

УДК 546.736.4

БОРОКАРБІДИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З БОР-КАРБОНОВИМИ ГРУПАМИ BC_2 : КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Yb_5B_2C_5$

В. Бабіжецький

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: v.babizhetskyu@googlemail.com*

Рентгенівськими методами монокристала визначено кристалічну структуру нової сполуки $Yb_5B_2C_5$, яка кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група $P4/ncc$ з параметрами ґратки: $a = 7,872(1) \text{ \AA}$, $c = 10,774(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0,042$ ($wR_2 = 0,097$) для 471 рефлексів з $I_o > 2\sigma(I_o)$. У кристалічній структурі сполуки $Yb_5B_2C_5$ окремі атоми Карбону розміщені в октаедрах з атомів Борю, а групи BC_2 займають деформовані тетрагональні антипризми. Сполуку можна описати ізоелектронною формулою $(Yb^{3+})_5(C^{4-})(CVC^{5-})_2e^-$.

Ключові слова: борокарбіди рідкісноземельних металів, кристалічна структура, Ітербій.

Борокарбіди рідкісноземельних металів (R) складаються з планарних квадратних сіток, утворених атомами металів, розміщених одна над одною, та повернутих одна щодо іншої на кут, близький до 90° . Топологія таких шарів з планарних квадратних сіток часто приводить до утворення структур з тетрагональною симетрією. Атоми Бору і Карбону в цих структурах займають порожнини, утворені атомами R . Вони можуть також з'єднуватись між собою, утворюючи B_xC_y -аніони різного складу [1]. На відміну від інших борокарбідів, сполуки складу $R_5B_2C_5$ відомі з майже усіма рідкісноземельними металами (РЗМ), за винятком La, Eu, Yb, Lu [2]. У цих сполуках квадратні сітки, утворені атомами металів, уже не зовсім планарні й повернуті одна відносно одної на кут, менший від 45° . Так утворюється "каркас" із атомів металів, у якому існують два типи порожнин. Менші порожнини мають форму октаедрів з атомів R , з'єднаних між собою вершинами вздовж осі z . Окремі атоми карбону займають ці октаедричні порожнини. Більші порожнини складаються з деформованих тетрагональних антипризм, завершених з двох боків атомами металу. Такі порожнини зайняті групами $C-B-C$. Групи $C-B-C$ відомі й у інших структурах тернарних борокарбідів різного складу $R_xB_yC_z$. Вони можуть бути лінійні чи вигнуті, а також розміщені у деформованих тетрагональних антипризмах [1].

Уперше кристалічна структура сполук ряду $R_5B_2C_5$ досліджена на прикладі борокарбідів $R_5B_2C_5$ ($R = Gd, Sm$) [2]. Пізніше, у працях [3, 4] опубліковано результати монокристалічних досліджень кристалічної структури ряду сполук $R_5B_2C_5$ ($R = Y, Ce-Nd, Sm, Dy, Ho, Tm$). Під час дослідження взаємодії компонентів у системі $Yb-B-C$ виявлено існування нового борокарбіду складу $Yb_5B_2C_5$. Метою подальшого дослідження був синтез монокристалів та дослідження його кристалічної структури методом монокристала.

Зразки складів $\text{Yb}_{36}\text{B}_{16}\text{C}_{48}$, $\text{Yb}_{42}\text{B}_{17}\text{C}_{41}$, $\text{Yb}_{44}\text{B}_{17}\text{C}_{39}$ для дослідження кристалічної структури сполуки та її можливої області гомогенності синтезовано сплавленням чистих компонентів: Ітербій (Alfa-Aesar, Johnson Matthey Company, чистотою $\geq 99,99$ мас. %), графітовий порошок (Aldrich, $\geq 99,999$ мас. %), кристалічний Бор (H. C. Starck, Germany, чистотою $\geq 99,9$ мас. %). Порошки графіту та бору перед використанням дегазували прожарюванням при 1270 К та тиску $p < 10^{-3}$ Па. Стружку РЗМ перемішували з порошками бору та графіту, узятими в стехіометричних співвідношеннях, і пресували у сталевій пресформі. Спресовані таблетки масою 1,0 г сплавили в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Отримані злитки запаювали в танталові ампули та гріли 30 хв у високочастотній печі (TIG-10/300, Hüttinger, FRG) при температурі 1 970 К. Після нагрівання ампул зразки охолоджували до кімнатної температури на мідному водоохолоджуваному поді при вимкнутій печі. Оскільки зразки легко гідролізують на повітрі, то їх готували та досліджували в атмосфері очищеного аргону [8].

