

Etudes cristallographique magnétique et par résonance Mössbauer de la variété de haute température du pyrophosphate NaFeP_2O_7

TOMÁS MOYA-PIZARRO, ROGER SALMON,* LÉOPOLD FOURNES,
GILLES LE FLEM, BARBARA WANKLYN,†
ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I
351, cours de la Libération—33405 Talence Cedex, France*

Received December 12, 1983; in revised form February 17, 1984

Single crystals of the high-temperature form of NaFeP_2O_7 have been grown by a flux technique. II- NaFeP_2O_7 crystallizes in the monoclinic $P2_1/c$ space group with lattice parameters: $a = 7.298(2)$ Å, $b = 7.874(2)$ Å, $c = 9.536(3)$ Å, $\beta = 111.85(2)^\circ$. The structure refined from 1481 independent reflections leads to $R = 0.044$ and confirms the work previously published by M. Gabelica-Robert, M. Goreaud, P. Labbe, and B. Raveau (*J. Solid State Chem.* **45**, 389, 1982). Magnetic and Mössbauer resonance studies have shown the existence of antiferromagnetic ordering with a weak ferromagnetic component below 30 K. The Fe-O bond is markedly ionic in character due to the highly polarizing power of phosphorus in tetrahedral site.

Introduction

Les propriétés magnétiques des composés oxygénés dont la structure comporte un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[\text{FeO}_6]$ liés entre eux par des tétraèdres $[\text{XO}_4]$ ont été particulièrement étudiées au cours des dernières années. Plus précisément l'étude de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, et $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a permis de mettre en évidence l'existence à basse température d'un faible ferrimagnétisme résultant de la non-compensation exacte de deux sous-réseaux antiferromagnétiques (1-4).

Un arrangement structural de ce type peut également exister dans certains pyrophosphates, dans lesquels les octaèdres $[\text{FeO}_6]$ sont liés entre eux par les tétraèdres

$[\text{PO}_4]$ qui constituent les groupements $[\text{P}_2\text{O}_7]$ par mise en commun d'un sommet. Nous donnons ici les résultats des études magnétiques et par résonance Mössbauer de la variété de haute température de NaFeP_2O_7 . Celui-ci, qui a été isolé pour la première fois par Gamondes *et al.*, existe sous deux formes cristallines: la variété de basse température (I) se transforme de manière irréversible vers 750°C en une variété de haute température (II) qui fond de manière incongruente vers 1000°C (5).

La compréhension des interactions magnétiques implique la connaissance préalable de la structure cristalline. Nous avons donc été amené à déterminer la structure de II- NaFeP_2O_7 , susceptible d'être analogue à celle de pyrophosphates de formule $M^I M^{III} \text{P}_2\text{O}_7$ ($M^I = \text{Na, Ag}$; $M^{III} = \text{Al, Cr, Ga, Fe, In}$) (6).

Toutes les études dont nous reproduisons

* To whom correspondence should be addressed.

† Permanent address: Clarendon Laboratory, University of Oxford, Oxford OX1 3PU, United Kingdom.

TABLEAU I

	% Théor.	% Obs. par microsonde
Fe	22,14	22,5
Na	9,09	9,5
P	24,51	25,1

ici les résultats ont été effectués à partir de cristaux élaborés par Wanklyn selon une méthode de croissance en flux décrite par ailleurs (7). L'analyse radiocristallographique confirme les paramètres et le groupe spatial annoncés précédemment par Gamondes *et al.* (8). La structure de II-NaFeP₂O₇ a fait l'objet d'une détermination parallèle par Gabelica-Robert *et al.* dont nous avons eu connaissance au cours de ce travail (9).

I—Cristallogénèse

Dans la méthode de croissance en flux utilisée le mélange initial composé de 7,9 g de Na₂SO₄, 4 g de Fe₂O₃, 11,5 g de NH₄H₂PO₄ est homogénéisé puis porté à fusion dans un creuset de platine à 1160°C. Le liquide est ensuite refroidi lentement de 1050 à 650°C à la vitesse de 2,5°/h. Les cris-

taux obtenus sont séparés par dissolution du flux dans une solution d'acide nitrique dilué ($\approx N/10$).

Les résultats de la microanalyse par sonde électronique sont comparés au Tableau I aux pourcentages théoriques correspondant à la formule NaFeP₂O₇.

II—Etude structurale

II-1—Détermination de la structure

Le cristal choisi pour la détermination structurale se présente sous forme d'un parallélépipède de 0,12 × 0,25 × 0,05 mm³. L'étude des clichés de Weissenberg et de Burger confirment la symétrie monoclinique et le groupe spatial $P2_1/c$ (*hol*: $l = 2n$, *oko*: $k = 2n$). Les paramètres de la maille affinés à partir de 16 réflexions sont: $a = 7,298(2)$ Å, $b = 7,874(2)$ Å, $c = 9,536(3)$ Å, $\beta = 111^\circ,85(2)^\circ$. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles déterminées par Gamondes *et al.* (8) à partir du spectre de poudre puis confirmées par l'étude structurale de Gabelica-Robert *et al.* (9): $a = 7,3244(13)$ Å, $b = 7,9045(7)$ Å, $c = 9,5745(15)$ Å, $\beta = 111,858(13)^\circ$.

