

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ГАПІЙ АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ Ag_7AsSe_6

Спеціальність: 102 «хімія»
код назва спеціальності

Освітньо-професійна програма

хімія
назва

Робота на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Науковий керівник:

ГУЛАЙ ЛЮБОМИР ДМИТРОВИЧ,
доктор хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 3

засідання кафедри неорганічної
та фізичної хімії

від 18 жовтня 2025 р.

Завідувач кафедри

проф. Гулай Л.Д. _____

ЛУЦЬК – 2025

Гапій А.М. Дослідження кристалічної структури сполуки Ag_7AsSe_6 .—
На правах рукопису. Луцьк, 2025. 37 с.

Анотація

Магістерська робота присвячена вивченню кристалічної структури тернарної сполуки Ag_7AsSe_6 , виконаного за допомогою методу монокристалу.

В першому розділі наведено відомості про потрійні сполуки системи Ag-As-Se. Другий розділ присвячений характеристиці методів дослідження. В третьому розділі наведено результати дослідження структури сполуки Ag_7AsSe_6 . Особливості кристалічної структури дослідженої сполуки також наведено в цьому розділі.

Ключові слова: селеніди, сполуки Аргентуму, X-променева дифрактометрія, кристалічна структура.

Gapij A.M. Investigation of crystal strucutre of the Ag_7AsSe_6 compound. -
On the rights of the manuscript. Lutsk, 2025. 37 p.

Abstract

The master's thesis is devoted to the investigation of the crystal strucutre of ternary Ag_7AsSe_6 compound using X-Ray single crystal diffraction.

The information about binary and ternary compounds of the Ag-As-Se. system is summarized in the first chapter. The second section is devoted to the description of the experimental methods. Results of the crystal structure determination of the Ag_7AsSe_6 compound are given in the final third section. Crystal structure paticularities are also discussed in this section.

Key words: selenides, silver compounds, X-ray diffraction, crystal structure.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Характеристика простих речовин	8
1.2. Сполуки системи Ag-As-Se	8
1.2.1. Кристалічна структура сполуки Ag_3AsSe_3	10
1.2.2. Кристалічна структура сполуки AgAsSe_2	12
1.2.3. Кристалічна структура сполуки AgAs_3Se_5	16
1.2.4. Кристалічна структура сполуки Ag_7AsSe_6	18
1.3. Висновки з літературного огляду	20
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	21
2.1. Синтез зразка	21
2.2. Вибір монокристалу	21
2.3. Отримання масиву експериментальних інтенсивностей монокристалу	21
2.4. Методика розрахунку кристалічної структури методом монокристалу	22
2.5. Методи представлення результатів кристалографічного аналізу сполук	23
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	24
3.1. Кристалічна структура сполуки (HT) Ag_7AsSe_6	24
3.2. Аналіз координаційного оточення атомів Ag і As у сполуках системи Ag-As-Se	30
3.3. Порівняння кристалічної структури (HT) і (BT) модифікацій сполуки Ag_7AsSe_6	31
3.4. Порівняння кристалічної структури (HT) Ag_7AsSe_6 і $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$	31
ВИСНОВКИ	35

ВСТУП

Актуальність теми. Хоч матеріали на основі халькогенідів вивчаються досить тривалий час, інтерес до них не спадає. Це зумовлено широким спектром різноманітних властивостей, якими вони володіють. До таких властивостей відносять електричні, оптичні та магнітні властивості. Матеріали на їх основі мають широке застосування в оптоелектроніці та нелінійній оптиці. Широке застосування халькогенідні матеріали мають при створенні альтернативних джерел енергії. Одним з методів синтезу нових матеріалів є збільшення кількості компонентів, які входять до їхнього складу [1, 2]. Це дає змогу розширити спектр властивостей, якими володіють нові матеріали. Але такий шлях вимагає високого рівня проведення експерименту та аналізу отриманих результатів.

Дослідження кристалічної структури сполук є однією з ланок у пошуку нових матеріалів. Це етап є особливо важливим, так як інформація про розташування атомів у досліджуваному матеріалі дає змогу пояснити його властивості і провести цілеспрямований пошук нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Цим пояснюється значне зростання обсягу структурних досліджень протягом останніх років.

Мета дослідження: монокристалне дослідження кристалічної структури сполуки Ag_7AsSe_6 .

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у системі Ag-As-Se.

Предмет дослідження: кристалічна структура сполуки Ag_7AsSe_6 .

Завдання дослідження: проведення синтезу зразка сполуки Ag_7AsSe_6 , відбір монокристалу, збір експериментальних даних з монокристалу, вивчення кристалічної структури сполуки, виявлення особливостей кристалічної структури сполуки Ag_7AsSe_6 .

Структура та обсяг магістерської роботи: магістерська робота складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

1.1. Характеристика простих речовин

Величини іонних та ковалентних радіусів для Ag, As і Se [3, 4] наведені в табл. 1.1

Таблиця 1.1

Іонний та ковалентні радіуси для Ag, As і Se

Елемент	Іонний радіус, Å	Ковалентний радіус, Å
Ag	0,67 (Ag^{+1} , II)	1,34
	1,00 (Ag^{+1} , IV)	
	1,15 (Ag^{+1} , VI)	
As	0,335 (As^{+5} , IV)	1,20
	0,46 (As^{+5} , VI)	
Se	1,98 (Se^{-2})	1,16

Срібло. М'який метал білого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 107,8682 г/моль. Густина $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 1235 \text{ К}$, $T_{\text{кип.}} = 2485 \text{ К}$.

Арсен. Неметал сірого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 74,9216 г/моль. Густина $\rho = 5,73 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 1090 \text{ К}$, $T_{\text{кип.}} = 876 \text{ К}$.

Селен. Неметал сірого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 78,96 г/моль. Густина $\rho = 4,79 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 490 \text{ К}$, $T_{\text{кип.}} = 958 \text{ К}$.

1.2. Сполуки системи Ag-As-Se

В табл. 1.2 подано кристалографічні характеристики сполук, які утворюються в системі Ag-As-Se.

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполук системи Ag-As-Se

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди комірки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
(BT) Ag ₃ AsSe ₃	Ag ₃ AsS ₃	<i>R3c</i>	11,298	-	8,757	5
(HT) Ag ₃ AsSe ₃	Ag ₃ AsSe ₃	<i>Pnma</i>	8,111	11,344	20,728	6
AgAsSe ₂	NaFeO ₂	<i>R3̄m</i>	3,915	-	20,376	7
AgAs ₃ Se ₅	AgAs ₃ Se ₅	<i>R3̄m</i>	3,8195	-	50,082	8
(BT) Ag ₇ AsSe ₆	Ag ₈ GeTe ₆	<i>F4̄3m</i>	10,92	-	-	9
(HT) Ag ₇ AsSe ₆	Ag ₇ AsS ₆	<i>P2₁3</i>	10,876	-	-	9

1.2.1. Кристалічна структура сполуки Ag_3AsSe_3

Для сполуки Ag_3AsSe_3 відомо дві модифікації. Високотемпературна модифікація (BT) належить до структурного типу Ag_3AsS_3 (просторова група $R\bar{3}c$). Структура сполуки встановлена повністю. Координати атомів для (BT) Ag_3AsSe_3 наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Координати атомів для (BT) Ag_3AsSe_3

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
Ag	$18b$	0,2498	0,3066	0,2281	1,0
As	$6a$	0	0	0	1,0
Se	$18b$	0,2144	0,0946	0,3653	1,0

Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки (BT) Ag_3AsSe_3 показані на рис. 1.1. Атоми Ag центрують октаедри з атомів Se ($KЧ = 6$). Найближчими сусідами для атомів As є атоми Se, які формують трикутник ($KЧ = 3$). Атом As розташований поза площиною цього трикутника.

На рис. 1.2. наведено теоретично розраховану дифрактограму сполуки (BT) Ag_3AsSe_3 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання).

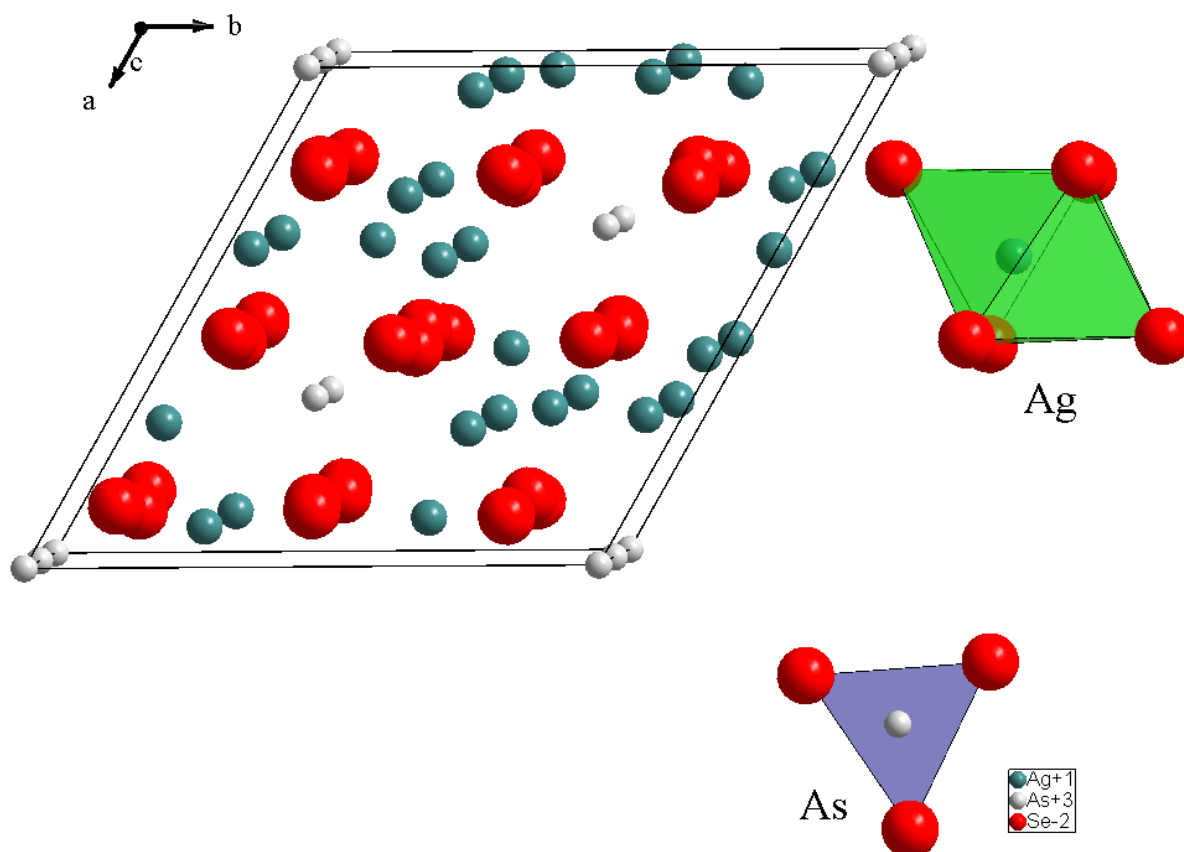


Рис. 1.1. Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки (BT) Ag_3AsSe_3 .

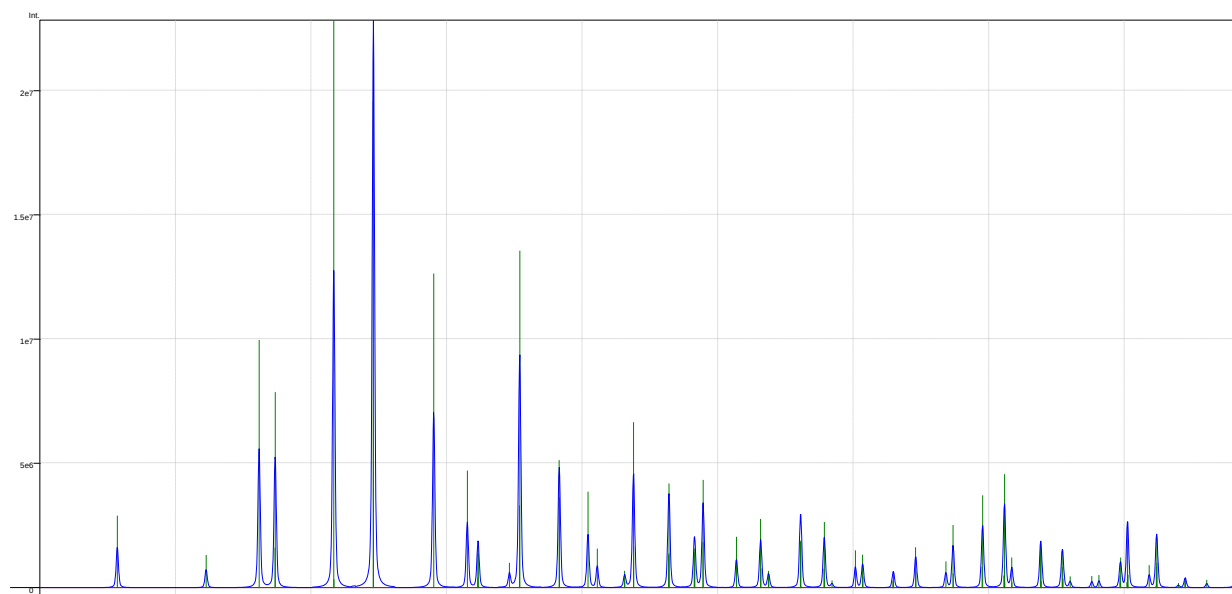


Рис. 1.2. Розрахована дифрактограму сполуки (BT) Ag_3AsSe_3 .

Низькотемпературна модифікація (НТ) сполуки Ag_3AsSe_3 належить до власного структурного типу (просторова група $Pnma$). Структура сполуки встановлена повністю. Координати атомів для (НТ) Ag_3AsSe_3 наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Координати атомів для (НТ) Ag_3AsSe_3

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
Ag1	8d	0,6435	-0,0180	0,6779	1,0
Ag2	8d	0,3314	0,1101	0,7155	1,0
Ag3	8d	0,8779	-0,0348	0,5601	1,0
Ag4	8d	0,7139	0,0714	0,4424	1,0
Ag5	4c	0,7766	3/4	0,6312	1,0
As1	4c	0,748	1/4	0,6078	1,0
As2	4c	0,220	1/4	0,5539	1,0
As3	4c	0,287	3/4	0,7082	1,0
Se1	4c	0,613	1/4	0,7120	1,0
Se2	4c	0,988	3/4	0,5318	1,0
Se3	8d	0,1200	0,0889	0,6187	1,0
Se4	8d	0,4164	-0,0962	0,768	1,0
Se5	4c	0,454	3/4	0,6095	1,0
Se6	8d	0,6009	0,0837	0,5629	1,0

Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки (НТ) Ag_3AsSe_3 показані на рис. 1.3. Атоми Ag1, Ag3 та Ag4 центрують деформовані тригональні дипіраміди з атомів Se (КЧ = 5). Атоми Ag2 розміщені в тетрагональних пірамідах з атомів Se (КЧ = 4). Чотири атоми Se у вигляді тетраедра оточують кожен з атомів Ag5 (КЧ = 4).

Найближчими сусідами для атомів As (As1 – As3) є атоми Se, які формують трикутник (КЧ = 3). Атоми As розташовані поза площиною цих трикутників.

