

УДК 544.144+548.736

## ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК В АЛЮМОГЕРМАНІДАХ ЕРБИЮ ТА НІКЕЛЮ

П. Демченко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua*

На підставі розрахунків електронної структури згідно з теорією функціонала густини та подальших топологічних аналізів електронної густини відповідно до квантової теорії атомів у молекулах та індикатора локалізованості електрона схарактеризовано хімічний зв'язок у сполуках  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  та  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ . Структури сформовані системою полярних ковалентних зв'язків Ge–Al, Ge–Er та металічних зв'язків (Al–Al)–Ni. У рамках QTAİM відбувається перенесення заряду від атомів Er та Al до більш електронегативних атомів Ni та Ge, тоді як у рамках ELIBON атоми Er перебувають у стані  $\text{Er}^{2+}$ , атоми Ni також суттєво іонізовані, атоми Ge виявляють тенденцію до заповнення зовнішньої електронної оболонки з утворенням “аніона”  $\text{Ge}^{4-}$ , атоми Al можна вважати нейтральними.

*Ключові слова:* інтерметалічні сполуки, електронна структура, теорія функціонала густини, теорія QTAİM, індикатор локалізованості електрона, хімічний зв'язок.

У ході систематичного дослідження системи Er–Ni–Al–Ge при 600 °C [1] виявлено існування та повністю визначено кристалічну структуру чотирьох тетраарних сполук. Сполука  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (просторова група (ПГ)  $P-62m$ ,  $Z=1$ ,  $a=6,8360(10)$ ,  $c=4,1480(9)$  Å) [2] кристалізується у структурному типі (СТ)  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  [3] (тетрарний упорядкований варіант СТ  $\text{Fe}_2\text{P}$ ). Сполука  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  (ПГ  $Pmmn$ ,  $Z=2$ ,  $a=4,1561(6)$ ,  $b=19,069(1)$ ,  $c=6,8369(5)$  Å) [4] кристалізується у власному СТ, який є тетраарним варіантом СТ  $\text{NbCoB}$  [5]. Для сполуки  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  (ПГ  $I4/mmm$ ,  $Z=2$ ,  $a=4,1079(6)$ ,  $c=19,212(4)$  Å) [6] визначено структуру типу  $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  [7], тоді як для сполуки  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$  (ПГ  $R-3m$ ,  $Z=3$ ,  $a=4,07160(8)$ ,  $c=30,7027(9)$  Å) [6] – структуру типу  $\text{SmNiAl}_4\text{Ge}_2$  ( $\text{YNiAl}_4\text{Ge}_2$ ) [8]. Наша мета – якісно та кількісно оцінити хімічний зв'язок у сполуках  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  та  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ .

Квантово-хімічні розрахунки електронної структури сполук на підставі структурних експериментальних даних виконано в рамках теорії функціонала густини (DFT) у наближенні повнопотенціального методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) із узагальненою градієнтною апроксимацією (GGA) електронної густини обмінно-кореляційного функціонала PBEsol [9] з використанням програмного коду Elk [10]. Релятивістські ефекти враховано з застосуванням повністю релятивістського режиму для внутрішніх станів і за допомогою скалярного релятивістського наближення [11] без спин-орбітальної взаємодії для валентних станів. Валентно-базисні набори для атомів встановлено за замовчуванням, як це передбачено в програмному коді. Критерій збіжності для загальної енергії становив 0,0003 eV, додаткову інформацію наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні дані для квантово-хімічних розрахунків електронної структури сполук

Сполука	Параметри примітивної елементарної комірки (ПГ P1) / Кількість атомів	Кількість $k$ -точок <sup>1</sup>	Обмеження енергії для плоских хвиль, eV
Er <sub>3</sub> NiAl <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	$a = b = 6,8360, c = 4,1480 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ / 9$	217	181,1
Er <sub>2</sub> NiAl <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub>	$a = b = 4,1079, c = 10,0356 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 78,19, \gamma = 90^\circ / 9$	163	154,0
ErNiAl <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub>	$a = b = 4,0716, c = 10,5008 \text{ \AA}$ $\alpha = 90, \beta = 78,82, \gamma = 60^\circ / 8$	189	206,5

Примітка. Кількість  $k$ -точок, використаних для інтегрування зони Бріллюена у незвідній частині.

Хімічний зв'язок у прямому (реальному) просторі для сполук розглянуто за допомогою комбінування топологічних аналізів електронної густини ( $\rho$ ) відповідно до квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM), запропонованої Р. Бейдером [12], та індикатора локалізованості електрона (ELI), який оцінено у представленні ELI-D ( $Y$ ) [13–15]. Електронну густину та ELI-D розраховано на рівновіддаленій сітці з кроком комірки 0,075 Bohr. Метою топологічного аналізу було знайти атрактори, резервуари атракторів (QTAIM, ELI-D basins) та заселеність резервуарів електронами, а також їхні перетини інтегруванням електронної густини у QTAIM/ELI-D резервуарах. Ефективні заряди атомів згідно з QTAIM отримано інтегруванням повної електронної густини в атомних резервуарах (QTAIM basins), межі яких визначено на основі вектора нульового потоку градієнта електронної густини топологічним аналізом електронної густини. Відповідно, інтегрування повної електронної густини за ELI-D резервуарами та віднімання кількості електронів для нейтральних атомів дало змогу розрахувати баланс окиснювальних чисел (фактично ступінь окиснення) на основі ELI (ELI-based oxidation numbers – ELIBON) [16]. Індекс полярності зв'язку  $\rho$  [17] отримано процедурою перетину дисинаптичних ELI-D резервуарів (або відповідних їм суперрезервуарів) QTAIM-резервуарами (електронної густини) та подальшим інтегруванням електронної густини для знаходження зарядів у перетинах згідно з [18]. Усі розрахунки виконано за допомогою програми DGrid 4.6e [18] з підтримкою [19] Elk, візуалізацію – програмою ParaView [20].

Результати розрахунків наведено у табл. 2. Для всіх трьох сполук ефективні заряди атомів, отримані згідно з QTAIM, узгоджуються зі значеннями електронегативностей (за Олредом, шкала Полінга) [21]:  $\chi(\text{Er}) = 1,24$ ;  $\chi(\text{Ni}) = 1,91$ ;  $\chi(\text{Al}) = 1,61$  та  $\chi(\text{Ge}) = 2,01$ . Бачимо, що у рамках QTAIM загалом відбувається перенесення заряду від атомів ербію та алюмінію до більш електронегативних атомів нікелю та германію, причому QTAIM-атоми нікелю мають більший негативний заряд порівняно з QTAIM-атомами германію, що узгоджується з електронегативностями цих елементів за Полінгом [22]:  $\chi(\text{Ni}) = 1,9$  та  $\chi(\text{Ge}) = 1,8$ . Розрахований баланс окиснювальних чисел на основі ELI (ELIBON) для всіх трьох сполук засвідчив, що атоми ербію перебувають у стані  $\text{Er}^{2+}$ , атоми нікелю також суттєво іонізовані, атоми германію виявляють тенденцію до заповнення зовнішньої електронної оболонки з утворенням “аніона”  $\text{Ge}^{4-}$ , тоді як загалом атоми алюмінію можна вважати нейтральними (від  $\text{Al}^{0,45-}$  до  $\text{Al}^{0,58+}$ ).

