

- DEMILO, A. B., OLIVER, J. E. & GILARDI, R. D. (1973). *J. Heterocyclic Chem.* **10**, 231-233.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 93-97.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182-186.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 217-223.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- LARSON, A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664-665.
- SLETTEN, E., SLETTEN, J. & JENSEN, L. H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1330-1338.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- SUNDARALINGAM, M. & ARORA, S. K. (1969). *Proc. Natl. Acad. Sci.* **64**, 1021-1026.
- WATSON, D. G., SWEET, R. M. & MARSH, R. E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 573-580.
- WINKLER, F. K. & DUNITZ, J. D. (1971). *J. Mol. Biol.* **59**, 169-182.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2095

Structure Cristalline du Fluorosélénure d'Yttrium Orthorhombique YSeF 10

PAR NGUYEN HUY-DUNG

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 14 mars 1973, accepté le 3 mai 1973)

The 10 form of yttrium fluoroselenide, YSeF, crystallizes in the orthorhombic system, with the space group *Pnam* ($a=9.912$, $b=6.314$, $c=4.080$ Å, $Z=4$). A single crystal was used for the structural determination by the heavy-atom method, and the atomic positions were refined by the least-squares method to $R=0.06$. The selenium atoms are at the vertex of a slightly deformed octahedron and have fourfold coordination while the three-coordinated fluorine atoms are at the centre of an yttrium isosceles triangle. The yttrium atoms have sevenfold coordination. The main feature in this structure is that there are plane groups of Y-F along two diagonals of the projected selenium hexagons. YSeF 10 is the basic structure of many polytype crystals in the Y-Se-F system.

Introduction

L'étude systématique des composés de lanthanides à deux anions a conduit récemment Dagron (1972) à isoler et décrire l'existence d'une famille de fluorosélénures d'yttrium et de lanthanides lourds, de formule générale LSeF (L=Ho, Er, Y). Les multiples phases observées dans le système Y-Se-F ont pu être identifiées sans ambiguïté, grâce à des études sur monocristaux. Ces composés sont tous des polytypes, dont la structure de base orthorhombique (que nous appelons YSeF10, d'après la notation de Ramsdell), était jusqu'à présent inconnue. Rappelons que Dagron a proposé un classement de ces polytypes en deux groupes. Le premier groupe de composés comprend, outre le monotype YSeF10, les polytypes orthorhombiques 3O et 7O, dont les paramètres b sont des multiples 3 ou 7 du paramètre b_1 de la structure de base. Le deuxième groupe, en revanche, comprend les polytypes 2M, 3M, 4M, 5M, 6M, monocliniques. Leurs paramètres b vérifient la relation

$$b = nb_1 \sin \gamma \quad (n=2,3,4,5,6) .$$

Données expérimentales

Les cristaux de YSeF10 sont transparents, de couleur jaune pâle. Le cristal utilisé a une forme parallélépipédique de 80 μm de long sur 50 μm d'épaisseur et est allongé suivant l'axe c .

Les paramètres de la maille sont évalués à partir des clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg puis affinés par la méthode des moindres carrés à partir de quinze raies hkl d'un diffractogramme de Debye-Scherrer, avec un étalonnage donné par les raies du cuivre métallique: $a_1=9,912$ (4); $b_1=6,314$ (2); $c_1=4,080$ (1) Å. La densité expérimentale 4,86 g cm⁻³ conduit à placer quatre masses formulaires par maille, en accord avec la densité calculée (4,86 g cm⁻³).

Les réflexions obéissent aux conditions suivantes: $Ok1: k+l=2n$; $h0l: h=2n$. Les groupes spatiaux compatibles sont *Pnam* ou *Pna2₁*. Nous n'avons pas tenu compte de la présence de deux réflexions 902 et 052 d'intensité très faible dans la détermination du groupe spatial car leur existence observée dans le réseau réciproque d'un seul cristal est douteuse. Le calcul de la fonction de Patterson confirmera ultérieurement l'un de ces groupes spatiaux.

Les intensités des réflexions de deux strates $hk0$ et $hk1$ des clichés de Weissenberg sont intégrées suivant la technique de Wiebenga. Les réflexions homologues des strates paires $hk0$ et $hk2$ d'une part, des strates impaires $hk1$ et $hk3$ d'autre part, sont semblables, à la décroissance en $\sin \theta/\lambda$ près. Nous pouvons en déduire que les atomes sont situés sur des miroirs perpendiculaires à l'axe c , dans la position $4(c)$ du groupe $Pnam$, ce qui exclut, *a posteriori*, le groupe $Pna2_1$. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode de Wilson. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965).

Résolution de la structure

L'étude de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ permet de localiser un pic d'inversion ($u=0,30$; $v=0,09$; $w=0,50$), dont le poids par rapport au pic origine, correspond au vecteur interatomique Y–Y. La méthode des superpositions de Buerger (1967) confirme cette hypothèse et révèle un autre pic, de coordonnées $x=0,42$; $y=0,28$; $z=0,25$, dont la hauteur est sensiblement égale au premier. Dans une première approche, ce deuxième pic est attribué à l'atome de sélénium. Il existe une certaine ambiguïté sur la nature des pics observés puisque les facteurs de diffusion de l'yttrium ($Z=39$) et du sélénium ($Z=34$) sont assez proches.

Quatre cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés, suivant le programme de Busing, Martin & Levy (1962), permettent d'abaisser à 0,09 l'indice d'incertitude $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ à partir de 89 réflexions observées non pondérées et non nulles de deux strates $hk0$ et $hk1$. Une série de Fourier des différences $F_o - F_c$, effectuée à partir des phases fournies par les atomes lourds Y et Se fait apparaître le fluor ($x=0,48$; $y=0,09$; $z=0,75$). Un affinement général portant sur les facteurs d'échelles, les coordonnées des atomes et leur agitation thermique isotrope amène l'indice R à se stabiliser à la valeur de 0,06 (Tableau 1).

Tableau 1. Coordonnées des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope

	x	y	z	B
Y	0,1647 (7)	0,0328 (8)	0,25	0,42 (12)
Se	0,4216 (6)	0,2332 (7)	0,25	0,20 (12)
F	0,469 (3)	0,096 (4)	0,75	0,36 (55)

Dans ces conditions, on observe une distance F–Se égale à 2,34 Å, incompatible avec les rayons conventionnels de ces anions. Les facteurs de diffusion du sélénium, assez proches de ceux de l'yttrium, nous autorisent à permuter les positions respectives de ces atomes. Quatre cycles d'affinement portant sur les facteurs d'échelles, les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes ne font pas varier l'indice R qui reste stationnaire à 0,06. De plus,

les facteurs de températures isotropes des atomes Y et Se ne diffèrent pas significativement après permutation (Tableau 2). Seules des considérations stériques permettent donc de préférer la deuxième hypothèse. La valeur finale de l'indice $R=0,06$ ne rend pas nécessaires les corrections d'absorption.*

Tableau 2. Coordonnées des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope après permutation des atomes lourds

	x	y	z	B
Y	0,4216 (6)	0,2332 (7)	0,25	0,20 (12)
Se	0,1648 (7)	0,0329 (8)	0,25	0,42 (12)
F	0,469 (3)	0,095 (4)	0,75	0,36 (55)

Description de la structure

Cette structure (Fig. 1) est caractérisée par la présence d'octaèdres de sélénium qui se projettent sur le plan ab suivant un hexagone déformé. Il est à remarquer qu'une distance Se–Se est relativement courte (3,873 Å) par rapport aux deux autres (Tableau 3).

L'intérieur des cavités octaédriques de sélénium est occupé par des rubans plans de YF, parallèles à c , se projetant le long d'une des diagonales de l'hexagone déformé (Fig. 1). Si on considère deux octaèdres contigus dans la direction de l'axe b les rubans plans de YF sont parallèles entre eux et situés sur une diagonale de l'hexagone tandis qu'ils sont orientés suivant une deuxième diagonale de l'hexagone dans les octaèdres

* La liste des facteurs de structures observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Supplementary Publication No. SUP 30131). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

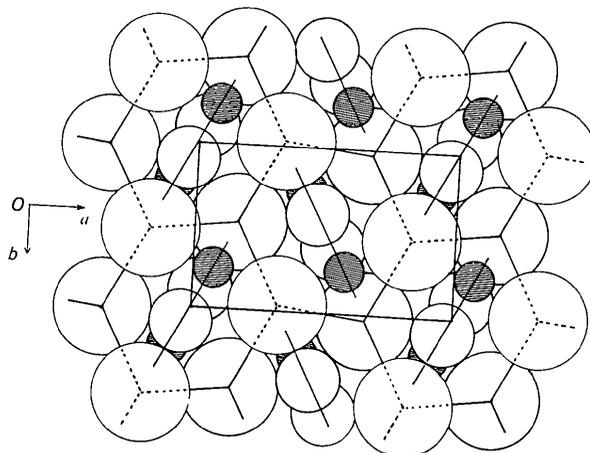


Fig. 1. Projection sur le plan xOy de la structure. L'origine est au milieu du grand côté. Les cercles de diamètres grand et moyen représentent respectivement les atomes de sélénium et de fluor. Les atomes d'yttrium sont en gris.

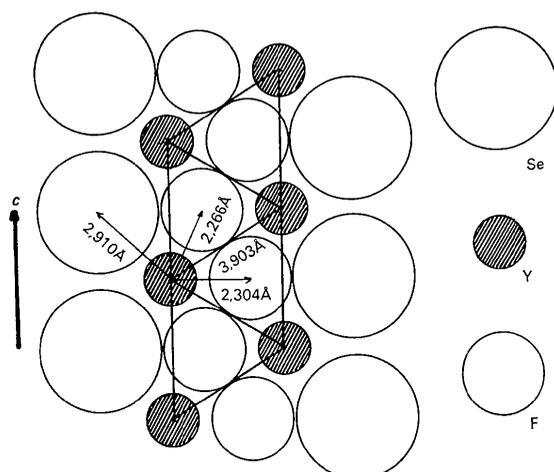


Fig. 2. Vue parallèle à *c* d'un ruban Y-F.

Tableau 3. Distances et angles interatomiques

		Multiplicité
Se-Se	3,873 Å	(1)
Se-Se	4,119	(2)
F-Y	2,266	(2)
F-Y	2,340	(1)
F-F	2,448	(2)
Y-Y	3,903	(1)
Se-Y	2,910	(2)
Se-Y	2,826	(1)
Se-Y	2,841	(1)
	99,98°	
Se-Se-Se	99,60	
	90,15	

adjacents suivant la direction *a*. Il n'existe pas de rubans dont le plan soit parallèle à la troisième diagonale dirigée presque parallèlement à l'axe *a*.

Dans ces couches planes YF, le fluor (Fig. 2) occupe une position proche du centre d'un triangle isocèle

d'ions yttrium. La coordinence 3 du fluor est identique à celle observée dans la structure de LaSeF (Nguyen Huy-Dung, 1973) où les ions fluor sont au centre d'un triangle équilatéral d'ions lanthane et *vice versa*.

Il est à noter également que dans ces rubans plans, l'yttrium est relié à deux atomes de sélénium et trois atomes de fluor formant un pentagone dont trois sommets consécutifs sont occupés par les ions fluor. En outre, l'yttrium est relié à deux atomes de sélénium situés presque sur une même verticale à ce plan, mais de part et d'autre de celui-ci. La coordinence de l'yttrium est donc de sept.

Les distances fluor-fluor entre atomes du même ruban sont courtes (2,448 Å), par rapport à celles que l'on déduirait du rayon ionique conventionnel, voisin de 1,36 Å. On remarque, par contre, que les distances Y-F (2,26 Å) et Y-Se (2,91 et 2,84 Å) sont proches des distances conventionnellement admises (0,92 + 1,35 = 2,27 Å; 0,92 + 1,98 = 2,90 Å). Le sélénium se trouve ainsi placé au centre d'un tétraèdre d'yttrium assez irrégulier.

L'orientation relative des couches planes YF dans les tunnels de sélénium est probablement appelée à jouer un rôle prépondérant dans la formation des nombreux polytypes, de type *O* et de type *M* que nous observons.

Références

BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, p. 239. New York: John Wiley.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CROMER, D. T. & WABER, J. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 DAGRON, C. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér C*, **275**, 817.
 NGUYEN HUY-DUNG. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* Sous presse.