

Structure cristalline de NaLiYb₂F₈: Composés isotypes

A. DIB, M. F. GORIUS, ET S. ALÉONARD

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received November 6, 1985; in revised form February 27, 1986

NaLiYb₂F₈ crystallizes in the monoclinic system, space group *C2/c*, with $a = 10.3516(9)$, $b = 8.2069(9)$, $c = 6.9674(7)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $Z = 4$. The crystal structure has been solved from single crystal diffractometer measurements ($\text{AgK}\alpha$ radiation) using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.021 for 1756 independent observed reflections. Two YbF₈ polyhedra share one of their edges to form Yb₂F₁₄ groups which are three-dimensionally linked and create cavities in which Na and Li are located. Yb₂F₁₄ groups share two of their edges with those of one NaF₇ (or NaF₆) polyhedron to form Y₂NaF₂₀ blocks. As well, the structure may be described by the packing of planes formed by these two-dimensionally linked blocks. The description of this structure is compared with that ascribed to NaLiY₂F₈, which has been described in the monoclinic system, space group *P2₁/m*, with $\mathbf{a}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$, $\mathbf{c}' = (\mathbf{b} - \mathbf{a})/2$, $Z = 2$. It is shown that positions of the atoms confer pseudoorthorhombic symmetry on the cell. Lattice parameters of isotopic compounds are given in the pseudoorthorhombic lattice and they are compared with those recently published with the structure described in the monoclinic system, space group *P2₁/m*. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

La caractérisation par diffraction X d'échantillons de compositions variables en fluorures de lithium, de sodium et d'ytterbium, synthétisés entre 650 et 800°C, a mis en évidence l'existence d'un fluorure ternaire isolé pur pour la composition NaLiYb₂F₈.

Des monocristaux ont pu être isolés à partir d'un mélange stoechiométrique, maintenu en tube de nickel scellé sous argon pendant 15 jours à 700°C, puis trempé.

L'examen de clichés de Weissenberg indiquait une maille orthorhombique, de constantes, affinées sur poudre: $a = 10,3516(9)$, $b = 8,2069(9)$, $c = 6,9674(7)$ Å,

son volume de 591 Å³ laissant prévoir la présence de quatre unités formulaires NaLiYb₂F₈ par maille élémentaire. Des extinctions systématiques observées seulement pour hkl avec $h + k = 2n + 1$ et $h0l$ avec $l = 2n + 1$, rendaient possibles les trois groupes spatiaux *Cmcm*, *Cmc2₁*, et *C2cm*. Le dépouillement de son diffractogramme est reproduit dans le tableau I.

Conditions expérimentales

Le cristal étudié se présentait sous forme d'un petit parallélépipède de dimensions 0,095 × 0,11 × 0,12 mm. Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un dif-

TABLEAU I
DÉPOUILLEMENT DU DIFFRACTOGRAMME DE
NaLiYb₂F₈^a

<i>h k l</i>	<i>d</i> _(obs)	<i>d</i> _(cal)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _(obs)	<i>d</i> _(cal)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2 0 0	5,175	5,176	88	0 0 4	1,741	1,742	12
1 1 1	4,726	4,725	69	6 0 0	1,725	1,725	12
0 2 0	4,103	4,103	100	6 0 1	1,675	1,675	16
0 0 2	3,482	3,484	71	5 3 1	1,606	1,606	17
2 2 0	3,217	3,215	50	0 2 4	1,604	1,603	17
1 1 2	3,064	3,063	4	6 2 0	1,591	1,590	7
3 1 1	2,893	2,893	100	3 3 3	1,575	1,575	16
0 2 2	2,656	2,656	46	6 0 2	1,546	1,546	5
1 3 1	2,474	2,473	8	5 1 3	1,519	1,519	8
2 2 2	2,363	2,363	25	6 2 2	1,447	1,447	13
1 1 3	2,185	2,184	19	7 1 1	1,425	1,425	4
1 3 2	2,106	2,106	6	1 1 5	1,362	1,362	6
4 0 2	2,077	2,078	9	2 0 5	1,345	1,346	6
0 4 0	2,052	2,052	62	5 3 3	1,345	1,346	6
5 1 1	1,928	1,929	100	1 5 3	1,329	1,329	4
2 4 0	1,908	1,907	25	6 4 1	1,297	1,297	10
3 1 3	1,876	1,876	44	8 0 0	1,294	1,294	6
2 4 1	1,840	1,840	7	7 3 1	1,279	1,279	8
0 4 2	1,768	1,768	12	3 1 5	1,276	1,276	8

^a *a* = 10,3516(9) Å, *b* = 8,2069(9) Å, *c* = 6,9674(7) Å groupe spatial orthorhombique.

fractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4 à la longueur d'onde de l'argent.

Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3,5 à 30°(θ). Toutes les raies de la sphère d'Ewald ont été mesurées en balayage ω - 2θ, dans un domaine Δω de 1,5° à la vitesse de 0,01° sec⁻¹. Trois réflexions "standard" mesurées avec une périodicité de 200 raies ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal.

Les 4731 réflexions enregistrées ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation. Malgré un coefficient d'absorption linéaire assez élevé (μ = 177 cm⁻¹ à la longueur d'onde de l'argent), les faibles dimensions du cristal, assimilé à une sphère de 0,055 mm de rayon, ont permis de négliger les effets d'absorption. Pour μ_R = 0,97, le facteur de transmission ne varie que de 3% de sa valeur entre 2 et 25° θ.

Resolution et affinement de la structure

Les clichés de Weissenberg et le diffractogramme de NaLiYb₂F₈ indiquant à priori

une maille orthorhombique, les 4731 réflexions enregistrées ont d'abord été moyennées avec cette symétrie. C'est ainsi que 879 réflexions indépendantes et de *I*/σ(*I*) > 3 ont été utilisées pour une première détermination structurale.

Cette dernière a été résolue par la méthode de l'atome lourd, avec les facteurs de diffusion tabulés par Cromer et Waber (3) et les coefficients de dispersion anormale indiqués par Cromer et Liberman (4).

Des sections de Patterson réalisées perpendiculairement à l'axe *b*, avec toutes les réflexions et dans le groupe *P* $\bar{1}$, permettaient de situer les atomes d'ytterbium sur les sites 8(*g*) (*x y* ¼, avec *x* ~ 0,68 et *y* ~ 0,24) du groupe orthorhombique *Cmcm* le plus symétrique.

Des synthèses de Fourier et Fourier-différence réalisées dans ce groupe, ont permis de localiser sans ambiguïté: le sodium en 4(*c*) (0 *y* ¼ avec *y* ~ 0,35) et tous les atomes de fluor: huit sur 2 sites 4(*c*) avec pour *y* respectivement 0,91 et 0,61, huit en 8(*g*) (*x y* ¼ avec *x* ~ 0,72 et *y* ~ 0,98) et seize en 16(*h*) (*x y z* avec *x* ~ 0,86, *y* ~ 0,20, et *z* ~ 0,45). Mais si tous les paramètres atomiques ont pu être affinés, le facteur de véracité n'a pu descendre au-dessous de 6,9% et pour tous les atomes, à l'exception de l'ytterbium, les facteurs thermiques se sont révélés anormalement élevés (de 3 à 9 pour les atomes de fluor et pouvant atteindre 29 pour le sodium).

Des descriptions, à priori possibles, dans les deux autres groupes orthorhombiques *C2cm* et *Cmc2*₁, ne permettaient pas toujours d'affiner les paramètres de position et les facteurs de véracité ne sont descendus respectivement qu'à 8 et 6,8%, moyennant encore de très forts facteurs thermiques pour les atomes de fluor et surtout pour le sodium de (15 à 25).

Si la position de tous les atomes pouvait rendre compte d'un réseau orthorhombique, par contre les valeurs anormales trouvées pour les facteurs de température des

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE
ISOTROPES B_{eq} ^a

Atomes	Sites	$x(\pm\sigma)$	$y(\pm\sigma)$	$z(\pm\sigma)$	$B_{eq}(\pm\sigma)$
Yb	8(<i>f</i>)	0,68682 (1)	0,23711 (2)	0,25000 (2)	0,447 (3)
Na	4(<i>e</i>)	0	0,6547 (4)	$\frac{3}{4}$	1,46 (7)
F(1)	4(<i>e</i>)	$\frac{1}{2}$	0,4115 (5)	$\frac{1}{4}$	0,89 (8)
F(2)	8(<i>f</i>)	0,7188 (3)	0,0261 (4)	0,7488 (6)	1,82 (8)
F(3)	8(<i>f</i>)	0,8616 (3)	0,2034 (4)	0,4487 (4)	1,16 (6)
F(4)	4(<i>e</i>)	$\frac{1}{2}$	0,1101 (6)	$\frac{1}{4}$	3,93 (19)
F(5)	8(<i>f</i>)	0,3621 (3)	0,7035 (4)	0,0516 (4)	1,17 (6)
Li	4(<i>a</i>)	0	0	0	1,96 (35)

^a Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les B_{eq} ont été calculés selon la formule $B_{eq} = (8\pi^2/3) (U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

atomes légers pouvaient indiquer une ambiguïté en ce qui concerne la symétrie ponctuelle du site qu'ils occupent. Les positions trouvées pouvant correspondre à des sites bien définis des deux groupes monocliniques Cc et $C2/c$, sous-groupes des trois groupes spatiaux orthorhombiques, bien que les réflexions hkl et $hk\bar{l}$ soient observées peu différentes, une description de la structure a été envisagée dans le groupe monoclinique le plus symétrique $C2/c$ avec $\beta = 90^\circ$. Il a été attribué aux atomes d'ytterbium, la position générale 8(*f*), à l'atome de sodium un site 4(*e*) $[0\ y\ \frac{1}{4}]$ et aux atomes de fluor deux sites 4(*e*) et trois sites 8(*f*).

