

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 1627

Structure cristalline de l'oxysélénure de lanthane $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$. Par JÉRÔME DUGUÉ, CLAUDE ADOLPHE et PARVIZ KHODADAD, *Laboratoires de Physique et de Chimie Minérale, Equipe associée au C.N.R.S., Faculté de Pharmacie, 4 Avenue de l'Observatoire, Paris 6e, France.*

(Reçu le 12 janvier 1970)

The oxyselenide $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ crystallizes in the space group $B2mm$; the unit-cell constants are: $a=13.232$; $b=8.590$; $c=4.101$ Å with two formula units per cell. The refinement of atomic positional coordinates and thermal parameters was carried out by the least-square procedure ($R=0.08$). Layers of OLa_4 tetrahedra, centred on oxygen atoms, and parallel to the [010] axis, constitute a nearly tetragonal arrangement. Between these layers planes of selenium atoms are inserted, including atoms bonded only to the rare earth, and Se-Se pairs in which the interatomic distance indicates a covalent bond.

Dans une note antérieure (Khodadad, Dugué & Adolphe, 1967) nous avons relaté l'existence d'une série de composés ternaires de formule $L_4\text{O}_4\text{Se}_3$, où L représente un élément des terres rares. Des monocristaux ont été préparés en chauffant à 900°C pendant une semaine en ampoule de silice vide d'air, l'oxysélénure $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ avec cinq parties de chlorure de sodium. Après lavage à l'eau froide, on recueille de nombreux cristaux transparents, teintés en jaune, ayant la forme d'aiguilles ou de plaquettes. A partir de ces cristaux nous avons obtenu un diagramme de Debye & Scherrer identique à celui de la poudre initiale.

La maille cristalline élémentaire est orthorhombique, de dimensions:

$$\begin{aligned} a &= 13,232 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 8,590 \pm 0,008 \\ c &= 4,101 \pm 0,003 \end{aligned}$$

Avec deux masses formulaires par maille, on calcule une densité théorique de $6,10 \text{ g.cm}^{-3}$; la densité expérimentale est $6,19 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les extinctions systématiques observées sont caractéristiques des quatre groupes spatiaux: $Bmmm$, $B2mm$, $Bm2m$ et $B222$. Les intensités des réflexions de quatre strates ($hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$) ont été enregistrées par la méthode de Weissenberg avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0,7107$ Å). Les intensités intégrées de sept cents réflexions indépendantes ont été mesurées au densitomètre, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis placées en échelle absolue par la méthode de Wilson. Un coefficient d'agitation thermique moyen ($B=0,70$ Å²) en a été déduit pour tous les atomes de la maille.

Les intensités des réflexions homologues des strates $hk0$ et $hk2$ d'une part, $hk1$ et $hk3$ d'autre part, étant semblables, les atomes sont dans des plans de cote z différant entre eux de $\frac{1}{2}$. L'étude de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$, calculée à partir des facteurs de structure observés, a confirmé ce fait: tous les pics sont situés dans les sections $w=0$ et $w=\frac{1}{2}$. Pour avoir une structure en couches, il faut des plans de symétrie perpendiculaires à l'axe [001] pour y mettre les atomes avec des coordonnées x et y variables, ce qui nous conduit à exclure les groupes spatiaux $Bmm2$ et $B222$. D'autre part la fonction de Patterson présente, en dehors du pic à l'origine, un pic très important sur l'axe

[010] indiquant la présence d'un miroir normal à cet axe. Nous rejetons ainsi le groupe spatial $Bm2m$.

Les groupes spatiaux possibles sont donc $Bmmm$ et $B2mm$. Comme nous n'observons pas de pic élevé sur l'axe [100], nous avons adopté provisoirement le groupe spatial $B2mm$. L'affinement de la structure dans ce groupe a confirmé son exactitude.

Les coordonnées x et y des atomes de lanthane et de l'un des atomes de sélénium ont été déterminées par l'étude de la fonction de Patterson. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique de ces atomes a été effectué par le programme de Busing, Martin & Levy (1962). La valeur du facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$, calculée avec les réflexions non nulles, a pu être, dans ces conditions, abaissée à 0,19. Les coordonnées x et y du deuxième atome de sélénium ont été déduites du calcul d'une projection de densité électronique, effectué à partir des valeurs des facteurs de structure observés et des phases calculées. Après un nouvel affinement, le calcul de sections de densité électronique a alors mis en évidence un nombre de pics positifs égal au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la maille, et a permis de déterminer les cotes z de tous les atomes. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique (anisotropes pour les atomes de lanthane et de sélénium, isotropes pour les atomes d'oxygène) a abaissé le facteur R jusqu'à la valeur $R=0,08$. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées des atomes et des facteurs d'agitation thermique obtenues à la fin de l'affinement. Les coefficients β_{ij} des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont ceux de l'expression:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Les coefficients β_{13} et β_{23} sont nuls à cause de la symétrie des positions $2(a)$, $2(b)$, $4(c)$ du groupe spatial $B2mm$ dans lesquels sont placés tous les atomes.

Les atomes de lanthane sont répartis sur trois positions non équivalentes; le lanthane (1), pris pour origine, est hexacoordiné (4 O, 2 Se); le lanthane (2), placé sur le miroir normal à l'axe [010], possède la coordinence 8 (4 O, 2 Se-Se); le lanthane (3) est également de coordinence 8 (4 O, 4 Se). Les coordinences 8 ont la disposition d'antiprismes.

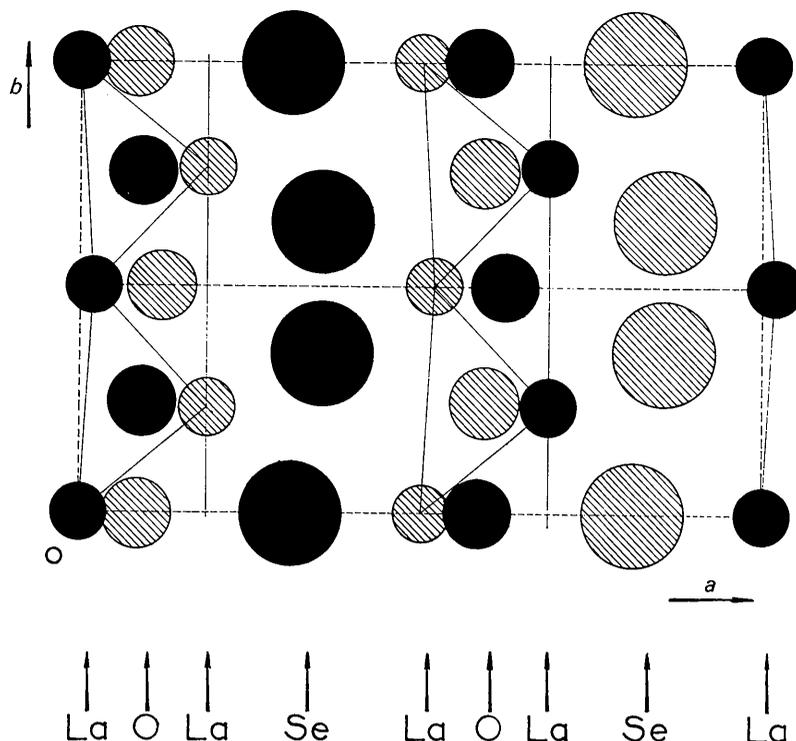


Fig. 1. Projection de la maille sur le plan xOy . Les cercles noirs représentent les atomes de cote: $z=0$; les cercles hachurés ceux de cote: $z=\frac{1}{2}$.

Tableau 1. Coordonées et facteurs d'agitation thermique

	x	y	z	B		
Lanthane (1)	0	0	0	*		
Lanthane (2)	0,018	0,5	0	*		
Lanthane (3)	0,186	0,236	0,5	*		
Sélénium (1)	0,356	0,356	0	*		
Sélénium (2)	0,311	0	0	*		
Oxygène (1)	0,092	0,244	0	0,33		
Oxygène (2)	0,085	0	0,5	0,41		
Oxygène (3)	0,123	0,5	0,5	0,24		
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Lanthane (1)	0,0010	0,0015	0,0044	0	0	0
Lanthane (2)	0,0010	0,0012	0,0053	0	0	0
Lanthane (3)	0,0009	0,0012	0,0052	-0,0001	0	0
Sélénium (1)	0,0016	0,0033	0,0057	-0,0005	0	0
Sélénium (2)	0,0011	0,0030	0,0012	0	0	0

* Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Les distances La-O, comprises entre 2,34 et 2,47 Å, ont une valeur moyenne égale à 2,41 Å; ces distances sont bien celles rencontrées dans les composés oxygénés du lanthane (Zachariassen, 1949, Eick, 1960). Les distances La-Se, comprises entre 3,21 et 3,33 Å, ont une valeur moyenne égale à 3,24 Å; ces distances sont nettement supérieures à celles observées dans les séléniures de lanthane (Eick, 1960) ce qui montre bien la particularité du composé $\text{La}_4\text{O}_4\text{Se}_3$. On observe deux types de distances Se-Se; les plus courtes (2,47 Å) montrent la présence d'une liaison covalente dans des paires de sélénium, comme dans CoSe_2 (Bøhm *et al.*, 1965); cette particularité avait été prévue d'après les propriétés chimiques (Khodadad *et al.*, 1967).

Les tétraèdres OLa_4 , ayant pour centre les atomes d'oxygène, forment un arrangement sensiblement quadratique en

couches planes, parallèles à l'axe $[010]$ (Fig. 1). Entre ces couches s'intercalent des plans de sélénium formés par une alternance d'atomes et de paires de sélénium.

Références

- BØHM, F. *et al.* (1965). *Acta chem. Scand.* **9**, 1510.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. (1962).
 EICK, H. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 161.
 KHODADAD, P., DUGUÉ, J. & ADOLPHE, C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, série C*, **265**, 379.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 60.