

Fe₂PO₅, un phosphate de fer de valence mixte. Préparation et études structurale, mössbauer et magnétique

ALI MODARESSI, ALAIN COURTOIS,* RENÉ GERARDIN,
BERNARD MALAMAN, ET CHARLES GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, LA 158, et * Laboratoire de
Minéralogie & Cristallographie, ERA N° 162, Université de Nancy I, Case
Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France*

Received March 18, 1981; in revised form August 6, 1981

Fe₂PO₅ est préparé à partir de divers constituants du système Fe-P-O à 900°C en ampoule de silice scellée sous vide. L'étude d'un monocristal montre que ce composé est orthorhombique, groupe d'espace *Pnma*, avec $a = 7,378$, $b = 6,445$, $c = 7,471$ Å et $Z = 4$. La structure est déterminée par l'emploi des méthodes directes et des synthèses de Fourier, et affinée jusqu'à $R = 0,027$. Le phosphore occupe des tétraèdres isolés. Les ions Fe^{II} et Fe^{III} sont dans des octaèdres déformés; leur répartition est ordonnée: les octaèdres entourant Fe^{II} forment des files parallèles à l'axe *b* en partageant des arêtes; les octaèdres renfermant Fe^{III} se raccordent latéralement à ces files en alternant avec les tétraèdres PO₄. Les deux types d'octaèdres ont une face commune. Cette disposition rappelle fortement l'arrangement observé dans deux des trois variétés de Al₂SiO₅: la sillimanite et la cyanite. L'étude par spectrométrie Mössbauer de 90 à 300 K fait apparaître une transition magnétique à 220 K. En-dessous le spectre comprend un sextuplet pour Fe^{III}, et un octuplet pour Fe^{II} avec un champ hyperfin assez faible; au-dessus on obtient deux doublets bien différenciés confirmant l'absence de transfert électronique à l'ambiante. La susceptibilité magnétique, enregistrée de 90 à 850 K, est caractéristique d'un antiferromagnétisme avec $C_M = 7,12$, $\theta_p = -350$ K et $T_N \sim 250$ K. Les interactions magnétiques sont discutées. La localisation électronique est justifiée par des considérations de structure et de champ cristallin; la différence de potentiel électrostatique des sites de Fe^{II} et Fe^{III} est calculée.

Fe₂PO₅ is prepared from diverse components of the Fe-P-O system at 900°C in sealed silica tubes in vacuum. The study of a single crystal shows an orthorhombic cell, space group *Pnma*, with $a = 7.378$, $b = 6.445$, $c = 7.471$ Å and $Z = 4$. The structure is determined through direct methods and Fourier syntheses and refined to $R = 0.027$. The phosphorus fills isolated tetrahedra. The Fe^{II} and Fe^{III} ions are ordered in distorted octahedra: the octahedra surrounding Fe^{II} build strings parallel to the *b* axis and share edges; the octahedra containing Fe^{III} are connected on both sides of these strings alternatively with the PO₄ tetrahedra. The two types of octahedra share one face. Such an arrangement strongly recalls two out of the three Al₂SiO₅ polymorphs, namely, the kyanite and sillimanite. The Mössbauer spectroscopy exhibits a magnetic transition at 220 K. Below, the spectrum shows a six-line hyperfine pattern for Fe^{III} and an eight-lines one for Fe^{II} with a rather weak hyperfine field; above, there are two well differentiated doublets, confirming the absence of electronic charge transfer at room temperature. The magnetic susceptibility, recorded from 90 to 300 K, is typically that of an antiferromagnetic compound with $C_M = 7.12$, $\theta_p = -350$ K and $T_N \sim 250$ K. The magnetic interactions are discussed. The electronic localization is explained through structural and crystal field considerations; the electrostatic potential difference between the Fe^{II} and Fe^{III} sites is calculated.

Introduction

Dans le système Fe-P-O, les relations de phases sont encore très incomplètement connues, bien qu'il s'agisse d'un sous-ensemble du système Fe-Ca-P-O qui présente beaucoup d'intérêt dans l'affinage des fontes phosphoreuses.

Trömel et Schwerdtfeger ont étudié la région proche de la wüstite, et détecté une phase appelée Q, stable en-dessous de 960°C, et contenant environ 10% de phosphore (en poids) (1). Nous avons isolé cette phase et l'étudions par ailleurs.

Gorbunov *et al.* viennent de publier la structure de $\text{Fe}_7\text{P}_6\text{O}_{24}$, que nous avons isolé indépendamment. Ce phosphate de valence mixte présente pour le fer divalent un site octaédrique et un site hexaédrique, et pour le fer trivalent deux sites octaédriques (2).

