

Structure Cristalline du Tris(arsénato)arsénite de Fer(III), $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$. Mise en Evidence d'un Désordre Partiel des Atomes d'Arsenic(III) avec Ordre Linéaire

PAR F. D'YVOIRE

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

ET NGUYEN-HUY-DUNG

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 19 décembre 1978, accepté le 19 mars 1979)

Abstract

$\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$ is hexagonal, space group $P6_3$ with cell constants $a = 14.660$ (2), $c = 7.632$ (2) Å, $Z = 6$. The structure was solved and refined to a final $R = 0.041$ for 971 independent reflections. It contains (i) $\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$ groups consisting of an $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ pyramid linked by its O atoms to three $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ tetrahedra, (ii) Fe_2O_9 groups formed by two face-sharing FeO_6 octahedra. The $\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$ groups are connected by the Fe_2O_9 groups to form a three-dimensional network. Refinement of the structure and diffuse-scattering data showed partial disorder of the As^{III} atoms with linear order parallel to \mathbf{c} . Order–disorder transformations have been realized by thermal treatment.

Trois composés isotypes, $\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}_{12}$, $\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}_{12}$ et $\text{Fe}_2\text{AsP}_3\text{O}_{12}$, cristallisant dans le système hexagonal, ont été préparés par d'Yvoire, Ronis & Guérin (1974). Leurs caractéristiques cristallographiques ont été déterminées par ces auteurs à partir des diagrammes de poudre. L'étude de leurs propriétés chimiques et magnétiques et l'analyse chromatographique du phosphate ont montré qu'ils répondent à la formule générale $M_2^{\text{III}}\text{As}^{\text{III}}(\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$ avec $M = \text{Fe}$ ou Cr et $X = \text{As}$ ou P . Le présent article décrit la structure de $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$.

Préparation

Le composé peut être obtenu à l'état microcristallin par thermolyse d'un hydrogéoarsénate $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à 1073 K (d'Yvoire *et al.*, 1974). Pour préparer des cristaux de taille convenable, nous avons opéré à des températures plus élevées pendant un temps suffisamment court pour éviter leur décomposition: dans un four préalablement chauffé à 1243 K, on

introduit un creuset de platine contenant 2 g de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Après 1 min, le creuset est retiré lentement. Le résidu (environ 1 g) est constitué de $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$, FeAsO_4 -I (d'Yvoire, 1972) et une masse vitreuse brunâtre. On le traite par une solution de HCl qui isole les cristaux de $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$ en dissolvant les deux autres phases.

Données cristallographiques

L'examen des clichés de Weissenberg et de précession confirme la symétrie hexagonale. La classe de Laue est $6/m$ et l'absence systématique des réflexions $00l$ pour l impair indique deux groupes d'espace possibles: $P6_3$ et $P6_3/m$. Les paramètres de la maille, déterminés sur diagrammes de poudre avec un étalon interne ont les valeurs $a = 14,660$ (2), $c = 7,632$ (2) Å. Ils diffèrent peu de ceux des cristaux obtenus à 1073 K (d'Yvoire *et al.*, 1974): $a = 14,656$ (3), $c = 7,636$ (2) Å. La maille contient six masses formulaires.

Etablissement de la structure

Le cristal choisi pour cette étude avait la forme d'un bâtonnet allongé selon \mathbf{c} , de dimensions approximatives $400 \times 120 \times 90 \mu\text{m}$.

Les intensités de 1489 réflexions indépendantes ont été mesurées dans le domaine $\theta < 30^\circ$ par la méthode du cristal et compteur stationnaires à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles XRD-7 General Electric avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$. Le fond continu a été évalué en utilisant la technique des filtres équilibrés. Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation, les facteurs de structure ont été mis approximativement à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

Des considérations géométriques tenant compte de la faible valeur du paramètre c et de la présence vraisemblable de l'anion tris(arsénato)arsénite (d'Yvoire *et al.*, 1974) nous ont conduits à supposer que le groupe d'espace est $P6_3$, ce que les résultats de l'étude ont confirmé par la suite.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965), additionnés de la partie réelle de la correction de dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

La structure a été établie par interprétation de la fonction de Patterson. Dans un premier temps, l'examen des sections de Harker $P(u,v,0)$ et $P(u,v,\frac{1}{2})$ a permis de déterminer les coordonnées x et y des atomes d'arsenic(III) [As(31) en position 2(a), As(32) en 2(b), As(33) en 2(b)'], des atomes de fer et de l'atome d'arsenic(V) As(51). Les coordonnées x et y des autres atomes d'arsenic(V) ont été obtenues par synthèse de Fourier à deux dimensions à partir des réflexions $hk0$. Dans un deuxième temps, l'examen de l'ensemble de la fonction de Patterson suivi de synthèses de Fourier à trois dimensions a fourni la coordonnée z des atomes d'arsenic et de fer. Enfin, une synthèse de Fourier des différences a révélé la position des atomes d'oxygène.

Les calculs d'affinement ont été effectués selon la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) par minimisation de $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ avec $w = 1/\sigma^2(F)$ et $\sigma(F) = |F| \sigma(I)/(2I)$. $\sigma(I)/I$ est défini par l'expression $[(N_1 + N_2)^{1/2}/(N_1 - N_2)] + p$ où N_1 et N_2 sont les nombres d'impulsions correspondant respectivement à l'intensité totale de la réflexion et au fond continu et p est un facteur d'instabilité instrumentale évalué à 0,03. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope a conduit à $R = 0,055$ pour 971 réflexions d'intensité $I > 2\sigma(I)$. Après des corrections d'absorption effectuées à partir d'un modèle de polyèdre convexe à l'aide du programme *ORABS* de Wehe, Busing & Levy (1962), R atteint 0,047; ($R_w = 0,049$).

Une nouvelle synthèse de Fourier des différences a révélé un maximum résiduel de densité électronique sur l'axe 6_3 à la cote $z = 0,37$ et un minimum diffus au voisinage de l'atome As(31): en $z = 0,114$. Nous avons supposé que l'atome As(31) était réparti sur deux sites: un site principal A de coordonnées $z = 0,114$ et un site secondaire B de coordonnée $z = 0,37$. Les calculs d'affinement tenant compte de cette hypothèse conduisent à des taux d'occupation respectifs $\alpha = 0,85$ (1) et $\beta = 0,15$ (1), avec $R = 0,041$ et $R_w = 0,041$.*

Les coordonnées atomiques et les facteurs

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å^2)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B
As(31A)	0	0	1136 (9)	0,38 (5)
As(31B)	0	0	3612 (55)	1,44 (39)
As(32)	$\frac{1}{3} \cdot 10^4$	$\frac{2}{3} \cdot 10^4$	3808 (6)	0,58 (5)
As(33)	$\frac{2}{3} \cdot 10^4$	$\frac{1}{3} \cdot 10^4$	3737 (6)	0,76 (5)
As(51)	2267 (1)	1519 (1)	2475	0,35 (2)
As(52)	2137 (1)	4385 (1)	2471 (6)	0,35 (2)
As(53)	5112 (1)	4150 (1)	2562 (4)	0,35 (2)
Fe(1)	3147 (3)	3464 (3)	9475 (7)	0,57 (6)
Fe(2)	3151 (3)	3452 (3)	5526 (7)	0,49 (6)
O(11)	2241 (14)	2129 (14)	744 (23)	0,99 (33)
O(21)	2314 (14)	2175 (15)	4341 (24)	1,27 (36)
O(31)	3185 (7)	1140 (7)	2371 (23)	0,45 (17)
O(41)	1125 (7)	336 (7)	2610 (25)	0,74 (17)
O(12)	2728 (16)	4354 (16)	677 (28)	1,19 (41)
O(22)	2747 (17)	4323 (16)	4289 (25)	1,59 (41)
O(32)	848 (7)	3506 (7)	2527 (31)	0,78 (16)
O(42)	2291 (8)	5638 (7)	2732 (19)	0,44 (18)
O(13)	4387 (14)	3806 (15)	797 (24)	1,44 (32)
O(23)	4480 (15)	3867 (15)	4443 (22)	1,45 (33)
O(33)	6073 (8)	5439 (8)	2492 (30)	1,06 (17)
O(43)	5690 (8)	3384 (8)	2268 (19)	0,47 (18)

d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le Tableau 1.

Description de la structure

La structure est constituée de groupements tris(arsénato)arsénite $\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{VO}})_3$ reliés par les atomes de fer selon un assemblage tridimensionnel. Chaque groupement $\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{VO}})_3$ est lui-même formé d'une pyramide centrale $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ liée à trois tétraèdres $\text{As}^{\text{VO}}\text{O}_4$ par ses atomes d'oxygène. Trois types de groupements $\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{VO}})_3$, désignés respectivement par l'indice $n = 1, 2, 3$, sont présents dans la structure. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison qui les caractérisent sont rassemblés dans le Tableau 2. Une projection de la structure sur (001) est montrée dans la Fig. 1.

Les pyramides $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ d'indice $n = 1$ et 3 ont des dimensions presque identiques, sensiblement différentes de celles de la pyramide $n = 2$. Le Tableau 3 permet de comparer ces dimensions à celles des pyramides $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ d'autres composés.

Dans les tétraèdres $\text{As}^{\text{VO}}\text{O}_4$, les distances As—O ont pour moyenne 1,679 Å qui est une valeur classique (Whitaker, 1973; Hawthorne, 1976) mais les tétraèdres s'écartent notablement de la symétrie T_d .

Le fer est en coordination octaédrique. Les octaèdres FeO_6 sont assemblés deux à deux par une face commune, constituant ainsi des groupements Fe_2O_9 (Fig. 2 et Tableaux 4 et 5). Les distances Fe—O à l'intérieur des octaèdres ont une valeur moyenne 2,012 Å conforme à celles observées couramment (Poix,

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34368: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les trois types de groupements $As^{III}(As^VO_4)_3$, numérotés de $n = 1$ à $n = 3$

Seul, le site A de As(31) est considéré. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Pyramides $As^{III}O_3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
As(3n)—O(4n)	1,85 (1)	1,73 (1)	1,85 (1)
O(4n)—O'(4n)	2,54 (2)	2,63 (2)	2,55 (2)
O(4n)—As(3n)—O'(4n)	86,8 (7)	99,2 (6)	87,0 (6)
(b) Tétraèdres As^VO_4			
As(5n)—O(1n)	1,61 (2)	1,63 (2)	1,63 (2)
As(5n)—O(2n)	1,70 (2)	1,68 (2)	1,65 (2)
As(5n)—O(3n)	1,70 (1)	1,67 (1)	1,70 (1)
As(5n)—O(4n)	1,71 (1)	1,75 (1)	1,73 (1)
O(1n)—O(2n)	2,75 (2)	2,76 (2)	2,79 (2)
O(1n)—O(3n)	2,75 (2)	2,78 (3)	2,76 (2)
O(1n)—O(4n)	2,70 (2)	2,76 (2)	2,54 (2)
O(2n)—O(3n)	2,85 (2)	2,77 (3)	2,76 (2)
O(2n)—O(4n)	2,71 (2)	2,62 (2)	2,77 (2)
O(3n)—O(4n)	2,64 (1)	2,77 (1)	2,78 (1)
O(1n)—As(5n)—O(2n)	112,3 (5)	112,8 (5)	116,4 (6)
O(1n)—As(5n)—O(3n)	112,8 (9)	114,2 (9)	111,6 (9)
O(1n)—As(5n)—O(4n)	109,3 (9)	109,5 (8)	98,4 (8)
O(2n)—As(5n)—O(3n)	114,2 (8)	111,4 (9)	110,9 (9)
O(2n)—As(5n)—O(4n)	105,4 (9)	99,8 (8)	110,3 (8)
O(3n)—As(5n)—O(4n)	101,9 (4)	108,1 (5)	108,3 (5)
(c) Pont $As^{III}-O-As^V$			
As(3n)—As(5n)	3,106 (2)	3,072 (2)	3,188 (2)
As(3n)—O(4n)—As(5n)	121,7 (8)	124,5 (6)	126,1 (7)

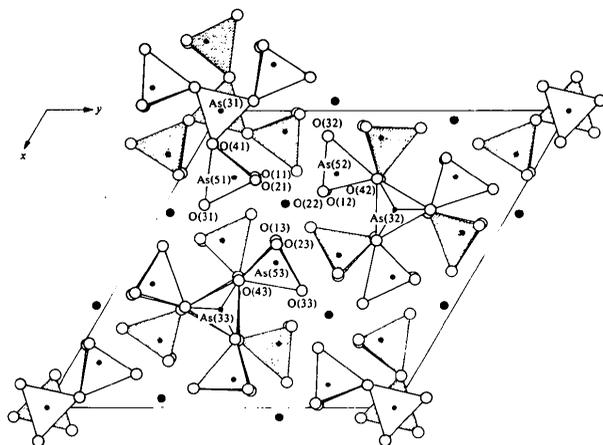


Fig. 1. Projection de la structure sur (001). Les polyèdres de coordination de l'arsenic sont représentés en blanc pour $0 < z(As) < 0,5$ et en gris pour $-0,5 < z(As) < 0$. Les projections des atomes Fe(1) et Fe(2) sont confondues (gros cercles noirs).

Tableau 3. Dimensions des pyramides $As^{III}O_3$ dans quelques composés

	Référence	As—O (Å)	O—As—O (°)
As_4O_6 , gaz	Hampson & Stosick (1938)	$1,80 \pm 0,02$	$100 \pm 1,5$
As_2O_3 , claudetite-II	Pertlik (1975)	1,77 (2) à 1,80 (2)	92,5 (7) à 98,3 (7)
$As_2O_3(SO_4)$	Mercier (1975)	1,74 (2) à 1,93 (2)	92 (1) à 94 (1)
$Fe_1[As^{III}(As^VO_4)_3]$	Ce travail	1,73 (1) à 1,85 (1)	86,8 (7) à 99,2 (6)

1969; Hawthorne, 1976). Cependant, elles sont nettement supérieures ou inférieures à cette moyenne selon que l'atome d'oxygène forme un pont Fe—O—Fe [oxygène $O_p = O(31), O(32), O(33)$] ou rfon (oxygène O_f):

$$\langle Fe-O_p \rangle = 2,104 \text{ \AA}, \quad \langle Fe-O_f \rangle = 1,921 \text{ \AA}.$$

Les atomes d'oxygène de pont d'un groupement Fe_2O_9 sont particulièrement rapprochés: $\langle O_p-O_p \rangle = 2,544 \text{ \AA}$ et les angles O_p-Fe-O_p ont pour moyenne $74,4^\circ$.

La symétrie de l'ensemble de la structure est proche de celle du groupe $P6_3/m$ si l'on fait abstraction des atomes d'arsenic(III). En effet, comme l'illustre la Fig. 3, les atomes d'arsenic(V) et les atomes d'oxygène O(31), O(32), O(33), O(41), O(42), O(43) sont situés approximativement dans des plans normaux à c , aux cotes $z = 0,25$ et $z = 0,75$ et ces plans jouent le rôle de

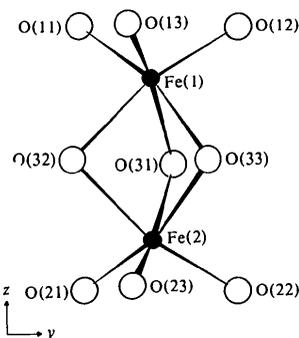


Fig. 2. Groupement Fe_2O_9 ; projection sur (100).

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les octaèdres $Fe(1)O_6$ et $Fe(2)O_6$

Les distances Fe—O sont soulignées. Les distances O—O sont inscrites dans le triangle supérieur droit. Les angles O—Fe—O sont inscrits dans le triangle inférieur gauche. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Fe(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(31)	O(32)	O(33)
O(11)	<u>1,98 (2)</u>	2,97 (3)	2,86 (3)	3,09 (3)	2,94 (3)	4,02 (2)
O(12)	<u>98,8 (8)</u>	<u>1,93 (2)</u>	2,92 (3)	2,93 (3)	4,01 (3)	2,93 (3)
O(13)	<u>94,6 (8)</u>	<u>98,9 (9)</u>	<u>1,91 (2)</u>	4,04 (2)	2,92 (3)	2,97 (3)
O(31)	96,2 (6)	91,2 (7)	163,9 (7)	<u>2,17 (2)</u>	2,62 (1)	2,47 (1)
O(32)	91,3 (6)	163,9 (9)	92,7 (7)	75,2 (6)	<u>2,12 (2)</u>	2,54 (1)
O(33)	162,6 (7)	93,5 (7)	95,6 (7)	71,2 (6)	<u>74,2 (6)</u>	<u>2,09 (2)</u>
Fe(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(31)	O(32)	O(33)
O(21)	<u>1,88 (2)</u>	2,89 (3)	2,89 (3)	2,88 (2)	2,87 (3)	3,92 (2)
O(22)	<u>99,4 (8)</u>	<u>1,90 (2)</u>	2,94 (3)	2,77 (3)	4,00 (3)	2,91 (3)
O(23)	99,3 (8)	<u>100,5 (9)</u>	<u>1,91 (2)</u>	3,90 (2)	2,86 (3)	2,82 (3)
O(31)	94,7 (7)	89,2 (8)	161,4 (7)	<u>2,03 (1)</u>	2,62 (1)	2,47 (1)
O(32)	91,0 (7)	164,0 (9)	89,7 (7)	<u>77,8 (6)</u>	2,14 (2)	2,54 (1)
O(33)	162,6 (8)	93,7 (7)	89,5 (7)	73,9 (6)	<u>74,0 (6)</u>	<u>2,08 (2)</u>

Tableau 5. Distances Fe—Fe (Å) et angles Fe—O—Fe (°) dans les groupements Fe_2O_9

Fe(1)—Fe(2)	3,014 (3)	Fe(1)—O(32)—Fe(2)	90,1 (4)
Fe(1)—O(31)—Fe(2)	91,7 (4)	Fe(1)—O(33)—Fe(2)	92,6 (4)

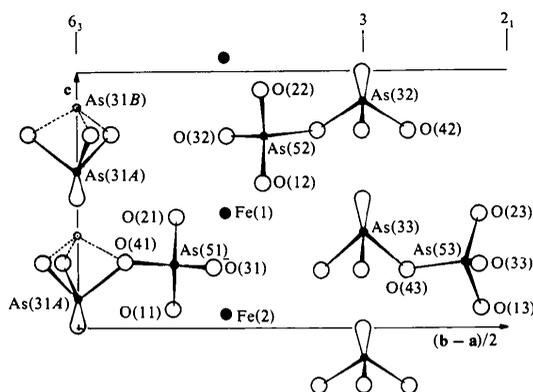


Fig. 3. Projection d'une partie de la structure sur (110). La paire libre de As^{III} est représentée par un lobe.

pseudomiroirs pour les autres atomes d'oxygène et les atomes de fer. Les atomes d'arsenic(III) viennent rompre cette pseudosymétrie: selon le modèle ordonné de la structure [dans lequel tous les atomes $\text{As}(31)$ occuperaient le site A], les pyramides $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ superposés le long des axes 6_3 sont orientées 'pointe en bas' alors que les pyramides superposées le long des axes 3 sont orientées 'pointe en haut'.

Chaque atome d'arsenic(III) de la structure a pour voisins immédiats les trois atomes d'oxygène de la pyramide AsO_3 et, pour seconds voisins, des atomes d'oxygène distants de plus de 3 Å. Il reste donc un espace disponible au voisinage de l'arsenic, du côté opposé à la base de la pyramide (Fig. 3). Une telle disposition est classique dans les composés oxygénés de l'arsenic(III) (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975) et l'on admet que l'espace disponible est occupé par la paire électronique non liée de As^{III} .

Désordre partiel des atomes d'arsenic(III) avec ordre linéaire

Mise en évidence par diffusion des rayons X

L'affinement de la structure a mis en évidence une distribution des atomes $\text{As}(31)$ sur deux sites A et B avec des taux d'occupation respectifs de 0,85 et 0,15. Le déplacement d'un atome $\text{As}(31)$ du site A au site B correspond au renversement de la pyramide AsO_3 , qui passe de l'orientation 'pointe en bas' à l'orientation 'pointe en haut' (Fig. 3). Une distribution totalement désordonnée des atomes $\text{As}(31)$ sur les deux sites paraît exclue *a priori*. Elle se traduirait en effet, le long d'une même rangée [001], par une distance $\text{As}-\text{As}$ de 1,93 Å entre un atome d'arsenic en site B et son voisin immédiat occupant un site A , distance très inférieure à la valeur 2,44 Å observée dans la molécule As_4 . Les positions des atomes $\text{As}(31)$ sur une même rangée [001] doivent donc être fortement corrélées et on peut

considérer qu'il existe dans le cristal, tout au moins à l'intérieur de domaines limités, des rangées de type A et des rangées de type B . La distribution de ces rangées dans le réseau plan construit sur \mathbf{a} et \mathbf{b} pourrait être, au moins partiellement, aléatoire.

S'il en est bien ainsi, on peut s'attendre à observer une diffusion en dehors des taches de Bragg, dans des plans de l'espace réciproque perpendiculaires aux rangées où la périodicité est conservée, c'est à dire des plans (001)*.

Nous avons pu effectivement mettre le phénomène en évidence: le cristal, immobile au centre d'une chambre cylindrique, reçoit un étroit faisceau de rayonnement $\text{Co K}\alpha$ ou $\text{Au L}\beta$ issu d'un monochromateur à lame de quartz courbée. Les clichés, obtenus après 1 ou 2 jours de pose, montrent une diffusion continue localisée dans certains plans (001)* de l'espace réciproque: il s'agit des plans dont la distance lc^* à l'origine du réseau est telle que $l = \dots -2, 2, 6, \dots = 4n + 2$ (n entier).

Ce résultat s'interprète à l'aide de l'hypothèse formulée plus haut. Nous le montrerons en suivant la méthode qu'ont développée Comès, Lambert & Guinier (1970) dans une étude du désordre linéaire de perovskites orthorhombiques.

On considère un volume de cristal parallélépipédique, d'arêtes parallèles aux vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , contenant $N_a N_b N_c$ mailles. Dans une même rangée verticale, les $2 N_c$ atomes $\text{As}(31)$ occupent tous, soit les sites A , soit les sites B . β est le rapport du nombre de rangées B au nombre de rangées total. Les rangées A et B sont supposées réparties au hasard aux nœuds du réseau plan construit sur \mathbf{a} et \mathbf{b} .

Le calcul de l'intensité diffusée en dehors des taches de Bragg ne fait intervenir que les atomes $\text{As}(31)$. Ceux-ci se répétant le long d'une rangée verticale selon une périodicité $c' = c/2$, il est commode de considérer le réseau de vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}' dont chaque maille comporte un seul atome (As) de facteur de diffusion f . Nous prendrons pour facteur de structure d'une maille d'une rangée A , $F_A = f$ et d'une maille d'une rangée B , $F_B = f \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u})$. \mathbf{s} est le vecteur de diffusion, \mathbf{u} est le déplacement d'un atome d'arsenic du site A au site B .

Une rangée verticale passant par l'origine du réseau diffuse une onde d'amplitude

$$F \frac{\sin N_c' \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'}{\sin \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'}$$

à un facteur de phase près. $N_c' = 2N_c$ et $F = F_A$ ou F_B selon que la rangée est de type A ou B .

Les rangées étant disposées au hasard aux nœuds d'un réseau plan, l'intensité diffusée en dehors des taches de Bragg est donnée par l'expression

$$I = N_a N_b \frac{\sin^2 N_c' \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'} (|\overline{F}|^2 - |\overline{F}|^2)$$

(Guinier, 1964; Comès *et al.*, 1970).

Or, $|\overline{F}|^2 = f^2$ et, de $\overline{F} = (1 - \beta)F_A + \beta F_B$, on tire $|\overline{F}|^2 = f^2[1 - 4\beta(1 - \beta)\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}]$, d'où:

$$I = f^2 N_a N_b 4\beta(1 - \beta) \frac{\sin^2 N_c \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'}{\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}'} \sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}. \quad (1)$$

Dans le cas du cristal étudié, $\beta = 0,15$ et $\mathbf{u} = (0,361 - 0,113)\mathbf{c} \simeq \mathbf{c}/4$.

La formule (1) montre que:

(a) Si N_c est suffisamment grand, $I = 0$ sauf pour $\mathbf{s} \cdot \mathbf{c}' = m$ entier, c'est à dire $\mathbf{s} \cdot \mathbf{c} = 2m$. On ne pourra donc observer de diffusion que dans les plans réciproques $(001)^*$ dont la distance lc^* à l'origine est telle que l est pair: $l = 2m$.

(b) I est proportionnelle à $\sin^2 \pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{u} \simeq \sin^2(\pi/4) \mathbf{s} \cdot \mathbf{c}$. Compte tenu de la condition $\mathbf{s} \cdot \mathbf{c} = 2m$, I ne diffère de zéro que si m est impair.

Finalement, il apparaît une diffusion continue dans les plans réciproques $(001)^*$ dont la distance lc^* à l'origine satisfait à la condition $l = 2(2n + 1)$ où n est entier. C'est bien ce que l'expérience met en évidence.

Plusieurs faits montrent que le désordre des atomes d'arsenic(III) présente à la température ordinaire un caractère statique:

– les trainées de diffusion sont très fines alors que celles d'origine thermique sont généralement larges et floues (Comès *et al.*, 1970);

– elles apparaissent encore, et sensiblement avec la même intensité, lorsque le cristal est refroidi à 77 K;

– les transformations ordre-désordre décrites ci-dessous supposent que le déplacement des atomes As(31) d'un site à l'autre n'a lieu qu'à température élevée.

Transformations ordre-désordre

Il est possible, par des traitements thermiques appropriés, (a) d'ordonner la structure du cristal: après un chauffage à 1093 K suivi d'un refroidissement lent ($\sim 100 \text{ K h}^{-1}$), il n'apparaît sur les clichés de diffusion que des trainées à peine perceptibles; (b) d'introduire à nouveau un désordre partiel: si, après le traitement précédent, le cristal est porté rapidement à 1203 K et refroidi brutalement, les clichés montrent à nouveau nettement les trainées de diffusion.

Il faut toutefois noter que ces transformations s'accompagnent d'une décomposition partielle avec

formation de FeAsO_4 forme I (d'Yvoire, 1972), microcristallin, dont les raies de diffraction caractéristiques se superposent au diagramme de cristal unique de $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$.

Les traitements thermiques précédents entraînent sur les diagrammes de poudre des variations d'intensité de certaines raies de $\text{Fe}_2[\text{As}^{\text{III}}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_3]$, qui confirment les transformations ordre-désordre par déplacements d'atomes As(31). En particulier, les rapports d'intensité $I(022)/I(130)$ et $I(132)/I(222)$ augmentent à la suite du premier traitement et diminuent au cours du second conformément à ce que laisse prévoir le calcul lorsque le taux d'occupation du site A de As(31) croît et décroît.

Nous remercions Mme le Professeur M. Lambert et Mme F. Denoyer (Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay) de leur aide pour la réalisation et l'interprétation des expériences de diffusion des rayons X.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COMÈS, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 244–254.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GUINIER, A. (1964). *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, 3ème éd., ch. XIII. Paris: Dunod.
- HAMPSON, G. C. & STOSICK, A. J. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1814.
- HAWTHORNE, F. C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2891–2892.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MERCIER, R. (1975). *Rev. Chim. Minéral.* **12**, 508–517.
- PERTLIK, F. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 755–762.
- POIX, P. (1969). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **268**, 1139–1140.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Report ORNL-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- WHITAKER, A. (1973). *Z. Kristallogr.* **137**, 194–219.
- D'YVOIRE, F. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 949–951.
- D'YVOIRE, F., RONIS, M. & GUÉRIN, H. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1215–1218.