

- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 181–187.
 OVERBEEK, O. & SCHENK, H. (1978). In *Computing in Crystallography*, edited by H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 108–112. Delft Univ. Press.
 PUTTEN, N. VAN DER & SCHENK, H. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 381–387.
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60–65.
 SCHENK, H. (1971). *De Symbolische Additie Methode*. Programmed instruction (in Dutch).
 SCHENK, H. (1973a). *Acta Cryst.* **A29**, 77–82.
 SCHENK, H. (1973b). *Acta Cryst.* **A29**, 480–481.
 SCHENK, H. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 477–481.
 SCHENK, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 259–263.
 SCHENK, H. (1979). *J. Chem. Educ.* **56**, 383–384.
 SCHENK, H. & DE JONG, J. G. H. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 31–34.
 SIMERSKA, N. (1956). *Czech. J. Phys.* **6**, 1–7.
 WOLFSON, M. M. (1961). *Direct Methods in Crystallography*, Ch. 2. Oxford: Clarendon Press.
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 68–73.

Acta Cryst. (1981). **A37**, 578–584

Antiphase Périodique Orientationnelle et Transformation de Phase dans le Fluosilicate de Fer

PAR G. CHEVRIER

Laboratoire de Cristallographie et Physique des Matériaux, Bâtiment 490, Université Paris XI, 91405 Orsay, France

A. HARDY

Laboratoire de Cristallographie Minérale, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers CEDEX, France

ET G. JÉHANNO

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 21 avril 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract

FeSiF₆.6H₂O above 240 K is described following the structural model previously proposed for MgSiF₆.6H₂O above 300 K: periodic antiphase built on the ordered monoclinic cell of the low-temperature form. In the present case a progressive ordering is observed and the antiphase boundaries are no longer planar but exhibit steps which lead to a mean boundary canted with respect to the *c* hexagonal axis (space group *P3*). Above 240 K a phase transformation occurs with a threefold twinning and a significant lattice deformation. The monoclinic cell (*P2₁/c*) is described.

Introduction

La série des fluosilicates MSiF₆.6H₂O (*M* = métal divalent) a été décrite dans les groupes *R3* pour *M* = Co, Ni, Zn (Kodera, Torri, Osaki & Watanabe, 1972; Ray, 1972; Ray, Zalkin & Templeton, 1973), *R3m* pour *M* = Fe, Mg (Hamilton, 1962; Syoyama & Osaki,

1972) et *P3m1* pour *M* = Mn (Kodera, Torri, Osaki & Watanabe, 1972). Dans le cas où *M* = Fe, Mg, nous avons mis en évidence (Jéhanno & Varret, 1975) des réflexions incompatibles avec le groupe d'espace proposé (*R3m*). Pour *M* = Mg, ces réflexions correspondent à des indices entiers et pour *M* = Fe à des indices 'incommensurables'. Toujours fines dans le cas de MgSiF₆.6H₂O, elles ne le deviennent dans le cas de FeSiF₆.6H₂O que par abaissement de la température. De plus ces deux composés subissent une transformation de phase à *T* ≈ 300 K pour *M* = Mg et *T* ≈ 240 K pour *M* = Fe: la structure devient monoclinique *P2₁/c* (Syoyama & Osaki, 1972; Jéhanno & Varret, 1975; Volland, Hösl, Spiering, Dézsi, Kemény & Nagy, 1978; Chevrier & Jéhanno, 1979).

Nous avons proposé pour le fluosilicate de magnésium à température ambiante (Chevrier & Jéhanno, 1979) une structure basée sur l'alternance périodique d'éléments de la structure basse température (*P2₁/c*) (antiphase à période entière). Nous montrons ici comment le traitement peut être étendu au cas du fluosilicate de fer.

Données expérimentales

Les clichés de Weissenberg, pris à la température ambiante (Fig. 1a), présentent en dehors des réflexions dites normales ($-h + k + l = 3n$) des réflexions larges et floues d'indices $-h + k + l \approx 3n \pm 1$ (indices de Miller de la maille hexagonale), l'ensemble des réflexions admettant les plans (11.0) de la maille hexagonale comme plans miroirs. Les réflexions de surstructure ($-h + k + l = 3n \pm 1$) s'affinent lorsque la température décroît jusqu'à devenir aussi fines que les réflexions normales pour une température proche de 240 K (Fig. 1b). Les diagrammes de cristal tournant montrent que ces réflexions ne se situent pas exactement dans les strates formées par les réflexions normales, mais de part et d'autre de ces strates. La distance suivant c^* entre deux réflexions de surstructure hkl et khl ($l = 3$)

est de l'ordre de $c^*/8$ à 245 K. Lorsque la température décroît, en même temps que s'affinent ces réflexions, leur distance à la strate diminue sans s'annuler complètement. Ces réflexions de surstructure apparaissent pour toutes les strates excepté pour la strate équatoriale. La position hors strate de ces réflexions conduit à un aspect inhabituel des diagrammes de Weissenberg englobant les réflexions normales d'une même strate et les réflexions de surstructure légèrement hors strate: les taches de surstructure ne se déduisent pas strictement par une rotation de 60° (Fig. 2) contrairement au cas des réflexions normales (opération de symétrie $\bar{3}$).