Dans les oxydes de valence mixte, on sait par ailleurs que la cyanite, l'une des variétés de Al_2SiO_5 , présente des chaînes d'octaèdres partageant des arêtes, où la substitution de l'aluminium par du fer, bien que très limitée, permet un transfert de charge entre les ions Fe^{II} et Fe^{III} (compensé par un remplacement du fer par le titane), compte tenu de la distance relativement faible, de l'ordre de 2,77 Å entre deux octaèdres (3).

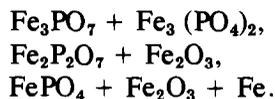
On pouvait penser que le remplacement du silicium par le phosphore, et de l'aluminium par du fer, permettrait d'obtenir un composé Fe_2PO_5 , où les sites octaédriques seraient totalement occupés par du fer, sous deux valences, (à condition bien sûr que la structure soit analogue à celle de la cyanite), conduisant à des transferts de charge plus importants.

C'est le résultat de cette démarche que nous présentons ici avec la préparation, et les études structurale, Mössbauer et magnétique de Fe_2PO_5 .

Préparation à l'état de poudre et de monocristal

Fe_2PO_5 a été obtenu de différentes manières, mais toujours en ampoule de silice scellée sous vide, les produits de départ étant placés dans un conteneur en argent.

Les mélanges réactifs utilisés peuvent être:



Ces différents phosphates de fer sont eux-mêmes préparés par réaction de Fe_2O_3 sur $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, à l'air pour Fe_3PO_7 et FePO_4 , avec pour $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ un traitement supplémentaire dans une atmosphère oxydo-réductrice H_2 - H_2O appropriée.

Le cristal a été obtenu à partir de la poudre, par un recuit de plusieurs jours en tube scellé à 900°C en présence d'une petite quantité de chlorure ferreux. Comme la poudre, il est noir et stable à l'air à température ambiante.

Structure cristalline et discussion

Les monocristaux étudiés se présentent sous forme d'éclats de quelques centièmes de millimètre.

(a) Groupe spatial et paramètres cristallins

La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation $K\alpha$ du cobalt. Les paramètres cristallins ont été affinés par méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées en θ , $-\theta$ au cours de l'enregistrement du réseau réciproque sur diffractomètre NONIUS CAD 4F.

Fe_2PO_5 cristallise dans le système orthorhombique avec les caractéristiques suivantes: $a = 7,378$ (1), $b = 6,445$ (3) et $c = 7,471$ (1) Å, $\rho_{\text{mes}} = 4,18 \pm 0,04$ g/cm³, $\rho_{\text{calc}} = 4,17$ g/cm³, $Z = 4$. Les conditions de

TABLEAU I
DISTANCES RÉCULAIRES ET INTENSITÉS

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{mes}	<i>I</i> _{mes}
101	5,250	5,25	22
011	4,880	4,88	20
111	4,070	4,07	6
200	3,689	3,68	4
102	3,333	3,32	100
201	3,308		
020	3,222	3,22	20
112	2,942	2,952	19
121	2,746	2,744	72
202	2,625	2,622	27
022	2,440	2,43	28
212	2,431		
220	2,427		
103	2,359	2,357	19
122	2,317	2,317	50
113	2,216	2,214	9
031	2,065	2,062	27
004	1,868	1,864	19
104	1,811	1,805	8
132	1,806		
231	1,802		
402	1,654	1,653	25
214	1,613	1,609	55
040	1,611		
331	1,581	1,576	14
124	1,578		
141	1,540	1,538	32
323	1,538		
042	1,479	1,477	12
240	1,477		
142	1,450	1,447	18
314	1,449		
241	1,448		
501	1,448		
125	1,333	1,331	22
143	1,331		
234	1,317	1,315	18
404	1,312		
432	1,310		

présence des réflexions (*Ok*l, $k + l = 2n$ et $hk0$, $h = 2n$) conduisent aux deux groupes spatiaux possibles *Pnma* et *Pn*2₁*a*. Le Tableau I donne les valeurs des distances réticulaires calculées et observées ainsi que les intensités mesurées à l'aide d'un diffractomètre $\theta 60$ Instruments S.A.

(b) Détermination de la structure cristalline

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 4F avec les conditions suivantes: rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par monochromateur en graphite, balayage $\theta - 1,3 \theta$; angle de take-off 5°, domaine de Bragg 1–40°.

Les intensités obtenues ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu R < 0,3$).

Les 960 réflexions satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,33$ ont été retenues, à partir de 1107 réflexions indépendantes, pour déterminer et affiner la structure.

Dans le groupe *Pnma*, la structure a été déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes (4) et des synthèses de Fourier. L'hypothèse centrosymétrique est confirmée par la résolution complète de la structure cristalline.

L'affinement par moindres carrés (5) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et anisotropes permet d'abaisser le facteur résiduel à $R = 0,027$. Les facteurs de diffusion atomique (Fe^{2+} , Fe^{3+} , P^0 , O^-) sont fournis par International Tables for X-Ray Crystallography (1974). Le Tableau II donne les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types.

