

УДК 548.736.4

А.О. Стецьків¹, В.В. Павлюк²

Дослідження тетрарної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ методом монокристалу

¹Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

За допомогою методу монокристалу досліджено кристалічну структуру тетрарної фази $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ з структурним типом $CaBe_2Ge_2$, просторовою групою $P4/nmm$, символом Пірсона $tP10$ за допомогою дифрактометру XCALIBUR (MoK_{α} -випромінювання). Структуру визначено прямими методами з використанням комплексу програм SHELX-97. Уточнення кристалічної структури сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ засвідчило, що вона є ізоструктурною до структурного типу $CaBe_2Ge_2$, де атоми Tm1 займають положення 2(c), а атоми Sn2 та Sn3 – положення 2(c) та 2(b) відповідно. У такій моделі структури кристалографічне положення 2(a) зайнято атомами Co4, а в положенні 2(c) знаходиться статистична суміш атомів Co5 і Li5. Виявлено, що у структурі даної сполуки атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотириохлених кілець, де атоми тулію центрують тільки шестичленні кільця, а міжатомні віддалі приймають допустимі для інтерметалідів значення.

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

A.O. Stetskiy¹, V.V. Pavlyuk²

Single Crystal Study of the Quaternary Compound $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

¹Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
²Ivan Franko Lviv National University,
6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine

The crystal structure of the quaternary phase $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ (space group $P4/nmm$, Pearson symbol $tP10$, $a=0.43086(6)$, $c=0.91228(18)$ nm) was investigated by means of a single crystal method using XCALIBUR (MoK_{α} -radiation) diffractometer. The structure determined by direct methods using complex programs SHELX-97. The results of calculation and refinement of the crystal structure of this compound shown, that it is isostructural to the structural type $CaBe_2Ge_2$, where Tm1 atoms occupying positions 2(c), and the atoms Sn2 and Sn3 – positions 2(c) and 2(b) respectively. In this model the crystallographic structure of rule 2(a) employed Co4 atoms, and in position 2(c) is a statistical mixture of atoms Co5 and Li5. The coordination polyhedra thulium atoms in this structure – 22-pseudo-Frank-Kasper polyhedron. One of the Sn atom is enclosed in cuboctahedron, the second of the Sn atom is surrounded by nine neighboring atoms in the form tricapped trigonal prism. For the first characteristic of the Co atoms polyhedra are also cuboctahedron, while other statistically distributed atoms of Co and Li atoms are tricapped trigonal prism. An interatomic distance are taking permissible importance for intermetallic compounds.

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

Стаття поступила до редакції 19.05.2016; прийнята до друку 15.09.2016.

Вступ

Інтерметалічні сполуки, які мають у своєму складі рідкісноземельні первні, перехідні метали та р-первні IVA групи, викликають великий інтерес у дослідників через цілу низку їх корисних

властивостей: накопичувачі водню, металогідрідні джерела струму, різноманітні магнітні матеріали тощо. Фазові рівноваги потрійної системи Tm-Co-Sn у повному концентраційному інтервалі досі не досліджені, вивчалися лише окремі сполуки. Згідно з літературними даними, у вищезгаданій систе-

мі знайдено 7 тернарних фаз із постійним складом [1-7].

У ході систематичного дослідження фазових рівноваг в системі Tm-Co-Li-Sn було виявлено існування тетравної фази із структурою типу CaBe_2Ge_2 , яка характеризується тетрагональною сингонією [8]. Дана структура з просторовою групою $P4/nmm$ є досить поширеною серед структур протрійних силіцидів, германідів та станідів рідкісноземельних металів і літію.

Метою даної роботи було дослідження взаємодії компонентів у системі Tm-Co-Li-Sn та встановлення кристалографічних параметрів отриманої тетравної сполуки $\text{TmLi}_{0.71}\text{Co}_{1.29}\text{Sn}_2$.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали. Стопи виготовляли методом тигельного синтезу, використовуючи метали наступної чистоти: титій – 0,9999, літій – 0,999, кобальт – 0,999, олово – 0,9999 масових часток основного компоненту. Шматки чистих металів у стехіометричному співвідношенні $\text{Tm}_{20}\text{Li}_{14}\text{Co}_{26}\text{Sn}_{40}$ були спресовані в гранули, укладені в танталовий тигель і поміщені в піч з термопарою. Швидкість нагріву від кімнатної температури до 673 К складала 5 К за хвилину. За температури 673 К стоп був витриманий протягом 2 діб, а потім температура була збільшена з 673 до 1073 К протягом 10 годин. Потім стоп, що був відпалений за температури 673 К протягом 120 годин, повільно охолодили до кімнатної температури. Після топлення і процедури відпалу, загальна втрата ваги складала менше 2%.

1.2. Прилади та методи дослідження. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошковому дифрактометрі URD-6 (CuK_α -випромінювання).

Монокристал пластинчастої форми відібрали із подрібненого зразку шляхом механічної фрагментації. Дослідження методами Лауе та Вейссенберга підтвердили належність його структури до тетрагональної сингонії. Масив X-проміневих дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристальному дифрактометрі XCALIBUR (MoK_α -випромінювання, графітовий монохроматор, ω – метод сканування). Структуру визначили прямими методами в просторовій групі $P4/nmm$, з використанням комплексу програм SHELX-97 [9].

II. Результати та обговорення

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки $\text{TmLi}_{0.71}\text{Co}_{1.29}\text{Sn}_2$ засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу CaBe_2Ge_2 , де атоми Tm1 займають положення 2(c), а атоми Sn2 та Sn3 – положення 2(c) та 2(b) відповідно. В такій моделі структури криста-

лографічне положення 2(a) зайнято атомами Co4, а в положенні 2(c) знаходиться статистична суміш атомів Co5 і Li5.

Умови експерименту та результати уточнення структури дослідженої сполуки приведено у табл. 1.

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі досліджуваного інтерметаліду наведені в табл. 2.

Анізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі знайденого станіду приведені в табл. 3.

Таблиця 1
Характеристики експерименту і результати уточнення методом монокристалу

Емпірична формула	$\text{TmLi}_{0.71}\text{Co}_{1.29}\text{Sn}_2$
Структурний тип	CaBe_2Ge_2
Молярна маса (г/моль)	531,15
Симетрія	Тетрагональна
Просторова група	$P4/nmm$
Символ Пірсона	tP10
Розміри кристалу (mm^3)	$0,13 \times 0,05 \times 0,02$
Температура, К	293(2)
Параметри чарунки:	
a , нм	0,43086(6)
b , нм	0,43086(6)
c , нм	0,91228(18)
V , nm^3	0,1755(6)
Z	2
Тип сканування	ω
Випромінювання (довжина хвилі, нм)	MoK_α ($\lambda = 0,071073$)
Межі θ при зйомці кристалу (\dots°)	4,47 – 27,48
Межі $h k l$	$-4 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 6, -11 \leq l \leq 11$
Загальна кількість рефлексів	1110
Незалежні рефлекси	315 ($R_{\text{int}} = 0,033$)
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	263 ($R_{\text{sigma}} = 0,024$)
Чинник добротності, S	1,21
$R(F)$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,0553
$wR_2(F^2)$	0,0662
Найбільша залишкова електронна густина	$6,73 \cdot 10^{-3}$ е/нм ³
Найменша залишкова електронна густина	$-4,31 \cdot 10^{-3}$ е/нм ³

Таблиця 2

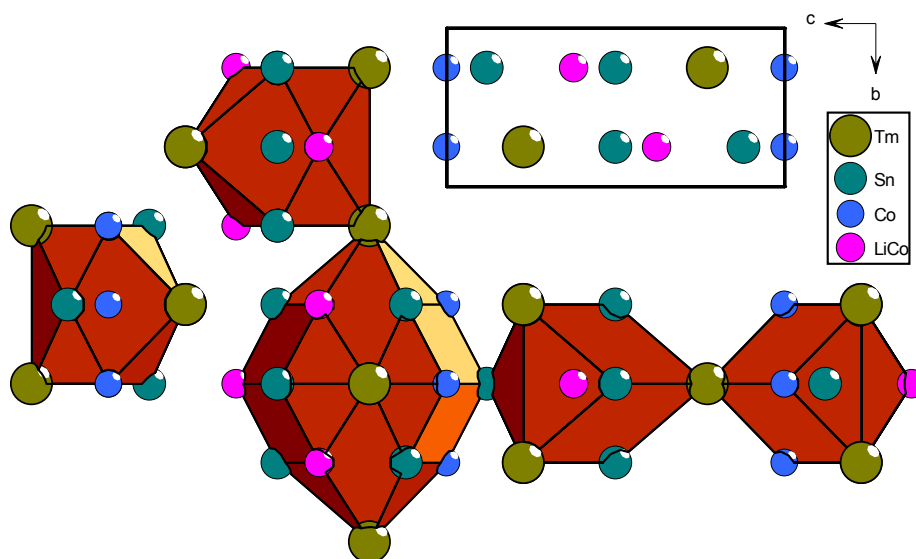
Атомні координати та параметри теплового коливання атомів для $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}, 10^{-4} \text{ \AA}^2$
Tm1	2c	1/4	1/4	0,22808(15)	0,0276(5)
Sn2	2c	3/4	3/4	0,1207(2)	0,0286(6)
Sn3	2b	1/4	3/4	1/2	0,0783(19)
Co4	2a	1/4	3/4	0	0,0296(10)
Co5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)
Li5	2c	1/4	1/4	0,6226(12)	0,028(4)

Таблиця 3

Анізотропні параметри теплового коливання атомів для $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

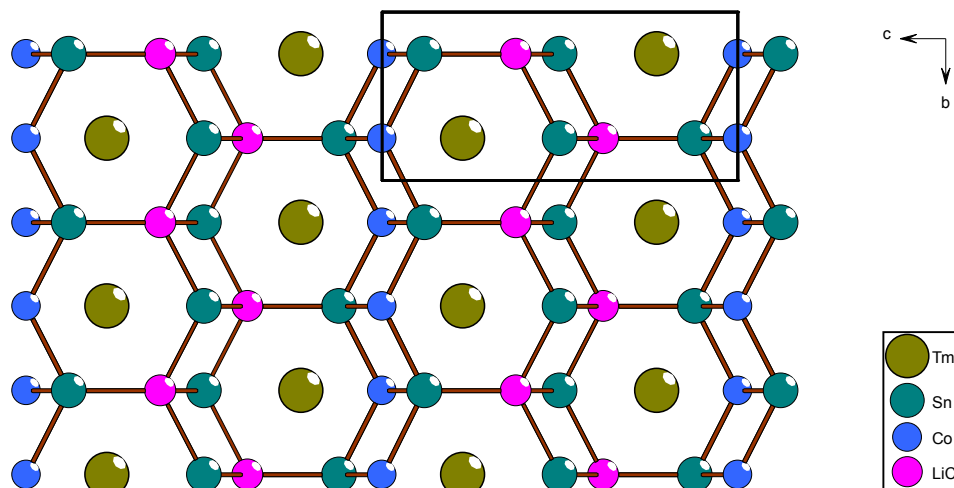
Атоми	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tm1	0,0323(6)	0,0323(6)	0,0181(7)	0	0	0
Sn2	0,0243(7)	0,0243(7)	0,0372(13)	0	0	0
Sn3	0,092(2)	0,092(2)	0,051(3)	0	0	0
Co4	0,0243(11)	0,0243(11)	0,040(3)	0	0	0
Co5	0,038(5)	0,038(5)	0,010(6)	0	0	0
Li5	0,038(5)	0,038(5)	0,010(6)	0	0	0

Рис. 1. Елементарна чарунка структури та координаційні многогранники атомів у структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$.

Елементарна чарунка структури та координаційні многогранники атомів наведені на рис. 1. Число сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Оточення найбільшого з атомів Tm існує у формі 22-вершинника, який є псевдо-Франк-Касперівським многогранником. Один з атомів Sn укладений у деформований кубооктаедр з КЧ = 12, другий атом Sn знаходиться в оточенні 9 атомів сусідів у формі тришпикової тригональної призми. Для першого з атомів Co характерним многогранником також є кубоокта-

едр, в той же час статистична суміш з інших атомів Co та Li є тришпиковою тригональною призмою з КЧ = 9. Атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотирьохчленних кілець, де атоми тулію центрують тільки шести-членні кільця (рис. 2).

Міжатомні віддалі (табл. 4) приймають допустимі для інтерметалідів значення і несуттєво відрізняються від сум атомних радіусів, що свідчить про наявність ковалентної складової у зв'язку.

Рис. 2. Сітка атомів меншого розміру у структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$.

Таблиця 4

Основні міжатомні віддалі в структурі $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$

Атоми	δ , нм
Tm1 Co4	0,29936(4)
Tm1 Sn2	0,31798(6)
Tm1 Sn3	0,32872(4)
Tm1 Co5	0,33382(3)
Sn2 Li5	0,23417(5)
Sn2 Co5	0,23417(5)
Sn2 Co4	0,24194(3)
Sn2 Tm1	0,31798(6)
Sn3 Li5	0,24273(3)
Sn3 Co5	0,24273(3)
Sn3 Sn3	0,30466(3)
Co4 Sn2	0,24194(3)
Co4 Tm1	0,29936(4)
Co5 Sn2	0,23417(5)
Co5 Sn3	0,24273(3)

Висновки

1. Методом монокристалу визначено кристалічну структуру тетравної сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$, яка належить до структурного типу $CaBe_2Ge_2$ (параметри ґратки $a=0,43086(6)$, $c=0,91228(18)$, нм).

2. Виявлено, що атоми меншого розміру утворюють гофровану сітку із шести- та чотирьохчленних кілець, де атоми тулю центрують тільки шестичленні кільця.

3. Виявлено, що атоми Tm існують у вигляді 22-вершинника, який є псевдо-Франк-Касперівським многогранником. Один з атомів Sn знаходиться у вигляді деформованого кубооктаедру, другий атом Sn існує у формі тришпикової тригональної призми. Для першого атома Co характерним многогранником є кубооктаедр, для статистичної суміші з інших атомів Co та Li – тришпикова тригональна призма.

4. Встановлено, що для сполуки $TmLi_{0.71}Co_{1.29}Sn_2$ характерним є металічний тип зв'язку з незначною наявністю ковалентної складової.

Література

1. M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Met., 160, 197 (1990).
2. Y. Mudryk, P. Manfrinetti, V. Smetana, J. Liu, M. Fornasini, J. Alloys Compd., 557, 252 (2013).
3. F. Canepa, S. Cirafici, M.L. Fornasini, F. Merlo, A. Palenzona, M. Pani, J. Alloys Compd., 297, 109 (2000).
4. R. Pottgen, J. Alloys Compd., 224, 14 (1995).
5. О.Э. Корецкая, Л.А. Михайлив, В.А. Садов, Р.В. Сколоздр, Вестник Львов. ун-та. Серия хим., 29, 34 (1988).
6. Р.В. Сколоздр, О.Э. Корецкая, Укр. физ. журнал, 29, 877 (1982).
7. A.E. Dwight, P.P. Vaishnav, C.W. Kimball, J.L. Matykievicz, J. Less-Common Met., 119, 319 (1986).
8. B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 27, 1155 (1972).
9. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for crystal structure refinement (University of Göttingen, Germany, 1997).

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

Павлюк Володимир Васильович – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії.