

## ХІМІЧНІ НАУКИ

**Стецьків А.О.**

*кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри,  
Івано-Франківський національний медичний університет*

### **ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$**

На даний час системи складу R-Na-X (R – рідкісноземельний метал) практично не вивчались через високу хімічну активність досліджуваних зразків. Перші дослідження взаємодії компонентів у них відбулись нещодавно і описані авторами [1; 2]. У цих роботах повідомили про існування сполук складу  $\text{EuNa}_8\text{Sn}_6$ ,  $\text{EuNa}_{10}\text{Sn}_{12}$  та  $\text{YbNa}_{10}\text{Sn}_{12}$ . В публікації [3] методом монокристалу досліджено кристалічну структуру тернарної сполуки  $\text{Nd}_4\text{NaSn}_4$ , яка кристалізується в структурному типі  $\text{Tm}_4\text{LiGe}_4$ .

При вивченні взаємодії компонентів у системі Yb-Na-Ge було встановлено утворення потрійного германіду  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$ , результати дослідження якого приведено нижче.

Сплави 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 400°C та витримували протягом 4 годин.

Під час другого етапу нагрівали сплави до температури 800°C та витримували протягом 1 години. Контроль маси сплавів шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву не проводили, оскільки тигель був герметично запаяний, що унеможлиблює будь-які втрати.

Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 200°C протягом трьох тижнів. Сплави поміщали в танталові контейнери і запаювали у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Відпалені сплави гартували у вазеліновому маслі кімнатної температури, не розбиваючи ампул.

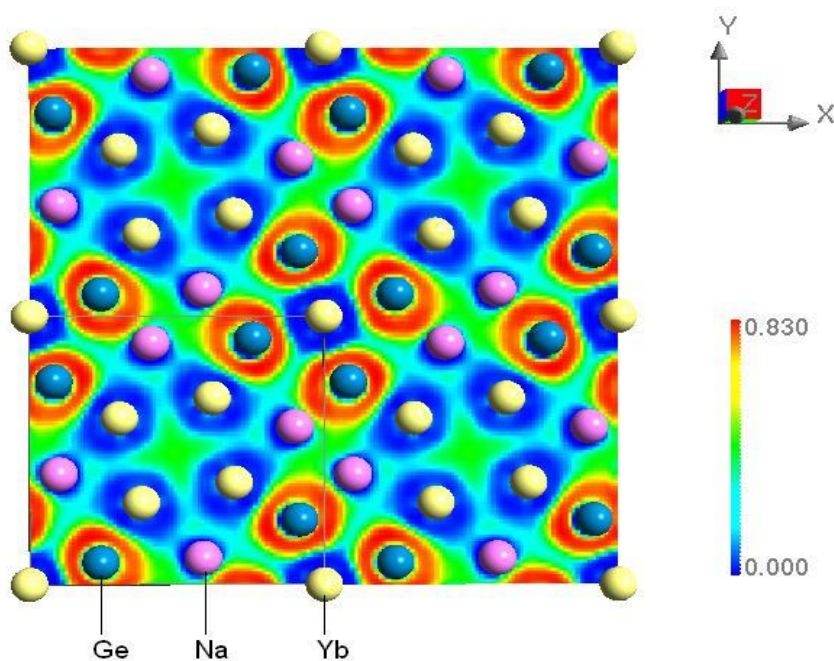
Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно. Сплави зберігали під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого. Фазовий аналіз проводили, використовуючи дифрактограми зразків, отримані на порошкових дифрактометрах URD-6 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання).

Монокристал сірого кольору у вигляді пластини відібрали зі зразку складу  $\text{Yb}_{40}\text{Na}_{30}\text{Ge}_{30}$ . Масив рентгенівських дифракційних даних отримали за кімнатної температури на автоматичному монокристалльному дифрактометрі XCALIBUR ( $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\omega$  – метод сканування).

Результати обчислення та уточнення кристалічної структури сполуки  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  засвідчили, що вона є ізоструктурною до структурного типу  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ , який є надструктурою до  $\text{Sm}_9\text{Ga}_4$  [4]. Досліджений германід характеризується просторовою групою  $I4/m$  та символом Пірсона  $tI26$ . Параметри комірки для нього приймають наступні значення:  $a = 1,1607$  (1) нм,  $c = 0,45298$  (2) нм).