(c) Description

Les distances interatomiques, avec leurs écarts-types et les angles solides relatifs aux polyèdres de Voronoï (6) entourant les atomes de fer et de phosphore figurent au Tableau III.

Le phosphore est classiquement en site tétraédrique, avec des distances phosphore-oxygène variant peu autour de leur valeur moyenne de 1,531 Å comparable à la valeur 1,536 Å donnée par Corbridge pour la moyenne calculée à partir de 30 phos-

TABLEAU II
COORDONNÉES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ET ÉCART-TYPES ($\times 10^4$) DES SEPT ATOMES
INDÉPENDANTS

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}	B_{eq} (Å^2)
Fe ²⁺	0	0	0	77(2)	57(2)	57(2)	9(2)	11(2)	-2(2)	0.50(1)
Fe ³⁺	3437(1)	$\frac{1}{2}$	2123(1)	53(2)	48(2)	61(2)	0	-8(2)	0	0.43(1)
P	3784(2)	$\frac{1}{2}$	1296(2)	37(4)	36(4)	38(4)	0	-7(3)	0	0.29(2)
O(1)	982(4)	$\frac{1}{2}$	1422(5)	44(11)	80(11)	70(11)	0	-6(9)	0	0.51(5)
O(2)	7896(5)	$\frac{1}{2}$	-51(11)	57(11)	100(12)	79(12)	0	-24(10)	0	0.62(5)
O(3)	520(5)	$\frac{1}{2}$	4772(5)	56(12)	175(15)	78(13)	0	-20(10)	0	0.81(6)
O(4)	8682(3)	4403(3)	2478(3)	113(9)	45(7)	70(8)	9(7)	16(7)	-3(7)	0.60(3)

phates de structure connue (7). Les tétraèdres PO₄ sont isolés les uns des autres et raccordés par les octaèdres FeO₆.

Les atomes de fer sont dans des octaèdres déformés. Dans le site 4(a), le fer occupe un centre de symétrie; les octaèdres correspondants partagent des arêtes et forment ainsi des files parallèles à l'axe *b*. Dans le site 4(c), le fer se trouve sur un miroir perpendiculaire à l'axe *b*; deux des atomes d'oxygène qui l'entourent sont à une distance relativement longue; ils appartiennent également à l'octaèdre centré sur le site 4(a). Les deux types d'octaèdres ont une face commune.

L'enchaînement des polyèdres est illustré par la Fig. 1.

TABLEAU III
POLYÈDRES DE COORDINATION

	<i>d</i> (Å) et σ	Angle solide Ω	$\Omega/4\pi$ (%)
Fe ²⁺ -O(1)($\times 2$)	2.061(2)	2.36	19
O(4)($\times 2$)	2.126(2)	2.16	17
O(2)($\times 2$)	2.237(2)	1.77	14
Fe ³⁺ -O(1)	1.885(3)	2.78	22
O(3)	1.917(4)	2.61	21
O(4)($\times 2$)	2.026(2)	2.14	17
O(1)	2.170(3)	1.52	12
O(2)	2.223(4)	1.38	11
P -O(3)	1.509(4)	3.51	28
O(4)($\times 2$)	1.533(2)	3.08	24.5
O(2)	1.550(4)	2.90	23

(d) Comparaison avec les variétés de Al₂SiO₅

La structure de Fe₂PO₅ n'est réellement isotype d'aucune des trois variétés de Al₂SiO₅: andalousite, cyanite ou sillimanite, tout en présentant avec les 2 dernières de fortes analogies.

Le cas de l'andalousite peut être assez facilement réglé car la moitié des atomes d'aluminium y occupent des sites de coordinence V (8), ce qui, pour le fer est exceptionnel, même si on le rencontre précisément dans d'autres phosphates comme Fe₃(PO₄)₂ (9), Fe₃PO₇ (10) ou Fe₇P₆O₂₄ (2). Des trois variétés de Al₂SiO₅, l'andalousite est d'ailleurs celle qui disparaît et se transforme en sillimanite par chauffage ou en cyanite par élévation de la pression (11).

Par contre, la sillimanite présente un arrangement assez voisin de celui observé dans Fe₂PO₅: maille orthorhombique Pbnm avec *a* = 7,486 *b* = 7,674, *c* = 5,770 Å, et un arrangement comportant des files d'octaèdres AlO₆ partageant des arêtes, accolés à des files de tétraèdres alternés AlO₄ et SiO₄ (12). Dans Fe₂PO₅, la différence est que, en regard du fer divalent, deux atomes d'oxygène appartenant aux octaèdres Fe^{II}O₆ se déplacent en direction de Fe^{III} pour faire passer sa coordinence de 4 à 6, avec cependant (Tableau III) des distances Fe^{III}-O relativement longues.

L'arrangement ainsi obtenu dans Fe₂PO₅

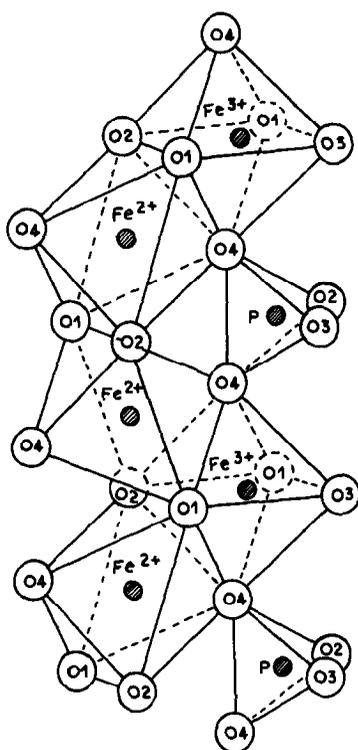


FIG. 1. Enchaînement des polyèdres parallèlement à l'axe b .

s'apparente aussi à celui de la cyanite avec les mêmes chaînes en zig-zag d'octaèdres, AlO_6 dans un cas et $Fe^{II}O_6 - Fe^{III}O_6$ dans l'autre, si ce n'est que dans Fe_2PO_5 on aboutit à des faces partagées contre plusieurs arêtes dans la cyanite (13).

On notera par ailleurs une différence essentielle avec Al_2SiO_5 : la mullite $Al_6Si_2O_{13}$ dérive de la sillimanite par remplacement partiel du silicium par l'aluminium, avec formation de lacunes d'oxygène sur le site O(3), aboutissant à une structure intermédiaire entre sillimanite et andalousite (14). Ici l'étude du système $Fe_2PO_5 - Fe_2O_3$ montre que ce mécanisme n'intervient pas, et on le conçoit dans la mesure où la substitution fer-phosphore est plus difficile.

Etude par spectrométrie Mössbauer

(a) Résultats

Les spectres Mössbauer sont réalisés sur

l'appareil commercial ELCINT AME 40C. Ils sont enregistrés sur 512 points. L'échantillon pulvérulent, qui contient au plus 10 mg de fer naturel/cm² est mélangé à du nitrure de bore, maintenu entre deux feuilles de papier adhésif pour les spectres réalisés à température ambiante et au-dessous.

Par spectroscopie Mössbauer on situe la température de transition magnétique à 220 ± 3 K. Au-dessus de cette température, à 295 K, le spectre est constitué de trois raies qui peuvent être interprétées comme somme de deux doublets légèrement dissymétriques caractéristiques de Fe^{III} et Fe^{II} (Fig. 2).

Le spectre théorique, calculé avec des raies de type Lorentzien, est ajusté au spectre expérimental selon le critère de moindres carrés et en contraignant les amplitudes et largeurs des raies 1 et 2 à être égales. Ceci nous conduit à deux groupes de valeurs, très peu différentes, des paramètres Mössbauer de Fe^{III} et Fe^{II} (Tableau IV). Une étude à plus haute température

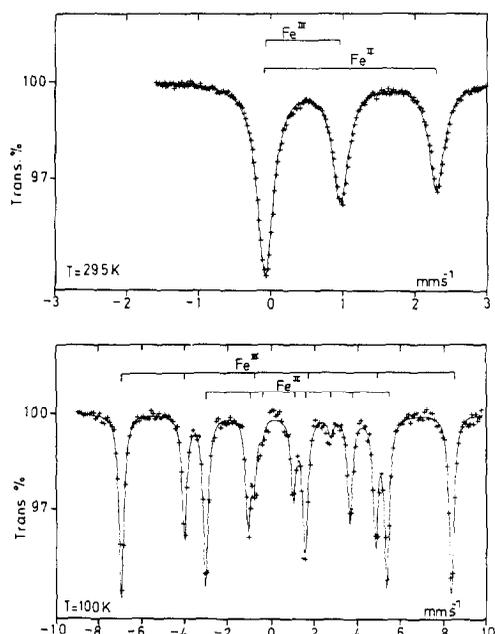


FIG. 2. Spectres Mössbauer à 100 et 295 K.

