

Structure du Sélénure de Molybdène et de Thallium $Tl_2Mo_6Se_6$: Clusters Monodimensionnels $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^1$

PAR MICHEL POTEL, ROGER CHEVREL ET MARCEL SERGENT

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, Campus de Beaulieu,
Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France*

(Reçu le 4 octobre 1979, accepté le 11 février 1980)

Abstract

$Tl_2Mo_6Se_6$ crystallizes in a hexagonal unit cell (space group $P6_3/m$), with $a = 8.9398$ (7), $c = 4.4997$ (4) Å, $Z = 1$, $V = 311.4$ Å³, $d_m = 6.14$ (2), $d_x = 6.27$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to $R = 0.066$, $R_w = 0.066$ for 362 independent reflections; correction for absorption was made. The structure exhibits one-dimensional unit blocks $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^1$ along the c axis separated by rows of thallium atoms.

Introduction

Les chalcogénures dérivant du Mo^{VI} sont caractérisés par l'existence du cluster octaédrique Mo₆ dans les composés du type $M^{n+}Mo_6X_8$ où M^{n+} est un cation (GuilleVIC, 1974; Chevrel, 1974) à l'exception de très gros cations monovalents. Dans ce dernier cas, nous avons montré qu'il existe plusieurs familles de composés à clusters métalliques d'ordre supérieur Mo₉ (Grüttner, Yvon, Chevrel, Potel, Sergent & Seeber, 1979) et Mo₁₂ (Chevrel, Potel, Sergent, Decroux & Fischer, 1980) résultant de la condensation de deux et trois clusters octaédriques Mo₆ respectivement, par mise en commun de faces opposées. Corrélativement à cette condensation progressive, nous avons une diminution du rapport chalcogène/molybdène qui passe ainsi de 1,33 dans $M^{n+}Mo_6X_8$ (cluster Mo₆) à 1,27 dans In₂Mo₁₅Se₁₉ (clusters Mo₉ et Mo₆) et enfin à 1,22 dans Tl₂Mo₉S₁₁ (clusters Mo₁₂ et Mo₆) (Potel, Chevrel, Sergent, Decroux & Fischer, 1979).

Nous présentons ici la structure d'un sélénure ternaire de molybdène Tl₂Mo₆Se₆ dont le rapport Se/Mo est égal à 1, et qui peut être considéré comme la phase limite de cette série.

Partie expérimentale

Tl₂Mo₆Se₆ est obtenu par synthèse directe des éléments en tube de silice scellé sous vide à une température de

Tableau 1. Conditions d'enregistrement

Dimensions du cristal utilisé	0,1 × 0,03 × 0,03 mm
Coefficient linéaire d'absorption	$\mu_l = 54,5$ mm ⁻¹
Radiation utilisée	Mo K ($\lambda = 0,71069$ Å)
Monochromateur	lampe de graphite
Distance cristal-détecteur	173 mm
Limite d'enregistrement	$\theta \leq 35^\circ$
Balayage	$\omega - 2\theta$
Amplitude de balayage	(1 + 0,35 tg θ)°
Ouverture	(2 + 0,5 tg θ) mm
Nombre de réflexions non nulles enregistrées	419
Nombre de réflexions indépendantes	362

l'ordre de 1373 K. Le produit se présente sous forme d'une masse feutrée de fibres enchevêtrées. Des cristaux sont obtenus par chauffage prolongé à 1423 K, mais sont souvent formés d'un agglomérat de fibres, ce qui a rendu difficile la recherche de véritables monocristaux. Néanmoins, il a été possible d'isoler quelques monocristaux de qualité suffisante pour entreprendre une étude structurale complète. Ils se présentent sous forme de plaquettes ou de bâtonnets dont l'axe de croissance correspond à l'axe c hexagonal.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir des angles de Bragg de 25 plans optimisés sur diffractomètre automatique. Les réflexions mesurées sont exploitées au moyen du programme MAXE (Le Marouille, 1972) et corrigées du facteur de Lorentz polarisation.

Les corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Pour ceci, nous avons assimilé le cristal à un prisme droit à base carrée dont nous avons indexé les faces latérales en (100) et (1 $\bar{2}$ 0) et les faces extrêmes en (001). Le facteur de transmission varie de 0,21 à 0,57 pour une valeur moyenne de 0,28.

Tableau 2. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température isotropes (\AA^2) ou anisotropes ($\times 10^4$)

	Position	x	y	B_{eq} (\AA^2)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}
Mo	6(h)	1861 (2)	1530 (2)	0,35	13 (4)	24 (3)	47 (7)	16 (5)
Se	6(h)	663 (3)	3661 (3)	0,71	26 (5)	36 (4)	74 (10)	15 (7)
Tl	2(d)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,60	53 (2)	—	277 (11)	—

Tous les atomes sont à la cote $z = \frac{1}{4}$. Pour tous les atomes: $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Pour Tl: $\beta_{12} = \beta_{11}/2$; $\beta_{22} = \beta_{11}$. Les coefficients β sont définis par $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12})]$.

La structure a été résolue par la méthode directe, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les facteurs de diffusion atomique sont calculés à partir de la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) tabulée par Moore (1963), et sont corrigés de la dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). L'affinement par moindres carrés et matrice totale a été mené par le programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Le facteur de pondération w est calculé à partir de la statistique de comptage (McCandlish, Stout & Andrews, 1975).

La solution présentant la meilleure figure de mérite nous a permis de placer 1 Mo et 1 Se en position 6(h) et 1 Tl en position 2(d). Après affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes, le facteur R converge vers 0,066 ($R_w = 0,066$).^{*} Un calcul d'une série de Fourier 'différence' tridimensionnelle ne laisse pas alors apparaître de pics supérieurs à 1,5 e \AA^{-3} .

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes, ainsi que leurs écarts types sont rassemblés dans le Tableau 2.

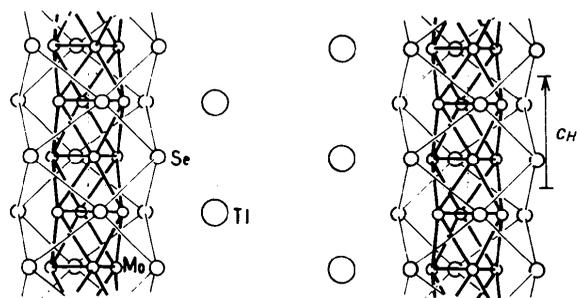
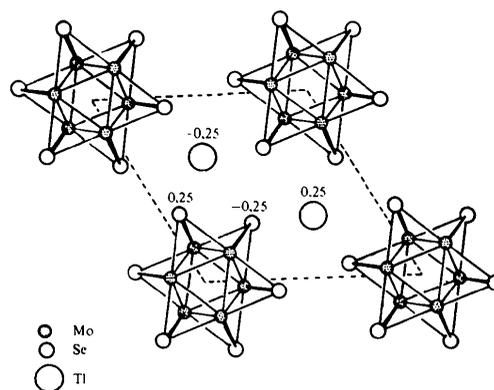
Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection sur le plan $(11\bar{2}0)$. Elle montre la grande originalité de cette structure. $Tl_2Mo_6Se_6$ est constituée de files $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^1$ parallèles à la direction $[001]$ entre lesquelles s'insèrent les atomes de thallium. L'élément de base de la construction de ces files réside dans le motif Mo_6Se_6 . Dans ce motif, on retrouve le cluster métallique octaédrique Mo_6 . La mise en commun de deux faces opposées d'octaèdres Mo_6 contribue à la formation du cluster infini $(Mo_{6/2})_{\infty}^1$.

Motifs $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^1$

La Fig. 2 montre la projection de la structure sur le plan (001) . Les motifs $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^1$ sont composés de

^{*} La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35150: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

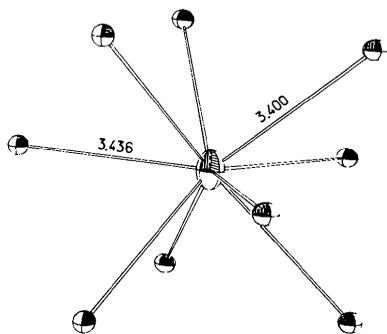
Fig. 1. Projection de la structure de $Tl_2Mo_6Se_6$ sur le plan $(11\bar{2}0)$.Fig. 2. Projection de $Tl_2Mo_6Se_6$ sur le plan (001) .

pseudo-motifs plans triangulaires Mo_3Se_3 constitués d'un triangle Mo_3 inscrit dans un triangle Se_3 . Ces motifs plans se développent de façon alternée dans la direction c hexagonale.

Chaque molybdène est lié à six molybdènes voisins: deux du même plan ($Mo-Mo = 2,663 \text{ \AA}$) et deux de part et d'autre ($Mo-Mo = 2,725 \text{ \AA}$); et à quatre séléniums: deux du même plan (Mo_3Se_3) ($Mo-Se = 2,622$ et $2,611 \text{ \AA}$) et un de part et d'autre ($Mo-Se = 2,695 \text{ \AA}$). Chaque molybdène a donc dix proches voisins. Les distances $Mo-Mo$ dans le triangle Mo_3 sont les plus courtes actuellement observées dans les chalcogénures de molybdène. La distance interplan Mo_3-Mo_3 est de $2,250 \text{ \AA}$, du même ordre de grandeur que celle observée dans les clusters Mo_6 , Mo_9 et Mo_{12} (Tableau 3).

Tableau 3. Distances interatomiques dans $Tl_2Mo_6Se_6$ en Å

Distances intramotifs ($Mo_{6/2}Se_{6/2}^1_\infty$)			
Mo—Mo	2 × 2,663 (3)	Mo—Se	2 × 2,695 (5)
	4 × 2,725 (1)		2,611 (5)
	2 × 3,810 (2)		2,662 (5)
		Se—Se	4 × 3,767 (2)
Distances intermotifs ($Mo_{6/2}Se_{6/2}^1_\infty$)			
Mo—Mo	2 × 6,343 (6)	Se—Se	2 × 3,877 (6)
	6,511 (5)		
	7,094 (7)		
Autres distances			
Tl—Se	6 × 3,400 (2)	Tl—Mo	3 × 3,759 (2)
	3 × 3,436 (2)		6 × 4,673 (3)
Tl—Tl	2 × 4,499 (1)		
Distance interplan $Mo_3—Mo_3$	2,250		

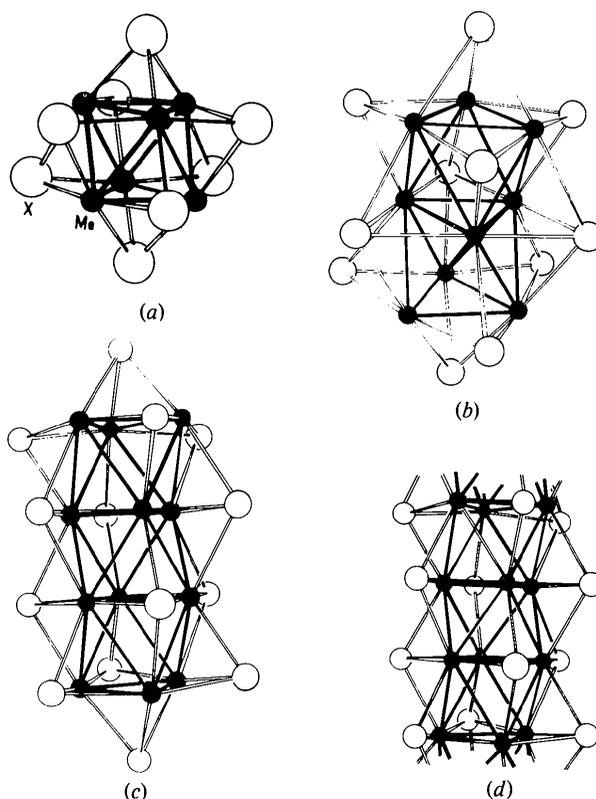
Fig. 3. Environnement du thallium dans $Tl_2Mo_6Se_6$.

La distance Mo—Mo la plus proche entre deux motifs ($Mo_{6/2}Se_{6/2}^1_\infty$) est de 6,34 Å (distance inter-cluster) donnant à cette phase un caractère monodimensionnel remarquable.

Chaque sélénium est lié à quatre molybdènes (deux du même plan et un de part et d'autre) et à six séléniums. En définitive, chaque sélénium pontre deux faces Mo_3 à arête commune du polyèdre $(Mo_3)_\infty^1$ et se trouve dans un pseudo-prisme de séléniums avec des distances Se—Se (même motif) = 3,767 et Se—Se intermotif = 3,877 Å. Chaque sélénium est lié en plus à trois thalliums.

Environnement du thallium

L'environnement du thallium est prismatique tricapé avec Tl—Se = 3,400 et Tl—Se = 3,436 Å (Fig. 3). Les distances Tl—Tl et Tl—Mo sont de 4,50 (= c hexagonal) et de 3,759 Å respectivement. Elles sont tout à fait compatibles avec l'existence dans ces phases de thallium monovalent conduisant ainsi à l'apparition, pour la première fois dans les chalcogénures de

Fig. 4. Clusters Mo_6 (a), Mo_9 (b), Mo_{12} (c) et $(Mo_{6/2})^1_\infty$ (d) avec leurs motifs: Mo_6X_8 , Mo_9X_{11} , $Mo_{12}X_{14}$ et $(Mo_{6/2}X_{6/2})^1_\infty$.

molybdène, d'une concentration électronique par atome de molybdène supérieure à quatre électrons (4,33 électrons).

Discussion: condensation progressive monodimensionnelle de clusters octaédriques Mo_6

Sur la Fig. 4 sont présentés les motifs Mo_6X_8 , Mo_9X_{11} , $Mo_{12}X_{14}$ et $(Mo_{6/2}X_{6/2})^1_\infty$ (X = chalcogène) obtenus dans divers chalcogénures dérivant du Mo^{II} (Potel, Chevrel, Sergent, Decroux & Fischer, 1979; Potel, Chevrel & Sergent, 1980).

Le motif Mo_6X_8 (Fig. 4a) possède un axe ternaire et un centre d'inversion permettant de voir l'octaèdre Mo_6 comme formé de deux plans Mo_3 alternés perpendiculairement à l'axe ternaire; chaque atome de chalcogène coiffe une face Mo_3 de l'octaèdre.

Le motif Mo_9X_{11} (Fig. 4b) contient un cluster Mo_9 provenant de la condensation de deux octaèdres Mo_6 suivant une face. Les huit atomes de chalcogènes extrêmes coiffent de la même façon que précédemment les faces Mo_3 , mais les trois chalcogènes médians coiffent de manière originale deux faces triangulaires Mo_3 à côté commun. Le motif Mo_9X_{11} peut donc être vu comme un empilement de trois plans (Mo_3X_3)

alternés perpendiculairement à l'axe ternaire avec un chalcogène particulier situé de part et d'autre sur l'axe ternaire terminant ainsi le motif.

Le motif $Mo_{12}X_{14}$ (Fig. 4c) rappelle celui de Mo_9X_{11} avec un plan médian (Mo_3X_3) supplémentaire conduisant à une condensation linéaire de trois clusters Mo_6 suivant l'axe ternaire.

Le nouveau composé $Tl_2Mo_6Se_6$ ne présente que des plans (Mo_3X_3). Il n'existe plus les deux chalcogènes particuliers situés sur l'axe ternaire. Ces deux chalcogènes donnent, dans les autres composés, des motifs finis Mo_6X_8 ($2Mo_3X_3, X_2$), Mo_9X_{11} ($3Mo_3X_3, X_2$) et $Mo_{12}X_{14}$ ($4Mo_3X_3, X_2$). En effet, la présence de ces deux éléments particuliers crée aux extrémités des motifs six faces carrées d'atomes de chalcogène en biseau par rapport à l'axe ternaire qui permettent d'empiler chaque motif avec six motifs voisins, et d'avoir ainsi un recouvrement des orbitales d'un molybdène extrême à un autre molybdène extrême d'un autre motif. Ce recouvrement conduit dans ces phases à une liaison Mo—Mo relativement courte, de l'ordre de 3,10 à 3,50 Å. Dans $Tl_2Mo_6Se_6$, les blocs $(Mo_{6/2}Se_{6/2})_{\infty}^I$ n'ont plus de faces carrées de sélénium, et la plus courte distance Mo—Mo d'un motif à un autre motif est ici de 6,34 Å; il n'y a plus de couplage métallique entre motifs.

La structure de $Tl_2Mo_6Se_6$ est à rapprocher cristallographiquement de celle de l'alliage Mn_5Si_3 dont la formule structurale s'écrit: $Mn_4^I(Mn_1^{II}Si_6)$ (Aronsson, 1960). $Tl_2Mo_6Se_6$ peut être vu comme une structure lacunaire de celle de Mn_5Si_3 . Dans cette dernière, la liaison $Mn^I-Mn^{II} = 2,96$ Å est courte, enlevant à ce composé tout caractère monodimensionnel.

En conclusion, l'originalité de $Tl_2Mo_6Se_6$ réside dans la très grande anisotropie de sa structure. Des études

physiques, notamment électriques, sont en cours et devraient confirmer le caractère monodimensionnel remarquable de ce composé.

Références

- ARONSSON, B. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1414–1418.
 CHEVREL, R. (1974). Thèse d'Etat, Rennes.
 CHEVREL, R., POTEL, M., SERGENT, M., DECROUX, M. & FISCHER, Ø. (1980). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GRÜTTNER, A., YVON, K., CHEVREL, R., POTEL, M., SERGENT, M. & SEEBER, B. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 285–292.
 GUILLEVIC, J. (1974). Thèse d'Etat, Rennes.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse 3ème cycle, Rennes.
 MCCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 245–249.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 POTEL, M., CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1319–1322.
 POTEL, M., CHEVREL, R., SERGENT, M., DECROUX, M. & FISCHER, Ø. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **288**, 429–432.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–311.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1548–1554

Structural Studies of Stacking Variants in Mg-Base Friauf–Laves Phases

BY Y. KOMURA AND K. TOKUNAGA*

Faculty of Science, Hiroshima University, Higashi-senda-machi, Hiroshima 730, Japan

(Received 27 September 1979; accepted 19 February 1980)

Abstract

Five stacking variants in Mg-base Friauf–Laves phases have been refined with three-dimensional X-ray diffraction data from single-crystal fragments of $MgZn_2$ (two-layer), $MgNi_2$ (four-layer) and eight-, nine- and ten-layer-type structures in the $MgZn_2$ – $MgAg_2$ system.

* Present address: Daikin Kogyo Co. Ltd., Sakai, Japan.

Full-matrix least-squares refinements yielded $R(F)$ values ranging from 0.053 to 0.079 with isotropic thermal parameters. The hexagonal lattice constants for these structures are $a = 5.221$ (3), $c = 8.567$ (6) Å for $MgZn_2$; $a = 4.824$ (2), $c = 15.826$ (10) Å for $MgNi_2$; $a = 5.210$ (3), $c = 34.40$ (2) Å for eight-layer type; $a = 5.210$ (3), $c = 38.70$ (2) Å for nine-layer type; $a = 5.220$ (3), $c = 43.00$ (3) Å for ten-layer-type structures. The refinements confirm that these structures are