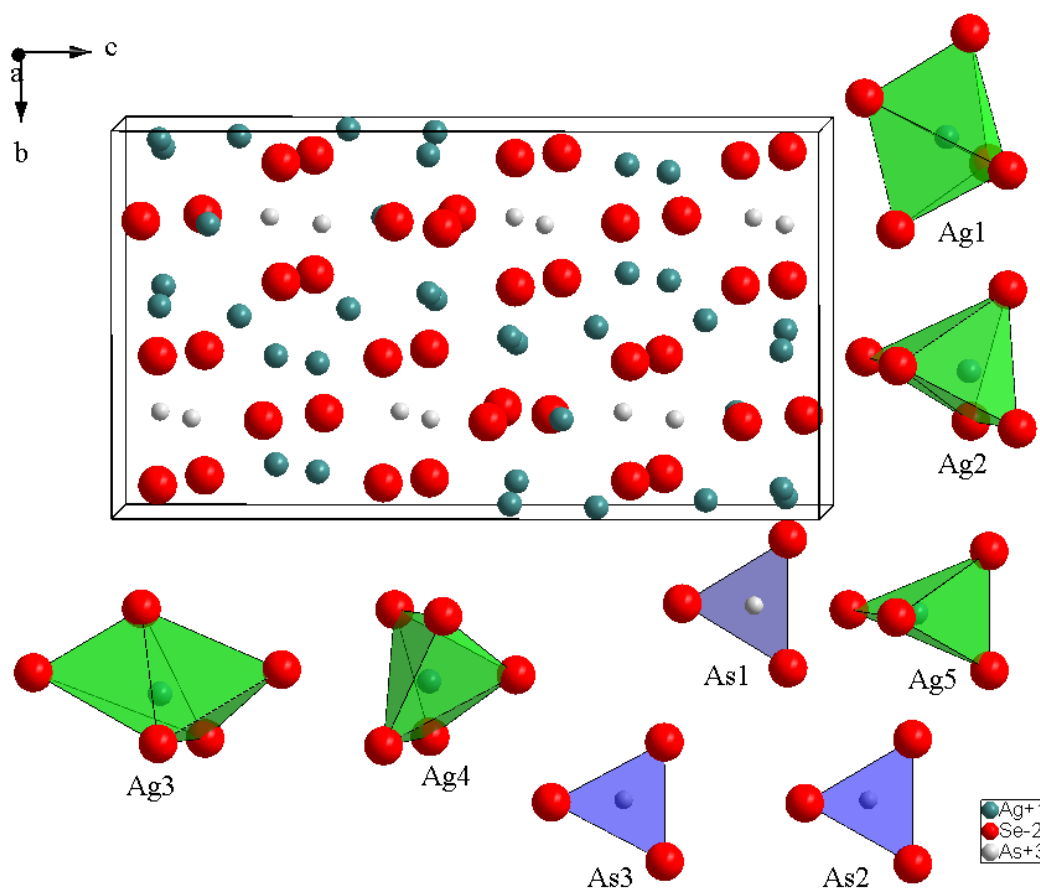


Рис. 1.3. Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки (HT) Ag_3AsSe_3 .

На рис. 1.4. наведено теоретично розраховану дифрактограму сполуки (HT) Ag_3AsSe_3 (CuK_α випромінювання).

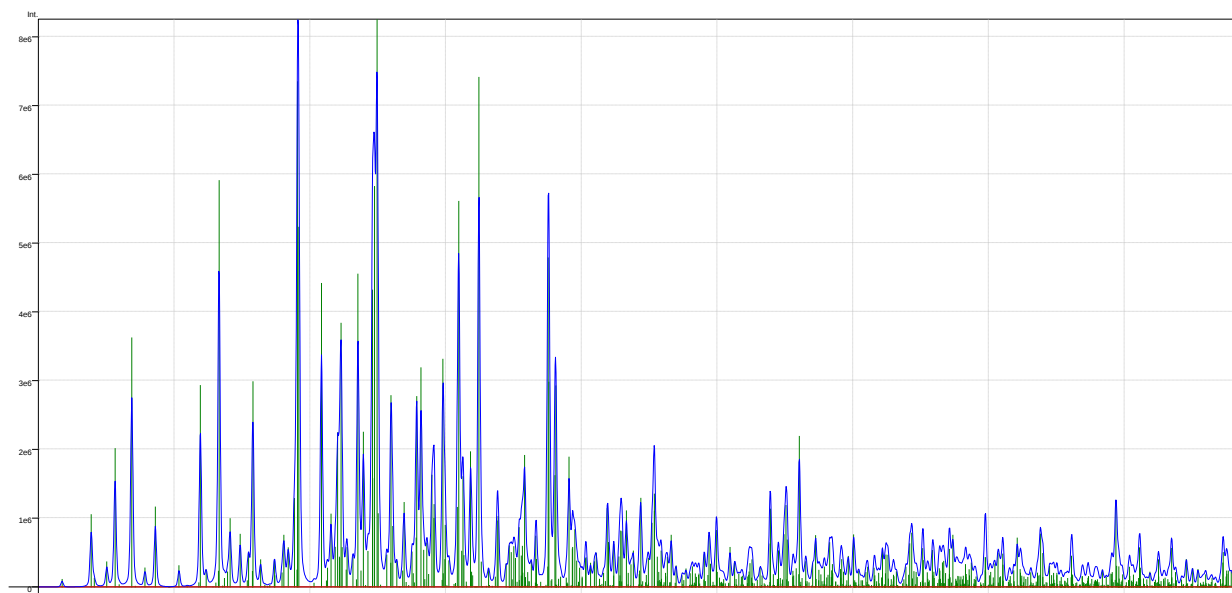


Рис. 1.4. Розрахована дифрактограму сполуки (НТ) Ag_3AsSe_3 .

1.2.2. Кристалічна структура сполуки AgAsSe_2

Кристалічна структура сполуки AgAsSe_2 належить до структурного типу NaFeO_2 (просторова група $R\bar{3}m$). Структура сполуки встановлена повністю. Координати атомів для AgAsSe_2 наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Координати атомів для AgAsSe_2

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
Ag	$3b$	0	0	1/2	1,0
As	$3a$	0	0	0	1,0
Se	$6c$	0	0	0,26	1,0

Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки AgAsSe_2 показані на рис. 1.5. Атоми Ag і As центрують октаедри з атомів Se (КЧ = 6).

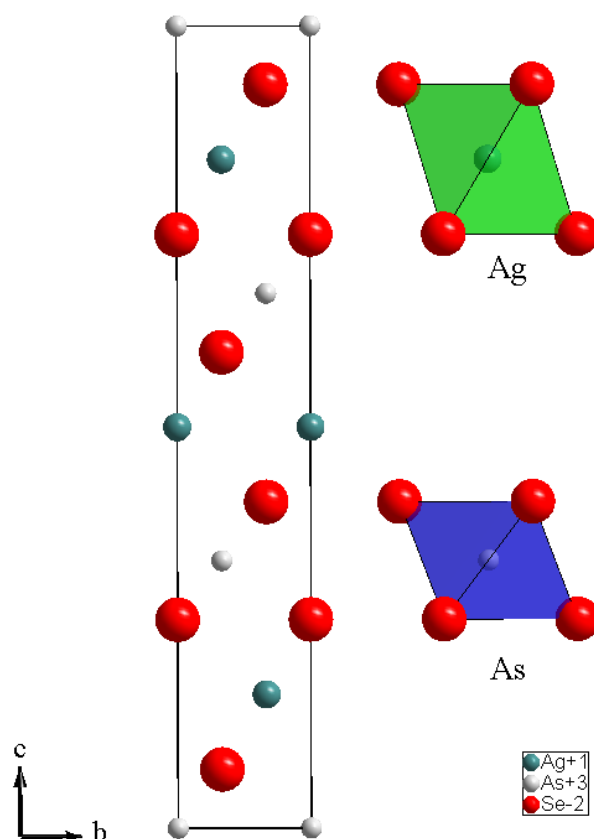


Рис. 1.5. Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів Ag і As у структурі сполуки AgAsSe_2 .

На рис. 1.6. наведено теоретично розраховану дифрактограму сполуки AgAsSe_2 (CuK_α випромінювання). Експериментальні інтенсивності рефлексів $00l$ будуть значно підсилені в порівнянні з теоретичними за рахунок явища текстури, зумовленої великим значенням періоду c в порівнянні з малими значеннями a і b . Це потрібно враховувати при проведенні фазового аналізу отриманих зразків, до складу яких входить ця сполука.

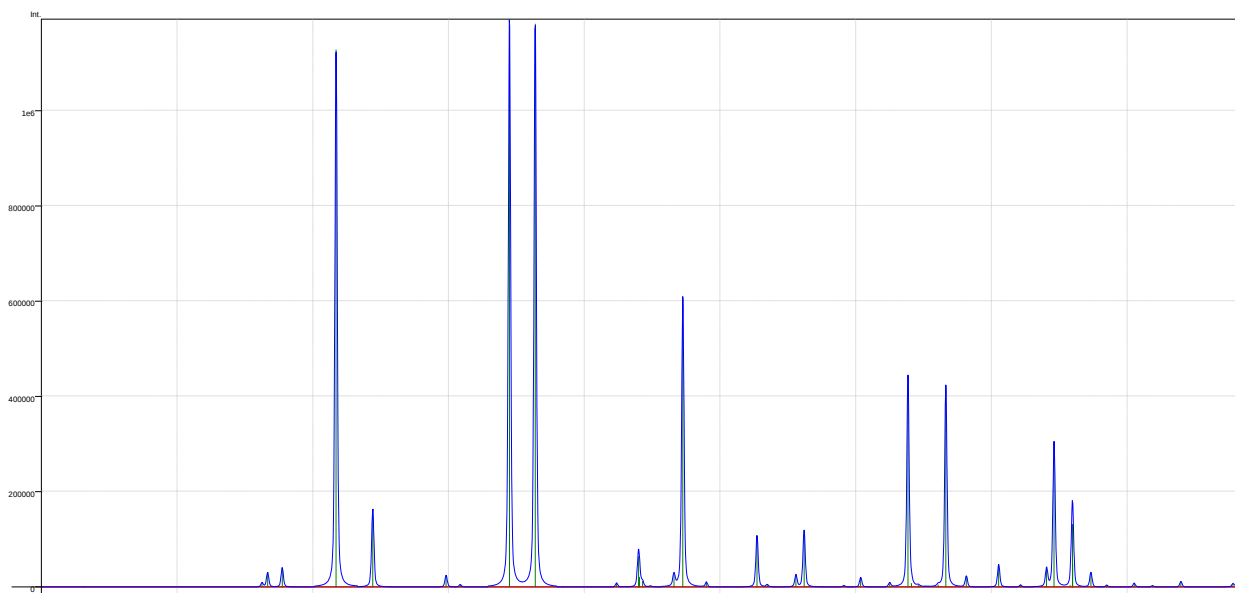


Рис. 1.6. Розрахована дифрактограму сполуки AgAsSe_2 .

1.2.3. Кристалічна структура сполуки AgAs_3Se_5

Кристалічна структура сполуки AgAs_3Se_5 належить до власного структурного типу (просторова група $R\bar{3}m$). Структура сполуки встановлена повністю. Координати атомів для AgAs_3Se_5 наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Координати атомів для AgAs_3Se_5

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
M	$6c$	0	0	0,11128	0,5Ag+0,5As
As	$6c$	0	0	0,2963	1,0
Se1	$3a$	0	0	0	1,0
Se2	$6c$	0	0	0,60063	1,0
Se3	$6c$	0	0	0,1971	1,0

Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів M(Ag+As) і As у структурі сполуки AgAs_3Se_5 показані на рис. 1.7. Атоми M(Ag+As) і As центрують октаедри з атомів Se ($\text{КЧ} = 6$).

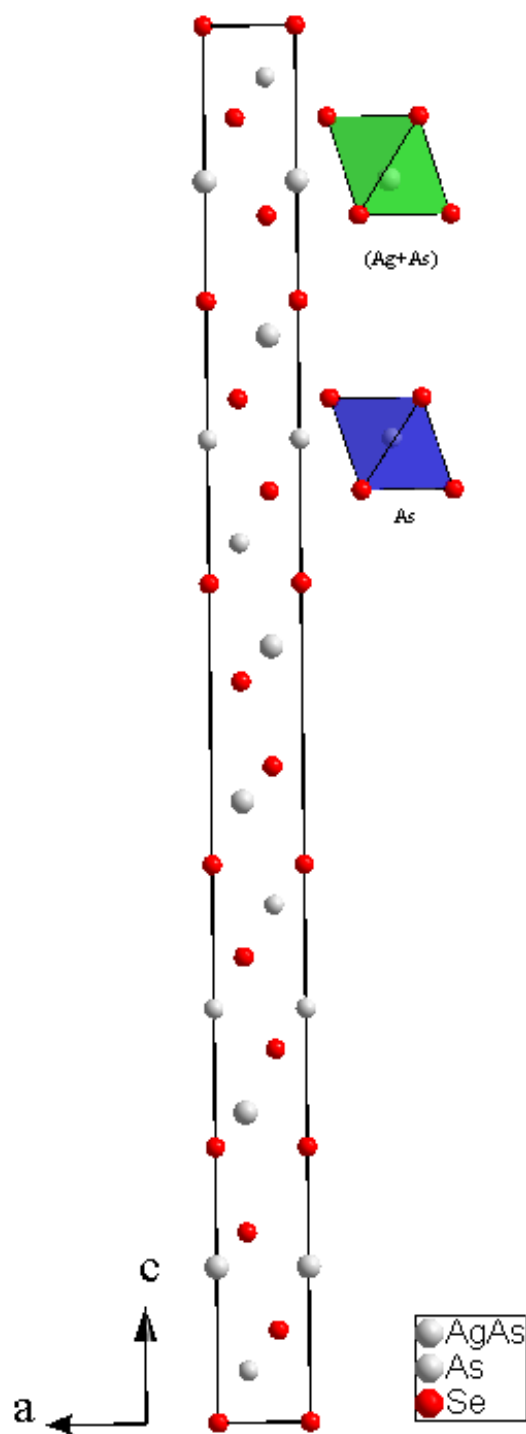


Рис. 1.7. Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів $\text{M}(\text{Ag}+\text{As})$ і As у структурі сполуки AgAs_3Se_5 .

На рис. 1.8. наведено теоретично розраховану дифрактограму сполуки AgAs_3Se_5 (CuK_α випромінювання). Експериментальні інтенсивності рефлексів $00l$ будуть значно підсилені в порівнянні з теоретичними за рахунок явища текстури, зумовленої великим значенням періоду c в порівнянні з малими значеннями a і b . Це потрібно враховувати при проведенні фазового аналізу отриманих зразків, до складу яких входить ця сполука.

