



Intéractions magnétiques dans les dihalogénures de vanadium lamellaires VX_2 ($X = Cl, Br$ et I)

Michel Niel, Christian Cros, Gilles Le Flem, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Michel Niel, Christian Cros, Gilles Le Flem, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Intéractions magnétiques dans les dihalogénures de vanadium lamellaires VX_2 ($X = Cl, Br$ et I). Nouveau Journal de Chimie, 1977, 1 (2), pp.127-132. hal-00132248

HAL Id: hal-00132248

<https://hal.science/hal-00132248>

Submitted on 16 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INTERACTIONS MAGNÉTIQUES DANS LES DIHALOGÉNURES DE VANADIUM LAMELLAIRES VX_2 ($X = \text{Cl, Br ET I}$)

Michel Niel, Christian Cros, Gilles Le Flem,
Michel Pouchard et Paul Hagenmuller

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence. (France). Reçu le 2 novembre 1976.

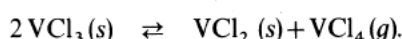
ABSTRACT. — The magnetic properties of the VX_2 halides ($X = \text{Cl, Br, I}$) have been studied in the temperature range 4.2, — 800 K. The reciprocal molar susceptibilities follow a Curie-Weiss law for $T > 200$ K. The experimental Curie constants and effective moments are in good agreement with the calculated values for $S = 3/2$. The exchange integrals have been determined by a Rushbrooke and Wood calculation for a Heisenberg antiferromagnetic model and trigonal elementary cells. The results obtained involve strong antiferromagnetic interactions inside the layers. The nature of the couplings is discussed.

Les dihalogénures des éléments de la première série de transition BX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) ont fait l'objet d'un nombre important de travaux portant essentiellement sur l'étude des propriétés magnétiques¹. Du fait de leur structure à couches, ces propriétés magnétiques ont été généralement interprétées sur la base de modèles bidimensionnels, dans lesquels on considère que les interactions d'échange sont prépondérantes au sein des couches cationiques.

Des résultats relatifs aux dihalogénures de vanadium VCl_2 , VBr_2 et VI_2 ont été publiés par Klemm et Grimm et plus récemment par Juza *et al.*^{2, 3}. Leur interprétation ne fait pas appel toutefois aux modèles bidimensionnels que suggère leur structure. Il nous a donc semblé intéressant de reprendre ces travaux, compte tenu de notre expérience sur le double plan de l'élaboration généralement délicate des composés du vanadium + II et de l'interprétation du magnétisme mono ou bidimensionnel⁴. L'utilisation des calculs effectués par Rushbrooke et Wood pour un modèle de Heisenberg bidimensionnel⁵, permet de définir avec précision l'intégrale d'échange J/k qui couple magnétiquement deux cations voisins au sein d'un même feuillet. Il était intéressant également de voir comment cette grandeur évoluait avec la liaison vanadium-halogène au sein d'une famille de composés homologues.

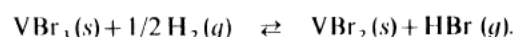
Préparation de VCl_2 , VBr_2 et de VI_2

Nous avons préparé le dichlorure de vanadium selon une méthode mise au point par P. Ehrlich et H. J. Seifert⁷ en utilisant la réaction de dismutation du trichlorure VCl_3 à une température voisine de 750°C :



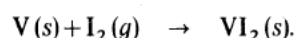
Les échantillons de VCl_2 se présentent sous forme de belles paillettes de couleur vert-jaune parfois recouvertes d'une fine croûte violacée qui est éliminée.

Le dibromure de vanadium était préparé par réduction du tribromure par l'hydrogène à une température n'excédant pas 450°C :



Les échantillons de VBr_2 ainsi obtenus se présentent sous forme de poudres de couleur marron clair. L'analyse chimique a montré qu'ils étaient stœchiométriques aux erreurs d'expérience près.

Le diiodure de vanadium VI_2 a été synthétisé par action de l'iode sur le vanadium métallique. Le mélange équimolaire, scellé sous vide dans une ampoule de quartz, était chauffé progressivement jusqu'à 850°C :



Les échantillons de VI_2 se présentent sous forme de fines paillettes cristallines de couleur rouge. Une étude analytique a également conduit à des résultats satisfaisants. Par sublimation à 950°C environ nous avons obtenu de larges plaquettes hexagonales de diiodure. Le tableau I résume nos résultats analytiques.