Розрахунок електронної структури виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA [5] для з'ясування причин утворення хімічного зв'язку. Упорядкована модель потрійної фази  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$  (рис. 1) зі структурою типу  $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$  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 нуля.

Густина станів в області рівня Фермі свідчить про металічний тип зв'язку у дослідженій тернарній фазі, хоча не виключається слабка ковалентна взаємодія між атомами германію.



**Рис. 1. Функція локалізації електронної густини (ELF) у моделі тернарної фази  $\text{Yb}_5\text{Na}_4\text{Ge}_4$**

#### Список використаних джерел:

1. Todorov I., Sevov S. C. Heavy-metal aromatic rings: cyclopentadienyl anion analogues  $\text{Sn}_5(6-)$  and  $\text{Pb}_5(6-)$  in the Zintl phases  $\text{Na}_8\text{BaPb}_6$ ,  $\text{Na}_8\text{BaSn}_6$ , and  $\text{Na}_8\text{EuSn}_6$  // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 43(20). – P. 6490-6494.
2. Todorov I., Sevov S. C. In search of benzene-like  $\text{Sn}_6(6-)$ : synthesis of  $\text{Na}_4\text{CaSn}_6$  with interconnected cyclohexane-like  $\text{Sn}_6(6-)$  // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 45(11). – P. 4478-4483.
3. Стецьків А. О., Павлюк В. В. Кристалічна структура  $\text{R}_4\text{NaSn}_4$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*, 2014, № 2(32). – С. 23-27.
4. Yatsenko S. P., Hryn' Yu. N., Sitschevitsch O. M., Tschuntonow K. A. Die Struktur von  $\text{Sm}_9\text{Ga}_4$  // *J. Less Common Metals*. 1985. – Vol. 106, № 1. – P. 35–40.

5. Krier G., Jepsen O., Burkhardt A., Andersen O. K. The TBLMTO-ASA program, version 4.7 // Max-Planck-Institut für Festkörperforschung: Stuttgart, Germany, 2000.

**Михалічко О.Б.**

*кандидат хімічних наук,  
хімік-аналітик,  
ТОВ «ФУКС МАСТИЛА Україна»*

**Федина Л.О.**

*кандидат хімічних наук, доцент,  
завідувач кафедри,  
Львівський інститут економіки і туризму*

**Федорчук А.О.**

*доктор хімічних наук, професор,  
Львівський національний університет ветеринарної медицини  
та біотехнологій імені С. З. Гжицького*

**Федина М.Ф.**

*кандидат хімічних наук, доцент,  
завідувач кафедри,  
Національний лісотехнічний університет України*

## **КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТЕТРАРНОЇ СПОЛУКИ $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$**

Сполуки зі структурою впорядкованої надструктури  $\text{CeGa}_2\text{Al}_2$  до типу  $\text{BaAl}_4$  у потрійних системах  $R\text{-Cu-Ge}$ , де  $R$  – рідкісноземельний метал, мають чи не найбільше представників серед структурних типів [1-5]. Бінарних германідів з таким типом структури досі не виявлено. Серед тернарних галідів Купруму і РЗМ частіше реалізується структурний тип  $\text{BaAl}_4$  [6-13], причому утворюються також бінарні галіди з цією структурою. Тому цікавою була перевірка існування тетрарної фази, яка містила б у своєму складі як Галій, так і Германій.

Дифракційним рентгенівським методом порошку (дифрактометр Huber G670 Imaging Plate Guinier camera,  $\text{Cu } K\alpha_1$  – випромінювання, інтервал  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування –  $0,015^\circ$ ) досліджено кристалічну структуру нової тетрарної сполуки  $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_2$ .

Сплав масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти (не менше 99,85 мас. % основного компонента). Як гетер використано губчастий титан. Зразок гомогенізовано при 870 К протягом 900 год у вакуумованій кварцовій ампулі з подальшим гартуванням у холодній воді. Профільні та структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки виконано з використанням комплексу програм WinCSD [14].