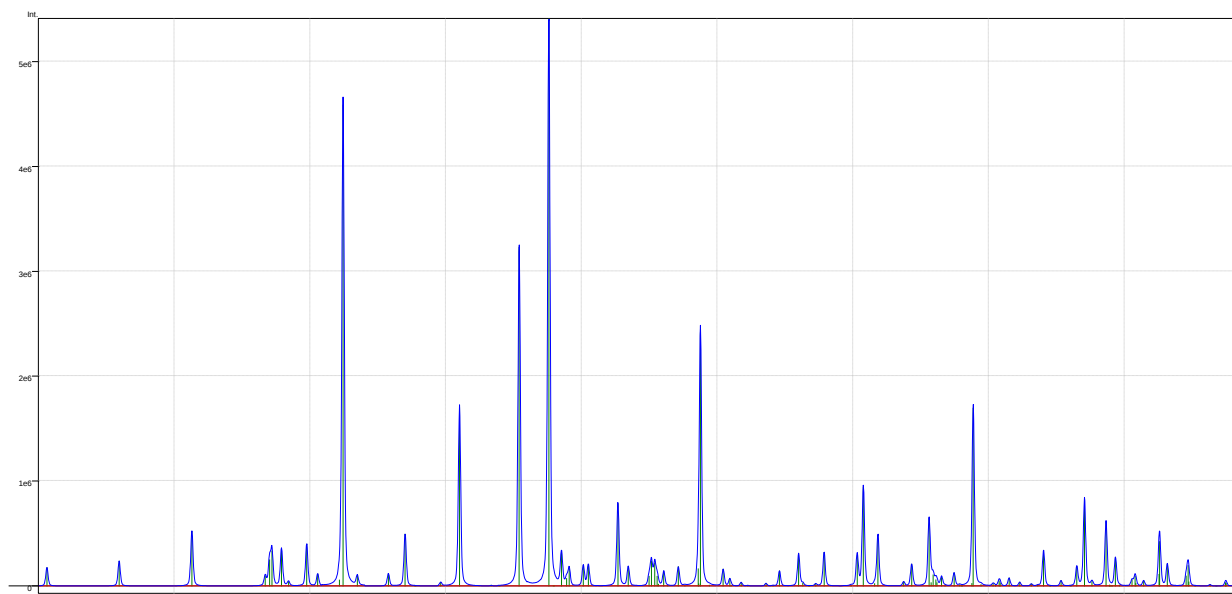


Рис. 1.8. Розрахована дифрактограму сполуки AgAs_3Se_5 .

1.2.4. Кристалічна структура сполуки Ag_7AsSe_6

Для сполуки Ag_7AsSe_6 відомо дві модифікації. Для обох модифікацій визначено параметри елементарної комірки та на основі отриманих даних і характеру інтенсивності рефлексів встановлено приналежність до певного структурного типу. Повне дослідження кристалічної структури не проведено. Високотемпературна модифікація (ВТ) належить до структурного типу Ag_8GeTe_6 (просторова група $F\bar{4}3m$), низькотемпературна модифікація (НТ) кристалізується у структурі типу Ag_7AsS_6 (просторова група $P2_13$). Для обох сполук потрібно провести повне дослідження кристалічної структури, яке

дозволить надійно встановити приналежність їхньої структури до певних структурних типів.

3.4. Висновки з літературного огляду

Літературні відомості по дослідженню кристалічної структури сполук системи Ag-Ge-Se вказують на наявність сполук, у структурі яких Арсен перебуває у стані +3 (Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5) і +5 (Ag_7AsSe_6). Вказані сполуки утворюються на перерізах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ і $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_5$, відповідно. Кристалічна структура усіх сполук повністю чи частково встановлена.

Неповне визначення кристалічної структури сполуки Ag_7AsS_6 потребує детального дослідження її структури.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Синтез зразка

Для синтезу зразка використано компактні речовини такої чистоти: срібло – 0,9999 мас. част. Ag, арсен – 0,9999 мас. част. As, селен – 0,9999 мас. част. Se. Загальна маса зразка становила 1 г. Речовини поміщали у кварцевий контейнер, вакуумували до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па і герметизували з допомогою киснево-газового пальника. Синтез здійснювали в муфельній печі з програмованим контролем. Нагрів проводили зі швидкістю 30 К/год до температури 1450 К. При максимальній температурі ампулу витримували 3 години. Охолодження здійснювали до 870 К зі швидкістю 10 К/год. При цій температурі гомогенізуючий відпал тривав 240 годин. Після відпалу ампулу гартували в холодній воді. Отримано компактний сплав, стійкий на повітрі.

2.2. Вибір монокристалу

Отриманий зразок уважно вивчають під мікроскопом. Якщо зразок компактний, то можна вибрати монокристал на поверхні зразка. У випадку порошкоподібного зразка монокристал можна вибрати із загальної маси. Розмір монокристалу повинен бути придатний для досліджень. Відібраний монокристал наклеюють на скляну нитку і закріплюють на гоніометричній головці дифрактометрі.

2.3. Отримання масиву експериментальних інтенсивностей монокристалу

Отримання масиву експериментальних інтенсивностей монокристалу виконано за допомогою чотирикružного монокристального дифрактометра Oxford Diffraction X'calibur, обладнаного детектором CCD Atlas (MoK_α випромінювання, $\lambda = 0,71073$ Å). Отримання експериментальних даних провів проф. Марек Дашкевич (дослідження проводилось в Інституті низьких температур і структурних досліджень імені В. Тшебятівського ПАН, м.

Вроцлав, Польща). Первинні дані оброблено за допомогою програми CrysAlis Data Reduction. Враховано поправку на абсорбцію. Інтенсивності рефлексів відкоректовані на фактори Лоренца і поляризації.

2.4. Методика розрахунку кристалічної структури методом монокристалу

Визначення кристалічної структури проводилось за допомогою програми SHELXL [10]. Використано прямі методи та різницеві карти електронної густини Фур'є.

Достовірність визначеної моделі структури оцінювалась за значеннями факторів розбіжності R [11]:

$$R1 = \frac{\sum \|F_{\text{спост.}}| - |F_{\text{розн.}}\|}{\sum |F_{\text{спост.}}|}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{спост.}}^2 - F_{\text{розн.}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{спост.}}^2)^2}}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

w_i – ваговий множник. $w_i = 1/[\sigma^2(F_{\text{спост.}}^2) + (w_1 \cdot P)^2 + w_2 \cdot P]$, де

σ – недостовірність (дисперсія),

w_1, w_2 – коефіцієнти,

$P = [\max(F_{\text{спост.}}^2, 0) + 2 \cdot F_{\text{розн.}}^2] / 3$.

2.5. Методи представлення результатів кристалографічного аналізу сполук

При виконанні роботи використано методики робіт [11-17]. Всі використані в роботі програми є у вільному доступі для академічної спільноти. Програма Diamond (version 3.0) доступна в демо-версії і дозволяє створювати рисунки із структурою сполук.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Кристалічна структура сполуки (HT)Ag₇AsSe₆

Із зразка складу Ag₇AsSe₆ відібрано монокристал, придатний для дослідження кристалічної структури вказаної сполуки. При тестуванні вибраного монокристала встановлено кубічну сингонію з періодом комірки, подібним до наведеного в роботі [8]. Вибраний монокристал використано для отримання масиву інтенсивностей, необхідного для повноцінного дослідження кристалічної структури. Було враховано фактори Лоренца і поляризації. Поправка на абсорбцію також була застосована до отриманих експериментальних даних.

Аналіз індексів *hkl* рефлексів вказав на можливі просторові групи симетрій $P2_13$ і $P4_132$. Розрахунок проводився для обох просторових груп. Лише для просторової групи $P2_13$ отримано позитивний результат. Всі положення атомів у структурі отримано за допомогою прямих методів. Аналіз міжатомних відстаней та координаційного оточення атомів дозволив правильно визначити сорти атомів. Жодних значних максимумів не знайдено на різницевій карті Фур'є. Три положення для атомів Ag, одне для атомів As і чотири для атомів Se визначено у фінальній стадії дослідження. Розрахований склад сполуки добре узгоджується зі складом вихідного зразка. Результати дослідження кристалічної структури сполуки Ag₇AsSe₆ наведено в табл. 3.1, координати атомів та теплові параметри - в табл. 3.2. Нами досліджено низькотемпературну модифікацію сполуки Ag₇AsSe₆.

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag1-Ag3 та As у структурі сполуки (HT) Ag₇AsSe₆ наведено в табл. 3.3. Міжатомні відстані узгоджуються з сумою іонних радіусів відповідних атомів [18].

Результати дослідження кристалічної структури сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6

Емпірична формула	Ag_7AsSe_6
Просторова група	$P2_13$
Параметри комірки	
a (Å)	10,8300(13)
Об'єм (Å ³)	1272,2(3)
Число формульних одиниць	4
Обрахована густина (г/см ³)	6,817
Коефіцієнт абсорбції (мм ⁻¹)	106,969
$F(000)$	2264
Розміри кристалу (мм)	0,025×0,032×0,035
Інтервал Θ збору даних	4,60-44,40
Інтервал індексів	$-14 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 15$ $-13 \leq l \leq 14$
Кількість рефлексів	13460
Незалежні рефлекси	1134 [$R(\text{інт.}) = 0,2513$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Параметр Флека	0,00(11)
Дані/обмеження/параметри	1134/0/44
Критерій узгодження	1,096
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0724, wR2 = 0,1683$
R (всі дані)	$R1 = 0,0944, wR2 = 0,1798$
Максимальні пік та яма (e/ Å ³)	2,736 and -1,804

Таблиця 3.2

Координати атомів та анізотропні теплові параметри сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{екв}} (\text{\AA}^2)$
Ag1	12b	0,4798(2)	0,51100(18)	0,27650(18)	0,0605(6)
Ag2	12b	0,7725(2)	0,57291(17)	-0,1014(2)	0,0593(6)
Ag3	4a	0,6496(2)	0,6496(2)	-0,3504(2)	0,0884(15)
As	4a	0,75201(14)	0,74799(14)	0,25201(14)	0,0142(6)
Se1	12b	0,63990(16)	0,61901(17)	0,12212(17)	0,0217(4)
Se2	4a	0,87638(16)	0,62362(16)	0,37638(16)	0,0193(6)
Se3	4a	0,78402(17)	0,78402(17)	-0,21598(17)	0,0261(7)
Se4	4a	0,51612(18)	0,51612(18)	0,51612(18)	0,0261(7)

Таблиця 3.2 (продовження)

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0730(13)	0,0690(13)	0,0394(10)	-0,0080(8)	0,0007(9)	-0,0318(11)
Ag2	0,0669(13)	0,0387(10)	0,0722(14)	0,0030(9)	-0,0011(10)	-0,0070(9)
Ag3	0,0884(15)	0,0884(15)	0,0884(15)	-0,0310(11)	-0,0310(11)	-0,0310(11)
As	0,0142(6)	0,0142(6)	0,0142(6)	0,0005(5)	-0,0005(5)	0,0005(5)
Se1	0,0240(9)	0,0207(8)	0,0203(8)	-0,0045(7)	-0,0017(7)	-0,0042(6)
Se2	0,0193(6)	0,0193(6)	0,0193(6)	0,0022(6)	-0,0022(6)	0,0022(6)
Se3	0,0261(7)	0,0261(7)	0,0261(7)	-0,0008(8)	-0,0008(8)	-0,0008(8)
Se4	0,0261(7)	0,0261(7)	0,0261(7)	-0,0025(7)	-0,0025(7)	-0,0025(7)

**Міжатомні відстані δ (нм) та координаційні числа (К.Ч.) атомів у
структурі сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6**

Атоми		δ (Å)	К.Ч.
Ag1	-1Se1	2,607(3)	3
	-1Se4	2,625(3)	
	-1Se1	2,678(3)	
Ag2	-1Se3	2,604(2)	4
	-1Se2	2,681(2)	
	-1Se4	2,791(2)	
	-1Se1	2,859(3)	
Ag3	-1Se4	2,504(5)	2
	-1Se3	2,521(5)	
As	-3Se1	2,3247(19)	4
	-1Se2	2,333(4)	

Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag1-Ag3 і As у структурі сполуки структури сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6 показані на рис. 3.1. Три атоми Se, розташовані у вигляді трикутника, є найближчими сусідами для атомів Ag1 (К.Ч.=3). Атоми Ag1 лежать поза межами цього трикутника. Атоми Ag2 центрують деформовані тетраедри з атомів Se (К.Ч.=4). Два атоми Se є найближчими сусідами для атомів Ag3 (К.Ч.=2). Атоми As центрують практично ідеальні тетраедри з атомів Se (К.Ч.=4).

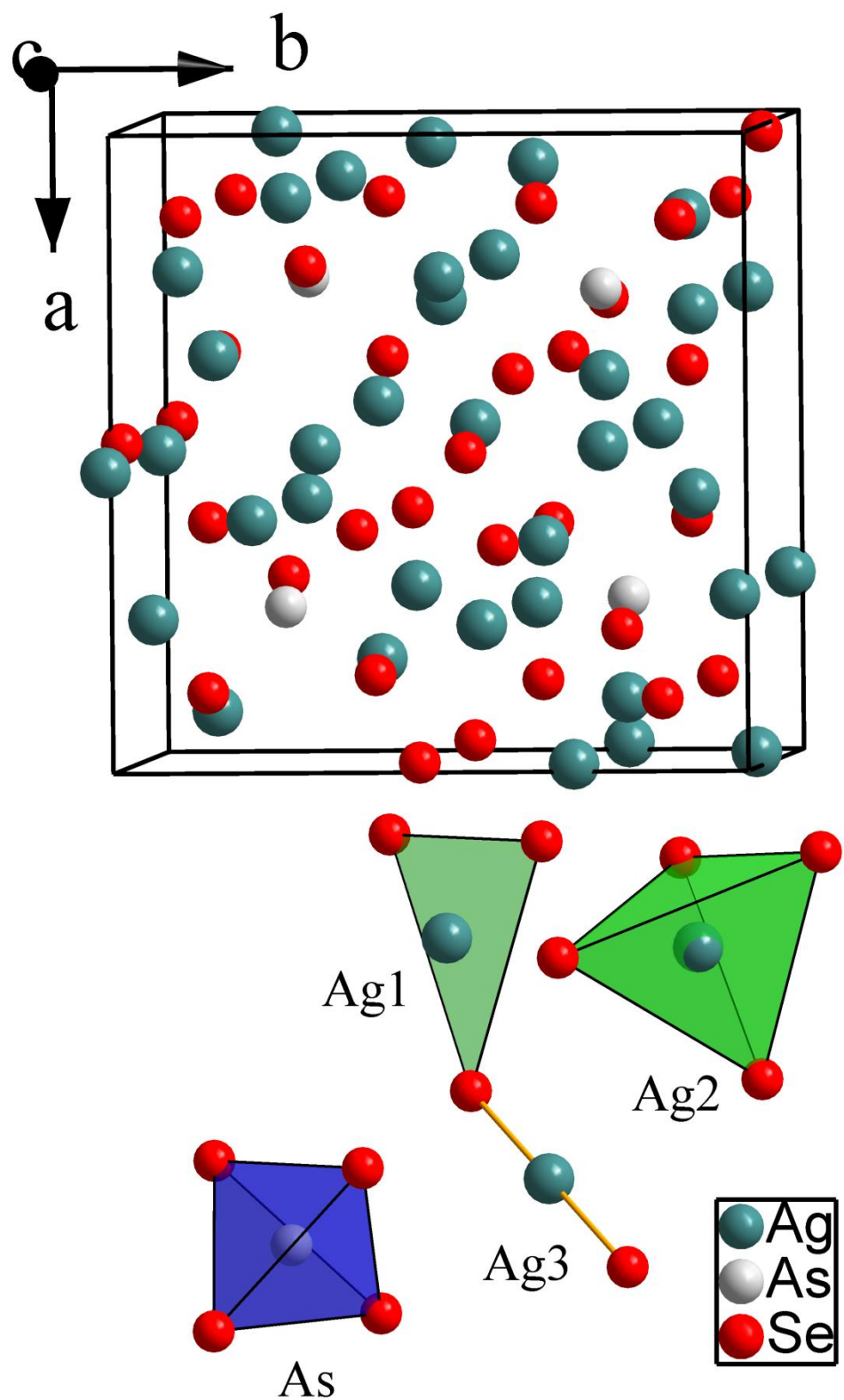


Рис. 3.1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag1-
Ag3 і As у структурі сполуки структури сполуки (HT) Ag_7AsSe_6 .

3.2. Аналіз координаційного оточення атомів Ag і As у сполуках системи Ag-As-Se.

В табл. 3.4. проведено аналіз координаційного оточення атомів Ag і As у сполуках системи Ag-As-Se.

Таблиця 3.4

Аналіз координаційного оточення атомів Ag і As у сполуках системи Ag-As-Se

Сполука	Координаційний многогранник	
	Ag	As
(BT) Ag_3AsSe_3	октаедр	трикутник
(HT) Ag_3AsSe_3	тригональна дипіраміди тетраедр тетрагональна піраміда	трикутник
AgAsSe_2	октаедр	октаедр
AgAs_3Se_5	октаедр	октаедр
(HT) Ag_7AsSe_6	трикутник тетраедр лінія	тетраедр

У структурі обох модифікацій сполуки Ag_3AsSe_3 координаційні числа атомів Ag (4, 5, 6) більші за координаційні числа атомів As (3). У структурі сполук AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5 координаційні числа атомів Ag і As рівні (6). Це пояснюється тим, що в них атоми Se формують найщільнішу упаковку, а атоми Ag і As заселяють октаедричні пустоти. У структурі сполуки (HT) Ag_7AsSe_6 координаційні числа атомів Ag (2, 3, 4) менші за координаційні числа атомів As (4).

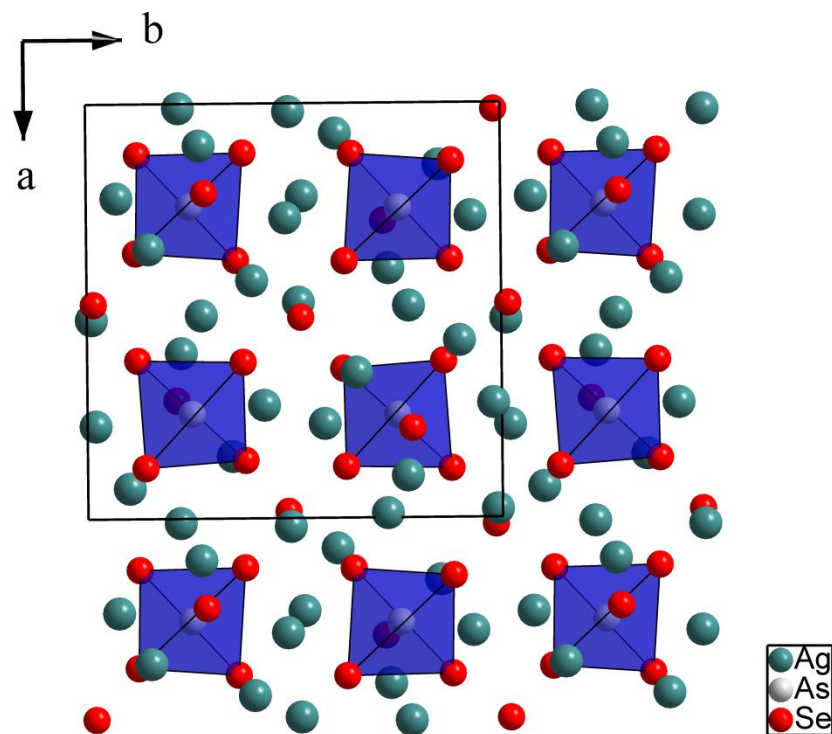
3.3. Порівняння кристалічної структури (HT) і (BT) модифікацій сполуки Ag_7AsSe_6

Порівняння кристалічної структури (HT) і (BT) модифікацій сполуки Ag_7AsSe_6 показано на рис. 3.2. Координати атомів для (BT) Ag_7AsSe_6 взяті з прототипу Ag_8GeTe_6 . Для обох модифікацій подібним є розташування центрованих атомами As тетраедрів з атомів Se. У структурі (BT) Ag_7AsSe_6 всі положення атомів Ag дефектні (частково заповнені). При переході до низькотемпературної модифікації має місце впорядкування положень всіх атомів Ag.

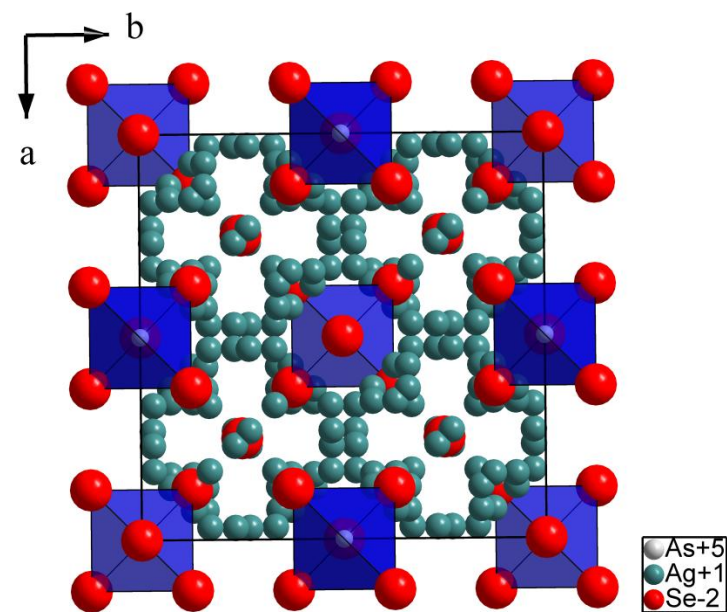
3.4. Порівняння кристалічної структури (HT) Ag_7AsSe_6 і $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$

Порівняння кристалічної структури (HT) Ag_7AsSe_6 і $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ [19] наведено в табл. 3.5. Положення атомів S структури $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ відповідають положенням атомів Se структури (HT) Ag_7AsSe_6 . Два положення атомів Ag (Ag1 і Ag2) структури $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ відповідають двом положенням атомів Ag (Ag1 і Ag2) структури (HT) Ag_7AsSe_6 . Положення атомів Hg структури $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ відповідає третьому положенню атомів Ag (Ag3) структури (HT) Ag_7AsSe_6 . Положення атомів Ge структури $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ відповідає положенню атомів As структури (HT) Ag_7AsSe_6 . Кристалічна структура $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ є надструктурою до (HT) Ag_7AsSe_6 , утвореною шляхом впорядкованого заміщення атомів одного виду атомами двох видів.

На рис. 3.3. наведено елементарну комірку та координаційні многогранники атомів Ag1, Ag2, Hg і Ge у структурі сполуки структури сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$. Вказано відповідність атомів структури $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ атомам структури (HT) Ag_7AsSe_6 .



(HT) Ag_7AsSe_6



(BT) Ag_7AsSe_6

Рис. 3.2. Порівняння кристалічної структури (HT) і (BT) модифікацій сполуки Ag_7AsSe_6 .

Таблиця 3.5

Порівняння кристалічної структури (HT) Ag_7AsSe_6 і $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$

ПСТ	(HT) Ag_7AsSe_6	$\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$	КЧ
12b	Ag	Ag	3
12b	Ag	Ag	4
4a	Ag	Hg	2
4a	As	Ge	4
12b	Se	S	
4a	Se	S	
4a	Se	S	
4a	Se	S	

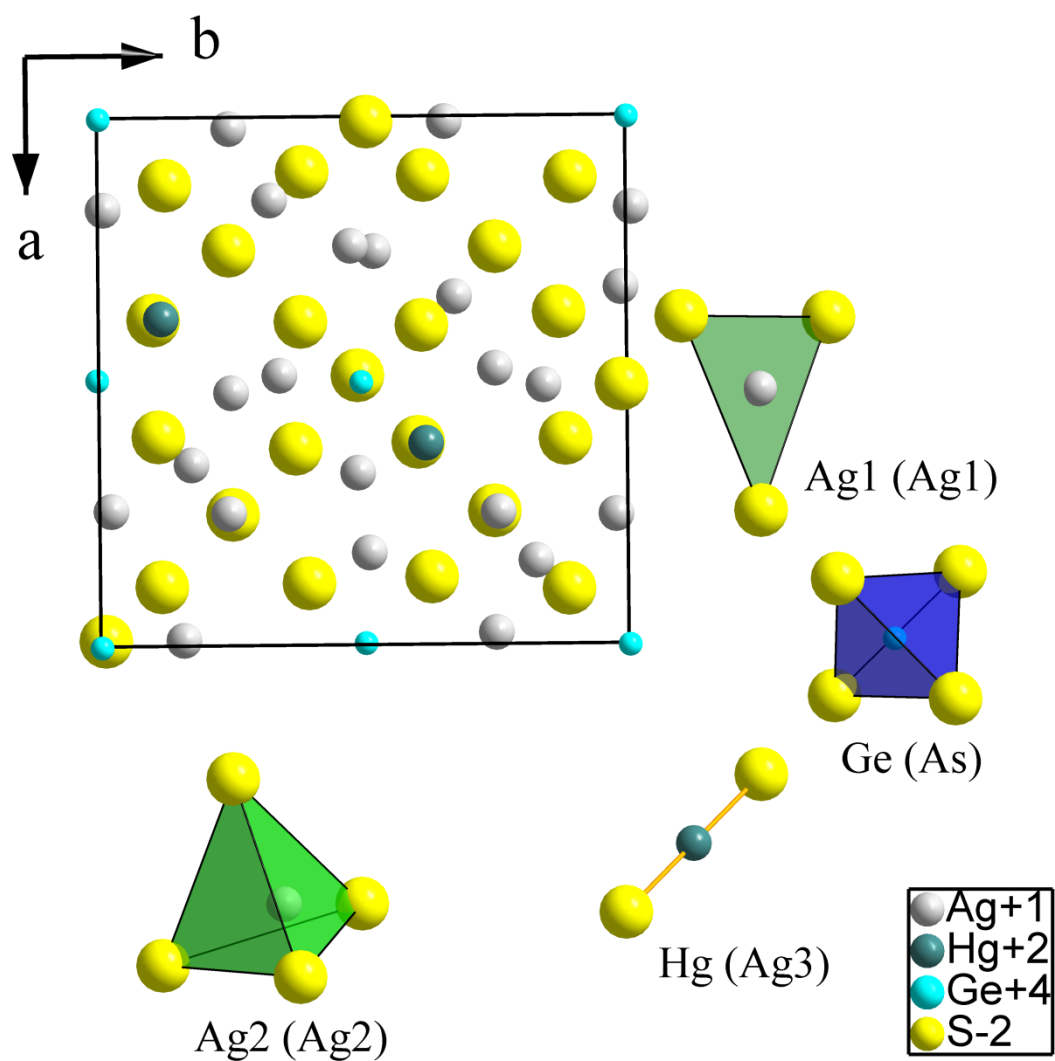


Рис. 3.3. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag1 , Ag2 , Hg і Ge у структурі сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$.

ВИСНОВКИ

За результатами проведеного дослідження можна зробити такі висновки:

1. Синтезовано зразок складу Ag_7AsSe_6 .
2. Відібрано монокристали для дослідження.
3. На основі монокристальних даних проведено дослідження кристалічної структури сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6 (структурний тип Ag_7AsS_6 , просторова група $P2_13$, $a = 10,8300(13) \text{ \AA}$).
4. Проведено аналіз структури сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6 . Охарактеризовано многогранники атомів. Показано, що структура сполуки (НТ) Ag_7AsSe_6 є близькопорідненою із структурою $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gulay L. D., Daszkiewicz M. Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2011. Vol. 41, Ch. 250. P. 157-273.
2. Гулай Л.Д. Кристалохімія халькогенідів та інтерметалідів рідкісноземельних і перехідних елементів з Pb (Si, Ge, Sn та In): дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія. Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів. 2008.
3. WebElements – інформаційний портал: <https://www.webelements.com/>.
4. National Library of Medicine – інформаційний портал: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table>.
5. Sakai K., Koide T., Matsumoto T. Silver Orthoselenoarsenite. *Acta Crystallogr.* 1978. Vol. D34. P. 3326–3328.
6. Kanatzidis M.G., Chou Junhong. Isolation of β - Ag_3AsSe_3 , $(\text{Me}_3\text{NH})[\text{Ag}_3\text{As}_2\text{Se}_5]$, $\text{K}_5\text{Ag}_2\text{As}_3\text{Se}_9$, and $\text{KAg}_3\text{As}_2\text{S}_5$: Novel Solid State Silver Thio- and Selenoarsenates from Solvento-thermal Synthesis. *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 127. P. 186–201.
7. Voroshilov Y.V., Golovei M.I., Potorii M.V. X-ray study of the compounds AgAsSe_2 and Ag_3AsSe_3 . *Sov. Phys. Crystallogr.* 1976. Vol. 21. P. 333–335.
8. Klymovych O.S., Zmii O.F., Gulay L.D., Ostapyuk T.A. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ system and crystal structure of the AgAs_3Se_5 compound. *Chem. Met. Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 288–292.
9. Carcaly C., Ollitrault-Fichet R., Houphouet D., Eholie R., Flahaut J. Les composés Ag_7AsS_6 et Ag_7AsSe_6 . Etude des propriétés thermiques, cristallographiques et électriques. *Mater. Res. Bull.* 1979. Vol. 14. P. 1497–1503.

- 10.Офіційна сторінка програмного пакету SHELXL. Електронний ресурс:
<https://shelx.uni-goettingen.de/>.
- 11.Гулай Л. Д. Методи визначення кристалічної структури сполук :
методичні рекомендації до практичних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В. П,
2024. 42 с. <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/25421> .
- 12.Гулай Л. Д. Основи рентгеноструктурного аналізу: методичні
рекомендації до лабораторних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В.П, 2023. 42 с.
<https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/22338>.
- 13.Гулай Л. Д. Кристалографія і рентгенографія : методичні рекомендації
до лабораторних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В. П, 2023. 48 с.
<https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/23015>.
- 14.Kraus W., Nozle G. POWDER CELL – a program for the representation and
manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray
powderpatterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301-303.
- 15.Офіційна сторінка програмного пакету WinCSD. Електронний ресурс:
<https://wincsd.eu/>.
- 16.Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic
calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803.
- 17.Офіційна сторінка програмного пакету Diamond (version 3.0).
Електронний ресурс: <https://www.crystalimpact.de/diamond/>.
- 18.Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of
Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. Vol.
A32. P.751–767.
- 19.Gulay L.D., Parasyuk O.V. Crystal structure of the $\text{Ag}_6\text{Hg}_{0.82}\text{GeS}_{5.82}$
compound. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 327. P. 100–103.