Les trois halogénures VX_2 étant sensibles à l'humidité atmosphérique, ils ont toujours été manipulés en boîte à gants en atmosphère desséchée.

Étude radiocristallographique de VCl_2 , VBr_2 et VI_2

Toutes les raies observées des spectres de poudre de VCl_2 , VBr_2 et VI_2 ont été indexées dans un système hexagonal (Tableau II). Les masses spécifiques expérimentales [$\rho_{\text{obs}} = 3,09$ (5), 4,48 (2) et 5,23 (2) g/cm³] impliquent la présence d'un motif par maille élémentaire.

Les dihalogénures VCl_2 , VBr_2 et VI_2 sont caractérisés par une structure à couches de type CdI_2 . Le réseau peut être décrit comme constitué par des feuilletts d'octaèdres $[VX_6]^{4-}$ mettant en commun six de leurs arêtes et se développant perpendiculairement à l'axe $\tilde{c}$ (fig. 1 a). Ces feuilletts se déduisent les uns des autres par simple translation de long de $\tilde{c}$ (fig. 1 b). Les ions V^{2+} situés au sein des plans successifs sont distants d'une valeur égale au paramètre a (3,77 Å pour VBr_2 par exemple). Entre plans (001) adjacents les distances séparant les ions V^{2+} les plus proches sont égales au paramètre c (6,23 Å pour VBr_2).

Tableau I. — Données analytiques relatives à VCl_2 , VBr_2 et VI_2 .

	VCl_2		VBr_2		VI_2	
	V (%)	Cl (%)	V (%)	Br (%)	V (%)	I (%)
Valeurs calculées	41,80	58,20	24,17	75,82	16,72	83,28
Valeurs expérimentales	41,5 (6)	57,3 (4)	25,0 (1)	74,8 (1)	16,3 (1)	82,3 (1)

Tableau II. — Données cristallographiques relatives à VCl_2 , VBr_2 et VI_2 .

	VCl_2				VBr_2				VI_2			
	a (Å)	c (Å)	ρ_{obs} (*)	ρ_{calc} (**)	a (Å)	c (Å)	ρ_{obs} (*)	ρ_{calc} (**)	a (Å)	c (Å)	ρ_{obs} (*)	ρ_{calc} (**)
Notre travail	3,601	5,835	3,09 (5)	3,089	3,776	6,229	4,48 (2)	4,552	4,057	6,750	5,23 (2)	5,261
Klemm et Grimm ¹¹	—	—	—	—	3,768	6,180	4,58	4,607	4,00	6,67	5,44	5,477
Juza <i>et al.</i> ¹²	—	—	—	—	—	—	—	—	4,058	6,753	5,26	5,256
Ehrlich et Seifert ⁷	3,601	5,835	3,09	3,089	—	—	—	—	—	—	—	—
W. Van Erk ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	4,054	6,762	—	—

(*) Valeurs exprimées en grammes par centimètre cube;

(**) Valeurs exprimées en grammes par centimètre cube pour un nombre de motif par maille $Z = 1$.