Кристал неправильної форми відібрали з подрібненого зразка складу $\text{Yb}_{42}\text{B}_{17}\text{C}_{41}$. На етапі попереднього дослідження методами Лауе та коливання (камера Бюржера, CuK_α -випромінювання) визначили тетрагональну симетрію кристала та приблизні значення періодів ґратки. Масив експериментальних даних отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі STOE IPDS II. Кристалохімічні характеристики сполуки та деталі знімання наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики, деталі знімання та уточнення структури сполуки $\text{Yb}_5\text{B}_2\text{C}_5$

Формула	$\text{Yb}_5\text{B}_2\text{C}_5$
Просторова група	$P4/ncc$ (№ 130)
Символ Пірсона, Z	$tP48, 4$
Параметри комірки	
$a, \text{Å}$	7,872(1)
$c, \text{Å}$	10,774(2)
Об'єм елементарної комірки, Å^3	667,6(2)
Обчислена густина, г/см^3	9,420
Коефіцієнт адсорбції, $1/\text{см}$	69,241
Розмір кристала, мм^3	0,13×0,11×0,09
Випромінювання і довжина хвилі, Å	$\text{MoK}\alpha$; 0,71073
Дифрактометр	STOE IPDS II
Кількість уточнених параметрів	21
Уточнення	F^2
$2\theta_{\text{max}}$ та $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	61,00; 0,714
h, k, l	$-10 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-15 \leq l \leq 15$
Загальна кількість відбиттів	6175
Кількість незалежних відбиттів	492 ($R_{\text{int}} = 0,098$)
Кількість відбиттів з $I_o \geq 2\sigma(I_o)$	471 ($R_\sigma = 0,032$)
Фактор розбіжності R_1 (R_1 всі відбиття) ^a	0,042 (0,044)
wR_2 (wR_2 всі відбиття) ^b	0,097 (0,099)
S по F^2 :	1,3
$\Delta\rho_{\text{max}}$ та $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å^{-3})	-3,53; +2,85

$$^a R_1(F) = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$$

$$^b wR_2(F^2) = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}; [w^{-1} = \sigma^2(F_o)^2 + (0,034P)^2 + 26,96P],$$

$$\text{де } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Модель структури визначено прямими методами з використанням програми SIR97 [6] та уточнено в анізотропному наближенні теплових коливань для атомів Ітербію за допомогою програми SHELX-97 [7] у комплексі програм WinGX [8]. Координати та теплові параметри атомів наведені у табл. 2, 3. Експериментальний масив інтенсивностей відбить для уточнення параметрів ґратки сполуки методом порошкової дифрактометрії одержали з полікристалічних зразків, запаяних у капіляри в атмосфері аргону, на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (MoK $_{\alpha 1}$ -випромінювання, інтервал кутів 2θ $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ із кроком $0,01^\circ$ 2θ , час сканування в кроці – 260 с). Профільний аналіз дифрактограм зразків для вивчення їхньої гомогенності та фазового складу виконано за допомогою пакета програм WinCSD [9].

Таблиця 2

Координати та ізотропні теплові параметри атомів у структурі Yb ₅ B ₂ C ₅					
Атом	ПСТ	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}, \text{Å}^2$
Yb1	16g	0,65511(6)	0,04194(5)	0,10283(5)	0,0061(2)
Yb2	4c	1/4	1/4	0,1427(1)	0,0102(3)
C1	16g	0,647(1)	0,051(1)	-0,127(1)	0,005(2)
C2	4c	1/4	1/4	0,403(2)	0,007(3)
B1	8f	0,593(1)	0,407(1)	1/4	0,004(2)

Таблиця 3

Анізотропні теплові параметри атомів тербію у структурі Yb ₅ B ₂ C ₅ , Å ²						
Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb1	0,0022(3)	0,0053(3)	0,0110(3)	-0,0009(1)	0,0003(1)	0,0004(1)
Yb2	0,0027(3)	0,0027(3)	0,0252(5)	0,00000	U_{23}	U_{23}

У ході уточнення кристалічної структури та порівняння складу сполуки виявлено незначно підвищені значення анізотропних теплових параметрів U_{33} для атомів Yb2 (4c) уздовж напрямку c , що могло би свідчити про неповну зайнятість цієї ПСТ. Уточнення фактора заповнюваності не підтвердило цього припущення однак зміна параметрів елементарної комірки фази Yb₅B₂C₅ з $a = 7,887(1)$, $c = 10,720(2)$ Å, для зразка Yb₃₆B₁₆C₄₈ до $a = 7,881(1)$, $c = 10,839(2)$ Å, для зразка Yb₄₄B₁₇C₃₉, виявлена методом порошку, свідчить про область гомогенності для цієї сполуки. Уточнення її природи та протяжності буде темою наших подальших досліджень.

Сполука Yb₅B₂C₅ кристалізується в структурному типі Sm₅B₂C₅ [2]. Її структура складається з тривимірного каркаса, сформованого атомами Ітербію, у якому існують два типи порожнин (рис. 1). Менші порожнини мають форму октаєдрів з атомів R, з'єднаних між собою вершинами вздовж осі z (див. рис. 1, б), та заповнені окремими атомами С2. Відстані Yb–С до апікальних атомів Yb2 у октаєдрі становлять 2,583(2) Å та екваторіальних $\delta_{C3-Yb1} = 2,417(1)$ Å. Таке оточення окремих атомів Карбону часто трапляється і в інших борокарбідах РЗМ [1]. Більші порожнини, утворені атомами металу, існують у формі деформованих тетрагональних антипризм, закритих з двох боків додатковими атомами (див. рис. 1, в). Вони заповнені групами складу ВС₂ та у структурі Yb₅B₂C₅ сформовані атомами С1 і В1. Симетричні групи С–В–С є нелінійними з кутом С–В–С, що дорівнює 174,1(1)°, та відстанями $\delta_{C1-B1} = 1,43(1)$ Å. Відстані від атома С1 до апікальних атомів

Yb1 становлять 2,483(1) Å, а екваторіальних Yb1, Yb2 є в межах від 2,470(2) до 2,594(2) Å (див. рис. 1, *а*). Зазначимо, що подібні нелінійні трьохатомні групи C–B–C існують у сполуках структурних типів Tb₁₀B₇C₁₀ [10], Tb₁₅B₄C₁₄ [11], Nd₂₅B₁₂C₂₈ та Nd₂₅B₁₄C₂₆ [12]. У структурах Nd₂₅B₁₂C₂₈ та Nd₂₅B₁₄C₂₆ існує два типи нелінійних BC₂ груп із кутами C–B–C, близькими до 175 та 148°, що, відповідно, свідчить про різницю зарядів аніонів (BC₂)⁵⁻ і (BC₂)⁷⁻, і це також підтверджено розрахунком електронної структури. У структурі Tb₁₀B₇C₁₀ віддалі між атомами Бору та Карбону у нелінійних групах BC₂ становлять від 1,46 до 1,50 Å і кути змінюються, відповідно, від 173 до 179°. На противагу цим структурам, у структурі сполуки Sc₂BC₂ [13] групи BC₂ є лінійні та розміщені паралельно одна до одної.

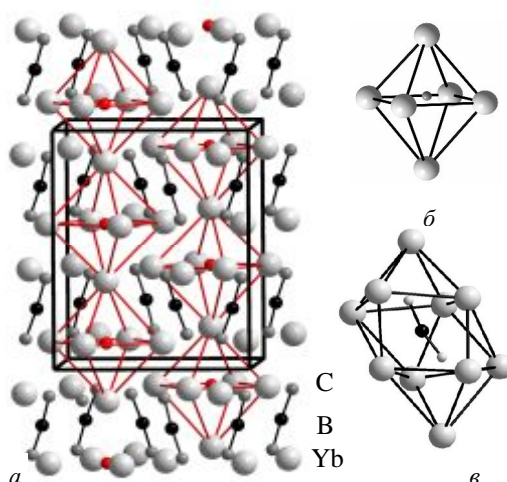


Рис. 1. Кристалічна структура сполуки Yb₅B₂C₅ (*а*). Виділено ряди октаедрів Yb₆ з окремими атомами Карбону вздовж напрямку *c*. Оточення з атомів Ітербію для окремих атомів Карбону (*б*) та груп BC₂ (*в*).

