

tively) are very similar to those found in *p,p'*-dibromoazobenzene (112.2° and 125.6° respectively). The C–N distance (1.443 Å) is nearly the same as the corresponding distance in *p,p'*-dibromoazobenzene (1.428 Å). Five of the distances in the benzene ring are very similar, with an average of 1.384 Å (somewhat less than the accepted value of 1.396 Å) whereas the distance C(4)–C(5), (*cis* to the azo group) is 1.399 Å. The apparent lengthening of this bond relative to the others in the ring may not be significant, but we note that in the benzene rings in *p,p'*-dibromoazobenzene the corresponding distance is also somewhat longer than the other five. The C–Cl distance (1.737 Å) is normal (Palenik, Donohue & Trueblood, 1968). The internal angle at C(2), to which Cl is attached, is larger than 120°, in agreement with earlier observations for electron-withdrawing substituents (Carter, McPhail & Sim, 1966; Hope, 1969).

The 'best' plane through the entire molecule (defined by the non-hydrogen atoms) has the equation  $-6.230x + 3.420y + 3.229z = 1.615$  (Å). Individual deviations from this plane are (in Å): Cl(1),  $-0.046$ ; C(2),  $-0.002$ ; C(3),  $0.027$ ; C(4),  $0.028$ ; C(5),  $0.023$ ; C(6),  $0.021$ ; C(7),  $0.009$ ; N(8),  $0.012$ . It is seen that the molecule shows a slight trend towards an 'S' shape, with the Cl atoms being displaced from the ring plane by about 0.05 Å, or more than 50  $\sigma$ . As indicated by the equation of the molecular plane, the perpendicular distance between the rings packed along **b** is near the normal distance of 3.4 Å for aromatic rings. The shortest distance between Cl(1) and a C atom of a neighboring ring (along **b**) is 3.65 Å, in excess of the van der Waals distance. This means that the ring is locked in place, while the Cl atom has some freedom to move in a direction perpendicular to the

molecular plane. An inducement to do so is provided by a Cl–Cl packing contact. The distance between Cl(1) and Cl at  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  is 3.49 Å, or about 0.1 Å shorter than the sum of the van der Waals radii (3.60 Å); and significantly, the chlorine atom making the contact with Cl(1) is situated on the positive side of the plane given above, while Cl(1) is displaced towards the negative side.

This study has been supported through NSF grant GP-6635.

#### References

- AMIT, A. G. & HOPE, H. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 835.  
 BOHN, R. K. (1964). Thesis, Cornell University. (*Diss. Abstr.* **25**, 3282).  
 BROWN, C. J. (1966a). *Acta Cryst.* **21**, 146.  
 BROWN, C. J. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 153.  
 CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. A*, p. 822.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.  
 EICHHORN, E. L. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 746.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HOPE, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 78.  
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.  
 KUCZKOWSKI, R. L. & WILSON, E. B. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 1030.  
 MEHTA, S. M. & VAKILWALA, M. V. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 563.  
 PALENIK, G. J., DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1139.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 1853

## Etude par Diffraction de Neutrons à 0,31°K de la Structure Antiferromagnétique des Grenats d'Aluminium-Terbium et d'Aluminium-Holmium

PAR J. HAMMANN

*Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP 2, 91, Gif-sur-Yvette, France*

(Reçu le 22 novembre 1968)

The crystallographic and magnetic structures of the terbium-aluminum and holmium-aluminum garnets have been determined by neutron diffraction measurements at room temperature, at 4.2°K and 0.31°K. The terbium-aluminum garnet undergoes an antiferromagnetic transition at 1.35°K with an effective magnetic moment of 5.7  $\mu_B$  at 0°K. The holmium-aluminum garnet shows the same antiferromagnetic ordering with a transition temperature of approximately 0.95°K and an effective moment of 5.8  $\mu_B$  at 0°K.

Les grenats d'aluminium-terbium (TbAlG) et d'aluminium-holmium (HoAlG) présentent à très basse température un ordre antiferromagnétique mis en évidence

par des mesures de susceptibilité (Cooke, Thorp & Wells, 1967). Ces mesures donnent des températures de transition de 0,85°K pour HoAlG et de 1,35°K pour

TbAlG, cette dernière valeur ayant été confirmée par des mesures de chaleur spécifique. Les expériences de diffraction de neutrons que nous avons effectuées, ont permis de préciser leur structure cristalline et de déterminer leur structure magnétique à 0,31 °K.

### Structure cristalline

Le groupe d'espace des grenats est le groupe  $Ia3d$ , les positions des atomes sont les suivantes:

terre rare en site 24(c);  
aluminium en site 16(a) et 24(d);  
oxygène en site 96(h).

