

Supporting information

Crystal growth and properties of double ferromagnetic molybdate

RbFe₅(MoO₄)₇ with mixed Fe³⁺/Fe²⁺ states and 1D negative thermal expansion

O.D. Chimitova¹, B.G. Bazarov¹, J.G. Bazarova¹, V.V. Atuchin^{2,3}, R. Azmi⁴, A.E. Sarapulova⁴,
D. Mikhailova^{4,5}, G. Balachandran⁴, A. Fiedler⁴, U. Geckle⁴, Yu. Prots⁶, A. C. Komarek⁶,
T.A. Gavrilova⁷, I.P. Prosvirin⁸, Yi Yang⁹, Zheshuai Lin⁹, M. Knapp⁴, H. Ehrenberg⁴

¹Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude
670047, Russia

²Laboratory of Optical Materials and Structures, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk 630090, Russia

³Research and Development Department, Kemerovo State University, Kemerovo 650000, Russia

⁴Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Applied Materials - Energy Storage Systems
(IAM-ESS), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

⁵IFW Dresden, Institute for Complex Materials, Helmholtzstrasse 20, 01069 Dresden, Germany

⁶Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Str. 40, 01187 Dresden, Germany

⁷Laboratory of Nanodiagnostics and Nanolithography, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk 630090, Russia

⁸Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

⁹BCCRD, Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Technical Institute of
Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Table 1S. Fractional atom coordinates of $\text{RbFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Atom coordinates				
Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Rb1	2e	0.49883(5)	3/4	0.96911(5)
Mo4	2e	0.41997(3)	1/4	0.57240(3)
Mo1	4f	0.01168(2)	0.14379(1)	0.03149(2)
Mo2	4f	0.88272(2)	0.10740(1)	0.45293(2)
Mo3	4f	0.52770(2)	0.95774(1)	0.24650(2)
Fe1	2e	0.96089(5)	1/4	0.68982(4)
Fe2	4f	0.34900(4)	0.10029(1)	0.34326(3)
Fe3	4f	0.02121(4)	0.99787(1)	0.18544(3)
O1	4f	0.9602(2)	0.06087(6)	0.99485(16)
O2	4f	0.6365(2)	0.09869(8)	0.34968(18)
O3	4f	0.04984(19)	0.08023(6)	0.33011(16)
O4	4f	0.0042(3)	0.18363(8)	0.85356(19)
O5	4f	0.32480(19)	0.01593(6)	0.22324(15)
O6	4f	0.2594(2)	0.14961(7)	0.14492(17)
O7	2e	0.2605(3)	1/4	0.7061(2)
O8	4f	0.7312(2)	0.98412(8)	0.17033(18)
O9	4f	0.1502(2)	0.67756(8)	0.8691(2)
O10	2e	0.6669(3)	1/4	0.6801(3)
O11	4f	0.6115(2)	0.94257(8)	0.44877(17)
O12	4f	0.9160(2)	0.06075(7)	0.62051(18)
O13	4f	0.4417(3)	0.8893(8)	0.1567(2)
O14	4f	0.9298(2)	0.18474(7)	0.51492(17)
O15	4f	0.3738(3)	0.31726(8)	0.4542(2)

