

(Johnson, 1965) and the *BONDLA* bond distances and angles program from the XRAY system (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

This work was supported by Consiglio Nazionale delle Ricerche, Centro di Studio per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti, Firenze, Italy.

References

- BROWN, J. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 BURZLAFF, H. (1967). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* pp. 157–169.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CHRIST, C. L. (1960). *Am. Mineral.* **45**, 334–340.
 CIALDI, G., CORAZZA, E. & SABELLI, C. (1967). *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **42**, 236–251.
 COOPER, W. F., LARSEN, F. K. & COPPENS, P. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 21–31.
 CORAZZA, E., MENCHETTI, S., SABELLI, C. & STOPPIONI, A. (1977). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **131**, 208–223.
 DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1417–1425.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GIACOVAZZO, C., MENCHETTI, S. & SCORDARI, F. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 523–530.
 GIESE, R. F. (1966). *Science*, **154**, 1453–1454.
 GIESE, R. F. (1968). *Can. Mineral.* **9**, 573.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 IHARA, M. & KROGH-MOE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 132–134.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KEMP, P. H. (1956). *The Chemistry of Borates*. Part I. London: Borax Consolidated Ltd.
 KROGH-MOE, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 190–193.
 MAREZIO, M., PLETTINGER, H. A. & ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 975–980.
 MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3730–3733.
 MORIMOTO, N. (1956). *Mineral. J.* **2**, 1–18.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1084–1091

Structure Magnétique du Fluorure Antiferromagnétique MnCrF₅

PAR G. FÉREY ET R. DE PAPE

Laboratoire de Chimie des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques, ERA 609, Faculté des Sciences, route de Laval, 72017 Le Mans CEDEX, France

ET B. BOUCHER

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, CEN-Saclay, BP n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 27 juillet 1977, accepté le 26 octobre 1977)

Monoclinic MnCrF₅ (*C2/c*) has been studied by neutron diffraction. It is antiferromagnetic ($T_N = 6 \pm 0.5$ K). The magnetic cell is (*a, 2b, c*). Its magnetic structure has been solved with two orthogonal antiferromagnetic sublattices. Mn²⁺ moments ($\mu = 3.9 \mu_B$) are parallel to [010]; Cr³⁺ moments ($\mu = 2.5 \mu_B$) lie along [001]. Anomalous thermal variation of some intensities leads us to propose a slight distortion of the CrF₆ octahedra in the nuclear cell. Under pulsed fields, moments take a ferromagnetic arrangement.

Les fluorures A^{II}A^{III}F₅, contenant deux cations paramagnétiques que l'on connaît actuellement sont peu nombreux: Fe₂F₅ (Brauer & Eichner, 1958), Cr₂F₅ (Sturm, 1962), MnCrF₅ (Férey, Leblanc, Jacoboni & de Pape, 1971), Cr^{III}B^{III}F₅ (Tressaud, Dance, Ravez, Portier, Hagenmuller & Goodenough, 1973) (avec B =

Al, Ti, V), et Mn₂F₅ (Tressaud & Dance, 1974). L'existence de Fe₂F₅ n'a d'ailleurs pu être confirmée (Férey *et al.*, 1971; Dance, 1974).

On sait que Cr^{II}Ti^{III}F₅ et Cr^{II}V^{III}F₅ ont un caractère ferrimagnétique lié à la configuration 3d¹ et 3d² de l'ion trivalent (Tressaud *et al.*, 1973; Dance,

1974); les études de susceptibilité magnétique révèlent d'autre part que les autres composés $\text{Cr}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}\text{F}_5$ et Mn_2F_5 (Tressaud & Dance, 1974; Osmond, 1966; Dance, 1974) sont antiferromagnétiques. Dans cet article, nous nous proposons d'établir la structure magnétique du fluorure MnCrF_5 que nous avons synthétisé (Férey *et al.*, 1971).

Nous avons récemment déterminé la structure cristalline de ce composé (Férey, de Pape, Poulain, Grandjean & Hardy, 1977). Elle diffère de celle de Cr_2F_5 (Steinfink & Burns, 1964) et s'apparente étroitement à celle de CaCrF_5 (Dumora, von der Muhll & Ravez, 1971; Wu & Brown, 1973; Férey *et al.*, 1977). La maille monoclinique de paramètres $a = 8,856$ (5), $b = 6,291$ (3), $c = 7,381$ (4) Å, $\beta = 115,46$ (0,07)° contient quatre motifs par maille. Elle peut être décrite à l'aide du groupe spatiale $C2/c$. Le Tableau 1 précise les sites qu'occupent les différents ions. Dans cette structure (Fig. 1), les ions Cr^{3+} ont un environnement octaédrique d'ions fluor et forment des chaînes *trans* infinies $(\text{CrF}_6)_n^{2n-}$ dirigées suivant c . Les ions Mn^{2+} adoptent une coordinence sept, inhabituelle pour le manganèse dans les fluorures; elle est décrite par une bipyramide à base pentagonale. Par mise en commun d'arêtes, ces polyèdres forment des files suivant [001]. Dans cette structure chaque ion magnétique possède huit premiers

voisins magnétiques: deux de même nature et six de nature différente. Ils forment une bipyramide dont la base hexagonale est contenue dans le plan (100) comme l'indique la Fig. 2 sur laquelle chaque cation a été repéré par un indice. Ainsi l'ion Cr^{3+} (S_{12}) a deux voisins Cr^{3+} (S_{11} et $S_{11'}$) et six voisins Mn^{2+} (S_1, S_2, S_3, S_4, S_7 et S_8).