Des spectres de diffraction de neutrons ont été effectués à température ambiante. Le paramètre de maille a été trouvé identique pour les deux grenats,  $a = 12,00 \pm 0,02$  Å.

Les coordonnées des atomes d'oxygène ont été déterminées par la méthode des moindres carrés. Les valeurs adoptées pour les amplitudes de diffusion sont les suivantes:  $b_O = 0,577$ ,  $b_{Al} = 0,35$ ,  $b_{Ho} = 0,85$ ,  $b_{Tb} = 0,76$  ( $10^{-12}$  cm). Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Coordonnées des atomes d'oxygène pour les deux grenats étudiés, et facteur de confiance correspondant

	TbAlG	HoAlG
$x$	$0,148 \pm 0,001$	$0,1503 \pm 0,0005$
$y$	$-0,0314 \pm 0,0006$	$-0,0311 \pm 0,0003$
$z$	$0,0502 \pm 0,0007$	$0,0513 \pm 0,0003$
$R$	5,2%	2,5%

Les Tableaux 2 et 3 (correspondant respectivement à TbAlG et à HoAlG) permettent de comparer les intensités nucléaires expérimentales avec les intensités calculées. Pour ne pas surcharger ces Tableaux, on n'y a fait figurer que les raies nucléaires correspondant au domaine  $2\theta < 27^\circ$  dans lequel se trouvent les principales raies magnétiques. Mais le raffinement des moindres carrés a été effectué sur toutes les raies jusqu'à la raie 642 c'est-à-dire à  $2\theta = 41^\circ 28'$ .

Tableau 2. TbAlG: intensités  $I = jF^2 / \sin\theta \sin 2\theta$  données en milliers de barns par maille

$hkl$	$I_{nucl}$ calc	$I_{nucl}$ obs	$I_{magn}$ calc	$I_{magn}$ obs
110	0	0	195,6	191,7
200	0	0	0	0
211	3,3	2,0	81,8	83,3
220	0,4	0,8	0	0
310	0	0	55,7	55,1
222	0	0	0	0
321	0,4	0,5	40,4	43,2
400	25,2	25,2	0	0
330-411	0	0	52,2	52,3
420	55,6	50,8	0	0

Tableau 3. HoAlG: intensités  $I = jF^2 / \sin\theta \sin 2\theta$  données en milliers de barns par maille

$hkl$	$I_{nucl}$ calc	$I_{nucl}$ obs	$I_{magn}$ calc	$I_{magn}$ obs
110	0	0	165,3	166,9
200	0	0	0	0
211	6,8	5,7	69,2	67,2
220	0,03	0,7	0	0
310	0	0	47,1	45,5
222	0	0	0	0
321	1,6	1,7	34,1	38,4
400	28,2	27,7	0	0
330-411	0	0	44,1	44,0
420	66,9	64,6	0	0
332	37,9	37,1	4,2	4,7

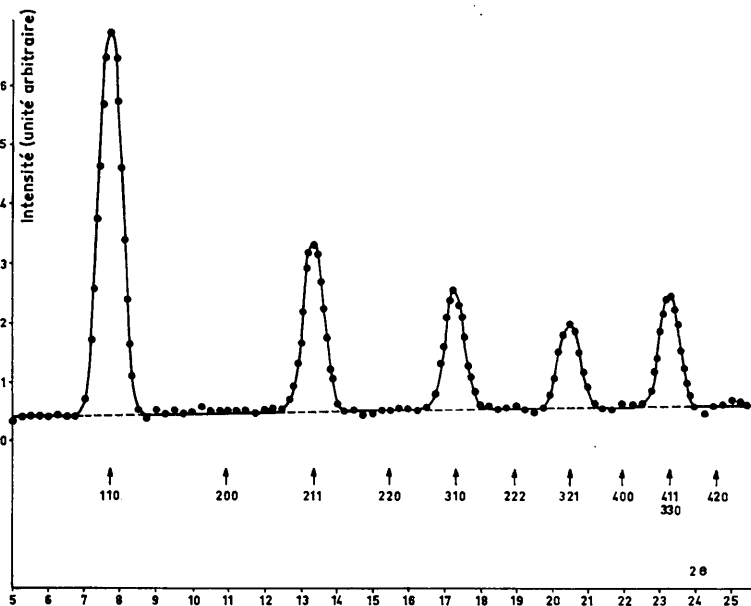


Fig. 1. TbAlG: spectre différence 0,31 °K-1,45 °K.

Des spectres nucléaires ont également été effectués à 4,2°K dans le cryostat à <sup>3</sup>He, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que les spectres à 0,31°K pour permettre leur comparaison. Les valeurs relatives des intensités des raies observées à 4,2°K sont les mêmes qu'à l'ambiante, au facteur de température près. Les paramètres cristallins déterminés à l'ambiante permettent donc d'étalonner les spectres à 4,2°K et de déterminer les valeurs, en barns, des intensités expérimentales des spectres magnétiques obtenus à plus basse température.

### Structure magnétique

Les spectres magnétiques sont identiques à ceux qui avaient été trouvés dans les cas du grenat d'aluminium et de dysprosium (Herpin & Meriel, 1964; Hastings, Corliss & Windsor, 1965) et du grenat de gallium et d'erbium (Hammann, 1968a). On en conclut que le groupe d'espace magnétique est le groupe *Ia3d'* (Hammann, 1968b). La structure est telle que les 24 atomes de terre rare en site (c) se subdivisent en six sous-réseaux, l'aimantation de chaque sous-réseau étant parallèle à l'une des six directions des axes quaternaires. Le Tableau 4 donne la répartition des atomes dans les sous-réseaux ainsi que la direction d'aimantation dans chaque sous-réseau.

Tableau 4. Répartition des atomes dans les sous-réseaux et aimantation de ces sous-réseaux

Sous-réseaux	Coordonnées	Direction d'aimantation
$\alpha$	$\pm(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	[001] z
$\beta$	$\pm(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4})$	[100] x
$\gamma$	$\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0)$	[010] y
$\alpha'$	$\pm(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	[00 $\bar{1}$ ] $\bar{z}$
$\beta'$	$\pm(\frac{7}{8}, 0, \frac{1}{4})$	[ $\bar{1}$ 00] $\bar{x}$
$\gamma'$	$\pm(\frac{1}{4}, \frac{7}{8}, 0)$	[0 $\bar{1}$ 0] $\bar{y}$

$+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

### Cas du TbAlG

L'échantillon utilisé pour les spectres à basse température contenait à l'état d'impureté de la pérovskite AlTbO<sub>3</sub>, qui présente une structure antiferromagnétique en dessous de 3,8°K (Bielen, Maréchal & Sivarrière, 1967). On obtenait donc à 0,31°K à la fois les raies magnétiques de la pérovskite et du grenat. Pour séparer effectué un spectre à 1,45°K, température à laquelle les raies magnétiques du grenat ont disparu, alors que

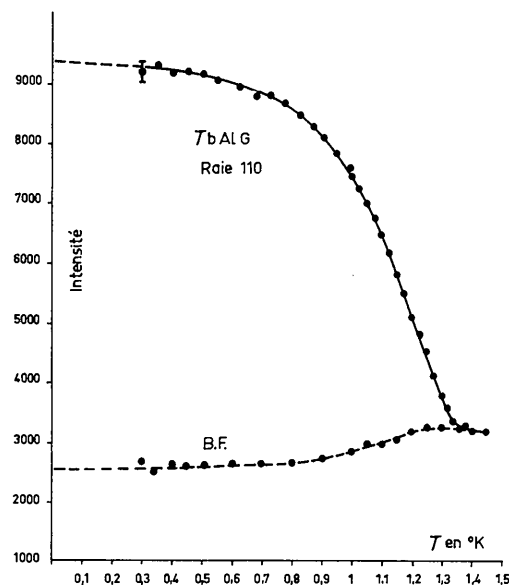


Fig. 2. TbAlG: variation du sommet de la raie 110 et du bruit de fond (à 6° 50'), en fonction de la température.

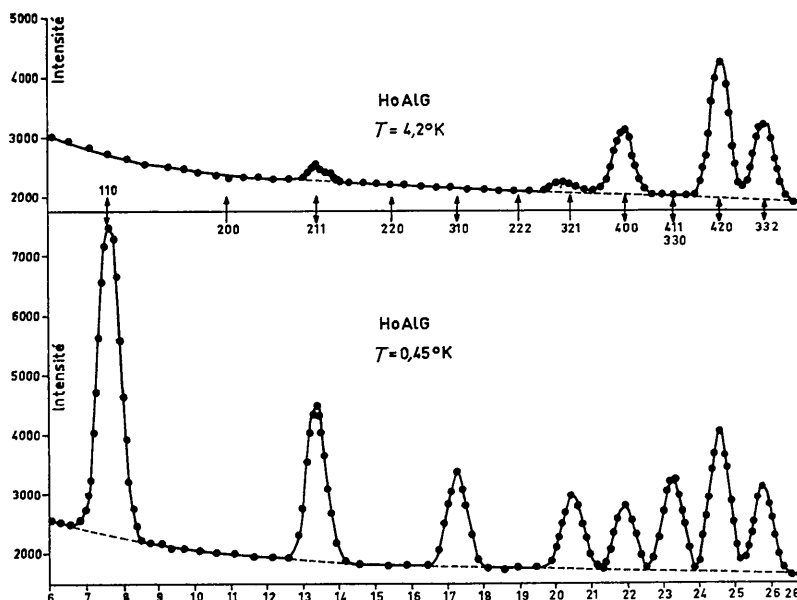


Fig. 3. HoAlG: comparaison des spectres de neutrons effectués à 4,2°K et à 0,45°K.

celles de la perovskite présentent la même intensité qu'à 0,31 °K. Le spectre différence (0,31 °K–1,45 °K) donne alors les raies purement magnétiques du grenat. Ce spectre est représenté sur la Fig. 1. Le Tableau 2 montre l'accord obtenu entre les intensités magnétiques expérimentales et les intensités calculées pour  $\mu_{Tb} = 5,7\mu_B$  à 0,31 °K. Le facteur de confiance est  $R=2\%$ . Le facteur de forme magnétique utilisé est celui de la référence de Steinsvoll, Shirane, Nathan, Blum, Alperin & Pickart (1967).

La Fig. 2 donne la variation de l'intensité de la raie 110 en fonction de la température. On voit en particulier que le moment magnétique est pratiquement saturé à 0,31 °K à la valeur de  $5,7\mu_B$ . On retrouve également la valeur de la température de transition de 1,35 °K.

#### Cas du $\text{HoAlG}$

Le spectre magnétique de  $\text{HoAlG}$  a été réalisé à 0,45 °K. Il est représenté sur la Fig. 3 en même temps

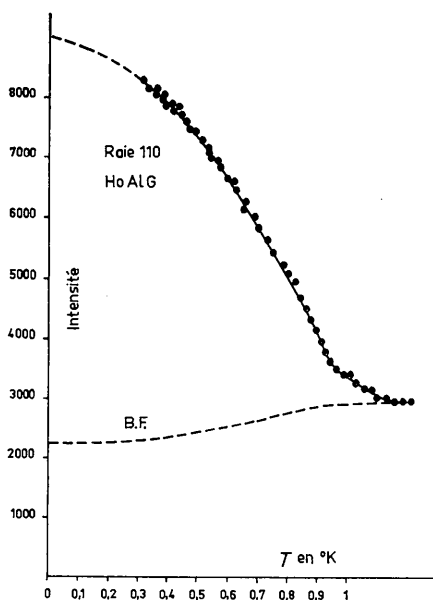


Fig. 4.  $\text{HoAlG}$  : variation du bruit de fond à  $6^\circ 50'$ , et du sommet de la raie 110 en fonction de la température.

que le spectre à 4,2 °K. Les intensités des raies sont données dans le Tableau 3. Les intensités calculées correspondent à un moment  $\mu_{Ho} = 5,2\mu_B$  à 0,45 °K conduisant à un facteur de confiance  $R=2\%$ . Le facteur de forme magnétique est donné dans la référence de Koehler, Wollan & Wilkinson (1958).

On a représenté sur la Fig. 4 la variation de l'intensité de la raie 110 en fonction de la température. On voit que la saturation est très lente. L'extrapolation de la courbe à 0 °K donne approximativement  $\mu_{Ho} = 5,8\mu_B$ . La température de transition n'est pas très visible; elle semble être de l'ordre de 0,95 °K c'est-à-dire supérieure à celle qui est évaluée par susceptibilité.

#### Conclusion

Les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dans le champ cristallin des grenats présentent une configuration énergétique telle que leur niveau fondamental soit un singulet. La présence d'une transition magnétique implique donc une condition sur le rapport entre la séparation des deux niveaux énergétiques inférieurs et l'énergie d'interaction magnétique. Des études complémentaires à celles qui sont présentées ici sont en train d'être effectuées en vue de déterminer la valeur de ce rapport et son influence sur les propriétés magnétiques des deux grenats.

#### Références

- BIELLEN, J., MARESCAL, J. & SIVARDIERE, J. (1967). *Z. angew. Phys.* **23**, (4), 243.  
 COOKE, A. H., THORP, T. L. & WELLS, M. R. (1967). *Proc. Phys. Soc.* **92**, 400.  
 HAMMANN, J. (1968a). *J. Phys.* **29**, 495.  
 HAMMANN, J. (1968b). *Phys. Letters*, **26A**, 263.  
 HASTINGS, J. M., CORLISS, L. M. & WINDSOR, C. G. (1965). *Phys. Rev.* **138**, A176.  
 HERPIN, A. & MERIEL, P. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **259**, 2416.  
 KOEHLER, W. C., WOLLAN, E. O. & WILKINSON, M. K. (1958). *Phys. Rev.* **110**, (1), 37.  
 STEINSVOLL, O., SHIRANE, G., NATHAN, R., BLUM, M., ALPERIN, H. A. & PICKART, S. J. (1967). *Phys. Rev.* **161**, (2), 499.