Les intensités diffractées ont été enregis-

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES FINALES ET AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DE II-NaFeP₂O₇

Atome ^a	Coordonnées réduites			Facteurs d'agitation thermique anisotrope					
	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Na	0,2884(4)	0,4775(4)	0,2944(3)	0,0154(10)	0,0227(15)	0,0236(12)	0,0017(10)	0,0114(9)	0,0099(10)
Fe	0,2596(1)	0,0089(1)	0,2493(1)	0,0032(2)	0,0039(3)	0,0052(2)	0,0000(2)	0,0023(2)	-0,0003(2)
P(1)	0,0733(2)	0,2541(2)	0,4556(1)	0,0030(4)	0,0037(6)	0,0049(4)	-0,0003(4)	0,0021(3)	-0,0003(4)
P(2)	0,6731(2)	0,2113(2)	0,4547(1)	0,0030(4)	0,0039(6)	0,0052(4)	-0,0001(4)	0,0020(3)	0,0005(4)
O(1)	0,8779(5)	0,1538(5)	0,4417(4)	0,0033(12)	0,0057(18)	0,0135(15)	-0,0006(11)	0,0041(11)	0,0010(12)
O(2)	0,1887(5)	0,2843(5)	0,6199(4)	0,0123(15)	0,0060(19)	0,0073(14)	0,0009(12)	0,0017(11)	-0,0016(12)
O(3)	0,0109(5)	0,4154(5)	0,3630(4)	0,0062(13)	0,0072(18)	0,0093(14)	-0,0001(11)	0,0037(11)	0,0022(12)
O(4)	0,1818(5)	0,1353(5)	0,3911(4)	0,0112(14)	0,0096(19)	0,0103(14)	0,0031(13)	0,0084(12)	0,0001(13)
O(5)	0,5322(5)	0,0861(5)	0,3497(4)	0,0046(12)	0,0083(18)	0,0116(15)	-0,0028(12)	0,0027(11)	-0,0044(13)
O(6)	0,6922(5)	0,2011(5)	0,6168(4)	0,0120(14)	0,0060(18)	0,0069(13)	-0,0001(12)	0,0048(11)	0,0011(12)
O(7)	0,6360(5)	0,3935(5)	0,3978(4)	0,0080(13)	0,0066(18)	0,0093(14)	0,0025(12)	0,0057(11)	0,0030(12)

Note. Paramètres: $a = 7,298(2)$ Å, $b = 7,874(2)$ Å, $c = 9,536(3)$ Å, $\beta = 111,85(2)^\circ$, groupe spatial $P2_1/c$.

^a Tous les atomes sont en position générale (4c). A un atome A(i) de coordonnées x, y, z correspondent respectivement: A(i): $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; A(i'): $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$, et A(i''): $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

trées à 300 K sur un diffractomètre automatique Nonius CAD3 utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de molybdène ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$). (1481), Réflexions indépendantes appartenant à une sphère de réflexion limitée à $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ et satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,33$ ont été retenues pour la détermination de la structure. Les intensités ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu R \approx 0,9$).

La structure a été déterminée à partir de la fonction de Patterson qui a permis de placer les atomes de fer dans la maille. Elle a ensuite été affinée à l'aide d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés (matrice complète) (10); les facteurs de diffusion atomique de Na^+ , Fe^{3+} , P° , et O° utilisés et corrigés de la diffusion anormale sont fournis par l' "International Tables for X-Ray Crystallography."

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope affinés conduisent à un facteur de reliabilité final $R = \Sigma|F_0| - |F_c|/\Sigma|F_0| = 0,044$. Ils sont rassemblés au Tableau II. Le Tableau III donne les distances et angles interatomi-

ques calculés à partir de ces mêmes positions. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Gabelica-Robert *et al.* qui ont déterminé récemment la structure de la variété de haute température de NaFeP_2O_7 , travail dont nous avons eu connaissance au cours de cette étude (9).

II-2—Description de la structure

La structure de II-NaFeP₂O₇ est représentée à la Fig. 1 en projection dans la direction [010]. Elle est constituée de groupements pyrophosphates [P₂O₇] disposés en couches parallèles au plan [001]. Celles-ci sont séparées par des plans dans lesquels les atomes de fer et de sodium s'ordonnent simultanément dans les directions \overline{Ox} et \overline{Oy} .

Chaque groupement [P₂O₇] est constitué de deux tétraèdres [PO₄] mettant en commun un sommet O₁. Les angles O₁-P-O varient entre 100,9 et 109,3° alors que la valeur des angles O-P-O est comprise entre 110,6 et 115,4°. L'angle P₁-O₁-P₂ égal à 133°, la distance entre atomes de phosphore P₁-P₂ égale à 2,937 Å et les distances moyennes P-O à l'intérieur de chaque tétraèdre caractérisent bien les angles et distances in-

TABLEAU III
ANGLES ET DISTANCES INTERATOMIQUES DANS II-NaFeP₂O₇

Distances (Å)		Angle (°)		Octaèdre [FeO ₆]					
Tétraèdre P(1)-O ₄				Distances (Å)		Angle (°)		Angle (°)	
P(1)-O(1)	1,592(4)	O(1)-P(1)-O(2)	107,7(2)	Fe-O(2')	1,992(3)	O(2')-Fe-O(4)	86,3	O(3')-Fe-O(7')	90,8
P(1)-O(2)	1,496(4)	O(1)-P(1)-O(3)	107,6(2)	Fe-O(3')	2,003(3)	O(2')-Fe-O(7')	90,9	O(4)-Fe-O(5)	90,4
P(1)-O(3)	1,517(4)	O(1)-P(1)-O(4)	104,5(2)	Fe-O(4)	1,927(4)	O(2')-Fe-O(3')	89,5	O(4)-Fe-O(6)	90,4
P(1)-O(4)	1,497(4)	O(2)-P(1)-O(3)	114,0(2)	Fe-O(5)	1,956(3)	O(2')-Fe-O(5)	91,8	O(5)-Fe-O(6)	92,2
P(1)-O	1,525(4)	O(2)-P(1)-O(4)	110,6(2)	Fe-O(6)	2,038(3)	O(3')-Fe-O(4)	94,3	O(5)-Fe-O(7')	84,4
		O(3)-P(1)-O(4)	112,0(2)	Fe-O(7')	2,042(3)	O(3')-Fe-O(6)	86,7	O(6)-Fe-O(7')	92,7
				Fe-O	1,993				
P(1)-P(2)	2,937(2)	P(1)-O(1)-P(2)	133,0(3)						
Tétraèdre P(2)-O ₄				Environnement de Na (Å)					
P(2)-O(1)	1,610(4)	O(1)-P(2)-O(5)	100,9(2)	Na-O(1')	2,537(6)	Na-O(5')	2,382(6)		
P(2)-O(5)	1,505(4)	O(1)-P(2)-O(6)	109,3(2)	Na-O(2')	2,578(6)	Na-O(6)	2,656(6)		
P(2)-O(6)	1,502(4)	O(1)-P(2)-O(7)	106,6(2)	Na-O(3)	2,398(4)	Na-O(7)	2,446(4)		
P(2)-O(7)	1,522(4)	O(5)-P(2)-O(6)	115,4(2)	Na-O(4)	3,041(5)	Na-O(7')	2,957(6)		
P(2)-O	1,535(4)	O(5)-P(2)-O(7)	113,2(2)						
		O(6)-P(2)-O(7)	110,6(2)						

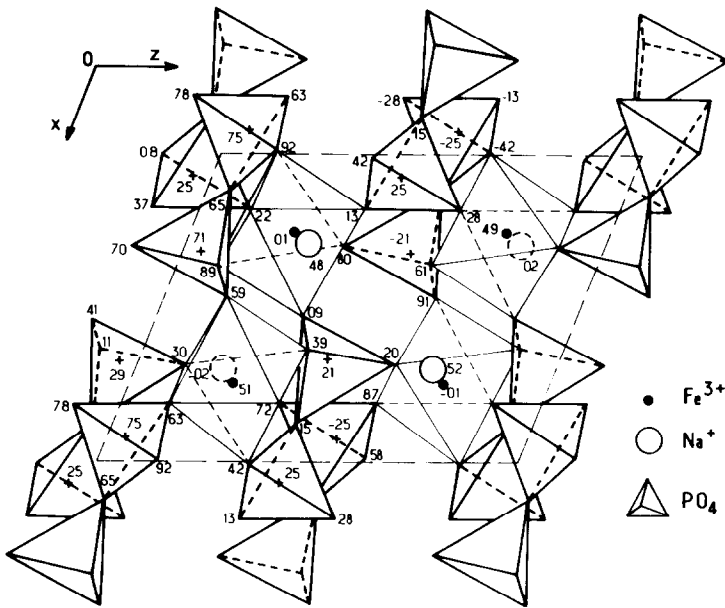


FIG. 1. Représentation de la structure de II-NaFeP₂O₇ dans la direction [010].

teratomiques signalées pour d'autres groupements pyrophosphate (II).

Chaque anion [P₂O₇]⁴⁻ est lié à 5 octaèdres [FeO₆] différents: deux oxygènes terminaux constituent l'arête de l'octaèdre voisin.

Les atomes de fer disposés entre deux couches de groupements pyrophosphate

sont en coordination [6]. Quoique les distances Fe-O soient sensiblement égales (voir Tableau III), les angles O-Fe-O varient notablement de 84,4 à 94,3°, indiquant une déformation de la symétrie octaédrique.

Les atomes de sodium occupent une cage délimitée par les quatre octaèdres [FeO₆]

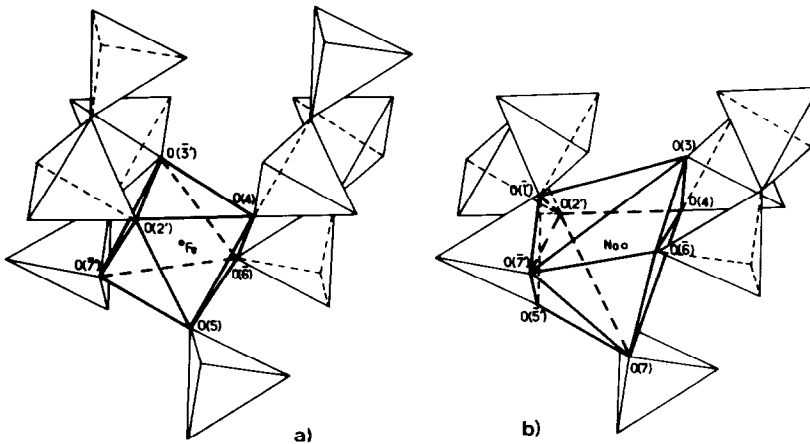


FIG. 2. Représentation des polyèdres de coordination: (a) du fer, (b) du sodium.

voisins au sein de la même couche et les plans des groupements pyrophosphate adjacents. Huit atomes d'oxygène se trouvent ainsi à moins de 3,05 Å de chaque atome de sodium. Les polyèdres de coordinence respectifs du fer et du sodium sont représentés à la Fig. 2.

III—Etude magnétique

Les mesures d'aimantation ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner et les mesures de susceptibilité grâce à une microbalance de Faraday entre 4,2 et 300 K.

La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est représentée à la Fig. 3a Au-dessus de 50 K la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ suit une loi de Curie-Weiss avec $\theta_p = -53$ K. Le moment magnétique déterminé à partir de ces données, $\mu_{\text{exp}} = 5,60\mu_B$ pour un atome-gramme de fer, est légèrement inférieur à la valeur théorique calculée pour un ion Fe^{3+} (d^5) dans l'hypothèse de la seule contribution de spin ($\mu_{\text{calc.}} = 5,92\mu_B$).

A basse température NaFeP_2O_7 présente un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N = 30$ K. En dessous de cette température les isothermes d'aimantation $\sigma = f(H)$ révèle la présence d'une faible composante ferromagnétique égale à $0,0185\mu_B/\text{Fe}^{3+}$ à 4,2 K qui disparaît à la température d'ordre (Fig. 3b).

Du fait de l'existence d'un seul site cristallographique pour les atomes de fer, la présence de cette composante ferromagnétique ne peut être attribuée à une très légère inclinaison des spins par rapport à un système colinéaire (spin canting).

La Fig. 4 représente l'environnement d'un octaèdre $[\text{FeO}_6]$ dans une sphère de rayon inférieur à 6,30 Å. On remarque que chaque octaèdre $[\text{FeO}_6]$ est lié à dix octaèdres voisins par l'intermédiaire de tétraèdres $[\text{PO}_4]$ et que les distances entre atomes de fer varient entre 4,76 et 6,27 Å (Tableau IV). Il semble difficile dans ces conditions de définir les couplages susceptibles de donner l'orientation des spins.

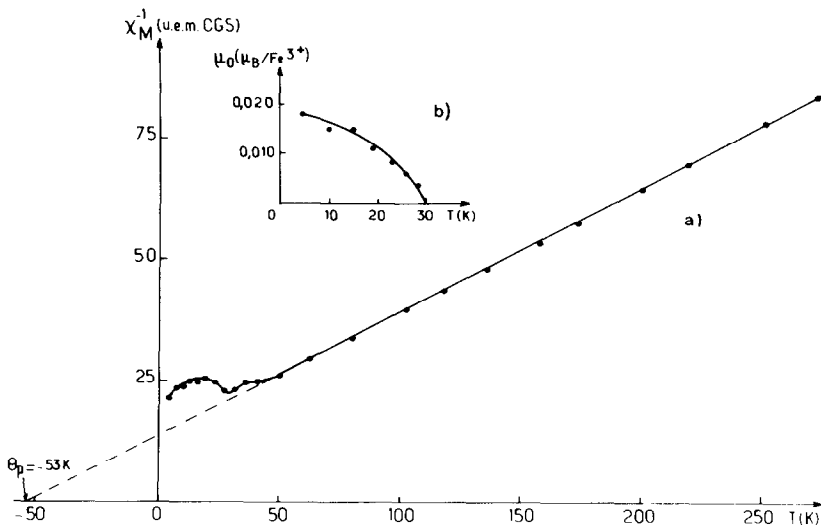
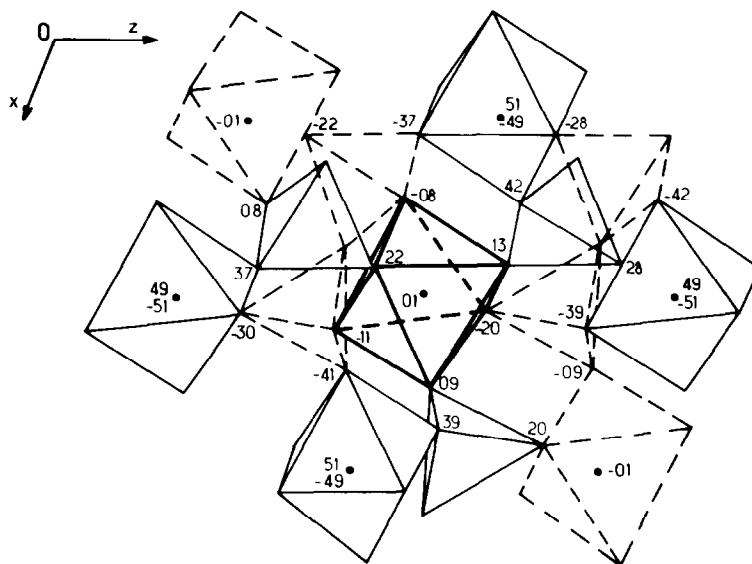


FIG. 3. Variation en fonction de la température: (a) de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire χ_M^{-1} , (b) de l'aimantation à champ nul μ_0 .

FIG. 4. Représentation de l'environnement d'un octaèdre $[\text{FeO}_6]$.

IV—Étude par résonance Mössbauer

L'échantillon utilisé pour l'étude par résonance Mössbauer a été préparé à partir de 95 mg de cristaux triés, broyés, puis incorporés à une résine.

L'étude a été effectuée de 293 à 4,2 K. Les spectres diffèrent selon le domaine de température considéré:

—de 293 à 29 K, on observe un doublet

quadrupolaire correspondant à un état paramagnétique (Figs. 5 et 6),

—au-dessous de 29 K les spectres sont constitués d'un sextuplet caractéristique d'interactions magnétiques hyperfines (Figs. 6 et 7).

Cependant sur les spectres à très basse température un doublet est également visi-

TABLEAU IV
DISTANCES ENTRE L'ATOME DE FER DE
COORDONNÉES $x = 0,2596$, $y = 0,089$, $z = 0,2493$ ET
SES PREMIERS VOISINS DE COORDONNÉES

x	y	z	Distance (Å)
-0,2596	-0,0089	-0,2493	4,86
+0,2596	-0,5089	+0,7493	6,27
+0,2596	+0,4911	+0,7493	6,09
+0,2596	+0,4911	-0,2507	6,09
+0,2596	-0,5089	-0,2507	6,27
+0,7404	+0,5089	+0,2507	5,27
+0,7404	-0,4911	+0,2507	5,27
-0,2596	+0,5089	+0,2507	5,47
-0,2596	-0,4911	+0,2507	5,47
+0,7404	-0,0089	+0,7507	4,76

TABLEAU V
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{II-NaFeP}_2\text{O}_7$ À
DIVERSES TEMPÉRATURES

$T(\text{K})$	δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Δ (mm/s)	$H(T)$	Γ (mm/s)
$\pm 0,5$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,3$	$\pm 0,01$
4,2	0,53	-0,04		55,2	0,27
10,0	0,53	-0,03		53,3	0,26
15,0	0,53	-0,04		49,4	0,26
20,0	0,53	-0,03		43,6	0,29
22,5	0,53	-0,04		38,9	0,29
25,0	0,53	-0,03		33,2	0,28
26,0	0,53	-0,03		28,7	0,43
27,0	0,54	-0,04		23,8	0,34
27,5	0,53	-0,04		21,6	0,36
28,0	0,54	-0,04		17,5	0,40
29,0	0,54		0,13		0,38
30,0	0,53		0,15		0,37
293	0,45		0,14		0,28

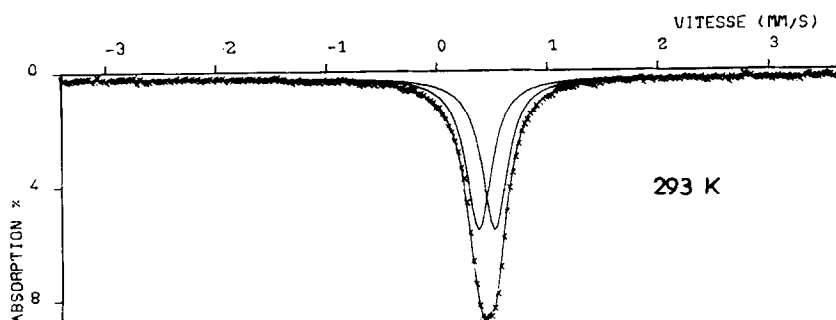


FIG. 5. Spectre de résonance Mössbauer de II-NaFeP₂O₇ à 293 K.

ble. Nous avons effectué les lissages des spectres en tenant compte de ce doublet qui représente 7% de l'absorption totale. Ses paramètres $\delta = 0,57$ mm/s et $\Delta = 0,48$ mm/s caractérisent le fer trivalent à l'état paramagnétique. On peut supposer que le doublet traduit un comportement de grains fins dû au mode d'élaboration des monocristaux.

Le déplacement chimique $\delta = 0,45$ mm/s déterminé à l'ambiante est rigoureusement le même que celui obtenu pour Na₃Fe₂(PO₄)₃ (4). Il caractérise le fer trivalent à l'état de spin fort dans un environnement octaédrique. La faible valeur de l'éclatement quadrupolaire, $\Delta = 0,14$ mm/s, résulte d'un faible gradient de champ électrique vraisemblablement dû à un environnement du fer assez proche de la symétrie sphérique. Les distances Fe-O sont effectivement comprises entre 1,93 et 2,04 Å (Tableau III). La température d'ordre magnétique a été déterminée par affinement à partir de la relation

$$H(T)/H(0) = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta$$

pour $0,5 < \frac{T}{T_N} < 0,99$

dans laquelle $H(T)$ et $H(0)$ sont les champs hyperfins à la température T et à saturation, D une constante, T_N la température de Néel, et β l'exposant critique. Le calcul conduit aux valeurs $T_N = 28,7 \pm 0,5$ K, $D =$

$1,33 \pm 0,02$, et $\beta = 0,33 \pm 0,01$. La valeur de T_N est en accord avec les résultats des mesures magnétiques et celle de β confirme le caractère tridimensionnel des couplages magnétiques au sein du réseau.

La dépendance thermique du champ hyperfin est représentée à la Fig. 8. Nous y avons porté également la variation du champ hyperfin calculé à partir de la fonction de Brillouin pour $H(0) = 56$ T, $T_N = 28,7$ K, et $S = \frac{5}{2}$.

Autour de T_N on observe un très faible élargissement des raies qui ne peut résulter que d'une faible relaxation provenant de l'établissement progressif de l'ordre magnétique.

Les divers paramètres de résonance Mössbauer ont été rassemblés au Tableau V.

V—Détermination du gradient de champ électrique

La connaissance de la structure de II-NaFeP₂O₇ nous a conduit à tenter la détermination du gradient de champ électrique (GCE) au niveau du noyau du fer. Le GCE s'exerçant sur un noyau de ⁵⁷Fe peut résulter soit d'une distribution non sphérique des électrons d de l'ion lui-même (contribution de valence) soit des charges des ions voisins (contribution du réseau). Le tenseur GCE diagonalisé par la méthode Jacobi permet d'obtenir les composantes principales

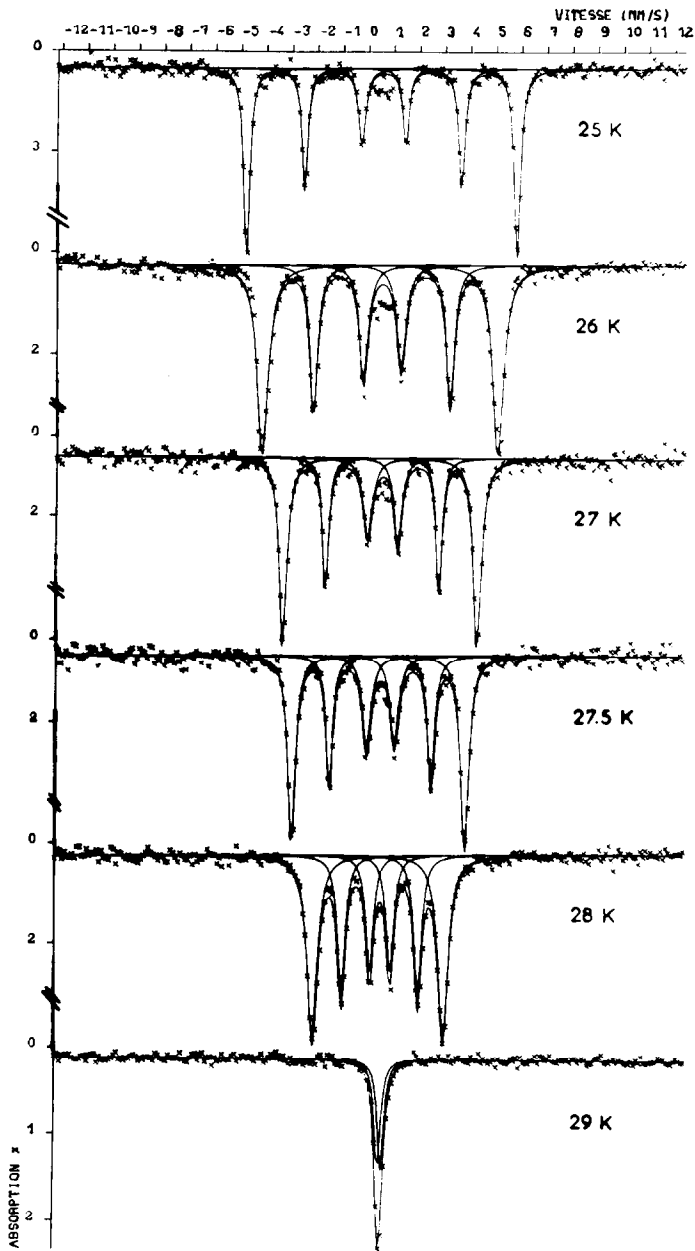


FIG. 6. Spectres de résonance Mössbauer de II-NaFeP₂O₇, entre 25 et 29 K.

