

## Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>, Un cas de coordinence 5 du fer trivalent, etude structurale et magnetique

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

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, associé au C.N.R.S. n° 158,  
Université de Nancy I, B.P. 239, 54037, Nancy Cedex and \*Laboratoire de  
Minéralogie et Cristallographie, équipe de recherche associée au C.N.R.S.  
n° 162, Université de Nancy I, B.P. 239, 54037, Nancy Cedex*

Received April 6, 1981; and in revised form October 21, 1982

La structure de Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> est établie sur monocristal. La maille est rhomboédrique *R3m* avec, en repère hexagonal  $a = 8,006(5)$ ,  $c = 6,863(5)$  Å,  $Z = 3$ . La structure est déterminée par méthode directe et affinée jusqu'à  $R = 0,027$ . Les tétraèdres PO<sub>4</sub> sont isolés; le fer est dans un site de coordinence 5 constitué par des bipyramides trigonales partageant deux arêtes et formant des groupes de 3 hexaèdres; à travers ces arêtes partagées les atomes de fer sont à une distance de 3,13 Å, ce qui provoque une répulsion entraînant le décentrement du cation le long du pseudo-axe 3. Les mesures magnétiques montrent un comportement antiferromagnétique avec, dans le domaine paramagnétique des paramètres exceptionnels ( $\mu = 6,45 \mu_B$ ,  $\theta_p = -1707$  K) rappelant cependant Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou LaFeO<sub>3</sub>. La spectrométrie Mössbauer conduit, à l'ambiante, à des paramètres typiques du fer trivalent; au refroidissement, elle indique une température de transition magnétique de  $160 \pm 3$  K en dessous de laquelle le spectre comporte au moins 2 sextuplets. Les interactions magnétiques font l'objet d'une discussion.

The structure of Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> is established from a single crystal. The cell is trigonal *R3m*, with, in hexagonal reference  $a = 8,006(5)$ ,  $c = 6,863(5)$  Å,  $Z = 3$ . The structure is determined with the direct method and refined to  $R = 0,027$ . The PO<sub>4</sub> tetrahedra are isolated; the iron atoms are in a five coordinated site constituted of trigonal bipyramids sharing 2 edges and forming groups of 3 hexaedra; through these shared edges the iron atoms are at 3.13 Å a distance rather short which brings a repulsion causing the off centering of the cation along the pseudo axis of the bipyramid. The magnetic measurements and the Mössbauer spectroscopy show antiferromagnetism behaviour and, in the paramagnetic state, outstanding parameters ( $\mu = 6.45 \mu_B$ ,  $\theta_p = -1707$  K) recalling however Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or LaFeO<sub>3</sub>. The Mössbauer spectroscopy gives, at room temperature, parameters classical for trivalent iron; through cooling, it points to a magnetic transition temperature of  $160 \pm 3$  K below which the spectrum displays at least 2 hyperfine patterns. The magnetic interactions are discussed.

### Introduction

Le système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fait anciennement l'objet d'investigations aux conclusions assez divergentes quant à la nature des phosphates de fer existant, notamment dans la région du diagramme de phase qui

nous interesse ici. Les composés Fe<sub>7</sub>P<sub>3</sub>O<sub>18</sub> (1) et Fe<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (1, 2) ont été allégués, mais l'étude plus récente de Korinth et Royen (3) aboutit à la conclusion que Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> est le seul phosphate existant entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et FePO<sub>4</sub>.

Ces auteurs limitent la stabilité de Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub>

à 1100°C, température au-delà de laquelle il se décompose en  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4$ . Par ailleurs, ils indexent le diagramme de diffraction avec une maille cubique de paramètre 6,09 Å, en soupçonnant néanmoins que la présence de doublets est significative d'une symétrie plus basse.

Dans le cadre d'une étude du système Fe-P-O, nous avons été amenés à reprendre et à compléter ces travaux compte tenu de l'intérêt présenté par les phosphates de fer trivalent.

Ceux-ci interviennent en effet dans les processus de protection des métaux, notamment pour l'acier et les alliages ferreux comme revêtement anticorrosion (4). Ils jouent aussi nécessairement un rôle dans l'action de l'hématite sur les liants phosphatés à base de phosphates d'aluminium (5). Ils présentent également un intérêt dans la catalyse, où des études récentes, publiées par Ai (6), approfondissent les modifications apportées par  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dans la catalyse par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de l'oxydation ménagée du butène, du butadiène, du méthanol et de l'acide formique; des résultats intéressants ont été obtenus dans le premier cas, du point de vue activité et sélectivité, pour des rapports atomiques P/P+Fe de l'ordre de 0,05, résultats sensiblement améliorés par une substitution du fer par le bismuth. Cet auteur, cependant, ne donne aucune indication quant à la nature des phases formées dans la préparation des catalyseurs.

### Préparation et monocristallisation

Comme l'ont déjà signalé Korinth et Royen, la réaction de synthèse de  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  est difficile à rendre complète (3).

Nous avons utilisé deux voies différentes:

(1) réaction  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4$  (lui-même obtenu par action, à 900°C, de l'hématite sur le dihydrogenophosphate d'ammonium, après une montée lente en température), en creuset d'alumine.