En adoptant un réseau monoclinique, les 4731 réflexions mesurées ont permis de garder 1756 réflexions indépendantes, desquelles ont été éliminées 267 de $I/\sigma(I) < 3$ et 55 considérées comme "pas bonnes," car présentant des fonds continus asymétriques de part et d'autre de la réflexion. Ce sont donc 1472 réflexions indépendantes qui ont été utilisées pour une nouvelle détermination structurale.

Après introduction des atomes d'ytterbium ($R = 11\%$), des synthèses de Fourier et Fourier-différence ont confirmé les positions des atomes de sodium et de fluor

trouvées précédemment. Après plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées réduites de l'ensemble des atomes et les facteurs d'agitation thermique d'abord isotropes, puis anisotropes, le facteur de véracité est tombé à 2,4%. A ce niveau, une Fourier-différence a permis de situer le lithium en 4(*a*) (0 0 0) et le résidu final a été abaissé à 2,1% après correction d'extinction ($g = 0,83741 \times 10^{-7}$). Les ellipsoïdes de vibration thermique ont pu être définis pour tous les atomes et une Fourier-différence vérifiait l'absence de tout pic résiduel significatif.

Dans les tableaux II à IV sont rassemblés les coordonnées atomiques, les facteurs thermiques B_{eq} isotropes, les coefficients thermiques anisotropes, ainsi que les principales distances interatomiques. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être fournie sur demande par les auteurs.

Description de la structure

La structure se décrit par la superposition perpendiculairement à la direction c des deux plans cationiques contenant l'ytterbium et le sodium, reproduits sur les Figs. 1 et 2. Ils sont formés par l'enchaîne-

TABLEAU III
FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES ($\beta_{ij} \times 10^3$) DONNÉS PAR
L'EXPRESSION $\exp - [\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl]^a$

Atomes	Sites	$\beta_{11}(\pm\sigma)$	$\beta_{22}(\pm\sigma)$	$\beta_{33}(\pm\sigma)$	$2\beta_{12}(\pm\sigma)$	$2\beta_{13}(\pm\sigma)$	$2\beta_{23}(\pm\sigma)$
Yb	8(f)	0,78 (1)	2,20 (1)	2,13 (2)	-0,10 (2)	-0,30 (2)	0,00 (3)
Na	4(e)	1,6 (2)	4,9 (3)	12,3 (6)	0	-0,6 (6)	0
F(1)	4(e)	1,7 (2)	3,6 (4)	5,1 (6)	0	-0,4 (6)	0
F(2)	8(f)	2,4 (2)	3,6 (3)	17,8 (8)	-1,2 (4)	-0,3 (7)	0,1 (9)
F(3)	8(f)	1,7 (2)	8,2 (4)	2,8 (3)	1,5 (4)	-0,4 (4)	-0,1 (6)
F(4)	4(e)	0,8 (3)	2,8 (5)	55,3 (28)	0	0 (1)	0
F(5)	8(f)	1,6 (2)	8,5 (4)	2,8 (3)	2,0 (4)	-0,5 (4)	0,3 (6)
Li	4(a)	4 (1)	13 (2)	3 (2)	-4 (3)	-3 (2)	11 (3)

^a Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

TABLEAU IV
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)^a

Environnement de Yb				
Yb-	$\left[\begin{array}{l} \text{F(1)} \ 2,40 \ (2) \\ \text{F(2)} \ 2,186 \ (3) \\ \text{F(2)} \ 2,175 \ (3) \\ \text{F(3)} \ 2,293 \ (3) \\ \text{F(3)} \ 2,211 \ (3) \\ \text{F(5)} \ 2,214 \ (3) \\ \text{F(5)} \ 2,296 \ (3) \\ \text{F(4)} \ 2,19 \ (1) \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{F(5)} \ 2,545 \ (6) \\ \text{F(2)} \ 3,477 \ (5) \\ \text{F(2)} \ 2,959 \ (5) \\ \text{F(4)} \ 2,96 \ (1) \\ \text{F(1)} \ 2,71 \ (2) \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{F(3)} \ 2,536 \ (6) \\ \text{F(2)} \ 3,485 \ (5) \\ \text{F(2)} \ 2,944 \ (5) \\ \text{F(1)} \ 2,71 \ (2) \\ \text{F(4)} \ 2,96 \ (1) \end{array} \right.$	
		F(5)-F(2) 2,748 (5)		
		F(5)-F(2) 2,763 (5)	F(2)-F(1) 2,95 (3)	
		F(5)-F(3) 2,763 (4)	F(1)-F(4) 2,474 (6)	
		F(3)-F(2) 2,741 (5)	F(4)-F(2) 2,52 (1)	
	F(3)-F(2) 2,769 (5)			
	Environnement de Na			
	Na-	$\left[\begin{array}{l} \text{F(2)} \ 2,497 \ (3) \times 2 \\ \text{F(3)} \ 2,306 \ (3) \times 2 \\ \text{F(5)} \ 2,301 \ (3) \times 2 \\ \text{F(4)} \ 2,174 \ (6) \\ \text{F(4)} \ 3,50 \ (1) \times 2 \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{F(5)-F(3)} \ 2,763 \ (4) \\ \text{F(5)-F(3)} \ 2,858 \ (4) \\ \text{F(5)-F(2)} \ 2,748 \ (5) \\ \text{F(2)-F(3)} \ 2,741 \ (5) \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{F(2)} \ 2,52 \ (1) \times 2 \\ \text{F(3)} \ 3,887 \ (9) \times 2 \\ \text{F(5)} \ 3,884 \ (9) \times 2 \end{array} \right.$
		Environnement de Li		
		Li-	$\left[\begin{array}{l} \text{F(1)} \ 1,88 \ (2) \times 2 \\ \text{F(3)} \ 2,228 \ (3) \times 2 \\ \text{F(5)} \ 2,226 \ (3) \times 2 \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{l} \text{F(5)} \ 2,71 \ (2) \\ \text{F(5)} \ 3,11 \ (2) \\ \text{F(3)} \ 3,11 \ (2) \\ \text{F(3)} \ 2,71 \ (2) \end{array} \right.$
			F(3)-F(5) 2,763 (4)	
			F(3)-F(5) 2,858 (4)	

^a Distances Yb-Yb: Atomes situés dans un même groupement Yb₂F₁₄: 3,867. Atomes situés dans deux groupements Yb₇F₁₄: 4,307 et 4,281. Distances Yb-Na: Atomes situés dans les polyèdres entourant la cavité occupée par le lithium: 3,361. Deux autres distances: 3,752 et 4,041. Distances Na-Na (Chaînes //c): 4,732.

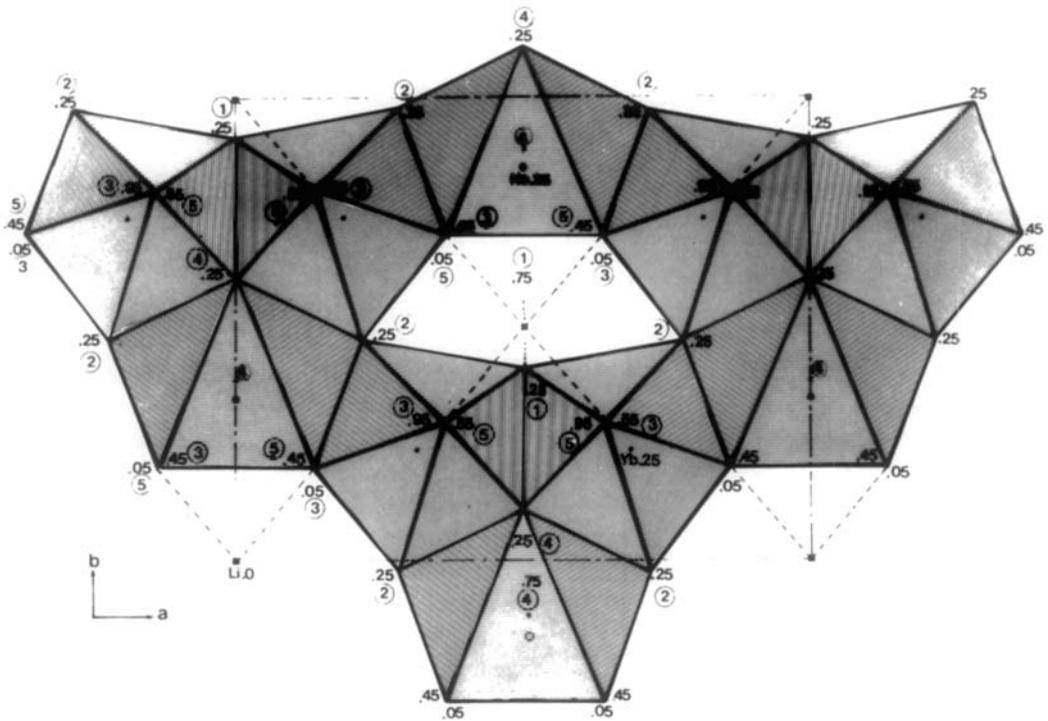


FIG. 1. Projection (001) de la structure de $\text{NaLiYb}_2\text{F}_8$: plan cationique à la cote $z = \frac{1}{4}$.

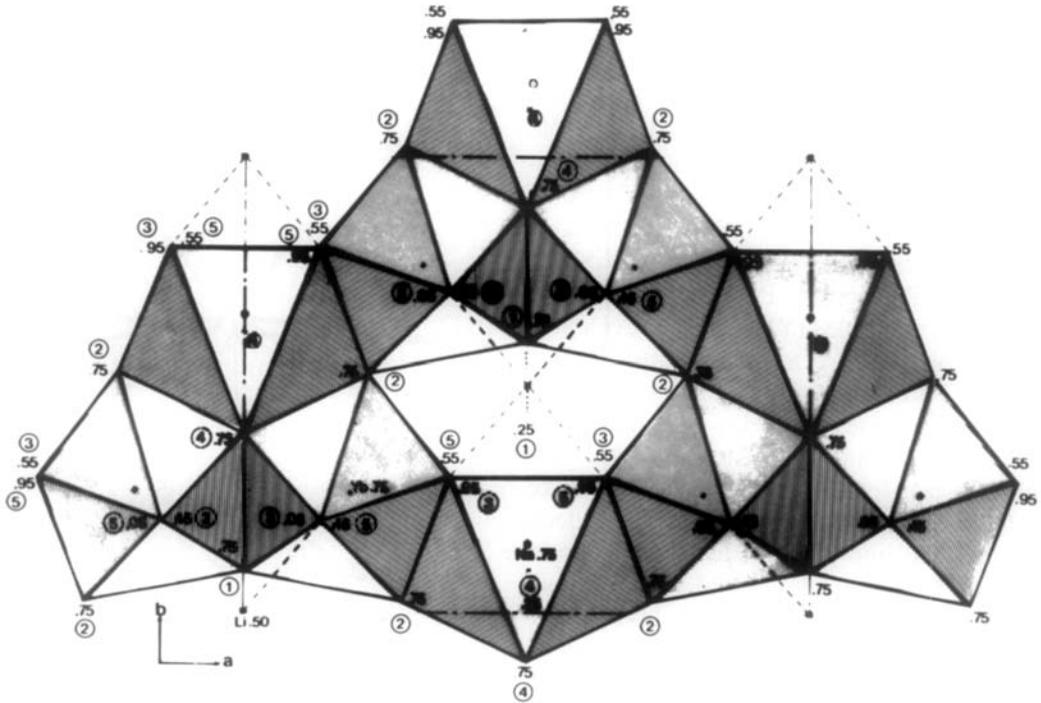


FIG. 2. Projection (001) de la structure de $\text{NaLiYb}_2\text{F}_8$: plan cationique à la cote $z = \frac{3}{4}$.

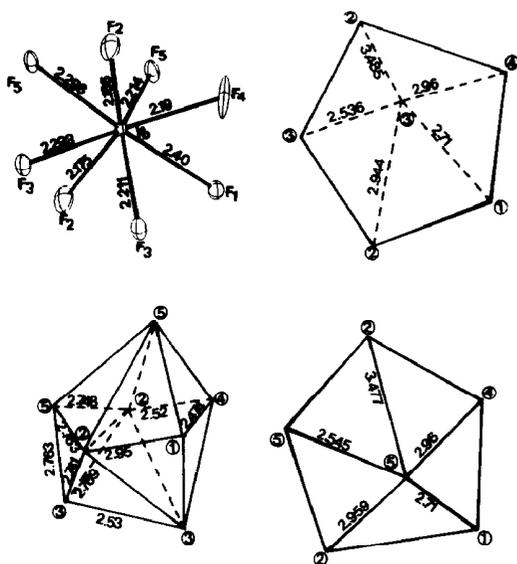


FIG. 3. Environnement fluoré de l'atome Yb (YbF_8).

ment bidimensionnel de polyèdres (YbF_8) et (NaF_9) (ou (NaF_7)) si l'on ne tient compte que des distances $\text{Na}-\text{F} < 3,5 \text{ \AA}$. Ces deux polyèdres peuvent être considérés comme dérivant de bipyramides pentagonales.

Celle entourant l'ytterbium (Fig. 3) a conservé quatre sommets équatoriaux, le cinquième étant remplacé par les deux atomes F(3) et F(5) situés de part et d'autre de ce plan à des distances $\text{Yb}-\text{F}$ (2,29 Å) à peine supérieures aux distances axiales (2,21 Å). Par contre, l'une des quatre distances équatoriales ($\text{Yb}-\text{F}(1)$) se révèle très supérieure (2,40 Å) aux trois autres ($\sim 2,18 \text{ \AA}$). Or, l'atome F(1) est celui dont les vibrations thermiques sont les plus isotropes alors que l'atome F(4) est caractérisé, lui, par une très forte vibration parallèle à l'axe c (Fig. 3). Il est à remarquer que ces deux atomes ont une position bien particulière: F(4) est le sommet équatorial autour duquel se forment des groupements $\text{Yb}_2\text{NaF}_{20}$ constitués d'un polyèdre NaF_9 et de deux polyèdres YbF_8 liés par l'arête F(1)–F(4).

