

ХІМІЯ

УДК 546.548.232.6:546.[657+571+561+681]"22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-2-1>**Назарій БЛАШКО***старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0001-6484-3283**Олег МАРЧУК***кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Анатолій ФЕДОРЧУК***доктор хімічних наук, професор, професор кафедри біологічної та загальної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, Україна, 79010***ORCID:** 0000-0002-9324-3719

Бібліографічний опис статті: Блашко, Н., Марчук, О., Федорчук, А. (2024). Кристалічна структура $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 2, 3–9, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-2-1>

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ТА $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$

Зразки стехіометричних складів $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ масою один грам кожен, отримані спіканням елементарних компонентів високого ступеня чистоти у вакуумованих кварцевих контейнерах ($1.33 \cdot 10^{-2}$ Па) за максимальної температури синтезу 1100 °С. Синтезовані сплави були гомогенізовані відпалом за температури 500 °С протягом 500 годин. Кристалічна структура сульфідів $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ($a = 9.9354(6)$ Å, $c = 6.0566(6)$ Å, $V = 517.8(1)$ Å³, $R_1 = 0.0832$, $R_p = 0.2640$) та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ($a = 9.9233(5)$ Å, $c = 6.0724(5)$ Å, $V = 517.8(1)$ Å³, $R_1 = 0.0867$, $R_p = 0.2547$) вивчена рентгенівським методом порошку. Досліджені структури належать до структурного типу La_3CuSiS_7 (просторова група $P6_3$, символ Пірсона $hP24$). Складні халькогенідні фази $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ синтезовані на основі сульфиду $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ шляхом часткового заміщення атомів галію в правильній системі точок (ПСТ) $2b$ ($1/3$ $2/3$ z) атомами одновалентного купруму та аргентуму відповідно. У цих структурах атоми неодиму заселяють ПСТ $6c$ (x y z) та разом з атомами сульфуру формують тригональні призми з одним додатковим атомом $[Nd_3S_13S_23S_3]$. Тригональні призми утворюють “блоки” 3 $[Nd_7S]$. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Атоми галію займаючи ПСТ $2a$ (0 0 z) мають октаедричне оточення (для структури $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$). У структурі $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ атоми Ga мають трикутне оточення, оскільки вони знаходяться поблизу від однієї із граней октаедра. Октаедри $[Ga$ (ПСТ $2a$) $6S]$ мають спільні грані та в напрямку осі c утворюють просторові колони. Ці октаедри з тригональними призмами з’єднані ребрами. Атоми статистичних сумішей $R1$ (0.52 Ga + 0.45 Cu) та $R2$ (0.52 Ga + 0.45 Ag) знаходяться в центрі тетраєдрів $[R1(R2)S_3S_3]$ утворених з атомів сульфуру та займають ПСТ $2b$ ($1/3$ $2/3$ z).

Ключові слова: рідкісноземельні метали, халькогеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

Nazarii BLASHKO

Senior Laboratory Assistant of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0001-6484-3283

Oleg MARCHUK

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

Anatolii FEDORCHUK

Doctor of Chemistry, Professor, Professor of the Department of Biological and General Chemistry, Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska str., 50, Lviv, Ukraine, 79010

ORCID: 0000-0002-9324-3719

To cite this article: Blashko, N., Marchuk, O., Fedorchuk, A. (2024). Krystalichna struktura $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$. [Crystal structure of $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ and $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 2, 3–9, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-2-1>

CRYSTAL STRUCTURE OF $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ AND $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$

Samples of stoichiometric compositions of $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ and $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$, weighing one gram each, obtained by sintering elementary components of a high degree of purity in vacuum quartz containers (the synthesis was carried out in vacuumed quartz ampoules to a residual pressure of $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa) at the maximum synthesis temperature 1100 °C. The synthesized alloys were homogenized by annealing at a temperature of 500 °C for 500 hours. Crystal structure of sulfides $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ($a = 9.9354(6)$ Å, $c = 6.0566(6)$ Å, $V = 517.8(1)$ Å³, $R_1 = 0.0832$, $R_p = 0.2640$) and $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ ($a = 9.9233(5)$ Å, $c = 6.0724(5)$ Å, $V = 517.8(1)$ Å³, $R_1 = 0.0867$, $R_p = 0.2547$) was studied by X-ray powder method. The studied structures relate to the structural type La_3CuSiS_7 (space group $P6_3/173$; Pearson symbol $hP24$). The $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ and $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ chalcogenide phases were synthesized on the basis of $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ sulfide by partial replacement of gallium atoms in the site 2b (1/3 2/3 z) point system with monovalent copper and silver atoms, respectively. In these structures, Neodymium atoms occupy site 6c (x y z) and, together with Sulfur atoms, form trigonal prisms with one additional atom [Nd S1S2S3] (CN = 7). Trigonal prisms form "blocks" 3[Nd 7S]. In these "blocks" trigonal prisms are connected to each other by ribs. Gallium Ga atoms occupy site 2a (0 0 z) and have an octahedral environment (for the $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ structure). In the $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ structure, Ga atoms have a triangular environment, since they are located near one of the faces of the octahedron. Octahedra [Ga (site 2a) 6S] have common faces and form columns in the direction of the c axis. These octahedra with trigonal prisms are connected by eddes. Atoms of statistical mixtures R1 (0.52 Ga + 0.45 Cu) and R2 (0.52 Ga + 0.45 Ag) are in the center of the tetrahedron [R1(R2) S1S2S3] formed from Sulfur atoms and occupy the site 2b (1/3 2/3 z) (CN = 4).

Key words: rare earth metals, chalcogenides, crystal structure, X-ray powder method.

Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним з основних завдань напівпровідникових технологій є одержання матеріалів із наперед заданими фізичними властивостями (Mitchell, 2002; Jean-Claude Bunzli, 2016; Van Calcar, 1999). Халькогенідні матеріали, леговані d-елементами, на основі лантаноїдів можна розглядати як саме такі матеріали. Досить цікавими є тетрарні халькогеніди складу $Ln_3A^I Ga_{1.67-x}X_7$ (Блашко, 2017), $Ln_3B^{II} Ga_{1.65-x}X_7$ (Блашко, 2022) та $Pr_3Ag_{0.45}Ge_{1.25-x}Se_7$ (Блашко, 2022) (Ln – лантаноїд; A^I, B^{II} – одно-, та двовалентний d-елемент

відповідно; X = S, Se). Наявність у комірниці атомів d-елементів створює відповідну кристалохімічну впорядкованість, у якій лантаноїди займають внутрішньо-об'ємні ПСТ (Gulay, 2010; Blashko, 2022). За рахунок нецентросиметричної гексагональної структури (СП $hP24$, ПГ $P6_3$) матеріали такого кристалохімічного впорядкування проявляють широкий спектр нелінійно-оптичних властивостей, а саме: генерації оптичних гармонік, оптичне декантування, п'єзо- та магнітооптичні ефекти та ін. (Ping Feng, 2024; Linfeng Dong, 2024; Wang, 2023; Hua-Jun Zhao, 2015; Rudyk, 2014).

У роботі вперше представлені результати експериментального дослідження кристалічної структури сульфідів $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$, що кристалізуються у структурному типі La_3CuSiS_7 (ПГ $P6_3$, СП $hP24$). Наявність атомів важких металів у кристалічній ґратці таких фаз може покращити термоелектричні властивості останніх. Синтезовані сульфідні можна розглядати як перспективні композити для матеріалознавства.

Мета дослідження. Метою дослідження є вивчення кристалічної структури халькогенідів $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$, як перспективних матеріалів для нелінійної оптики.

Експериментальна частина. Синтез сплавів, загальною масою один грам кожен, для дослідження кристалічної структури сульфідів $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ та $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99.99 мас. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Синтез у вакуумованих (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах здійснювали згідно технологічного режиму: нагрів до температури 700 °C зі швидкістю 36 °C/год; витримка за температури 700 °C (10 годин); нагрів до температури 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год; витримка за температури 1100 °C (2 години); охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C (500 годин); гартування контейнерів із синтезованим матеріалом у воду за кімнатної температури без розгерметизації.

Розрахунок основних параметрів структури синтезованих фаз проводили за дифрактограмами, що були одержані в межах $2\Theta=10-100^\circ$ на рентгенівській установці ДРОН 4-13 з параметрами зйомки: CuK_α -випромінювання; крок сканування – 0.02°, експозиція у кожній точці – 10 с. Розрахунок кристалічної структури проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD) (Grin, 2014). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA (Momma, 2011).

Результати та їх обговорення. Сульфідні стехіометричного складу $Nd_3Ag(Cu)_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ синтезували на основі тернарної сполуки $Nd_3Ga_{1.67}S_7$ (Keiserukhskaaya, 1970) шляхом часткового заміщення атомів галію в ПСТ 2b атомами одновалентного купруму або аргентуму. Кристалохімічні характеристики вихідної сполуки представлені в таблиці 1.

Кристалічна структура сульфідів вивчалася рентгенівським методом порошку. Аналіз індексів hkl та їх інтенсивностей вказав на приналежність структур синтезованих халькогенідів до структурного типу La_3CuSiS_7 (Guittard, 1972). У таблицях 2 і 3 наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики синтезованих фаз.

Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми халькогенідів $Nd_3Ag(Cu)_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ представлено на рисунку 1.

Елементарну комірку та координаційні поліедри [Nd 7S], [Ga 6S] і $[R\{0.450Cu(Ag) + 0.520Ga\} 4S]$ у структурі одержаних сульфідів зображено на рисунку 2.

Кристалічна структура сульфідів $Nd_3Ag(Cu)_{0.45}Ga_{1.52}S_7$ {СТ La_3CuSiS_7 (Guittard, 1972); ПГ $P6_3$, №173; СП $hP24$ } з параметрами елементарної комірки $a = 9.9354(6)$ Å, $c = 6.0566(6)$ Å та $V = 517.8(1)$ Å³, (для фази $Nd_3Ag_{0.45}Ga_{1.52}S_7$) та $a = 9.9233(5)$ Å, $c = 6.0724(5)$ Å та $V = 517.8(1)$ Å³, (для фази $Nd_3Cu_{0.45}Ga_{1.52}S_7$) сформована тригональними призмами [Nd (ПСТ 6c) 7S], що мають один додатковий атом. Тригональні призми утворюють “блоки” з [Nd 7S]. У цих “блоках” тригональні призми між собою з’єднані ребрами. Введення атомів Cu призводить до більшої симетричності цих призм (індекс дисторсії тригональної призми [Nd 7S] становить 0.01758, $KЧ_{\text{еф.}} = 6.83$). Для аргентумвмісної фази характерна менша симетричність тригональних призм (індекс дисторсії [Nd 7S] становить 0.02587, $KЧ_{\text{еф.}} = 6.69$).

Для атомів Ga, характерною є октаедрична координація ($KЧ = 6$). Октаедри [Ga (ПСТ 2a) 6S]

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполуки $Nd_3Ga_{1.67}S_7$

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, Å				Література
		a	b	c	V	
$Nd_3Ga_{1.67}S_7$	$P6_3$	9.90	–	6.08	516.07	[Patrie, 1969]
$Nd_3Ga_{1.67}S_7$	$P6_3$	9.94	–	6.07	519.39	[Keiserukhskaaya, 1970]

Таблиця 2

Результати розрахунку кристалічної структури сульфідів $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Параметри	$\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$
Просторова група та її номер	$P6_3$ (173)	$P6_3$ (173)
Символ Пірсона	$hP24$	$hP24$
a , (Å)	9.9354(6)	9.9233(5)
c , (Å)	6.0566(6)	6.0724(5)
Об'єм комірки (Å ³)	517.8(1)	517.8(1)
Кількість атомів в комірни	23.9	23.9
Густина (обрахована) (г/см ³)	5.078(1)	5.205(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	1222.09	1280.04
Випромінювання і довжина хвилі (Å)	Cu 1.54185	
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	WinCSD	
Кількість атомних позицій	6	6
Кількість вільних параметрів	19	19
2θ та $\sin \Theta/\lambda$ (макс.)	100.00; 0.497	100.00; 0.497
Фактори достовірності R_i / R_p	0.0832/0.2640	0.0867/0.2547
Фактор шкали	0.5443(8)	0.5052(3)

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сульфідів $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ (Å ²)
$\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$					
Nd	6c	0.3762(4)	0.2310(3)	0.230(2)	1.08(5)
R1	2b	1/3	2/3	0.160(3)	0.6(5)
Ga	2a	0	0	-0.047(5)	2.3(4)
S1	6c	0.0915(15)	0.2400(15)	0.274(3)	0.6(4)
S2	6c	0.512(2)	0.100(2)	0.519(3)	0.0(3)
S3	2b	1/3	2/3	0.505(4)	0.1(4)
R1 – 0.45 Cu + 0.52 Ga					
$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$					
Nd	6c	0.3774(4)	0.2272(3)	0.2131(11)	1.00(6)
R2	2b	1/3	2/3	0.1476(13)	1.00(13)
Ga	2a	0	0	0.055(2)	1.0(5)
S1	6c	0.084(2)	0.244(2)	0.273(2)	1.0(4)
S2	6c	0.524(2)	0.104(2)	0.500(3)	1.0(3)
S3	2b	1/3	2/3	0.505(4)	1.0(6)
R2 – 0.45 Ag + 0.52 Ga					

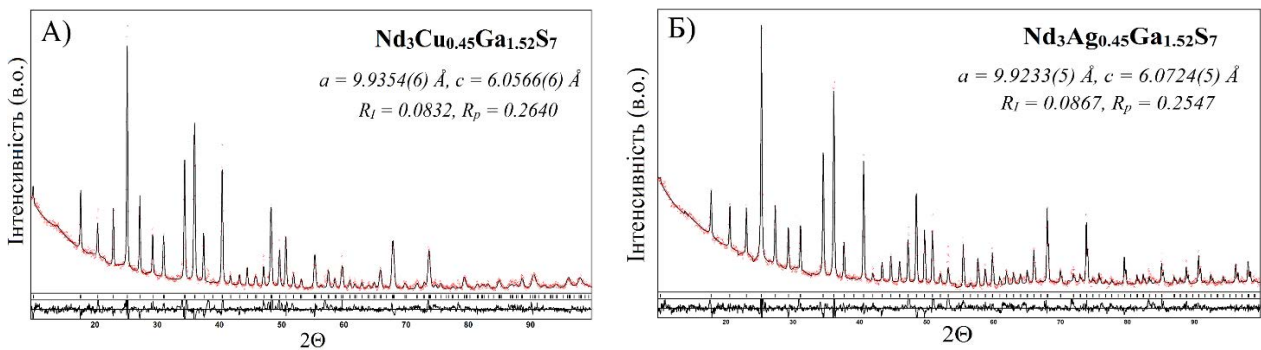


Рис. 1. Спостережені, розраховані та різницеві між ними дифрактограми сульфідів: $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ (А), $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ (Б)

мають спільні грані та в напрямку осі *c* утворюють колони.

Введення у структуру тернарного сульфідів $\text{Nd}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ (Patrie, 1969) атомів одновалентного металу спричиняє значне спотворення октаедрів [Ga 6S]: $\chi = 0.00844$ (для $\text{Nd}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$), $\chi = 0.09553$ (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) та $\chi = 0.04291$ (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$). Слід відмітити, що найбільш деформовані октаедри в структурі $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ за рахунок близького розміщення атомів Ga до однієї із сторін цього поліедра. Тобто в цій фазі реальними координаційним поліедром (рисунок 3) є трикутник (моноедр).

Атоми статистичних сумішей R(0.45 Cu(Ag) + 0.52 Ga), що локалізовані в ПСТ 2b, разом із атомами сульфуру формують тетраедри [R 4S]. Ці тетраедри орієнтовані в напрямку осі *c*,

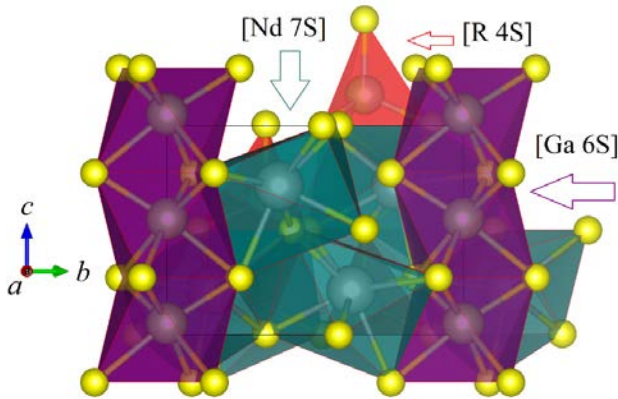


Рис. 2. Елементарна комірка та координаційні поліедри для Nd, Ga та R у структурі синтезованих сульфідів

ізолювані один від одного і мають незначне спотворення [$\chi = 0.02144$ (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) та $\chi = 0.00135$ (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$)] та є досить симетричними ($K\chi_{\text{ef}} = 3.92$ і 3.99 відповідно). Атоми S2 та S3 також мають тетраедричне оточення. Атоми S1 оточені п'ятьма сусідами.

Для синтезованих халькогенідів $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ при переході $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ параметр елементарної комірки *a* зменшується від 9.9354(6) Å (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) до 9.9233(5) Å (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$); параметр *b* збільшується від 6.0566(6) Å (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) до 6.0725(5) Å (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$); об'єм елементарної комірки залишається постійним для двох фаз $V = 517.8(1)$ Å³. Розраховані середні міжатомні віддалі добре корелюються з сумами відповідних іонних радіусів (Wiberg, 2007).

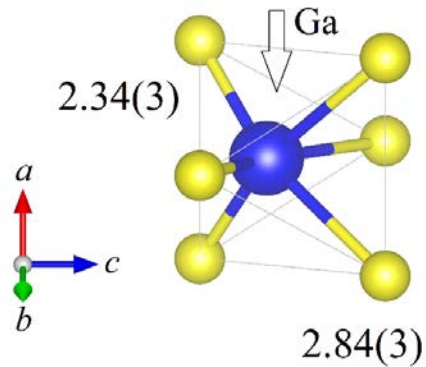


Рис. 3. Координаційне оточення та міжатомні віддалі у структурі поліедра [Ga 6S] (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$)

Таблиця 4

Параметри поліедрів у структурах $\text{Nd}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Cu(Ag)}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$

Параметри	$\text{Nd}_3\text{Ga}_{1.67}\text{S}_7$	$\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$	$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$
Тригональні призми [Nd 7S]			
$\delta(\text{Nd-S})_{\text{мін}} - \delta(\text{Nd-S})_{\text{макс}}, \text{Å}$	2.8174 – 3.0664	2.7680 – 3.0100	2.7697 – 3.0477
Середня довжина зв'язку, $\delta(\text{Nd} - \text{S})_{\text{сєр}}, \text{Å}$	2.9117	2.8958	2.9036
Об'єм поліедра, Å ³	34.0763	33.6857	34.2667
Коефіцієнт дисторсії (χ)	0.02422	0.01758	0.02587
Октаедри [Ga 6S]			
$\delta(\text{Ga-S})_{\text{мін}} - \delta(\text{Ga-S})_{\text{макс}}, \text{Å}$	2.5881 – 2.5813	2.3400 – 2.8400	2.5096 – 2.7346
Середня довжина зв'язку, $\delta(\text{Ga} - \text{S})_{\text{сєр}}, \text{Å}$	2.5597	2.5923	2.6221
Об'єм поліедра, Å ³	22.3321	22.6014	23.9052
Коефіцієнт дисторсії (χ)	0.00844	0.09553	0.04291
Тетраедри			
	[Ga S₁3S₃]	[R1 S₁3S₃]	[R2 S₁3S₃]
$\delta(\text{Ga(R)-S})_{\text{мін}} - \delta(\text{Ga(R)-S})_{\text{макс}}, \text{Å}$	2.2303 – 2.2398	2.2210 – 2.3500	2.1726 – 2.1805
Середня довжина зв'язку, $\delta(\text{Ga(R)} - \text{S}), \text{Å}$	2.2327	2.2533	2.1785
Об'єм поліедра, Å ³	5.6627	5.8325	5.2517
Коефіцієнт дисторсії (χ)	0.00160	0.02144	0.00135

Вище зазначені особливості у симетрії поліедрів, дозволяють стверджувати, що введенням у структуру лантанодновмісних халькогенідів атомів хімічних елементів різної природи, можна корегувати геометричні параметри поліедрів. А отже, синтезувати матеріали з наперед заданими кристалічною структурою та фізичними властивостями.

Розраховані параметри поліедрів у структурах сульфідів представлено у таблиці 4.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Вперше синтезовано, рентгенівським методом порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру нових тетраарних халькогенідів $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$.

На основі аналізу масиву експериментально отриманих результатів встановлено, що ці халькогеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, ПГ $P6_3$, СП $hP24$) з параметрами елементарної комірки: $a = 9.9354(6) \text{ \AA}$, $c = 6.0566(6) \text{ \AA}$ та $V = 517.8(1) \text{ \AA}^3$, $R_f = 0.0832$, $R_p = 0.2640$ (для $\text{Nd}_3\text{Cu}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$) та $a = 9.9233(5) \text{ \AA}$, $c = 6.0724(5) \text{ \AA}$ та $V = 517.8(1) \text{ \AA}^3$, $R_f = 0.0867$, $R_p = 0.2547$ (для $\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$).

З огляду на те, що для синтезованих халькогенідів характерною є нецентросиметрична структура та значна геометрична спотвореність структурних одиниць (призм, октаедрів і тетраедрів), вони можуть бути використані як матеріали для дослідження їх нелінійно-оптичних та інших характеристик.

ЛІТЕРАТУРА:

- Mitchell K., Ibers J. Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides. *Chem. Rev.* 2002. 102. P. 1929–1952. <https://doi.org/10.1021/cr010319h>
- Jean-Claude Bunzli, Pecharsky V. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. *Elsevier Science Publishers B.* 2016. 50. 480.
- Van Calcar P., Dorhout P. A study of new rare earth metal group 13 chalcogenides: structural chemistry and optical properties. *Mater. Sci. Forum.* 1999. 315. P. 322–330. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.322>
- Блашко Н., Марчук О., Федорчук А., Олексеюк І. Кристалічна структура сполук $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. *Вісн. Ужгор. нац. ун-ту. Серія «Хімія»*. 2017. 1(37). С. 24–27.
- Блашко Н., Марчук О., Смітюх О., Федорчук А. Кристалічна структура $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$. *Вісн. Ужгор. нац. ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022. 2(48). С. 10–15. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2022.2.10-15>
- Блашко Н., Марчук О., Смітюх О., Федорчук А. Кристалічна структура $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x=0.10; 0.15$). *Вісн. Одеського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2022. 27. 3(83). С. 27–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268609](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609)
- Gulay L., Daszkiewicz M., Ruda I., Marchuk O. $\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$. *Acta Cryst. C.* 2010. 66(3). P. 19–21. <https://doi.org/10.1107/S0108270110000247>
- Blashko N., Smitiukh O, Marchuk O. The crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ and $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ compounds. *Physics and chemistry of solid state.* 2022. 23(1). P. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>
- Rudyk B., Stoyko S., Oliynyk A., Mar A. Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). *J. Solid State Chem.* 2014. 210. P. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>
- Ping Feng, Jia-Xiang Zhang, Mao-Yin Ran, Xin-Tao Wu, Hua Lin, Qi Long Zhu. Rare-earth-based chalcogenides and their derivatives: an encouraging IR nonlinear optical material candidate. *Chemical Science.* 2024. 15(16). P. 5869–5896. <https://doi.org/10.1039/d4sc00697f>
- Linfeng Dong, Shengzi Zhang, Pifu Gong, Lei Kang, Zheshuai Lin. Evaluation and prospect of Mid-Infrared nonlinear optical materials in f^0 rare earth (RE = Sc, Y, La) chalcogenides Coordination *Chemistry Reviews.* 2024. 509. 215805 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215805>
- Wang Y., Shi Y., Lin Y., Chen Z., Li L. Synthesis, Structure, and optical properties of $\text{Y}_3\text{GaGe}_{0.5}\text{S}_7$: A new member in the polar R_3MTQ_7 family *Inorg. Chem. Commun.*, 2023. 153. 110829 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110829>
- Hua-Jun Zhao. Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Optical Property of the Quaternary Selenide: $\text{La}_3\text{Sb}_{0.33}\text{SiSe}_7$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. 641. 917. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201500044>
- Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47(2). P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
- Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. 44(6). P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Patrie M., Guittard M. Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci., C*, 1969. 268, 1136–1138.
- Keiserukhskaya L., Luzhnaya N., Karaev Z. The system of Nd_2S_3 – Ga_2S_3 . *Inorganic Materials* (see: *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.*) 1970. 6(10). P. 1869–1871.
- Choudhury A., Dorhout P. Alkali-Metal Thiogermanates: Sodium Channels and Variations on the $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ Structure Type. *Inorg. Chem.* 2015. 54. P. 1055–1065. <https://doi.org/10.1021/ic502418s>

19. Guittard, M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972. 3. P. 2207–2209.
20. Wiberg N, Wiberg E, Holleman A. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter*. 102. Auflage, 2007. P. 2003–2004.

REFERENCES:

1. Mitchell, K., Ibers, J. (2002). Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides. *Chem. Rev.* 102. 1929–1952. <https://doi.org/10.1021/cr010319h>
2. Jean-Claude, Bunzli., Pecharsky V. (2016). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. *Elsevier Science Publishers B.* 50. 480.
3. Van Calcar, P., Dorhout, P. (1999). A study of new rare earth metal group 13 chalcogenides: structural chemistry and optical properties. *Mater. Sci. Forum.* 315. 322–330. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.322>
4. Blashko, N., Marchuk, O., Fedorchuk, A., Oleksyuk, I. (2017). Krystalichna struktura spolk $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$. [Crystal structure of $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$ compounds]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiya. – Uzhgorod Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 1(37), 24–27 [in Ukrainian].
5. Blashko, N., Marchuk, O., Smitiukh, O., Fedorchuk, A. (2022). Krystalichna struktura $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ та $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$. [Crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ and $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$]. *Visn. Uzhhor. nats. u-tu. Ser. Khimiya. – Uzhgorod Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 2(48), 10–15. <https://doi.org/10.24144/2414-0260.2022.2.10-15> [in Ukrainian].
6. Blashko, N., Marchuk, O., Smitiukh, O., Fedorchuk, A. (2022). Krystalichna struktura $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x=0.10$; 0.15). [Crystal structure of $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0.10$; 0.15)]. *Visn. Odes. nats. u-tu. Ser. Khimiya. – Odessa Nat. Univ. Bull. Chemistry Series*, 3(83), 27–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268609](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268609) [in Ukrainian].
7. Gulay, L., Daszkiewicz, M., Ruda, I., Marchuk, O. (2010). $\text{La}_2\text{Pb}(\text{SiS}_4)_2$. *Acta Cryst. C.* 66(3). 19–21. <https://doi.org/10.1107/S0108270110000247>
8. Blashko, N., Smitiukh, O., Marchuk, O. (2022). The crystal structure of $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ and $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ compounds. *Physics and chemistry of solid state.* 23(1). 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>
9. Rudyk, B., Stoyko, S., Oliynyk, A., Mar, A. (2014). Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). *J. Solid State Chem.* 210. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>
10. Ping Feng, Jia-Xiang Zhang, Mao-Yin Ran, Xin-Tao Wu, Hua Lin, Qi Long Zhu. (2024). Rare-earth-based chalcogenides and their derivatives: an encouraging IR nonlinear optical material candidate. *Chemical Science.* 15(16). 5869–5896. <https://doi.org/10.1039/d4sc00697f>
11. Linfen Dong, Shengzi Zhang, Pifu Gong, Lei Kang, Zheshuai Lin. (2024). Evaluation and prospect of Mid-Infrared nonlinear optical materials in f^0 rare earth ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) chalcogenides Coordination *Chemistry Reviews.* 509. 215805. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215805>
12. Wang, Y., Shi, Y., Lin, Y., Chen, Z., Li, L. (2023). Synthesis, Structure, and optical properties of $\text{Y}_3\text{GaGe}_{0.5}\text{S}_7$: A new member in the polar R_3MTQ_7 family. *Inorg. Chem. Commun.* 153. 110829. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110829>
13. Hua-Jun Zhao. (2015). Synthesis, Crystal and Electronic Structure, and Optical Property of the Quaternary Selenide: $\text{La}_3\text{Sb}_{0.33}\text{SiSe}_7$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 641. 917. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201500044>
14. Grin, Y., Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*, 47(2), 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
15. Momma, K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
16. Patrie, M., Guittard, M. (1969). Chimie minerale. Sur les composés du type $\text{Ce}_6\text{Al}_{103}\text{S}_{14}$. *C. R. Acad. Sci.*, 268, 1136–1138.
17. Keiserukhskaya, L., Luzhnaya, N., Karaev, Z. (1970). The system of $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. *Inorganic Materials* (see: *Izv. Akad.Nauk, Neorg.Mater.*). 6(10). 1869–1871.
18. Choudhury, A., Dorhout, P. (2015). Alkali-Metal Thiogermanates: Sodium Channels and Variations on the $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ Structure Type. *Inorg. Chem.* 54. 1055–1065. <https://doi.org/10.1021/ic502418s>
19. Guittard, M., Julien-Pouzol M. (1972). Les composés hexagonaux de type $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 2207–2209.
20. Wiberg, N., Wiberg, E., Holleman, A. (2007). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Walter de Gruyter*. 102. Auflage, 2003–2004.