Таблиця 2

Кількісний аналіз топології функції ELI-D для алюмогерманідів ербію та нікелю

Сполука Атоми та ефективні заряди згідно з QTAIM / ELIBON	Вибрані суперрезервуари дисинаптичних резервуарів ELI-D	Заселеність суперрезервуарів ( $q/e^-$ ), кількість електронів на зв'язок, відстані атрактора ELI-D до ядер, Å	Індекс полярності зв'язку $\rho$ , відсоток переважного внеску	
<b>Er<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub></b>				
$(Er^{+1,14})_3Ni^{-1,97}(Al^{+0,75})_3(Ge^{-1,85})_2$ $(Er^{2,04+})_3Ni^{2,37+}(Al^{0,45-})_3(Ge^{3,57-})_2$	2Ge-3Al	9,41 1,57 1,33-1,36	0,594 73,9 % Ge	
	2Ge-3Er	5,22 0,44	0,710 85,5 % Ge	
	3Al-Ni	1,27-1,98 10,14 1,69 1,25-1,78	0,047 52,4 % Al	
	<b>Er<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub></b>			
	$(Er^{+1,11})_2Ni^{-3,74}(Al^{+1,225})_4(Ge^{-1,69})_2$ $(Er^{2,00+})_2Ni^{2,50+}(Al^{0,20+})_4(Ge^{3,65-})_2$	2Ge-2Er	3,38 0,34 1,27-2,063	0,721 86,1 % Ge
		2Ge-4Al	5,33 0,67 1,508-1,318	0,056 52,8 % Ge
2Al-2Al <sup>a</sup>		3,57 0,89 1,307-1,307	-	
4Al-4Al <sup>б</sup>		7,33 0,92 1,466-1,466	-	
<b>ErNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub></b>				
$Er^{+1,27}Ni^{-3,29}(Al^{+1,515})_4(Ge^{-2,02})_2$ $Er^{2,02+}Ni^{2,46+}(Al^{0,585+})_4(Ge^{3,41-})_2$		2Ge-Er	1,07 0,18 1,27-1,98	0,772 88,6 % Ge
	2Ge-2Al	0,92 0,46 1,339-1,334	0,536 76,8 % Ge	
	2Ge-6Al	11,38 1,90 1,296-1,275	0,613 80,6 % Ge	
	2Al-6Al <sup>в</sup>	4,16 0,69 1,386-1,386	-	
	2Al-6Al <sup>г</sup>	5,21 0,87 1,312-1,630	-	

Примітка. Дисинаптичний ELI-D резервуар Al-Al перетинається з QTAIM-резервуаром атома Ni із його внеском в електронну густину ELI-D резервуара ~ 69 (а), 51 (б), 40 (в) та 56 % (г). Ексцентриситет (довжина перпендикуляра до лінії зв'язку Al-Al) атрактора ELI-D становить 0,291 (а), 0,196 (б), 0,175 (в) та 0,277 Å (г).

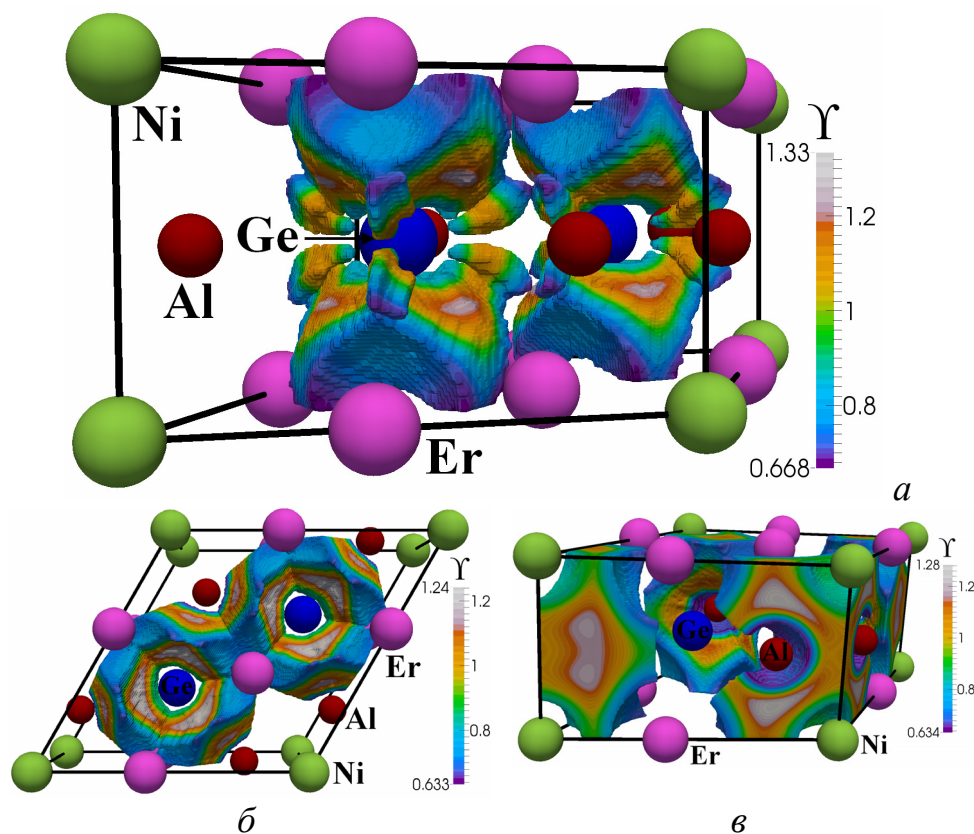


Рис. 1. Суперрезервуари (див. табл. 2) дисинаптичних ELI-D резервуарів для  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ :  $2\text{Ge}-3\text{Er}$  (а),  $2\text{Ge}-3\text{Al}$  (б) та  $3\text{Al}-\text{Ni}$  (в). Значення ELI-D ( $\gamma$ ) наведені на відповідній шкалі (у кольорі в електронній версії).

На рис. 1 показано організацію хімічного зв'язку на прикладі сполуки  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ . Тут, як і для всіх трьох сполук, дисинаптичні ELI-D резервуари, що відповідають зв'язкам Ge–Er, є численними та з дуже незначною електронною густиною в кожному резервуарі. Як бачимо з табл. 2, індекс полярності зв'язку  $p$  ( $p = 1$  для ідеального іонного зв'язку,  $p = 0$  для ковалентного неполярного зв'язку) для ELI-D суперрезервуарів Ge–Er є найбільшим з-поміж індексів для інших пар атомів та з найбільшим відсотком переважного внеску германію, що свідчить про суттєву іонну складову зв'язку Ge–Er. Із рис. 1,а бачимо, що ELI-D суперрезервуар  $2\text{Ge}-3\text{Er}$  має форму двох тригональних призм, які є координаційними багатогранниками атомів германію у структурі сполуки  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ . Координація атомів германію доповнена шістьма атомами алюмінію навпроти граней двох тригональних призм, і їй відповідають шість чітко виражених дисинаптичних ELI-D резервуарів Ge–Al (суперрезервуар  $2\text{Ge}-3\text{Al}$  для двох атомів германію у структурі  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , див. рис. 1,б). Зв'язок Ge–Al можна вважати ковалентним полярним ( $p = 0,594$ ), утвореним приблизно однією електронною парою (1,57 електрона на зв'язок), зі зміщенням електронної густини до атома германію (внесок германію –

73,9 %). Зв'язки Al–Ni (див. рис. 1,б) можна вважати “металічними”: вони неполярні ( $p = 0,047$ ), обидва компоненти дають майже однаковий внесок в електронну густину, а ексцентриситет (довжина перпендикуляра до лінії зв'язку Al–Ni) атрактора ELI-D є  $0,75 \text{ \AA}$  (тобто максимум значення функції індикатора локалізованості електрона не є безпосередньо на лінії зв'язку).

Збільшення міжатомних відстаней Ge–Al у структурі сполуки  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  призводить до слабкої взаємодії між відповідними атомами: заселеність суперрезервуару  $2\text{Ge}-4\text{Al}$  (див. табл. 2) становить 5,33 електрона з 0,67 електрона на зв'язок, який є гомополярним ( $p = 0,056$ ). Натомість з'являються два види “зв'язків” Al–Al (рис. 2), однак переважний внесок в електронну густину перетину ELI-D суперрезервуарів із QTAIM-резервуарами роблять атоми нікелю. Усуспільнення валентних електронів, нелокалізованість та ненапрявленість зв'язків дають змогу віднести ці “зв'язки” до металічного типу.

