

Acta Cryst. (1972). B28, 1974

Structure cristalline de Gay. Par L. BOSIO, H. CURIEN,* M. DUPONT et A. RIMSKY,* *Groupe de Recherche 'Physique des Liquides et Electrochimie' du C.N.R.S., associé à l'Université Paris VI, 9 quai St-Bernard, Paris 5e*

(Reçu le 26 janvier 1972)

Supercooled liquid gallium can crystallize in the metastable γ form at atmospheric pressure. A crystallographic study on monocrystals and powders has shown that γ -Ga has the space group $Cmcm$ with $a = 10.593$, $b = 13.523$ and $c = 5.203$ Å. The unit cell contains 40 atoms in six independent special sites.

Une étude antérieure (Blanconnier, Bosio, Defrain, Rimsky & Curien, 1965) effectuée sur des monocristaux non orientés, avait permis de construire le réseau réciproque de Gay, phase instable à la pression atmosphérique, fondant à 237,5K; à la précision des mesures (de l'ordre de 2%), on avait conclu que le gallium γ cristallisait dans le système orthorhombique avec:

$a = 10,60$ Å, $b = 13,56$ Å, $c = 5,19$ Å et $Z = 40$ atomes/maille.

Les extinctions ($h+k=2n$, $h0l$ avec $l=2n$) laissent le choix entre trois groupes spatiaux possibles: $Cmcm$, $Cmc2_1$ et $C2cm$.

Plus récemment, des diagrammes de poudre réalisés dans une chambre Debye-Scherrer (Bosio, Defrain & Dupont, 1971) et des enregistrements obtenus sur un diffractomètre $\theta-\theta$ à fentes variables, ont confirmé ces résultats: vers 220K, les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés sont: $a = 10,593 \pm 0,002$ Å, $b = 13,523 \pm 0,003$ Å, $c = 5,203 \pm 0,001$ Å.

L'existence du grand nombre de réflexions et la superposition de plusieurs raies de diffraction aux mêmes angles n'ont pas permis une détermination commode des intensités à partir des diagrammes de poudre; aussi, avons-nous réalisé dans une chambre de Weissenberg, ouverte au maximum, plusieurs clichés de taches intégrées sur une surface de 1 mm² selon la technique de Wiebenga; le cristal n'étant pas orienté par rapport à l'axe de rotation, les quelques 300 taches de diffraction relevées sur chaque cliché ont cependant pu être indexées en réalisant, avec le même monocristal, un diagramme de cristal tournant (Guinier & Regourd, 1960). Les intensités mesurées sur deux films superposés ont été corrigées, pour nos échantillons sphériques, des facteurs d'absorption, de cinématique et de Lorentz-polarisation.

L'identité des atomes et la coalescence de nombreux maxima rendent délicate l'interprétation de la fonction de

Patterson; en particulier, les pics satellites dus aux éléments de symétrie, ne sont pas facilement décelables. Cependant, la présence du plan de glissement dans les trois groupes d'espace compatibles avec les extinctions systématiques, la nécessité de placer les atomes aux cotes

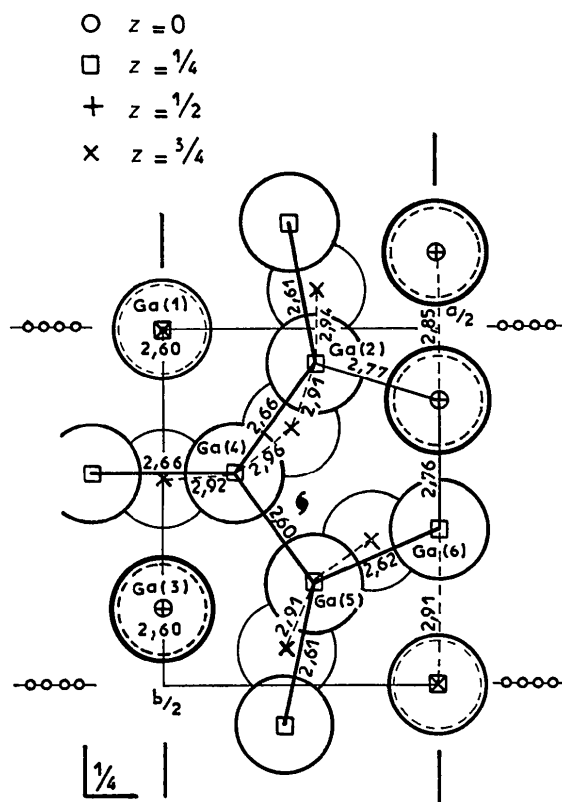


Fig. 1. Représentation de la structure de Gay.

* Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université Paris VI.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique de Gay

	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^3$	$\beta_{22} \times 10^3$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^3$	$\beta_{23} \times 10^3$	$\beta_{31} \times 10^3$
Ga(1)	0	0,0009 $\pm 0,0009$	$\frac{1}{4}$	4 ± 1	$2,8 \pm 0,7$	17 ± 4	0	0	0
Ga(2)	0,2794 $\pm 0,0006$	0,0504 $\pm 0,0005$	$\frac{1}{4}$	$3,8 \pm 0,8$	$3,0 \pm 0,6$	23 ± 4	$0,4 \pm 0,4$	0	0
Ga(3)	0	0,3947 $\pm 0,0006$	0	$8,1 \pm 0,7$	$4,2 \pm 0,5$	25 ± 3	0	$0,3 \pm 0,3$	0
Ga(4)	0,1256 $\pm 0,0005$	0,2062 $\pm 0,0005$	$\frac{1}{4}$	$3,4 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,5$	21 ± 3	$0,1 \pm 0,4$	0	0
Ga(5)	0,2718 $\pm 0,0005$	0,3612 $\pm 0,0005$	$\frac{1}{4}$	$2,2 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,6$	20 ± 2	$0,3 \pm 0,4$	0	0
Ga(6)	$\frac{1}{2}$	0,2853 $\pm 0,0008$	$\frac{1}{4}$	$2,4 \pm 0,8$	$1,1 \pm 0,6$	19 ± 3	0	0	0

$z=0$ ou $z=\frac{1}{2}$ dans les groupes *Cmcm* et *C2cm* pour ne pas aboutir à un empêchement stérique et enfin l'emploi des fonctions minima (Buerger, 1967), ont permis d'interpréter les cartes vectorielles représentant la fonction de Patterson à différentes sections.

Nos résultats montrent que Gay appartient au groupe spatial *Cmcm* avec

- 2 atomes Ga(1) et Ga(6) en position 4(c)
- 1 atome Ga(3) en position 8(f)
- 3 atomes Ga(2), Ga(4) et Ga(5) en position 8(g).

Les coordonnées atomiques, déterminées à partir des fonctions minima, sont affinées par une méthode de moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962). Le coefficient de validité de structure

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

se stabilise à 0,09 après quatre cycles d'affinement portant sur les facteurs d'échelle, les facteurs de température isotropes et les coordonnées atomiques. En remplaçant les facteurs de température isotropes par des facteurs anisotropes (Levy, 1956), le coefficient *R* s'abaisse à 0,057 après deux cycles d'affinement. Les coordonnées atomiques et leur écart-type, ainsi que les facteurs d'agitation thermique β_{ij} , sont donnés dans le Tableau 1.

La structure de Gay – bien plus complexe que celle d'une autre phase métastable Ga β (Bosio, Defrain, Curien & Rimsky, 1969) – est représentée sur la Fig. 1 où sont également indiquées les distances des plus proches voisins; l'unité asymétrique est constituée par un groupe de 6 atomes indépendants.

Le gallium γ est avec le plutonium α (Zachariasen &

Ellinger, 1957) l'un des rares éléments où les atomes ont, dans la même structure cristalline, des nombres de coordination différents comme le montre le Tableau 2.

Tableau 2. Nombre de liaisons dans le gallium γ

	Nombre de liaisons comprises entre:			
	2,60 et 2,66 Å	2,72 et 2,77 Å	2,85 et 2,96 Å	3,03 et 3,19 Å
Ga(1)	2	0	1	6
Ga(2)	2	2	2	1
Ga(3)	2	3	1	4
Ga(4)	3	0	2	3
Ga(5)	3	0	2	3
Ga(6)	2	2	3	0

Références

- BLANCONNIER, P., BOSIO, L., DEFRAIN, A., RIMSKY, A. & CURIEN, H. (1965). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **88**, 145.
- BOSIO, L., DEFRAIN, A., CURIEN, H. & RIMSKY, A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 995.
- BOSIO, L., DEFRAIN, A. & DUPONT, M. (1971). *J. Chim. Phys.* **68**, 542.
- BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, pp. 239, 276–287. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- GUINIER, A. & REGOURD (1960). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **83**, XXXVII – Résumé d'une communication.
- LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.
- ZACHARIASEN, H. & ELLINGER, F. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 811.

International Union of Crystallography

Voluntary Deposition of Material, including Structure Factor Tables

The International Union of Crystallography has set up a voluntary scheme, for an experimental period, for the deposition of structure factor tables and other voluminous material which would otherwise be published in the Union's journals. Such material may be deposited, free of charge, either at the request of the author and with the approval of the Co-editor or on the recommendation of the Co-editor and with the approval of the author.

Under this scheme, authors will submit articles, including two copies of any material to be deposited, to the editors for refereeing in the normal way. The author should indicate clearly the material that he wishes to be deposited. If the paper is accepted for publication then one copy of this material will be sent by the Union to the Supplementary Publications Scheme, National Lending Library for Science and Technology, Boston Spa, England, where it will be stored on microfiche, and the second copy will be stored elsewhere. Other depositories may be brought in later and suitable announcements will be made in due course. Authors are invited to state where copies may be obtained

in their own country, in addition to the arrangements made by the Union. Microfiche and full-size copies will be obtainable by individuals on quoting a Supplementary Publication Number that will appear in the parent article. Copies of short items (10 pages or less) will only be available as photo-copies. They will not be available on microfiche as this offers no economic advantage. For this trial period the Union has decided to pay the charge for copies obtained from the N.L.L. Hence, individuals wishing to obtain a free copy of material from the N.L.L. must address their request to the Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England, indicating clearly whether they require a photocopy or (for items of more than 10 pages) a microfiche. Copies of material sought direct from depositories must be paid for by the individuals concerned.

A footnote will be published with the paper, setting out the details necessary to enable any reader to obtain a copy of the deposited data associated with the paper.

A single microfiche will accommodate 58 pages in microform, plus an eye-visible title; additional pages are accommodated on numbered 'trailer' fiches, each holding 69 pages. The eye-visible title on the first microfiche will com-