

**Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions LSeF (L= Y, Ho, Er).
II. Structure Cristalline du Fluorosélénure d'Yttrium YSeF,
Polytype Monoclinique à Quatre Couches 4M**

PAR NGUYEN-HUY-DUNG, C. DAGRON ET P. LARUELLE

*Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

(Reçu le 5 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

The crystal structure of a four-layer monoclinic polytype of YSeF 4M was determined by the Patterson method with intensities obtained by Weissenberg methods and Mo $K\alpha$ radiation. The cell is monoclinic, space group $P2_1/m$ with $a=9.962$ (4), $b=13.001$ (5), $c=4.106$ (1) Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=104.92$ (3)°; $Z=8$. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final $R=0.096$. A comparison is made with the crystal of the two-layer orthorhombic polytype.

Le présent article rend compte de la structure cristalline du fluorosélénure d'yttrium YSeF 4M, polytype monoclinique à quatre couches. Les monocristaux ont été obtenus par un recuit de deux semaines du polytype 2O à 1115°C (Dagron, 1972).

Données expérimentales

Le cristal étudié, transparent et de couleur jaune pâle, a la forme d'un cylindre allongé suivant l'axe [001]. Les constantes du réseau sont: $a=9,962$ (4); $b=13,001$ (5); $c=4,106$ (1) Å; $\gamma=104,92$ (3)°; groupe spatial $P2_1/m$; $\rho=4,79$ g cm⁻³; $Z=8$; $\mu=384,3$ cm⁻¹ ($\lambda=0,7107$ Å). Les paramètres de YSeF ont été déterminés sur des clichés d'oscillation et sur des clichés de Weissenberg, puis affinés par la méthode des moindres carrés à partir de trente raies d'indices hkl d'un diffractogramme étalonné avec les raies du cuivre. Les paramètres ainsi obtenus pour le polytype YSeF monoclinique 4M (à quatre couches) sont très voisins de ceux du polytype YSeF 2O ($a' \neq a=9,912$ Å; $c' \neq c=4,080$ Å). Les paramètres b_m et b_1 des polytypes monoclinique 4M et orthorhombique 2O sont liés par la relation $b_m=2b_1/\sin \gamma$.

La masse volumique calculée à 25°C (4,84 g cm⁻³) indique huit masses formulaires par maille, en accord avec la valeur expérimentale (4,80 g cm⁻³). Sur les clichés de précession, on note seulement l'absence systématique de réflexions $00l$ telles que $l=2n+1$. Deux groupes spatiaux sont compatibles avec ces extinctions: $P2_1/m$ et $P2_1$. Toutefois, l'ambiguïté sur ces deux groupes est levée si on prend en considération le fait que dans les strates d'indices $l=2n$, les réflexions homologues (en indices h et k) possèdent des intensités semblables, à la décroissance en $\sin \theta/\lambda$ près. Il en est de même des réflexions appartenant aux strates d'indices $l=2n+1$. Tous les atomes sont donc situés dans les miroirs m perpendiculaires à l'axe 2_1 , ce qui exclut le groupe spatial $P2_1$.

Les intensités diffractées des réflexions $hk0$ et $hk1$ ont été enregistrées avec la radiation $K\alpha$ du molybdène, à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante, en utilisant des films superposés. Elles ont été ensuite mesurées au microdensitomètre. Il nous a paru nécessaire de tenir compte des réflexions d'intensités faibles et très faibles, caractéristiques des polytypes, mais mal mesurées au densitomètre. Nous leur avons attribué une densité optique arbitraire de 0,05 et 0,02 respectivement. Les intensités ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson. La correction d'absorption a été effectuée en assimilant le cristal à un cylindre infiniment long et en utilisant la méthode décrite dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux qui ont été publiés par Cromer & Waber (1965).

Détermination de la structure

La structure du polytype monoclinique à quatre couches YSeF 4M a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les structures déjà établies des autres polytypes nous ont guidés dans l'interprétation de la carte de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$.

Dans la section $P(u, v, 0)$, il existe un pic multiple situé au milieu de l'axe u , dont la hauteur, mesurée par rapport à celle du pic origine, vaut $8Z^2$. Ce pic multiple s'interprète par la disposition particulière des vecteurs Y-Y, tous équipollents et égaux à $\mathbf{a}/2$.

Dans la section $P(u, v, \frac{1}{2})$, nous observons un pic multiple, de coordonnées $u=0,90$ et $v=0,25$, résultant de la superposition de différents vecteurs Y-Y et Se-Se. Ce pic a cependant l'avantage de correspondre à un pic d'inversion d'atomes d'yttrium de coordonnées $x=0,45$ et $y=0,125$. Les coordonnées d'un tel atome peuvent être également prévues à partir de la structure du polytype orthorhombique le plus simple

YSeF 2O. A partir de ce pic multiple, la méthode de superposition de Buerger permet une première approche de la structure.

Sur la carte de la fonction minimum, il est difficile de reconnaître les pics authentiques des faux pics, résultant de la multiplicité du pic choisi et de la pseudo-périodicité des atomes dans la maille. Notre choix est guidé par le fait que tous les atomes d'yttrium sont alignés parallèlement à l'axe *a* et qu'ils doivent rester distants de *a*/2. L'emplacement des atomes de sélénium est déterminé, après un certain nombre d'essais infructueux, par des considérations d'encombrement stérique. Un affinement global des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes de ces huit atomes est entrepris par la méthode des moindres carrés, d'après le programme de Busing, Martin & Levy (1962). L'observation d'une forte corrélation entre les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes nous amène à conduire l'affinement en séparant les cycles concernant ces deux types de paramètres. Un calcul d'une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) permet la localisation des atomes de fluor. Trois d'entre eux apparaissent nettement sur la carte des séries de Fourier des différences, tandis que le quatrième atome de fluor, très proche d'un centre de symétrie de la maille, présente des contours beaucoup plus flous. Deux affinements successifs, portant sur les positions atomiques, puis sur les facteurs *B* de température isotropes des douze atomes, permettent d'abaisser le facteur *R* qui se stabilise à 0,096 au bout de trois cycles. Nous observons une grande dispersion au niveau des facteurs d'agitation thermique des atomes à la fin du calcul. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pu enregistrer que 232 réflexions indépendantes appartenant à deux strates de Weissenberg, le cristal ayant été malheureusement perdu au cours de la manipulation. Cela explique la valeur zéro prise artificiellement par le *B* du fluor F(2).

Dans le Tableau 1, sont consignés les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique isotropes des douze atomes indépendants par symétrie du polytype YSeF 4M.*

Description de la structure

Dans la Fig. 1, nous avons représenté la structure de YSeF 4M en projection sur le plan (001). Les polyèdres de coordination des atomes d'yttrium y sont tout à fait semblables à ceux des atomes d'erbium dans le polytype ErSeF 6O (Nguyen-Huy-Dung, Dagron & Laruelle, 1975). On retrouve en effet, autour de la terre rare, les trois types de polyèdres déjà décrits (Tableau 2). Ils sont toujours groupés par paires de

Tableau 1. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique des atomes indépendants dans l'unité asymétrique du polytype YSeF 4M

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Y(1)	0,453 (1)	0,124 (1)	0,25	0,7 (0,2)
Y(2)	0,957 (1)	0,129 (1)	0,25	0,2 (0,1)
Y(3)	0,118 (1)	0,6382 (7)	0,25	0,9 (0,2)
Y(4)	0,622 (1)	0,6138 (7)	0,25	0,4 (0,2)
Se(1)	0,246 (1)	0,2389 (9)	0,25	1,0 (0,2)
Se(2)	0,673 (1)	0,0179 (9)	0,25	0,5 (0,2)
Se(3)	0,413 (1)	0,7284 (8)	0,25	0,7 (0,2)
Se(4)	0,842 (1)	0,5167 (9)	0,25	0,6 (0,2)
F(1)	0,909 (5)	0,299 (4)	0,25	0,2 (0,8)
F(2)	0,448 (5)	0,461 (4)	0,25	0,0
F(3)	0,053 (5)	0,812 (4)	0,25	2,1 (1,3)
F(4)	0,008 (6)	0,976 (5)	0,25	0,9 (1,0)

même type (I**I*, II**II*, III**III*) autour des différents centres de symétrie de la maille.

Si on considère l'environnement des atomes de sélénium, on constate que ceux-ci sont au centre de tétraèdres d'atomes d'yttrium et que, comme dans les autres polytypes YSeF, ces tétraèdres [Y₄Se] sont toujours groupés par paires. Les valeurs des distances Se-Y dans trois de ces tétraèdres sont homogènes (Tableau 2) et leurs moyennes s'échelonnent de 2,84 Å [dans le tétraèdre ΔII autour de l'atome Se(2)], à 2,86 Å (dans le tétraèdre ΔI) et 2,87 Å (dans le tétraèdre ΔIII). Dans le tétraèdre IV au contraire, les valeurs

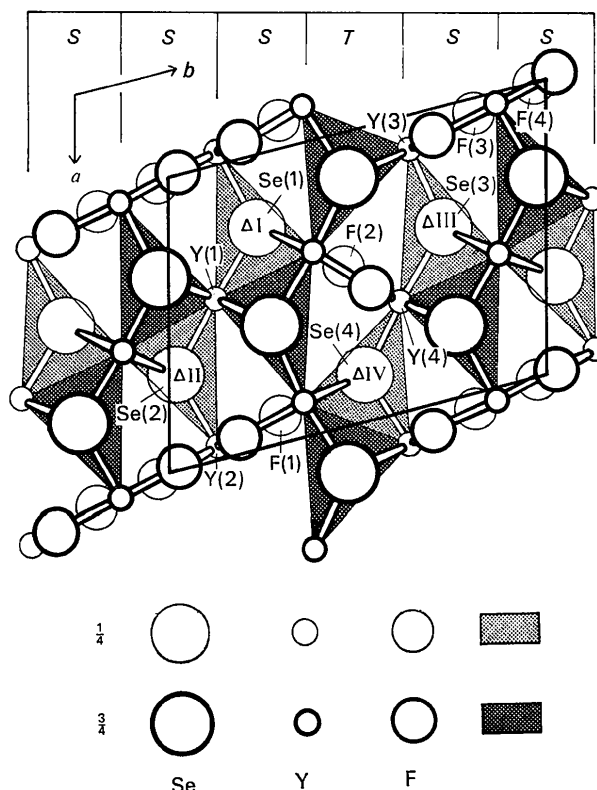


Fig. 1. Projection sur le plan *xOy* de la structure du polytype YSeF 4M.

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30668: 6pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

La position équivalente à la position x, y, z , est désignée par $i: 1-x, 1-y, 1-z$. Les translations $x-1, y-1, z-1$ sont affectées des signes prime, seconde, tierce.

Distances interatomiques dans le polytype YSeF 4M	Multiplcité	Valeurs moyennes observées dans les polytypes		
		4M	6O	2O
Polyèdre de type I				
Y(1)—Se(1)	2,83 (2)	1 } 2 } 1 } 2 }	Y(1)—Se 2,86	Er(1)—Se 2,82
—Se(2)''	2,83 (1)			
—Se(2)	2,88 (2)			
—Se(3')	2,89 (1)			
Polyèdres de type II				
Y(3)—F(1')	2,25 (2)	2 } 1 } 1 } 2 }	Y(3)—F 2,33	Er(3)—F 2,24
—F(3)	2,50 (5)			
—Se(4)'	2,80 (2)			
—Se(3)	2,86 (1)			
—Se(4')	2,97 (1)	1 } 2 } 2 } 1 }	Y(3)—Se 2,90	Er(3)—Se 2,87
Y(4)—F(2)	2,85 (5)			
—F(2')	2,30 (2)			
—Se(4)	2,79 (1)			
—Se(3)	2,86 (1)	1 } 2 }	Y(4)—Se 2,85	
—Se(1')	2,88 (1)			
Polyèdre de type III				
Y(2)''—F(4)''	2,18 (6)	1 } 2 } 1 } 2 }	Y(2)—F 2,34	Er(2)—F 2,36
—F(3')	2,20 (2)			
—F(1)'	2,37 (5)			
—F(4)'	2,55 (3)			
—Se(2)'	2,82 (2)	1 } 1 }	Y(2)—Se 2,85	Er(2)—Se 2,82
—Se(1)	2,87 (2)			
F(4)''—F(4')	2,16 (3)			
F(2)—F(2')	2,40 (5)			
F(1)—F(3')	2,59 (4)			

des distances Se(4)—Y sont un peu plus dispersées (2,79 à 2,97 Å) autour d'une valeur moyenne de 2,88 Å (Tableau 2). Ce tétraèdre, plus distordu que les autres, a pour homologue dans le polytype 6O le tétraèdre construit autour de l'atome de sélénium Se(1). Ces paires de tétraèdres ($\Delta I * \Delta' III$; $\Delta II * \Delta' II$; $\Delta IV * \Delta' IV$) présentent comme dans LSeF 6O une arête Y—Y presque parallèle à l'axe a de la maille des polytypes, donc invariante en direction quel que soit le polytype

envisagé. Ces alignements d'atomes d'yttrium divisent la maille en quatre couches équivalentes de tétraèdres Δ , couches parallèles à (010). Appelons couche S celle qui contient l'origine de composition globale (YSeF)₀. Cette couche présente la même disposition que celle qui a été décrite dans le polytype 6O: le 'plan commun' aux tétraèdres [Y₄Se] est approximativement parallèle à (410). La couche voisine contenant les atomes Se(1) et Se(3) est semblable à la première. La troisième couche au contraire est une couche T avec le 'plan commun' de ses tétraèdres parallèle à (1 $\bar{1}$ 0). Ce polytype a donc pour séquence: ...SSSTSSST....

On en déduit l'épaisseur moyenne d'une couche qui est égale à $b \sin \gamma/4 = 3,15$ Å. La disposition identique des atomes au sein d'une couche S ou T dans les trois structures décrites jusqu'ici (2O, 6O et 4M) met en évidence que la couche d'épaisseur voisine de 3,15 Å est l'élément générateur de cette famille de polytypes. La quasi-identité des positions atomiques dans les couches S et T permet, comme dans le polytype 6O, de renverser leur rôle. Ainsi, on peut simplifier encore la notation et dire que le polytype 6O a une structure 3-3, le polytype décrit dans ce travail, une structure 3-1 et le polytype 2O une structure 1-1. Nous verrons d'ailleurs dans un prochain article que l'on peut logiquement prévoir à l'avance, par une construction simple, tous les cas de polytypes qui sont susceptibles d'exister par alternance de couches S et T .

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DAGRON, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 817-820.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II, pp. 291-294. Birmingham: Kynoch Press.
- NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 514-518.