TABLEAU IV
DONNÉES DE LA SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

T = 295 K		Raie 1	Raie 2	Raie 3	Raie 4					
ν (mm sec ⁻¹)		-0,098	-0,061	0,963	2,296					
Γ (mm sec ⁻¹)		0,267	0,267	0,260	0,253					
I		0,237	0,237	0,282	0,244					
		δ (mm sec ⁻¹)		Δ (mm sec ⁻¹)						
1er groupe		Fe ³⁺	0,451	1,024						
		Fe ²⁺	1,099	2,394						
2ème groupe		Fe ³⁺	0,432	1,061						
		Fe ²⁺	1,117	2,357						
						$\frac{eQV_{zz}}{2}$	θ	ϕ		
						(mm sec ⁻¹)	η	(°)	(°)	
T = 100 K	δ	ϵ	$\Delta\rho$	H	Γ	compris	compris	compris	compris	
	(mm sec ⁻¹)	(mm sec ⁻¹)	(mm sec ⁻¹)	(kOe)	(mm sec ⁻¹)	entre	entre	entre	entre	
Fe ³⁺	0,528	0,148	—	476	0,268	0,495				
Fe ²⁺	1,197	—	2,797	221	0,270	0,505	-2,62	0,62	61,7	0
							&	&	&	&
							-2,41	1	64	21
							2,41	0,42	66	0
							&	&	&	&
2,70	1	71	27							

Note. δ : Déplacement isomérique mesuré par rapport au fer métallique à température ambiante.

Γ : Largeur de raie à mi-hauteur. Pour le spectre à 100 K, la valeur indiquée est la largeur de chaque raie du site.

I : Intensité relative. Pour le spectre à 100 K on prend en compte l'aire de toutes les raies du site.

Δ : Éclatement quadrupolaire = $(eQV_{zz}/2)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$.

ϵ : Déplacement quadrupolaire = $(eQV_{zz}/4)(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)/2$.

nous permettra de retenir l'un des deux groupes.

Dans l'état magnétiquement ordonné un spectre a été réalisé à 100 K. Il est analysé comme étant la somme d'un spectre à six raies caractéristique de Fe^{III} et d'un spectre à huit raies caractéristique de Fe^{II} (Fig. 2). Ce dernier n'est donc plus limité par les règles de sélection, les niveaux d'énergie de l'état excité sont donc sous-tendus par des états constitués d'un mélange d'états correspondants à toutes les valeurs possibles de Iz . Ce phénomène prouve que les interactions magnétiques et quadrupolaires sont du même ordre, contrairement au cas du spectre à six raies où les interactions magnétiques sont prépondérantes.

Le calcul du spectre à huit raies est réalisé à l'aide d'un programme écrit par G. Le

Caer (15) utilisant la méthode de Karyagin. Il nous permet de déterminer de façon unique la valeur du déplacement isomérique, du champ hyperfin et du produit $(eQV_{zz}/2)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ que l'on notera $\Delta\rho$, car directement comparable à l'éclatement quadrupolaire mesuré dans l'état paramagnétique. Du fait de la méconnaissance du signe de la composante principale du gradient de champ électrique V_{zz} et du paramètre d'asymétrie η , nous obtenons deux groupes de valeurs pour les paramètres suivants:

$$\frac{eQV_{zz}}{2}, \eta, \theta, \phi,$$

avec pour chacune d'elles un domaine d'incertitude relatif à la qualité de l'ajustement. La direction du champ magnétique hyperfin est repérée par les angles

θ et ϕ dans le système des axes principaux du tenseur gradient de champ électrique.

Le Tableau IV rassemble les résultats obtenus.

(b) Discussion

Les déplacements chimiques, et leurs variations avec la température entre 100 et 300 K ($-0,4 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) sont assez classiques et caractéristiques des ions Fe^{II} et Fe^{III} , confirmant ainsi la localisation électronique à température ambiante et a fortiori en-dessous.

L'éclatement quadrupolaire du fer trivalent, de l'ordre de 1 mm sec^{-1} à l'ambiante est relativement élevé, ce qui est cohérent avec un octaèdre fortement déformé. Pour le fer divalent, qui est dans un état de symétrie très bas (C_1) où la levée de dégénérescence des niveaux d est complète, on observe bien un paramètre d'asymétrie différent de zéro (compris entre 0,4 et 1 à 100 K); l'éclatement quadrupolaire, et sa variation thermique ($-2,1 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) sont comparables au cas de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ pour lequel Ingalls admet que l'état fondamental est un singulet de caractère d_{xy} (16).

Le champ hyperfin observé pour le fer trivalent est conforme à ce qu'on attend de cet ion dans l'état haut spin; par contre, pour le fer divalent il est assez moyen, et probablement significatif d'une contribution du moment orbital, bloqué en partie seulement, et peut-être aussi d'une influence des interactions dipolaires.

Le spectre à 100 K présente un ensemble de paramètres: largeurs de raies, intensités et champs hyperfins bien définis et compatibles avec deux sites magnétiques; cependant l'absence de ferrimagnétisme (voir plus loin) entraîne l'existence d'au moins quatre sous-réseaux magnétiques. La connaissance, assez précise, de l'angle θ , déterminé ici pour Fe^{II} , permettra éventuelle-

ment de faciliter la détermination de la structure magnétique.

Magnétisme

(a) Résultats

La susceptibilité magnétique a été mesurée par la méthode de Faraday de 90 à 850 K. La courbe thermomagnétique est donnée à la Fig. 3. Elle est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique; l'aimantation à 90 K et à l'ambiante est bien proportionnelle au champ appliqué: il n'y a donc pas de composante ferromagnétique.

Dans le domaine paramagnétique, la variation de $1/\chi$ avec T est linéaire au-dessus de 600 K. La droite obtenue de 600 à 850 K (coefficient de corrélation 0,99) conduit aux valeurs suivantes:

$$C_M = 7,12, \quad \theta_p = -350 \text{ K.}$$

Cette constante de Curie est un peu faible pour un mélange équiatomique $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ pour lequel la valeur calculée est de 7,38, d'autant plus que par ailleurs la spectrométrie Mössbauer indique un moment orbital non nul sur Fe^{II} .

Le point de Néel se situe aux environs de 250 K, donc sensiblement au-dessus de la valeur de 220 K déterminée par spectrométrie Mössbauer.

(b) Interactions magnétiques

Les ions Fe^{II} et Fe^{III} sont dans des sites octaédriques de basse symétrie: le site 4a du Fe^{II} a la symétrie ponctuelle $\bar{1}$ et le site 4(c) du Fe^{III} la symétrie m; les groupes de symétrie correspondants sont C_1 et C_s (ou C_n) dont les représentations irréductibles sont toutes de dimension 1. La dégénérescence des niveaux d est donc totalement levée. De plus, comme on l'a déjà noté, la distribution des distances $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ est telle

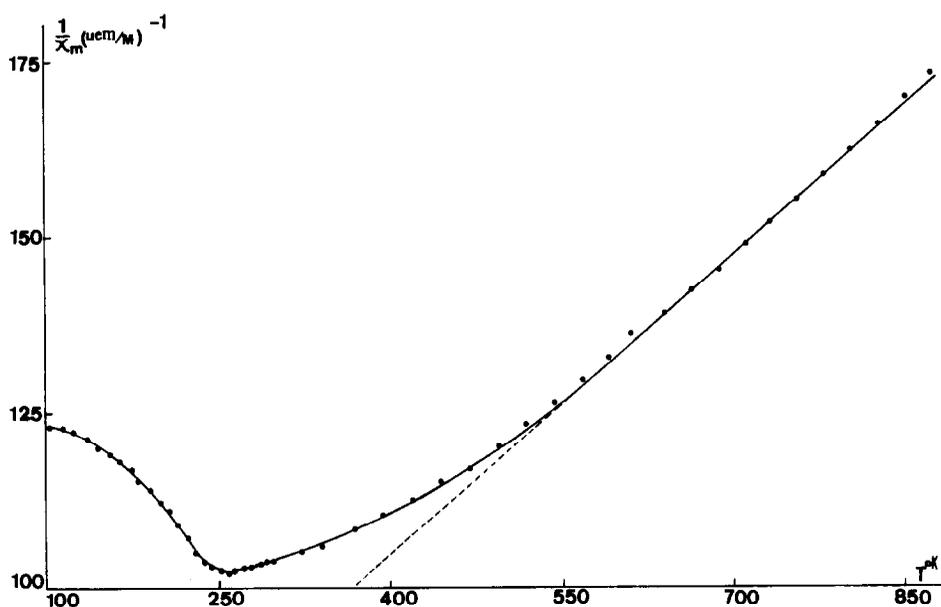


FIG. 3. Courbe thermomagnétique.

que, d'une certaine façon, on peut considérer le polyèdre de coordination comme un tétraèdre complété par deux ions oxygène; comme la distance moyenne $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ est caractéristique du fer trivalent en coordination octaédrique, il est permis de penser que globalement c'est le caractère octaédrique qui l'emporte, avec cependant une disposition des niveaux d'énergie non seulement tous différents, mais dérivés du schéma classique $t_{2g}-e_g$ avec un faible éclatement entre ces deux groupes. En conclusion, l'inventaire des interactions magnétiques sera fait comme pour des octaèdres classiques, mais en considérant qu'il s'agit d'une approximation.

D'autre part, pour les interactions indirectes, nous admettons, pour se référer aux règles de couplage élaborées pour la symétrie cubique que les interactions à 90° ou 180° sont valables dans la fourchette $70\text{--}120^\circ$ ou $150\text{--}180^\circ$, respectivement (17).

Les interactions directes prépondérantes sont $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ à travers les faces partagées, à une distance de $2,92 \text{ \AA}$ plus courte que dans la magnétite notamment; elles sont

ferromagnétiques comme d'ailleurs les interactions $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$.

Les interactions indirectes d'angle compris entre 82 et 119° sont traitées par référence au cas à 90° et conduisent à des signes divers selon les cas et les mécanismes. Par contre l'interaction $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}(1)\text{-Fe}^{\text{III}}$ à 134° n'entre pas dans les fourchettes ci-dessus, et c'est pas analogie avec les spinelles, où l'interaction $A\text{-O-B}$ à 135° conduit à un antiferromagnétisme bien connu que l'on admettra ici le même résultat, avec une intensité moyennement forte seulement à cause du coude qui affaiblit l'interaction à 180° .

Le bilan de ces interactions, répertoriées au Tableau V, n'est pas facile à trancher. Cependant il y a un certain nombre de compensations, et d'autre part, c'est encore par analogie avec les spinelles que l'on peut considérer que le bilan des interactions principales doit être antiferromagnétique, mais, compte tenu de cette compétition, la résultante doit être assez faible. Ceci est compatible avec l'observation expérimentale d'un point de Néel de 220 K .

TABLEAU V
 INTERACTIONS MAGNÉTIQUES

Nature	Distance ou angle	Nombre	Type	Mécanisme	Signe ^a	Intensité ^b
Fe ^{II} -Fe ^{II}	3,22 Å	2	$t_{2p}-t_{2p}$	Transfert direct	F	mF
Fe ^{II} -O(1)-Fe ^{II}	103°	2	$\left\{ \begin{array}{l} e_p-p_\sigma-p_{\sigma'}-e_p \\ t_{2p}-p-e_p \end{array} \right.$	Délocalisation	AF	mF
				Double corrélation	F	mF
				Délocalisation	AF	mf
				Corrélation	F	mf
Fe ^{II} -O(2)-Fe ^{II}	92°	2	$t_{2p}-p_\pi-p_{\pi'}-t_{2p}$	Délocalisation	F	tf
				Double corrélation	F	tf
Fe ^{II} -Fe ^{III}	2,92 Å	2	$t_{2p}-t_{2p}$	Transfert direct	F	mF
Fe ^{II} -O(1)-Fe ^{III}	$\left\{ \begin{array}{l} 119^\circ \\ 87^\circ \\ 82^\circ \\ 90^\circ \end{array} \right.$	2	Comme pour Fe ^{II} -O-Fe ^{II} avec une intensité un peu plus forte			
Fe ^{II} -O(2)-Fe ^{III}		2				
Fe ^{II} -O(4)-Fe ^{III}		2				
Fe ^{III} -O(1)-Fe ^{III}		134°		1	voir texte	

^a Signe: F: ferromagnétique;

AF: antiferromagnétique.

^b Intensité: F: fort;

mF: moyennement fort;

mf: moyennement faible;

f: faible;

tf: très faible.

Localisation Electronique

Comme le montre l'effet Mössbauer, les ions Fe^{II} et Fe^{III} sont bien localisés dans Fe₂PO₅ à la température ambiante. Cela ressort aussi des valeurs moyennes des distances Fe-O qui sont bien typiques pour la coordinence VI du fer, qui sont respectivement de 2,17 et 2,045 Å d'après les rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt (19).

La localisation des ions fer n'est donc pas ambiguë. On peut cependant se demander pourquoi ils adoptent cette disposition plutôt que l'inverse.

L'examen de la structure montre que, à condition d'effectuer les relaxations voulues, la permutation Fe^{II}-Fe^{III} ne changerait rien pour les ions oxygène O(1) et O(4) liés à des nombres égaux d'ions Fe^{II} et Fe^{III}, mais que cela entraînerait un déséquilibre pour O(2), lié à un Fe^{III} et deux Fe^{II}, et surtout pour O(3) lié à un Fe^{III}. Pour cet

oxygène, lié par ailleurs au phosphore, la somme des forces de liaison est de 1,96 (Tableau VI), et elle diminuerait notablement si l'on remplaçait Fe^{III} par Fe^{II}: par exemple si l'on prend pour $d_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}}$ la valeur moyenne ci-dessus 2,142 Å, la somme des forces de liaison tomberait à 1,66, valeur inacceptable (20).

D'autre part, le champ cristallin stabilise Fe^{II} dans le site 4(a) où l'éclatement des niveaux d est supérieur à celui du site 4(c) occupé par Fe^{III}, car ce site présente une déformation vers le tétraèdre où les niveaux d'énergie sont inversés.

Une façon d'évaluer la non équivalence entre les deux sites de fer consiste à calculer la différence de potentiel électrostatique entre eux par la méthode de Tosi (21) à l'aide du programme de Van Gool et Piken (18). Les valeurs ainsi calculées sont les suivantes (exprimées en charges unitaires

TABLEAU VI
FORCE DES LIAISONS AUTOUR DE CHAQUE ATOME

Atome	Liaisons	d	d_0	s_0	N	s_i	Σs_i
P	P-O(2)	1,550	1,534	1,25	3,2	1,21	5,03
	P-O(3)	1,509	1,534	1,25	3,2	1,32	
	2 P-O(4)	1,533	1,534	1,25	3,2	2,50	
Fe ²⁺	2 Fe-O(1)	2,061	2,155	0,333	5,5	0,852	2,11
	2 Fe-O(2)	2,237	2,155	0,333	5,5	0,543	
	2 Fe-O(4)	2,126	2,155	0,333	5,5	0,718	
Fe ³⁺	Fe-O(1)	1,885	2,012	0,5	5,3	0,702	2,95
	Fe-O(1)	2,170	2,012	0,5	5,3	0,337	
	Fe-O(2)	2,224	2,012	0,5	5,3	0,294	
	Fe-O(3)	1,917	2,012	0,5	5,3	0,646	
	2 Fe-O(4)	2,026	2,012	0,5	5,3	0,964	
O(1)	2 Fe ²⁺ -O(1)	2,061	2,155	0,333	5,5	0,85	1,89
	Fe ³⁺ -O(1)	2,170	2,012	0,5	5,3	0,335	
	Fe ³⁺ -O(1)	1,885	2,012	0,5	5,3	0,705	
O(2)	P-O(2)	1,550	1,534	1,25	3,2	1,21	2,04
	2 Fe ²⁺ -O(2)	2,238	2,155	0,333	5,5	0,54	
	Fe ³⁺ -O(2)	2,223	2,012	0,5	5,3	0,29	
O(3)	P-O(3)	1,509	1,534	1,25	3,2	1,32	1,96
	Fe ³⁺ -O(3)	1,917	2,012	0,5	5,3	0,64	
O(4)	P-O(4)	1,533	1,534	1,25	3,2	1,25	2,07
	Fe ²⁺ -O(4)	2,126	2,155	0,333	5,5	0,36	
	Fe ³⁺ -O(4)	2,026	2,012	0,5	5,3	0,48	

Note. d : distance interatomique;
 d_0 : distance caractéristique de l'élément considéré;
 s_0 : force de liaison pour la distance caractéristique;
 N : exposant de l'expression: $s = s_0 \Sigma (d_0/d)^N$;
 s_i : force de liaison individuelle.

par angström):

site 4(a): -1,153
site 4(c): -2,594

Cette dernière valeur correspond bien au fer trivalent pour lequel Van Gool et Piken trouvent -2,416 dans Fe₂O₃ et -2,510 dans NaFeO₂; pour le fer divalent ils ne donnent pas d'exemple.

Il faut également tenir compte de la relaxation du réseau en fonction de la charge; mais les potentiels varient en $1/r$, donc assez lentement, alors que les distances caractéristiques Fe-O varient peu avec la charge du fer.

Il subsiste donc une différence substantielle entre les deux sites, en accord avec la localisation électronique à l'ambiante. L'étude se poursuit donc par spectrométrie Mössbauer à température plus élevée.

Références

1. G. TRÖMEL ET K. SCHWERDTFEGER, *Arch. Eisenhuttent.* **34**, 55 (1963).
2. Y. GORBUNOV, B. MAKSIMOV, Y. KABALOV, A. IVACHENKO, O. MELNIKOV, ET N. BELOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **254**, 873 (1980).
3. K. PARKEEN, B. LOEFFLER, ET R. BURNS, *Phys. Chem. Miner.* **1**, 301 (1977).
4. P. MAIN *et al.*, "MULTAN: A System of Com-

- puter Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data." Univ. York et Louvain La Neuve (1978).
5. G. SHELDRICK, "SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination," Cambridge University, London (1976).
 6. L. GELATO, *J. Appl. Cryst.*, à paraître; "Programme BLOKJE," à paraître.
 7. D. CORBRIDGE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist.* **94**, 271 (1971).
 8. C. BURNHAM ET M. BUERGER, *Z. Kristallogr.* **115**, 269 (1961).
 9. E. KOSTINER ET J. REA, *Inorg. Chem.* **13**, 2876 (1974).
 10. A. MODERASSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.*, in press.
 11. P. BELL, *Science* **139**, 1055 (1963).
 12. C. BURNHAM, *Z. Kristallogr.* **118**, 127 (1963).
 13. C. BURNHAM, *Z. Kristallogr.* **118**, 337 (1963).
 14. R. SADANAGA, M. TOKONAMI, AND Y. TAKEUCHI, *Acta Crystallogr.* **15**, 65 (1962).
 15. G. LE CAER, Communication personnelle.
 16. R. INGALLS, *Phys. Rev. A* **133**, 787 (1964).
 17. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond." Interscience, New York (1963).
 18. W. VAN GOOL ET A. PIKEN, *J. Mater. Sci.* **4**, 95, 105 (1969).
 19. R. SHANNON ET C. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
 20. I. BROWN ET R. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266, (1973).
 21. M. TOSI, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964).