Interprétation

Nous avons établi (Chevrier & Jéhanno, 1979) pour le fluosilicate de magnésium une structure antiphase périodique construite à partir de la maille élémentaire monoclinique (Fig. 3): la translation d'antiphase est $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_m + \mathbf{c}_m)$, et la période $3[101]$ monoclinique. Les taches de surstructure proviennent de l'éclatement de réflexions monocliniques $h'k'l'$ telles que $k' + l' = 2n + 1$; les taches fondamentales ($k' + l' = 2n$) restent

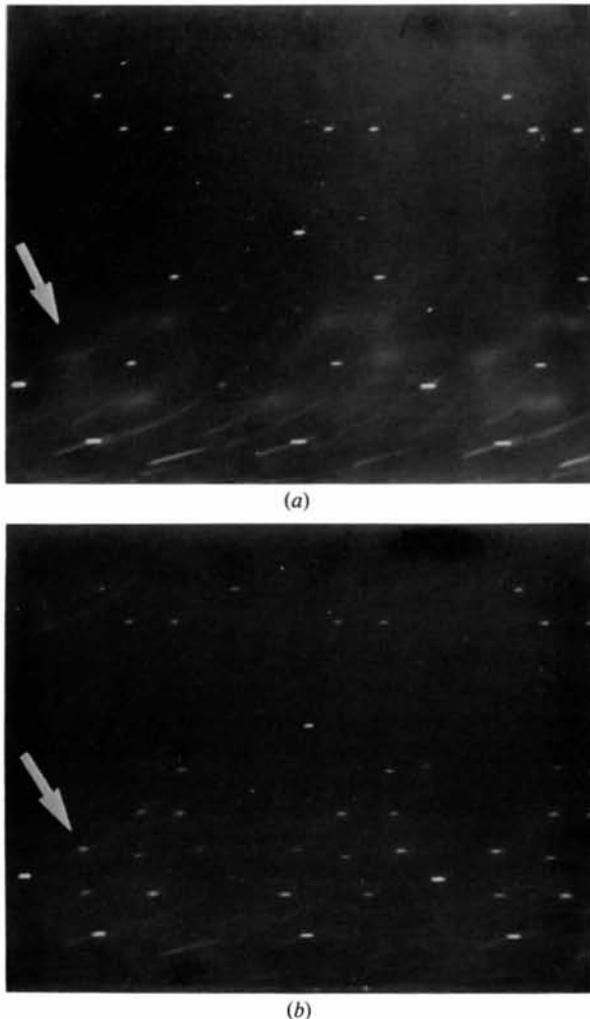


Fig. 1. Diagrammes de Weissenberg (chambre Nonius; $2R = 57,3$ mm). Axe de rotation c hexagonal; strate 3 (équi-inclinaison). Une tache de surstructure est repérée par une flèche. (a) $T = 293$ K; (b) $T = 247$ K.

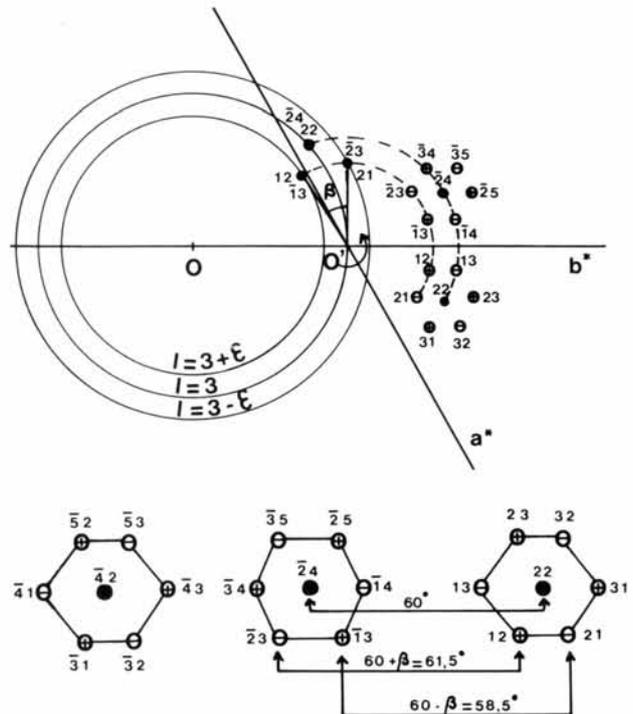


Fig. 2. Hexagones déformés de taches de surstructure situées en $\pm \epsilon$ par rapport à la strate 3, d'après cliché de Weissenberg (axe de rotation c hexagonal). ● Taches normales; ⊕ taches de surstructure avec $l = 3 + \epsilon$; ⊖ taches de surstructure avec $l = 3 - \epsilon$. L'opération de symétrie $\bar{3}$, respectée pour les taches normales ne l'est plus pour les taches de surstructure comme le montre l'intersection avec la sphère d'Ewald des strates l et $l \pm \epsilon$.

insensibles à la translation d'antiphase. La structure peut alors se décrire à l'aide d'une maille hexagonale (groupe d'espace $P\bar{3}$) contenant pour les anions O^{2-} deux octaèdres d'orientation A pour un octaèdre d'orientation B et pour les anions F^- deux octaèdres d'orientation B pour un octaèdre d'orientation A (les orientations A et B étant symétriques par rapport aux plans miroirs) (Fig. 3, domaine II). Toutefois la présence des miroirs implique l'existence, dans le cristal, d'autres domaines où la situation est inversée (Fig. 3, domaine I). Le cristal peut alors être regardé comme globalement cohérent pour les réflexions fondamentales. Par contre, en l'absence de toute périodicité dans la juxtaposition des domaines I et II, d'extensions plus ou moins grandes, ces deux types de domaines diffractent de manière incohérente pour les réflexions de surstructure.