(2) évaporation d'une solution contenant  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , en proportions voulues, et calcination progressive.

Dans les 2 cas, la réaction n'est totale, sur le critère des diagrammes de rayons X, qu'après plusieurs traitements, avec broyages intermédiaires, dans la gamme de température 1050–1100°C. En-dessous de 1050°C, la synthèse est incomplète, et au-dessus de 1100°C s'amorce la décomposition en hématite et  $\text{FePO}_4$ , en accord avec les observations de Korinth et Royen, avec, semble-t-il début de fusion incongruente. Seule une détermination complète du diagramme thermique permettrait d'éclaircir ce point qui, cependant, traduit incontestablement la relative instabilité de  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  par rapport à l'ensemble  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FePO}_4$ .

Le produit obtenu est brun, et non hygroscopique. La préparation d'un monocristal a été conduite par recuit prolongé à 1010°C en présence d'une petite quantité de chlorure ferreux, dans un conteneur en alumine placé dans une ampoule de silice scellée sous vide.

Il faut signaler que les catalyseurs mentionnés plus haut sont préparés par Ai à partir de nitrate ferrique et d'acide phosphorique et calcinés à des températures inférieures à 600°C (6). Il semble que dans ces conditions le diagramme de diffraction obtenu sur de tels produits soit complètement différent de celui qui est rapporté ci-après.

### Structure cristalline

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

#### (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  $\theta$ ,  $-\theta$  au cours de l'enregistrement du réseau réciproque sur diffractomètre Nonius CAD 4F.

Fe<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> cristallise dans le système rhomboédrique avec les caractéristiques suivantes, en notation hexagonale:  $a = b = 8,006(5)$  Å,  $c = 6,863(5)$  Å,  $\rho_{\text{mes}} = 4,07 \pm 0,04$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}} = 4,06$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 3$ . La condition de présence des réflexions ( $-h + k + l = 3n$ ) conduit aux trois groupes spatiaux possibles  $R32$ ,  $R3m$  et  $R\bar{3}m$ . 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 SA.

(b) Détermination de la structure cristalline

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique

TABLEAU I  
DISTANCES RÉTICULAIRES CALCULÉES ET MESURÉES<sup>a</sup>

<i>hkl</i>	$d_{\text{cal}}$	$d_{\text{mes}}$	$I_{\text{mes}}$
101	4,878	4,86	10
110	4,003	3,98	2
021	3,094	3,09	100
211	2,448	2,446	16
300	2,311	2,305	6
003	2,288	2,280	2
122	2,083	2,078	21
220	2,001	1,997	13
113	1,986	1,980	5
131	1,852	1,845	11
312	1,677	1,676	4
104	1,665	1,661	5
303	1,626	1,623	23
042	1,547	1,545	12
024	1,538	1,534	7
410	1,513	1,509	3
223	1,506	1,501	3
232	1,443	1,440	16
214	1,435	1,433	8

<sup>a</sup> Mesures faites au diffractomètre avec monochromateur. Rayonnement CoK $\alpha$ . Intensités mesurées par la surface des pics.

Nonius CAD 4F avec les conditions suivantes: rayonnement K $\alpha$  du molybdène isolé par monochromateur en graphite, balayage  $\theta$ - $\theta$ ; angle de take-off 5°, domaine de Bragg 1-40°,  $T = 298$  K.

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

Les 265 réflexions satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,33$  ont été retenues, à partir de 299 réflexions indépendantes, pour déterminer et affiner la structure.

$Z = 3$  conduit à la présence de 9 atomes Fe et 3 atomes P par maille. P que l'on attend en coordination tétraédrique d'oxygènes ne peut pas se trouver sur un centre de symétrie, ce qui exclut le groupe  $R\bar{3}m$ . La détermination des facteurs de structure normalisés  $E(H)$  correspond à la distribution théorique calculée pour les groupes non centrosymétriques, ce qui confirme l'hypothèse d'un groupe hémiedre. L'étude de spectrométrie Mössbauer rapportée plus loin, montrant l'existence d'un seul site de fer, conduit au choix du groupe  $R3m$  (atome Fe en position 9b). La résolution complète de la structure confirme ce groupe.

La structure a alors été déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes (7) et des synthèses de Fourier.

L'affinement par moindres carrés (8) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et anisotropes permet d'abaisser le facteur résiduel à  $R = 0,027$ .<sup>1</sup> Les facteurs de diffusion atomique de Fe<sup>3+</sup>, P<sup>0</sup> et O<sup>-</sup> sont fournis par "International Table for X-ray Crystallography" (1974). Le tableau II donne les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation et leurs écarts types.

<sup>1</sup> Le groupe  $R3m$  étant glissile suivant  $z$ , nous avons arbitrairement fixé le phosphore en 000 (position 3a avec  $z = 0$ ).

