

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Штейфан А.Я., н.с.

## ЩОДО КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТЕРНАРНОГО СЕЛЕНІДУ $Tl_4SnSe_4$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла;  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Кристалічна структура тернарного селеніду  $Tl_4SnSe_4$  була досліджена в роботі [1]; повідомлялось, що фаза  $Tl_4SnSe_4$  є ізоструктурною з тернарним сульфідом  $Tl_4SnS_4$  [2] і кристалізується в моноклінній просторовій групі  $P2_1/c$  (№.14) з параметрами ґратки  $a = 8.481(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.411(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.800(5) \text{ \AA}$  і  $\beta = 102.39(2)^\circ$ . Однак, структура  $Tl_4SnSe_4$ , представлена в роботі [1], є неповною через відсутність координатних параметрів симетрично незалежного атома Tl4, хоча цей атом згадується в тексті і зображений на рисунку.

За відсутності надійної та повної структурної інформації щодо тернарного селеніду  $Tl_4SnSe_4$  [1], коректний теоретичний розрахунок рентгенівської порошкової дифрактограми (порошкограми)  $Tl_4SnSe_4$  був неможливим; що, у свою чергу, могло значно ускладнювати проведення рентгенівського фазового аналізу (РФА) потрійної системи Tl—Sn—Se [3]. З огляду на вищесказане, ми вирішили відновити ймовірні координати атома Tl4 кристалічної структури  $Tl_4SnSe_4$ , виходячи з виявлених нами кристалохімічних закономірностей.

Аналіз розрахованих за допомогою програми *PLATON* [4] міжатомних відстаней у структурах  $Tl_4SnS_4$  і  $Tl_4SnSe_4$  показав, що коефіцієнт співвідношення найкоротших відстаней Tl—Se у структурі  $Tl_4SnSe_4$  [1] і найкоротших відстаней Tl—S у структурі  $Tl_4SnS_4$  [2] є практично константою [тобто варіюється в дуже вузьких межах, котрі не перевищують експериментальної похибки кристалографічного дослідження] і складає 1.030(7). Дуже близький коефіцієнт співвідношення найкоротших міжатомних відстаней [1.032(7)] було знайдено для іншої пари сульфідної й селенідної фаз аналогічного складу і структури,  $Tl_4TiS_4$  і

$Tl_4TiSe_4$  [5]; що може свідчити про стійкість і відтворюваність спостережуваного явища.

Спроби спрогнозувати міжатомні відстані у структурі  $Tl_4SnSe_4$  за допомогою моделі зв'язкової валентності (МЗВ) [6-9] виявились менш успішними: через відсутність в науковій літературі надійної параметризації кореляційної кривої "порядок *versus* довжина" для зв'язку  $Tl^+—Se^{2-}$ , спрогнозовані міжатомні відстані Tl—Se, розраховані для структури  $Tl_4SnSe_4$  з різних параметрів зв'язкової валентності, мали суттєвий розкид числових значень.

Таким чином, помноживши три найкоротші міжатомні відстані Tl—S за участю симетрично незалежного атома Tl4 структури  $Tl_4SnS_4$  [2] на вищезазначений коефіцієнт 1.03, ми одержали три очікувані відстані Tl—Se за участю симетрично незалежного атома Tl4 структури  $Tl_4SnSe_4$  [1]: Tl4—Se1 3.161 Å, Tl4—Se2 3.178 Å і Tl4—Se4 3.256 Å.

Маючи три вищезгадані очікувані міжатомні відстані Tl—Se, задача визначення координат атома Tl4 у структурі  $Tl_4SnSe_4$  звелась до розрахунку координат Tl4, що дають мінімальну суму квадратів відхилень розрахованих міжатомних відстаней від очікуваних відстаней. Процедура визначення координат атомів за критерієм мінімальної суми квадратів відхилень розрахованих і очікуваних міжатомних відстаней відома з 1960-х років і має назву DLS (Distance Least Squares) процедури.

Процедура DLS здійснювалась за допомогою комп'ютерної програми *DLS-76* [10]. Первинний файл управління програми *DLS-76* для уточнення структури  $Tl_4SnSe_4$  був згенерований програмою *SADIAN91* [11]. Для уникнення небажаних підгоночних змін параметрів ґратки й атомних координат,

наведених у роботі [1], під час розрахунків ці величини розглядались як константи.

Результати розрахунків координатних параметрів кристалічної структури  $Tl_4SnSe_4$  наведені в Таблиці 1.

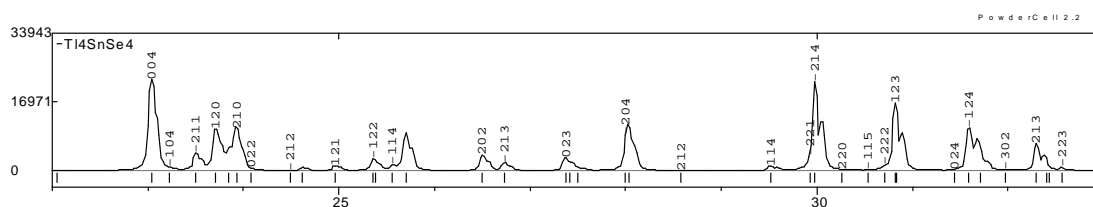
На Рис. 1 зображені дві розраховані (за допомогою програми *PowderCell 2.4* [12, 13] для рентгенівського випромінювання  $CuK\alpha$  і геометрії стандартного порошкового диф-

рактометра) порошкограми фази  $Tl_4SnSe_4$  – з урахуванням (а) та без урахування (б) атома  $Tl_4$ . З наведеного рисунка легко помітити, що співвідношення інтенсивностей цілої низки рефлексів  $hkl$  на порошкограмах суттєво відрізняються; і цей факт обов'язково слід враховувати під час проведення РФА зразків системи  $Tl-Sn-Se$ .

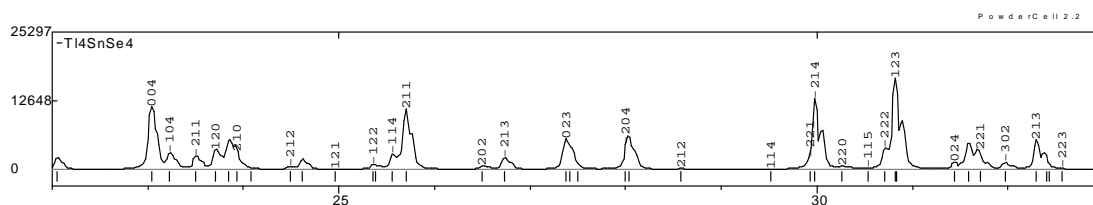
**Таблиця 1.** Координатні параметри кристалічної структури  $Tl_4SnSe_4$

Атом	Позиція	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl1	4e	0.5328	0.5217	0.1221
Tl2	4e	0.7042	0.8948	0.1371
Tl3	4e	0.8911	0.3262	0.1155
Tl4†	4e	0.0994	0.7078	0.1372
Sn	4e	0.2967	0.1147	0.1209
Se1	4e	0.672	0.125	0.9697
Se2	4e	0.092	0.058	0.2118
Se3	4e	0.202	0.143	0.5283
Se4	4e	0.438	0.691	0.2806

† – координати, розраховані за допомогою програми *DLS-76* [10].



(а)



(б)

**Рис. 1.** Теоретично розраховані порошкограми фази  $Tl_4SnSe_4$  з урахуванням (а) та без урахування (б) атома  $Tl_4$ .

Варто відмітити, що відновлені в нашій роботі координати атома Tl4 кристалічної структури  $Tl_4SnSe_4$  є близькими до координат аналогічного атома структури тернарного сульфідів  $Tl_4SnS_4$  [2], що можна розцінювати як непрямий доказ надійності одержаних нами результатів.

Слід також зауважити, що теоретично розрахована порошкограма повної структури  $Tl_4SnSe_4$  [Рис.1(а)] добре узгоджується з порошкограмою, представленою в роботі [1] у вигляді числової таблиці "рефлекс  $hkl$  — міжплощинна відстань  $d$  (Å) — відносна інтенсивність  $I$  (%)", що також може свідчити про надійність наших результатів.

Насамкінець, координати  $x/a$  і  $z/c$  атома Tl4, визначені *вручну* з представленої в роботі [1] проєкції структури  $Tl_4SnSe_4$  на площину XZ, складають  $\sim 0.10$  і  $\sim 0.14$  відповідно, що також добре узгоджується з результатами наших розрахунків.

Підсумовуючи все вищезгадане, можна стверджувати про успішність відновлення втраченої структурної інформації щодо координатних параметрів симетрично незалежного атома Tl4 у кристалічній структурі тернарного селеніду  $Tl_4SnSe_4$  [1].

#### Список використаних джерел

1. Akinochi G., Houenou P., Oyetola S., Eholie R., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Maurin M. Étude structurale de  $Tl_4SnSe_4$  // J. Solid State Chem. – 1991. – V.93. – P.336-340.
2. Piffard Y.,ournoux M., Ajavon A.-L., Eholie R. Structure cristalline de  $Tl_4SnS_4$  // Rev. Chim. Minér. – 1984. – V.21. – P.21-27.

3. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Sabov M.Yu., Barchy I.E., Peresh E.Yu. Phase equilibria in systems based on  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnSe_4$  ternary compounds // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – V.57. – P.439-442.
4. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V.36. – P.7-13.
5. Klepp K.O. Darstellung und Kristallstruktur von  $Tl_4TiS_4$ ,  $Tl_4SnS_4$  und  $Tl_4TiSe_4$  // Z. Naturforsch. (B). – 1984. – Bd.39. – P.705-712.
6. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
7. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P.6858-6919.
8. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – P.244-247.
9. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P.192-197.
10. Baerlocher Ch., Hepp A., Meier W.M., DLS-76: a program for the simulation of crystal structures by geometric refinement. Institute of Crystallography and Petrography, ETH, Zurich, Switzerland, 1976.
11. Baur W.H., Kassner D. Sadian90 prepares input for DLS-76 (and does other things as well) // Z. Kristallogr. Suppl. – 1991. – Bd.3. – S.15.
12. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V.29. – P.301-303.
13. Nolze G., Kraus W. PowderCell 2.0 for Windows // Powder Diffr. – 1998. – V.13. – P.256-259.

Стаття надійшла до редакції: 17.09.2013

## ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE TERNARY SELENIDE $Tl_4SnSe_4$

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

From the regularities found for the Tl—S and Tl—Se chemical bonds in the structures of the ternary chalcogenide  $Tl_4Sn(Ti)S_4(Se_4)$  phases, and using the distance least squares refinement procedure, the crystal structure of the ternary selenide  $Tl_4SnSe_4$  wrongly reported without the coordinates for the atom Tl4 has been recovered.