Ce modèle, établi pour le fluosilicate de magnésium, peut s'adapter au fluosilicate de fer. Tout d'abord, l'élargissement à température ambiante des réflexions de surstructure traduit la faible portée des corrélations entre orientations d'octaèdres A ou B dans des domaines donnant naissance aux réflexions fondamentales. De plus, les frontières d'antiphase ne peuvent plus être considérées comme parallèles à l'axe c

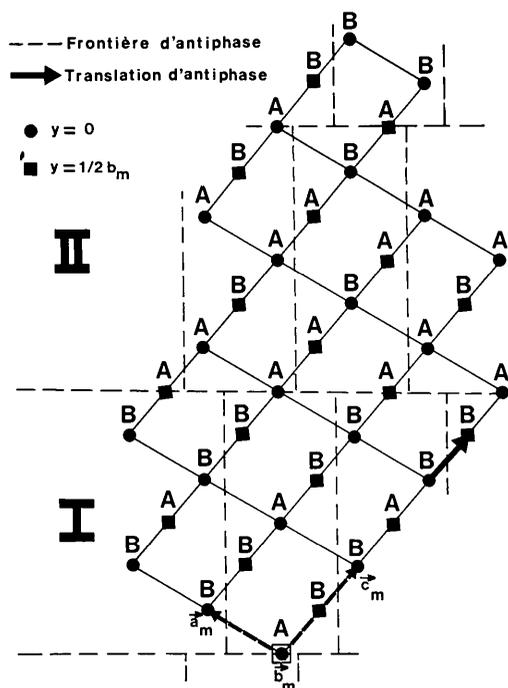


Fig. 3. Structure 'idéale' du fluosilicate de magnésium pour une température supérieure à 300 K (un seul type d'octaèdre est positionné dans ses deux orientations A et B). Projection sur le plan (010) monoclinique [plan (12.0) hexagonal]. (I) Domaine avec deux octaèdres d'orientation B pour un octaèdre d'orientation A : la frontière d'antiphase coupe a_m en $-\frac{1}{4}$. (II) Domaine avec deux octaèdres d'orientation A pour un octaèdre d'orientation B : la frontière d'antiphase coupe a_m en $+\frac{1}{4}$.

hexagonal. Un modèle répondant à ces deux exigences a été représenté Fig. 4. Le domaine ordonné cohérent, équivalent au domaine I de la Fig. 3 relatif au fluosilicate de magnésium, peut être de faible extension, et doit pour expliquer l'inclinaison des frontières être fait de la juxtaposition cohérente suivant la direction [101] monoclinique (c hexagonal) de régions a et b contenant une orientation d'octaèdre A pour deux orientations d'octaèdre B (pour un type donné d'anions). Chacune de ces régions correspond, par rapport à la structure monoclinique de basse température ($P2_1/c$), à une *antiphase périodique* à une direction ([201] monoclinique), de période $3[101]$ monoclinique et de translation $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_m + \mathbf{c}_m)$, à laquelle nous pouvons associer une maille hexagonale ($P\bar{3}$) contenant pour un type d'anions un octaèdre d'orientation A pour deux octaèdres d'orientation B . La Fig. 4 montre aussi que les frontières d'antiphase dans la région b sont translattées de $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_m + \mathbf{c}_m)$ par rapport aux frontières d'antiphase dans la région a [les deux réseaux hexagonaux des régions a et b sont translattés de $(\frac{1}{3}\frac{1}{3})$]. De cette irrégularité de frontières dans toute l'extension du domaine cohérent (frontières non planes), la

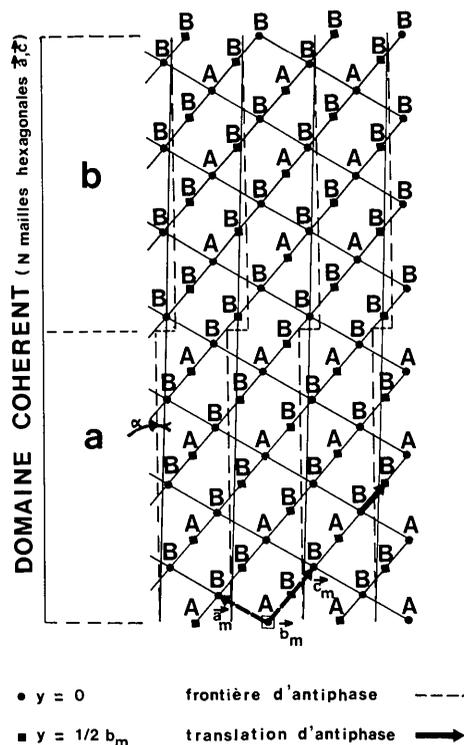


Fig. 4. Modèle de structure du fluosilicate de fer pour une température supérieure à 240 K. Seuls sont positionnés les centres d'un type d'octaèdre anionique dans les orientations A et B {projection sur le plan (010) monoclinique [plan (12.0) hexagonal]}. (a) Région contenant deux octaèdres d'orientation B pour un octaèdre d'orientation A ; la frontière d'antiphase coupe a_m en $-\frac{1}{4}$. (b) Région identique, mais translattée de $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_m + \mathbf{c}_m)$; la frontière d'antiphase coupe a_m en $+\frac{1}{4}$.

diffraction X conduira à des frontières moyennes inclinées par rapport à l'axe **c** hexagonal. Un tel type de frontière inclinée a déjà été proposé par Watanabe & Takashima (1975) pour l'interprétation de diagrammes de diffraction d'électrons relatifs à AuCu II. Utilisant un diagramme de cristal tournant autour de l'axe **c** hexagonal, l'inclinaison α par rapport à l'axe **c** hexagonal, de l'ordre du degré, se déduit des positions des deux réflexions de surstructure ($h, k, 3 + \varepsilon$) et ($k, h, 3 - \varepsilon$) situées sensiblement au même angle de Bragg.* De plus la taille moyenne des domaines ordonnés cohérents a été appréciée à partir de la largeur des taches de surstructure. Lorsque la température décroît, nous constatons une réduction de α et en même temps un accroissement de la taille des domaines cohérents: entre $T = 293$ et $T = 247$ K, l'extension moyenne d'un domaine cohérent passe de ~ 96 à ~ 230 Å tandis que α passe de $1,70$ à $0,98^\circ$ (Tableau 1). L'exploitation conjointe de ces deux types d'information quantitatives permet d'apprécier le décalage n (chiffre en nombre de plans) que subit la frontière d'antiphase durant la traversée d'un domaine cohérent [$n = 6Nc \operatorname{tg} \alpha / \sqrt{3}a$, où N désigne l'extension (nombre de mailles hexagonales de paramètres a et c) des domaines cohérents le long de l'axe **c**]. Le Tableau 1 indique que n reste voisin de 1.

De la même façon, un domaine cohérent, équivalent au domaine II de la Fig. 3 relatif au fluosilicate de magnésium, sera fait de la juxtaposition suivant la direction [101] monoclinique de régions a' et b' contenant deux octaèdres d'orientation A pour un

* $\alpha = \operatorname{tg}^{-1} \{R/[2(R^2 + D^2)/d - D]\}$, avec R = rayon de la chambre, d = distance des deux réflexions $hk3 + \varepsilon$, $kh3 - \varepsilon$, D = distance de la strate 3 à la strate équatoriale.

Tableau 1. Valeurs de N , α et n à trois températures

N : Extension (nombre de mailles hexagonales) des domaines cohérents le long de l'axe **c** hexagonal, déduite de la largeur à mi-hauteur des taches de surstructure.

α : Déviation en degré de la frontière d'antiphase par rapport à l'axe **c**, déduite de la distance entre deux réflexions de surstructure $hk3 + \varepsilon$ et $kh3 - \varepsilon$.

n : Saut en nombre de plans de la frontière d'antiphase durant la traversée d'un domaine cohérent (voir Fig. 4), déduit des valeurs de N et de α .

Les mesures ont été réalisées sur diagrammes de cristal oscillant autour de l'axe **c**, en utilisant le rayonnement $\text{Co } K\alpha$ et une chambre cylindrique de diamètre 57,3 mm.

Température	Largeur (en mm) des taches de surstructure $\pm 0,1$ mm	N	Distance (en mm) entre deux réflexions de surstructure $hk3 + \varepsilon$ $kh3 - \varepsilon$ $\pm 0,1$ mm		α	n
Ambiante	2,3	10	2,4	1,70	1,03	
260 K	2,0	12	1,7	1,20	0,87	
247 K	1,4,	24	1,4	0,98	1,43	

octaèdre d'orientation B (pour un type donné d'anions) et présentant entre elles une translation bien définie $\frac{1}{2}(\mathbf{b}_m + \mathbf{c}_m)$.

Ici encore, les miroirs observés sur les clichés de Weissenberg ne seront obtenus que si les proportions volumiques de ces deux types de domaines (I et II) restent proches de 0,5.

Mesure des intensités

Après une exploration fine de l'espace réciproque par la technique de Weissenberg, les intensités ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre-cercles Nonius à la température de 240 K: toutes les réflexions sont alors également fines et les réflexions de surstructure sont très proches des noeuds du réseau. La température de 240 K est obtenue par jet d'azote gazeux froid. Afin d'éviter au maximum la condensation de l'eau atmosphérique sur le cristal, le goniomètre a été placé sous atmosphère d'azote. Malgré ces précautions nous n'avons pas éliminé totalement la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique et certaines réflexions se trouvaient noyées dans des anneaux de diffraction de la glace. Pour ces réflexions, les intensités ont été corrigées grâce à des comparaisons sur clichés de Weissenberg et un écart type plus important a été retenu pour limiter leur poids dans l'affinement de la structure.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La longueur d'onde utilisée ($\text{Mo } K\alpha$ monochromatisée par une lame de graphite), les faibles dimensions du cristal (prisme hexagonal de 0,41 mm de hauteur et de 0,33 mm d'épaisseur maximum) et la nature des atomes constituants permettaient de négliger les corrections d'absorption et celles de diffusion anormale.

De plus, le diffractomètre, dans son mode d'opération automatique, ne permettant de relever que les intensités des taches à indices strictement entiers, il pouvait en résulter un affaiblissement systématique des intensités observées pour les réflexions de surstructure, affaiblissement que nous avons compensé en introduisant un facteur d'échelle ajustable. Ce facteur d'échelle est pris identique pour toutes les réflexions de surstructure, puisque ces réflexions présentent toutes le même faible écart en position par rapport aux noeuds du réseau réciproque hexagonal. Ce facteur d'échelle permet de tenir compte également de la présence éventuelle d'un résidu de phase désordonnée, qui ne contribuerait qu'à l'intensité des réflexions normales.

Exploitation des intensités

Le calcul des intensités, pour les réflexions normales, a été effectué en regardant le cristal comme globalement

cohérent et, pour les réflexions de surstructure, en considérant une division du cristal en domaines ordonnés d'extensions variables incohérents entre eux. Nous utiliserons les mêmes notations que dans le cas du fluosilicate de magnésium (Chevrier & Jéhanno, 1979), F_A = facteur de forme de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'droit', F_B = facteur de forme de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'gauche', F'_A = facteur de forme de l'octaèdre SiF_6^{2-} 'droit', F'_B = facteur de forme de l'octaèdre SiF_6^{2-} 'gauche', $F_{AB'}$ = $F_A + F_B \exp(-2inl/2)$, $F_{BA'}$ = $F_B + F_A \exp(-2inl/2)$, la variable x désigne la proportion en volume des domaines ordonnés contenant deux octaèdres $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'droits' pour un octaèdre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'gauche' (et deux octaèdres SiF_6^{2-} 'gauches' pour un octaèdre SiF_6^{2-} 'droit'); la quantité $(1-x)$ caractérisera les domaines ordonnés où la situation est inversée.

Les facteurs de structure s'écrivent pour les réflexions normales

$$F^2 = I_{\text{cal}} = [x(2F_{AB'} + F_{BA'}) + (1-x)(2F_{BA'} + F_{AB'})]^2 \\ = [(1+x)F_{AB'} + (2-x)F_{BA'}]^2;$$

pour les réflexions de surstructure, le modèle retenu (Fig. 4) qui suppose une translation définie entre les régions a et b conduit à:

$$F = \frac{1}{2}(F_{AB'} - F_{BA'}) + \frac{1}{2}(F_{AB'} - F_{BA'})\left(-\frac{1}{2} + i\sqrt{3}/2\right)$$

soit à

$$F^2 = I_{\text{cal}} = \frac{1}{4}(F_{AB'} - F_{BA'})^2.$$

En partant des positions atomiques déterminées par Hamilton (1962) nous avons appliqué au contenu de la maille hexagonale de $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($a = 9,615$, $c = 9,675$, Å, $Z = 3$) un programme statistique par régression non linéaire (Tournarie, 1969) en utilisant les 156 réflexions hkl indépendantes que nous avons contrôlées sur film. L'indice résiduel à partir des 78 réflexions d'intensité supérieures à 2σ est $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o = 0,080$, et la proportion x de l'un des types de domaine est trouvée égale à $0,50 \pm 0,03$. L'écart Δ entre les facteurs d'échelle correspondant aux réflexions normales K_N et aux réflexions de surstructure K_S est trouvé égal à $\Delta = (K_N - K_S)/K_N = 0,27$ et peut s'expliquer comme nous l'avons indiqué par une sous-estimation des intensités des réflexions de surstructure du fait de leurs positions hors strate et par un possible résidu de phase désordonnée. De plus, les

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes

	x	y	z	B (Å ²)
Fe	0	0	0	1,05 (11)
Si	0	0	0,5	0,67 (13)
O_G	0,0719 (9)	0,2042 (8)	0,1314 (7)	1,64 (21)
O_D	-0,2042 (8)	-0,0719 (9)	0,1314 (7)	1,64 (21)
F_G	0,1487 (7)	0,1376 (7)	0,3989 (21)	1,82 (14)
F_D	-0,1376 (7)	-0,1487 (7)	0,3989 (21)	1,82 (14)

Tableau 3. Liste des facteurs de structure

$h k l$	F_o	F_c	$h k l$	F_o	F_c	$h k l$	F_o	F_c
1 0 0	1,5	0,0	1 2 1	15,4	14,0	2 4 3	11,1	10,6
2 0 0	0,0	0,0	0 2 1	34,2	35,0	1 4 3	0,0	11,1
3 0 0	4,4	2,1	0 1 1	0,0	0,0	0 4 3	0,0	0,0
4 0 0	0,0	0,0	1 1 1	8,8	8,5	0 3 3	62,9	63,5
5 0 0	0,0	0,0	2 1 1	15,6	14,0	1 3 3	16,7	16,7
6 0 0	79,8	78,2	3 1 1	19,0	15,8	2 3 3	15,7	18,5
6 1 0	0,0	0,9	4 1 1	15,9	11,2	3 3 3	28,6	11,7
5 1 0	0,0	4,1	5 1 1	19,9	17,4	4 3 3	0,0	3,4
4 1 0	50,4	50,5	6 1 1	3,6	0,7	4 2 3	0,0	0,7
3 1 0	0,0	3,3	6 0 1	0,0	0,0	3 2 3	16,6	12,5
2 1 0	0,0	0,9	5 0 1	0,0	0,0	2 2 3	22,9	22,0
1 1 0	128,0	132,9	4 0 1	0,0	6,4	1 2 3	11,7	15,7
0 1 0	0,0	0,0	3 0 1	0,0	0,0	0 2 3	0,0	0,0
0 2 0	0,0	0,0	2 0 1	0,0	0,0	0 1 3	0,0	0,0
1 2 0	0,0	0,9	1 0 1	15,0	0,5	1 1 3	31,2	31,6
2 2 0	3,9	8,5	0 0 1	0,0	0,0	2 1 3	20,5	14,3
3 2 0	0,0	3,3	0 0 2	0,0	0,0	3 1 3	11,8	11,3
4 2 0	0,0	5,2	1 0 2	0,0	0,0	4 1 3	15,8	14,7
5 2 0	65,9	64,1	2 0 2	34,2	32,9	5 1 3	0,0	4,2
5 3 0	0,0	0,4	3 0 2	0,0	0,0	6 0 3	39,8	40,6
4 3 0	0,0	1,9	4 0 2	0,0	0,0	5 0 3	0,0	0,0
3 3 0	66,9	65,6	5 0 2	54,2	53,7	4 0 3	0,0	0,0
2 3 0	0,0	3,3	6 0 2	0,0	0,0	3 0 3	16,3	18,0
1 3 0	0,0	3,3	5 1 2	4,1	6,7	2 0 3	0,0	0,0
0 3 0	0,0	2,1	4 1 2	8,1	8,4	1 0 3	0,0	0,0
0 0 0	0,0	0,0	3 1 2	5,4	9,3	0 0 3	15,7	16,3
1 4 0	49,1	50,5	2 1 2	7,7	4,1	0 0 4	0,0	0,0
2 4 0	0,0	5,2	1 1 2	0,0	1,0	1 0 4	36,2	36,1
3 4 0	0,0	1,9	0 1 2	106,6	108,8	2 0 4	0,0	0,0
2 5 0	64,0	64,0	0 2 2	0,0	0,0	3 0 4	1,7	0,0
1 5 0	0,0	4,1	1 2 2	105,0	105,6	4 0 4	81,1	80,1
0 5 0	0,0	0,0	2 2 2	12,0	9,5	5 0 4	0,0	0,0
0 6 0	76,3	78,2	3 2 2	13,6	12,1	5 1 4	30,2	28,2
1 6 0	0,0	0,9	4 2 2	51,1	52,3	4 1 4	4,6	7,6
1 6 1	24,7	25,3	5 2 2	0,0	5,0	3 1 4	4,9	8,6
0 6 1	0,0	0,0	4 3 2	4,0	1,6	2 1 4	94,4	96,9
0 5 1	2,8	0,3	3 3 2	14,0	8,6	1 1 4	0,0	3,3
1 5 1	0,0	6,7	2 3 2	61,1	60,3	0 1 4	0,0	0,0
2 5 1	5,6	9,8	1 3 2	7,3	6,6	0 2 4	60,3	57,8
3 4 1	3,0	4,3	0 3 2	0,0	0,0	1 2 4	4,0	5,8
2 4 1	33,1	32,7	0 4 2	99,9	106,2	2 2 4	5,3	9,6
1 4 1	0,0	0,1	1 4 2	10,0	6,6	3 2 4	61,9	61,9
0 4 1	0,0	0,0	2 4 2	6,0	7,1	4 2 4	5,4	7,1
0 3 1	0,0	0,0	3 4 2	37,9	37,6	3 3 4	0,0	4,1
1 3 1	63,2	60,6	2 5 2	0,0	2,3	2 3 4	6,5	5,2
2 3 1	12,3	9,2	1 5 2	42,7	44,4	1 3 4	91,9	92,7
3 3 1	8,2	5,4	0 5 2	0,0	0,0	0 3 4	0,0	0,0
4 3 1	37,9	39,1	0 6 2	0,0	0,0	0 4 4	0,0	0,0
5 2 1	0,0	3,6	0 6 3	14,3	14,6	1 4 4	0,0	0,1
4 2 1	12,3	9,8	0 5 3	0,0	0,0	2 4 4	37,6	38,5
3 2 1	56,2	52,5	1 5 3	0,0	5,6	1 5 4	0,0	2,5
2 2 1	20,8	19,6	3 4 3	0,0	2,0	0 5 4	46,7	48,8

frontières réelles pourraient être bien moins régulières que ne le suppose le schéma de la Fig. 4, ce qui entrainerait encore un affaiblissement des réflexions de surstructure. Au cours de l'affinement les octaèdres d'eau ont tourné de $0,73 \pm 0,22^\circ$ autour de l'axe c hexagonal, en s'écartant des miroirs et ceux de fluor de $0,90 \pm 0,15^\circ$ en s'en rapprochant. Les octaèdres d'eau se trouvent alors tournés de $9,69^\circ$ et ceux de fluor de $26,15^\circ$ par rapport aux plans miroirs (Tableaux 2 et 3).*

Transformation de phase

De nombreux travaux déjà cités font état, au sujet du fluosilicate de fer, d'une transformation de phase se produisant au voisinage de 240 K. Bien que, contrairement au composé magnanien (Jéhanno & Varret, 1975), nous n'ayons pu observer les deux phases en présence, l'existence d'une hystérèse de 10° suggère une transformation du premier ordre. Dans ce qui suit nous apportons quelques précisions concernant la phase basse température.

* La liste des facteurs de structure concernant $\text{MgSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chevrier & Jéhanno, 1979) est référencée sous la numéro (Supplementary Publication No.) SUP 34498 et non sous le numéro SUP 34490.

Si nous considérons la maille orthohexagonale ($Z = 6$) d'axes **A, B, C**, nous pouvons dire en première approximation, qu'il se produit à la transition un accroissement du rapport A/B , lequel varie de $\sqrt{3} = 1,732$ à $1,759$. Cette déformation du rectangle de base se traduit très clairement sur les clichés de la Fig. 5, par l'éclatement des réflexions $hk0$ caractéristique de cette déformation. Les diagrammes de Weissenberg obtenus avec **c** hexagonal pour axe de rotation indiquent que nous avons affaire à un triple maillage: les trois individus de macle tournés de 120° ont en commun l'axe ternaire initial. Les diagrammes de Weissenberg réalisés avec **B** pour axe de rotation révèlent que les réflexions fondamentales initiales $00l$ sont éclatées en trois réflexions équidistantes, de même angle 2θ , passant à des angles φ différents. De la mesure de leur écartement, nous déduisons que l'axe **A** fait désormais un angle voisin de $91,5^\circ$ avec l'axe **C**. A titre de comparaison, indiquons que dans le cas du fluosilicate de magnésium, nous avons trouvé $A/B = 1,751$, le plan (**A, B**) restant perpendiculaire à **C** à la précision de nos mesures.

En dehors de cette déformation du réseau, nous avons vu (Jéhanno & Varret, 1975; Chevrier & Jéhanno, 1979) que la transformation de phase se traduit par l'apparition d'un nouveau système de réflexions, toutes les taches s'indexant dans la maille monoclinique ($Z = 2$) déduite de la maille hexagonale par l'opération matricielle

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

Les paramètres de cette maille monoclinique sont alors $a_m = 6,38$, $b_m = 9,54$, $c_m = 8,64$ Å et $\beta = 101,5^\circ$. La structure peut être décrite dans le groupe $P2_1/c$ [l'atome de fer en $2(a)$, celui de silicium en $2(d)$, les anions en $4(e)$] comme dans le cas de $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Syoyama & Osaki, 1972; Jéhanno & Varret, 1975; Chevrier & Jéhanno, 1979) ce qui suppose lors de la transition, une nouvelle mise en ordre des octaédres: les octaédres d'orientation identique se retrouvent dans des couches alternées, perpendiculaires à l'axe binaire \mathbf{b}_m et non pas perpendiculaires à l'axe ternaire initial comme cela a été suggéré dans le cas de la forme basse température de $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ohtsubo, 1965).

Conclusion

Le fluosilicate de fer comporte pour chaque type d'octaèdre d'anions deux orientations propres **A** et **B**. A basse température ($T < 240$ K) la structure parfaitement ordonnée se décrit dans le groupe monoclinique $P2_1/c$: chaque type d'anions se répartit dans la maille aux sommets de deux octaédres d'orientation symétrique par rapport au plan miroir avec glissement. A la

température ambiante, contrairement aux conclusions de Hamilton, les deux orientations ne sont pas réparties dans le cristal de manière désordonnée: il existe des corrélations à moyenne distance qui entraînent l'apparition de réflexions supplémentaires élargies; la portée de ces corrélations grandit rapidement lorsque la température décroît jusqu'à devenir comparable à la dimension du cristal à 240 K. L'analyse structurale conduit alors à une équipartition du cristal en domaines cohérents de grande extension contenant les uns deux orientations **A** pour une orientation **B**, les autres deux

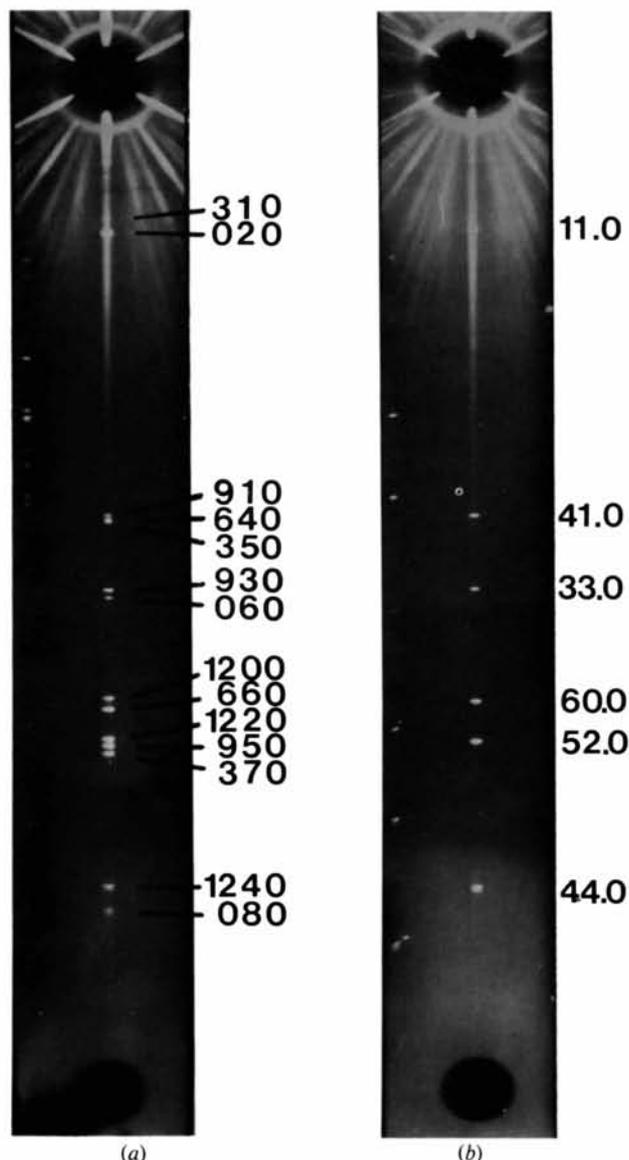


Fig. 5. Diagrammes de cristal tournant réalisés dans une chambre cylindrique de rayon $R = 57,3$ mm. Axe de rotation **c** hexagonal. Rayonnement $\text{Cr K}\alpha$. (a) $T = 293$ K. Indexation hexagonale de la strate équatoriale. (b) $T = 180$ K. Indexation orthohexagonale de la strate équatoriale.

orientations B pour une orientation A . Toutefois le groupe d'espace ($P\bar{3}$) auquel nous sommes conduit ne permet pas de décrire complètement la structure qui doit être regardée comme une antiphase périodique orientationnelle se produisant dans la phase ordonnée de basse température ($P2_1/c$). Les frontières d'antiphase moyennes n'étant jamais strictement perpendiculaires à la direction d'antiphase, les frontières réelles ne peuvent plus être considérées comme planes, ce qui pourrait se vérifier expérimentalement en microscopie à haute résolution. Ces irrégularités de frontières qui sont à l'origine de la rupture de périodicité suivant c hexagonal (Fig. 4) pourraient avoir un caractère dynamique. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été entreprises pour essayer de préciser ce point. Quoi qu'il en soit, il restera à s'interroger sur les conditions d'apparition de telles structures, aucune explication ne pouvant être avancée à l'heure actuelle.

Acta Cryst. (1981). **A37**, 584–593

Extinction, Polarization and Crystal Monochromators

BY L. D. JENNINGS

Army Research Center, Watertown, MA 02172, USA

(Received 17 September 1980; accepted 9 February 1981)

Abstract

A number of theories are examined for their predictions of extinction coefficients at large values of extinction, especially as applied to polarization ratios. Although several theories give the behavior expected on the basis of physical reasoning (a polarization ratio approaching unity), the popular theories of Zachariassen [*Acta Cryst.* (1967), **23**, 558–564] and Becker & Coppens [*Acta Cryst.* (1964), **A30**, 129–147, 148–153] do not show the correct asymptotic behavior. Although this shortcoming may be of no consequence in ordinary crystallographic applications, it is misleading in predicting the correct polarization factor to be used in connection with a crystal-monochromated apparatus, where the monochromator is usually adjusted to maximize its extinction. The importance of measuring, rather than estimating, the polarization ratio of a crystal monochromator is therefore re-emphasized.

1. Introduction

Crystallographers and others who make use of X-ray (or neutron) diffraction for practical problems require

Références

- CHEVRIER, G. & JÉHANNO, G. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 912–916.
 HAMILTON, W. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 353–360.
 JÉHANNO, G. & VARRET, F. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 857–858.
 KODERA, E., TORRI, A., OSAKI, K. & WATANABE, T. (1972). *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 863.
 OHTSUBO, A. (1965). *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 82–88.
 RAY, S. (1972). Symposium on Crystallography, Bombay.
 RAY, S., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2741–2747.
 SYOYAMA, S. & OSAKI, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2626–2627.
 TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys.* **10**, 737.
 VOLLAND, U., HÖSL, S., SPIERING, H., DÉZSI, I., KEMÉNY, T. & NAGY, D. L. (1978). *Solid State Commun.* **27**, 49–51.
 WATANABE, D. & TAKASHIMA, K. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 598–602.

working formulas to relate measured intensities to structure factors. These formulas contain some parameters which are known *a priori*, some measured parameters and, typically, other parameters which are determined by a least-squares fit. One of the parameters is the polarization ratio of the X-ray beam, the ratio of the power with polarization in the plane of diffraction to that with perpendicular polarization. Another parameter, or set of parameters, characterizes the physical state of the sample; these are the extinction parameters. Because of the importance of these parameters in an accurate assessment of the data, there has been a fair amount of research in recent years into the appropriate use of extinction parameters. Unfortunately there has not been equal attention paid to the use of correct polarization ratios in the case of crystal monochromated radiation. As a matter of fact, the application of complete extinction theory to the properties of crystal monochromators shows that the expected value of the polarization ratio in a crystal-monochromated experiment is far from the value usually quoted and must almost always be considered a parameter which is *not known a priori*. The purpose of this paper is to document that statement and to show