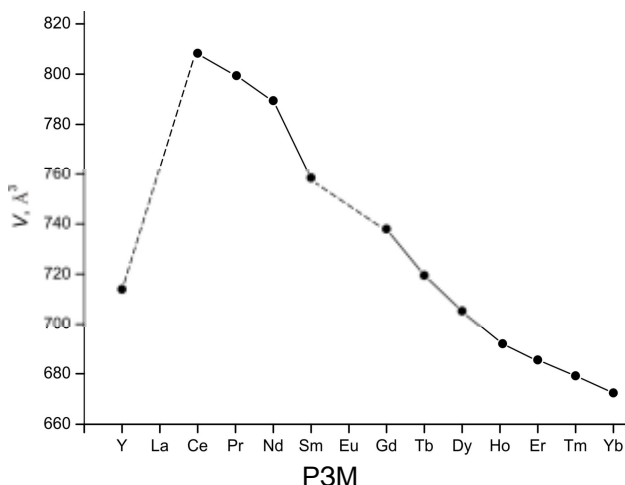


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки залежно від РЗМ (*R*) для сполук ряду R₅B₂C₅ наведена за даними [2] та сполуки Yb₅B₂C₅ за результатами цієї праці.

Структурні типи $Gd_4B_3C_4$ [14] та Lu_3BC_3 [15] утворені також лінійними групами BC_2 . Віддалі між атомами Бору і Карбону в цих групах становить 1,47 Å, що свідчить про подвійний характер ковалентного зв'язку в цих групах. Розраховані у [2] ефективні магнітні моменти для атомів $R = Y, Ce-Sm, Gd-Tm$ у сполуках ряду $R_5B_2C_5$ свідчать про їхній ступінь окиснення +3. Як бачимо з рис. 2, для ряду $R_5B_2C_5$ об'єм їхніх елементарних комірок не відхиляється від майже лінійної залежності об'єму елементарної комірки від типу РЗМ, що свідчить про ступінь окиснення атомів Ітербію +3. Отже, з урахуванням ступеня окиснення Ітербію, груп BC_2 та ізольованих атомів Карбону [18] склад сполуки $Yb_5B_2C_5$ можна ідеалізовано описати ізоелектронною формулою $(Yb^{3+})_5(C^{4-})(CBC^{5-})_2 \cdot e^-$.