V_{xx} , V_{yy} , et V_{zz} dans le repère d'axes principaux.

Deux paramètres Mössbauer peuvent être déterminés à partir de ces données:
—le paramètre d'asymétrie

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

pour un gradient à symétrie axiale $\eta = 0$,
—l'éclatement quadrupolaire

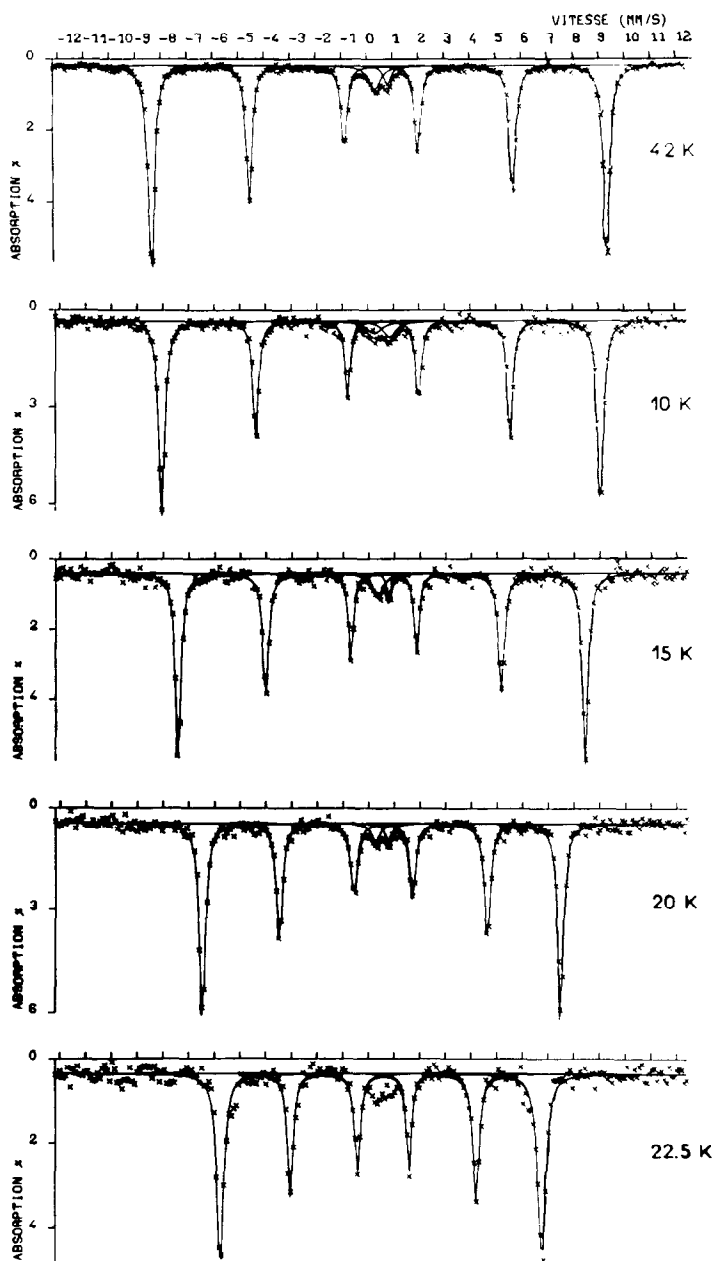


FIG. 7. Spectres de résonance Mössbauer de II-NaFeP₂O₇ entre 4,2 et 22,5 K.

$$\Delta = e^2 Q \frac{V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} (1 - \gamma_\infty)$$

où $1 - \gamma_\infty$ est le facteur anti-écran de

Sternheimer qui est égal pour Fe³⁺ à 10,14 (12).

Le tenseur du GCE a été calculé à partir d'un modèle de charges ponctuelles. Les

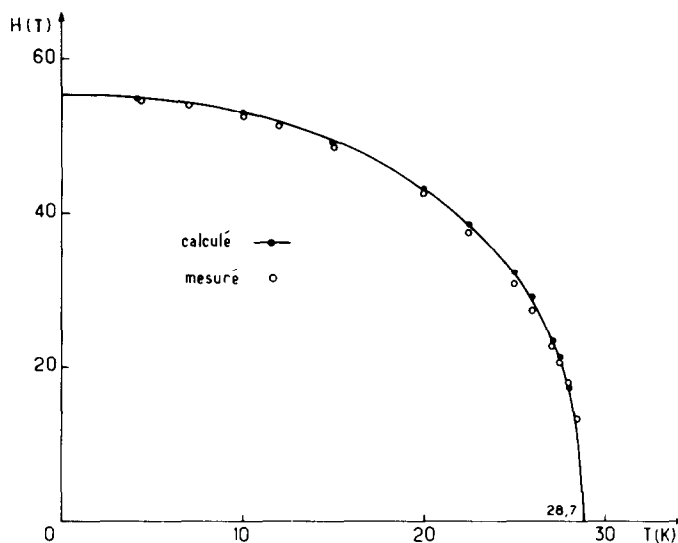


FIG. 8. Variation du champ hyperfin avec la température.

axes principaux du tenseur ont été orientés dans un repère orthogonal défini par $x//\vec{b}$, $y//\vec{c}$ et $z//\vec{u}$, \vec{u} étant perpendiculaire au plan (\vec{b}, \vec{c}) . Les interactions étendues à une sphère de 40 Å centrée sur un atome de fer de coordonnées

$$x = 0,2596, \quad y = 0,089, \quad z = 0,2493$$

conduisent à $\Delta_{\text{calc.}} = 0,22$ mm/s et $\eta = 0,61$.

La valeur calculée pour l'éclatement quadrupolaire diffère sensiblement de celle mesurée par résonance Mössbauer ($\Delta = 0,14$ mm/s). Ce calcul qui ne tient compte que des interactions électrostatiques montre clairement que dans $\text{II-NaFeP}_2\text{O}_7$ la contribution de covalence du réseau intervient dans cet éclatement.

Le déplacement chimique assez élevé ($\delta = 0,45$ mm/s à 293 K) implique un caractère relativement ionique de la liaison Fe-O, ce-

lui-ci résulte naturellement du pouvoir polarisant des atomes de phosphore. Il faudrait alors admettre pour V_{zz} une contribution de covalence de l'ordre de 50% de la somme des contributions du réseau et de signe opposé.

VI—Discussion

La comparaison des propriétés magnétiques de $\text{II-NaFeP}_2\text{O}_7$, dont la structure est constituée d'octaèdres $[\text{FeO}_6]$ liés entre eux par des tétraèdres appartenant à des groupements pyrophosphate $[\text{P}_2\text{O}_7]$, à celles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, et $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, où les tétraèdres PO_4 sont isolés, permet de faire un certain nombre de remarques:

Dans tous les cas la liaison Fe-O comporte un certain caractère ionique. Celui-ci est d'autant plus marqué que le pouvoir polarisant de l'atome disposé en site tétraédrique est plus élevé. Cette évolution peut être suivie grâce au déplacement chimique mesuré à température ambiante (Tableau VI).

Les couplages les plus intenses sont anti-ferromagnétiques, ainsi qu'en témoigne

TABLEAU VI

	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{II-NaFeP}_2\text{O}_7$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
δ (mm/s)	0,49	0,45	0,45	0,42
θ_p (K)	-55,6	-85	-53	-82,2

les valeurs négatives des températures de Curie paramagnétique θ_p et sont de caractère tridimensionnel. Ceci est particulièrement manifeste pour Na₃Fe₂(PO₄)₃ et II-NaFeP₂O₇, pour lesquels l'évolution thermique de l'intensité relative du champ hyperfin conduit à un exposant critique $\beta \approx 0,33$ caractéristique des interactions de type Heisenberg dans un espace à trois dimensions. Il apparaît donc que les couplages magnétiques se font largement par l'intermédiaire des groupements tétraédriques. Toutefois seule une détermination précise de la structure magnétique par diffraction neutronique de Na₃Fe₂(PO₄)₃ et de II-NaFeP₂O₇ permettrait de comparer les contributions des groupements [PO₄] isolés à ceux appartenant à un groupement [P₂O₇] dans l'établissement de l'ordre magnétique.

Références

1. G. J. LONG, G. LONGWORTH, P. D. BATTLE, A. K. CHEETHAM, R. V. THUNDATHIL, ET D. BEVERIDGE, *Inorg. Chem.* **18**, 624 (1979).
2. Z. JIRAK, R. SALMON, L. FOURNES, F. MENIL, ET P. HAGENMULLER, *Inorg. Chem.* **21**, 4218 (1982).
3. P. D. BATTLE, A. K. CHEETHAM, G. J. LONG, ET G. LONGWORTH, *Inorg. Chem.* **21**, 4223 (1982).
4. D. BELTRAN-PORTER, R. OLAZCUAGA, L. FOURNES, F. MENIL, ET G. LE FLEM, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1155 (1980).
5. J. P. GAMONDES, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLE, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **269**, 1532 (1969).
6. M. GABELICA-ROBERT ET P. TARTE, "Studies in Inorganic Chemistry," Vol. 3, p. 475, Elsevier, Amsterdam, (1983).
7. B. M. WANKLYN, F. R. WONDRE, W. DAVISON, ET R. SALMON, *J. Mater. Sci. Lett.* **2**, 511 (1983).
8. J. P. GAMONDES, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLE, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* **272**, 49 (1971).
9. M. GABELICA-ROBERT, M. GOREAUD, P. LABBE, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **45**, 389 (1982).
10. G. M. SHELDRICK, "SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination," Univ. de Cambridge (1976).
11. C. CALVO, *Inorg. Chem.* **7**, 1345 (1968).
12. R. M. STEINHEIMER, *Phys. Rev.* **130**, 1423 (1963).