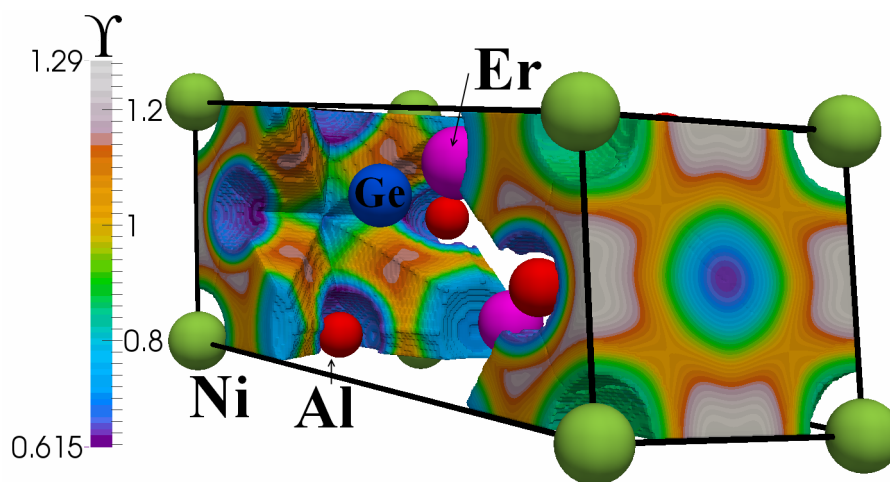


Рис. 2. Суперрезервуари  $2\text{Al}-2\text{Al}$  та  $4\text{Al}-4\text{Al}$  (див. табл. 2) дисинаптичних ELI-D резервуарів Al–Al для  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ . Значення ELI-D ( $Y$ ) наведені на відповідній шкалі (у кольорі в електронній версії).

У структурі сполуки  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$  зв'язки Ge–Al (рис. 3,а) є ковалентними полярними, з переважним внеском германію в електронну густину, а система “зв'язків” Al–Al подібна до таких у сполуці  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ . Чітко простежується (див. рис. 3,б) максимум ELI-D у трикутнику Al–Ni–Al внаслідок передавання електронної густини від атомів нікелю до дисинаптичного ELI-D резервуара Al–Al. Для сполуки  $\text{SmNiAl}_4\text{Ge}_2$  автори [8] як одне з можливих висловлювали припущення, що в разі застосування концепції Цинтля шари  $[\text{Al}_4\text{Ge}_2]$  мають заряд  $4-$ , і, відповідно, атоми самарію є  $\text{Sm}^{3+}$ , а атоми нікелю – у ступені окиснення  $+1$ . Наші розрахунки засвідчують, що справді, шари  $[\text{Al}_4\text{Ge}_2]$  мають заряд  $4,48-$ , однак у цьому випадку  $\text{Er}^{2,02+}\text{Ni}^{2,46+}$  (див. табл. 2). Питання про валентний стан атомів ербію у структурах цих сполук потребує додаткових досліджень. Раніше ми з'ясували [23, 24], що ефективні магнітні моменти, визначені з кривих температурних залежностей магнітної сприйнятливості, є  $\mu_{\text{eff}} = 9,8 \mu_{\text{B}}/\text{ф.о.}$  для  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 10,0 \mu_{\text{B}}/\text{ф.о.}$  для  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ . Зроблено висновок, що магнітні властивості сполук визначені наявністю

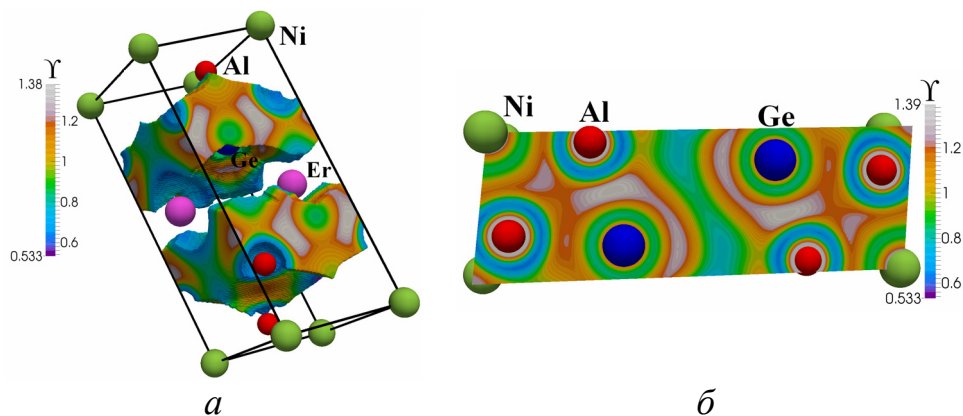


Рис. 3. Суперрезервуари 2Ge–2Al та 2Ge–6Al (див. табл. 2) дисинаптичних ELI-D резервуарів Ge–Al (а), переріз функції ELI-D по площині, що містить атоми Ni, Al та Ge (б) для  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ . Значення ELI-D ( $\gamma$ ) наведені на відповідній шкалі (у кольорі в електронній версії).