1. *Bauer J., Halet J.-F., Saillard J.-Y.* Rare earth metal borocarbides: examples of coordination compounds in solid-state chemistry // *Coordination Chemistry Review*. 1998. Vol. 178–180. P. 723–753.
2. *Bidaud E., Hiebl K., Hofmann R.-D.* et al. Structural, electronic, and magnetic properties of ternary rare-earth metal borocarbides $R_5B_2C_5$ ($R = Y, Ce - Tm$) containing BC_2 “Molecules“ // *J. Solid State Chem*. 2000. Vol. 154. P. 286–295.
3. *Oeckler O., Mattausch Hj., Bauer J., Simon A.* Ordnung und Fehlordnung der Anionen in tetragonalen Boridcarbiden der Seltenerdmetalle // *Z. Naturforsch.* 2004. Vol. 59b. P. 1551–1562.
4. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Crystal structure of penta-praseodymium diboropentacarbide, $Pr_5B_2C_5$ // *Z. Kristallogr.* 2006. NCS 221. P. 1–2.
5. *Krauss H. L., Stack H.* Reaktionen reduzierter Philips-Kontakte // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969. Vol. 366. P. 34–42.
6. *Altomare A., Burla M. C., Camalli M.* et al. SIR97: a new program for solving and refining crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 115–119.
7. *Sheldrick M. G.* SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
8. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 837–838.
9. *Akselrud L. G., Grin Yu. N., Zavalii P. Yu., Pecharskii V. K.* WinCSD – Universal Program Package for Single Crystal and/or Powder Structure Data Treatment, Materials Science Forum, Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
10. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* Infinite and finite boron carbon branched chains: the crystal structures of new ternary boride carbides $RE_{10}B_7C_{10}$ and $RE_4B_3C_4$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. Vol. 635. P. 737–742.
11. *Babizhetskyy V., Simon A., Mattausch Hj., Hiebl K., Zheng C.* New ternary rare-earth metal boride carbides $R_{15}B_4C_{14}$ ($R = Y, Gd-Lu$) containing BC_2 units: Crystal and electronic structures, magnetic properties // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 2343–2351.
12. *Babizhetskyy V., Mattausch Hj., Simon A.* et al. New Members of Ternary Rare-Earth Metal Boride Carbides Containing Finite Boron-Carbon Chains: $RE_{25}B_{14}C_{26}$ ($RE = Pr, Nd$) and $Nd_{25}B_{12}C_{28}$ // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 1671–1681.
13. *Halet J.-F., Saillard J.-Y., Bauer J.* Electronic structure of the new rare earth borocarbide Sc_2BC_2 // *J. Less. Common Met.* 1990. Vol. 158. P. 239–250.

14. *Jardin C., Oeckler O., Mattausch Hj.* et al. Synthesis, characterization, and structural and theoretical analysis of $Gd_4B_3C_4$: a novel rare earth metal borocarbide containing two different boron-carbon arrangements // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39. P. 5895–5900.
15. *Oeckler O., Jardin C., Mattausch Hj.* et al. Synthesis, characterization, structural and theoretical analysis of a new rare-earth boride carbide: Lu_3BC_3 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001. Vol. 627. P. 1389–1394.
16. *Ansel J. B. D., Bonhomme F., Boucekkine G.* et al. Boron-carbon chains stabilized in rare earth metallic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. Vol. 35. P. 2098–2101.

RARE-EARTH BORIDE CARBIDES CONTAINING BC_2 UNITS: THE CRYSTAL STRUCTURE OF $Yb_5B_2C_5$

V. Babizhetskyy

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: v.babizhetskyy@googlemail.com*

The new compound $Yb_5B_2C_5$ was obtained in a systematic investigation of the Yb–B–C system. Suitable amounts of B and C as powders and Yb chips were mixed together, cold-pressed into pellet, arc melted and heated in an induction furnace in Mo-container at 1970 K. Shiny black plate-like single crystals isolated from the crushed molten sample were mounted in a glass capillary for X-ray investigation. The crystal structure of new compound $Yb_5B_2C_5$ has been established using single crystal X-ray diffraction data. It crystallizes in the teragonal space group $P4/ncc$, Pearson symbol $tP48$, $a = 7.872(1) \text{ \AA}$, $c = 10.774(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R_1 = 0.042$ ($wR_2 = 0.097$) for 471 reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$. The crystal structure of $Yb_5B_2C_5$ contains finite CBC units, as well as isolated carbon atoms. The Yb sublattice consists of a three-dimensional framework resulting from the stacking of slightly corrugated two-dimensional square nets rotated by about 45° . Such stacking along the c -direction leads to formation of octahedral voids and distorted bicapped square antiprismatic cavities centered by isolated carbon atoms and C–B–C units, respectively. The C(1) and B(1) atoms form nearly linear CBC units with B–C distances of $1.43(1) \text{ \AA}$, indicative of double bond character, and a CBC angle of $174.1(4)^\circ$. A broadening of the cell parameters from $a = 7.887(1)$, $c = 10.720(2) \text{ \AA}$ to $a = 7.881(1)$, $c = 10.839(2) \text{ \AA}$ was found for the different samples indicates a homogeneity range for the compound. The electron partition of $Yb_5B_2C_5$ can be written as $(Yb^{3+})_5(C^{4-})(CBC^{5-})_2e^-$.

Key words: rare-earth metal borocarbide, crystal structure, ytterbium.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2014
Прийнята до друку 30.12.2014