

Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions $LSeF$ ($L = Y, Ho, Er$). III. Structure Cristalline du Polytype Monoclinique à Dix Couches du Fluoroséléniure d'Yttrium 'YSeF' 10M

PAR NGUYEN-HUY-DUNG ET P. LARUELLE

*Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cédex 06, France*

(Reçu le 2 octobre 1976, accepté le 26 octobre 1976)

The crystal structure of the ten-layer polytype 10M 'YSeF' [with $a = 9.926(2)$, $b = 31.728(9)$, $c = 4.095(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 96.00(2)^\circ$, $Z = 20$; space group $P2_1/m$] has been solved by direct methods and refined by a least-squares method to a final $R = 0.072$. The stacking sequence in this polytype is $S S S T S T S T S T$, where S and T layers of $(YSeF)_{2n}$ are related to each other by the pseudo glide plane a . The presence of a partially occupied anion site is discussed.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des polytypes de formule générale $LSeF$ ($L = Y$, lanthanides lourds), les structures des polytypes 2O, 6O, 4M ont été établies (Nguyen-Huy-Dung, 1973; Nguyen-Huy-Dung, Dagron & Laruelle, 1975a,b).

Le présent article se propose de décrire la structure cristalline du polytype monoclinique à dix couches, de composition présumée 'YSeF', que nous désignerons par polytype 10M dans la notation de Ramsdell.

Les monocristaux de 'YSeF' 10M ont été préparés par Dagron (1972) par combinaison de YF_3 avec Y_2Se_3 et cristallisation vers 1050°C.

Données expérimentales

Le cristal étudié est transparent et de couleur jaune pâle. Il se présente sous la forme d'un parallélépipède de $70 \times 56 \times 200 \mu\text{m}$. Les constantes du réseau sont: $a = 9,926(2)$, $b = 31,728(9)$, $c = 4,095(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 96,00(2)^\circ$, groupe spatial $P2_1/m$; $\rho_{\text{exp}} = 4,86$, $\rho_{\text{calc}} = 4,84 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 20$; $\mu = 383,9 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,7107$ Å). Ces paramètres ont été déterminés sur des clichés d'oscillation et de Weissenberg puis affinés par la méthode des moindres carrés à partir de neuf indices hkl d'un diffractogramme, étalonné avec du cuivre. Les paramètres a_{10M} et c_{10M} du polytype YSeF 10M sont très voisins de ceux du polytype YSeF 2O tandis que les paramètres b_{10M} et b_{2O} sont dans un rapport voisin de $5/\sin \gamma$.

Sur les clichés de précession on note seulement l'absence de réflexions $00l$ telles que $l = 2n + 1$. Les groupes spatiaux $P2_1$ et $P2_1/m$ sont compatibles avec les extinctions. Toutefois les réflexions hkl de même

parité en l sont semblables, à la décroissance en $\sin \theta/\lambda$ près. Tous les atomes sont donc situés sur les miroirs m perpendiculaires à l'axe 2_1 , ce qui exclut le groupe spatial $P2_1$.

Les intensités de 2139 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à l'angle $2\theta = 45^\circ$ sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite) et un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Elles sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson.

Les corrections d'absorption sont effectuées par le programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par Tompa & de Meulenaer (1965).

Les facteurs de structure normalisés E sont calculés pour toutes les réflexions, en prenant comme facteur d'agitation thermique, celui trouvé par la méthode de Wilson, soit $B = 0,7 \text{ \AA}^2$. La distribution des facteurs de structure normalisés E est tout à fait caractéristique du groupe centrosymétrique $P2_1/m$. D'autre part, les valeurs des facteurs de structure normalisés E des réflexions hkl de même parité en l sont identiques, confirmant ainsi que tous les atomes de la structure sont sur des miroirs m de cotes $\pm \frac{1}{4}$.