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

	x	y	z	$u_{11}$	$u_{22} = 2u_{12}$	$u_{33}$	$u_{23} = 2u_{13}$	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
Fe	7970(1)	-7970(1)	7425(5)	57(3)	43(4)	53(3)	12(4)	0,41(2)
P	0	0	0	48(6)	= $u_{11}$	24(9)	0	0,32(4)
O(1)	0	0	2289(17)	117(27)	= $u_{11}$	47(34)	0	0,74(17)
O(2)	5409(4)	-5409(4)	8486(9)	80(16)	42(20)	72(19)	-1(17)	0,54(10)
O(3)	5630(5)	-5630(5)	2700(10)	147(19)	139(28)	116(23)	-58(21)	1,06(14)

### Description

La figure 1 donne la projection de la structure sur le plan (001). Les distances interatomiques avec leur écart type et la description des polyèdres de Voronoï (9) entourant les atomes Fe et P figurent au tableau III.

L'atome de phosphore est comme généralement en coordination tétraédrique avec les distances P-O classiques ( $\langle d \rangle = 1,52 \text{ Å}$ ). Toutefois chaque tétraèdre se

raccorde à quatre polyèdres de coordination du fer différents (fig. 1). Les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont donc isolés les uns des autres.

L'atome de fer présente au contraire une coordination remarquable: cinq premiers voisins formant une bipyramide trigonale déformée (fig. 2). En effet, le plan équatorial est un triangle isocèle d'atomes O(2) et l'axe de la bipyramide O(1)-O(3) est allongé. Le fer est excentré en direction de l'atome O(3); O(1), Fe et O(3) ne sont pas alignés ( $170^\circ$ ).

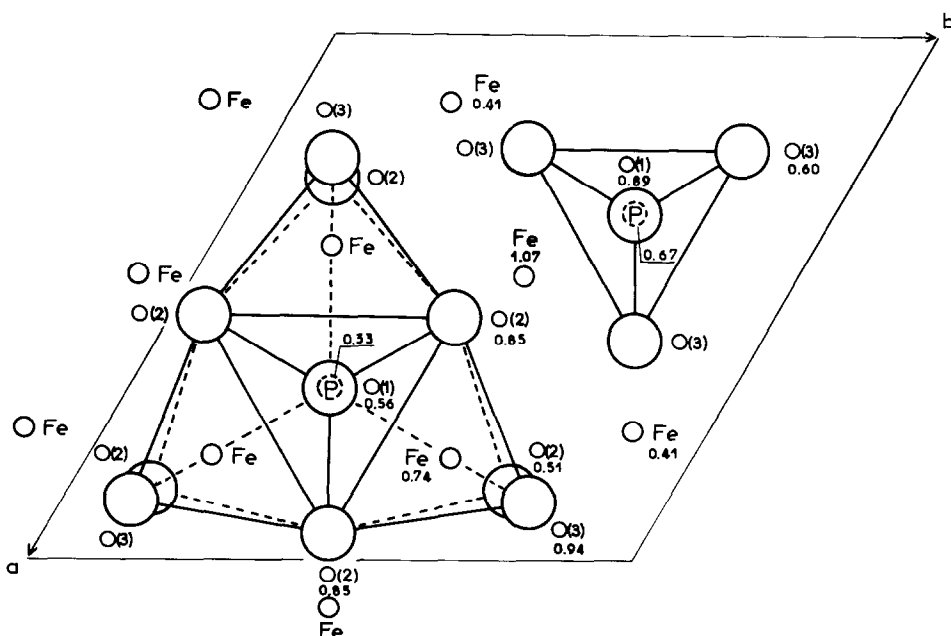


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan (001). Les cotes non indiquées se déduisent de celles données par le fait que les atomes de phosphore sont sur des axes 3.

TABLEAU 3

	$d(\text{\AA})$ et $\sigma$	Angle solide $\Omega$	$\frac{\Omega}{4\pi}$ (%)
Fe-O(2)	1,892(7)	3,167	25
O(3)	1,917(8)	2,600	21
O(2)( $\times 2$ )	1,920(6)	2,739	22
O(1)	2,190(7)	1,314	10
P-O(3)( $\times 3$ )	1,502(8)	3,403	27
O(1)	1,571(12)	2,358	19

Les polyèdres  $\text{FeO}_5$  sont groupés par 3 autour de l'axe ternaire en partageant deux à deux une arête (fig. 1). Chaque groupe de 3 polyèdres est connecté par des oxygènes O(2), mettant donc en commun des sommets de polyèdres, à 9 autres groupes similaires répartis autour de l'axe 3.

#### La coordinence 5 du fer

Il semble que ce soit le premier oxyde ternaire du fer trivalent où cet ion soit entièrement dans un polyèdre de coordinence 5.

En effet, dans l'hexaferrite de baryum, une telle coordinence se rencontre mais pour une petite partie du fer qui est essentiellement en sites octa et tétraédriques (10).

Par contre le fer divalent a été signalé plusieurs fois dans des sites hexaédriques (11), et en outre, de tels sites ont été mis en évidence dans les oxydes de valence mixte des séries  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$  (12) et  $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  (13), dans lesquels on arrive à substituer totalement le fer divalent par des ions tels que  $\text{Mn}^{2+}$  constituant ainsi des oxydes quaternaires où le fer trivalent est entièrement en site de coordinence 5 (14).

La compétition entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pour de tels sites n'est pas tranchée, encore que dans les vesuvianites c'est le premier qui peuple préférentiellement les hexaèdres, le second se plaçant en site octaédrique (15). A son tour, le fer divalent est déplacé du site de coordinence 5 par le zinc dans les orthophosphates de structure graftonite (16).

Il semble clair que pour faire entrer ces résultats expérimentaux dans un cadre rationnel, il faudrait tenir compte des déformations importantes déjà signalées dans les polyèdres du type bipyramide trigonale (14) et déterminer les paramètres  $Dq$  et  $Db$  du champ cristallin de cette géométrie particulière tels qu'ils ont été précédemment définis (17).

Ici notamment, l'examen des distances

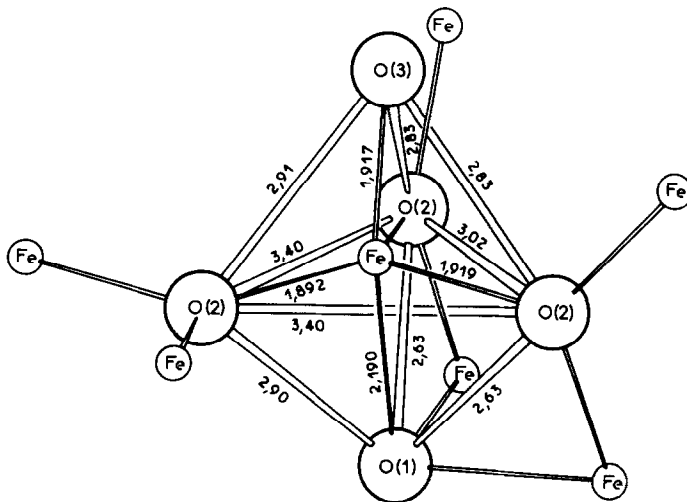


FIG. 2. Polyèdre de coordination du fer.

Fe–O montre que le fer est notablement déplacé vers un sommet de la bipyramide (tableau III et fig. 2) de telle sorte que sa coordinence est plutôt du type (4 + 1). Il ne fait cependant aucun doute que l'oxygène O(1) fait bien partie du polyèdre des premiers voisins, comme le montre d'ailleurs le calcul de la force des liaisons autour du fer: l'expression  $s = \sum s_0 (R/R_0)^{-N}$  avec, pour  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $s_0 = 0,5$ ,  $R_0 = 2,012$ , et  $N = 5,3$  (18), donne avec les 4 premiers voisins  $s = 2,63$  et avec les 5 premiers  $s = 2,95$  indiquant ainsi que le cinquième atome d'oxygène contribue pour environ 11% à la force totale des liaisons autour du fer, ce qui se recoupe bien avec l'étude des polyèdres de Voronoï (tableau III).

Enfin on notera que cette coordinence 5 est un peu surprenante dans un phosphate de fer (et pourtant elle se rencontre aussi dans l'orthophosphate ferreux) dans la mesure où la liaison fortement covalente entre le phosphore et les oxygènes O(1) et O(3) tend à augmenter la coordinence autour du fer, comme on l'a mentionné par exemple dans  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (19). Non seulement cela ne se vérifie pas ici, mais l'écart à la 2ème règle de Shannon *et al.* (20) est encore plus net dans  $\text{FePO}_4$  où le fer est tétraédrique (21).

### Le partage d'arêtes

Il est intéressant à souligner puisque, courant avec les octaèdres mais rare avec les tétraèdres, il entraîne une répulsion électrostatique entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui destabiliserait la structure si elle ne s'adaptait pas en conséquence par:

(i) le déplacement du fer par rapport au plan équatorial qui allonge sensiblement la distance entre cations proches voisins;

(ii) le rapprochement des ions oxygène le long des arêtes communes pour faire écran entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$ : la distance O(1)–O(2) s'abaisse à 2,63 Å, valeur certainement limitée à son tour par la répulsion entre ligands qui joue un rôle important, en coor-

dinance 5, dans la compétition entre les géométries bipyramide trigonale et pyramide à base carrée (22).

Ce comportement rappelle celui observé dans les polyèdres  $\text{AlO}_5$  à arêtes communes dans l'andalousite (23) et  $\text{FeO}_5$  dans  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (12); a contrario l'hexaèdre  $\text{FeO}_5$  isolé dans  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  est une bipyramide trigonale parfaitement régulière (13). A ce sujet, on peut mentionner que la normalité dans ce domaine n'est pas cependant l'égalité de toutes les distances M–O: Gillespie a montré que les répulsions ligand–ligand conduisent à une énergie minimale pour un allongement non négligeable de la distance axiale, du fait que les ligands axiaux subissent une répulsion supérieure de 20% (pour une interaction en  $r^{-6}$ ) par rapport aux ligands équatoriaux (22). Bien que cette théorie ait été développée, essentiellement, pour les composés de coordination, les oxydes n'échappent pas à cette règle, comme le montre par exemple le cas de l'hexaèdre  $\text{WO}_5$  dans  $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$  (24). Dans  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ , l'allongement axial est de 7%; sur la surface d'énergie potentielle en fonction des coordonnées angulaires, ici O(1)–Fe–O(2) et O(3)–Fe–O(2), calculée par Favas et Kepert (25) pour différentes valeurs de l'exposant de la loi d'interaction répulsive,  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  se situe à 4% au-dessus du minimum d'énergie, donc assez près de la configuration la plus favorable pour une bipyramide trigonale.

## Magnétisme

### Susceptibilité

Les mesures sont faites sur la poudre avec la méthode de Faraday de 90 à 900 K. La figure 3 montre la variation de  $1/\chi_M$  en fonction de la température.

L'allure, à basse température, est en première approximation celle d'un antiferromagnétique; à 90 K et à l'ambiante l'aimantation est bien proportionnelle au champ, il

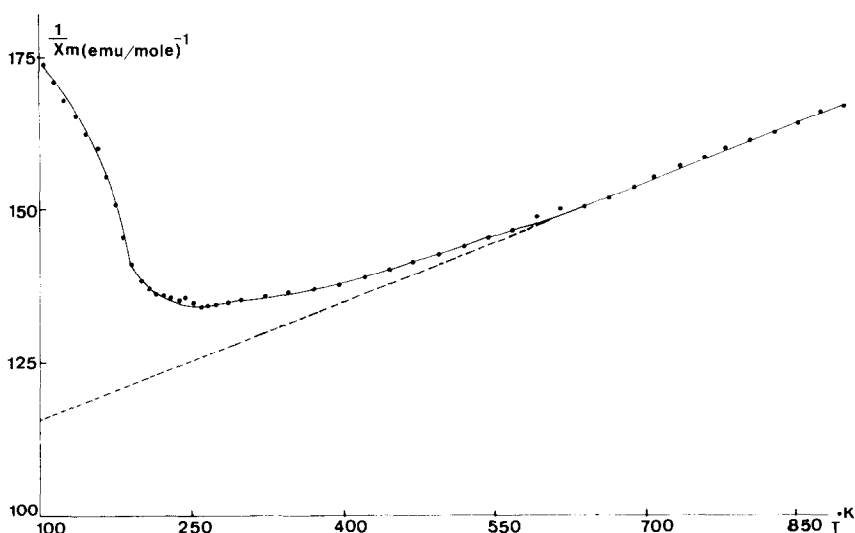


FIG. 3. Courbe thermomagnétique.

n'y a donc pas de composante ferro ou ferromagnétique. Ce comportement, avec un minimum étalé pourrait cependant traduire l'influence d'interactions ferromagnétiques non négligeables (40).

Dans le domaine paramagnétique, il faut dépasser 600 K pour obtenir une variation strictement linéaire: entre 620 et 900 K, une régression linéaire (coefficient de corrélation 0,99) donne les paramètres suivants:

$$C_M = 15,59 \quad \mu_{\text{eff}} = 6,45 \quad \theta_p = -1707 \text{ K.}$$

Ces valeurs, exceptionnelles pour  $\text{Fe}^{3+}$ , sont à rapprocher de celles observées par Grenier dans  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (41) et par Aleonard *et al.* dans les orthoferrites et chromites de terres rares (42), et interprétées par un modèle basé sur la variation thermique du champ moléculaire (32).

#### Discussion des interactions

*Remarques préliminaires.* L'inventaire des interactions, soumises aux règles de symétrie, nécessite d'abord d'assimiler l'hexaèdre réel à une bipyramide trigonale, de symétrie ponctuelle  $D_{3h}$ , ou au moins  $C_{3v}$  si l'on tient compte de la dissymétrie axiale mais en négligeant les autres déformations.

La discussion qui suit sera faite dans le groupe  $D_{3h}$  et on examinera les modifications apportées par le passage à  $C_{3v}$ .

D'autre part, dans le cas des interactions indirectes, nous admettrons pour se référer aux règles de couplage élaborées pour la symétrie cubique, que les interactions à  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  sont valables dans la fourchette  $70-120^\circ$  ou  $150-180^\circ$ , respectivement (26).

Enfin il faut connaître l'état de spin du fer: d'après le diagramme des niveaux d'énergie du groupe  $D_{3h}$ , un élément  $d^5$  peut prendre les configurations  $e''^4 e' a_1''^0$ ,  $e''^3 e'^2 a_1''^0$  ou  $e''^2 e'^2 a_1''^1$ , et avoir par conséquent 1, 3, ou 5 électrons célibataires. Ici cependant, le champ hyperfin observé par spectrométrie Mössbauer à 90 K tranche sans ambiguïté en faveur de l'état spin fort, ainsi que le moment mesuré dans l'état paramagnétique (43, 44).

*Interactions directes.* Ces interactions cation-cation sont possibles a priori à travers les arêtes communes O(1)-O(2). Dans le groupe  $D_{3h}$ , les règles de symétrie autorisent le recouvrement des orbitales de l'ensemble  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , qui appartiennent à la représentation  $e''$ , et sont seules susceptibles de pointer dans la direction de l'arête

commune (on prend ici classiquement Oz dans la direction axiale de la bipyramide). Ces orbitales sont à demi-remplies; le transfert électronique s'effectuant sans changement de signe, le principe de Pauli impose donc un couplage antiferromagnétique. L'intensité de cette interaction est cependant limitée par la distance (3,13 Å) et surtout par l'effet d'écran des ions oxygène mentionné au paragraphe précédent.

En dehors de cette interaction  $e''-e''$ , le seul autre cas de recouvrement autorisé et d'ampleur pas trop négligeable est celui des orbitales  $d_{z^2}$ , de type  $a'_1-a'_1$ , ces orbitales pointant dans la direction du sommet O(1) commun à 3 hexaèdres. Ce couplage, antiferromagnétique pour les mêmes raisons que ci-dessus, est également limité par le fait que ces orbitales sont impliquées dans des liaisons  $\sigma$ .

*Interactions indirectes.* L'angle Fe-O(1)-Fe est de 91°. Le superéchange peut se faire par délocalisation, et le couplage, ayant le même signe que dans l'interaction directe, est antiferromagnétique. Il peut également résulter d'un mécanisme par double corrélation  $a'_1-p_{\sigma}-p_{\sigma'}-a'_1$  via les orbitales  $d_{z^2}$  ou  $e''-p_{\pi}-p_{\pi'}-e'$  via les orbitales  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ ; dans ce cas le couplage est ferromagnétique par suite de la règle de Hund, mais la contribution de type  $\pi$  des orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  est certainement négligeable devant l'interaction directe où elles sont déjà impliquées. En règle générale, dans les bipyramides trigonales, la faiblesse relative des liaisons  $\pi$  explique la rareté de ce polyèdre dans les composés des éléments de transition (27, 28).

L'angle Fe-O(2)-Fe est de 109° pour 2 atomes de fer situés dans des hexaèdres partageant une arête. Les règles de couplage à 90° peuvent donc encore s'appliquer. Dans le mécanisme par délocalisation il y a donc toujours antiferromagnétisme. Quant au superéchange par double corrélation, il met en jeu ici des couplages  $e'-p_{\sigma}-p_{\sigma'}-e'$  par les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , et  $e'-p_{\pi}-p_{\pi'}-$

$e'$  par  $d_{xy}$ , couplages ferromagnétiques pour des orbitales à demiremplies (on peut inverser  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  qui appartiennent à la même représentation; le couplage par liaisons  $\pi$  est à nouveau faible).

L'atome O(2) est lié à un 3e atome de fer, situé à 3,37 Å de l'atome central de la bipyramide, avec cette fois un angle Fe-O(2)-Fe de 124°, et cette disposition se retrouve 2 fois pour l'ion oxygène situé dans le plan miroir et n'appartenant donc pas à une arête commune. Cet angle très ouvert ne permet pas d'appliquer les règles connues pour 90°, qui donneraient d'ailleurs les mêmes résultats que dans le premier cas Fe-O(2)-Fe les orbitales mises en jeu étant les mêmes. On peut cependant noter que dans les spinelles le couplage entre les sites A et B est antiferromagnétique avec un angle A-O-B de 135°, la référence étant ici 180°. C'est aussi le résultat qu'on peut sans doute admettre puisque à 180°, pour des ions  $d^5$ , tous les modes de couplage sont antiferromagnétiques; le coude de 124° affaiblit cependant l'intégrale de transfert.

*Bilan.* Il est évidemment difficile de conclure sur le vu du tableau IV résumant les considérations ci-dessus. Il semble cependant que les couplages antiferromagnétiques doivent l'emporter étant notablement plus nombreux, mais avec une température d'ordre pas très élevée. Celle qu'on observe à 160 K est donc tout-à-fait compatible avec cette prévision.

Il faut ajouter que les ions  $Fe^{3+}$  sont groupés en triangles centrés sur des axes 3 et que les 3 ions ne peuvent évidemment pas être dotés de moments colinéaires et opposés 2 à 2. Une configuration à 120° est donc plus probable et reste à démontrer expérimentalement. De plus un tel arrangement doit être compatible avec l'anisotropie magnetocristalline qui est beaucoup plus forte dans une bipyramide trigonale que dans les polyèdres à symétrie cubique (29, 30).



TABLEAU 4  
 INTERACTIONS MAGNÉTIQUES<sup>a</sup>

Nature	Distance ou angle	Nombre	Type	Mécanisme	Signe	Intensité
Fe-Fe	3,13 Å	2	$e''-e''$	Transfert direct	AF	mF
			$a'_1-a'_1$	Transfert direct	AF	f
Fe-O(1)-Fe	91°	2	$a'_1-p_\sigma-p_\sigma a'_1$	Délocalisation	AF	mF
				Double corrélation	F	mF
			$e''-p_\pi-p_\pi e''$	Délocalisation	AF	f
				Double corrélation	F	f
Fe-O(2)-Fe	109°	2	$e'-p_\sigma-p_\sigma e'$	Délocalisation	AF	mF
				Double corrélation	F	mF
			$e'-p_\pi-p_\pi e'$	Délocalisation	AF	tf
				Double corrélation	F	tf
			$e'-p-e'$	Corrélation	AF	f
				Délocalisation	AF	f
Fe-O(2)-Fe	124°	4		Voir texte	AF	mF

<sup>a</sup> F: ferromagnétique, AF: antiferromagnétique, mF: moyennement fort, f: faible, tf: très faible.

*Passage au groupe C<sub>3v</sub>.* Le déplacement de l'atome central du plan équatorial cause a priori un mélange des orbitales  $e'$  et  $e''$  dégénérées, mais les niveaux d'énergie restent fondamentalement les mêmes que pour la symétrie  $D_{3h}$ , les énergies relatives n'étant pas significativement affectées par les éléments de matrice non diagonaux dont la valeur est faible (31).

D'autres combinaisons d'orbitales pourraient donc intervenir ici, par exemple  $d_{x^2-y^2}$  devient compatible avec  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , mais les recouvrements sont trop faibles pour être pris en considération.

### Spectrométrie Mossbauer

Elle est mise en oeuvre de 80 à 300 K avec un spectromètre Elscint, et permet la mise en évidence d'une transition magnétique à  $160 \pm 3$  K, température inférieure à celle qui serait déduite des mesures magnétiques, ce qui indique un comportement complexe avec probablement une relaxation dans la mise en ordre des moments magnétiques.

### Etat désordonné

Le spectre est constitué d'un doublet symétrique de caractéristiques:

$\delta = 0,34$  mm/sec (par rapport au fer à l'ambiante)

$\Delta = 1,13$  mm/sec

$\Gamma = 0,28$  mm/sec

Ce déplacement chimique de 0,34 mm/sec à l'ambiante est assez banal, si on le compare aux données pour les coordinences 4 et 6 (33) et à celles observées dans Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> pour l'ion Fe<sup>3+</sup> isolé, ainsi que dans la série LnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour ce même ion dans les sites mixtes (34) ou dans InMFeO<sub>4</sub> (35): dans ces composés le déplacement chimique se situe entre 0,22 et 0,55 mm/sec lorsque le spectre est résolu par 2 doublets, et entre 0,29 et 0,45 pour un doublet unique.

Dans Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> où Fe<sup>3+</sup> est en coordinence 6, un déplacement de 0,45 mm/sec a été interprété par le pouvoir polarisant élevé du phosphore (19). De même dans Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> une valeur de 0,49 mm/sec, jugée

élevée pour la coordinence 6, est attribuée à la charge formelle importante du soufre et donc au caractère fortement ionique de la liaison Fe–O pour laquelle le paramètre de covalence, mesuré par diffraction des neutrons, est de 6,1% (36).

En regard de ces valeurs, le déplacement observé dans  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  est assez élevé compte tenu de l'abaissement de coordinence. On notera cependant que la distance moyenne Fe–O, de 1,97 Å, n'est pas significativement inférieure à celle rapportée pour  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  de 2,00 Å. La diminution de 0,49 à 0,34 mm/sec est donc plutôt due à la covalence accrue du fait que seuls les oxygènes O(1) et O(3) sont liés à des atomes de phosphore. Le déplacement chimique est d'ailleurs de 0,41 mm/sec dans  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pour le site de coordinence 5 (37) par rapport au ferrocyanure de sodium, soit 0,16 mm/sec par rapport au fer. La liaison Fe–O serait donc plus covalente dans l'hexaferrite de baryum que dans  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ , ce qui est en accord avec le fait complémentaire indiscutable d'une liaison Ba–O bien plus ionique que la liaison Fe–O.

La valeur de 1,3 mm/sec pour l'effet quadrupolaire peut paraître élevée pour du fer trivalent, mais on a également signalé 2,0 mm/sec dans  $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{YO}_3$  (38) et dans  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (39) pour la même coordinence 5, et inversement 0,5 mm/sec et moins dans  $\text{InMFeO}_4$  (35).

En fait, si l'environnement hexaédrique, compte-tenu de sa symétrie et des distorsions qu'il présente, peut entraîner un effet quadrupolaire relativement important, le calcul montre, dans le cas de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , que la majeure partie du dédoublement observé expérimentalement est due à la covalence qui s'établit entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  situés à une distance de 3,39 Å dans le plan équatorial de la bipyramide (37): ce calcul, basé sur une méthode d'orbitales moléculaires (39), montre que la covalence rend compte de 90% du dédoublement observé.

Dans  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ , on peut également penser

que les interactions directes entre le fer central et ses trois premiers voisins, situés à 3,13 Å, entraînent des effets similaires, sans compter la présence du phosphore, à 4,1 Å, placé de telle manière que le segment Fe–P, qui traverse une face O(2)–O(2)–O(3) de l'hexaèdre et la face O(2)–O(2)–O(3) du tétraèdre, rencontre assez peu le nuage électronique de l'oxygène sur son trajet.

En effet un calcul de gradient de champ, basé sur l'hypothèse de charges ponctuelles, conduit à

$|V_{zz}| = 0,2858$  et  $\eta = 0,358$ , d'où  $\Delta \approx 0,96$  mm/sec avec les 5 premiers voisins

$|V_{zz}| = 0,1818$  et  $\eta = 0,1489$ , d'où  $\Delta \approx 0,60$  mm/sec avec tous les atomes compris dans une sphère de rayon 40 Å.

Ce calcul, qui ne tient compte que de la contribution de réseau, montre bien que, comme dans  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , la covalence intervient notablement.

#### *Etat ordonné*

Le spectre est constitué de 6 pics larges ( $\Gamma = 0,7$  mm/sec) et dissymétriques, ce qui traduit l'existence d'au moins 2 types de fer. Or une étude par diffraction des rayons X à 90 K n'indique aucune modification structurale. Il semble donc qu'il y ait 2 sous-réseaux magnétiques.

#### **Remerciements**

Les auteurs remercient le professeur CANET, du laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Nancy I, pour sa contribution à la discussion des interactions magnétiques.

#### **Références bibliographiques**

1. P. BRASSEUR, *Bull. Soc. Chim. France*, 2 (1944); 412 (1945); 201 (1946).
2. H. WENTRUP, *Arch. Eisenhüttenw.* 9, 57 (1935–1936).
3. J. KORINTH AND P. ROYEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313, 121 (1961).
4. G. WILDON, Brevet US 3.835.015 (10 Sept. 1974).

5. T. CHVATAL, *Sprechsaal Keram. Glas Baustoffe* **108**, 576 (1975).
6. M. AI, *J. Catal.* **52**, 16 (1978); **60**, 306 (1979).
7. P. MAIN, M. M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, AND J. P. DECLERCO, MULTAN 78—A system of computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray diffraction data, Univ. de York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique (1978).
8. G. M. SHELDRIK, SHELX 76—Program for crystal structure determination, Univ. de Cambridge, Angleterre (1976).
9. L. GELATO, *J. Appl. Crystallogr.* (1981), à paraître, programme BLOKJE, à paraître.
10. W. TOWNES, J. FANG, AND A. PERROTTA, *Z. Kristallogr.* **125**, 437 (1967).
11. F. SEIFERT AND M. OLESCH, *Amer. Miner.* **62**, 547 (1977).
12. B. MALAMAN, O. EVRARD, N. TANNIERES, J. AUBRY, A. COURTOIS, AND J. PROTAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 1310 (1975).
13. B. MALAMAN, O. EVRARD, N. TANNIERES, A. COURTOIS AND J. PROTAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 749 (1976).
14. R. GERARDIN, A. ALEBOUYEH, F. JEANNOT, A. COURTOIS, B. MALAMAN, AND O. EVRARD, *Mat. Res. Bull.* **15**, 647 (1980).
15. P. MANNING AND M. TRICKER, *Can. Miner.* **13**, 259 (1975).
16. A. NORD AND T. STEFANIDIS, *Mat. Res. Bull.* **15**, 1183 (1980).
17. C. BECKER, D. MEEK, AND T. DUNN, *J. Phys. Chem.* **72**, 3588 (1968).
18. I. BROWN AND R. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
19. D. BELTRAN-PORTER, R. OLAZCUAGA, L. FOURNES, F. MENIL, AND G. LE FLEM, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1155 (1980).
20. R. SHANNON, J. CHENAVAS, AND J. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **12**, 16 (1975).
21. HOK NAM NG AND C. CALVO, *Can. J. Chem.* **53**, 2064 (1975).
22. R. GILLESPIE, *J. Chem. Soc.*, 4672 (1963).
23. C. BURNHAM AND M. BUERGER, *Z. Kristallogr.* **115**, 269 (1961).
24. Z. ZIKMUND, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 2587 (1974).
25. M. FAVAS AND D. KEPERT, *Progr. Inorg. Chem.* **27**, 325 (1980).
26. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience, New York (1963).
27. J. WOOD, *Progr. Inorg. Chem.* **16**, 227 (1972).
28. G. KIMBALL, *J. Chem. Phys.* **8**, 188 (1940).
29. M. GERLOCH, D. BROWN, AND J. LEWIS, *Nature (London)* **220**, 256 (1968).
30. M. GERLOCH, J. LEWIS, F. MABBS, AND A. RICHARDS, *J. Chem. Soc. A*, 112 (1968).
31. J. WOOD, *Inorg. Chem.* **7**, 852 (1968).
32. L. NEEL, *J. Phys. Radiol.* **12**, 258 (1951).
33. G. BANCROFT, A. MADDOCK, AND R. BURNS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 2219 (1967).
34. N. TANNIERES, thèse Nancy (1978).
35. A. POURMOHAMMADI, thèse Nancy (1979).
36. G. LONG, G. LONGWORTH, P. BATTLE, A. CHEETHAM, R. THUNDATHIL, AND D. BEVERIDGE, *Inorg. Chem.* **18**, 624 (1979).
37. A. TRAUTWEIN, E. KREBER, U. GONSER, AND F. HARRIS, *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 325 (1975).
38. J. CHAPPERT, *Phys. Lett.* **18**, 229 (1965).
39. A. TRAUTWEIN AND F. HARRIS, *Theor. Chim. Acta* **30**, 45 (1973).
40. A. HERPIN, "Théorie du magnétisme." PUF (1968).
41. J. C. GRENIER, Thèse Bordeaux (1976).
42. R. ALEONARD, R. PAUTHENET, J. REBOILLAT, AND V. ZARUBICA, *C. R. Acad. Sci. Ser. A* **262**, 866 (1966).
43. M. CIAMPOLINI, "Structure and Bonding," VI, (1969).
44. M. FURLANI, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 141 (1968).