

УДК 544.22

¹Мельничук Х.О., асп.; ¹Марчук О.В., к.х.н., доц.;
²Гулай Л.Д., д.х.н., проф.; ¹Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ ТА $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

¹Кафедра неорганічної та фізичної хімії,

²Кафедра екології та охорони навколишнього середовища
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна
e-mail: Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

ВСТУП

У сучасному суспільстві науково-технічний прогрес (НТП) пов'язаний зі створенням нових матеріалів, що володіли б заданими функціональними властивостями. Відомо, що вивчення взаємозв'язку складу, будови і властивостей, а також встановлення термодинамічних умов існування речовин із заданим складом і структурою є основними завданнями фізико-хімічного аналізу.

Кристалічна структура є однією із фундаментальних характеристик речовини, що визначає широкий спектр її фізико-хімічних властивостей. Відомості про кристалічну структуру речовини дозволяють мати не лише уявлення про міжатомні відстані та координаційне оточення атомів, але також дають можливість робити певні припущення та висновки про механізми хімічних перетворень та прогнозувати шляхи синтезу нових речовин.

У роботі вперше представлено результати дослідження кристалічної структури нових тетрарних сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Зразки стехіометричного складу $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ готували сплавленням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К.

Розрахунок кристалічної структури тетрарних сполук здійснювали за дифрактограмами, які були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – 0.02° , експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [1].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура сполук $\text{Sm}(\text{Tb})_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ вивчалася рентгенівським методом порошку. Відповідні дифрактограми були проіндексовані у гексагональній сингонії (ПГ $R\bar{6}3$). Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні параметри тетрарних сполук наведені у табл. 1. Проведені розрахунки дозволили нам констатувати приналежність структури сполук $\text{Sm}(\text{Tb})_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ до структурного типу (СТ) $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{SiS}_7$ [2]. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2 і табл. 3) приводило до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальні, розраховані та різницеві між ними дифрактограми сполук $\text{Sm}(\text{Tb})_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$, із відповідними параметрами атомів, наведені на рис. 1 та 2.

У табл. 4 представлено результати розрахунку міжатомних віддалей (δ , нм) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$. Розраховані міжатомні віддалі добре корелюють із сумами відповідних іонних радіусів [3].

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

Параметри	$\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$	$\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$
a , (нм)	0.99747(2)	0.98337(2)
c , (нм)	0.56568(1)	0.56424(1)
Об'єм комірки (нм ³)	0.48742(3)	0.47253(3)
Кількість атомів в комірни	23.0	23.0
Густина (обрахована) (г/см ³)	4.9941(3)	5.3322(3)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1430.64	1235.87
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0.154185	Cu 0.154185
Дифрактометр	ДРОН-4-13	ДРОН-4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD	CSD
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	19
2θ та $\sin\theta/\lambda$ (макс.)	100.02; 0.497	100.02; 0.497
R_I	0.0461	0.0410
R_P	0.1558	0.2152
Фактор шкали	0.45410(10)	0.6120(8)
Вісь текстури і параметр	[101] 1.64(2)	[101] 1.00(3)

У структурі тетрарних сполук $\text{Sm}(\text{Tb})_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$ (рис. 3) атоми Sm і Tb координують навколо себе по вісім атомів Сульфуру та утворюють відповідні три-

гональні призми з двома додатковими атомами, атоми Co координують по шість атомів Сульфуру, утворюючи октаедри, а атоми Si розміщені у центрах тетрадрів.

Таблиця 2. Параметри атомів для сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

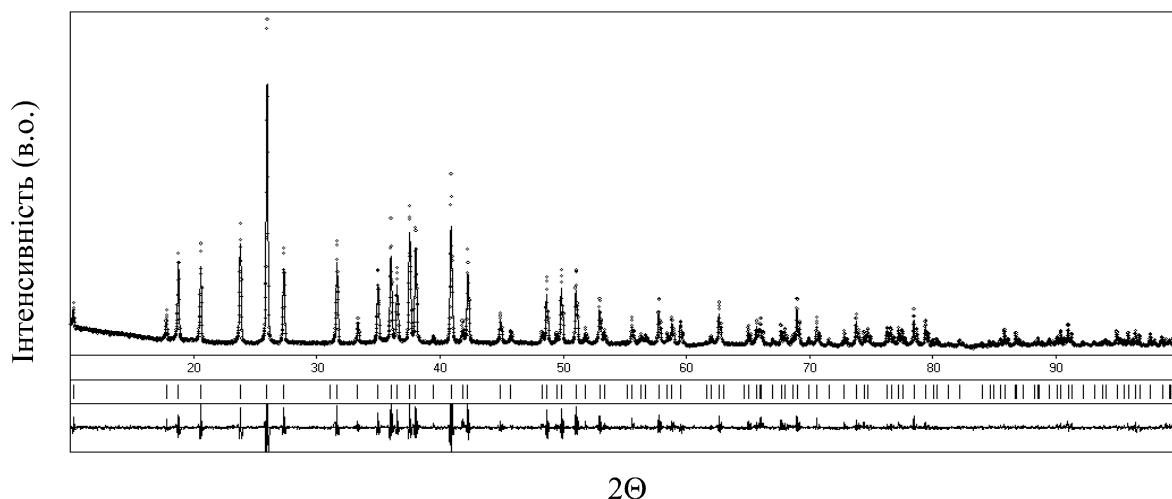
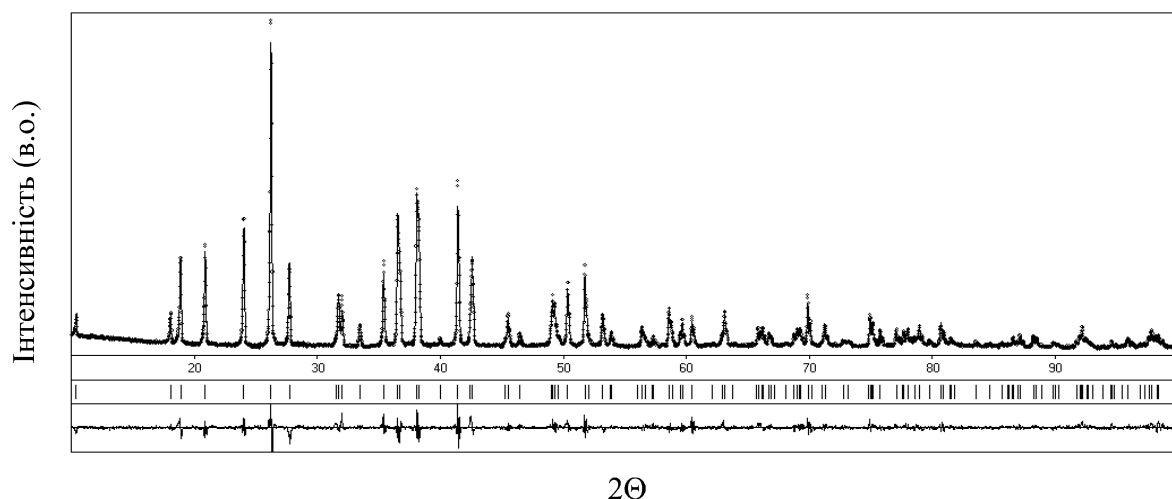
Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2$ (нм ²)
Sm	$6c$	0.6435(2)	0.8733(1)	0.0344(10)	0.56(2)
Co	$2a$	0	0	0.2900*	1.00(4)
Si	$2b$	1/3	2/3	0.462(2)	0.99(4)
S1	$6c$	0.4744(8)	0.5810(7)	0.3039(11)	0.88(4)
S2	$6c$	0.9133(6)	0.1578(6)	0.045(3)	0.89(4)
S3	$2b$	1/3	2/3	0.826(2)	0.95(4)

* – зафіксовано; Co1 – 0.500 Co

Таблиця 3. Параметри атомів для сполуки $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{SiS}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2$ (нм ²)
Tb	$6c$	0.6437(1)	0.8712(1)	0.9933(8)	0.57(2)
Co	$2a$	0	0	0.2900*	0.99(3)
Si	$2b$	1/3	2/3	0.3930(15)	0.98(3)
S1	$6c$	0.4823(7)	0.5897(6)	0.2578(10)	0.82(3)
S2	$6c$	0.9058(5)	0.1553(5)	0.010(2)	0.92(3)
S3	$2b$	1/3	2/3	0.772(2)	0.98(3)

* – зафіксовано; Co1 – 0.500 Co

Рис. 1. Теоретична, експериментальна та різницева дифрактограми сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$.Рис. 2. Теоретична, експериментальна та різницева дифрактограми сполуки $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$.Таблиця 4. Міжатомні відстані (δ , нм) та КЧ атомів Sm, Tb, Co та Si

$\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$			$\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$			
Атоми	δ , нм	КЧ	Атоми	δ , нм	КЧ	
Sm	- 1S1	0.2798(8)	Tb	- 1S1	0.2831(6)	8
	- 1S1	0.2959(6)		- 1S1	0.2833(7)	
	- 1S1	0.2992(7)		- 1S1	0.2946(6)	
	- 1S2	0.2764(6)		- 1S2	0.2694(4)	
	- 1S2	0.2768(5)		- 1S2	0.2770(5)	
	- 1S2	0.2938(14)		- 1S2	0.2880(10)	
	- 1S2	0.3049(14)		- 1S2	0.3060(10)	
	- 1S3	0.2971(5)		- 1S3	0.2963(4)	
Co	- 3S2	0.2552	Co	- 3S2	0.2479	6
	- 3S2	0.2581		- 3S2	0.2664	
Si	- 3S1	0.2062(14)	Si	- 3S1	0.2100(6)	4
	- 1S3	0.2170(7)		- 1S3	0.2138(12)	

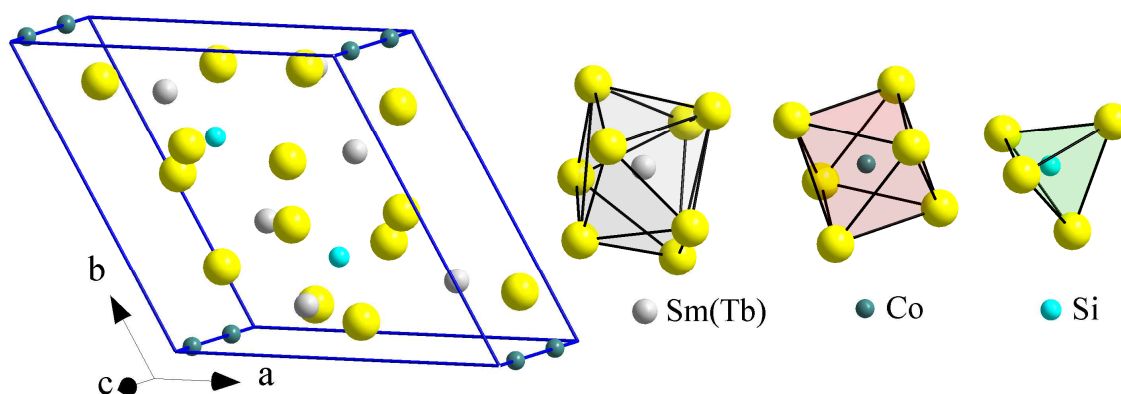


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Sm(Tb), Co та Si у структурі сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$.

ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових тетраарних сполук $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ та $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$. Встановлено, що ці сполуки кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_7$, ПГ $P6_3$) з параметрами елементарних комірок: $a = 0.99747(2)$ нм, $c = 0.56568(1)$ нм (для сполуки $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$) та $a = 0.98337(2)$ нм, $c = 0.56424(1)$ нм (для сполуки $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$).

Список використаних джерел

1. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.
2. Collin G. Laruelle P. Structure cristalline de $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques.* 1970, 270, 410–412.
3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studied of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, 39, 751–767.

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2017.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ AND $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ COMPOUNDS

Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Olekseyuk I.D.

The crystal structures of quaternary $\text{Sm}(\text{Tb})_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ compounds (structure type $\text{La}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_7$, space group $P6_3$), $a = 0.99747(2)$ nm, $c = 0.56568(1)$ nm, $R_I = 0.0461$ for $\text{Sm}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ and $a = 0.98337(2)$ nm, $c = 0.56424(1)$ nm, $R_I = 0.0410$ for $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.5}\text{Si}_7$ were determined by means of X-ray powder diffraction. The Sm(Tb) atoms occupy trigonal prisms capped by two additional atoms. The Co atoms are located in octahedra and the Si atoms are located in tetrahedra.