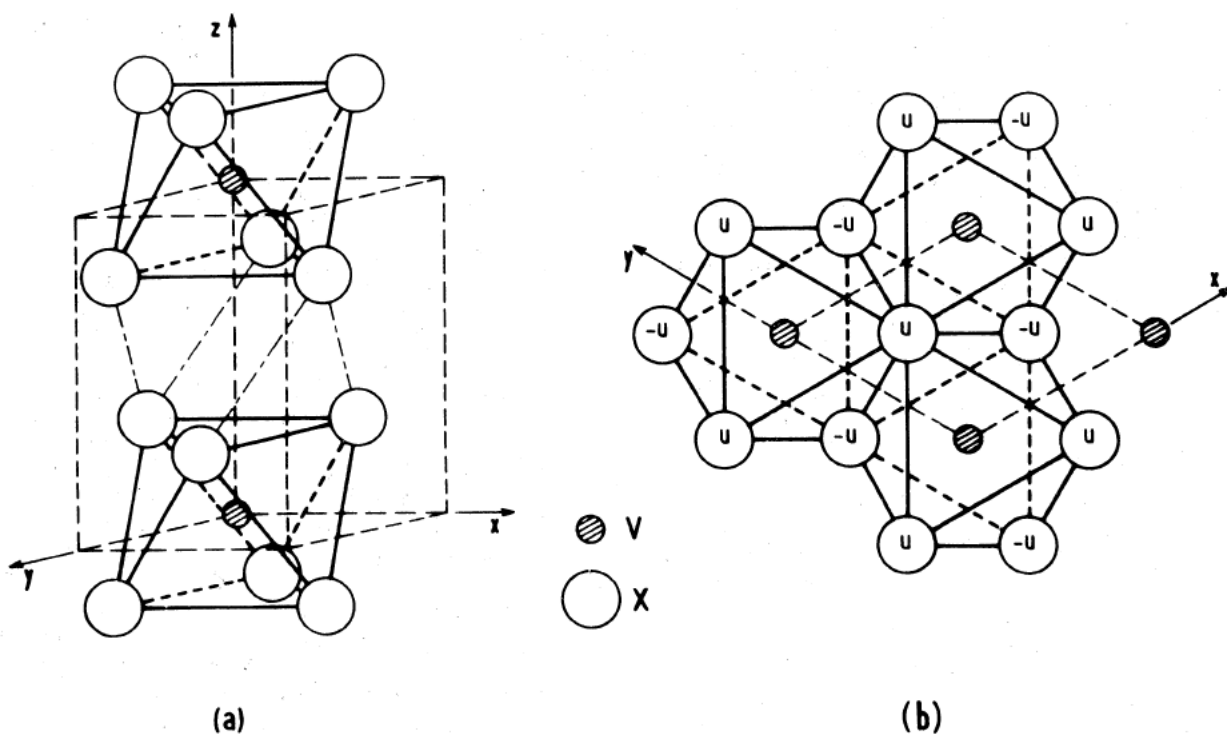


Figure 1. Structure des phases VX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) ($u = 1/4$).

Étude des propriétés magnétiques

RAPPELS LIMINAIRES SUR L'ION V^{2+} : DÉTERMINATION DE LA SEULE CONTRIBUTION DE SPIN A LA SUSCEPTIBILITÉ MESURÉE

Soumis à l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$, les ions V^{2+} sont caractérisés par une susceptibilité molaire χ_M^{mes} , dont la valeur s'écarte de celle correspondant à la seule contribution de spin χ_M^S .

Interviennent en premier lieu un effet Zeeman du second ordre (ou paramagnétisme de Van Vleck) et un couplage spin-orbite non négligeable. En plus de ces deux termes il faut tenir compte du caractère partiellement covalent de la liaison V-X (c'est-à-dire d'un transfert partiel des électrons des orbitales du cation vers les orbitales des ligandes) et introduire un facteur de liaison k_1 , qui serait égal à 1 si la liaison était purement ionique, mais qui diminue si elle est covalente⁸.

Dans ces conditions la susceptibilité mesurée χ_M^{mes} se réduit à la seule contribution de spin χ_M^S :

$$\chi_M^S = \frac{\chi_M^{\text{mes}} - 8k_1^2 N \mu_B^2 / \Delta}{1 - 8k_1^2 \lambda_0 / \Delta}.$$

Dans cette expression le terme $8N\mu_B^2/\Delta$ correspond au paramagnétisme de Van Vleck, N étant le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr et Δ l'éclatement dû au champ des ligandes. Les valeurs de Δ relatives à VCl_2 , VBr_2 et VI_2 , mesurées à partir des spectres optiques, sont respectivement de 9200, 8600 et 7900 cm^{-1} ⁹. Le coefficient λ_0 est le paramètre de couplage spin-orbite, il est égal à 57 cm^{-1} pour l'ion libre V^{2+} ⁸.

Nous avons calculé les facteurs de liaison k_1 relatifs à chacun des halogénures en déterminant les valeurs du facteur de Landé g par RPE¹⁰. Pour un ion magnétique soumis à un champ de ligandes octaédrique et dont le terme fondamental est $^4A_{2g}$, le facteur de Landé est en effet lié au facteur de liaison k_1 par la relation

$$g = 2 \left(1 - \frac{4k_1^2 \lambda_0}{\Delta} \right).$$

Nous avons reporté au tableau III les diverses valeurs de g et de k_1 . Nous avons également mentionné les valeurs des distances interatomiques déterminées à partir des paramètres des mailles élémentaires des phases VX_2 , ainsi que la somme des rayons ioniques (nous avons attribué à $r_{V^{2+}}$ la valeur 0,74 Å et utilisé pour r_{X^-} les données des tables d'Arhens)^{11, 12}.

Les mesures de RPE ayant été effectuées sur des échantillons de formule VX_2 , c'est-à-dire magnétiquement concentrés dans lesquels apparaissent des perturbations créées par les atomes de vanadium voisins, ne peuvent en toute rigueur être assimilées à celles qui seraient relatives à un ion V^{2+} dilué dans une matrice halogénée diamagnétique, et qui caractériseraient la seule liaison V-X. Cette remarque pourrait expliquer les valeurs relativement élevées de g , notamment celle obtenue pour le diiodure pour lequel nous avons attribué à k_1 une valeur zéro qui est évidemment formelle. Cette approximation peut cependant se justifier dans la mesure où, la liaison V-X devenant de plus en plus covalente

lorsqu'on passe successivement du chlore au brome puis à l'iode, on constate bien la diminution attendue du facteur k_1 .

Tableau III. — Données expérimentales relatives à la covalence de la liaison V-X.

	VCl_2	VBr_2	VI_2
g (*)	1,97	1,99	2,02
k_1	0,78	0,43	0 (**)
$V-X$ (Å)	2,54	2,67	2,87
$r_{V^{2+}} + r_{X^-}$ (Å)	2,55	2,70	2,94
$r_{V^{2+}} + r_{X^-} / V-X$	1,004	1,011	1,024

(*) Nous remercions MM. Flandrois et Amiell du C.R.P.P. à Bordeaux pour leur précieux concours lors de la détermination de g .

(**) Valeur formelle de k_1 qui revient à annuler les corrections de susceptibilité dues au paramagnétisme de Van Vleck et au couplage spin-orbite.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'étude magnétique a été effectuée entre 4,2 et 800 K à l'aide d'une balance de type Faraday.

Nous avons porté à la figure 2 la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique corrigée $(\chi_M^S)^{-1}$ de VCl_2 , VBr_2 et VI_2 en fonction de la température. Les valeurs de la constante de Curie, du moment effectif et de la température de Curie paramagnétique que nous avons déterminées à partir des données expérimentales corrigées sont rassemblées au tableau IV. Les valeurs de μ_{eff} sont comparées à celles calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin pour $S=3/2$.

CALCUL DE L'INTÉGRALE D'ÉCHANGE J/k

Pour déterminer l'intégrale d'échange intraplanaire de VCl_2 , VBr_2 et VI_2 , nous avons utilisé les calculs de Rushbrooke et Wood effectués pour des interactions antiferromagnétiques bidimensionnelles de type Heisenberg et relatifs à des mailles triangulaires. Pour ce modèle la susceptibilité χ_M est liée à la température T par la relation⁵:

$$\frac{N g^2 \mu_B^2}{\chi_M |J|} = 3 \left[x + 4 + \frac{3,20}{x} - \frac{2,816}{x^2} + \frac{0,08}{x^3} + \frac{3,45}{x^4} - \frac{3,99}{x^5} \right]$$

où

$$x = \frac{kT}{|J|S(S+1)}.$$

La figure 3 montre que les courbes $\chi_M^S = f(T)$ relatives aux phases VCl_2 , VBr_2 et VI_2 correspondent à haute température à des valeurs de J/k respectivement égales à 23, 16 et 6 K.

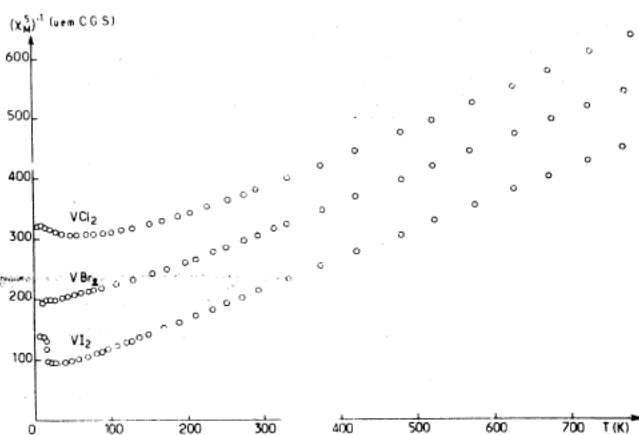


Figure 2. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $(X_M)^{-1}$ des dihalogénures VX_2 ($X = Cl, Br$ et I).

Tableau IV. — Données magnétiques expérimentales et théoriques relatives à VCl_2 , VBr_2 et VI_2 .

	C_M	$\mu_{eff} (\mu_B)$	$g \sqrt{S(S+1)} (\mu_B)$	$\theta_p (K)$
VCl_2	1,96	3,96	3,815	-437
VBr_2	2,07	4,07	3,854	-335
VI_2	2,07	4,07	3,912	-143

Interprétation des résultats obtenus

A basse température la variation thermique de la susceptibilité magnétique de VCl_2 et VBr_2 est très faible. En revanche pour VI_2 elle présente un maximum très prononcé à 25 K, ce qui suppose l'existence d'une température critique T_C à laquelle s'établirait l'ordre à grande distance¹.

D'une manière générale dans un modèle de Heisenberg l'existence d'une différence de température entre T_C et le maximum de susceptibilité reflète la présence d'un ordre à courte distance au-dessus de T_C . Cet écart s'accroît lorsque la dimensionalité du système s'abaisse. T_C est alors caractérisé par un maximum pour la dérivée $\partial\chi/\partial T$ ¹². La température T_C est proche pour VI_2 de 15 K, alors qu'elle est inobservable pour VCl_2 et VBr_2 . Des mesures de la susceptibilité sur monocristal en fonction de la direction sont actuellement en cours sur VI_2 pour préciser l'ordre tridimensionnel à $T < 15$ K.

Le modèle de Heisenberg idéal exclut l'existence d'une température critique différente de zéro pour un système bidimensionnel. Un écart à « l'idéalité » du modèle peut résulter soit de l'existence d'une anisotropie caractérisée par un champ H_A soit d'un couplage J' non négligeable entre plans. En fait le comportement du matériau sera de caractère 2d anisotrope suivant que $g\mu_B H_A$ sera supérieur ou inférieur à J' .

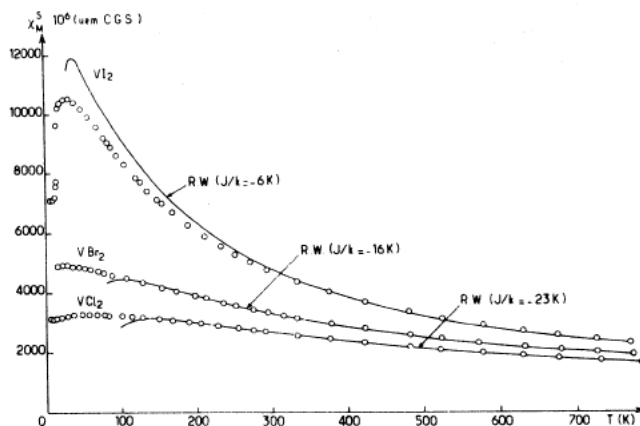


Figure 3. — Comparaison entre les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique X_M^{-1} des dihalogénures VX_2 et celles calculées à partir de la relation de Rushbrooke et Wood.

L'influence de l'anisotropie sur un modèle de Heisenberg a été discutée par de Jongh, Bloembergen et Colpa¹⁴. Ces auteurs montrent que tout écart au modèle idéal lié à l'existence d'un champ H_A se traduit par une température critique T_C bidimensionnelle toujours supérieure à la température $T_C^{(2)}$ définie d'après Stanley et Kaplan par la relation suivante¹⁴ :

$$T_C^{(2)} = \frac{1}{5}(Z-1)[2S(S+1)-1] \frac{|J|}{k},$$

où Z est le nombre de premiers voisins dans le plan, S la valeur du spin et J/k l'intégrale d'échange intraplanaire. Le système présente alors un caractère bidimensionnel anisotrope. On remarquera qu'un accroissement considérable de l'anisotropie implique le passage d'un modèle de Heisenberg anisotrope au modèle d'Ising.

Pour VCl_2 , VBr_2 et VI_2 les valeurs de $T_C^{(2)}$ sont égales respectivement à 143, 98 et 42 K. L'hypothèse d'une anisotropie notable relative à l'ordre magnétique bidimensionnel doit donc être exclue, puisque les valeurs de $T_C^{(2)}$ sont nettement supérieures aux températures où les susceptibilités passent par des maxima alors qu'elles devraient leur être inférieures.

Par contre l'influence d'une interaction interplanaire J' se traduira par un certain ordre tridimensionnel qui peut être confirmé par la mesure du coefficient critique β qui caractérise l'évolution de l'aimantation des sous-réseaux au voisinage de la température d'ordre.

K_2NiF_4 par exemple, pour lequel $J'/J \approx 10^{-6}$ présente en dessous de T_C un comportement typiquement bidimensionnel ($\beta=0,138$); en revanche pour $CrBr_3$, $J'/J=6 \cdot 10^{-2}$ et $\beta=0,365$, valeur très proche de la valeur théorique 0,33 relative à un modèle de Heisenberg de type 3d¹⁶.

Le cas des trihalogénures de chrome CrX_3 ($X=Cl, Br$ et I) est particulièrement intéressant à analyser. L'ion Cr^{3+} comme V^{2+} comporte en effet une configuration en d^3 . La structure des phases CrX_3 , qui dérive du type CdI_2 , est constituée également de couches cationiques séparées par deux couches d'halogènes. A l'intérieur de chaque plan cationique les ions chrome se distribuent de

manière ordonnée dans 2/3 des sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact en donnant naissance à des motifs de type « nid d'abeilles » ($Z=3$).

Pour les trois composés du chrome les interactions intraplanaires sont ferromagnétiques et la température d'ordre tridimensionnel T_C caractérise des interactions interplanaires antiferromagnétiques pour CrCl_3 et ferromagnétiques pour CrBr_3 et CrI_3 ¹⁷. Lorsqu'on passe du chlore à l'iode T_C augmente en même temps que le rapport J'/J (tableau V).

Transposés aux phases VX_2 ($X=\text{Cl, Br et I}$) ces résultats permettent donc de conclure au caractère tridimensionnel de la température critique de VI_2 , les couplages magnétiques interplanaires étant beaucoup plus importants dans le cas de l'iodure que pour le chlorure ou le bromure. Le signe de J' semble plus difficile à déterminer. Dans CrBr_3 en effet, J' résulte de deux couplages compétitifs antiferro- et ferromagnétique, ce dernier étant cependant prépondérant. La très forte diminution de la température de Curie paramagnétique lorsqu'on passe de VBr_2 à VI_2 permet de supposer que les couplages entre plans sont vraisemblablement à prédominance ferromagnétique.

Dans les composés CrX_3 les interactions intraplanaires sont toutes positives. Elles varient de 5,25 K pour CrCl_3

Tableau V.

	T_C	J'/J
CrCl_3	17	$-3,4 \cdot 10^{-3}$
CrBr_3	33	$6 \cdot 10^{-2}$
CrI_3	68	$1,2 \cdot 10^{-1}$

à 8,25 K pour CrBr_3 et 13,5 K pour CrI_3 . En revanche pour tous les halogénures du vanadium divalent isoélectronique du chrome trivalent, l'intégrale d'échange est négative et passe de -23 K pour VCl_2 à -16 K pour VBr_2 et à -6 K pour VI_2 . On peut donc conclure à un accroissement des couplages ferromagnétiques selon la séquence $\text{VCl}_2\text{-VBr}_2\text{-VI}_2\text{-CrCl}_3\text{-CrBr}_3\text{-CrI}_3$.

On peut se demander si cette différence de comportement apparemment surprenante entre le vanadium + II et de chrome + III peut s'expliquer à l'aide de la théorie du superéchange, ce qui revient à examiner les divers types d'interactions mises en jeu pour les couplages $\text{V}^{2+}\text{-V}^{2+}$ et $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

Dans les halogénures VX_2 les atomes de vanadium sont au centre d'octaèdres liés à leurs voisins par six arêtes et l'angle V-X-V diffère peu dans tous les cas de 90° . Il en est de même d'ailleurs pour les phases CrX_3 malgré la réduction à trois du nombre de premiers voisins magnétiques.

En appliquant les règles de couplages magnétiques de Goodenough-Kanamori, on peut considérer trois types d'interactions intraplanaires :

— un couplage antiferromagnétique par recouvrement direct des orbitales $t_{2g} : t_{2g} - t_{2g}$ (fig. 4 a);

— des couplages par superéchange de type délocalisation : $t_{2g} - p - e_g$ ferromagnétiques (fig. 4 b), $t_{2g} - t_{2g} - t_{2g}$ anti-

ferromagnétiques, ces derniers faisant intervenir les orbitales vides t_{2g} de l'halogène (fig. 4 c);

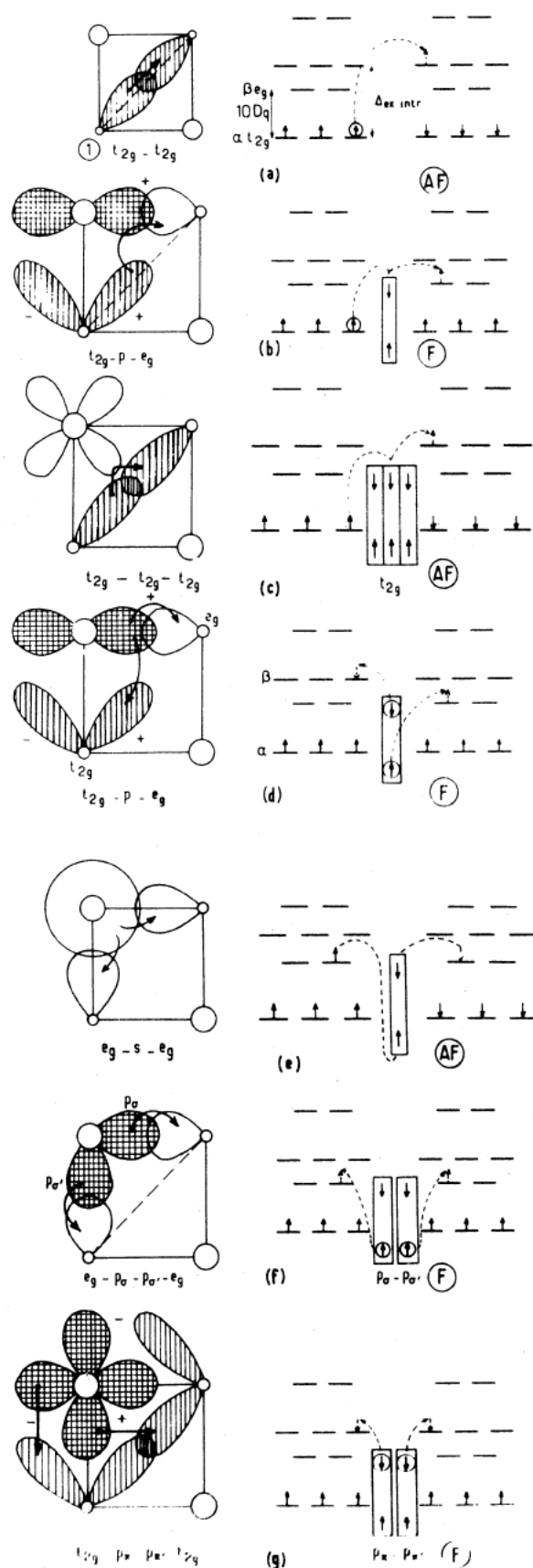


Figure 4. Les divers types de couplages pour des interactions $d^1\text{-}d^1$ à 90° .

— des couplages par superéchange de type corrélation : $t_{2g}-p-e_g$ ferromagnétiques (fig. 4 d), e_g-s-e_g antiferromagnétiques (fig. 4 e), $e_g-p_{\sigma}-p_{\sigma}-e_g$ ferromagnétiques (fig. 4 f), $t_{2g}-p_{\pi}p_{\pi}-t_{2g}$ ferromagnétiques (fig. 4 g).

Dans notre cas on ne peut toutefois négliger les mécanismes de couplages décrits par Slater¹⁷ faisant intervenir la polarisation du nuage électronique de l'anion par les spins des cations adjacents et qui, grâce à l'orthogonalité de l'orbitale périphérique s de l'halogène avec les orbitales t_{2g} du vanadium, accroissent pour ceux-ci les couplages antiferromagnétiques.

Nous avons porté au tableau VI les distances cation-cation au sein des phases VX_2 et CrX_3 . On peut remarquer que, sauf peut-être pour les iodures, l'augmentation des distances cation-cation lorsqu'on passe des phases CrX_3 aux dihalogénures VX_2 est sensiblement égale à l'augmentation des rayons cationiques; dans ces conditions lors du changement d'halogène le couplage direct et les couplages par superéchange ne semblent guère, à première vue, se différencier. Cependant les liaisons chrome-halogène, plus covalentes que les liaisons vanadium-halogène, entraînent de toute évidence un renforcement des couplages par superéchange (essentiellement ferromagnétiques) du vanadium au chrome au détriment des couplages par recouvrement direct (antiferromagnétiques).

Tableau VI.

Halogène	Cr-Cr (Å)	V-V (Å)
Chlore	3,44	3,60
Brome	3,62	3,77
Iode	3,96	4,06

Parallèlement pour la séquence $VCl_2-VBr_2-VI_2$ le renforcement des interactions ferromagnétiques illustré par l'accroissement de J/k coïncide avec une augmentation des distances V-V et un accroissement du caractère

covalent de la liaison métal-halogène. L'évolution de J/k pourrait s'expliquer :

— d'une part par l'affaiblissement des couplages directs (antiferromagnétiques) qui sont très sensibles aux distances V-V;

— d'autre part par l'extension des orbitales p , beaucoup plus importante que celle des orbitales s , lors du passage du chlore à l'iode. Le couplage $t_{2g}-p-e_g$ ainsi que les couplages par double corrélation, qui sont ferromagnétiques, prendraient alors une importance accrue par rapport aux interactions e_g-s-e_g antiferromagnétiques.

Le caractère ferromagnétique du superéchange interplanare se renforce quand on passe du vanadium au chrome et lorsque la taille de l'halogène augmente (J' croissant). On peut également attribuer ce phénomène, que nous ne détaillerons pas, à l'accroissement du caractère covalent des liaisons.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. J. de Jongh et A. R. Miedema, *Adv. Physics*, **23**, (1) (1974).
- 2 V. W. Klemm et L. Grimm, *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 198 (1942).
- 3 V. D. Juza, D. Giegling et H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **366**, 121 (1969).
- 4 W. Van Erk, *Thèse*, Université de Groningue (1974).
- 5 C. Cros, M. Niel, G. Le Flem, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 461 (1975).
- 6 G. S. Rusbrooke et J. P. Wood, *Mol. Phys.*, **6**, 409 (1963).
- 7 P. Ehrlich et H. J. Seifert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **301**, 282 (1959).
- 8 B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Intersciences Publ., New York (1961).
- 9 W. E. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1634 (1972).
- 10 S. Flandrois et J. Amiel, Communication privée.
- 11 R. Feurer, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Université de Bordeaux I (1974).
- 12 L. H. Ahrens, *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **2**, 155 (1952).
- 13 D. H. Martin, *Magnetism in Solids*, Ed. London Iliffe Books, Ltd (1967).
- 14 L. J. Jongh, P. Bloembergen et J. H. P. Colpa, *Physica*, **58**, 305 (1972).
- 15 H. E. Stanley et T. A. Kaplan, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 913 (1966).
- 16 S. D. Senturia et G. B. Benedek, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 475 (1966).
- 17 E. J. Samuelsen, R. Silberglitt et G. Shirane, *Phys. Rev.*, **B**, **3**, (1), 157 (1971).
- 18 J. C. Slater, *Quant. Progr. Rep.*, M.I.T. (1953).