Etude de la susceptibilité magnétique

L'aimantation a été mesurée sur une poudre entre 4,2 et 300 K en fonction d'un champ variant entre 0 et 22 kOe par la méthode d'extraction décrite par Barbara (1968). De ces mesures on a déduit la valeur de la susceptibilité initiale en fonction de la température. La courbe $1/\chi$ (T) est représentée Fig. 3. A haute température la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss: $\chi = C/(T + \theta)$. La température de Curie asymptotique est égale à 16 K. La constante de Curie molaire expérimentale (6,16) est en bon accord avec la valeur (6,25) que l'on peut déduire en admettant que le Cr^{III} et le Mn^{II} ont un moment de spin seul.

Tableau 1. Coordonnées atomiques déduites des mesures de rayons X et de neutrons à 300 K

	Rayons X	Neutrons
$\text{Cr}[4(a)] (0,0,0; 0,0,\frac{1}{2})$		$y = 0,4993$ (77)
$\text{Mn}[4(e)] (0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4})$	$y = 0,9203$ (9)	$y = 0,8943$ (76)
$\text{F}(1)[4(e)] (0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4})$	$x = 0,0155$ (4)	$x = 0,0305$ (30)
$\text{F}(2)[8(f)]$	$y = 0,7025$ (6)	$y = 0,7102$ (34)
$[\pm(x, y, z; x, y, \frac{1}{2} - z)]$	$z = 0,9666$ (4)	$z = 0,9707$ (47)
$\text{F}(3)[8(f)]$	$x = 0,2397$ (4)	$x = 0,2466$ (22)
$[\pm(x, y, z; x, y, \frac{1}{2} - z)]$	$y = 0,0330$ (9)	$y = 0,0387$ (54)
	$z = 0,1235$ (4)	$z = 0,1030$ (62)

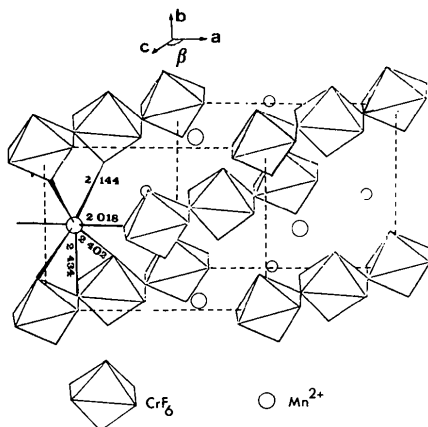


Fig. 1. Vue en perspective de la maille cristalline de MnCrF_5 .

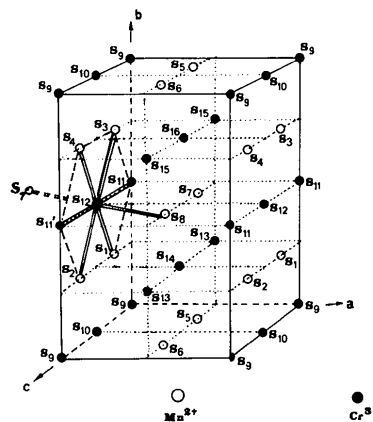


Fig. 2. Premiers voisins métalliques des cations Cr^{3+} et Mn^{2+} .

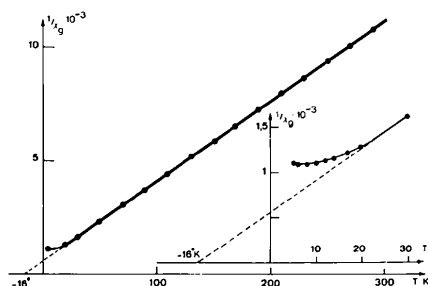


Fig. 3. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (uem g^{-1}) de MnCrF_5 en fonction de la température (K).

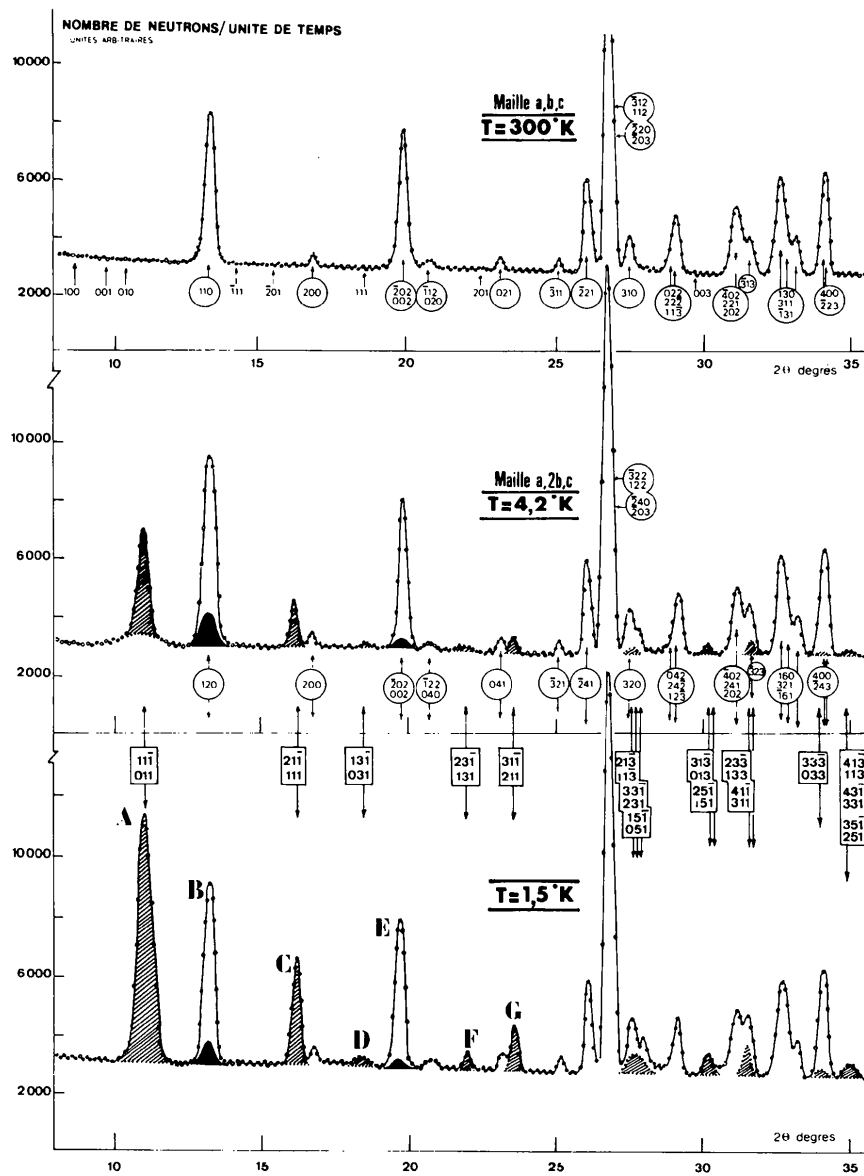


Fig. 4. Spectres de diffraction de neutrons à 300, 4,2 et 1,5 K. ○ Indices des raies nucléaires. □ Indices des raies magnétiques. La maille considérée est indiquée.

A basse température, la courbe $1/\chi(T)$ ne suit plus la loi de Curie-Weiss, et est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique. Elle présente un minimum très aplati qui ne permet pas d'attribuer une valeur précise à la température de Néel; celle-ci a été déterminée sans ambiguïté par la diffraction de neutrons ($T_N = 6 \pm 0,5$ K) (Fig. 5). Il faut souligner l'absence de moment permanent quand $T < T_N$; il y a donc compensation exacte des moments magnétiques à toute température inférieure à 6 K. Ceci laisse prévoir que les moments magnétiques d'un même site cristallographique doivent former un arrangement antiferromagnétique.

Mesure de diffraction de neutrons ($\lambda = 1,140 \text{ \AA}$)

Un spectre de diffraction de neutrons a été effectué à 300 K (Fig. 4). Les intensités de chacune des raies ont été mesurées en valeur absolue par comparaison avec une poudre étalon de nickel. Le Tableau 2 donne les valeurs mesurées des quantités

$$I_{\text{abs}} = \frac{j|F_{hkl}|^2}{\sin \theta \sin 2\theta} \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

exprimées en barns/maille. Si on calcule les intensités théoriques à partir des paramètres de position déterminés par rayons X (Tableau 1) et des amplitudes de

