

Affinement de la structure cristalline du cinabre α -HgS

par PATRICK AUVRAY et FRANÇOISE GENET,

Laboratoire C. N. E. T.-C. N. R. S., Département de physique, matériaux et technologie, Lannion (1).

Nous avons entrepris de déterminer la configuration absolue du cinabre, notamment dans le but d'établir une corrélation entre la structure du cristal et le sens du pouvoir rotatoire. En effet, des études effectuées sur des échantillons de cinabre (Zallen, 1967; Jerphagnon, 1967; Boyd *et al.*, 1968; Roberts *et al.*, 1971; Sapriel, 1971; Ayrault *et al.*, 1972) ont montré le grand intérêt de ce matériau, en particulier, dans le domaine de l'optique non linéaire.

Les monocristaux étudiés ont été obtenus par voie hydrothermale (Toudic *et al.*, 1969, 1971; Toudic, 1972). Ils présentent les formes du prisme hexagonal {1010} et des rhomboèdres {1012} et {2025} et ne présentent aucune face qui permette de distinguer les énantiomorphes entre eux.

Nous rappelons les principales données cristallographiques du cinabre :

a : 4,145 Å \pm 0,002 Å ; c : 9,496 Å \pm 0,002 Å ;
 V : 141,2 Å³ \pm 0,2 Å³ ; Z : 3.

(De Meulenaer *et al.*, 1965) suivant la méthode de Tompa (Alcock, 1969) les corrections d'absorption pour 196 réflexions indépendantes.

Pour les calculs d'affinement (Busing *et al.*, 1971), nous avons choisi, *a priori*, le groupe spatial $P_{3,21}$ avec :

3 Hg en position x_1 0 2/3, 0 x_1 1/3, \bar{x}_1 \bar{x}_1 0
 et 3 S en position x_2 0 1/6, 0 x_2 5/6, \bar{x}_2 \bar{x}_2 1/2

En partant des coordonnées publiées par Aurivillius ($x_1 = 0,720$ et $x_2 = 0,485$), le facteur R est de 11,8 % à l'issue des trois premiers cycles d'affinement. L'introduction dans les cycles suivant des facteurs d'agitation thermique anisotrope et de la diffusion anormale a descendu la valeur du facteur résiduel à 7,6 %, les mesures d'intensité étant pondérées par l'erreur statistique de comptage.

Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Coordonnées des atomes et coefficients d'agitation thermique anisotrope.

	x	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}
Hg	0,7198 (5)	0,0392 (16)	0,0460 (13)	0,0061 (2)	— 0,0030 (3)
S	0,4889 (28)	0,0285 (61)	0,0249 (57)	0,0056 (12)	— 0,0025 (20)

Densité mesurée (Allen *et al.*, 1913) 8,176 g/cm³ ; densité calculée 8,20 \pm 0,01 g/cm³ ; groupe spatial $P_{3,21}$ ou $P_{3,121}$.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles publiées par Aurivillius (1950) ($a = 4,146$ Å, $c = 9,497$ Å).

Du fait de la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu \simeq 1\ 600$ cm⁻¹ pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre), la forme du cristal influe considérablement sur la valeur des mesures d'intensité. La structure proposée par Aurivillius a été déterminée à partir de mesures d'intensité non corrigées par l'absorption : ces mesures ont été faites sur un fragment de cinabre naturel, de forme aplatie. Nous avons mesuré les intensités au diffractomètre automatique avec la radiation $K\alpha$ du cuivre pour un petit cristal presque isométrique, puis effectué par programme

TABLEAU II.

Comparaison entre les intensités calculées et observées des réflexions présentant un écart significatif à la loi de Friedel.

h	k	l	$\left(\frac{I^+}{I^-}\right)$ calc.	$\left(\frac{I^+}{I^-}\right)$ obs.
1	1	2	0,89	0,86
2	1	2	0,92	0,85
2	3	2	0,91	0,91
1	1	4	0,89	0,80
1	3	4	0,90	0,84
2	2	6	0,85	0,75
1	1	8	0,81	0,67
1	1	10	0,84	0,79

(1) Route de Trégastel, 22301 Lannion (France).

La configuration absolue de la structure a été déterminée en utilisant la méthode de Bijvoet (Bijvoet *et al.*, 1971). Dans le tableau II. on donne les couples de réflexions présentant les écarts les plus significatifs à la loi de Friedel. Nous avons pu, de cette manière, vérifier que le groupe spatial $P3_221$ est correct.

La structure est constituée de chaînes (-Hg-S-) infinies, enroulées en spirale d'axes parallèles à l'axe ternaire. La liaison Hg-S a pour longueur $2,368 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$, les angles S-Hg-S et Hg-S-Hg ont respectivement pour valeur :

$$\begin{aligned}(\text{S-Hg-S}) &= 172^{\circ},8 \pm 0^{\circ},2 \\ (\text{Hg-S-Hg}) &= 104^{\circ},7 \pm 0^{\circ},2\end{aligned}$$

Nous essayerons de préciser ces résultats en utilisant des mesures diffractométriques d'intensité réalisées à l'aide de la radiation $K\alpha$ du molybdène de façon, d'une part, à augmenter le nombre des réflexions indépendantes mesurables et, d'autre part, à diminuer la valeur du coefficient d'absorption. Nous tenterons de relier le sens du pouvoir rotatoire au sens de rotation des hélices structurales.

Manuscrit reçu le 21 novembre 1972.

Accepté pour publication le 28 juin 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- ALCOCK, N. W. (1969). — Proceedings of the 1969 international summer school on crystallographic computing, Munksgaard, p. 271-278.
- ALLEN, E. T. et CRENSHAW, Z. L. (1913). — *Z. Anorg. allg. Chem. Dtsch.*, 79, 158.
- AURIVILLIUS, K. L. (1950). — *Acta chem. scan., Danem.*, 4, 1413-1436.
- AYRAULT, B., LANGLOIS, H., LE FIN, F., TOUDIC, Y. et PALMIER, J. F. (1972). — *Opt. Com.*, 5, 4, 239.
- BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. et VAN BOMMEL, A. J. (1971). — *Nature, G. B.*, 168, 271.
- BOYD, G. D., BRIDGES, T. J. et BURKHARDT, E. G. (1968). — *I. E. E. E., J. Quant. Elect. QE-4*, 515.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. et LEVY, H. A. (1971). — *O. R. X. F. L. S.*, 3.
- DE MEULENAER, J. et TOMPA, H. (1965). — *Acta Crystallogr. Danem.*, 19, 1014.
- JERPHAGNON, J., BATIFOL, E., TSCOUARIS, G. et SOURBE, M. (1967). — *C. R. Acad. sci. Fr.*, 265, 495.
- ROBERTS, G. G. et ZALLEN, R. (1971). — *J. Phys., Fr. C.*, 4, 1890.
- SAPRIEL, J. (1971). — *Appl. Phys. Letters, U. S. A.*, 19, 533.
- TOUDIC, Y. et AUMONT, R. (1969). — *C. R. Acad. sci. Fr.*, 269, 74.
- TOUDIC, Y. et AUMONT, R. (1971). — *J. Crystal Growth*, 10, 170.
- TOUDIC, Y., REGRENY, A., PASSARET, M., AUMONT, R. et BAYON, J. F. (1972). — *J. Crystal Growth*, 13-14, 519.
- ZALLEN, R. (1967). — Proc. of II-VI Semiconductors Compounds International Conference.

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.

(1973), 96, 219-222.

Constantes cristallographiques de deux oxydes mixtes de tellure et de lithium Li_2TeO_4 et $\text{Li}_4\text{Te}_2\text{O}_7$

par ALAIN NORBERT, DANIELLE CACHAU-HERREILLAT, JACQUES MORET et MAURICE MAURIN, Laboratoire de Chimie minérale C (1), Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

Une étude systématique du système TeO_2 - TeO_3 - Li_2O a permis, d'une part de confirmer l'existence du tellurate de lithium Li_2TeO_4 ou $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3$ (Tarte *et al.*, 1971), d'autre part de mettre en évidence une phase mixte mettant en jeu simultanément du tellure aux degrés d'oxydation IV et VI, $\text{Li}_4\text{Te}_2\text{O}_7$ ou $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_2$, TeO_3 (Moret *et al.*, 1972).

Une étude des conditions de synthèse hydrothermale du tellurate Li_2TeO_4 , à partir de lithine hydratée et d'acide tellurique (Moret, 1972) a permis d'obtenir des monocristaux de cette phase qui se présentent

sous forme de plaquettes hexagonales allongées. Il a ainsi été possible d'étudier la diffraction des rayons X sur un monocristal, au rétigraphe de Rimsky. Cette étude confirme les hypothèses de Tarte concernant la symétrie quadratique et les paramètres de la maille cristalline. L'axe d'allongement du cristal en forme de plaquette est l'axe de symétrie d'ordre 4. La présence de 4 plans de symétrie passant par cet axe conduit au groupe de Laüe $4/m m m$. L'absence des taches $(00l)$ pour $l \neq 4n$ caractérise un axe hélicoïdal 4_1 ou 4_3 ; ainsi, seuls les deux groupes non centrosymétriques équivalents : P_{4122} et P_{4322} peuvent être retenus pour la maille du tellurate Li_2TeO_4 .

Un affinement des paramètres (tableau I) à partir

(1) ERA. 314 chimie des matériaux Univ. des sciences et techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex.