

To233  
1968/3eC

1968-3  
(043) 3<sup>e</sup>C

# THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE

par

Michel PERNET

---

## STRUCTURES MAGNETIQUES DES CHROMATES DE COBALT ET DE NICKEL

---

Soutenu le 12 juillet 1968 devant la commission d'examen

MM. R. PAUTHENET                      Président

E.F. BERTAUT

J. COHEN                                  Examineurs

J. COING-BOYAT

L I S T E     D E S     P R O F E S S E U R S

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHEKOV Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrometallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

## PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PERDULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

## PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

## MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGUEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.  
CHEEKE J.  
YAMADA O.  
NATR Lubomir  
NAYLOR Arch  
SILBER Léo  
NAZAKI Akihiro  
RUTLEDGE Joseph  
DONOHO Paul  
EGGER Kurt

Mécanique des Fluides  
Thermodynamique  
Physique du Solide  
B.M.P.V.  
Physique Industrielle  
Radioélectricité  
Mathématiques Appliquées  
Mathématiques Appliquées  
Physique Générale  
B.M.P.V.

Je tiens à assurer de ma respectueuse reconnaissance Monsieur le Professeur NEEL, qui a bien voulu m'accueillir dans son groupe de laboratoires.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S, qui m'a confié ce travail et m'a guidé de ses conseils bienveillants.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur PAUTHENET et à Monsieur le Professeur COHEN, qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Que Monsieur COING-BOYAT, Chargé de Recherches au C.N.R.S, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches, et l'aide constante qu'il m'a prodiguée.

Je tiens à remercier Monsieur QUEZEL, Maître-Assistant, pour sa contribution aux études magnétiques et sa collaboration efficace.

Je remercie également tous les chercheurs et techniciens des laboratoires de Rayons-X (C.N.R.S.) et de Diffraction Neutronique (C.E.N.-G) qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

## I N T R O D U C T I O N

### RAPPELS DE RESULTATS ANTERIEURS

Certains chromates comme certains sulfates anhydres d'éléments de transition bivalents, appartiennent à la série isostructurale de cristaux orthorhombiques dont le vanadate de chrome  $\text{CrVO}_4$  est l'exemple type. La structure cristalline de  $\text{CrVO}_4$  a été déterminée dans une étude aux rayons X par BRANDT (1), les positions atomiques occupées dans le groupe d'espace  $\text{Cmcm}$  ( $D_{2h}^{17}$ ) sont les suivantes :

$$\begin{array}{llll}
 4 \text{ Cr} & \text{en } 4(a) & 0 \ 0 \ 0 ; 0 \ 0 \ \frac{1}{2} ; & \\
 4 \text{ V} & \text{en } 4(c) & 0 \ y \ \frac{1}{4} ; 0 \ \bar{y} \ \frac{3}{4} ; & \\
 8 \text{ O} & \text{en } 8(f) & 0 \ y \ z ; 0 \ \bar{y} \ \bar{z} ; 0 \ y \ \frac{1}{2} - z ; 0 \ \bar{y} \ \frac{1}{2} + z ; & \\
 8 \text{ O} & \text{en } 8(g) & x \ y \ \frac{1}{4} ; \bar{x} \ y \ \frac{1}{4} ; x \ \bar{y} \ \frac{3}{4} ; \bar{x} \ \bar{y} \ \frac{3}{4} ; & \\
 & & ( + \vec{T} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 ) & 
 \end{array}$$

COING BOYAT (2) et DIRAMAS (3) ont montré l'isomorphie de  $\text{FeSO}_4\alpha$ ,  $\text{CoSO}_4\alpha$ ,  $\text{NiSO}_4$  avec  $\text{CrVO}_4$  et FRAZER et BROWN (4) ont déterminé les structures magnétiques de ces corps.

Nous avons entrepris l'affinement de la structure cristalline et la détermination de la structure magnétique de deux chromates  $\text{CoCrO}_4$  et  $\text{NiCrO}_4$ . Dans ces cristaux les atomes de métaux de transition occupent selon BRANDT les positions 4 a), les atomes de chrome les positions 4 c) et les atomes d'oxygène sont encore en position 8 f) et 8 g).

La structure consiste en octaèdres  $MO_6$  qui, par mise en commun d'arêtes, forment des chaînes se propageant dans la direction  $[0 0 1]$ . Des tétraèdres  $CrO_4$  relient ces chaînes. Les échantillons utilisés ont été préparés suivant la méthode de BRIGGS (5).





Les intensités des raies ont été mesurées sur un diagramme de diffraction neutronique fait à la température ambiante au moyen du goniomètre DN<sub>3</sub> de la pile Siloé du C.E.N.G. Pour les calculs d'intensités, nous avons retenu les valeurs suivantes des longueurs de Fermi : (Bacon 6).

$$b_{Co} = 0,250 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_{Cr} = 0,352$$

$$b_0 = 0,577$$

L'affinement par la méthode des moindres carrés, minimisant la quantité  $\Phi = \sum_{\text{obs}} (I_o - k I_c)^2$  a été effectué grâce au calculateur CAE 510 du laboratoire avec le programme mis au point par BASSI (7).

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs finales aux valeurs initiales :

	Valeurs		écart standard $\sigma$
	initiales	finales	
Cr	y = 0,355	y = 0,357	0,002
O <sub>1</sub>	y = 0,240	y = 0,240	0,001
	z = 0,030	y = 0,033	0,001
O <sub>2</sub>	x = 0,250	x = 0,250	0,002
	y = 0,475	y = 0,472	0,001

Le résidu cristallographique  $R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$  est passé

T A B L E A U I

=====

INTENSITES NUCLEAIRES CALCULEES ET OBSERVEES

=====

h k l	PF <sup>2</sup> <sub>cal</sub>	PF <sup>2</sup> <sub>obs</sub>	h k l	PF <sup>2</sup> <sub>cal</sub>	PF <sup>2</sup> <sub>obs</sub>
1 1 0	0,68	3,25	3 1 1	33,62	37,46
0 2 0	0,38	5,57	2 4 0	1,88	5,50
1 1 1	33,62	39,17	2 4 1	90,64	90,70
0 2 1	32,35	29,00	1 5 0	29,89	31,92
0 0 2	1,28	4,47	1 3 3	84,48	81,41
2 0 0	11,60	10,62	0 0 4	205,69	203,60
1 1 2	36,71	23,95	3 1 2	36,71	34,30
0 2 2	207,87	218,57	1 5 1	1,77	2,47
1 3 0	7,90	8,41	2 2 3	0,11	0,45
1 3 1	0,85	0,64	3 3 0	7,90	7,88
2 2 0	270,84	264,06	3 3 1	0,85	0,59
2 2 1	0,91	15,73	1 1 4	0,81	0,87
0 4 0	119,32	119,37	0 4 3	11,59	7,53
2 0 2	284,45	274,97	2 4 2	780,57	770,74
0 4 1	27,20	20,80	0 2 4	14,82	10,96
1 3 2	9,02	5,81	1 5 2	31,95	29,11
1 1 3	20,04	36	0 6 0	0,04	0,27
0 2 3	43,56	45,30	4 0 0	270,98	265,84
2 2 2	17,00	20,85	3 3 2	9,02	9,47
3 1 0	0,68	16,70	3 1 3	20,04	14,81
0 4 2	32,24	33,80	2 0 4	3,31	5,41

Tableau II

=====

Distances interatomiques (Å) - CoCrO<sub>4</sub>Dans les tétraèdres CrO<sub>4</sub>

O <sub>1</sub> - O <sub>1</sub> : 2,73	Cr - 2 O <sub>2</sub> : 1,69
O <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> : 2,75	Cr - 2 O <sub>1</sub> : 1,66
O <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> : 2,74	

Dans les octaèdres CoO<sub>6</sub>

O <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> : 2,75	Co - 4 O <sub>2</sub> : 2,08
O <sub>1</sub> - O <sub>1</sub> : 2,84	Co - 2 O <sub>1</sub> : 1,99
O <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> : 3,13	
O <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> : 2,92	

## Distances

Co - Cr : 3,32	
3,38	
Co - Co : 3,11	} plus courtes } distances
Cr - Cr : 3,92	



de 9,2 % à 5,7 % après seulement une itération.

Les intensités calculées et observées sont portées dans le tableau I, le tableau II résume les distances interatomiques, et la figure 1 représente une projection cotée de la structure selon l'axe c.

III . STRUCTURE MAGNETIQUE

A) RESULTATS DE LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Deux diagrammes, d'un échantillon polycristallin, ont été réalisés l'un à la température ambiante, l'autre à celle de l'hélium liquide. (Figures 2 et 3)

Toutes les raies supplémentaires apparaissant à 4,2° K et provenant de l'ordre magnétique peuvent être indexées dans la maille chimique. La structure magnétique vectorielle a donc la même périodicité que la structure cristallographique. Le vecteur de propagation est  $k = [0 \ 0 \ 0]$ .

