

УДК 548.3

PACS 61.66.Fn

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.7-11>

А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: lilia743@gmail.com

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ $PbGa_2S_4$: МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

За допомогою моделі зв'язкової валентності проведено кристалохімічний аналіз і здійснено верифікацію структурної моделі, одержаної для тернарного сульфїду $PbGa_2S_4$ з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: кристалічна структура, неорганічні сполуки, халькогенїди, складні сульфїди, модель зв'язкової валентності.

Вступ

Під час дослідження оптичних властивостей кристалів тіогалату свинцю $PbGa_2S_4$ [1], що є перспективним матеріалом для оптоелектроніки [2], було здійснено спробу визначити кристалічну структуру цього тернарного сульфїду з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу (РСА). За результатами аналізу порошкограми $PbGa_2S_4$ було підтверджено очікувану ізоструктурність тернарних сульфїдів-аналогів $PbGa_2S_4$ і $CaGa_2S_4$ [3] (орторомбічна сингонія, просторова група $Fddd$) і розраховано параметри ґратки $PbGa_2S_4$. Однак, надійно уточнити координати атомів у структурі тіогалату свинцю методом найменших квадратів не вдалось – через недостатню кількість незалежних спостережуваних рефлексів порошкограми; і тому для побудови структурної моделі $PbGa_2S_4$ було взято координатні параметри відповідних атомів кристалічної структури $CaGa_2S_4$ [3]. Для одержаної таким способом структурної моделі тіогалату свинцю (Таблиця 1), кристалографічний індекс розбіжності, що базується на величині інтегральної інтенсивності кожного з рефлексів теоретично розрахованої і спостережуваної

порошкограми (так званий "Брегівський R -фактор"), складав $\sim 9\%$; що свідчило про загалом прийнятну надійність одержаних результатів.

Однак, достовірні результати РСА повинні не тільки характеризуватись прийнятними статистичними показниками (зокрема, R -факторами), але й відповідати вимогам, які накладає на досліджувану структуру природа хімічного зв'язку. З огляду на вищесказане, головною метою цього дослідження була кристалохімічна верифікація одержаної структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] (Таблиця 1) за допомогою моделі зв'язкової валентності [4-6].

Методика розрахунків

Започаткована Полінгом і розвинута Брауном *модель зв'язкової валентності* (МЗВ; в англійській літературі – "*the bond valence model*") [4-6] протягом останніх років набула загального визнання у фізиці твердого тіла, структурній неорганічній хімії та неорганічному матеріалознавстві. Найбільш широко МЗВ застосовується для перевірки коректності (верифікації) кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та заданою кристалохімічною топологією, а також для

оцінки стійкості кристалічних структур [5, 6]. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності (у сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) A координаційної сфери $[AX_n]$ та протилежно зарядженим лігандом X . Числове значення ЗВ (s_{AX}), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку $A—X$ зазвичай розраховується за емпіричною формулою $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$, де r_{AX} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) A і X (r_0 відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа"

0.37 \AA). Для конкретної пари атомів (іонів) A/X , параметри ЗВ (r_0 і b) підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней $A—X$ координаційних сфер $[AX_n]$, були максимально близькими до очікуваних числових значень ступенів окиснення атомів A . У роботах [7, 8] параметри r_0 та $b = 0.37 \text{ \AA}$ були визначені для близько тисячі пар A/X різних сортів атомів (іонів). При цьому, незважаючи на фіксовану величину b , для переважної більшості типів зв'язку опубліковані параметри (r_0 ; $b = 0.37 \text{ \AA}$) демонструють високу надійність. У якісно розшифрованих стійких впорядкованих структурах, сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів є близькою до формального числового значення його ступеня окиснення – середнє відхилення

Таблиця 1.

Структурна модель тернарного сульфїду $PbGa_2S_4$ [1]

Атом	Іон	Позиція	Координати		
			x	y	z
Pb1	Pb^{+2}	8a	1/8	1/8	1/8
Pb2	Pb^{+2}	8b	1/8	1/8	5/8
Pb3	Pb^{+2}	16e	0.8724	1/8	1/8
Ga1	Ga^{+3}	32h	0.0003	0.8042	0.1638
Ga2	Ga^{+3}	32h	0.0009	0.2383	0.3743
S1	S^{-2}	32h	0.1649	0.2474	0.0052
S2	S^{-2}	32h	0.1643	0.5023	0.2474
S3	S^{-2}	32h	0.9975	0.3438	0.0008
S4	S^{-2}	32h	0.0008	0.4184	0.2663

Просторова група: $Fddd$ (No.70); параметри ґратки: $a = 20.72(1) \text{ \AA}$, $b = 20.30(1) \text{ \AA}$, $c = 12.12(1) \text{ \AA}$; число формульних одиниць в елементарній комірці: $Z = 32$; спільний ізотропний фактор теплового коливання атомів: $B_{iso} = 0.9 \text{ \AA}^2$.

зазвичай не перевищує 10%. Кристалічні структури зі значно більшими розходженнями величин сум ЗВ і ступенів окиснення розглядаються як ненадійні і/або нестійкі.

Результати та їх обговорення

Для аналізу структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] використовувались такі набори параметрів ЗВ: ($r_0 = 2.163 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$)

для пари іонів Ga^{+3}/S^{-2} і ($r_0 = 2.541 \text{ \AA}$; $b = 0.37 \text{ \AA}$) для пари іонів Pb^{+2}/S^{-2} [7].

Слід відмітити, що в літературі неодноразово вказувалось на серйозні методологічні проблеми й недоліки використання константи $b = 0.37 \text{ \AA}$ [9, 10] при моделюванні кореляційних кривих $s_{AX}—r_{AX}$, що існують в широких межах s_{AX} і r_{AX} . Для таких кривих фіксація одного з двох уточнюваних параметрів (r_0 або b) зазвичай призводить до погіршення якості апроксимації. Однак кореляційні криві

$r_{AX} — r_{AX}$ для пар іонів Ga^{+3}/S^{-2} і Pb^{+2}/S^{-2} існують у досить вузьких межах [11], і тому використання константи $b = 0.37 \text{ \AA}$ у цьому випадку є виправданим.

Міжатомні відстані і геометричні межі координаційних сфер у структурній моделі $PbGa_2S_4$ [1] розраховувались за допомогою програми *PLATON* [12]; суми ЗВ розраховувались програмою *VALENCE* [13]. Результати кристалохімічного аналізу структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] наведені в Таблиці 2.

Як свідчать величини сум ЗВ з Таблиці 2, надійність структурної моделі $PbGa_2S_4$, одержаної в роботі [1], є задовільною. Зокрема, середнє відхилення сум ЗВ від числового значення ступеня окиснення іонів для вищезгаданої

структурної моделі $PbGa_2S_4$ складає прийнятну величину – 9%.

Висновки

Надійність кристалічної структури, одержаної раніше для тіогалату свинцю $PbGa_2S_4$ [1] з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу, підтверджено за допомогою моделі зв'язкової валентності. Суми зв'язкових валентностей, розраховані для кожного із дев'яти симетрично незалежних атомів структури $PbGa_2S_4$, є близькими до формальних числових значень їх ступенів окиснення і свідчать про надійність вищезгаданої структурної моделі.

Таблиця 2.

Суми ЗВ для атомів у структурній моделі $PbGa_2S_4$ [1]

Атом	Координаційна сфера	Сума ЗВ (в.о.)
Pb1	[PbS ₈]	2.18 (+9%)
Pb2	[PbS ₈]	2.20 (+10%)
Pb3	[PbS ₈]	1.77 (–12%)
Ga1	[GaS ₄]	2.70 (–10%)
Ga2	[GaS ₄]	2.72 (–9%)
S1	[SPb ₂ Ga ₂]	1.75 (–13%)
S2	[SPb ₂ Ga ₂]	1.75 (–13%)
S3	[SPb ₂ Ga ₂]	1.96 (–2%)
S4	[SPb ₂ Ga ₂]	1.95 (–3%)

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Kamenshchikov V.N., Stefanovich V.A., Gad'mashi Z.P., Sidei V.I., Suslikov L.M. Optical phonons in $PbGa_2S_4$ crystals // *Physics of the Solid State*. – 2007. – V.49. – No.2. – P.351-355.
- Bletskan D.I., Voroshilov Yu.V., Durdinets L.M., Kabacij V.M., Holovey V.M. Structure and photo-electric properties of crystals $PbGa_2S_4$ and $PbGa_2Se_4$ // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 1999. – V.4. – С.168-176.
- Eisenmann B., Jakowski M., Klee W., Schäfer H. Die Strukturen von $CaAl_2S_4$, $CaGa_2S_4$, $SrAl_2S_4$ und $BaIn_2S_4$ // *Rev. Chim. Miner.* – 1983. – V.20. – P.255-262.
- Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
- Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
- Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – No.12. – P.6858-6919.
- Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure

- Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – No.4. – P.244-247.
8. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – No.2. – P.192-197.
9. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair // Acta Crystallogr. – 2008. – V.B64. – No.4. – P.515-518.
10. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair // Acta Crystallogr. – 2010. – V.B66. – No.3. – P.307-314.
11. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? // Acta Crystallogr. – 1988. – V.B44. – No.6. – P.545-553.
12. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON* // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V.36. – No.1. – P.7-13.
13. Brown I.D. *VALENCE*: a program for calculating bond valences // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V.29. – No.4. – P.479-480.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2016 р.

А.Я. Штейфан, В.И. Сидей, И.И. Небола, И.П. Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ PbGa_2S_4 : МОДЕЛЬ СВЯЗЕВОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С помощью модели связевой валентности проведен кристаллохимический анализ и осуществлена верификация структурной модели, полученной для тройного сульфида PbGa_2S_4 с использованием порошкового метода рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: кристаллическая структура, неорганические соединения, халькогениды, сложные сульфиды, модель связевой валентности.

PACS 61.66.Fn

A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

CRYSTALLOCHEMICAL ANALYSIS OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF PbGa_2S_4 : THE BOND VALENCE MODEL

Introduction: The crystal structure reported in the literature for the PbGa_2S_4 ternary sulphide has been determined by using the X-ray powder diffraction technique. Due to a quite low number of independent reflections observed for the X-ray powder diffraction pattern of PbGa_2S_4 (*i.e.* because of the low observations-to-parameters ratio), the atomic coordinates of the PbGa_2S_4 structural model have not been properly refined in the least-squares refinement procedure but have been merely taken from the analogous structure of the CaGa_2S_4 ternary sulphide.

Purpose: In order to verify the structural model reported for the PbGa_2S_4 compound, this structure has been examined within the framework of the bond valence model.

Methods: The structure of PbGa_2S_4 has been analyzed by using the bond valence model. For all symmetrically independent atoms in the reported crystal structure of PbGa_2S_4 , the coordination shells have been determined and the bond valence sums have been calculated from the cation–anion bond lengths.

Results: The values of the bond valence sums are found to be in fair numerical agreement with the expected oxidation states of the ions in the PbGa_2S_4 structure.

Conclusion: The results of the bond valence analysis of PbGa_2S_4 clearly indicate the reasonable accuracy and reliability of the aforementioned structural model reported for the PbGa_2S_4 compound.

Keywords: crystal structure, inorganic compounds, chalcogenides, complex sulphides, bond valence model.

PACS NUMBER: 61.66.Fn

REFERENCES

1. Kamenshchikov, V.N., Stefanovich, V.A., Gad'mashi, Z.P., Sidei, V.I. and Suslikov, L.M. (2007), "Optical phonons in PbGa_2S_4 crystals", *Physics of the Solid State*, vol.49, no.2, pp.351-355.
2. Bletskan, D.I., Voroshilov, Yu.V., Durdinets, L.M., Kabacij, V.M. and Holovey, V.M. (1999), "Structure and photo-electric properties of crystals PbGa_2S_4 and PbGa_2Se_4 ", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, vol.4, pp.168-176.
3. Eisenmann, B., Jakowski, M., Klee, W. und Schäfer, H. (1983), "Die Strukturen von CaAl_2S_4 , CaGa_2S_4 , SrAl_2S_4 und BaIn_2S_4 ", *Rev. Chim. Miner.*, vol.20, pp.255-262.
4. Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY.
5. Brown, I.D. (2002), *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, Oxford University Press, New York.
6. Brown, I.D. (2009), "Recent developments in the methods and applications of the bond valence model", *Chem. Rev.*, vol.109, no.12, pp.6858-6919.
7. Brown, I.D. and Altermatt, D. (1985), "Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database", *Acta Crystallogr.*, vol.B41, no.4, pp.244-247.
8. Brese, N.E. and O'Keeffe, M. (1991), "Bond-valence parameters for solids", *Acta Crystallogr.*, vol.B47, no.2, pp.192-197.
9. Sidey, V. (2008), "On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair", *Acta Crystallogr.*, vol.B64, no.4, pp.515-518.
10. Sidey, V. (2010), "On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair", *Acta Crystallogr.*, vol.B66, no.3, pp.307-314.
11. Brown, I.D. (1988), "What Factors Determine Cation Coordination Numbers?", *Acta Crystallogr.*, vol.B44, no.6, pp.545-553.
12. Spek, A.L. (2003), "Single-crystal structure validation with the program *PLATON*". *J. Appl. Crystallogr.*, vol.36, no.1, pp.7-13.
13. Brown, I.D. (1996), "*VALENCE*: a program for calculating bond valences", *J. Appl. Crystallogr.*, vol.29, no.4, pp.479-480.