Table 2S. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) of $\text{RbFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Anisotropic displacement parameters, in Å ²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Rb1	0.01702(14)	0.03348(18)	0.03573(19)	0.00000	0.00135(13)	0.00000
Mo4	0.00813(8)	0.00884(9)	0.00924(9)	0.00000	0.00215(7)	0.00000
Mo1	0.01226(7)	0.00585(6)	0.01003(6)	0.00039(5)	-0.00006(5)	0.00103(5)
Mo2	0.00603(6)	0.00787(6)	0.00933(6)	-0.00028(5)	0.00247(5)	-0.00214(5)
Mo3	0.00643(6)	0.01066(6)	0.00873(6)	0.00126(5)	0.00159(5)	0.00075(5)
Fe1	0.00714(14)	0.00709(14)	0.00629(14)	0.00000	0.00067(11)	0.00000
Fe2	0.00621(10)	0.00936(11)	0.0084(1)	-0.00039(8)	0.00059(8)	-0.00024(8)
Fe3	0.00774(10)	0.00806(10)	0.00757(10)	-0.00043(8)	0.00184(8)	-0.00077(8)
O1	0.0124(6)	0.0088(6)	0.0125(6)	-0.0007(4)	0.0017(5)	-0.0006(5)
O2	0.0079(6)	0.0279(8)	0.0197(7)	-0.0018(5)	0.0029(5)	-0.0053(6)
O3	0.0088(5)	0.0128(6)	0.0147(6)	0.0014(5)	0.0032(5)	-0.0020(5)
O4	0.0306(9)	0.0193(7)	0.0185(7)	-0.0029(6)	-0.0020(6)	0.0098(6)
O5	0.0080(5)	0.0111(6)	0.0118(6)	0.0008(4)	0.0019(4)	-0.0010(5)
O6	0.0152(6)	0.0165(7)	0.0134(6)	-0.0045(5)	0.0001(5)	0.0031(5)
O7	0.0102(8)	0.0249(11)	0.0152(9)	0.00000	0.0040(7)	0.00000
O8	0.0118(6)	0.0272(8)	0.0208(7)	0.0021(6)	0.0078(5)	0.0041(6)
O9	0.0223(8)	0.0208(8)	0.0287(8)	-0.0093(6)	0.0046(6)	0.0062(6)
O10	0.0109(9)	0.0263(11)	0.0207(10)	0.00000	0.0026(8)	0.00000
O11	0.0194(7)	0.0290(8)	0.0121(6)	0.0050(6)	0.0016(5)	0.0076(6)
O12	0.0224(7)	0.0173(7)	0.0184(7)	0.0001(6)	0.0061(6)	0.0048(6)
O13	0.0231(8)	0.0181(7)	0.0338(9)	0.0005(6)	-0.0002(7)	-0.0085(7)
O14	0.0221(7)	0.0110(6)	0.0140(6)	-0.0025(5)	0.0050(5)	-0.0033(5)
O15	0.0285(8)	0.0203(8)	0.0233(8)	0.0000(6)	0.0035(7)	0.0105(6)

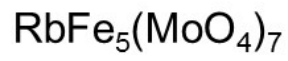
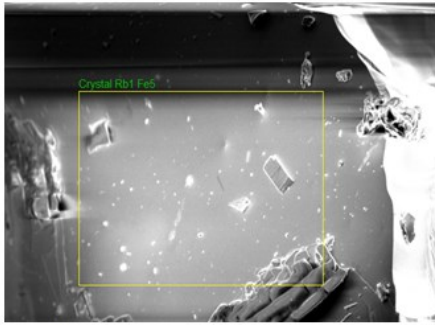
Table 3S. Main bond lengths (Å) and angles in RbFe₅(MoO₄)₇

Selected geometric informations
--

Atoms 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
Rb1—O9	2.8347(16)	Fe1—O4	1.9820(15)
Rb1—O9 ⁱ	2.8347(16)	Fe1—O10 ^{xi}	2.012(2)
Rb1—O7 ⁱⁱ	2.955(2)	Fe1—O14	2.0361(14)
Rb1—O6 ⁱⁱⁱ	3.0045(14)	Fe1—O14 ^{vii}	2.0361(14)
Rb1—O6 ^{iv}	3.0045(14)	Fe1—O7	2.041(2)
Rb1—O13	3.4461(17)	Fe2—O2	1.9726(14)
Rb1—O13 ⁱ	3.4461(17)	Fe2—O11 ^{xii}	1.9901(15)
Rb1—O10 ⁱⁱ	3.472(2)	Fe2—O15 ^{xiii}	1.9924(16)
Rb1—Mo4 ⁱⁱ	3.9016(5)	Fe2—O6	2.0003(14)
Rb1—Mo1 ^v	4.0650(4)	Fe2—O5	2.0656(14)
Rb1—Mo1 ^{vi}	4.0650(4)	Fe2—O3 ^{xi}	2.0869(13)
Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	4.1844(4)	Fe3—O8	1.9984(15)
Mo4—O15 ^{vii}	1.7513(16)	Fe3—O1 ^v	2.0288(14)
Mo4—O15	1.7513(16)	Fe3—O12 ⁱⁱ	2.0680(15)
Mo4—O7	1.760(2)	Fe3—O5 ^x	2.0861(13)
Mo4—O10	1.762(2)	Fe3—O1	2.1026(14)
Mo4—Rb1 ⁱⁱ	3.9016(5)	Fe3—O3	2.1419(14)
Mo1—O9 ^{viii}	1.7074(16)	O1—Fe3 ^v	2.0288(14)
Mo1—O4 ^{ix}	1.7537(16)	O3—Fe2 ^x	2.0869(13)
Mo1—O6 ^x	1.7878(14)	O4—Mo1 ^{xiv}	1.7537(16)
Mo1—O1	1.8157(13)	O5—Fe3 ^{xi}	2.0861(13)
Mo1—Rb1 ^v	4.0650(4)	O6—Mo1 ^{xi}	1.7878(14)
Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	4.1844(4)	O6—Rb1 ⁱⁱⁱ	3.0045(14)
Mo2—O12	1.7364(15)	O7—Rb1 ⁱⁱ	2.955(2)
Mo2—O14	1.7415(14)	O9—Mo1 ^{iv}	1.7074(16)
Mo2—O2	1.7552(14)	O10—Fe1 ^x	2.012(2)
Mo2—O3	1.8222(13)	O10—Rb1 ⁱⁱ	3.472(2)
Mo3—O13	1.6995(17)	O11—Fe2 ^{xii}	1.9901(15)
Mo3—O11	1.7591(15)	O12—Fe3 ⁱⁱ	2.0680(15)
Mo3—O8	1.7654(15)	O15—Fe2 ^{xv}	1.9924(16)
Mo3—O5	1.8482(13)	Fe2—O15 ^{vii}	1.9923(17)
Fe1—O4 ^{vii}	1.9820(16)	Mo1—Fe2	3.3078(3)
Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
O9—Rb1—O9 ⁱ	65.93(7)	O6 ^x —Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	132.05(5)
O9—Rb1—O7 ⁱⁱ	124.17(5)	O1—Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	113.07(4)
O9 ⁱ —Rb1—O7 ⁱⁱ	124.17(5)	Rb1 ^v —Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	113.488(5)
O9—Rb1—O6 ⁱⁱⁱ	141.28(5)	O12—Mo2—O14	107.38(7)
O9 ⁱ —Rb1—O6 ⁱⁱⁱ	90.35(5)	O12—Mo2—O2	108.06(8)
O7 ⁱⁱ —Rb1—O6 ⁱⁱⁱ	94.32(4)	O14—Mo2—O2	110.80(7)
O9—Rb1—O6 ^{iv}	90.35(5)	O12—Mo2—O3	108.71(7)
O9 ⁱ —Rb1—O6 ^{iv}	141.28(5)	O14—Mo2—O3	112.41(7)
O7 ⁱⁱ —Rb1—O6 ^{iv}	94.32(4)	O2—Mo2—O3	109.34(7)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—O6 ^{iv}	90.70(6)	O13—Mo3—O11	108.06(9)
O9—Rb1—O13	116.02(5)	O13—Mo3—O8	109.20(9)
O9 ⁱ —Rb1—O13	60.14(4)	O11—Mo3—O8	108.23(7)
O7 ⁱⁱ —Rb1—O13	69.29(3)	O13—Mo3—O5	109.98(7)