Tableau 2. Comparaison des intensités absolues expérimentales, mesurées à 300 K, et calculées à partir des données cristallographiques déterminées par diffraction de neutrons

$$I_{\text{abs}} = \frac{j|F_{hkl}|^2}{\sin \theta \sin 2\theta} \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \text{ en barns/maille } (a,b,c).$$

hkl	I_{abs} (calculé)	I_{abs} (groupé)	I_{abs} (observé)
1 1 0	2038		2078 ± 92
1 1 1	54		20 ± 10
2 0 0	148		158 ± 24
1 1 1	22		
2 0 2	298		
0 0 2	1280	1578	1570 ± 72
1 1 2	118,2	123,8	150 ± 31
0 2 0	5,6		
0 2 1	83,6		159 ± 74
3 1 1	244		192 ± 54
2 2 1	854		846 ± 43
3 1 2	1740		
1 1 2	1902	5554	5492 ± 96
2 2 0	1912		
2 0 3	0		
3 1 0	429,4		434 ± 42
2 2 2	63,2		
0 2 2	1	776,2	704 ± 82
1 1 3	712		
0 0 3	0		
4 0 2	164,8		
2 2 1	236	1235,8	1232 ± 138
2 0 2	195		
3 1 3	640		
1 3 0	654,6		
3 1 1	385	1816,8	1856 ± 150
1 3 1	777,2		
4 0 0	1107,2	1157,6	1212 ± 102
2 2 3	50,4		
1 3 1	3,2		
2 0 4	542		
1 1 3	134,8	1749,8	1848 ± 152
1 3 2	893		
0 2 3	180		

diffusion données par Bacon (1967), l'accord est assez bon. Le facteur de véracité est en effet de 0,083 pour 15 raies et 34 hkl , ce qui confirme la structure cristalline précédemment décrite (Férey *et al.*, 1977). Cependant, nous avons tenté un affinement des huit coordonnées atomiques du manganèse et des fluors à partir des mesures de diffraction de neutrons, malgré le petit nombre de raies observées. Ceci nous a conduits aux valeurs des paramètres indiquées dans le Tableau 1 et à un facteur $R = 0,045$. On constate que les écarts entre les valeurs des paramètres obtenus aux rayons X et aux neutrons peuvent atteindre 0,02. Bien que ces écarts soient en dehors des erreurs estimées, le désaccord n'est pas suffisamment important, compte tenu du nombre limité de raies fournies par le spectre de diffraction de neutrons, pour que la structure établie aux rayons X soit remise en cause.

Les spectres de diffraction enregistrés à 4,2 et 1,5 K (Fig. 4), c'est à dire en-dessous de la température d'ordre magnétique, font apparaître de nouvelles raies notées A , C , D , F et G qui s'indexent dans une maille double ($a, 2b, c$) et un renforcement de certaines raies existant déjà à 300 K, par exemple les raies notées B et E . La diffraction apparaissant quand $T < T_N$ est représentée par des hachures sur la Fig. 4. Etant donné la basse symétrie du cristal, il n'est plus possible, quand l'angle de diffusion 2θ est supérieur à 25° , d'indexer de façon sûre les raies observées. Nous avons donc été amenés à établir le modèle à partir des raies que nous avons repérées par des lettres, et à vérifier ensuite que ce modèle rend bien compte des intensités observées aux plus grands angles.

Variation thermique des intensités de raies et transition structurale

L'évolution thermique de l'intensité au pic des raies A , B , C , E , G (Fig. 5) est réversible et met en évidence

Tableau 3. Variation des coordonnées atomiques et des intensités des raies B et E quand $T < T_N$

$T(K)$		x	y	z	Raie B		Raie E	
					$\frac{j F_{110} ^2 e^{-2w}}{\sin \theta \sin 2\theta}$	$\frac{j F_{202} ^2 e^{-2w}}{\sin \theta \sin 2\theta}$	$\frac{j F_{202} ^2 e^{-2w}}{\sin \theta \sin 2\theta}$	$\frac{j F_{202} ^2 e^{-2w}}{\sin \theta \sin 2\theta}$
300	{ F(1)	0	0,8943	$\frac{1}{4}$				
	{ F(2)	0,0305	-0,2898	0,9707	2038 (calculé)	1280	298	
	{ F(3)	0,2466	0,0387	0,1030	2078 (observé)	1578 (calculé)	1570 (observé)	
4,2	{ F(1)	0	0,8943	$\frac{1}{4}$		1449	306	
	{ F(2)	0,0340	-0,2830	0,9745	2461 (+20,7%) (calculé)	1755 (+11,2%) (calculé)		
	{ F(3)	0,2400	0,0440	0,0970	2534 (+21,9%) (observé)	1734 (+10,4%) (observé)		
1,5	{ F(1)	0	0,8980	$\frac{1}{4}$		1447	298	
	{ F(2)	0,0360	-0,2880	0,9755	2335 (-5,1%) (calculé)	1745 (-0,6%) (calculé)		
	{ F(3)	0,2400	0,0440	0,0970	2380 (-6,1%) (observé)	1732 (-0,2%) (observé)		

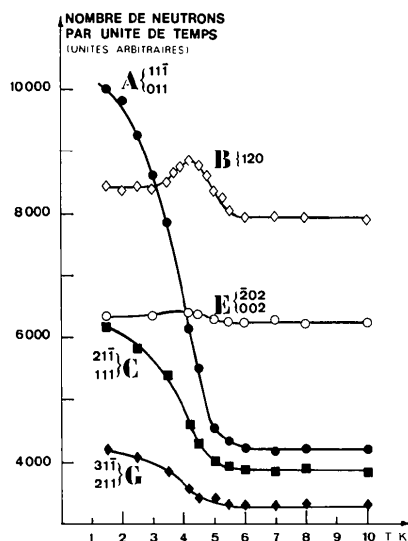
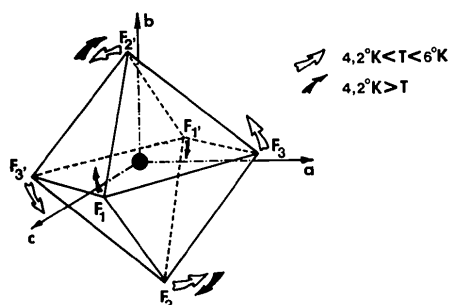


Fig. 5. Variation thermique de l'intensité des raies A, B, C, E et G.

Fig. 6. Déplacements d'ions F^- quand $T < T_N$.

deux types de variations. Les intensités des raies A, C et G augmentent régulièrement quand la température baisse de 6 à 1,5 K. Ces raies sont donc certainement des raies 'magnétiques', l'accroissement d'intensité observé quand la température baisse étant dû à la saturation des moments magnétiques. Par contre, les intensités des raies B et E ont un comportement tout différents: leur intensité passe par un maximum entre 4 et 5 K et se stabilise en-dessous de 3 K à une valeur un peu supérieure à celle qu'elles ont au-dessus de T_N . Ce ne sont donc certainement pas des raies 'magnétiques' et il est vraisemblable que le changement d'intensité observé pour ces raies correspond à une réorganisation dans la maille nucléaire que nous allons tenter de préciser.

Dans un but de simplification, le groupe d'espace de la structure cristalline a été conservé. Un premier calcul montre que le déplacement des ions métalliques dans une sphère de 0,05 Å de rayon n'affecte pas de manière sensible le facteur de structure des raies considérées. Nous avons donc attribué ces variations d'intensité au déplacement des ions fluor. Nous avons alors fait varier

Tableau 4. Comparaison des intensités magnétiques absolues mesurées à 1,5 K et calculées dans l'hypothèse où tous les moments de manganèse et de chrome sont alignés

$$I_{\text{abs}} = j |F_{hkl}^{\text{mag}}|^2 \sin^2 \alpha \text{ en } \mu_B^2/\text{maille } (a, 2b, c).$$

hkl	I_{abs} (calculé)	I_{abs} (groupé)	I_{abs} (observé)
$\bar{1}11$	4240	A	5432 ± 216
011	1320		
$\bar{2}11$	4880	C	5376 ± 212
111	792		
$\bar{1}31$	240	D	524 ± 120
031	182		
$\bar{2}31$	247	F	1504 ± 248
131	136		
$\bar{3}11$	4480	G	5360 ± 536
211	1216		
$\bar{2}13$	147		
$\bar{1}13$	73		
$\bar{3}31$	238	9732	9848 ± 1084
231	114		
$\bar{1}51$	4800		
051	4360		
$\bar{3}13$	208	8851	6864 ± 808
013	23		
$\bar{2}51$	4920		
151	3700		
$\bar{2}33$	3324	11272	10008 ± 868
$\bar{1}33$	2216		
411	4160	5596	5308 ± 792
311	1572		
$\bar{3}33$	4280		
033	1316		
413	242	8525	10652 ± 1724
$\bar{1}13$	6		
431	217		
331	112		
$\bar{3}51$	4720		
251	3228		

pas à pas (0,005 Å) chacune des trois coordonnées des trois fluors F(1), F(2) et F(3) à partir de leur valeur primitive jusqu'à leur trouver une valeur qui rend compte des variations observées. Le Tableau 3 résume nos meilleurs résultats. Ces variations d'amplitude très faible – les déplacements n'excèdent pas 0,06 Å – déforment légèrement les octaèdres CrF_6 et modifient leur orientation par rapport aux axes cristallographiques (Fig. 6); un calcul d'intensité effectué avec les paramètres des ions F que nous avons déterminés à 4,2 et 1,5 K montre que seules les raies B et E sont affectées de façon notable par ce déplacement d'ions dont la magnétostriction pourrait être responsable. Pour les autres raies, les corrections d'intensité sont extrêmement faibles et ont été négligées.

Il est clair que la solution proposée doit être considérée comme une première approximation. Pour minimiser le nombre de paramètres indépendants, nous avons en effet considéré que les ions métalliques et les ions F restent liés par les opérations de symétrie du groupe $C2/c$, alors que la magnétostriction est suscep-

tible de modifier le groupe spatial comme nous le verrons quand nous aurons établi le groupe magnétique. Ce calcul montre néanmoins qu'il est très raisonnable d'expliquer par un déplacement anionique les variations d'intensité des raies *B* et *E*; l'intensité des autres raies (*A, C, D, F, G*) se justifie alors facilement avec un modèle magnétique simple comme nous le montrons dans le paragraphe suivant.