Tableau 1. Les réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées au départ

| $h k l$ | E | $h k l$ | E |
|---------------|--------|---------------|--------|
| 4 $\bar{1}$ 1 | 4,82 + | 6 $\bar{1}$ 0 | 6,53 B |
| 3 4 0 | 3,98 + | 8 $\bar{3}$ 1 | 5,79 C |
| 8 $\bar{3}$ 0 | 3,10 + | 0 $\bar{2}$ 1 | 5,39 D |
| 6 8 0 | 6,77 A | | |

La structure de 'YSeF' 10M est résolue par la méthode de l'addition symbolique en utilisant le programme LSAM (Germain & Woolfson, 1968). Les réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées au départ sont données dans le Tableau 1. Parmi les six solutions de signes donnés par le programme à l'issue de ce calcul, nous retenons la première qui possède les figures de mérite les plus élevées. Le calcul d'une série de Fourier avec comme coefficients les valeurs des *E* accompagnées de leurs phases précédemment établies, fait apparaître sur la carte 40 pics indépendants de hauteurs assez disparates. D'autre part, les facteurs de diffusion de l'yttrium et de sélénium étant très proches, l'étude des distances interatomiques permet de distinguer ces deux types d'éléments et de rejeter un certain nombre de faux pics. L'affinement des coordonnées atomiques de 16 atomes de sélénium et d'yttrium ainsi localisés est effectué par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion employés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965) et corrigés de la diffusion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Les quatre derniers atomes 'lourds' (sélénium, yttrium) sont ensuite déterminés à partir d'un calcul d'une série de Fourier des *F* calculés, tandis que les atomes de fluor le sont à partir du calcul d'une série de Fourier des différences *F_o - F_c*. Puisque la composition initialement prévue pour le polytype 10M était YSeF, nous avons à localiser dix atomes indépendants de fluor. Or l'atome F(10) présente un facteur d'agitation thermique anormalement élevé (*B* = 7 Å²) ce qui indique une occupation partielle de ce site que nous désignerons par *X*. Sur une série de Fourier des différences apparaît, en effet, un atome qui possède deux fois moins d'électrons qu'un atome de fluor, mais qui a la même distribution d'électrons dans l'espace. Ainsi l'hypothèse d'un désordre dynamique qui étendrait le nuage électronique de part et d'autre du plan semble exclu et il s'agit bien d'une occupation partielle du site. Pour évaluer son taux d'occupation nous procéderons, à cause des corrélations fortes qui se manifestent entre facteurs de température et facteur d'occupation des sites, à un affinement simultané des paramètres de position des atomes et:

– dans une première étape, du facteur de température général *B*;

– dans une deuxième étape, du facteur d'occupation du site *X* après avoir affecté à chaque atome la valeur du facteur de température déterminée au cours de l'étape précédente;

– dans une troisième étape (le facteur d'occupation du site *X* étant maintenu constant) des facteurs d'agitation thermique individuels;

– dans une dernière étape, de tous les paramètres d'agitation thermique et d'occupation du site *X*.

Au bout de quatre cycles, le facteur d'occupation du

site *X* atteint la valeur de 48% et le facteur *R* se stabilise à 0,072* en introduisant dans le calcul 854 réflexions répondant au critère *I* > 2σ(*I*).

Le schéma de pondération $w_F = 1/\sigma_F = [1/2\sqrt{(Lp)}] \times [\sigma(I)/\sqrt{I}]$ [où *Lp* désigne le facteur de Lorentz-polarisation et σ(*I*) l'écart-type sur la mesure de l'intensité *I*] permet d'obtenir, dans ces conditions, un *R_w* égal à 0,067.

En considérant les résultats de l'affinement, le cristal étudié admettrait alors la formule 'YSeF_{0,948}'. Le composé serait ainsi légèrement non stoechiométrique. Pour réaliser l'équilibre des charges électriques entre cations et anions, il nous faudrait: (1) supposer que le site *X* est occupé par de l'oxygène, hypothèse toujours à envisager, quelque soin que l'on prenne pour obtenir la cristallisation de l'échantillon à l'abri de l'oxygène; (2) admettre, puisque O²⁻ et F⁻ ont sensiblement les mêmes facteurs de diffusion, la valeur de 50% du taux d'occupation de ce site, compte tenu de l'écart-type assez élevé (16%) sur la valeur (48%) obtenue après affinement. Nous aboutissons alors à la composition

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32264: 8 pp.). 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. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes dans 'YSeF' 10 M

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> (Å ²) |
|----------|--------------|------------|----------|----------------------------|
| Y(1) | 0,4270 (10) | 0,0507 (3) | 0,25 | 0,7 (0,2) |
| Y(2) | 0,9319 (10) | 0,0521 (3) | 0,25 | 0,6 (0,1) |
| Y(3) | -0,0048 (10) | 0,2534 (3) | 0,25 | 0,9 (0,2) |
| Y(4) | 0,4984 (9) | 0,2468 (3) | 0,25 | 0,5 (0,2) |
| Y(5) | 0,0646 (11) | 0,4535 (3) | 0,25 | 0,6 (0,2) |
| Y(6) | 0,5594 (11) | 0,4460 (3) | 0,25 | 0,7 (0,2) |
| Y(7) | 0,1288 (9) | 0,6526 (3) | 0,25 | 0,4 (0,2) |
| Y(8) | 0,6297 (10) | 0,6472 (3) | 0,25 | 0,7 (0,2) |
| Y(9) | 0,1931 (9) | 0,8552 (3) | 0,25 | 0,6 (0,2) |
| Y(10) | 0,6942 (9) | 0,8454 (3) | 0,25 | 0,6 (0,2) |
| Se(1) | 0,1958 (10) | 0,0944 (3) | 0,25 | 1,1 (0,2) |
| Se(2) | 0,6669 (9) | 0,0078 (3) | 0,25 | 0,9 (0,2) |
| Se(3) | 0,2652 (10) | 0,2927 (3) | 0,25 | 0,7 (0,2) |
| Se(4) | 0,7374 (10) | 0,2049 (3) | 0,25 | 0,8 (0,2) |
| Se(5) | 0,3328 (10) | 0,4934 (3) | 0,25 | 1,1 (0,2) |
| Se(6) | 0,8030 (10) | 0,4074 (3) | 0,25 | 1,0 (0,2) |
| Se(7) | 0,3988 (10) | 0,6923 (3) | 0,25 | 1,1 (0,2) |
| Se(8) | 0,8699 (10) | 0,6072 (3) | 0,25 | 0,9 (0,2) |
| Se(9) | 0,4673 (9) | 0,8934 (3) | 0,25 | 0,6 (0,2) |
| Se(10) | 0,9377 (10) | 0,8066 (3) | 0,25 | 0,9 (0,2) |
| F(1) | 0,842 (5) | 0,116 (2) | 0,25 | 1,9 (1,1) |
| F(2) | 0,362 (5) | 0,180 (2) | 0,25 | 1,8 (1,1) |
| F(3) | 0,909 (5) | 0,315 (1) | 0,25 | 0,8 (0,9) |
| F(4) | 0,420 (4) | 0,383 (1) | 0,25 | 0,5 (0,8) |
| F(5) | 0,974 (5) | 0,519 (2) | 0,25 | 1,4 (1,1) |
| F(6) | 0,497 (6) | 0,580 (2) | 0,25 | 2,7 (1,3) |
| F(7) | 0,039 (6) | 0,717 (2) | 0,25 | 3,2 (1,4) |
| F(8) | 0,558 (4) | 0,781 (1) | 0,25 | 0,6 (0,8) |
| F(9) | 0,105 (5) | 0,922 (2) | 0,25 | 1,6 (1,1) |
| <i>X</i> | 0,012 (12) | 0,992 (4) | 0,25 | 2,6 (3,9) |

Tableau 3. Distances interatomiques (Å)

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

| | Multiplicité | Distances | Valeurs moyennes | | | |
|---------------------------------------|--------------|-----------|------------------|---------|----------|---------|
| | | | YSeF' 10M | YSeF 4M | ErSeF 6O | YSeF 2O |
| Polyèdres de type I (coordination 6) | | | | | | |
| Y(1)—Se(1) | 1 | 2.80 (2) | 2.84 | 2.86 | 2.82 | |
| Se(2) | 1 | 2.87 (1) | | | | |
| Se(2 ¹) | 2 | 2.85 (1) | | | | |
| Se(9 ¹) | 2 | 2.83 (2) | | | | |
| Polyèdres de type II (coordination 7) | | | | | | |
| Y(3)—F(7 ¹)' | 2 | 2.29 (3) | Y—F | Y—F | Er—F | Y—F |
| F(3)' | 1 | 2.22 (5) | 2.27 | 2.33 | 2.24 | 2.29 |
| Se(3) | 1 | 2.83 (2) | Y—Se | Y—Se | Er—Se | Y—Se |
| Se(4)' | 1 | 2.84 (2) | 2.88 | 2.90 | 2.87 | 2.87 |
| Se(10 ¹) | 2 | 2.92 (2) | | | | |
| Y(4)—F(2) | 1 | 2.39 (5) | Y—F | Y—F | | |
| F(8 ¹) | 2 | 2.28 (2) | 2.32 | 2.29 | | |
| Se(3) | 1 | 2.86 (1) | | | | |
| Se(4) | 1 | 2.84 (1) | 2.88 | 2.85 | | |
| Se(7 ¹) | 2 | 2.92 (1) | | | | |

Tableau 3 (suite)

| | Multiplicité | Distances | YSeF' 10M |
|---------------------|--------------|-----------|-----------|
| Y(5)—F(5)' | 1 | 2.35 (6) | 2.30 |
| F(5 ¹) | 2 | 2.27 (2) | |
| Se(5) | 1 | 2.82 (1) | |
| Se(6)' | 1 | 2.84 (1) | 2.87 |
| Se(8)' | 2 | 2.92 (1) | |
| Y(6)—F(4) | 1 | 2.29 (5) | 2.26 |
| F(6 ¹) | 2 | 2.25 (3) | |
| Se(5) | 1 | 2.83 (2) | 2.88 |
| Se(6) | 1 | 2.82 (2) | |
| Se(5 ¹) | 2 | 2.93 (1) | |
| Y(7)—F(7) | 1 | 2.31 (7) | |
| F(3 ¹) | 2 | 2.33 (2) | |
| Se(7) | 1 | 2.84 (2) | 2.87 |
| Se(2)' | 1 | 2.81 (1) | |
| Se(6 ¹) | 2 | 2.92 (1) | |
| Y(8)—F(6) | 1 | 2.38 (6) | |
| F(4 ¹) | 2 | 2.29 (2) | |
| Se(7) | 1 | 2.82 (2) | 2.86 |
| Se(2) | 1 | 2.81 (2) | |
| Se(3 ¹) | 2 | 2.91 (1) | |
| Y(9)—F(9) | 1 | 2.38 (5) | 2.31 |
| F(1 ¹) | 2 | 2.28 (2) | |
| Se(9) | 1 | 2.86 (1) | 2.89 |
| Se(10)' | 1 | 2.83 (1) | |
| Se(4 ¹) | 2 | 2.93 (1) | |
| Y(10)—F(8) | 1 | 2.31 (5) | 2.27 |
| F(2 ¹) | 2 | 2.24 (2) | |
| Se(9) | 1 | 2.85 (1) | 2.88 |
| Se(10) | 1 | 2.82 (1) | |
| Se(1 ¹) | 2 | 2.93 (1) | |

Polyèdres de type III (coordination 8)

| | | | |
|--------------------|---|-----------|-------|
| Y(2)—F(1) | 1 | 2.30 (6) | 2.26* |
| F(9 ¹) | 2 | 2.24 (2) | |
| X ¹ | 2 | 2.58 (8) | 2.83 |
| (X)''' | 1 | 2.12 (13) | |
| Se(2) | 1 | 2.85 (1) | |
| Se(1)'' | 1 | 2.81 (1) | |

* YSeF' 4M: Y—F = 2.34 Å; ErSeF 6O: Er—F = 2.36 Å.

Y₂₀Se₂₀F₁₈O, l'oxygène occupant alors le site de façon partielle en désordre statistique. Lors de l'affinement final, après introduction des facteurs de diffusion de l'atome d'oxygène, nous attribuons à ce dernier les paramètres de position et d'agitation thermique de l'atome F(10) calculés précédemment en supposant le site X occupé statistiquement à 48%. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau 2.

Description de la structure

Comme dans les structures des polytypes 6O et 4M, on observe pour les atomes d'yttrium, trois types de coordination six, sept et huit (Tableau 3), correspondant aux trois polyèdres de types I, II, III déjà décrits (Nguyen-Huy-Dung *et al.*, 1975a,b).

(1) Sur les dix atomes d'yttrium, huit d'entre eux, les atomes Y(3), Y(4), Y(5), Y(6), Y(7), Y(8), Y(9) et Y(10), possèdent une coordination sept (Fig. 1); ils sont au centre d'une bipyramide dont trois sommets consécutifs de la base pentagonale sont occupés par les atomes de fluor, et les deux autres par les atomes de sélénium. Aux sommets de la bipyramide se trouvent deux autres atomes de sélénium situés sur la normale au plan du pentagone passant par l'yttrium et situés de part et d'autre de celui-ci (polyèdre de type II).

(2) Un seul atome de métal, Y(1), possède une coordination six au centre d'un octaèdre d'atomes de sélénium (polyèdre de type I).

(3) De même, un seul atome, Y(2), de coordination huit occupe le centre d'une bipyramide à base pseudo-hexagonale dont les six sommets consécutifs sont occupés par les atomes de fluor. L'atome Y(2) est, de plus,

plus élevé serait susceptible de présenter lui aussi des phénomènes de non-stoechiométrie.

Nous exprimons nos remerciements à J. Flahaut et C. Dagron pour les discussions fructueuses et l'intérêt qu'ils ont porté constamment à ce travail, ainsi qu'à N. Rodier qui a bien voulu effectuer la première collecte des intensités des réflexions sur diffractomètre CAD-4.

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.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 NGUYEN-HUY-DUNG, (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2095–2097.
 NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 514–518.
 NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 519–521.
 TOMPA, H. & DE MEULENAER, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **282**, 233–236.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1448–1454

Structure Cristalline du Nitrate de *catena*-(μ -Méthyl-9 Adénine) Argent(I) Hydraté

PAR CAROLE GAGNON ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP

Département de Chimie, Université de Montréal, Case Postale 6210, Montréal, Québec, Canada, H3C 3V1

(Reçu le 13 septembre 1976, accepté le 26 octobre 1976)

The title compound belongs to space group $P2_1/c$ with $a = 14.405$ (14), $b = 7.397$ (8), $c = 23.36$ (2) Å, $\beta = 122.13$ (5)° and $Z = 8$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined on 2119 independent non-zero reflexions to an R of 0.050. The crystal consists of infinite cationic chains in which 9-methyladenine acts as a bridging bidentate ligand *via* N(1) and N(7). Ag is two-coordinated to N(1) of one ligand and N(7) of the next ligand in the chain. The angles in the coordinated ligand closely resemble those of the neutral free ligand rather than those of the protonated form. Nitrate ions, water molecules and amino groups form an intricate network of hydrogen bonds linking the chains together. The nitrate ions and water molecules are disordered. The structure has been interpreted in terms of two structural patterns with occupancy factors of $\frac{2}{3}$ and $\frac{1}{3}$ respectively. The former pattern has two water molecules and the latter has only one.

Introduction

Dans le cadre d'une étude des composés de l'argent et du mercure avec les bases de l'ADN, nous avons récemment rapporté que l'ion métallique interagit avec les atomes N(1) et N(7) de la méthyl-9 adénine dans son complexe avec le nitrate d'argent (Gagnon & Beauchamp, 1975). La description complète de l'étude cristallographique est présentée dans le présent mémoire.

Partie expérimentale

Préparation

Le composé est préparé par réaction de quantités équimoléculaires de $AgNO_3$ et de méthyl-9 adénine

dans l'eau chaude légèrement acidifiée (HNO_3 , $pH \sim 3$). Les cristaux incolores isolés du mélange refroidi sont utilisés pour l'étude cristallographique.

Données cristallographiques

Formule $C_6H_7AgN_6O_3 \cdot H_2O$, $M_r = 337.0$. Monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$, $a = 14,405$ (14), $b = 7,397$ (8), $c = 23,36$ (2) Å, $\beta = 122,13$ (5)°, $V = 2108$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 2,12$, $D_m = 2,16$ (1) g cm⁻³ (flottation, chlorobenzène-tribromoéthane). Dimensions du cristal: 0,04 × 0,09 × 0,52 mm (perpendiculairement à {102}, {100} et {010}), $\mu(Mo K\alpha) = 19,2$ cm⁻¹, $\lambda(Mo K\alpha) = 0,71068$ Å (monochromateur de graphite), $t = 23$ °C.