O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—O13	70.75(4)	O11—Mo3—O5	108.29(7)
O6 ^{iv} —Rb1—O13	153.49(4)	O8—Mo3—O5	112.94(7)
O9—Rb1—O13 ⁱ	60.14(4)	O4 ^{vii} —Fe1—O4	90.96(10)
O9 ⁱ —Rb1—O13 ⁱ	116.02(5)	O4 ^{vii} —Fe1—O10 ^{xi}	91.59(7)
O7 ⁱⁱ —Rb1—O13 ⁱ	69.29(3)	O4—Fe1—O10 ^{xi}	91.59(7)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—O13 ⁱ	153.49(4)	O4 ^{vii} —Fe1—O14	176.22(7)
O6 ^{iv} —Rb1—O13 ⁱ	70.75(4)	O4—Fe1—O14	91.42(7)
O13—Rb1—O13 ⁱ	118.78(7)	O10 ^{xi} —Fe1—O14	91.28(7)
O9—Rb1—O10 ⁱⁱ	81.57(5)	O4 ^{vii} —Fe1—O14 ^{vii}	91.42(7)
O9 ⁱ —Rb1—O10 ⁱⁱ	81.57(5)	O4—Fe1—O14 ^{vii}	176.22(7)
O7 ⁱⁱ —Rb1—O10 ⁱⁱ	52.09(5)	O10 ^{xi} —Fe1—O14 ^{vii}	91.28(6)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—O10 ⁱⁱ	126.70(3)	O14—Fe1—O14 ^{vii}	86.07(8)
O6 ^{iv} —Rb1—O10 ⁱⁱ	126.70(3)	O4 ^{vii} —Fe1—O7	87.33(7)
O13—Rb1—O10 ⁱⁱ	59.58(3)	O4—Fe1—O7	87.33(7)
O13 ⁱ —Rb1—O10 ⁱⁱ	59.58(3)	O10 ^{xi} —Fe1—O7	178.45(9)
O9—Rb1—Mo4 ⁱⁱ	104.02(4)	O14—Fe1—O7	89.85(6)
O9 ⁱ —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	104.02(4)	O14 ^{vii} —Fe1—O7	89.85(6)
O7 ⁱⁱ —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	25.25(4)	O2—Fe2—O11 ^{xii}	91.27(7)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	111.48(3)	O2—Fe2—O15 ^{xiii}	91.05(7)
O6 ^{iv} —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	111.48(3)	O11 ^{xii} —Fe2—O15 ^{xiii}	89.08(7)
O13—Rb1—Mo4 ⁱⁱ	61.57(3)	O2—Fe2—O6	99.17(6)
O13 ⁱ —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	61.57(3)	O11 ^{xii} —Fe2—O6	168.60(7)
O10 ⁱⁱ —Rb1—Mo4 ⁱⁱ	26.85(4)	O15 ^{xiii} —Fe2—O6	86.17(7)
O9—Rb1—Mo1 ^v	162.49(4)	O2—Fe2—O5	88.45(6)
O9 ⁱ —Rb1—Mo1 ^v	110.38(4)	O11 ^{xii} —Fe2—O5	92.30(6)
O7 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^v	72.64(3)	O15 ^{xiii} —Fe2—O5	178.54(7)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^v	23.77(3)	O6—Fe2—O5	92.56(6)
O6 ^{iv} —Rb1—Mo1 ^v	82.89(3)	O2—Fe2—O3 ^{xi}	167.11(6)
O13—Rb1—Mo1 ^v	72.53(3)	O11 ^{xii} —Fe2—O3 ^{xi}	84.27(6)
O13 ⁱ —Rb1—Mo1 ^v	131.10(3)	O15 ^{xiii} —Fe2—O3 ^{xi}	100.94(6)
O10 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^v	115.38(3)	O6—Fe2—O3 ^{xi}	86.46(6)
Mo4 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^v	93.497(8)	O5—Fe2—O3 ^{xi}	79.68(5)
O9—Rb1—Mo1 ^{vi}	110.38(4)	O8—Fe3—O1 ^v	94.85(6)
O9 ⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	162.49(4)	O8—Fe3—O12 ⁱⁱ	89.98(6)
O7 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	72.64(3)	O1 ^v —Fe3—O12 ⁱⁱ	102.72(6)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	82.89(3)	O8—Fe3—O5 ^x	174.34(6)
O6 ^{iv} —Rb1—Mo1 ^{vi}	23.77(3)	O1 ^v —Fe3—O5 ^x	90.58(5)
O13—Rb1—Mo1 ^{vi}	131.10(3)	O12 ⁱⁱ —Fe3—O5 ^x	87.28(6)
O13 ⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	72.53(3)	O8—Fe3—O1	90.61(6)
O10 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	115.38(3)	O1 ^v —Fe3—O1	79.67(6)
Mo4 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ^{vi}	93.497(8)	O12 ⁱⁱ —Fe3—O1	177.48(6)
Mo1 ^v —Rb1—Mo1 ^{vi}	67.600(8)	O5 ^x —Fe3—O1	91.93(5)
O9—Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	68.54(4)	O8—Fe3—O3	97.21(6)
O9 ⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	17.46(4)	O1 ^v —Fe3—O3	160.78(5)
O7 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	107.72(3)	O12 ⁱⁱ —Fe3—O3	92.22(6)
O6 ⁱⁱⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	98.09(3)	O5 ^x —Fe3—O3	77.97(5)
O6 ^{iv} —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	155.45(3)	O1—Fe3—O3	85.27(5)
O13—Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	49.85(3)	Mo1—O1—Fe3 ^v	133.85(8)
O13 ⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	106.59(3)	Mo1—O1—Fe3	118.89(7)

O10 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	64.41(3)	Fe3 ^v —O1—Fe3	100.33(6)
Mo4 ⁱⁱ —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	86.602(8)	Mo2—O2—Fe2	150.63(9)
Mo1 ^v —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	113.488(5)	Mo2—O3—Fe2 ^x	130.06(7)
Mo1 ^{vi} —Rb1—Mo1 ⁱⁱⁱ	178.903(6)	Mo2—O3—Fe3	127.72(7)
O15 ^{vii} —Mo4—O15	109.70(12)	Fe2 ^x —O3—Fe3	99.63(5)
O15 ^{vii} —Mo4—O7	108.96(7)	Mo1 ^{xiv} —O4—Fe1	161.59(11)
O15—Mo4—O7	108.96(7)	Mo3—O5—Fe2	123.31(7)
O15 ^{vii} —Mo4—O10	110.30(7)	Mo3—O5—Fe3 ^{xi}	127.28(7)
O15—Mo4—O10	110.30(7)	Fe2—O5—Fe3 ^{xi}	102.19(6)
O7—Mo4—O10	108.59(10)	Mo1 ^{xi} —O6—Fe2	121.57(8)
O15 ^{vii} —Mo4—Rb1 ⁱⁱ	124.55(6)	Mo1 ^{xi} —O6—Rb1 ⁱⁱⁱ	113.60(6)
O15—Mo4—Rb1 ⁱⁱ	124.55(6)	Fe2—O6—Rb1 ⁱⁱⁱ	124.42(6)
O7—Mo4—Rb1 ⁱⁱ	45.73(7)	Mo4—O7—Fe1	135.96(12)
O10—Mo4—Rb1 ⁱⁱ	62.86(7)	Mo4—O7—Rb1 ⁱⁱ	109.02(9)
O9 ^{viii} —Mo1—O4 ^{ix}	109.92(9)	Fe1—O7—Rb1 ⁱⁱ	115.01(8)
O9 ^{viii} —Mo1—O6 ^x	110.10(8)	Mo3—O8—Fe3	152.41(9)
O4 ^{ix} —Mo1—O6 ^x	107.39(7)	Mo1 ^{iv} —O9—Rb1	132.65(9)
O9 ^{viii} —Mo1—O1	111.92(8)	Mo4—O10—Fe1 ^x	151.08(13)
O4 ^{ix} —Mo1—O1	110.34(7)	Mo4—O10—Rb1 ⁱⁱ	90.30(8)
O6 ^x —Mo1—O1	107.03(6)	Fe1 ^x —O10—Rb1 ⁱⁱ	118.63(9)
O9 ^{viii} —Mo1—Rb1 ^v	113.49(6)	Mo3—O11—Fe2 ^{xii}	160.63(11)
O4 ^{ix} —Mo1—Rb1 ^v	66.41(6)	Mo2—O12—Fe3 ⁱⁱ	174.79(10)
O6 ^x —Mo1—Rb1 ^v	42.63(5)	Mo3—O13—Rb1	153.02(9)
O1—Mo1—Rb1 ^v	132.26(4)	Mo2—O14—Fe1	149.22(9)
O9 ^{viii} —Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	29.88(6)	Mo4—O15—Fe2 ^{xv}	171.97(11)
O4 ^{ix} —Mo1—Rb1 ⁱⁱⁱ	82.48(6)		
<p>(i) x, -1/2-y, z; (ii) 2-x, -y, 1-z; (iii) 1-x, -y, -z; (iv) 1-x, -1/2+y, -z; (v) 2-x, -y, -z; (vi) 2-x, -1/2+y, -z; (vii) x, 1/2-y, z; (viii) 1-x, 1/2+y, -z; (ix) x, y, -1+z; (x) 1+x, y, z; (xi) -1+x, y, z; (xii) 1-x, -y, 1-z; (xiii) -1+x, 1/2-y, z; (xiv) x, y, 1+z; (xv) 1+x, 1/2-y, z.</p>			



Element	OZ	Serie	[At. %]
C	6	K-Serie	6,57
O	8	K-Serie	72,36
Na	11	K-Serie	0,39
Fe	26	L-Serie	11,50
Rb	37	L-Serie	1,81
Mo	42	L-Serie	7,36

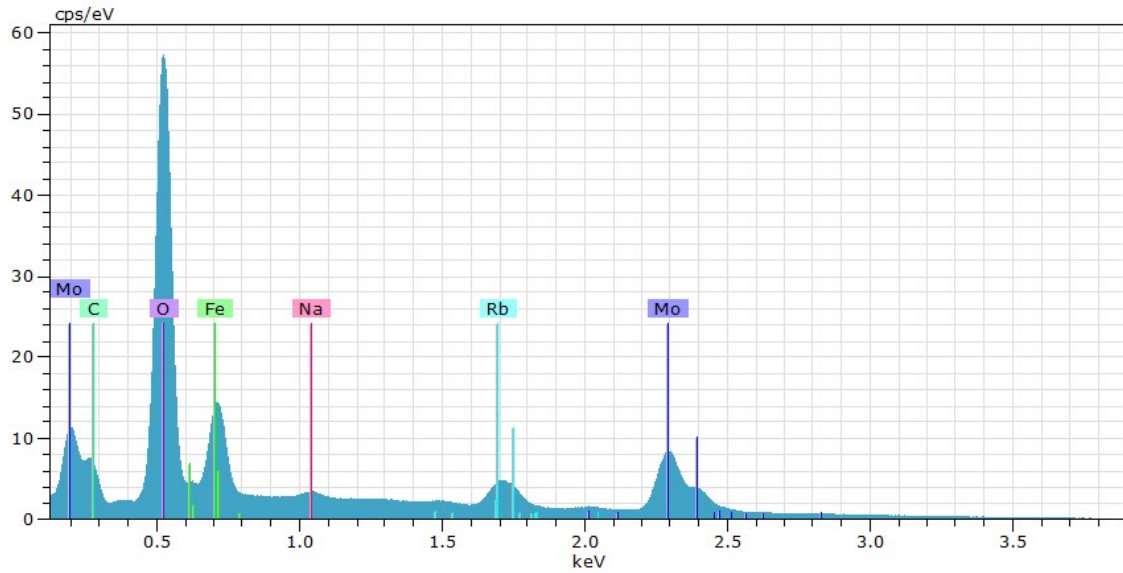


Figure 1S. EDS analysis of selected $\text{RbFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ single crystal.

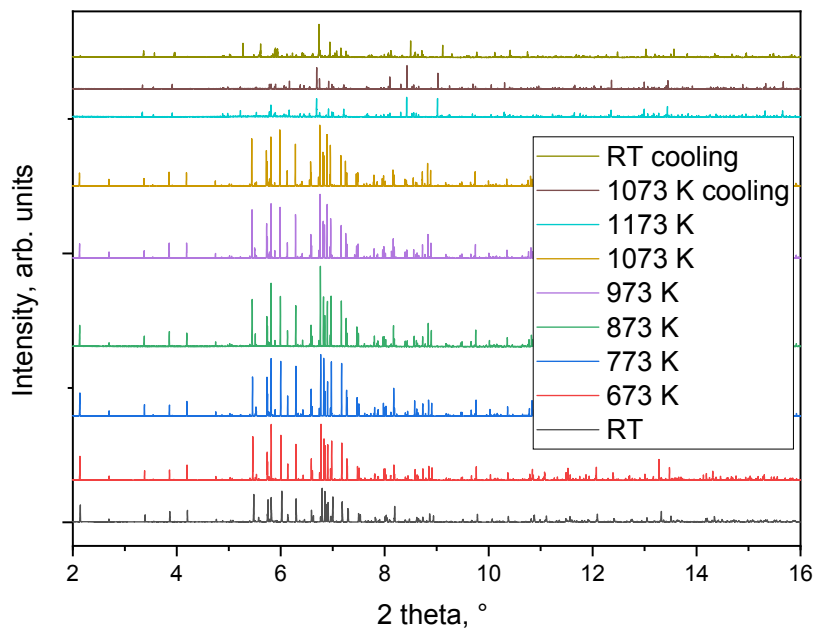


Figure 2S. Synchrotron diffraction patterns recorded from the $\text{RbFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ powder sample at the different temperatures ($\lambda=0.40073 \text{ \AA}$, Grenoble, France).