissent respectivement vers 240K, 230K et 300 K une transformation de phase avec abaissement de symétrie: la maille devient monoclinique ($P2_1/c$; $Z=2$) et se déduit de la maille hexagonale par l'opération matricielle:

$$\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Cette transformation de phase avait déjà été observée dans le cas de $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tsujikawa & Couture, 1955; Kodera, Torii, Osaki & Watanabe, 1972). La distorsion du réseau s'accompagne généralement d'un triple maclage du cristal par rapport aux plans miroirs initiaux. L'axe ternaire initial devient l'axe [101] commun aux trois individus de macle. Sur le cliché de la Fig. 1(c), relatif au composé $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pour lequel on peut observer la coexistence des deux phases dans un domaine de température d'environ trente degrés, il apparaît, en particulier, un hexagone de réflexions de surstructure monoclinique se déduisant par une rotation de trente degrés de l'hexagone de taches de surstructure très affaiblies de la phase de haute température: les taches situées aux sommets opposés de l'hexagone sont relatives à un même individu de macle.

Dans le cas de $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pour $T < 300\text{K}$, Syoyama & Osaki (1972) ont pu obtenir un cristal non maclé et établir que les deux octaèdres de chaque type d'anion

présents dans la maille ont chacun leur orientation propre, les deux orientations alternant pour les couches successives perpendiculaires à l'axe binaire b . Dans le cas des fluosilicates de fer ou de manganèse [Fig. 1(c)] la présence de fines traînées de diffusion témoigne au contraire d'un certain désordre planaire. Le fait qu'elles soient uniquement issues des réflexions de surstructure ($k+l=2n+1$) indique que le désordre concerne l'orientation des octaèdres.

De chaque tache de surstructure, qui ne provient que d'un individu de macle, partent deux traînées de diffusion à 120° , soit à $\pm 60^\circ$ de b^* . Il n'existe pas de traînées de diffusion suivant b^* entre deux taches d'un même individu de macle. Par ailleurs, les réflexions de surstructure elles-mêmes sont peu déformées. Ceci peut s'interpréter en admettant un ordre tridimensionnel pour les octaèdres d'un type d'anions et un ordre seulement bidimensionnel pour les octaèdres de l'autre type d'anions, le désordre planaire se produisant alors dans des directions à $\pm 60^\circ$ de b , symétriques par rapport au plan miroir avec glissement.

Il y a lieu de rapprocher ces transformations de phases des observations faites en r.m.n. (Dereppe, Lobo & Van Meerssche, 1964; Skjaeveland & Svare, 1974). On constate, en effet, que les mouvements rapides de protons, dans les trois composés, cessent aux températures de transition cristallographique; les mouvements d'atomes de fluor persistant jusqu'à plus basse température, tout au moins pour les composés de fer et de magnésium. L'ordre tridimensionnel pourrait donc concerner l'orientation des octaèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Dans le cas de $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la largeur de la raie de résonance, pour protons ou fluor, évolue graduellement ce qui est à mettre en parallèle avec une transformation de phase très progressive pour ce composé. Ces observations de r. m. n. militent également en faveur d'un désordre dynamique affectant les orientations d'octaèdres dans la phase de haute température.

Références

- DEREPPE, J. M., LOBO, W. & VAN MEERSSCHE, M. (1964). *J. Chim. Phys.* **61**, 1076–1081.
 HAMILTON, W. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 353–360.
 KODERA, E., TORII, A., OSAKI, K. & WATANABE, T. (1972). *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 863.
 SKJAEVELAND, S. M. & SVARE, I. (1974). *Phys. Scripta*, **10**, 273–276.
 SYOYAMA, S. & OSAKI, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2626–2627.
 TSUJIKAWA, I. & COUTURE, L. (1955). *J. Phys. Radium*, **16** 430–431.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 858

Corrections to the relation between reduced and conventional unit cells for centred monoclinic lattices.

By H. GRIMMER, *Gabelrütteweg 71, 3323 Bärswil, Switzerland*

(Received 22 May 1975; accepted 23 May 1975)

The centred monoclinic lattices numbers 17 and 27 can be C or A lattices as well as I lattices.

Drs A. Santoro and A. Mighell have pointed out to us that the treatment of lattice number 17 by Grimmer (1975) is incomplete. \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} are the shortest three non-coplanar vectors of the primitive monoclinic lattice. C -

centring the primitive cell yields new lattice vectors $\mathbf{d}^\pm = \frac{1}{2}(\mathbf{a} \pm \mathbf{b})$, which are shorter than the longer of the two vectors \mathbf{a} and \mathbf{b} , and $\mathbf{l}^\pm = \mathbf{d}^\pm + \mathbf{c}$, which may be among the shortest three non-coplanar vectors of the C lattice. In the