іонів  $\text{Er}^{3+}$ , хоча отримані значення магнітних моментів перевищують розрахований теоретичний момент для  $\text{Er}^{3+}$  ( $9,58 \mu_B$ ). Надлишок магнітного моменту на атомах ербію можна пояснити посиленням взаємодії з сусідніми атомами нікелю лише у випадку сполуки  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , тоді як у структурі сполуки  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$  контактів Er–Ni немає. Не виключеною є можливість внеску іонів нікелю (теоретичний магнітний момент для  $\text{Ni}^{2+}$  становить  $2,83 \mu_B$ ) у сумарний магнітний момент, у припущенні наявності іонів  $\text{Er}^{2+}$  (теоретичний магнітний момент для  $\text{Er}^{2+}$  є  $7,58 \mu_B$ ), як це впливає з аналізу ELIBON для всіх трьох сполук. Однак також слід зазначити, що результати аналізу хімічного зв'язку загалом можуть не суперечити експериментальним значенням ефективних магнітних моментів, як це показано на прикладі сполук  $\text{TmRhB}_4$  та  $\text{YbRhB}_4$  [16].

Роботу виконано в рамках держбюджетних тем № 0115U003277 та 0115U003257. Електронну структуру розраховано на кластері паралельних і розподілених обчислень лабораторії високопродуктивних обчислювальних систем Львівського національного університету імені Івана Франка.

1. Демченко Г., Демченко П., Гладішевський Р. Рентгенівське дослідження сплавів системи Er–Ni–Al–Ge // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 103–109.
2. Demchenko G., Kończyk J., Demchenko P. et al. Trierbium Nickel Trialuminium Digermanide,  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  // Acta Cryst. Sec. E. 2005. Vol. E61. P. i273–i274.
3. Zhao J. T., Parthé E.  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , a quaternary substitution variant of the hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$  type // Acta Cryst. Sec. C. 1990. Vol. C46. P. 2273–2276.
4. Demchenko P., Kończyk J., Demchenko G. et al.  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$ : a quaternary variant of the  $\text{NbCoB}$  type // Acta Cryst. Sec. C. 2006. Vol. C62. P. i29–i31.
5. Krypyakevich P. I., Kuz'ma Yu. B., Voroshilov Yu. V. et al. The crystal structure of  $\text{NbCoB}$  // Acta Cryst. Sec. B. 1971. Vol. B27. P. 257–261.

6. *Demchenko G., Kończyk J., Demchenko P.* et al. Quaternary alumogermanides in the Er–{Co,Ni}–Al–Ge systems // *Chem. Met. Alloys*. 2008. Vol. 1. Is. 3/4. P. 254–260.
7. *Sieve B., Trikalitis P. N., Kanatzidis M. G.* Quaternary Germanides Formed in Molten Aluminum: Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>NiAl<sub>6-x</sub>Ge<sub>4-y</sub> ( $x \sim 0.24$ ,  $y \sim 1.34$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. Vol. 628. Is. 7. P. 1568–1574.
8. *Sieve B., Chen X., Cowen J.* et al. Multinary Intermetallics from Molten Al. Synthesis of SmNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> and YNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>. Possible Spin Frustration in Separated Triangular Sm<sup>3+</sup> Layers // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11. N 9. P. 2451–2455.
9. *Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I.* et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. Is. 13. P. 136406-1–136406-4.
10. The Elk FP-LAPW Code (version 3.1.12); <http://elk.sourceforge.net/>.
11. *Koelling D. D., Harmon B. N.* A technique for relativistic spin-polarised calculations // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1977. Vol. 10. N 16. P. 3107–3114.
12. *Bader R. F. W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1994. 432 p.
13. *Kohout M.* A Measure of Electron Localizability // *Int. J. Quantum Chem.* 2004. Vol. 97. P. 651–658.
14. *Kohout M., Pernal K., Wagner F. R., Grin Yu.* Electron localizability indicator for correlated wavefunctions. I. Parallel-spin pairs // *Theor. Chem. Acc.* 2004. Vol. 112. P. 453–459.
15. *Kohout M.* Bonding indicators from electron pair density functionals // *Faraday Discuss.* 2007. Vol. 135. P. 43–54.
16. *Veremchuk I., Mori T., Prots Yu.* et al. Synthesis, chemical bonding and physical properties of RERhB<sub>4</sub> (RE = Y, Dy - Lu) // *J. Solid State Chem.* 2008. Vol. 181. Is. 8. P. 1983–1991.
17. *Raub S., Jansen G.* A quantitative measure of bond polarity from the electron localization function and the theory of atoms in molecules // *Theor. Chem. Acc.* 2001. Vol. 106. Is. 3. P. 223–232.
18. *Kohout M.* DGrid, version 4.6. Radebeul (Germany), 2011.
19. *Baranov A. I., Kohout M.* Topological analysis of real space properties for the solid-state full-potential APW DFT method // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. Vol. 71. Is. 9. P. 1350–1356.
20. *Ayachit U.* The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application. Kitware, 2015, ISBN 978-1930934306; <http://www.paraview.org/>.
21. *Batsanov S. S., Batsanov A. S.* Introduction to Structural Chemistry. Dordrecht: Springer, 2012. 542 p.
22. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond: 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960. 655 p.
23. *Demchenko G., Demchenko P., Miliyanchuk K.* et al. Magnetic properties of quaternary alumogermanides Er<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> and Er<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> // XIV Int. Sem. Phys. Chem. Solids / Coll. Abs. Lviv, 2008. P. 81.
24. *Demchenko G., Miliyanchuk K., Demchenko P.* et al. Magnetic properties of Er<sub>3</sub>CoAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>CoAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> and ErNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> // XVI Int. Sem. Phys. Chem. Solids / Coll. Abs. Lviv, 2010. P. 127.

## CHEMICAL BONDING IN ALUMOGERMANIDES OF ERBIUM AND NICKEL

P. Demchenko

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: demchenko@lnu.edu.ua*

Four quaternary compounds have been found in the Er–Ni–Al–Ge system at 600 °C during earlier studies: Er<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> (structure type Y<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>), Er<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> (own structure type), Er<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (structure type Tb<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>) and ErNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (structure type SmNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>). The present paper reports on an electronic structures and chemical bonding for the Er<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> and ErNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> compounds.

The Density Functional Theory (DFT) electronic structure calculations were carried out on the basis of experimental structural parameters using the all-electron full-potential linearized augmented-plane wave code Elk, with PBEsol generalized gradient approximation. Real-space chemical bonding was characterized by combining topological analyses of the electron density ( $\rho$ ) according to quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) proposed by Bader and the electron localizability indicator (ELI), which was evaluated in the ELI-D representation. The purpose of the topological analysis was to find the attractors, basins of attractors and the electron populations of the basins and their intersections by integration of the electron density in QTAIM/ELI-D basins, and to estimate the bond polarity index.

The effective atomic charges were obtained according to QTAIM / ELIBON:  
 (Er<sup>+1,14</sup>)<sub>3</sub>Ni<sup>-1,97</sup>(Al<sup>+0,75</sup>)<sub>3</sub>(Ge<sup>-1,85</sup>)<sub>2</sub> / (Er<sup>+2,04+</sup>)<sub>3</sub>Ni<sup>+2,37+</sup>(Al<sup>+0,45-</sup>)<sub>3</sub>(Ge<sup>+3,57-</sup>)<sub>2</sub> for Er<sub>3</sub>NiAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>;  
 (Er<sup>+1,11</sup>)<sub>2</sub>Ni<sup>-3,74</sup>(Al<sup>+1,225</sup>)<sub>4</sub>(Ge<sup>-1,69</sup>)<sub>2</sub> / (Er<sup>+2,00+</sup>)<sub>2</sub>Ni<sup>+2,50+</sup>(Al<sup>+0,20+</sup>)<sub>4</sub>(Ge<sup>+3,65-</sup>)<sub>2</sub> for Er<sub>2</sub>NiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>;  
 Er<sup>+1,27</sup>Ni<sup>-3,29</sup>(Al<sup>+1,515</sup>)<sub>4</sub>(Ge<sup>-2,02</sup>)<sub>2</sub> / Er<sup>+2,02+</sup>Ni<sup>+2,46+</sup>(Al<sup>+0,585+</sup>)<sub>4</sub>(Ge<sup>+3,41-</sup>)<sub>2</sub> for ErNiAl<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>.

Real-space analysis of the chemical bonding with the electron density/electron localizability approach showed that the crystal structures are formed mainly by covalent polar Ge–Al, Ge–Er (with more ionic character) bonds and by (Al–Al)–Ni metallic bonds.

*Key words:* intermetallic compounds, electronic structure, Density Functional Theory, QTAIM, Electron Localizability Indicator, chemical bonding.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016