

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків

## Кристалічна та електронна структура сполуки $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$

*Івано-Франківський національний медичний університет,  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  (структурний тип  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ , просторова група  $I4/m$ , символ Пірсона  $tI26$ ) за допомогою дифрактометру XCALIBUR ( $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Уточнення кристалічної структури досліджуваної сполуки показало, що вона належить до структурного типу  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ , де атоми Yb1, Yb2, Ge займають положення 8 (h), а атоми Na – 2(a). Найбільші за розмірами атоми Yb укладені у 17- та 14-вершинники. Для атомів Ge координаційним полігранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами, а для Na – координаційні полігранники з координаційним числом 12, які можна розглядати як деформовані кубооктаедри. Міжатомні відстані приймають допустимі для інтерметалічних сполук значення. Густина станів у ділянці рівня Фермі свідчить про металічний зв'язок у знайденій тернарній фазі.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали, натрій, інтерметалічні сполуки, синтез, X-проміневий аналіз, кристалічна структура, полігранник, електронна структура.

A.O. Stetskiy

## Crystal and Electronic Structure of the Compound $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$

*Ivano-Frankivsk National Medical University,  
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The crystal structure of the ternary phase  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  ( $a=1,1607(1)\text{nm}$ ,  $c=0,45298(2)\text{nm}$ ), which belongs to the  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$  structure type (space group  $I4/m$ , Pearson symbol  $tI26$ ), was investigated by single crystal method using single crystal diffractometer XCALIBUR ( $\text{MoK}_\alpha$ -radiation). This structure was resolved by means direct method. Atomic and thermal displacement parameters are refined by SHELX-97. The results of calculation and refinement of the crystal structure of compound  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  shown, that it is isostructural to the structural type  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ , where Ge, Yb1 and Yb2 atoms occupying position 8 (h), and the atoms Na – 2 (a). The coordination polyhedra ytterbium atoms in this structure – 14- and 17-polyhedron. Ge atoms are invested in trigonal prism with three additional atoms, Na atoms are surrounded by 12 neighbor atoms in a distorted cuboctahedron form. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds. The density of states in the Fermi level indicates a metallic connection type found in the ternary phase.

**Key words:** rare-earth metals, intermetallic compounds, synthesis, X-ray analysis, the crystal structure, polyhedra, electronic structure.

*Стаття поступила до редакції 24.04.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Вступ

Потрійні системи складу R-Li-X (де R – рідкісноземельний метал, X – силіцій, германій, станум) інтенсивно досліджуються останніми роками. Для деяких з них побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, у багатьох виявлено існування інтерметалічних сполук різноманітної стехіометрії та кристалохімічної будови [1-3], які характеризуються цілим комплексом фізико-хімічних властивостей.

У той же час системи R-Na-X практично не вивчалися через високу хімічну активність дослід-

жуваних зразків. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [4, 5]. У цих роботах повідомили про існування сполук складу  $\text{EuNa}_8\text{Sn}_6$ ,  $\text{EuNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  та  $\text{YbNa}_{10}\text{Sn}_{12}$ . Для першої фази встановлено, що вона характеризується моноклінною симетрією та належить до структурного вигляду  $\text{BaNa}_8\text{Pb}_6$ . Сполуки  $\text{EuNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  і  $\text{YbNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  є ізоструктурними та їх структура є близькоспорідненою до  $\text{Zn}_4\text{V}_6\text{O}_{13}$  [6].

У роботі [7] методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки

$\text{Nd}_4\text{NaSn}_4$ , яка кристалізується у структурному вигляді  $\text{Tm}_4\text{LiGe}_4$ .

У ході систематичного дослідження фазових рівноваг у системі Yb-Na-Ge було виявлено існування сполуки із структурою вигляду  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$  [8]. Дана структура (просторова група  $I4/m$ , символ Пірсона  $tI26$ ) є досить поширеним серед структур тернарних силіцидів, германідів, станідів рідкісноземельних металів і літію, а також інших первнів [9-11].

Метою даної роботи було дослідження взаємодії компонентів у системі Yb-Na-Ge, встановлення кристалографічних параметрів та розрахунок електронної структури отриманої тернарної сполуки  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ .

## I. Експериментальна частина

Стопи виготовляли у два етапи, використовуючи для синтезу метали наступної чистоти: натрій – 0,9997, ітербій > 0,999, германій – 0,9999 масових часток основного компоненту. Під час першого етапу шихту із наважок чистих компонентів нагрівали в індукційній печі у танталовому тиглі до температури 673 K та витримували протягом 4 год.

Під час другого етапу нагрівали стопи до температури 1073 K та витримували протягом 1 год. Контроль маси стопів шляхом порівняння маси шихти з масою стопу не проводили, оскільки тигель був герметично запаяний, що унеможливило будь-які втрати.

Гомогенізуючий відпал проводили за температури 473 K протягом трьох тижнів. Стопи поміщали в танталові контейнери і запаявали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили у муфельній печі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5$  K. Відпалені стопи загартовували у вазеліновій оливі кімнатної температури, не розбиваючи ампул.

Контроль гомогенності і рівноваговості зразків здійснювали за X-проміневим аналізом. Стопи зберігали під шаром індиферентної оливи, попередньо очищеної та зневодненої. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, що отримані на порошкових дифрактометрах URD-6 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання).

Монокристал сірого кольору у вигляді платівки відібрали зі зразку складу  $\text{Yb}_{40}\text{Na}_{30}\text{Ge}_{30}$ . Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність їх структур до тетрагональної сингонії. Масив X-проміневих дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR ( $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$ -метод сканування). Структуру визначили прямими методами у просторовій групі  $I4/m$ , з використанням комплексу програм SHELX-97 [12]. Розрахунок електронної структури виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA [13].

## II. Результати та обговорення

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  засвідчили, що вона є ізоструктурною і відноситься до структурного вигляду  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ , який є надструктурою до  $\text{Sm}_5\text{Ga}_4$  [2], де атоми Ge, Yb1 та Yb2 займають положення 8 (h), а атоми Na – 2(a). Умови експерименту та результати уточнення структури сполуки приведено у табл. 1.

Таблиця 1  
Елементи експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$
Структурний тип	$\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$
Молярна маса (г/моль)	1247,60
Симетрія	Тетрагональна
Просторова група	$I4/m$
Символ Пірсона	$tI26$
Розміри кристалу ( $\text{мм}^3$ )	$0,06 \times 0,04 \times 0,01$
Температура, K	293(2)
Параметри чарунки:	
$a$ , нм	1,1607 (1)
$b$ , нм	1,1607 (1)
$c$ , нм	0,45298 (2)
$V$ , $\text{нм}^3$	0,6103 (1)
$Z$	2
Тип сканування	$\omega$
Випромінювання (довжина хвилі, нм)	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0,071073$ нм)
Межі $\theta$ під час зйомки кристалу ( $^\circ$ )	2,50 – 25,0
Межі $h k l$	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -5 \leq l \leq 5$
Загальна кількість рефлексів	1224
Незалежні рефлекси	306 ( $R_{\text{int}} = 0,129$ )
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	285 ( $R_{\text{sigma}} = 0,031$ )
Чинник добротності, S	1,53
$R(F)$ [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0,055
$wR(F^2)$	0,110
Найбільша та найменша залишкова електронна густина ( $e/\text{нм}^3$ )	2230 та -1730

Таблиця 2

Атомні координати та параметри теплового коливання атомів (нм<sup>2</sup>)

Атоми	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub>
Yb1	8h	0,003801 (1)	0,003051 (1)	0,000000	0,000098 (1)*
Yb2	8h	0,000000	0,000000	0,000000	0,000101 (1)*
Ge	8h	0,002424 (1)	0,000830 (1)	0,000000	0,000123 (2)*
Na	2a	0,000992 (2)	0,004117 (2)	0,000000	0,000108 (2)*

Таблиця 3

Міжатомні віддалі у структурі Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>

Атоми	δ (нм)	Атоми	δ (нм)
Na–Ge <sup>i</sup>	0,29178 (16)	Yb1–Yb2 <sup>iii</sup>	0,34906 (9)
Na–Na <sup>ii</sup>	0,3144 (2)	Yb1–Yb2 <sup>i</sup>	0,34906 (9)
Na–Ge <sup>iii</sup>	0,29178 (16)	Yb1–Yb2 <sup>ii</sup>	0,34906 (9)
Ge–Yb1 <sup>i</sup>	0,29729 (11)	Ge–Yb1 <sup>iii</sup>	0,29729 (11)
Ge–Yb2 <sup>iv</sup>	0,29739 (12)	Na–Yb1 <sup>iii</sup>	0,33941 (19)
Ge–Yb2 <sup>v</sup>	0,29739 (12)	Na–Na <sup>vi</sup>	0,3144 (2)
Yb1–Yb1 <sup>iii</sup>	0,39859 (14)	Na–Na <sup>vii</sup>	0,9700 (3)
Na–Yb1 <sup>i</sup>	0,33941 (19)	Na–Ge <sup>viii</sup>	0,4019 (3)

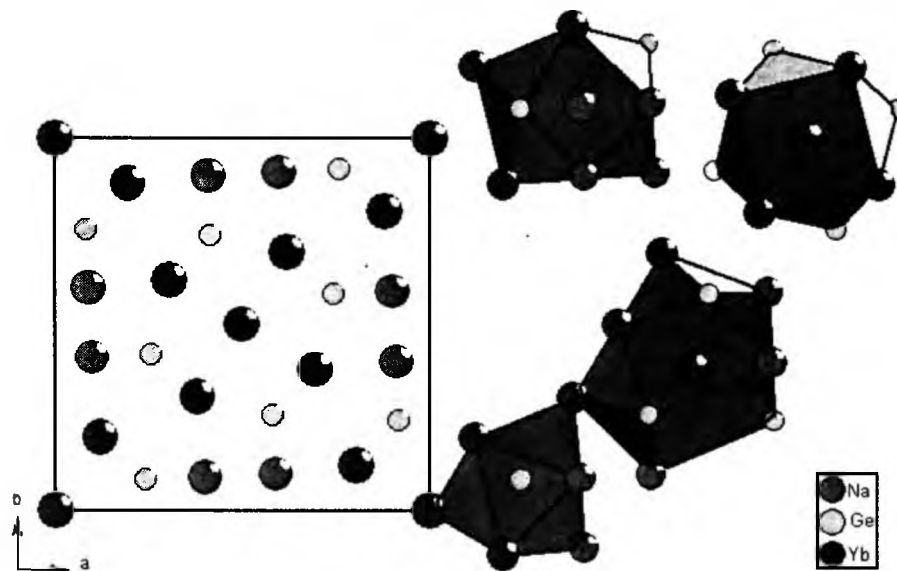


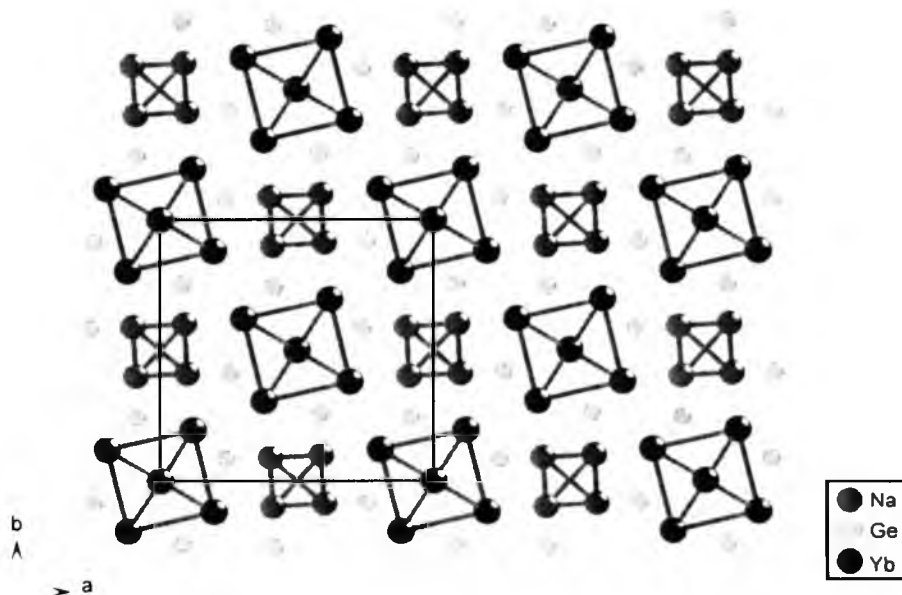
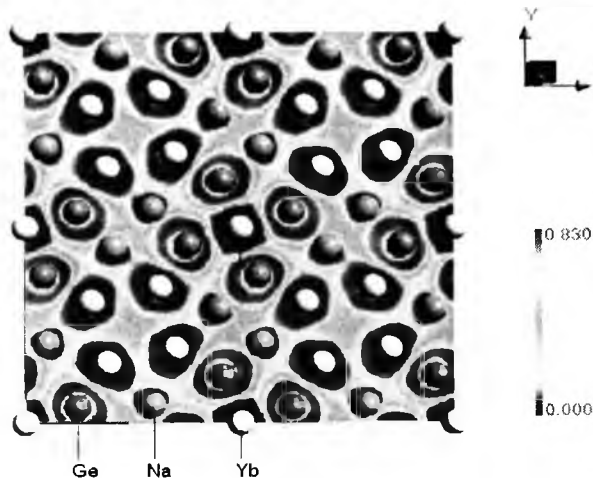
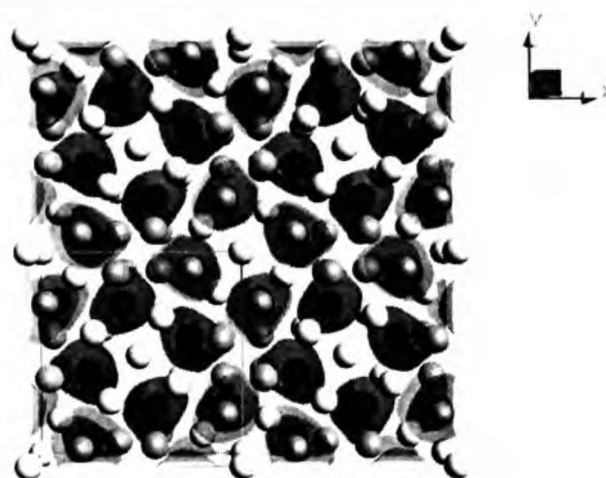
Рис. 1. Елементарна чарунка структури та координаційні полігранники атомів.

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі досліджуваної сполуки представлені в табл. 2.

Елементарна чарунка структури та координаційні полігранники атомів приведені на рис. 1. Кількість сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Найбільші за розмірами атоми Yb укладені у 17- та 14-вершинники. Для атомів Ge у цій структурі характерним коор-

динаційним полігранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами. Для атомів Na у цій структурі характерними координаційними полігранниками є полігранники з координаційним числом 12, які можна розглядати як деформовані кубооктаедри.

Міжатомні віддалі приймають допустимі для інтерметалідів значення (табл. 3).

Рис. 2. Укладка тетраедрів  $[Na_4]$  та октаедрів  $[Yb_6]$  у структурі сполуки  $Yb_5Na_4Ge_4$ .Рис. 3. Функція локалізації електронної густини (ELF) у моделі тернарної фази  $Yb_5Na_4Ge_4$ .Рис. 4. Ізоповерхня електронної густини у моделі тернарної фази  $Yb_5Na_4Ge_4$ .

У структурі сполуки  $Yb_5Na_4Ge_4$  атоми натрію утворюють порожні тетраедри  $[Na_4]$ , а атоми ітербію утворюють порожні октаедри  $[Yb_6]$ , які ізольовані атомами германію у площині  $xy$  (рис. 2).

Розрахунок електронної структури виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA [13] для з'ясування причин утворення хімічного зв'язку. Упорядкована модель потрійної фази  $Yb_5Na_4Ge_4$  (рис. 3) зі структурою вигляду  $Nb_5Cu_4Si_4$  була проаналізована. За результатами розрахунків встановлено, що атоми ітербію та натрію віддають свої електрони атомам германію, навколо яких функція електронної локалізації є більшою за 0,83. Натомість, біля атомів  $Yb$  та  $Na$  ця функція наближається до 0. Ізоповерхня електронної густини дослідженої сполуки представлена на рис. 4.

Густина станів у ділянці рівня Фермі свідчить про металічний зв'язок у дослідженій тернарній фазі, хоча не виключається слабка ковалентна взаємодія між атомами германію (рис. 5).

## Висновки

**1. Методом монокристалу визначено** кристалічну структуру тернарної сполуки  $Yb_5Na_4Ge_4$ , яка належить до структурного типу  $Nb_5Cu_4Si_4$  (параметри чарунки  $a = 1,1607$  (1) нм,  $c = 0,45298$  (2) нм).

**2. Виявлено, що атоми натрію утворюють** порожні тетраедри  $[Na_4]$ , а атоми ітербію утворюють порожні октаедри  $[Yb_6]$ , які ізольовані атомами германію в площині  $xy$ .

**3. Виявлено, що атоми  $Yb$  укладені в 17-** та 14-вершинники; для атомів  $Ge$  у цій структурі характерним координаційним полігранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами, а для  $Na$  – деформований кубооктаедр.

**4. Встановлено, що для таких сполук** характерним є металічний зв'язок, про що свідчать значення функції електронної локалізації та густина станів у ділянці рівня Фермі.

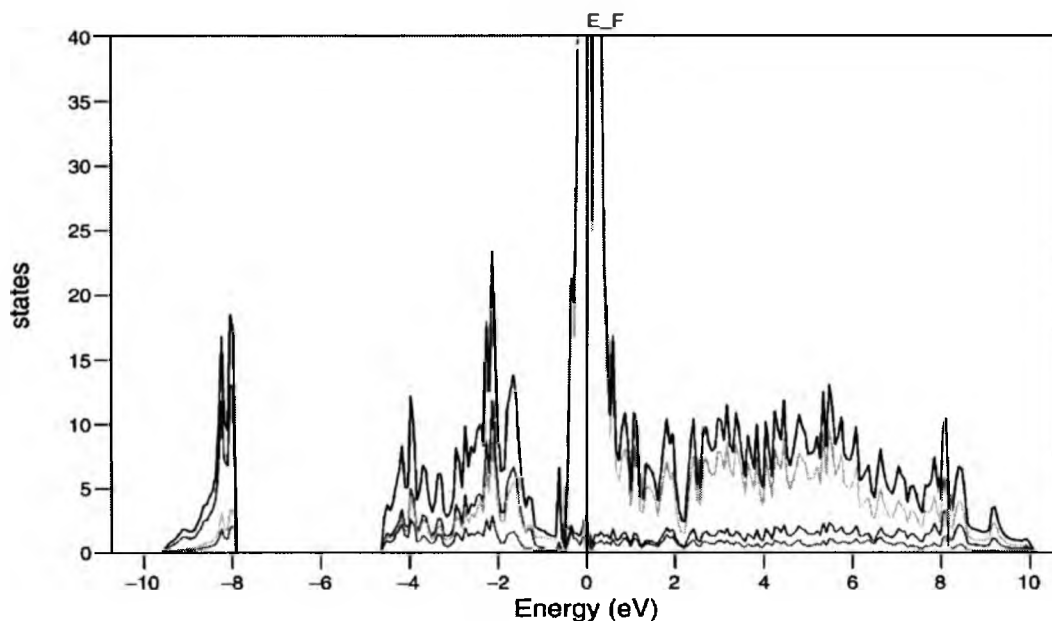


Рис. 5. Густина станів у моделі тернарної фази  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ .

#### Література

1. В.В. Павлюк, О.И. Бодак, В.К. Печарский, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 25 (7), 1145 (1989).
2. V. Pavlyuk, A. Stetskiy, B. Rożdżyńska-Kiełbik, Intermetallics, 43, 29 (2013).
3. J.P.A. Makongo, Nian-Tzu Suen, Shengping Guo, Journal of Solid State Chemistry, 211, 95 (2014).
4. I. Todorov, S.C. Sevov, Inorganic Chemistry, 43 (20), 6490 (2004).
5. I. Todorov, S.C. Sevov, Inorganic Chemistry, 45 (11), 4478 (2006).
6. P. Smith, Garcia Blanco S., L. Rivoir, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 119 (375 (1964).
7. А.О. Стецьків, В.В. Павлюк, Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія), 32 (2), 23 (2014).
8. E. Ganglberger, Monatshefte für Chemie, 99 (2), 549 (1968).
9. S.P. Yatsenko, Yu.N. Hryn', O.M. Sitshevitsch, K.A. Tschuntonow, J. Less Common Metals 35 (1985).
10. В.В. Павлюк, В.К. Печарский, О.И. Бодак, А.Н. Соболев, Металлы, (5), 221 (1989).
11. M. Wang, McDonald R., A. Mar, Inorganic Chemistry, 39 (21), 4936 (2000).
12. G.M. Sheldrick, SHELXL-97 (University of Göttingen. Germany, 1997).
13. G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.K. Andersen, The TBLMTO-ASA program, version 4.7 (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung: Stuttgart, Germany, 2000).

**Стецьків Андрій Остапович** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.