APPLICATION DE LA THEORIE MACROSCOPIQUE DE BERTAUT (8)

Le chrome ayant le degré d'oxydation VI dans les chromates, [ROY et col (9)] les seuls atomes magnétiques sont les atomes de cobalt que nous numérotions de 1 à 4 dans l'ordre suivant :

$$0 \ 0 \ 0 \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 ;$$

et auxquels sont attachés respectivement les vecteurs de spin  $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3, \vec{S}_4$ . Pour dresser le tableau des configurations magnétiques possibles dans le groupe Cmc<sub>2</sub>m, nous devons d'abord déterminer les éléments de symétrie indépendants, générateurs des positions générales 16 (h) du groupe. Nous prenons l'axe hélicoïdal  $2_{1x}$   $(x, \frac{1}{4}, 0)$  l'axe  $2_y$   $(0, y, \frac{1}{4})$  le centre d'inversion  $\bar{1}(0,0,0)$

Fig. 2 Diagramme de  $\text{CoCrO}_4$  à  $300^\circ\text{K}$

( $\lambda = 1,125 \text{ \AA}$ )

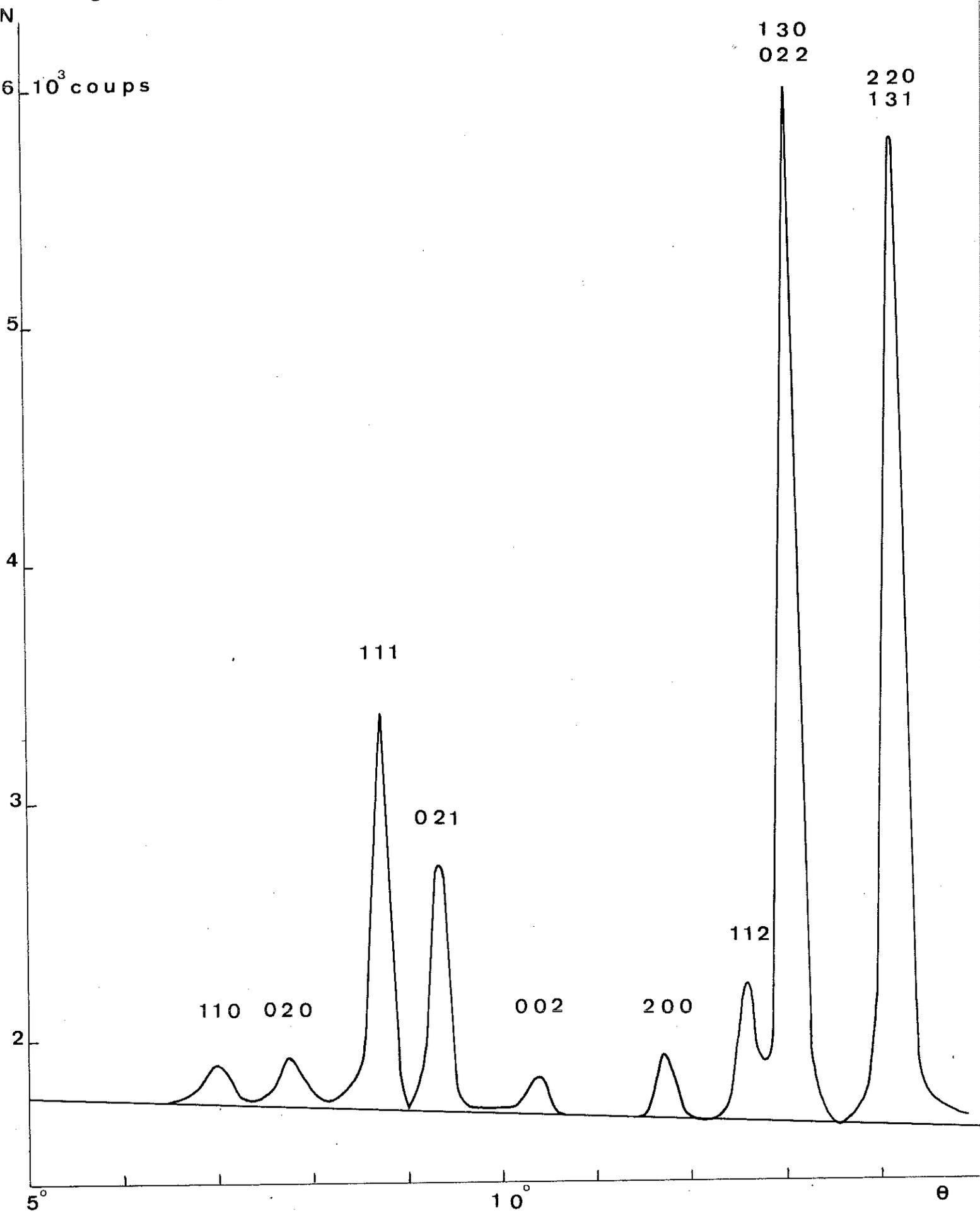
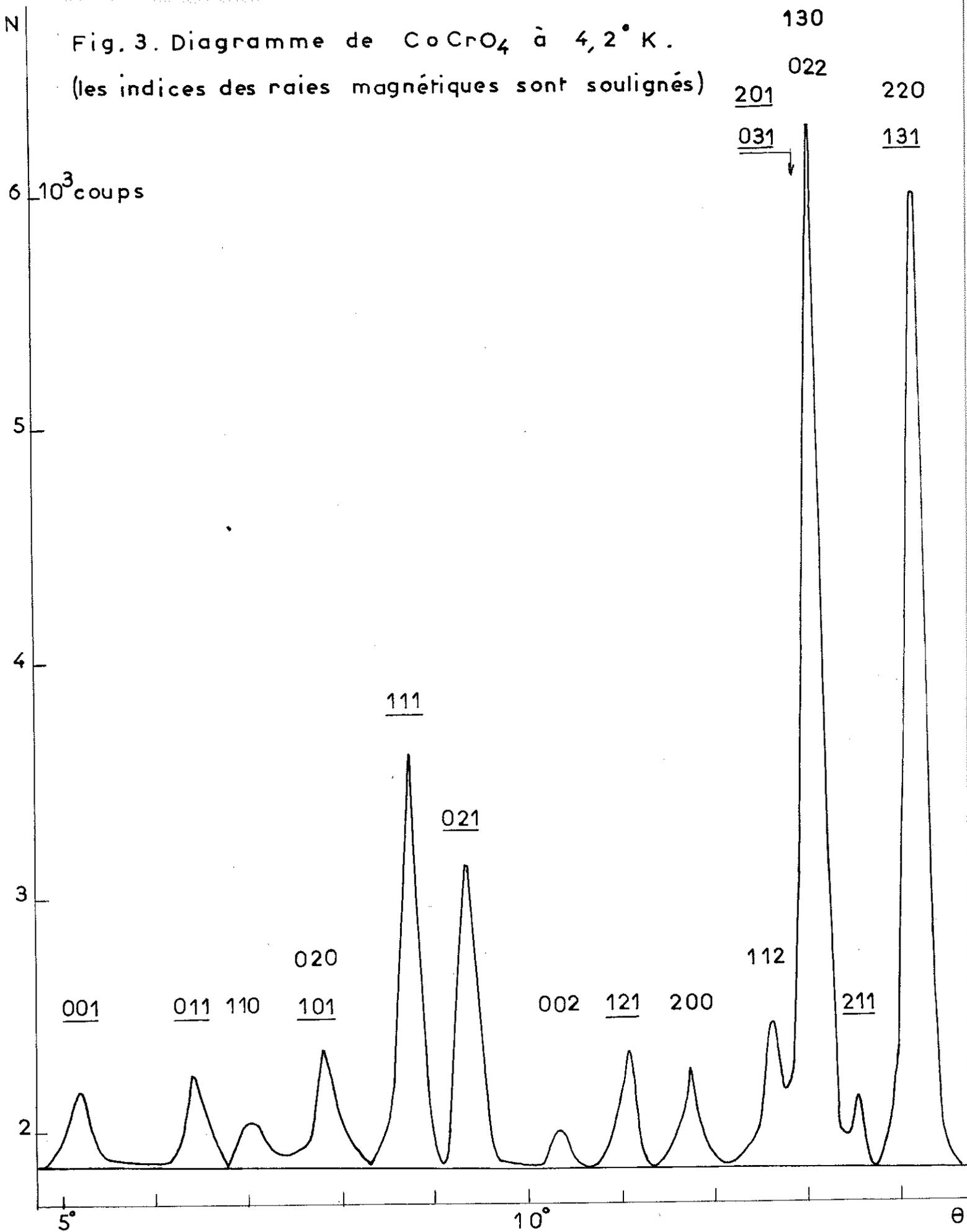


Fig. 3. Diagramme de  $\text{CoCrO}_4$  à  $4,2^\circ \text{K}$ .

(les indices des raies magnétiques sont soulignés)



et la translation du réseau de Bravais  $\vec{T} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . On caractérise les configurations possibles par les quatre vecteurs  $\vec{F}$ ,  $\vec{G}$ ,  $\vec{C}$ ,  $\vec{A}$  suivants, qui forment une base de représentations irréductibles. :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \vec{s}_4 \\ \vec{G} &= \vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_3 - \vec{s}_4 \\ \vec{C} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3 - \vec{s}_4 \\ \vec{A} &= \vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_3 + \vec{s}_4\end{aligned}$$

Les propriétés de transformation des composants de ces vecteurs, dans les opérations de symétrie sont indiquées dans le tableau suivant :

Représentations	Opérateurs				Composantes		
	$2_{1x}$	$2y$	$\bar{1}$	$\vec{T}$	x	y	z
$\Gamma_1$	+	+	+	+	A		
$\Gamma_2$	+	-	+	+	F		
$\Gamma_3$	-	+	+	+		F	A
$\Gamma_4$	-	-	+	+		A	F
$\Gamma_5$	+	+	+	-		C	G
$\Gamma_6$	+	-	+	-		G	C
$\Gamma_7$	-	+	+	-	G		
$\Gamma_8$	-	-	+	-	C		

L'énergie d'interaction magnétique doit être invariante dans les opérations du groupe. Dans l'approximation d'un hamiltonien d'ordre 2 dans les spins, c'est-à-dire d'ordre 2 dans les vecteurs de base, seules les composantes appartenant à une

même représentation peuvent être couplées .

Le facteur de structure d'une réflexion magnétique s'écrit :

$$\vec{F}_{hkl} = \vec{q} \sum_j \frac{e^2 \gamma_j}{mc^2} f \vec{S}_j \exp 2\pi i [h x_j + k y_j + l z_j]$$

$\vec{q}$  est le vecteur d'interaction magnétique  $|\vec{q}| = \sin \alpha$

$f$  est le facteur de forme. (Nous avons utilisé pour les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  les valeurs déterminées par SCATTERIN, CORLISS, ELIOTT, HASTINGS. (10))

On peut écrire un facteur de structure magnétique réduit, qui dans le cas des spins de 4 atomes de cobalt est :

$$\vec{F}_{hkl} = \vec{S}_1 + (-1)^l \vec{S}_2 + (-1)^{h+k+l} \vec{S}_3 + (-1)^{h+k} \vec{S}_4$$

Il existe donc 4 types de réflexions magnétiques correspondant aux 4 modes de spins possibles. Les conditions d'existence sont les suivantes :

- mode F : (h + k) pair , l pair  
 G : (h + k) impair , l impair  
 C : (h + k) impair , l pair  
 A : (h + k) pair , l impair.