Structure magnétique

Les intensités mesurées ont été exprimées en μ_B^2 /maille. Dans les Tableaux 4 et 5 figurent les quantités $I_{\text{abs}} = jF^2 \sin^2 \alpha = (I_{\text{mes}} \sin \theta \sin 2\theta)/f^2$ dans lesquelles θ représente l'angle de diffusion et f les facteurs de forme donnés par Watson & Freeman (1961). Dans ce paragraphe toutes les notations seront faites dans la maille (*a, 2b, c*).

Tableau 5. Comparaison des intensités magnétiques absolues mesurées à 1,5 K et calculées dans l'hypothèse où les moments de manganèse et de chrome sont alignés respectivement suivant [010] et [001]

$$I_{\text{abs}} = j |F_{hkl}^{\text{mag}}|^2 \sin^2 \alpha \text{ en } \mu_B^2/\text{maille } (a, 2b, c).$$

<i>hkl</i>	I_{abs} (calculé)	I_{abs} (groupé)	I_{abs} (observé)		
$\bar{1}11$	2740	A	5484		
011	2744				
$\bar{2}11$	2748				
111	2744	C	5492		
$\bar{1}31$	152				
031	151	D	303		
$\bar{2}31$	916				
131	920	F	1836		
$\bar{3}11$	2744				
211	2748	G	5492		
$\bar{2}13$	1468				
$\bar{1}13$	1464	9540	9848 ± 1084		
$\bar{3}31$	1600				
231	1592				
$\bar{1}51$	1704				
051	1712				
313	1668				
013	1672			7076	6864 ± 808
251	1872				
151	1864				
233	2736				
$\bar{1}33$	2752	10980	10008 ± 868		
411	2748				
311	2744	5488	5308 ± 792		
$\bar{3}33$	2752				
033	2736				
413	1932	12028	10652 ± 1724		
113	1928				
431	2004				
331	2012				
351	2068				
251	2084				

Une fois exclues les raies *B* et *E*, toutes les raies qui apparaissent à basse température sont telles que $k = 2n + 1$ et $l = 2n + 1$. La recherche du modèle a été effectuée à partir de ces règles d'extinction et de l'intensité des raies *A, C, D, F* et *G*; les raies *A, C* et *G* ont des intensités élevées et pratiquement égales. Les deux autres sont d'intensité faible. Nous avons ensuite vérifié que le modèle proposé rendait bien compte des intensités des raies mesurées jusqu'à un angle de diffusion $2\theta = 36^\circ$. Pour effectuer les calculs d'intensité diffusée par les spins électroniques, nous avons supposé que l'établissement de l'ordre magnétique n'entraînait pas de variation des positions des cations dont les moments magnétiques sont respectivement notés $S_1, S_2 \dots S_8$ pour Mn^{2+} et $S_9 \dots S_{16}$ pour Cr^{3+} (Fig. 7). Si l'on suppose que la nullité de l'intensité des raies est due à celle du facteur de structure, les règles d'extinction entraînent que $S_1 = S_4, S_2 = S_3, S_5 = S_8, S_6 = S_7$ pour le manganèse et $S_9 = S_{12}, S_{10} = S_{11}, S_{13} = S_{16}, S_{14} = S_{15}$ pour le chrome.

De plus, pour rendre compte des intensités des raies fortes *A, C* et *G*, et des raies faibles *D* et *F*, il est nécessaire d'avoir:

$$S_1 = -S_2 = -S_3 = S_4$$

$$S_5 = -S_6 = -S_7 = S_8$$

$$S_9 = -S_{10} = -S_{11} = S_{12}$$

$$S_{13} = -S_{14} = -S_{15} = S_{16}$$

Par contre, aucune corrélation ne peut être obtenue entre les moments S_1 et S_5 du manganèse, et ceux S_9 et S_{13} du chrome. D'après les relations précédentes, **b** est une antitranlation. La structure est donc strictement antiferromagnétique. Ceci est en accord avec les

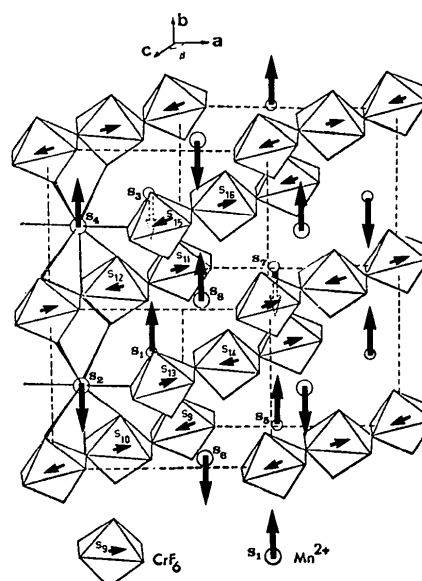


Fig. 7. Structure magnétique de $MnCrF_5$.

Tableau 6. Orientations relatives des moments S_1 , S_5 , S_9 et S_{13}

	S_1	S_5	S_9	S_{13}
1ère solution	+	+	-	+
2ème solution	+	-	-	-

résultats des mesures d'aimantation à basse température qui montrent que ce composé ne présente pas de ferromagnétisme, même faible.

Si on suppose que la symétrie magnétique reste monoclinique quand $T < T_N$ et en tenant compte des relations ci-dessus on peut montrer que quelques soient les éléments de symétries conservés (axe 2 ou miroir, primé ou non) les moments ne peuvent être que suivant la direction [010] ou dans le plan (001).

Nous avons tout d'abord cherché un modèle dans lequel tous les moments de manganèse et de chrome sont alignés. En dirigeant ces moments dans le plan (010) à 40° de l'axe c , deux ensembles d'orientation des moments S_1 , S_5 , S_9 et S_{13} , regroupées dans le Tableau 6, permettent d'obtenir une valeur acceptable bien qu'assez élevée du facteur de reliabilité ($R = 12,8\%$). Ces orientations relatives des moments ont été définies en fixant arbitrairement le signe de S_1 , les signes + et - désignant respectivement le parallélisme et l'anti-parallélisme à la direction de S_1 .

Ces deux modèles rendent bien compte des raies de surstructure d'intensité élevée (Tableau 4). Cependant, les raies faibles D et F ont alors des intensités calculées sensiblement égales, alors que l'expérience montre qu'elles sont dans un rapport 2:5. Ce désaccord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales nous a fait rejeter ce modèle.

Nous avons ensuite recherché une solution:

- soit en distribuant les moments Mn^{II} suivant deux directions du plan ac et ceux du Cr^{III} suivant deux autres directions dans ce même plan;

- soit en mettant les moments Cr suivant b et les moments de manganèse suivant une, deux ou quatre directions dans le plan ac . Aucun de ces cas ne nous a permis d'obtenir un accord correct entre les intensités calculées et intensités observées. La seule solution satisfaisante peut être décrite ainsi: (i) les moments $S_{Mn^{2+}}$ sont alignés suivant [010] avec $S_1 = S_5$ et $S_{Mn^{2+}} = 3,9 \pm 0,1 \mu_B$; (ii) les moments $S_{Cr^{3+}}$ sont alignés suivant [001], direction des files $(CrF_5)_n^{2n-}$ de la structure cristallographique avec $S_9 = -S_{13}$ et $S_{Cr^{3+}} = 2,5 \pm 0,1 \mu_B$.

Le facteur de reliabilité est alors de 6,8% pour 10 raies mesurées correspondant à 32 triplets hkl (Tableau 5); les valeurs des moments sont peu différentes de celles déjà trouvées dans la littérature pour des oxydes et des fluorures (Boucher & Oles, 1966; Herpin, Whuler, Boucher & Sougi, 1971; Winterberger, Dance & Tressaud, 1975; Collomb, Gondrand, Lehmann, Capponi & Joubert, 1976; Goodenough, 1963).

Le groupe magnétique correspondant à cette structure est $P_{2b}2$ (notations de Opechowski & Guccione, 1965). Il y a deux sous-réseaux magnétiques de chrome et quatre sous-réseaux magnétiques de manganèse. Chaque sous-réseau est antiferromagnétique. Les sous-réseaux magnétiques de chrome sont découplés de ceux de manganèse. Le couplage antiferromagnétique des ions Cr^{3+} se justifie aisément (Goodenough, 1963): les chaînes d'octaèdres $[CrF_5]_n^{2n-}$ à sommets communs permettent des couplages par superéchange $Cr-F-Cr$ suivant un angle proche de 180° (149°); il sont du type $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$. Compte tenu de la coordinence inhabituelle des ions Mn^{2+} , les interactions $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ et $Mn^{2+}-Cr^{3+}$ sont très difficiles à justifier par les règles de Goodenough.

Remarque

M le professeur E. F. Bertaut nous a fait part des résultats qu'il a obtenus en utilisant la méthode des représentations (Bertaut, 1963). Les résultats sont en parfait accord avec le modèle que nous avons retenu.

Mesure en champ pulsé

Si on examine les mesures en champ intense (Fig. 8), on constate que l'aimantation croît d'abord rapidement et pratiquement linéairement avec H jusqu'à une valeur de $5 \mu_B$ /molécule. Cette valeur, qui pourrait correspondre à une 'fermeture' du réseau de manganèse, c'est à dire à des moments de manganèse alignés et de même sens, est obtenue pour un champ relativement faible ($H = 150$ kOe); ceci indiquerait un faible couplage entre moments de manganèse. Ensuite, quand H continue à croître, l'aimantation augmente plus lentement pour atteindre toutefois une valeur de $7,5 \mu_B$ à 350 kOe, c'est à dire une valeur relativement proche de la saturation. Ces mesures semblent donc bien confirmer que les sous-réseaux de manganèse et de chrome sont découplés: les interactions antiferromagnétiques entre moments de manganèse sont les plus faibles, alors qu'elles sont un peu plus fortes dans le cas du chrome.

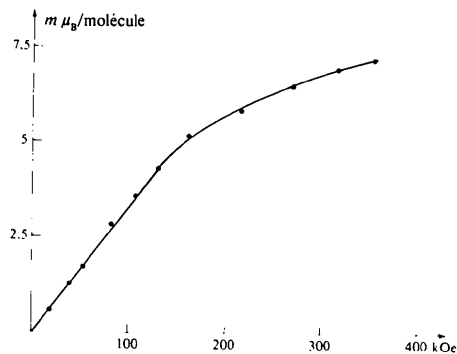


Fig. 8. Variation de l'aimantation en fonction d'un champ intense à 4,2 K.

Nous remercions MM Miedan-Gros et Sougi (SPSRM, Saclay) pour avoir effectués respectivement les mesures en champs pulsés et les mesures de diffractions de neutrons à température variable. Nous sommes reconnaissant à M le professeur R. Pauthenet et à M J. Laforet de nous avoir communiqué les résultats de mesure de susceptibilité. Nous remercions M le professeur E. F. Bertaut de nous avoir fait part des résultats qu'il a obtenu en appliquant la méthode des représentations.

Références

- BACON, G. E. (1967). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.
- BARBARA, B. (1968). Thèse de 3ème cycle, Grenoble.
- BERTAUT, E. F. (1963). *Magnetism*. Vol. III, édité par G. T. RADO & H. SUHL, pp. 150–210. New York: Academic Press.
- BOUCHER, B. & OLES, A. (1966). *J. Phys. (Paris)*, **27**, 51–56.
- BRAUER, G. & EICHNER, M. (1958). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 13–17.
- COLLOMB, A., GONDRAND, M., LEHMANN, M. S., CAPPONI, J. J. & JOUBERT, J. C. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 41–48.
- DANCE, J. M. (1974). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux.
- DUMORA, D., VON DER MUHLL, R. & RAVEZ, J. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 561–570.
- FÉREY, G., LEBLANC, M., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 700–702.
- FÉREY, G., DE PAPE, R., POULAIN, M., GRANDJEAN, D. & HARDY, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1409–1413.
- GOODENOUGH, J. B. (1963). *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: Interscience.
- HERPIN, P., WHULER, A., BOUCHER, B. & SOUGI, M. (1971). *Phys. Status Solidi B*, **44**, 71–84.
- OPECHOWSKI, W. & GUCCIONE, R. (1965). *Magnetism*. Vol. IIA, édité par G. T. RADO & H. SUHL, pp. 105–167. New York: Academic Press.
- OSMOND, W. P. (1966). *Proc. Phys. Soc. London*, **87**, 767–769.
- STEINFINK, H. & BURNS, J. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 823–826.
- STURM, B. (1962). *Inorg. Chem.* **1**, 665–672.
- TRESSAUD, A. & DANCE, J. M. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **278**, 463–465.
- TRESSAUD, A., DANCE, J. M., RAVEZ, J., PORTIER, J., HAGENMULLER, P. & GOODENOUGH, J. B. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 1467–1477.
- WATSON, R. E. & FREEMAN, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27–40.
- WINTERBERGER, M., DANCE, J. M. & TRESSAUD, A. (1975). *Solid State Commun.* **17**, 185–188.
- WU, K. K. & BROWN, I. D. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 593–598.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1091–1093

Structure Cristalline du Trimétaphosphate de Baryum–Potassium Monohydraté: BaK₂P₃O₉·H₂O

PAR D. SEETHANEN ET A. DURIF

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 26 octobre 1977, accepté le 7 novembre 1977)

Barium potassium trimetaphosphate monohydrate, BaK₂P₃O₉·H₂O, is monoclinic with unit-cell dimensions: $a = 7.34$ (1), $b = 17.77$ (2), $c = 7.18$ (1) Å, $\beta = 95.24$ (5)° and $Z = 4$. The space group is $P2_1/n$. The crystal structure has been solved using 693 independent reflexions to a final R value of 0.064. The atomic arrangement is a three-dimensional network of P₃O₉ ring anions linked by the associated cations and water molecules.

Introduction

La caractérisation du trimétaphosphate de baryum–potassium monohydraté, BaK₂P₃O₉·H₂O, a déjà fait l'objet d'une étude (Martin, 1972).

Un sel de baryum–thallium isotype, BaTlP₃O₉·H₂O, a été signalé par le même auteur.

Détermination de la structure

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était approximativement un cube de 0,05 mm d'arête. Les intensités de 693 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffracto-