



Document complémentaire : Etude expérimentale et théorique d'un nouveau composé halogène pnicture $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$

Supplementary material: Experimental and theoretical study of a new pnictidehalide compound $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$

Messaoud Kheit^a, Soumia Merazka^b, Mohammed Kars^{*, b, c},
Adrian Gómez-Herrero^d, Thierry Roisnel^e et Mohamed Sidoumou^f

^a Département de Chimie, Ecole normale supérieure, El Bachir El Ibrahimi de Kouba
ENS, BP92 16006 Kouba, Alger, Algérie

^b Faculté de Chimie, Laboratoire Sciences des matériaux, Université des Sciences et de
la Technologie Houari-Boumediene, USTHB, BP32 16111, El-Alia Bab-Ezzouar, Algérie

^c Département de Chimie, Laboratoire Chimie Physique Moléculaire et
Macromoléculaire (LCPMM), BP 270 Route de Soumaa, Université Blida 1, Blida,
Algérie

^d Centro de Microscopia Electrónica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^e CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes), Université de Rennes 1,
UMR 6226, F-35000 Rennes, France

^f Département de Physique, Laboratoire de Physique Théorique et Interaction
Rayonnement Matière, BP 270 Route de Soumaa, Université Blida 1, Blida, Algérie

Courriels : messaoud.kheit@g.ens-kouba.dz (M. Kheit), soumiamerazka@gmail.com
(S. Merazka), mkarsdz@yahoo.fr (M. Kars), adriangh@pdi.ucm.es (A. Gómez-Herrero),
thierry.roisnel@univ-rennes1.fr (T. Roisnel), sidoumou@hotmail.com (M. Sidoumou)

* Auteur correspondant.

TABLEAU SUPPLÉMENTAIRE S1. Les composés ternaires pnictures de type $M_aZ_bX_c$ ($M = \text{Hg, Cd}$; $Z = \text{As, Sb}$, P et $X = \text{Cl, Br, I}$) connus à ce jour [1–3]

M_2ZX_2	$\text{Hg}_2\text{SbBr}_2, \text{Hg}_2\text{AsCl}_2,$ Hg_2AsBr_2 $\text{Hg}_2\text{Pcl}_2,$ $\text{Cd}_2\text{AsCl}_2, \text{Cd}_2\text{SbBr}_2$	$M_2Z_3X_1$	$\text{Hg}_2\text{As}_3\text{Br}, \text{Hg}_2\text{P}_3\text{Br}, \text{Hg}_2\text{P}_3\text{Cl}$ $\text{Cd}_2\text{As}_3\text{Cl}, \text{Cd}_2\text{As}_3\text{Br}, \text{Cd}_2\text{As}_3\text{I}$ $\text{Cd}_2\text{P}_3\text{Br}, \text{Cd}_2\text{P}_3\text{Cl}, \text{Hg}_2\text{As}_3\text{I}$
M_3ZX_3	$\text{Cd}_3\text{Pcl}_3, \text{Cd}_3\text{PI}_3, \text{Cd}_3\text{AsCl}_3$ $\text{Cd}_3\text{AsI}_3, \text{Hg}_3\text{Pcl}_3.$	$M_4Z_2X_3$	$\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Br}_3, \text{Hg}_4\text{As}_2\text{I}_3,$ $\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$ $\text{Hg}_4\text{P}_2\text{Cl}_3, \text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{I}_3, \text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3;$ $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{Cl}_3, \text{Cd}_4\text{As}_2\text{Br}_3, \text{Cd}_4\text{P}_2\text{I}_3$ $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3, \text{Cd}_4\text{P}_2\text{Cl}_3, \text{Cd}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$
$M_5Z_2X_6$	$\text{Hg}_5\text{Sb}_2\text{I}_6$	$M_5Z_2X_4$	$\text{Hg}_5\text{P}_2\text{Br}_4, \text{Cd}_5\text{P}_2\text{Br}_4$
$M_{7+\delta}Z_4X_6$	$\text{Hg}_7\text{Sb}_4\text{Br}_6, \text{Hg}_{7.1}\text{Sb}_3\text{AsBr}_6$ $\text{Hg}_{7.4}\text{As}_4\text{Cl}_6, \text{Hg}_7\text{P}_4\text{Br}_6,$ $\text{Cd}_7\text{P}_4\text{Cl}_6$	$M_7Z_6X_4$	$\text{Hg}_7\text{P}_6\text{Br}_4$
M_8Z_7X	$\text{Cd}_8\text{As}_4\text{Cl}$	$M_9Z_5X_6$	$\text{Hg}_9\text{P}_5\text{I}_6$
$M_{12}Z_6X_{12}$	$\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br} + \text{I})_{12}^*$	$M_{19}Z_{10}X_{18}$	$\text{Hg}_{19}\text{Sb}_{10}\text{Br}_{18}$
$\text{MX}_2/\text{M}_2\text{X}_2$	$\text{HgI}_2, \text{HgBr}_2/\text{Hg}_2\text{I}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2$	ZX_3	$\text{SbI}_3, \text{SbBr}_3$

* Le présent travail

TABLEAU SUPPLÉMENTAIRE S2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å^2)

Atomes	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	sof
Hg ₁	0,7449(2)	0,01747(16)	0,25920(13)	0,0551(7)	1
Hg ₂	1,3758(2)	-0,51714(18)	0,14013(16)	0,0614(8)	1
Hg ₃	0,2454(2)	0,1246(2)	0,15665(16)	0,0640(8)	1
Hg ₄	1,0206(2)	-0,27158(15)	0,27079(14)	0,0532(6)	1
Hg ₅	0,7871(2)	0,29797(15)	0,09928(14)	0,0538(6)	1
Hg ₆	0,59134(19)	-0,17570(17)	0,46999(14)	0,0554(7)	1
Sb ₁	0,8666(3)	-0,09680(19)	0,39352(16)	0,0353(7)	1
Sb ₂	1,0412(3)	-0,5010(2)	0,11349(17)	0,0372(8)	1
Sb ₃	0,5646(2)	0,1024(2)	0,11541(18)	0,0362(8)	1
I ₁	0,3544(3)	-0,0720(3)	0,3086(3)	0,0438(14)	0,15(3)
I ₂	1,4514(4)	-0,6876(3)	-0,0743(2)	0,0604(14)	0,66(4)
I ₃	0,2810(3)	-0,3016(2)	0,49289(19)	0,0434(10)	0,91(3)
I ₄	0,1190(3)	0,2694(3)	0,33428(19)	0,0467(12)	0,73(4)
I ₅	1,6465(3)	-0,5006(3)	0,3145(2)	0,0499(12)	0,77(4)
I ₆	-0,0240(4)	-0,1290(3)	0,0580(3)	0,0386(12)	0,18(3)
Br ₁	0,3544(3)	-0,0720(3)	0,3086(3)	0,0438(14)	0,85(3)
Br ₂	1,4514(4)	-0,6876(3)	-0,0743(2)	0,0604(14)	0,34(4)
Br ₃	0,2810(3)	-0,3016(2)	0,49289(19)	0,0434(10)	0,09(3)
Br ₄	0,1190(3)	0,2694(3)	0,33428(19)	0,0467(12)	0,27(4)
Br ₅	1,6465(3)	-0,5006(3)	0,3145(2)	0,0499(12)	0,23(4)
Br ₆	-0,0240(4)	-0,1290(3)	0,0580(3)	0,0386(12)	0,82(3)

TABLEAU SUPPLÉMENTAIRE S3. Facteurs thermiques anisotropes équivalents U_{ij}

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg ₁	0,0686(8)	0,0599(9)	0,0514(8)	0,0174(7)	0,0055(6)	0,0448(7)
Hg ₂	0,0518(8)	0,0720(11)	0,0676(9)	0,0203(7)	0,0051(6)	0,0422(8)
Hg ₃	0,0563(8)	0,0830(13)	0,0620(9)	0,0211(8)	0,0293(7)	0,0357(9)
Hg ₄	0,0710(9)	0,0422(8)	0,0546(8)	0,0248(6)	0,0222(6)	0,0238(6)
Hg ₅	0,0721(9)	0,0407(7)	0,0574(8)	0,0082(6)	0,0149(6)	0,0362(7)
Hg ₆	0,0545(8)	0,0638(10)	0,0581(8)	0,0125(7)	0,0253(6)	0,0359(8)
Sb ₁	0,0462(10)	0,0368(10)	0,0281(8)	0,0120(8)	0,0049(7)	0,0222(8)
Sb ₂	0,0446(10)	0,0395(11)	0,0373(10)	0,0131(8)	0,0160(8)	0,0246(9)
Sb ₃	0,0372(8)	0,0423(11)	0,0412(10)	0,0063(7)	0,0076(7)	0,0348(9)
I ₁	0,0360(14)	0,0503(19)	0,0575(19)	-0,0009(11)	0,0126(11)	0,0437(16)
I ₂	0,081(2)	0,0530(19)	0,0441(15)	0,0120(14)	-0,0035(12)	0,0316(13)
I ₃	0,0486(13)	0,0455(14)	0,0399(12)	0,0037(9)	0,0154(8)	0,0267(10)
I ₄	0,0394(12)	0,078(2)	0,0321(11)	0,0228(11)	0,0123(8)	0,0301(11)
I ₅	0,0610(17)	0,0524(17)	0,0379(13)	0,0198(11)	0,0055(9)	0,0236(11)
I ₆	0,0444(15)	0,0266(14)	0,0458(16)	-0,0028(9)	0,0071(10)	0,0261(12)
Br ₁	0,0360(14)	0,0503(19)	0,0575(19)	-0,0009(11)	0,0126(11)	0,0437(16)
Br ₂	0,081(2)	0,0530(19)	0,0441(15)	0,0120(14)	-0,0035(12)	0,0316(13)
Br ₃	0,0486(13)	0,0455(14)	0,0399(12)	0,0037(9)	0,0154(8)	0,0267(10)
Br ₄	0,0394(12)	0,078(2)	0,0321(11)	0,0228(11)	0,0123(8)	0,0301(11)
Br ₅	0,0610(17)	0,0524(17)	0,0379(13)	0,0198(11)	0,0055(9)	0,0236(11)
Br ₆	0,0444(15)	0,0266(14)	0,0458(16)	-0,0028(9)	0,0071(10)	0,0261(12)

TABLEAU SUPPLÉMENTAIRE S4. Valences de liaison (BVS), et principales distances interatomiques (Å)

Atomes	BVS	Distances (Å)		Atomes	BVS	Distances (Å)	
Hg ₁	2,675	Hg ₁ -Sb ₁ = 2,675(3)		Hg ₂	2,829	Hg ₂ -Sb ₂ = 2,626(3)	
		Hg ₁ -Sb ₃ = 2,687(3)				Hg ₂ -X ₂ = 2,885(4)	
X ₁	0,833	Hg ₁ -X ₁ = 3,247(4)				Hg ₂ -X ₂ = 2,958(5)	
X ₂	1,099	Hg ₁ -X ₂ = 3,454(5)		X ₅	1,038	Hg ₂ -X ₅ = 2,662(3)	
X ₄	0,923	Hg ₁ -X ₄ = 3,374(4)					
X ₆	0,884	Hg ₁ -X ₆ = 3,455(4)					
Hg ₃	2,468	Hg ₃ -Sb ₃ = 2,669(3)		Hg ₄	2,735	Hg ₄ -Sb ₁ = 2,679(3)	
		Hg ₃ -X ₄ = 2,692(3)				Hg ₄ -Sb ₂ = 2,693(3)	
		Hg ₃ -X ₆ = 2,896(4)				Hg ₄ -X ₁ = 2,936(4)	
		Hg ₃ -X ₆ = 2,936(4)		X ₃	1,045	Hg ₄ -X ₃ = 3,307(3)	
Hg ₅	2,805	Hg ₅ -Sb ₂ = 2,662(3)		Hg ₆	2,529	Hg ₁ -Sb ₁ = 2,675(3)	
		Hg ₅ -Sb ₃ = 2,662(3)				Hg ₁ -Sb ₃ = 2,687(3)	
		Hg ₅ -X ₂ = 3,165(4)				Hg ₁ -X ₁ = 3,247(4)	
		Hg ₅ -X ₅ = 3,331(4)				Hg ₁ -X ₂ = 3,454(5)	
		Hg ₅ -X ₆ = 3,301(4)				Hg ₁ -X ₄ = 3,374(4)	
						Hg ₁ -X ₆ = 3,455(4)	
Sb ₁	2,278	Sb ₁ -Sb ₁ = 2,815(3)		Sb ₂	2,313	Sb ₂ -Sb ₂ = 2,787(3)	
Sb ₃	2,298	Sb ₃ -Sb ₃ = 2,763(3)					

X = Br/I; distances < à 3,5 Å.

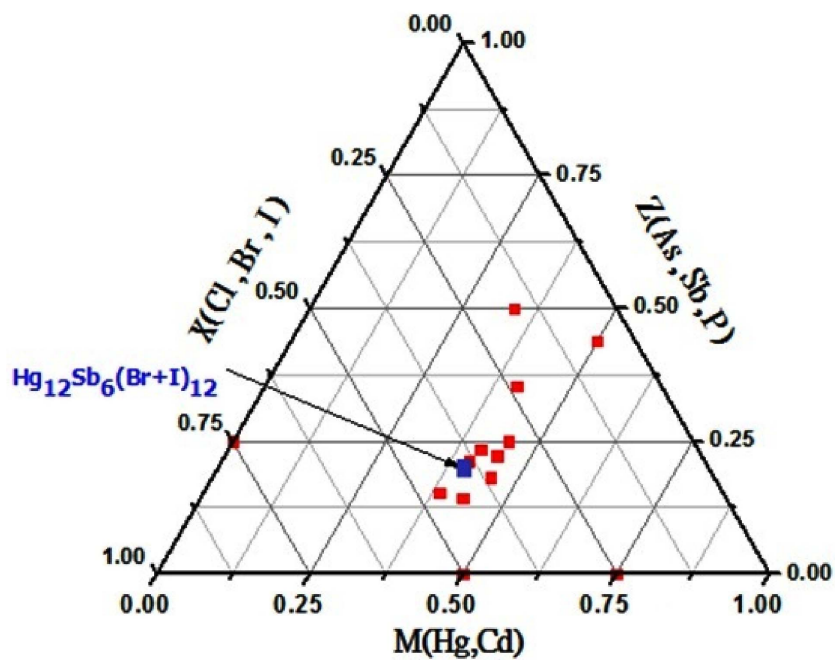


FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S1. Diagramme représentant les composés ternaires pnictures de type $M_a Z_b X_c$ ($M = \text{Hg}, \text{Cd}$; $Z = \text{As}, \text{Sb}, \text{P}$ et $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) connus à ce jour (voir le Tableau S1 pour plus de détails).

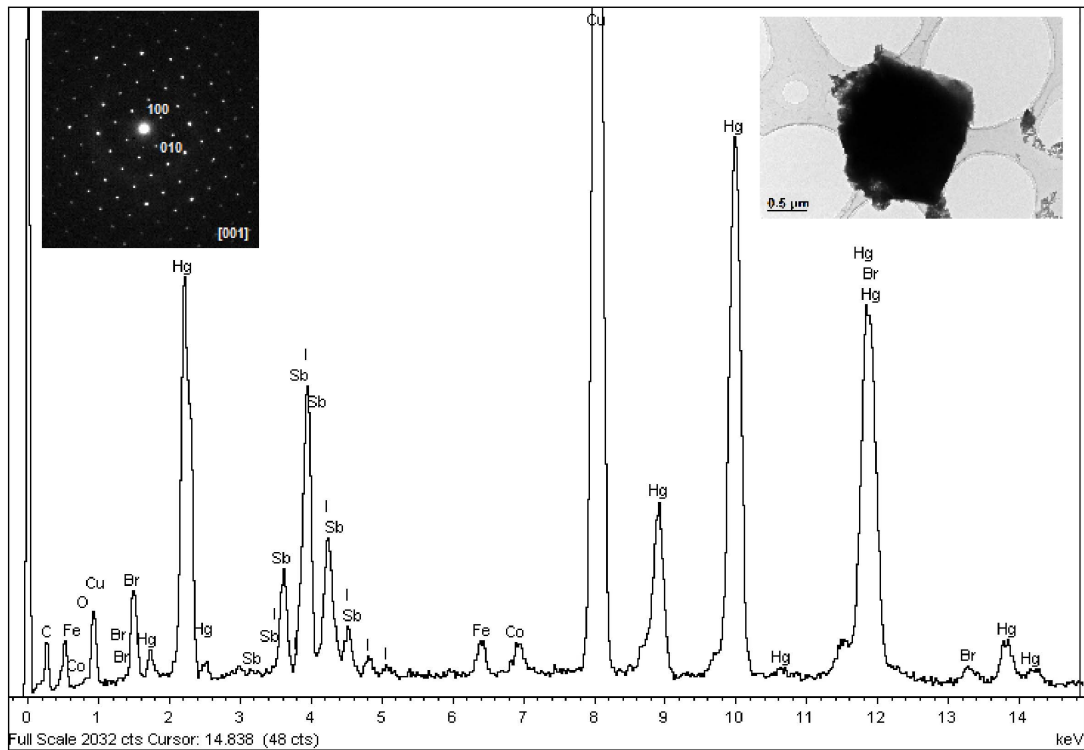


FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S2. Spectre d'analyse par MET confirmant la présence des quatre éléments chimiques attendus (Hg, Sb, Br et I). On observe un recouvrement partiel des pics de $L\beta$ de Sb avec les pics $L\alpha$ et $L\beta$ de I (3,93–4,22 keV), et des pics de $L\beta$ de Hg avec $K\alpha$ de Br (11,82–11,92 keV). Les images en encart en haut à droite et à gauche représentent respectivement un éclat de cristal observé par MET et un cliché de diffraction électronique SAED pris selon l'axe de zone [001].

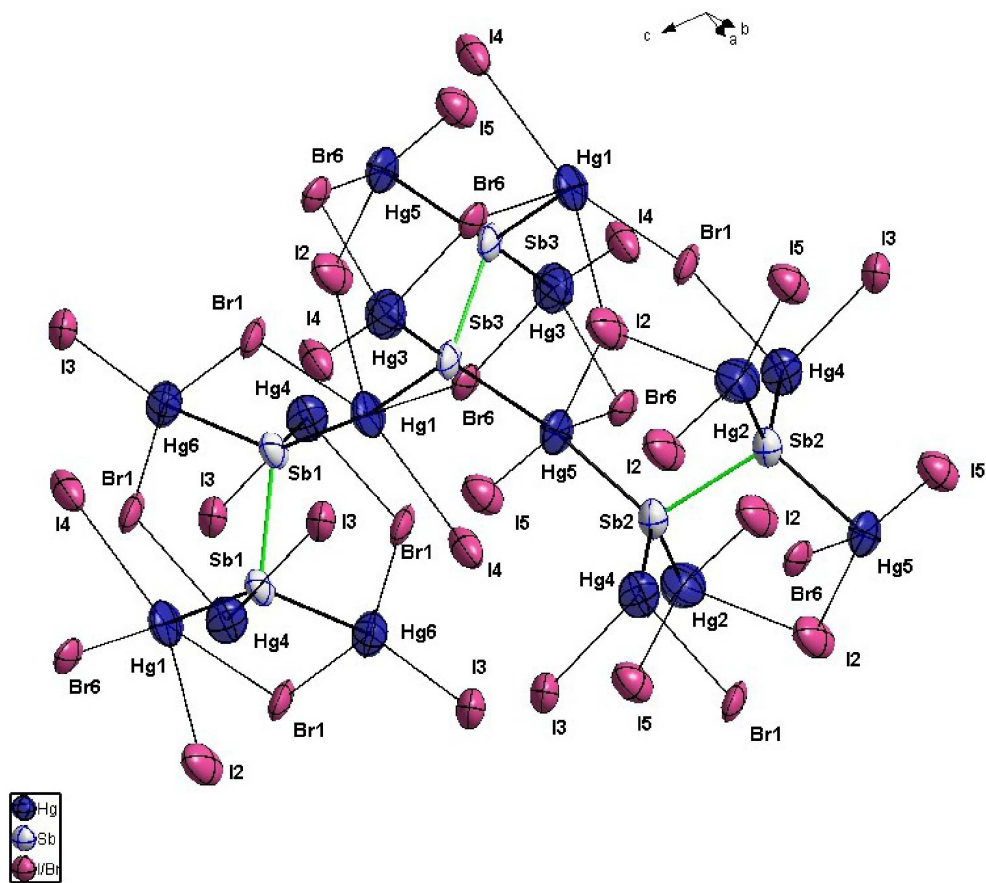


FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S3. Environnement des différents atomes dans la structure $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$. Les ellipsoïdes ont été définis avec 90% de probabilité.

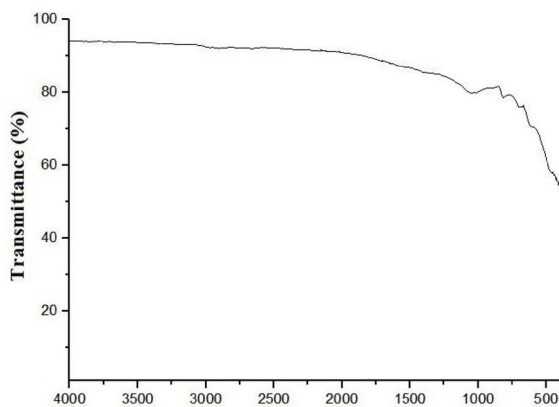


FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S4. Spectre IR du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ enregistré en ATR-FTIR.

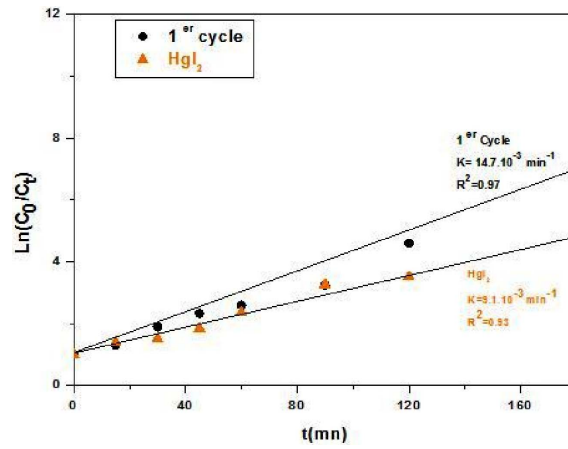
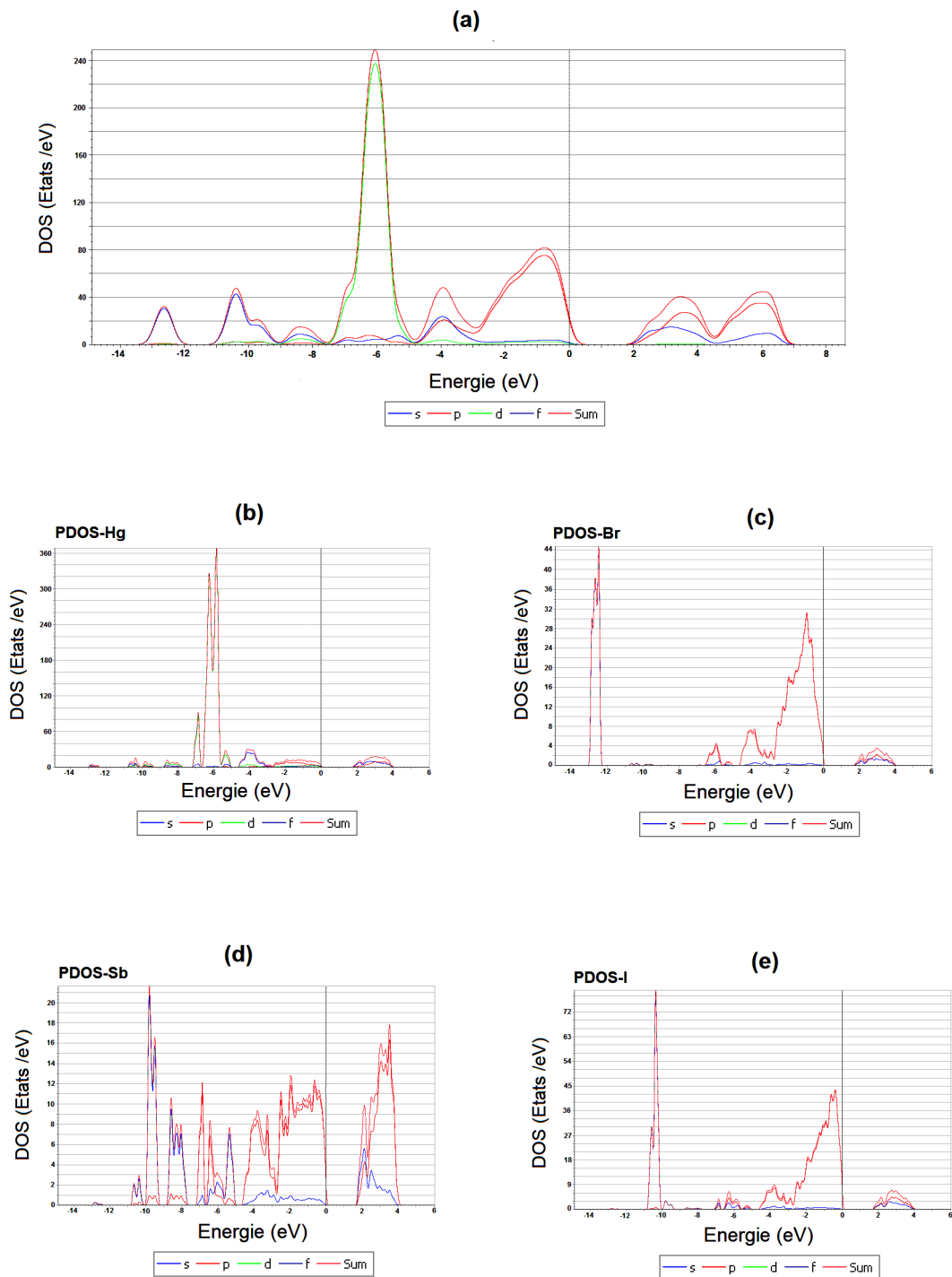


FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S5. Cinétique de la photodégradation de RhB par les photocatalyseurs $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$ et HgI_2 .

FIGURE SUPPLÉMENTAIRE S6. Densité d'états partiels PDOS du composé $\text{Hg}_{12}\text{Sb}_6(\text{Br}_{5,186}\text{I}_{6,814})$.

Références

- [1] H. Rebbah, A. Rebbah, *J. Solid State Chem.*, 1994, **113**, 1-8.
- [2] A. V. Shevelkov, M. M. Shatruk, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2001, **113**, 337-352.
- [3] T. A. Shestimerova, A. V. Shevelkov, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, **87**, 28-48.