Les réflexions observées impliquent la présence simultanée des modes A et G. (Figure 3) Or dans aucune des 8 représentations  $\Gamma$  de  $\text{Cmcm}$ , il n'y a de couplage A, G. Donc le groupe  $\text{Cmcm}$  ne permet pas d'interpréter la structure magnétique de  $\text{CoCrO}_4$ . On remarque que les positions générales 16 h de ce groupe sont inoccupées, et qu'il suffit de 3 des 4 éléments de symétrie, pour engendrer les positions 8 f et 8 g qu'occupent les atomes d'oxygène. Or les 3 éléments  $2_{1x}$ ,  $2y$ ,  $1$ , engendrent les positions générales du groupe  $\text{Pbcn}$  ( $D_{2h}^{14}$ ). Ce groupe comporte des positions spéciales identiques à celles du groupe  $\text{Cmcm}$ , et les positions générales 8 d

prennent pour  $x = 0$  et  $z = 1/4$ , des expressions identiques à celles des positions 8f et 8g.

On peut donc décrire la structure de  $\text{CoCrO}_4$  dans le groupe Pbcn.

4 Co en 4 a)  
 4 Cr en 4 c)  
 8  $O_1$  en 8 d) avec  $x = 0$   
 8  $O_2$  en 8 d) avec  $z = \frac{1}{4}$

Représentations et modes de spins dans P b c n

	Représentations			Composantes des vecteurs de base		
$\Gamma_1$	+	+	+	$A_x$	$C_y$	$G_z$
$\Gamma_2$	+	-	+	$F_x$	$G_y$	$C_z$
$\Gamma_3$	-	+	+	$G_x$	$F_y$	$A_z$
$\Gamma_4$	-	-	+	$C_x$	$A_y$	$F_z$

Le couplage des modes A et G peut alors se faire selon deux possibilités  $A_x$  et  $G_z$ ,  $A_z$  et  $G_x$ . Mais l'existence de la réflexion (001) exclut la composante  $A_z$ , car dans ce cas le vecteur de diffusion  $\vec{H}$  et le vecteur magnétique seraient parallèles et le terme  $q^2 = \sin^2 \alpha$  nul. ( $\alpha$  angle entre  $\vec{H}$  et la composante active des spins dans la réflexion considérée).

Donc on ne peut avoir que la coexistence des modes A selon x et G selon z, appartenant à la représentation  $\Gamma_1$ .

La meilleure vérification consiste cependant à calculer les grandeurs  $A_x^2$  et  $G_z^2$  au moyen des intensités observées.

L'intensité magnétique a pour expression :

$$I_{hkl}^M = p \left( \frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 \frac{\vec{q}^2}{q^2} f^2 \mathcal{J}_{hkl}^2$$

$p$  est la multiplicité des plans réflecteurs

$$\left( \frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 = 0,29$$

$$F^2 = A_x^2 \text{ ou } G_z^2 \text{ selon le type de réflexion.}$$

Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau III qui indique les indices des raies magnétiques (1<sup>ère</sup> colonne), leurs intensités observées  $I_o^M$  en unités arbitraires (2e colonne) puis ces intensités normalisées après correction du facteur de Lorentz (4e colonne), les carrés  $f^2$  des facteurs de forme magnétiques (5e colonne), ceux du vecteur interaction magnétique (6e colonne) enfin les valeurs de  $A_x^2$  et  $G_z^2$  (8e colonne). Le facteur de normalisation a été déterminé par comparaison de l'intensité théorique calculée et de l'intensité observée pour l'ensemble des raies nucléaires.

$$k = \frac{\sum I_c^N}{\sum I_o^N} = 0,1024$$

On arrive ainsi à cinq déterminations de  $A_x^2$  et cinq de  $G_z^2$ .  
Des valeurs moyennes suivantes :

$$\overline{A_x^2} = 7,4 \pm 0,7 \qquad \overline{G_z^2} = 15,4 \pm 2$$

On déduit la direction des spins et la valeur du moment magnétique de l'ion  $Co^{2+}$ .

#### a) Direction des spins

Les vecteurs de spin sont situés dans le plan  $xz$ .  $\gamma_x$  et  $\gamma_z$  étant les cosinus directeurs de  $\vec{S}_1$  :

$$|\vec{A}_x| = 4 S_{1x} = 4 S_1 \gamma_x$$

$$|\vec{G}_z| = 4 S_{1z} = 4 S_1 \gamma_z$$

T A B L E A U III

INTENSITES MAGNETIQUES

h k l	$I_o^M$		$I_o^M/L$	$I_o^M$ normalisée	$f^2$	$q^2$	$pf^2q^2$	$\frac{I_o^M}{0,29pf^2q^2} = g^2$	Mode	
0 0 1	2135	±12%	34,9	3,58	0,855	1	1,71	7,2	±0,9	A
0 1 1	2000	±15%	50,1	5,14	0,79	0,3597	1,14	15,6	±2,3	G
1 0 1	2015	±15%	73,5	7,53	0,757	0,5597	1,70	15,3	±2,3	G
1 1 1	1935	±26%	61,1	6,25	0,715	0,5512	3,15	6,8	±1,8	A
0 2 1	1240	±19%	64,6	6,61	0,69	1	2,76	8,3	±1,6	A
1 2 1	2495	±14%	177,1	18,13	0,656	0,7786	4,09	15,30	±2,1	G
0 3 1				11,42		0,8348	1,83	21,50	±5,4	G
	1200	±25%	120		0,548					
2 0 1				0,92		0,1643	0,36	8,80	±2,2	A
2 1 1	1100	±27%	116,5	11,93	0,533	0,8495	3,62	11,40	±3,1	G
1 3 1	464	±60%	54,1	5,54	0,49	0,8265	3,24	5,9	±3,5	A

On utilise la relation de normalisation  $\gamma_x^2 + \gamma_z^2 = 1$   
 Donc  $A_x^2 + G_z^2 = 16 S_1^2 (\gamma_x^2 + \gamma_z^2) = 7,4 + 15,4 = 22,8$

On en déduit les carrés

$$\gamma_x^2 = \frac{7,4}{22,8} \quad \text{et} \quad \gamma_z^2 = \frac{15,4}{22,8}$$

d'où les cosinus directeurs

$$\gamma_x = 0,57 \pm 0,06 \quad \gamma_z = 0,82$$

Les spins font donc des angles de  $55^\circ \pm 4^\circ$  avec l'axe x et de  $35^\circ$  avec l'axe z (Figure 4).

b) Spin apparent S

$$S^2 = \frac{A_x^2 + G_z^2}{16} = 1,425$$

Ce qui correspond à un spin apparent  $S = 1,20 \pm 0,07$  et à un moment magnétique de  $2,40 \pm 0,15 \mu_B$  à  $4,2^\circ K$ .

Le tableau suivant permet de comparer les intensités observées et calculées avec cette valeur du spin. Le facteur de confiance

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad \text{est de } 3,2\%$$

h k l	$I_{obs}$	$I_{cal}$
0 0 1	3,58	3,58
0 1 1	5,14	5,01
1 0 1	7,53	7,48
1 1 1	6,25	6,57
0 2 1	6,61	5,75
1 2 1	18,13	17,97