La "bipyramide" entourant l'atome de sodium (Fig. 4) ne conserve que trois som-

ments équatoriaux, les deux autres étant remplacés par les atomes F(3), à des distances $\sim 2,30 \text{ \AA}$.

La distance équatoriale $\text{Na}-\text{F}(4)$ de 2,17 Å, peu différente de la distance $\text{Yb}-\text{F}(4)$, est nettement inférieure aux deux autres. Quant aux distances axiales $\text{Na}-\text{F}(4)$ de 3,50 Å (Figs. 1 et 2), elles se révèlent très supérieures à toutes les autres.

En fait, les plans $(0\ 0\ z)$ de cotes $z = \pm \frac{1}{4}$ peuvent être décrits par la liaison par leurs sommets F(2), des groupements Yb_2F_{14} formés par deux polyèdres YbF_8 liés par leurs arêtes F(1)–F(4). La charpente de la structure peut alors être considérée comme constituée par l'enchaînement tridimensionnel de ces groupements Yb_2F_{14} , qui mettent en commun leurs arêtes F(3)–F(3) et F(5)–F(5) avec celles des polyèdres YbF_8 appartenant à deux groupements Yb_2F_{14} des plans adjacents (Fig. 5).

Dans cet enchaînement tridimensionnel, les polyèdres NaF_9 situés dans les plans $(0\ 0\ \pm \frac{1}{4})$ relient trois groupements Yb_2F_{14} de ce même plan à deux groupements Yb_2F_{14} si-

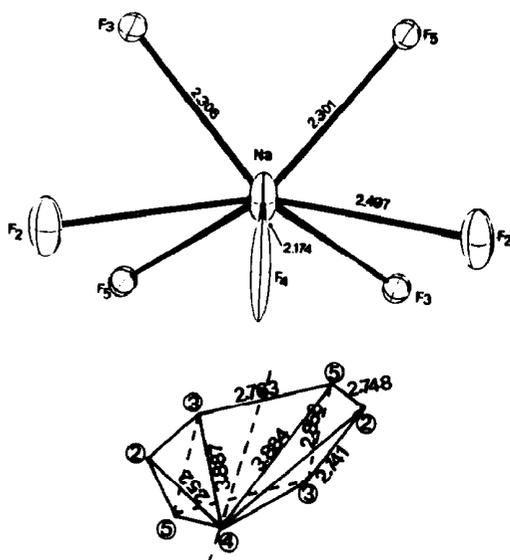


FIG. 4. Environnement fluoré de l'atome Na (NaF_7 avec $\text{Na}-\text{F} < 3 \text{ \AA}$).

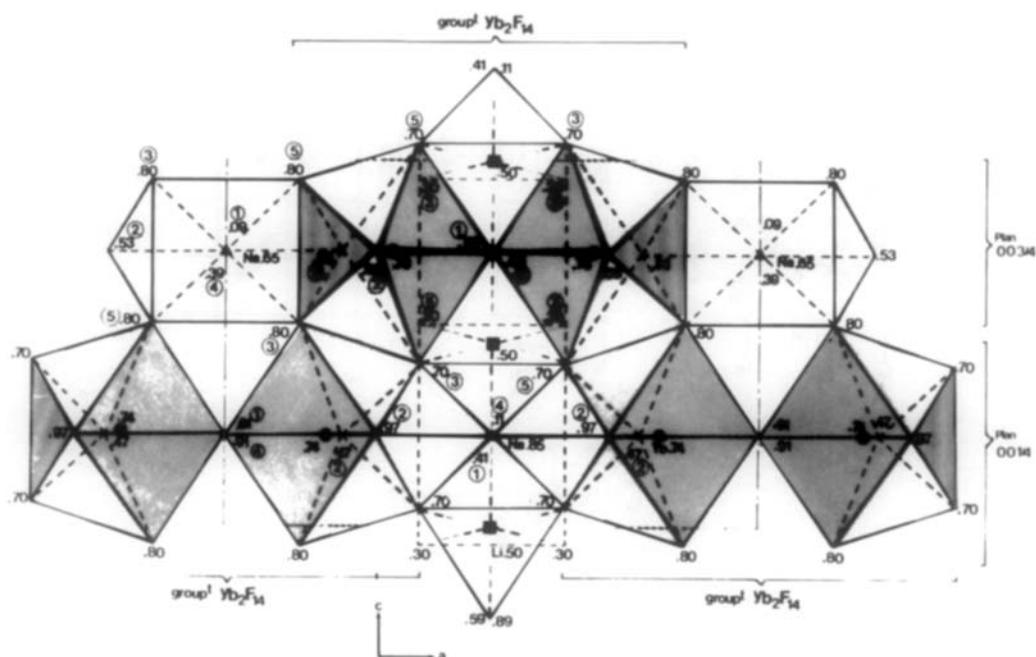


FIG. 5. Projection (010) du plan cationique de cote $y = \frac{3}{4}$.

tués dans les plans respectivement supérieur et inférieur.

Les atomes de lithium (Fig. 6) se logent entre les plans cationiques ($0\ 0\ \pm\frac{1}{4}$), aux cotes $z = 0$ et $\frac{1}{2}$, dans de petits "tunnels" parallèles à l'axe c . Ils présentent un environnement octaédrique, avec cinq atomes de fluor appartenant à trois groupements Yb_2F_{14} d'un plan (1 F(1), 2 F(5) et 2 F(3)) et le sixième à un groupement Yb_2F_{14} du plan supérieur ou inférieur. Les distances "axiales" Li-F(1) de 1,88 Å sont nettement inférieures aux quatre autres "équatoriales" (2,227 Å).

Discussion: Existence de composés isotopes

Le fait que les positions trouvées pour tous les atomes correspondent à des sites du groupe orthorhombique $Cmcm$ indique qu'en dehors des éléments de symétrie du groupe $C2/c$ reproduits sur la Figure 7a, la

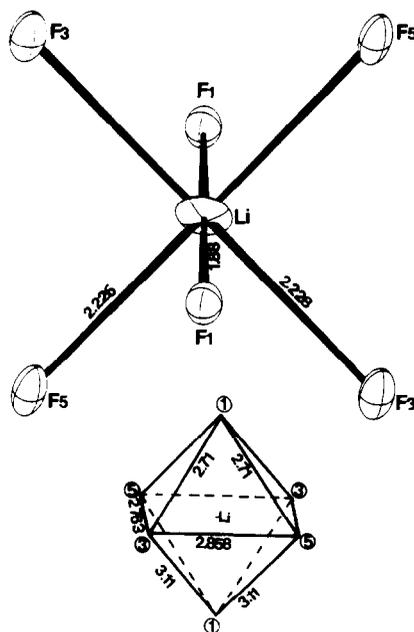


FIG. 6. Environnement fluoré de l'atome Li (LiF_6).

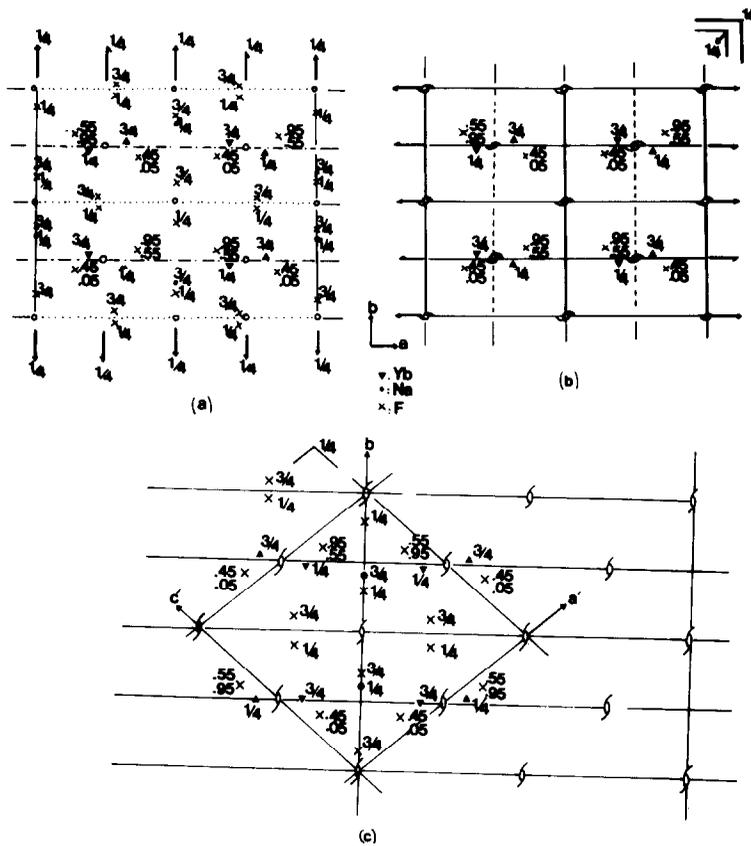


FIG. 7. (a) Eléments de symétrie appartenant au groupe $C2/c$. (b) Eléments de symétrie supplémentaires appartenant au groupe $Cmcm$. (c) Maille élémentaire monoclinique ($P2_1/m$) proposée pour $NaLiY_2F_8$.

structure présente comme éléments de pseudosymétrie les axes et miroirs du groupe $Cmcm$, représentés sur la Figure 7b.

A la fin de ce travail a été publiée la structure du composé $NaLiY_2F_8(1)$, décrite par les auteurs dans une maille monoclinique de constantes $a' = (a + b)/2$, $b' = c$, $c' = (b - a)/2$, groupe spatial $P2_1/m$, $Z = 2$ (Fig. 7c). La structure proposée est identique à celle de $NaLiYb_2F_8$ mais avec uniquement trois éléments de symétrie qui appartiennent au groupe $Cmcm$ (centre de symétrie, miroirs et axes hélicoïdaux: Fig. 7b) dont un seul se trouve dans le groupe $C2/c$ (centre de symétrie).

Les affinements réalisés en vue de dé-

crire $NaLiYb_2F_8$ avec la maille et le groupe spatial indiqués pour $NaLiY_2F_8$ ont conduit aux mêmes positions que celles trouvées dans le groupe $C2/c$, mais moyennant des facteurs thermiques élevés (de 4 à 9) pour les atomes de fluor, 28 pour le sodium) et avec un résidu cristallographique de 7,4%.

Le motif de $NaLiY_2F_8$ serait donc moins symétrique que celui de $NaLiYb_2F_8$, avec toutefois deux éléments de symétrie qui ne sont que des éléments de pseudosymétrie dans la maille $C2/c$. Par contre, les éléments de symétrie de $C2/c$ ne seraient plus que des éléments de pseudosymétrie pour $NaLiY_2F_8$ (plans de glissement, axes hélicoïdaux et d'ordre 2, parallèles à $[010]$).

TABLEAU V
PARAMETRES DE MAILLE DES COMPOSES NaLiLn₂F₈

Composes	R_{int} ^a (%)	Maille pseudoorthorhombique (cc travail)			Maille monoclinique $P2_1/m$ (Z)				Volume moleculaire ^b (Å ³)	Densite ^b (g/cm ³)
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)		
NaLiY ₂ F ₈	1,019	10,435 (1)	8,2651 (9)	7,028 (1)	^a } 6,6558 (7) (2) } 6,645 (3)	7,028 (1)	6,658 (7)	103,24	151,5	3,94
NaLiHo ₂ F ₈	1,015	10,423 (1)	8,2707 (6)	7,0251 (6)	^a } 6,6529 (6) (2) } 6,647 (3)	7,0251 (6)	6,6529 (6)	103,14	151,4	5,61
NaLiEr ₂ F ₈	1,004	10,4085 (1)	8,2476 (5)	7,0053 (6)	^a } 6,6400 (3) (2) } 6,628 (2)	7,0053 (6)	6,6400 (3)	103,21	150,3	5,70
NaLiTm ₂ F ₈	0,994	10,363 (1)	8,2195 (6)	6,974 (1)	^a } 6,6135 (6) (2) } 6,600 (4)	6,974 (1)	6,6135 (6)	103,16	148,5	5,82
NaLiYb ₂ F ₈	0,985	10,3516 (9)	8,2069 (9)	6,9674 (7)	^a } 6,6051 (7) (2) } 6,582 (3)	6,9674 (7)	6,6051 (7)	103,18	148,0	5,92
NaLiLu ₂ F ₈	0,977	10,3229 (7)	8,1838 (3)	6,9363 (5)	^a } 6,5866 (4) (2) } 6,564 (2)	6,9363 (5)	6,5866 (4)	103,18	146,5	6,03

^a Paramètres de maille déduits de ceux de la maille pseudoorthorhombique.

^b Calcul avec la maille pseudoorthorhombique.

Qu'avec deux ions Ln^{3+} différents une même description structurale puisse être effectuée dans deux mailles différentes et avec les mêmes éléments qui seront soit de symétrie soit de pseudosymétrie selon la terre rare, pourrait traduire une évolution de la structure en fonction du rayon ionique de Ln^{3+} (Y ou lanthanide).

En fait, pour les composés isotypes que nous avons obtenus avec $Ln = Ho-Lu$, les diffractogrammes réalisés à vitesse lente ($1/16^\circ \theta/mm$), ont pu tous être indexés dans le système orthorhombique sans qu'aient été observés les dédoublements indiquant pour l'un quelconque des composés des angles β ou γ différents de 90° : tout écart à cette valeur pourrait donc être considéré comme inférieur à la précision des données expérimentales.

Mais ces mêmes composés viennent

d'être signalés par Zambon et autres (2) qui eux les indexent tous dans la maille monoclinique $P2_1/m$. Dans le tableau V, la comparaison des caractéristiques cristallographiques obtenues au cours des deux études rend compte de l'existence d'un problème en ce qui concerne le choix de la symétrie de la maille unitaire.

References

1. D. AVIGNANT, D. ZAMBON, J. METIN, ET J. C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Minér.* **21**, 771 (1984).
2. D. ZAMBON, J. METIN, B. PICAUD, ET D. AVIGNANT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **301** (Série II), 1235 (1985).
3. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1985).
4. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
5. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).