

## Etude Structurale de Combinaisons Sulfurees et Seleniees du Molybdene

### II. Structure Cristalline de $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$

O. BARS, J. GUILLEVIC ET D. GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, 35—  
Rennes, France*

Received May 16, 1972

The crystals of  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ , are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with two formula units in a cell:  $a = 6,727$  (9) Å,  $b = 6,582$  (11) Å,  $c = 6,751$  (6) Å,  $\alpha = 90,61^\circ$  (10),  $\beta = 92,17^\circ$  (10),  $\gamma = 90,98^\circ$  (12.) The structure was solved by analogy with  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  and refined by a full-matrix least squares program to  $R = 0,093$  for 822 independent reflexions. The channels present in  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  are occupied by Ni so that  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  is always a metallic compound.

#### Introduction

Dans le premier article de cette série, nous avons déterminé la structure cristalline du binaire  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  (1). Nous avons montré que ce type structural pouvait jouer le rôle d'une structure d'accueil, ce que semblait indiquer, du point de vue chimique, l'étude des systèmes  $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  (M = Fe, Co, Ni) (2).

Afin de vérifier cette hypothèse en localisant l'élément M, nous avons entrepris la détermination structurale du composé  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

#### Partie Experimentale

##### 1. Préparation

$\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  a été préparé, soit par synthèse directe des éléments, soit à partir du binaire  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et du nickel métallique. Les mélanges, en quantité stœchiométrique, des différents composés sont préparés sous argon, puis comprimés sous vide; la pastille obtenue est chauffée vers  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 hr, en tube scellé de silice. Les monocristaux, obtenus par recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 15 hr, sont noirs, de forme cubique et stables à l'air.

Nous n'avons pas pu effectuer un dosage précis du cristal étudié par diffraction X. L'ensemble de la préparation toutefois correspondait à la composition  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ . L'étude struc-

turale montre que cette composition correspond bien à celle du cristal étudié.

##### 2. Données Cristallographiques

Les paramètres cristallins obtenus sur chambre de Weissenberg et de précession ont été affinés selon une méthode de moindres carrés à partir du diffractogramme X de poudre ( $\lambda$  Cu  $K\alpha = 1,5418$  Å).

Système triclinique (groupe de Laue  $\bar{1}$ ):

$$a = 6,727 \text{ (9) \AA} \quad \alpha = 90,61^\circ \text{ (10)}$$

$$b = 6,582 \text{ (11) \AA} \quad \beta = 92,17^\circ \text{ (10)}$$

$$c = 6,751 \text{ (6) \AA} \quad \gamma = 90,98^\circ \text{ (12)}$$

$$V = 300 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$d_{\text{obs}} = 7,18 \pm 0,05; d_{\text{calc}} = 7,32.$$

Les résultats du test de centrosymétrie basé sur l'étude de la fonction de distribution des facteurs de structure normalisés (3), rassemblés dans le Tableau I conduisent au groupe  $P\bar{1}$ .

##### 3. Enregistrement des Intensités

L'enregistrement de 910 intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD 3 à l'aide d'un cristal de forme cubique, assimilé en première approximation à une sphère de rayon: 0,05 mm ( $\mu R = 4,2$ )

TABLEAU I  
RÉSULTATS DU TEST DE CENTROSYMMÉTRIE

	Valeur		
	Expérimentale	Théorique cas centro.	Théorique cas non centro.
Moyenne de $ E $	0,803	0,798	0,886
Moyenne de $ E^2 $	0,969	1,000	1,000
Moyenne de $ E^2 - 1 $	0,935	0,968	0,736
% réflexions avec $ E  > 3$	0,37	0,30	0,01
$ E  > 2$	5,0	5,0	1,8
$ E  > 1$	28,68	32,00	36,80

Les caractéristiques de l'enregistrement sont:

monochromateur: graphite

balayage  $\omega$

angle de balayage:  $S = 120 + 28 \tan \theta$  (en centième de degrés)

ouverture du compteur à scintillations:

$$S = 18 + 8 \tan \theta \text{ (en dixième de mm).}$$

Après rejet des tâches telles que:  $\sigma(I)/I > 1$  ( $I$ ) nous avons conservé 822 réflexions.

Les corrections d'absorption ont été faites par interpolation de Lagrange de la fonction  $A^* = f(\sin \theta)$ . ( $A^*$ : facteur d'absorption) les valeurs  $A^*$  sont celles données pour  $\mu R = 4,2$  dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (4).

### Resolution et affinement de la Structure

La détermination des coordonnées relatives des atomes de molybdène et de sélénium a été basée sur l'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle d'une part, et l'analogie structurale de  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  d'autre part ( $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  constituant en effet une déformation triclinique de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ).

Les coordonnées relatives des atomes de nickel ont été ensuite déterminées par interprétation de la fonction densité électronique tridimensionnelle. L'affinement, selon une méthode de moindres carrés, à l'aide du programme SFLS 5 (5), a conduit pour les 822 réflexions observées aux valeurs de  $R = 0,093$  et  $R_H = 0,112$  (valeur de  $R$  incluant les réflexions non observées = 0,11), le taux d'occupation des atomes de nickel étant fixé à 0.33.

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES<sup>a</sup>

	X	Y	Z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Mo (1)	0,2291 (2)	0,4216 (2)	0,5469 (2)	0,018 (4)	0,0076 (4)	0,0065 (4)	-0,0025 (3)	-0,0021 (3)	-0,0011 (3)
Mo (2)	0,4132 (2)	0,5491 (2)	0,2285 (2)	0,0021 (4)	0,0071 (4)	0,0070 (4)	-0,0020 (3)	-0,0019 (3)	-0,0009 (3)
Mo (3)	0,5456 (2)	0,2236 (2)	0,4158 (2)	0,0020 (4)	0,0073 (4)	0,0065 (4)	-0,0020 (3)	-0,0017 (3)	-0,0009 (3)
Se (1)	0,3872 (3)	0,1269 (3)	0,7459 (3)	0,0043 (5)	0,0069 (5)	0,0057 (5)	-0,0011 (4)	-0,0021 (4)	-0,0001 (4)
Se (2)	0,1172 (3)	0,7430 (3)	0,3730 (3)	0,0015 (5)	0,0093 (5)	0,0067 (5)	-0,0020 (4)	-0,0016 (4)	-0,0005 (4)
Se (3)	0,7385 (3)	0,3702 (3)	0,1301 (3)	0,0019 (5)	0,0065 (5)	0,0070 (5)	-0,0021 (4)	-0,0016 (4)	-0,0014 (4)
Se (4)	0,2141 (3)	0,2224 (3)	0,2067 (3)	0,0026 (5)	0,0081 (5)	0,0066 (5)	-0,0028 (4)	-0,0021 (4)	-0,0014 (4)
Ni (1)	0,8417 (12)	0,9368 (12)	0,5072 (12)	0,0013 (17)	0,0112 (19)	0,0058 (17)	-0,0016 (15)	-0,0004 (14)	-0,0027 (14)

<sup>a</sup> Les écarts-types sur les différents sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

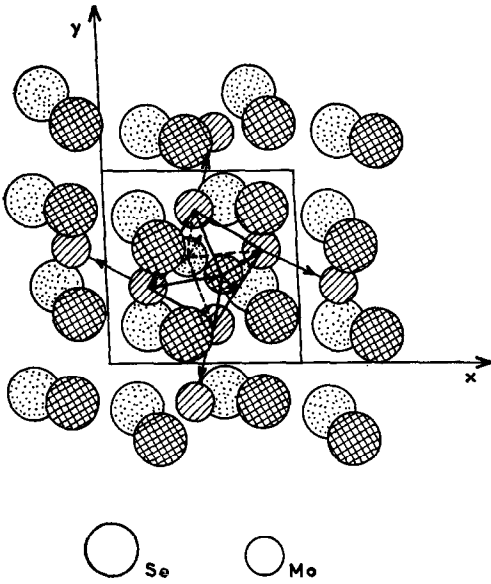


FIG. 1. Réseau Mo-Se.

Le schéma de pondération utilisé est celui décrit dans l'article I de cette série (1). Les bornes de pondération utilisées étaient: 0.5, 1, 30, 60.

A ce stade, nous avons effectué le calcul d'une série différence tridimensionnelle; celle-ci n'a mis en évidence, ni des pics positifs au niveau des positions supposées des atomes de nickel, ni des pics relativement importants ( $>1,5 e/A^3$ ) en d'autres points de la maille.

TABLEAU III

DISTANCES

	Å	Å	
Mo <sub>1</sub> -Mo <sub>2</sub>	2,59 <sub>1</sub>	Mo <sub>1</sub> -Se <sub>12</sub>	2,64 <sub>1</sub>
Mo <sub>1</sub> -Mo <sub>3</sub>	2,70 <sub>5</sub>	Mo <sub>3</sub> -Se <sub>11</sub>	2,49 <sub>5</sub>
Mo <sub>2</sub> -Mo <sub>6</sub>	2,78 <sub>4</sub>	Mo <sub>3</sub> -Mo <sub>6</sub>	3,26 <sub>7</sub>
Mo <sub>1</sub> -Mo <sub>6</sub>	2,79 <sub>1</sub>	Mo <sub>1</sub> -Mo <sub>4</sub>	3,34 <sub>6</sub>
Mo <sub>1</sub> -Mo <sub>5</sub>	2,80 <sub>2</sub>	Mo <sub>1</sub> -Se <sub>7</sub>	2,60 <sub>7</sub>
Se <sub>7</sub> -Se <sub>11</sub>	3,49 <sub>6</sub>	Ni <sub>16</sub> -Mo <sub>1</sub>	2,46 <sub>9</sub>
Se <sub>7</sub> -Se <sub>13</sub>	3,75 <sub>4</sub>	Ni <sub>16</sub> -Mo <sub>3</sub>	2,83 <sub>9</sub>
Se <sub>7</sub> -Se <sub>12</sub>	3,51 <sub>9</sub>	Ni <sub>16</sub> -Mo <sub>6</sub>	2,89 <sub>0</sub>
Se <sub>8</sub> -Se <sub>12</sub>	3,61 <sub>8</sub>	Ni <sub>16</sub> -Se <sub>12</sub>	2,27 <sub>6</sub>
Se <sub>8</sub> -Se <sub>13</sub>	3,67 <sub>4</sub>	Ni <sub>16</sub> -Se <sub>14</sub>	2,20 <sub>9</sub>
Se <sub>9</sub> -Se <sub>13</sub>	3,78 <sub>6</sub>	Ni <sub>16</sub> -Se <sub>7</sub>	2,47 <sub>8</sub>
Mo <sub>1</sub> -Se <sub>8</sub>	2,53 <sub>8</sub>	Ni <sub>16</sub> -Se <sub>10</sub>	2,29 <sub>8</sub>
Mo <sub>1</sub> -Se <sub>10</sub>	2,59 <sub>5</sub>	Ni <sub>16</sub> -Ni <sub>15</sub>	2,26 <sub>8</sub>
Mo <sub>1</sub> -Se <sub>14</sub>	2,59 <sub>8</sub>		

Il nous a donc paru illusoire, en dehors de données analytiques extrêmement précises, d'affiner le taux d'occupation des atomes de nickel, ou de supposer une localisation de quantités infimes de nickel en d'autres sites cristallographiques. Nous avons ainsi admis que la formule  $Ni_{0,33}Mo_3Se_4$  rendait compte au mieux de la composition chimique du monocristal étudié. Nous nous proposons toutefois de rechercher des cristaux de  $Ni_xMo_3Se_4$  avec  $x > 0,33$ , et d'effectuer une analyse structurale,

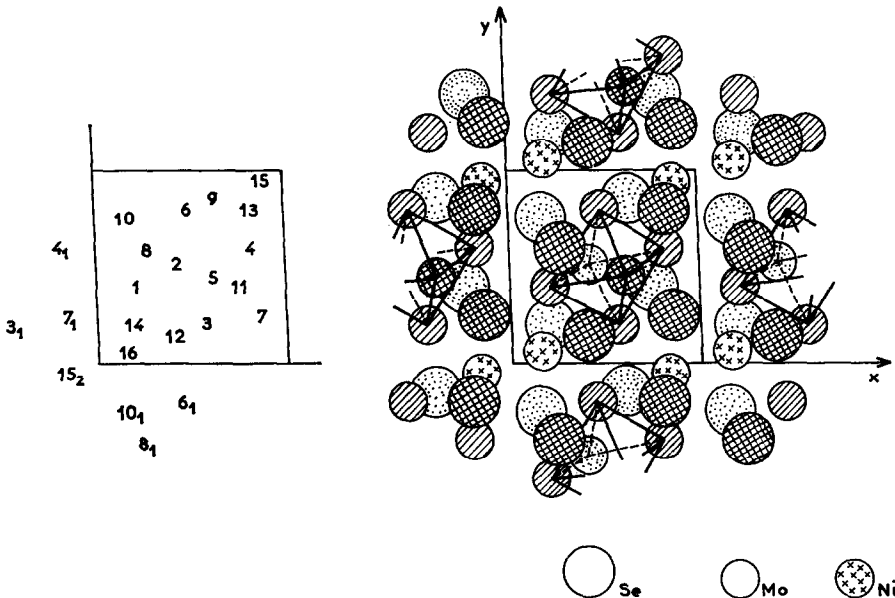


FIG. 2.  $Ni_{0,33}Mo_3Se_4$ .

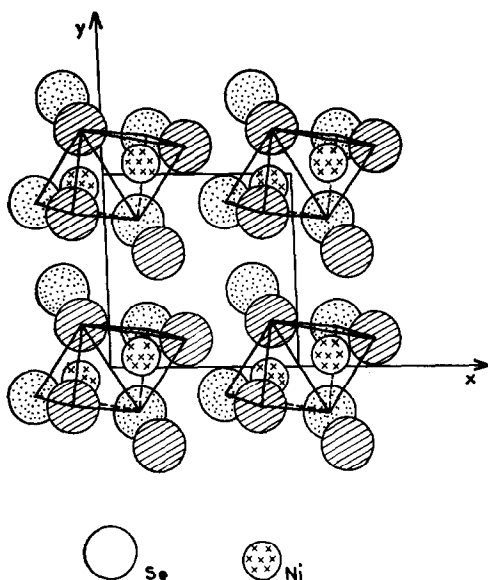


FIG. 3. Environnement tétraédrique du nickel.

après dosage du monocristal à l'aide de méthodes non destructives.

Les coordonnées relatives, ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont indiqués

dans le Tableau II, le Tableau III donnant les facteurs de structure observés et calculés.<sup>1</sup>

### Description et Interprétation de la Structure

Nous retrouvons, au niveau des atomes de sélénium et de molybdène, l'arrangement tridimensionnel décrit pour  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  (1), pratiquement sans déformations (Fig. 1). Le réseau de sélénium, caractérisé par des chaînes en zigzag se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques, est conservé, les distances sélénium-sélénium étant de 3,49<sub>6</sub>, 3,51<sub>9</sub>, 3,61<sub>8</sub>, 3,67<sub>4</sub>, 3,75<sub>4</sub>, 3,78<sub>6</sub> Å (3,49<sub>7</sub>, 3,73<sub>8</sub> Å dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ). L'arrangement de ces chaînes provoque toujours la création de tunnels parallèlement à l'axe z, le tunnel de plus grande section centré sur  $x =$

<sup>1</sup> A table of observed and calculated structure factors from this analysis has been deposited as a document with the ASIS National Auxiliary Publications Service, c/o CCM Information Corp., 909 Third Avenue, New York, NY, 10022. A copy may be secured by citing the document number and by remitting \$5.00 for photocopies or \$2.00 for microfiche. Advance payment is required. Make check or money order payable to ASISNAPS.

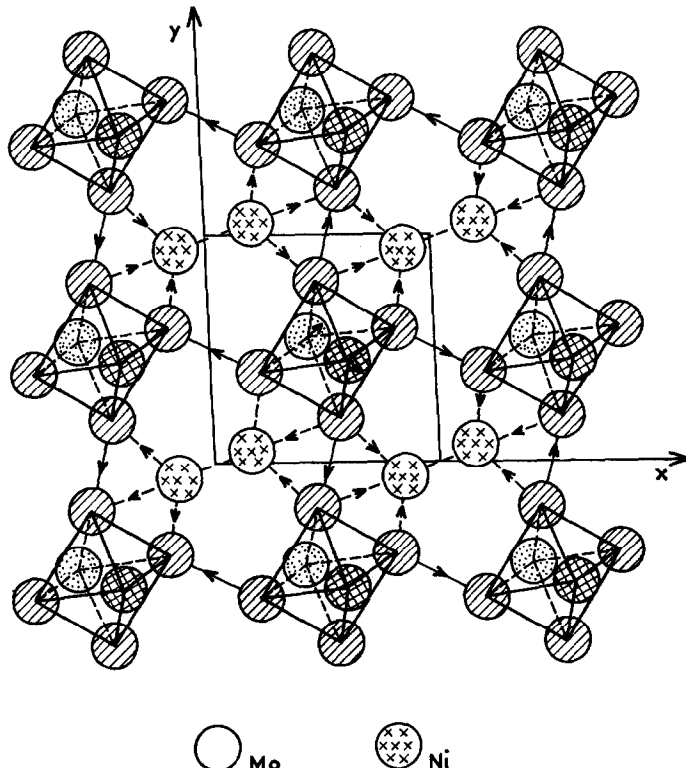


FIG. 4. Liens entre les clusters  $\text{Mo}_6$ .

$1/2$ ,  $y = 1/2$  étant occupé par les atomes de molybdène, sous forme, en première approximation, de clusters  $\text{Mo}_6$ . Ceux-ci ont perdu la symétrie  $D3d$  (caractéristique dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ) les longueurs de liaison molybdène–molybdène étant de 2,59<sub>1</sub>, 2,70<sub>5</sub>, 2,78<sub>4</sub>, 2,79<sub>1</sub>, 2,80<sub>2</sub> Å. Ces groupements  $\text{Mo}_6$  sont toujours reliés parallèlement aux trois axes, par des liaisons molybdène–molybdène de 3,26<sub>7</sub> et 3,34<sub>6</sub> Å (longueurs de liaison égales à 3,26<sub>6</sub> Å dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ).

Ainsi, à ce niveau (atomes de molybdène et de sélénium), le tunnel parallèle à  $z$ , centré sur  $x = 0$ ,  $y = 0$  est totalement inoccupé (Fig. 1).

Les deux positions privilégiées des atomes de nickel se situent à l'intérieur de ce tunnel (Fig. 2), approximativement au centre d'un tétraèdre de sélénium (Fig. 3), les longueurs de liaison nickel–sélénium étant de 2,20<sub>9</sub>, 2,27<sub>6</sub>, 2,29<sub>8</sub>, 2,47<sub>8</sub> Å.

Le rôle de ces atomes de nickel (Fig. 4) est de relier deux clusters  $\text{Mo}_6$ , en mettant en communication "directe" les tunnels de deux mailles voisines centrés sur  $x = 1/2$  et  $y = 1/2$ ; les différentes distances molybdène–nickel ainsi réalisées varient entre 2,46<sub>9</sub> et 2,89<sub>0</sub> Å. Il

faut noter que la distance courte nickel–nickel de 2,26<sub>8</sub> Å ne peut être prise comme base d'une liaison nickel–nickel, le taux d'occupation de chaque site cristallographique n'étant que de 0,33.

Ainsi, la détermination de la structure cristalline de  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  montre bien les possibilités de structure d'accueil de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ . Nous y retrouvons d'autre part, tant au niveau des atomes de molybdène et de nickel, que des atomes de sélénium, le caractère essentiellement métallique déjà mis en évidence dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

### References

1. O. BARS, J. GUILLEVIC, AND D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, (1972).
2. O. BARS, M. SERGENT, AND D. GRANDJEAN, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **270**, 1233 (1970).
3. J. KARLE AND I. L. KARLE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **21**, 849 (1966).
4. "International Tables for X-Ray Crystallography" Mathematical Tables, Vol. 2, p. 302, Kynoch Press, Birmingham, England (1967).
5. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program" SFLS-5 (1966).