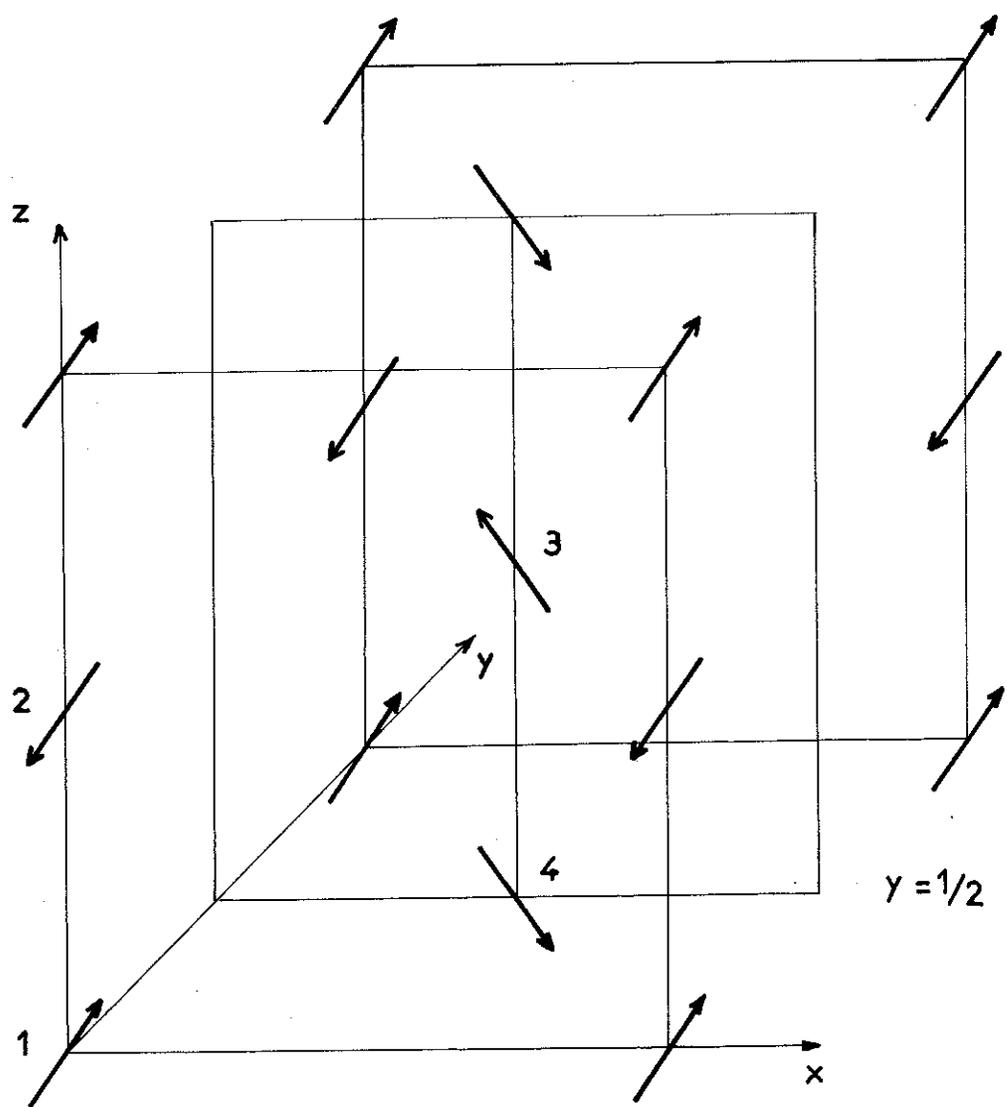


Fig. 4 . Structure magnétique de  $\text{CoCrO}_4$

Dans la plupart des composés de  $\text{Co}^{2+}$ , le spin apparent est supérieur à 1,5 et peut même approcher 2 [ 1,65 dans  $\text{CoSO}_4\alpha$  Frazer et Brown <sup>(4)</sup> 1,91 dans  $\text{CoSO}_4\beta$  Bertaut et Coing-Boyat <sup>(11)</sup> ]. Il y a alors une contribution orbitale au moment total. Mais la valeur observée dans  $\text{CoCrO}_4$ , nettement inférieure au spin seul, implique une réduction du moment par covalence, comme cela a été observé dans  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  [Colominas-Broquetas, Vu Van Qui, Bertaut <sup>(12)</sup> ]

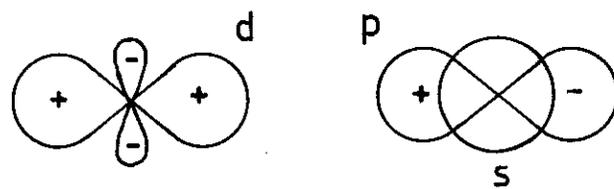
Récemment Marshall et Hubbard <sup>(13)</sup> ont montré que la présence de liaisons covalentes dans certains types de corps antiferromagnétiques, entraîne une diminution de la diffraction magnétique par rapport à ce qu'on pouvait attendre.

L'intensité d'un pic de Bragg purement magnétique étant proportionnelle au carré du moment associé à l'atome magnétique, Marshall a montré que la réduction du moment par rapport à la valeur attendue donne une évaluation des paramètres de covalence. La méthode des orbitales moléculaires appliquée à un complexe octaédrique  $\text{MX}_6$  permet de chiffrer cette réduction [Owen <sup>(14)</sup> ]. L'ion central M chargé positivement a des électrons célibitaires sur des orbitales d (par exemple  $\text{Co}^{2+}$  de configuration  $3d^7$  a 3 électrons célibitaires,  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ) en a deux). Chaque "ligande" X est chargé négativement avec des couches s et p habituellement complètes (par exemple  $\text{O}^{2-}$  avec la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6$ ). Une liaison covalente entre M et X peut être représentée par les orbitales moléculaires :

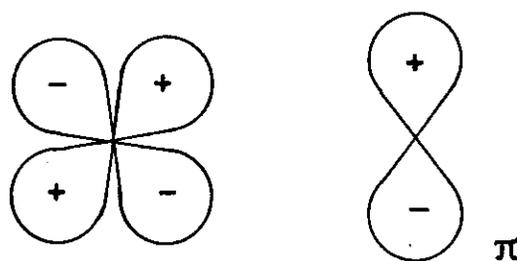
$$\begin{array}{l} \text{liantes} \quad \psi_B = N(\varphi + B d) \\ \text{antiliantes} \quad \psi_A = N'(d - A\varphi) \end{array}$$

où d sont les orbitales 3d de l'ion M de symétrie  $t_{2g}$  (xy, yz, xz) et  $e_g$  ( $x^2 - y^2$ ,  $z^2$ ),  $\varphi$  des combinaisons convenables des orbitales 2s et 2p de l'ion X. A et B sont des coefficients de mélange, N et N' des coefficients de normalisation proches de l'unité.

Si l'orbitale d est occupée par un seul



$$\psi(r) = N_{\sigma} [d(r) - A_{\sigma} p(r) - A_s s(r)]$$



$$\psi(r) = N_{\pi} [d(r) - A_{\pi} p_{\pi}(r)]$$

Fig. 5. Fonctions d'onde et paramètres de covalence pour les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ .

( d'après Marshall )

électron, l'orbitale antiliante a pour effet de transférer une fraction :

$$f = N^2 A^2$$

de spin de l'ion central sur le ligande. On mesure ce transfert dans la plupart des expériences magnétiques.

En général, on doit considérer les effets séparés des fonctions s,  $p_\sigma$  et  $p_\pi$  du "ligande". Les orbitales p utilisées pour former des liaisons  $\sigma$  sont notées  $p_\sigma$  et celles utilisées pour des liaisons  $\pi$ ,  $p_\pi$ . La figure 5 due à Marshall (15) définit les fonctions d'onde et les paramètres de covalence conventionnels  $A_\sigma$ ,  $A_s$ ,  $A_\pi$ .

Les fractions de charge transférées sont :

$$f_\sigma = N_\sigma^2 A_\sigma^2, \quad f_\pi = N_\pi^2 A_\pi^2, \quad f_s = N_s^2 A_s^2.$$

Si on considère la liaison d'un oxygène et d'un cobalt de configuration  $t_{2g}^5 e_g^2$ , les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  de symétrie  $e_g$  sont utilisées pour former une liaison  $\sigma$  et les 3 orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  de symétrie  $t_{2g}$  donnent deux liaisons  $\pi$ . La figure 6 illustre ceci. Pour un électron célibataire d'une orbitale  $t_{2g}$  la charge transférée est donc

$$\frac{2 f_\pi}{3}$$

La charge totale transférée d'un ligande à l'ion central est:

$$f_\sigma + f_s + \frac{2f_\pi}{3}$$

soit pour 6 ligandes :  $6 (f_\sigma + f_s + \frac{2f_\pi}{3})$

Le moment observé est alors :

$$\mu_{\text{obs}} = 3 \mu_B - 6 (f_\sigma + f_s + \frac{2f_\pi}{3}) \mu_B$$

et

$$\frac{\mu_{\text{obs}}}{\mu_0} = 1 - 2 (f_\sigma + f_s + \frac{2f_\pi}{3})$$

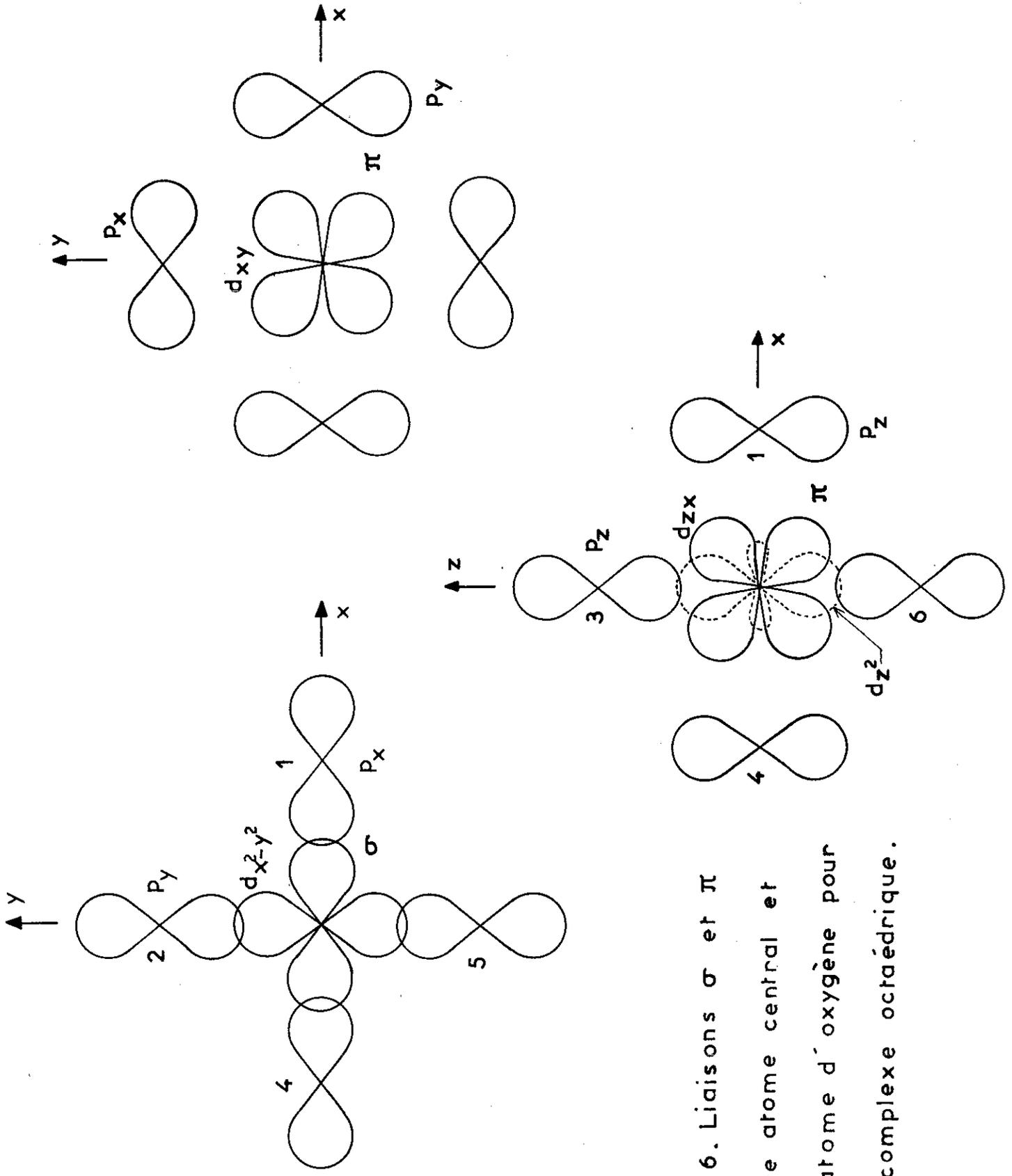


Fig. 6. Liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  entre atome central et un atome d'oxygène pour un complexe octaédrique.

Les coefficients de transfert  $f_{\sigma}$ ,  $f_{\pi}$ , et  $f_s$  ont été déterminés pour différents voisinages octaédriques. Les résultats obtenus par des mesures de résonance sont portés dans le tableau suivant.

$d^7(t_2^5e^2)$	$(Co^{2+}F_6^-)$	$(Co^{2+}Cl_6^-)$	$(Co^{2+}Br_6^-)$	$(Co^{2+}I_6^-)$
$f_{\sigma} \approx f_{\pi}$ (%)	2,4	5	5,3	7,5
$f_s$ (%)	0,54	0,54	0,53	0,54
références	(Thornley 16)		(Windsor et col 17)	

Plus l'électronégativité du ligande décroît, plus les électrons sont facilement attirés sur l'ion central, et plus le transfert de spin augmente. Nous avons pris comme coefficients de transfert relatifs à l'environnement d'ions  $O^{2-}$ , ceux qui se rapportent à l'halogène le plus proche au point de vue de l'électronégativité c'est-à-dire le chlore.

La réduction de spin dans  $CoCrO_4$  est alors :

$$2(5 + 0,54 + \frac{2 \times 5}{3}) \approx 18,6$$

En supposant la contribution orbitale négligeable, le spin observé pour chaque  $Co^{2+}$  serait de 1,23, valeur en bon accord avec les résultats de diffraction neutronique (1,20).

### B) Mesures magnétiques

Elles ont été effectuées, en collaboration avec Monsieur Quézel sur un échantillon polycristallin. Les susceptibilités ont

été mesurées au moyen d'une balance à translation dans un domaine de température allant de l'hélium liquide à l'ambiante. La correction due au paramagnétisme de l'ion  $\text{CrO}_4$  ( $\chi = 74 \cdot 10^{-6}$  Pascal 18 ) a été négligée.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire représentée par la figure 7, montre le comportement anti-ferromagnétique de  $\text{CoCrO}_4$ . Cette variation, linéaire au-dessus de  $150^\circ \text{K}$ , peut-être assimilée à une droite de Curie-Weiss de laquelle on définit un point de Curie paramagnétique  $\theta_p = -24^\circ \text{K}$ , et une constante de Curie molaire  $C_M = 3,39$ . La courbe présente un minimum à une température  $T_N$  de l'ordre de  $14^\circ \text{K}$ . Le moment effectif observé  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3kC/N\mu_B^2}$ , calculé à partir des résultats expérimentaux est supérieur au moment théorique :  $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ , calculé avec l'hypothèse du blocage du moment orbital ( $5,22$  et  $3,87 \mu_B$ ). Cet écart peut s'expliquer par une contribution orbitale dans la région paramagnétique ; la formule  $\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$  conduit à  $5,2 \mu_B$ . Par contre le moment observé dans l'état ordonné ( $2,40 \mu_B$ ) est nettement inférieur à la valeur théorique pour un ion  $\text{Co}^{2+}$ . On peut trouver ici les effets du champ cristallin, comme c'est le cas pour les ions de terres rares [Trammel (19)].

On peut aussi attribuer à ces effets de champ cristallin l'anomalie du comportement, par rapport à la loi de Curie-Weiss, de  $1/\chi_M$  au dessous de  $150^\circ \text{K}$ . C'est l'explication fournie pour  $\text{CoSO}_4$  par Borovik-Romanov et col. (20)

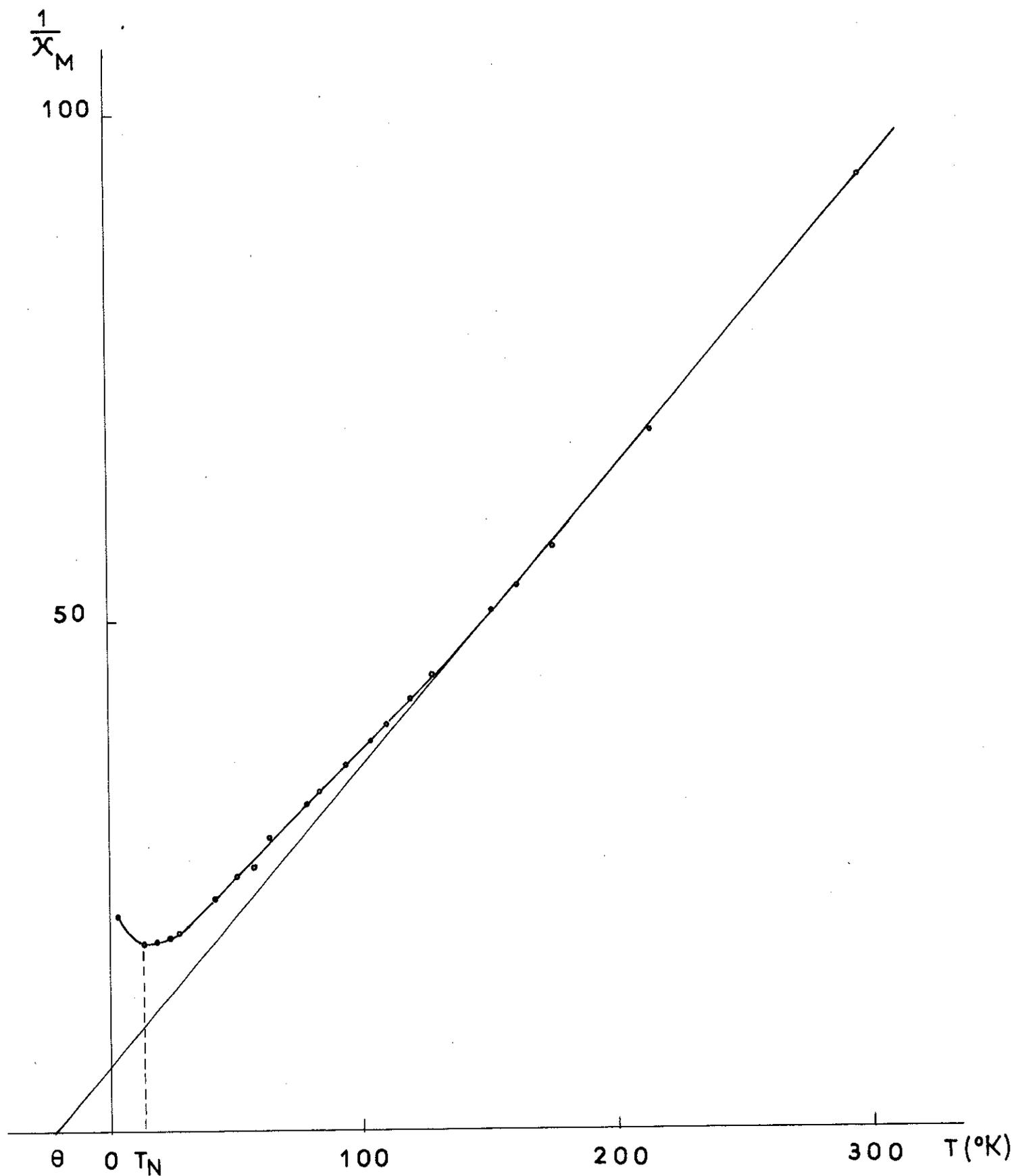


Fig. 7. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{CoCrO}_4$ .

DEUXIEME PARTIE  
.....



	v a l e u r s		écart standard $\sigma$
	initiales	finale	
Cr	y = 0,355	0,350	0,005
O <sub>1</sub>	y = 0,240	0,239	0,002
	z = 0,030	0,036	0,003
O <sub>2</sub>	x = 0,250	0,268	0,005
	y = 0,475	0,469	0,002

Le résidu cristallographique  $R = \frac{\sum |pF_o^2 - pF_c^2|}{\sum pF_o^2}$  est de 11 %.

Le tableau IV permet de comparer les intensités observées et calculées en prenant pour longueur de diffusion du nickel :  $b_{Ni} = 1,03 \cdot 10^{-12}$  cm (BACON <sup>(6)</sup>) et le tableau V indique les distances interatomiques.

### III. STRUCTURE MAGNETIQUE

On utilise la même méthode et les mêmes notations que pour  $CoCrO_4$ . De nouvelles raies dues à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique s'indexent dans la maille chimique.

#### a) Direction des spins

L'existence, à 4,2°K, des raies (001), (111), (021), implique la présence du mode A. La présence de la réflexion (001) exclut la composante  $A_z$ , et un calcul d'intensités en prenant pour valeur du moment de spin de chaque ion  $Ni^{2+}$ ,  $S = 1$ , montre que le meilleur accord est obtenu pour le mode  $A_x$ . Ce mode appar-

Fig. 9. Diagramme de  $\text{NiCrO}_4$  à  $4,2^\circ \text{K}$ .

( $\lambda = 1,144 \text{ \AA}$ )

$\frac{201}{112}$  130  
022

$7 \cdot 10^3 \text{ coups}$

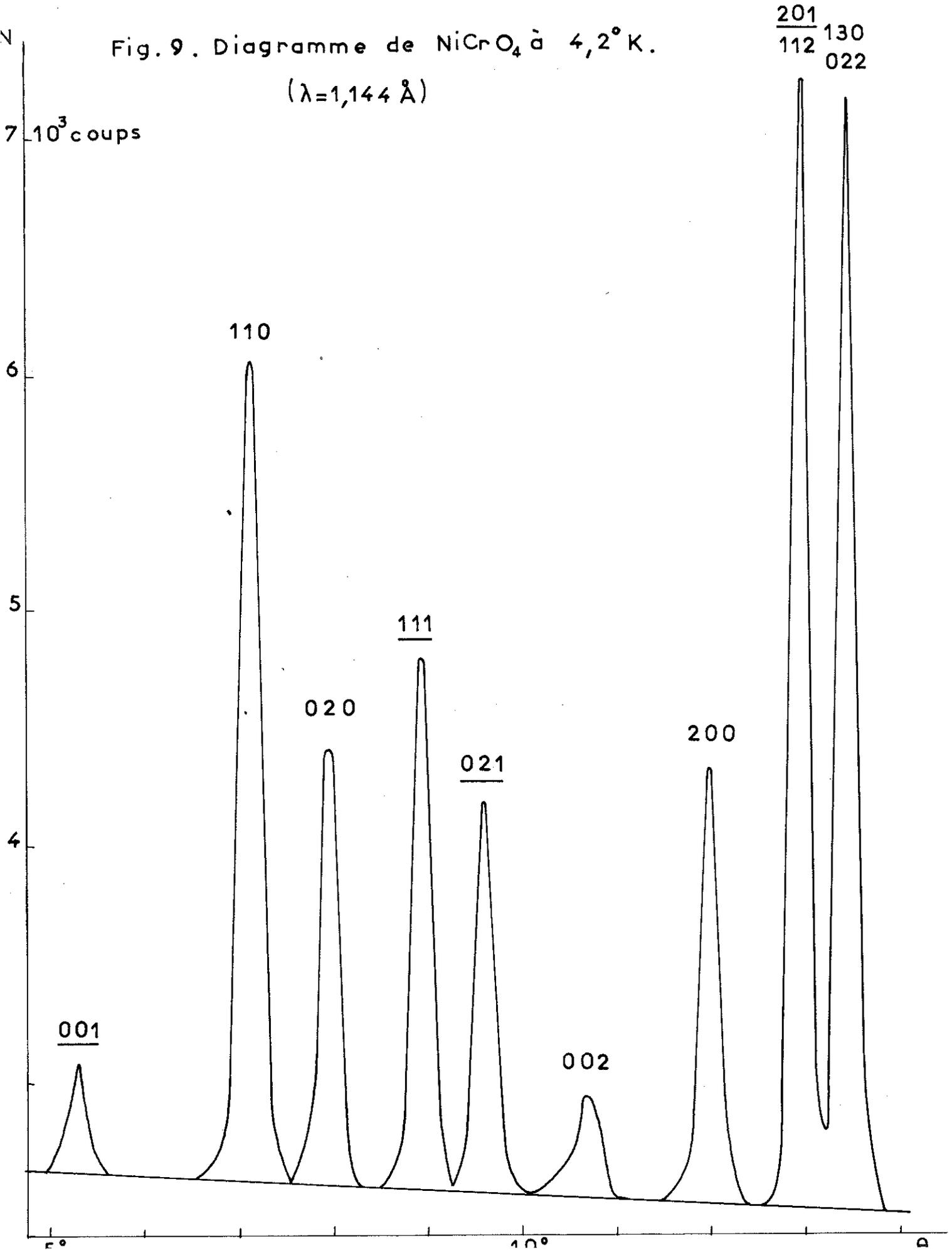
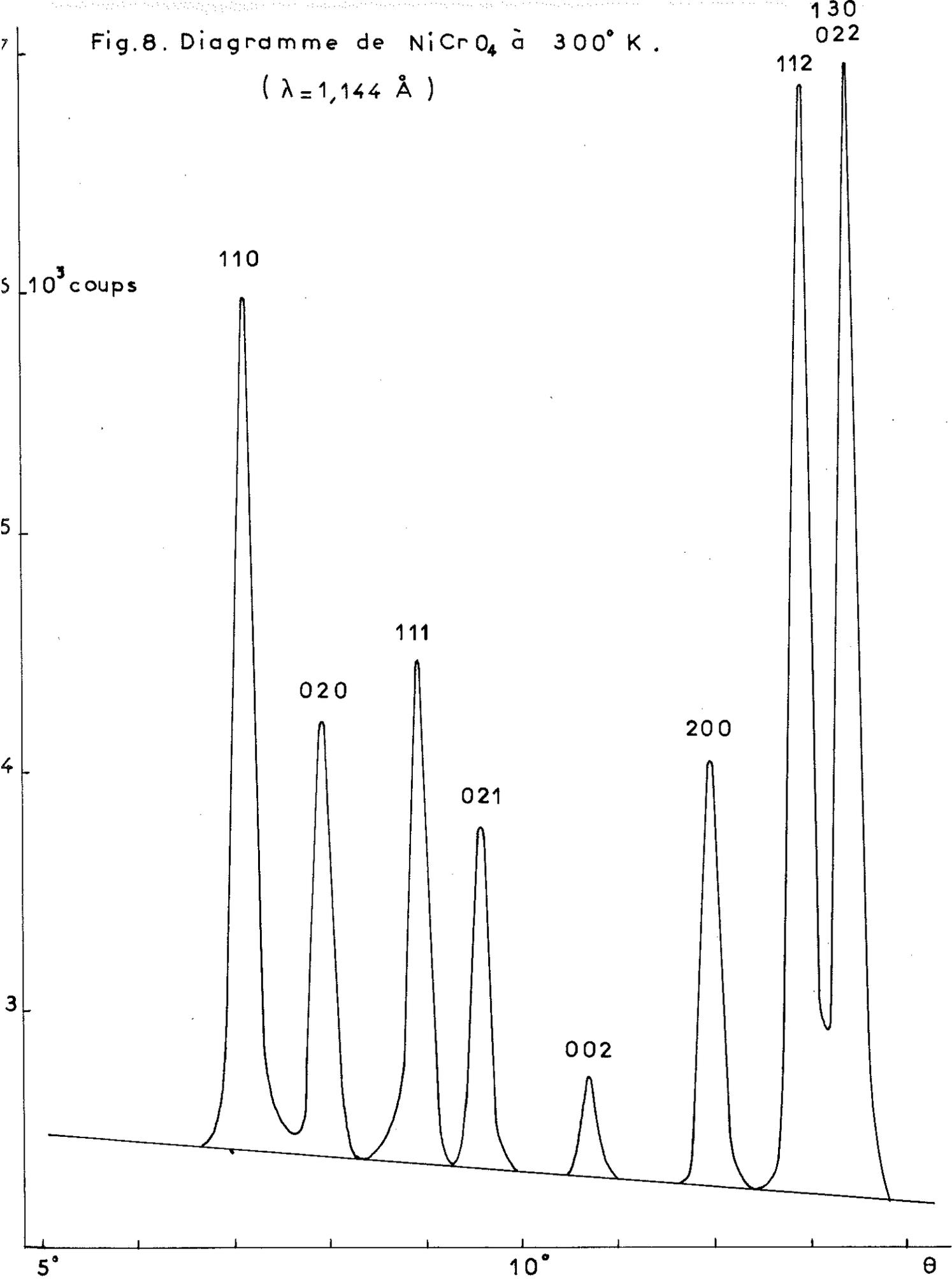


Fig.8. Diagramme de  $\text{NiCrO}_4$  à  $300^\circ \text{K}$ .

( $\lambda = 1,144 \text{ \AA}$ )



tient d'ailleurs à la représentation  $\Gamma_1$  du groupe Pbcn.

Tableau IV  
=====

Intensités nucléaires calculées et observées

h k l	$pF^2$ cal.	$pF^2$ obs.
1 1 0	67,04	44,89
0 2 0	22,89	27,82
1 1 1	34,50	33,88
0 2 1	34,80	27,83
0 0 2	10,10	14,02
2 0 0	63,46	58,60
1 1 2	180,61	171,48
0 2 2	58,59	72,35
1 3 0	96,80	105,79
2 2 0	102,42	124,54
1 3 1	5,77	3,95
2 2 1	2,14	6,70
0 4 0	229,24	226,07
2 0 2	517,54	517,06
0 4 1	29,13	27,50
1 3 2	18,39	20,50
1 1 3	27,28	23,01
2 2 2	170,47	155,07
0 2 3	48,76	43,68
3 1 0	19,09	24,19
3 1 1	48,15	34,82
0 4 2	142,50	116,40
2 4 0	70,96	123,73
2 4 1	110,39	108,34
1 5 0	142,10	157,35
1 3 3	71,95	83,14

Tableau V  
=====

Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) -  $\text{NiCrO}_4$

Dans les tétraèdres  $\text{CrO}_4$

---

$\text{O}_1 - \text{O}_1 : 2,62$	$\text{Cr} - 2 \text{O}_2 : 1,76$
$\text{O}_2 - \text{O}_2 : 2,93$	$\text{Cr} - 2 \text{O}_1 : 1,60$
$\text{O}_1 - \text{O}_2 : 2,73$	

Dans les octaèdres  $\text{NiO}_6$

---

$\text{O}_2 - \text{O}_2 : 2,93$	$\text{Ni} - 4 \text{O}_2 : 2,01$
$\text{O}_1 - \text{O}_1 : 2,76$	$\text{Ni} - 2 \text{O}_1 : 1,98$
$\text{O}_2 - \text{O}_2 : 3,10$	
$\text{O}_1 - \text{O}_2 : 2,88$	

Distances

---

$\text{Ni} - \text{Cr} : 3,26$	
$3,37$	
$\text{Ni} - \text{Ni} : 3,06$	} plus courtes } distances
$\text{Cr} - \text{Cr} : 3,93$	

Le tableau suivant donne les intensités magnétiques

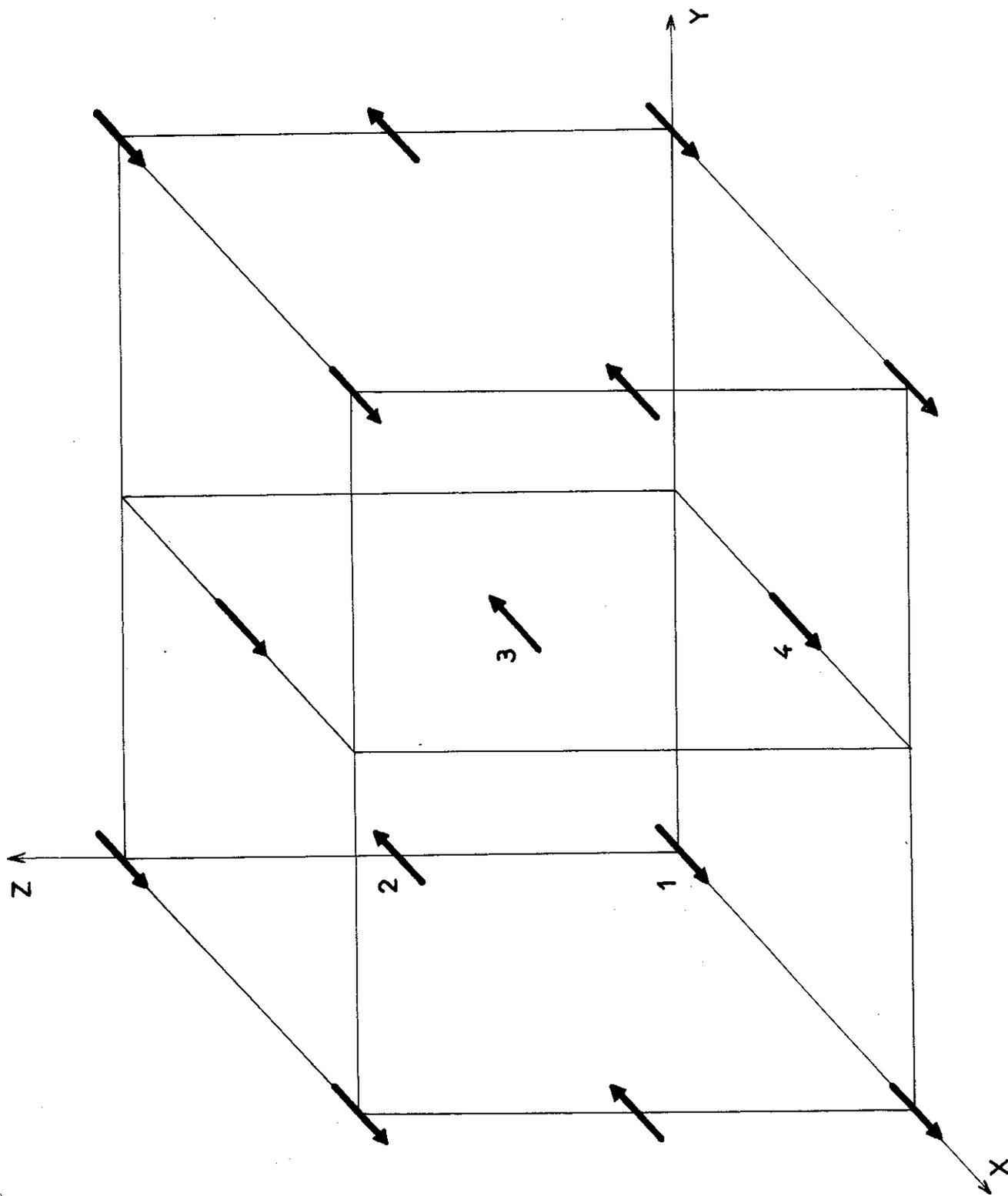


Fig. 10. Structure magnétique de  $\text{NiCrO}_4$ .

observées et calculées avec la valeur expérimentale du moment

h k l	$I_{\text{obs}}^M$	$(I_{\text{obs}}^M/L)_{\text{norm.}}$	$p f^2 q^2$	$\frac{I}{0,29 p f^2 q^2} = A_x^2$	$I_c$
0 0 1	2366	3,01	1,76	5,87	3,19
1 1 1	1300	4,62	3,40	4,68	6,16
0 2 1	1225	5,00	2,89	5,96	5,23
2 0 1	100	0,75	0,43	5,20	0,78
1 3 1	800	7,19	3,73	6,65	6,74

La figure 10 représente l'arrangement des moments magnétiques.

b) Spin apparent

$$S^2 = \frac{A_x^2}{16} = 0,39$$

ce qui correspond à un spin  $S = 0,64 \pm 0,10$ .

c) Réduction de spin

Selon MARSHALL et HUBBARD <sup>(13)</sup>, la réduction de spin pour un ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans un voisinage octaédrique est :

$$\mu_{\text{obs}}/\mu_0 = 1 - 3(f_{\sigma} + f_{\pi})$$

La valeur numérique de la somme des coefficients de covalence, pour un environnement d'ions oxygène, provient de l'étude de NiO par ALPERIN <sup>(21)</sup>. Cette étude montra, pour la première fois, la possibilité de mise en évidence des effets de covalence par diffraction neutronique.

$$f_{\sigma} + f_{s} = 6\%$$

La formule précédente conduit à une réduction de 18%. Celle que nous avons observée est plus forte et comparable à celle mesurée dans NiCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (30%), ANDRON et BERTAUT <sup>(22)</sup>.

#### IV. MESURES MAGNETIQUES

---

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire  $\chi_M$ , représentée par la figure 11, est une droite au-dessus de 130°K. On détermine graphiquement la température de Curie paramagnétique,  $\theta = -105^\circ\text{K}$ , la constante de Curie molaire  $C_M = 1,60$ . La courbe  $(\frac{1}{\chi_M}, T)$  présente une cassure vers 23°K, qui est la température d'ordre antiferromagnétique.

Le tableau V résume les résultats des mesures magnétiques effectuées sur les chromates de cobalt et de nickel afin de les comparer aux valeurs données par BOROVIK-ROMANOV <sup>(20)</sup> pour les sulfates isotypes.

#### V. COMPARAISON AVEC LES STRUCTURES MAGNETIQUES de SULFATES ISOTYPES.-

---

FRAZER et BROWN <sup>(4)</sup> ont déterminé, par diffraction

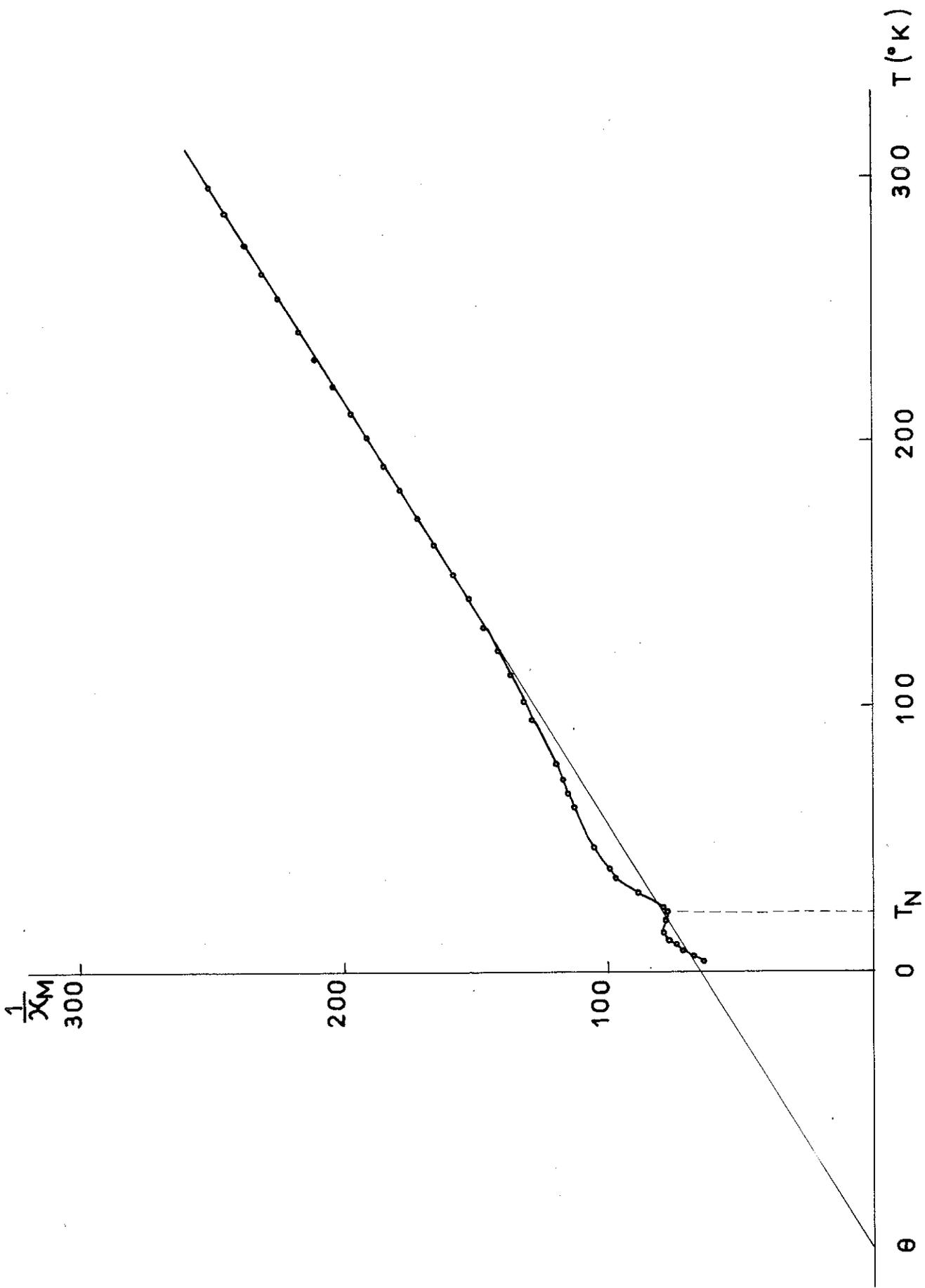


Fig.11. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{NiCrO}_4$ .

neutronique, les structures antiferromagnétiques de  $\text{CoSO}_4(\alpha)$  et  $\text{NiSO}_4$ .

Pour ces deux composés, la maille magnétique est identique à la maille chimique.

Dans  $\text{CoSO}_4(\alpha)$ , les vecteurs de spins sont dans le plan  $yz$  ; leur arrangement est caractérisé par l'association des modes  $C_y$  et  $G_z$  avec un angle de  $25^\circ$  entre la direction des spins et l'axe  $b$ .

Dans  $\text{NiSO}_4$ , l'arrangement est colinéaire suivant le mode  $C_y$ .

Tableau V  
=====

Composé	$T_N$ (°K)	$C_M$	Domaine de validité de la loi de Curie-Weiss	$\chi_M \cdot 10^3$ (290°K)	$\theta$ (°K)	moment magnétique effectif ( $\mu_B$ )	
						expérimental	théorique
$\text{CrO}_4$	14°	3,39	150 - 300	10,80	- 24	5,22	3,87
$\text{CrO}_4$	23°	1,60	130 - 300	4,07	-105	3,58	2,83
$\text{SO}_4(\alpha)$	15,5	3,37	95 - 300	9,87	- 47	5,20	3,87
$\text{SO}_4$	37	1,83	45 - 300	4,97	- 82	3,82	2,83

\*\*\*\*\*

CONCLUSION

L'étude des chromates de cobalt et de nickel par diffraction neutronique a permis de préciser les positions atomiques et d'établir les structures magnétiques de ces composés. Elle a montré que le groupe Cmcm utilisé par BRANDT pour décrire la structure cristallographique ne permet pas d'interpréter la structure magnétique. Nous avons appliqué la théorie "macroscopique" de BERTAUT, aux spins en position 4a du groupe Pbcn. Ce groupe contient des positions cristallographiques identiques à celles de Cmcm à condition de donner des valeurs particulières à certains paramètres. Les réflexions (hkl) dont  $h + k$  est impair, interdites dans Cmcm, sont nulles si  $x(O_1) = 0$  et  $z(O_2) = \frac{1}{4}$ .

Il n'y a aucune raison pour que ces égalités soient rigoureusement satisfaites et, en réalité, on peut avoir  $x(O_1) = 0 \pm \epsilon$ ,  $z(O_2) = 0,25 \pm \epsilon'$ , les écarts  $\epsilon$  et  $\epsilon'$  étant sûrement petits.

Des raies telles que (121), (102), (211), (122), (212), dues à de petits déplacements d'atomes d'oxygène et susceptibles d'exister, sont nécessairement faibles car la structure décrite dans Cmcm ne peut pas être fondamentalement fausse. En diffraction des rayons-X, où le facteur de diffusion des atomes d'oxygène est faible par rapport à ceux des autres atomes de la maille, l'intensité de ces raies est faible.

En diffraction neutronique, où la situation serait plus favorable, la longueur de Fermi de l'oxygène étant importante, la position de ces raies ne permet pas de les isoler avec précision des autres réflexions. Les essais d'affinement dans le groupe Pbcn, n'ont pas donné de meilleurs facteurs de confiance que ceux obtenus avec Cmcm.

Bien que les directions des moments du cobalt et du nickel,

déterminées sur la base d'un modèle ionique soient correctes, ces chromates ne sont certainement pas de simples composés ioniques. ROY et col. (9) ont déterminé le degré d'oxydation du chrome dans  $\text{MgCrO}_4$  et  $\text{CdCrO}_4$ . Ils ont trouvé, pour les différentes phases, des valeurs comprises entre 5,94 et 5,99. Il apparaîtrait donc que le chrome est hexavalent dans les chromates. Mais, si on se reporte au critère de couleur mentionné par ces auteurs, les composés du chrome hexavalent sont jaunes ou orangés, tandis que ceux de  $\text{Cr}^{4+}$  et  $\text{Cr}^{5+}$  sont foncés, fréquemment noirs. D'autre part, la couleur sombre de  $\text{NiCrO}_4$  peut être attribuée à l'influence de  $\text{Ni}^{2+}$ . Il est donc difficile d'attribuer un degré d'oxydation définitif au chrome dans les chromates de cobalt et de nickel.

La réduction de spin observée dans l'état ordonné est l'indice d'effets de covalence. Les distances métal-oxygène inférieures à la somme des rayons ioniques marquent aussi le caractère covalent des liaisons (tableau VI).

Tableau VI  
=====

Comparaison entre les distances M - O déterminées dans les chromates, les valeurs (relatives à la coordinence 6) indiquées dans les "Tables Internationales" (23) et la somme des rayons ioniques :  $r(\text{O}^{2-}) + r(\text{M}^{2+})$  calculée d'après l'échelle de Goldschmidt.

Distances M-O	chromates	Tables Internationales	$r(\text{O}^{2-}) + r(\text{M}^{2+})$
Co - O	1,99 - 2,08	2,133	2,14
Ni - O	1,98 - 2,01	2,085	2,10

Le recouvrement des orbitales de deux atomes expli-

que les déficiences du modèle purement ionique. On peut penser que le groupement  $MO_6$  constitue un complexe octaédrique correspondant à une hybridation  $d^2sp^3$  (PAULING (24)).

Par exemple, pour le cobalt, on peut avoir deux formes à 1 et à 3 électrons célibataires, avec des moments magnétiques de  $1,7\mu_B(\sqrt{4S(S+1)})$  et de  $5,2\mu_B(\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)})$ ; on aurait alors un équilibre entre les deux formes, cet équilibre étant modifié lorsque la température varie (PASCAL (18)).

Enfin, l'étude à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires a permis de chiffrer la réduction du moment de spin observée dans la diffraction magnétique.

\*\*\*\*\*

B I B L I O G R A P H I E

- 1 ) BRANDT (k) Ark. Kem. Min. Geol. Suède (1943)  
     17 A N°6 1-13
- 2 ) COING-BOYAT (J) C.R. Acad. Sci. (1959) 248 2109-11  
     Acta. Cryst. (1959) 12 939
- 3 ) DIRAMAS (P.I) Acta. Cryst. (1957) 10 315-5
- 4 ) FRAZER (B.C), BROWN (P.J) Phys. Rev. (1962) 125 1285-91
- 5 ) BRIGGS (S.H.C) Z. Anorg. Ch. (1909) 62 525-29
- 6 ) BACON (G.E) Neutron Diffraction (1962) Clarendon Press Oxford  
     p. 31
- 7 ) BASSI (G) "Affinement des structures cristallines"  
     Thèse de cycle - Grenoble 1966
- 8 ) BERTAUT (E.F) Spin Configuration of Ionic Structures  
     Magnetism RADO and SUAL Academic Press  
     New York (1965)
- 9 ) ROY (R), Mc CARTHY (G.J), MULLER (O), WHITE (W,B)  
     Crystal Chemistry Studies-Technical Report  
     ECOM (1967) n°01304-8
- 10) SCATTURIN (V), CORLISS (L), ELLIOT (N), HASTINGS (J)  
     Acta Cryst (1961) 14 19-26
- 11) BERTAUT (E.F), COING BOYAT (J), DELAPALME (A)  
     Phys. Letters (1965) 2 178-180
- 12) COLOMINAS-BROQUETAS (C), VU VAN QUI, BERTAUT (E.F)  
     Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. (1967)  
     XC 109-110
- 13) MARSHALL (W), HUBBARD (J) Proc. Phys. Soc. (1965) 86 561
- 14) OWEN (J) Wavefunctions of the magnetic electrons and ligand  
     field theory Kjeller Report (1964) Institut for  
     Atomenergi Norway
- 15) MARSHALL (W) Transition Metal Compounds Edited by SCHATZ  
     Carnegie institute of technology Pittsburgh.  
     Pennsylvania p. 29-35

- 16) THORNLEY (J.H.M) D. Phil Thesis Oxford (1962)
- 17) WINDSOR (C.G), THORNLEY (J.H.M), GRIFFITHS (J.H.E) OWEN (J)  
Proc. Phys. Soc (1962) 80 - 803
- 18) PASCAL (P) Nouveau Traité de Chimie Minérale Masson  
Paris (1959) Tome XIV p. 86  
Tome XVIII p. 102
- 19) TRAMMEL (G.T) Phys. Rev. (1963) 131 992
- 20) BOROVIK-ROMANOV (A.S), KARASIK (V.R) KREINES (N.H)  
Soviet Physics J. E. T. P (1957) 4 109-14
- 21) ALPERIN (H.A) Phys Rev. Letters (1961) 6 55
- 22) ANDRON (B), BERTAUT (E.F) J. Phys. (1966) 27 619-26
- 23) INTERNATIONALES TABLES for X. Ray. Crystallography  
Kynoch Press Birmingham (1962) Vol III p. 269
- 24) PAULING (L.) The Nature of the Chemical Bond  
Cornell Univ. Press (1960) p.163

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE : <math>\text{CoCrO}_4</math></u>	3
I . Preparation	
II . Affinement de la structure cristallographique	3
III . Structure magnétique	7
A) Résultats de la diffraction neutronique	7
Les effets de covalence	
B) Mesures magnétiques	16
<u>DEUXIEME PARTIE : <math>\text{NiCrO}_4</math></u>	18
I . Preparation	18
II . Affinement de la structure cristallographique	18
III . Structure magnétique	19
IV . Mesures magnétiques	23
V . Comparaison avec les structures de sulfates isotypes	23
<u>CONCLUSION</u>	25
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	28

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble