

А. Стецьків¹, Н. Павлюк², В. Павлюк^{2,3}

Кристалічні та електронні структури нових інтерметалічних сполук $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$

¹Івано-Франківський національний медичний університет, кафедра хімії, фармацевтичного аналізу та післядипломної освіти, Івано-Франківськ, Україна, andrijstetskiv69@gmail.com;

²Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра неорганічної хімії, Львів, Україна;

³Ченстоховський університет імені Яна Длугоша, інститут хімії, Ченстохова, Польща

Нові тетрарні дистаніди, $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$, кристалізуються в ромбічному структурному типі $CeNiSi_2$ з просторовою групою $Cmcm$ і символом Пірсона $oS16$. Усі атоми займають чотири незалежні положення Вайкоффа 4c (симетрія положень $m2m$). Два положення повністю зайняті атомами Sn, а одне – статистичною сумішшю атомів Tb/Na або Tb/Mg.), а четверте положення 4c частково зайняте атомами цинку. Обчислення електронної структури використовувалися для з'ясування причин і здатності взаємозаміни Tb атомами Mg або Na. Мінімуми функції електронної локалізації спостерігалася навколо атомів Tb/Na/Mg, а максимуми – поблизу атомів Sn. Заміна тербію на Na або Mg не призводить до суттєвих змін у функції локалізації електронів.

Ключові слова: інтерметаліди, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок.

Подано до редакції 02.03.2026 р.; прийнято до друку 15.09.2026 р.; опубліковано 19.09.2026 р.

Вступ

Рідкісноземельні метали (РЗМ) сьогодні відіграють ключову роль у високотехнологічних галузях промисловості, що робить їх стратегічно важливою сировиною [1]. Їх вивчення, як самих металів, так і їхніх сплавів та сполук, має велике теоретичне та практичне значення. Це пояснюється тим, що матеріали на основі РЗМ мають унікальні та цінні властивості, що дозволяють їх широке застосування в сучасних технологіях. Сучасні дослідження інтерметалічних систем, включаючи рідкісноземельні метали, d-елементи та олово (Sn), перебувають на попередньому етапі. Наразі ми маємо обмежену інформацію щодо ізоtermічних перерізів фазових діаграм. Більшість доступних наукових робіт зосереджені на відкритті нових потрійних сполук та детальному аналізі їх кристалічних структур [2-6].

З іншого боку, дослідження чотириккомпонентних систем, до яких, окрім РЗМ, d-елементів та олова, входять також лужні метали (Li, Na, K) та Mg, наразі

практично відсутнє в науковій літературі. Зокрема, у статті [7] повідомляється про побудову частини діаграм фазової рівноваги при 400 °C для ряду літійвмісних четвертинних систем RE-T-Li-Sn (як T використовувалися d-елементи Co та Ni). Електронна мікроскопія (SEM) та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS) та рентгенівська дифракція (XRD) встановили утворення як окремих четвертинних сполук (наприклад, $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ [8], $Ce_2Li_{0.39}Ni_{1.61}Si_2$), так і твердих розчинів заміщення на основі різних потрійних фаз (для прикладу, $RELi_xT_{1-x}Sn_2$ [5, 6] та інші). Через високу хімічну активність натрієвих та калієвих сплавів, систематичні дослідження потрійних та четвертинних систем, що їх містять, є надзвичайно складними.

Фазові рівноваги в потрійній системі Tb-Zn-Sn були представлені в роботі [10] і базуються на дослідженні 94 бінарних та потрійних зразків, відпалених при 600°C та досліджених за допомогою рентгенівського фазового, рентгеноструктурного та, частково, локального рентгеноспектрального аналізу.

При температурі відпау в системі утворюється сім потрійних сполук: $TbZnSn$, $TbZnSn_2$, $\sim TbZn_3Sn$, $TbZn_{2-x}Sn_x$, $Tb_{13}ZnSn_{13}$ [11], $TbZn_xSn_{2-x}$, $Tb_{0.83}Zn_{0.14}Sn_{2.86}$ [12]. Області гомогенності потрійних сполук $TbZn_xSn_{2-x}$ та $TbZn_{2-x}Sn_x$ є малими. На ізоконцентраті 33.3 ат. % Tb спостерігається концентраційний поліморфізм фази $TbZn_{2-x}Sn_x$: твердий розчин з $x = 0-0,30$ при зміні вмісту Sn перетворюється на потрійну сполуку з $x = 0,5-0,76$. Крім того, виявлено утворення твердих розчинів заміщення на основі бінарних фаз Tb_2Zn_{17} , $TbZn$ та $TbZn_2$.

Через складність синтезу та лабораторних експериментів, сплави системи $Tb-Na-Sn$ досліджуються лише в області мінімального вмісту натрію. Зокрема, у публікації [13] повідомляється про утворення сполуки $Tb_{1-x}Na_xSn_2$ ($x = 0,1$), яка характеризується орторомбічною сингонією та ізоструктурними фазами з Gd , Ho , Dy , Er , Tm .

Легування сплавів із вмістом рідкісноземельних елементів такими активними компонентами, як Mg або Zn , забезпечує формування інтерметалідів із новими типами структур, частина з яких демонструє вищі гідроенсорбційні характеристики [14-16].

I. Експериментальна частина

Досліджувані зразки, кожен масою 1 грам, були синтезовані з високочистих металів. Зокрема, було використано: Tb із чистотою не менше 99.8 мас. %; Na із чистотою 99.97 мас. %; Mg , Zn та Sn із чистотою 99.99 мас. %.

Для синтезу сплавів шматочки чистих металів у необхідних співвідношеннях компонентів пресували в таблетки. Після цього їх поміщали в танталовий тигель, який герметично закривали в інертному середовищі, а потім розташовували в печі опору, оснащений регулятором температури. Нагрівання відбувалося поступово: від кімнатної температури до $400^\circ C$ піч нагрівалася зі швидкістю $5^\circ C$ за хвилину. За цієї температури сплави витримували протягом двох діб.

Після цього температуру підвищували від $400^\circ C$ до $800^\circ C$ упродовж однієї години. Отримані зразки відпалювали за температури $400^\circ C$ ще вісім годин. Для термічного оброблення використовували муфельну піч МП-60 з автоматичним регулюванням температури, що забезпечувало точність $\pm 5^\circ C$. Відпалені сплави гартували в холодному маслі. Однорідність та рівноважний стан контролювали за допомогою рентгенофазового та мікроструктурного аналізів. Сплави зберігали під шаром інертного масла, яке попередньо пройшло очищення та зневоднення.

Було використано рентгенівські методи, а саме: метод монокристалу (SC-XRD) та порошковий метод (PXRД). Повне первинне визначення кристалічної структури — охоплюючи встановлення просторових груп, розрахунок координат атомів, анізотропних параметрів зміщення, а також прецизійне уточнення факторів заселеності змішаних позицій Tb/M та дефектної за цинком ґратки — здійснювали виключно за даними дифракційного експерименту на монокристалі (SC-XRD). Порошкова рентгенівська

дифракція (PXRД) застосовувалася як незалежний метод для оцінки фазової чистоти масивного зразку та та для підтвердження того, що монокристал, відібраний для збору дифракційних даних, повністю репрезентує весь синтезований сплав.

Фазовий склад отриманих сплавів досліджували методом рентгенівської дифракції на порошковому дифрактометрі Rigaku Miniflex D-600 з використанням $Cu\ K\alpha$ -випромінювання. Зважаючи на хімічну активність окремих сплавів, порошок поміщали в капіляр. Атомні співвідношення елементів у кожній фазі підтверджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) за допомогою сканувального електронного мікроскопа Tescan Vega 3 LMU, оснащеного кремнієвим детектором Oxford X-Max N60 LTE. Похибка вимірювань під час EDS-аналізу становить 1 ат. % для елемента, який визначається.

Для ідентифікації фаз дифрактограми досліджуваних зразків порівнювали з теоретичними, розрахованими на основі даних про чисті компоненти та відомі сполуки у відповідних подвійних і потрійних системах (із використанням програм LATCON [17] та PowderCell [18]). Пакети програмного забезпечення WinCSD [19] застосовували для розрахунку й індексування дифрактограм, а також для визначення параметрів кристалічної ґратки. Кристалічну структуру також визначали за даними порошкової дифракції за допомогою програми FullProf [20].

У результаті дослідження чотириккомпонентних сплавів систем $Tb-Na-Zn-Sn$ та $Tb-Mg-Zn-Sn$, зокрема зразків складу $Tb_{25}Na_5Zn_{10}Sn_{60}$ та $Tb_{25}Mg_5Zn_{10}Sn_{60}$, нами було отримано монокристали у вигляді пластин неправильної форми. На першому етапі експерименту за допомогою методів Лауе та Вайсенберга було встановлено, що кристал має ромбічну симетрію (із використанням камери РГНС-2 та $Cu\ K$ -випромінювання) [21]. Експериментальні масиви інтенсивностей для другого етапу досліджень було отримано на автоматичному дифрактометрі Xcalibur виробництва Oxford Diffraction. Цей прилад оснащений CCD-детектором Sapphire2 та джерелом випромінювання ENHANCE ($Mo\ K\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор, метод ω -сканування). Програму DIFABS [22] використовували для введення поправки на поглинання, а відповідні ABSEN [23] - для вибору просторових груп.

Для визначення структури встановлених інтерметалідів застосовували прямі методи комплексу програм SHELX-97 [24], що дало змогу встановити для них просторову групу $Cmcm$. Результати експериментальних досліджень та уточнення структури ідентифікованих сполук зі структурним типом $CeNiSi_2$, отримані методом монокристала, наведено в таблиці 1.

II. Результати та обговорення

Нові почетвірні фази складу $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$ було виявлено в області багатих на станум сплавів систем $Tb-Na-Zn-Sn$ та $Tb-Mg-$

Zn–Sn. Дослідження методом сканувальної електронної мікроскопії (рис. 1) показали, що обидва сплави складаються переважно з тернарної фази, а вздовж меж зерен спостерігається незначна кількість (< 5 об. %) темної міжзеренної фази. Склади обох фаз є дуже близькими і, за даними EDS-аналізу, відповідають формулам $Tb_{0.87(1)}Na_{0.13(6)}Zn_{0.36(2)}Sn_{2.01(1)}$ і $Tb_{0.85(1)}Mg_{0.15(9)}Zn_{0.40(2)}Sn_{2.00(1)}$. Натомість склади міжкристалітної фази є різними в кожній точці, що вказує на те, що вона не є індивідуальною сполукою. Порошкові рентгенограми показують, що обидва сплави містять ізоструктурні фази (рис. 2).

Для детального дослідження кристалічних структур було застосовано метод дифракції рентгенівських променів на монокристалі, оскільки

обидва сплави містили зразки високої якості. Масиви інтенсивностей збирали на чотириколісному автоматичному дифрактометрі Xcalibur. Найкращу структурну модель було виведено на основі автоматичної інтерпретації прямих методів із використанням пакета програм SHELXS-97 [24] у межах центросиметричної просторової групи $Cmcm$. Обидві ізоструктурні сполуки кристалізуються у структурному типі $CeNiSi_2$.

Результати експериментальних досліджень та уточнення кристалічних структур ідентифікованих сполук, отриманих за допомогою методу монокристала, наведено в таблиці 1.

Уточнення заселеності позицій свідчить про те, що атоми тербію частково заміщені атомами натрію

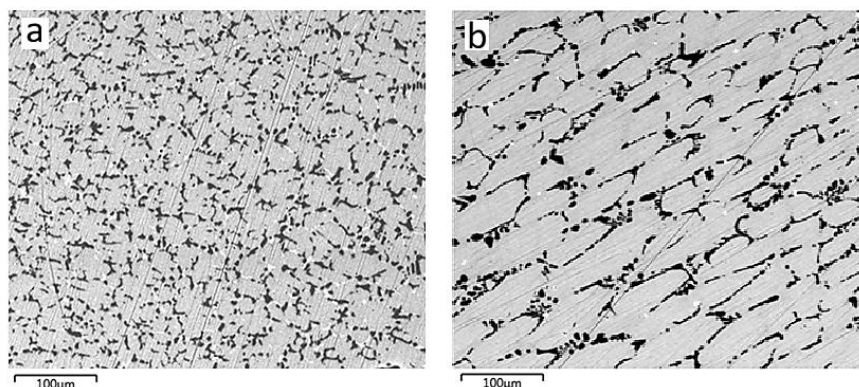


Рис. 1. СЕМ-зображення (режим BSE) мікроструктури сплавів складу $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ (а) та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$ (б). Для обох зразків показано сіру фазу (орторомбічна тернарна сполука) та темну фазу (міжзеренна фаза).

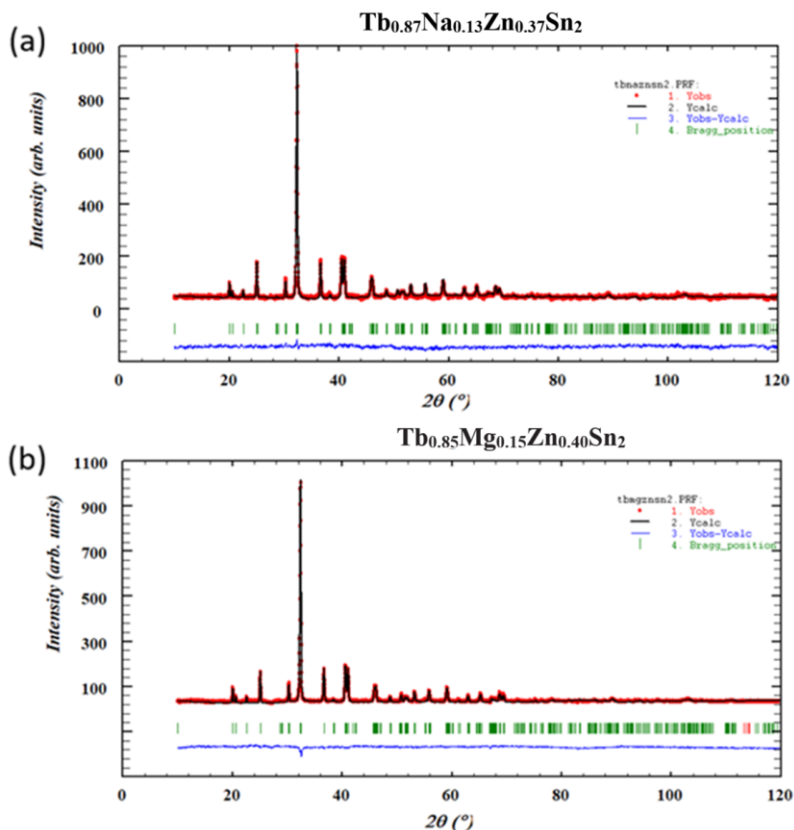


Рис. 2. Експериментальні та уточнені рентгенограми для $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ (а) та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$ (б). Експериментальна (червона лінія), розрахована (темна лінія) та різницева (нижня синя лінія) дифрактограми. Вертикальні штрихи вказують на бреггівські позиції відповідної тетрарної орторомбічної фази.

або магнію. Іншою особливістю обох структур є часткова заселеність однієї позиції 4с атомами цинку.

У таблиці 2 наведено кристалографічні координати та ізотропні температурні параметри атомів для досліджуваних інтерметалічних сполук. Інформація про анізотропні параметри теплових зміщень цих атомів міститься в таблиці 3.

Проекцію елементарної комірки та координаційні поліедри атомів показано на рис. 3. Координаційними поліедрами атомів (Tb/Na/Mg) є 21-вершинники. Атом Sn1 має координаційний поліедр у вигляді 9-вершинної тришпальної тригональної призми, а Sn2 – у вигляді 12-вершинного кубооктаедра. Атоми цинку оточені 9-вершинною тетрагональною

Таблиця 1.

Деталі експерименту та результати уточнення структури методом монокристалу для $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ and

$Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$		
Емпірична формула	$Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$	$Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$
Склад за даними ЕДС	$Tb_{0.87(1)}Na_{0.13(6)}Zn_{0.36(2)}Sn_{2.01(1)}$	$Tb_{0.85(1)}Mg_{0.15(9)}Zn_{0.41(2)}Sn_{1.99(1)}$
Структурний тип	CeNiSi ₂	CeNiSi ₂
Молярна маса (г/моль)	412.76	402.31
Температура	T = 293 K	T = 293 K
Тип сканування	ω	ω
Випромінювання / (Å)	MoK α / 0.71073	MoK α / 0.71073
Симетрія, просторова група	orthorhombic, Cmc21 (63)	orthorhombic, Cmc21 (63)
Параметри елементарної комірки, (Å):	$a = 4.4504(3)$ $b = 17.698(8)$ $c = 4.3984(2)$	$a = 4.4415(6)$ $b = 17.687(2)$ $c = 4.3914(5)$
Об'єм комірки, (Å ³)	346.43(1)	344.97(7)
Коефіцієнт поглинання, (μ , мм ⁻¹)	36.82	35.98
Діапазон кутів θ для збору даних, (°)	4.61÷27.95	3.50÷27.00
Діапазон індексів $h\ k\ l$	$-5 \leq h \leq 5, -19 \leq k \leq 23,$ $-5 \leq l \leq 5$	$-5 \leq h \leq 5, -22 \leq k \leq 22,$ $-5 \leq l \leq 5$
Виміряні/унікальні рефлекси	1142/281	1276/292
Дані/Параметри	281/18	292/18
Критерій узгодженості для F^2	1.25	1.19
Фактор розбіжності $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.034	0.041
Зважений фактор розбіжності, $wR(F^2)$	0.062	0.074
Залишкова електронна густина, $\Delta\rho_{fin}$ (max/min), е/Å ³	1.53 / -2.02	1.13 / -1.09

Таблиця 2.

Координати та параметри теплових зміщень атомів

Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	U_{iso}^*/U_{eq}	G
$Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$						
Tb	4c	0	0.10094(2)	1/4	0.0189(7)	0.87(2)
Na	4c	0	0.10094(2)	1/4	0.0189(7)	0.13(2)
Sn1	4c	0	0.4387(1)	1/4	0.0196(5)	1
Sn2	4c	0	0.7494(1)	1/4	0.0203(4)	1
Zn	4c	0	0.3052(7)	1/4	0.028(6)	0.37(1)
$Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$						
Tb	4c	0	0.10089(3)	1/4	0.0190(6)	0.85(3)
Mg	4c	0	0.10089(3)	1/4	0.0190(6)	0.15(5)
Sn1	4c	0	0.4384(1)	1/4	0.0195(4)	1
Sn2	4c	0	0.7496(1)	1/4	0.0201(3)	1
Zn	4c	0	0.3056(5)	1/4	0.029(7)	0.40(2)

Таблиця 3.

Параметри анізотропних теплових зміщень атомів

Атом	$Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$			$Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$		
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Tb	0.0199(6)	0.0239(8)	0.0179 (9)	0.0201(5)	0.0241(7)	0.0182 (7)
Na(Mg)	0.0199(6)	0.0239(8)	0.0179 (9)	0.0201(5)	0.0241(7)	0.0182 (7)
Sn1	0.0198(5)	0.031(6)	0.0147(3)	0.0196(6)	0.035(5)	0.0151(4)
Sn2	0.0282(3)	0.045 (7)	0.0212 (7)	0.0279(4)	0.048 (5)	0.0215 (8)
Zn	0.0252(4)	0.035 (6)	0.0165 (3)	0.0249(5)	0.039 (7)	0.0168 (4)

антипризмой з одним додатковим атомом.

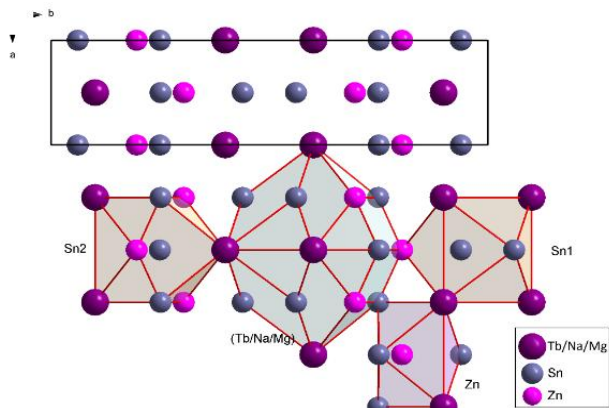


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів четвертинної орторомбічної фази.

У цій роботі електронну структуру досліджували за допомогою пакету програм TB-LMTO-ASA.

Специфічні параметри для наших розрахунків у програмі TB-LMTO-ASA були наступними: розрахунки проводили в межах локальної наближеної густини станів (LDA) з використанням обмінно-кореляційного потенціалу, параметризованого за фон Бартом і Хедіном; для інтегрування по зоні Бріллюена (к-точки), загальна сітка становила 4096 к-точок для повної зони Бріллюена, що після редукції дало 657 (16x16x16) незведених к-точок для самоузгоджених ітерацій із використанням стандартного методу тетрадрів.

Наближення атомних сфер (ASA) та базовий набір радіусів сфер Вігнера-Зейтца (атомних сфер) були автоматично оптимізовані для мінімізації об'єму міжвузлового простору за умови, що перекриття атомних сфер залишалося нижчим за поріг у 16 %. Валентний базисний набір включав стани Tb (6s, 6p, 5d), Zn (4s, 4p, 3d) та Sn (5s, 5p), причому вищі порожні оболонки враховували за допомогою процедури згортання "downfolding". Щоб уникнути появи хибних високолокалізованих піків безпосередньо на рівні Фермі, 4f-електрони атомів тербію розглядали як електрони йонного кістяка (наближення відкритого остова / open-core treatment). Їхня заселеність була зафіксована як $4f^8$ відповідно до правил Хунда для йона Tb^{3+} , що виключало їх з ансамблю валентних зон.

Теоретична база методу TB-LMTO-ASA докорінно покладається на сувору трансляційну симетрію та просторові групи, що унеможливає безпосереднє моделювання справжнього статистичного безладу або часткової заселеності позицій. Побудова масивних суперкомірок для одночасного відтворення як дефіциту цинку (Zn), так і змішування атомів Tb/M у наближенні атомних сфер (ASA) призводить до суттєвих геометричних порушень і нефізичного перекриття між атомними та порожніми сферами, що повністю руйнує самоузгодженість методу ASA. Як наслідок, повністю впорядковані структури $TbZnSn_2$, $MgZnSn_2$ та $NaZnSn_2$ були чітко визначені в тексті як ідеалізовані граничні моделі. Їх розрахунок слугує необхідною

базовою лінією для розуміння природи хімічного зв'язку та індивідуального внеску електронів Na, Mg, Tb, а також повністю заповненого цинкового каркаса в загальну густину станів (DOS) і криві заселеностей Гамільтона для кристалічних орбіталей (CONP).

Дані розрахунків електронної структури свідчать про те, що на зображеннях ELF спостерігаються близькі до нуля значення в областях навколо позицій атомів Tb, Na/Mg та Zn, що підтверджує їхній високорезонансний електропозитивний характер. Водночас максимумами ELF, локалізовані навколо позицій Sn, інтерпретуються як прямий доказ частково ковалентних взаємодій усередині оловомісткого каркаса. Максимальне значення функції локалізації електронів навколо атомів олова для структури $TbZnSn_2$ становить $ELF = 0,832$ (рис. 4a). У структурній моделі $MgZnSn_2$ $ELF = 0,814$ (рис. 4b), а для $NaZnSn_2$ $ELF = 0,807$ (рис. 4c). Близькість цих значень для всіх моделей свідчить про те, що заміщення Tb на Na або Mg не призводить до істотних змін функції локалізації електронів, тобто структура залишається стабільною. Враховуючи також близькість ефективних радіусів атомів Tb ($r_a = 1.75 \text{ \AA}$), Na ($r_a = 1.80 \text{ \AA}$) та Mg ($r_a = 1.60 \text{ \AA}$) в інтерметалічних сполуках, можна зробити висновок, що ніщо не перешкоджає їхньому взаємному заміщенню.

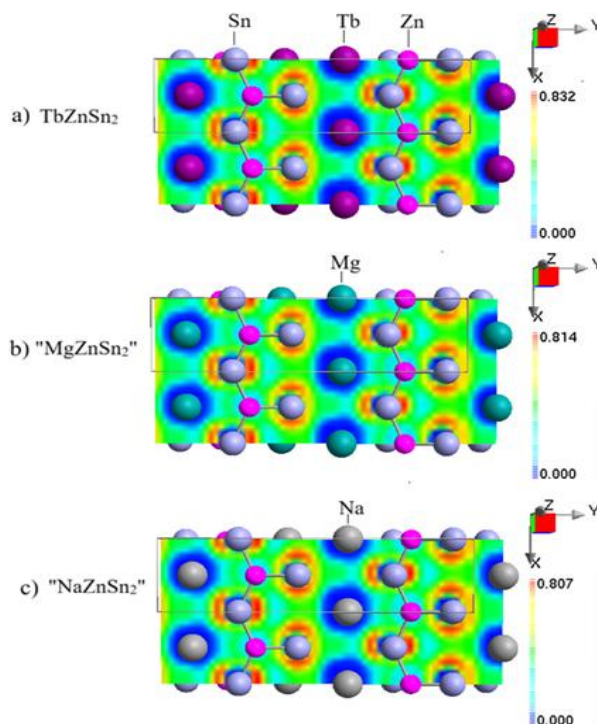


Рис. 4. Функція локалізації електронів (ELF) для впорядкованої потрійної сполуки $TbZnSn_2$ (a) та гіпотетичних структур $MgZnSn_2$ (b) і $NaZnSn_2$ (c) за даними розрахунків методом LMTO.

Повна та парціальні густини станів (DOS) для $TbZnSn_2$ зображені на рис. 5. Рівень Фермі (EF) лежить у безперервній області DOS із суттєвою густиною станів, що вказує на тенденцію до металевого характеру зв'язку для даного станіду. Проте остаточне визначення типу провідності

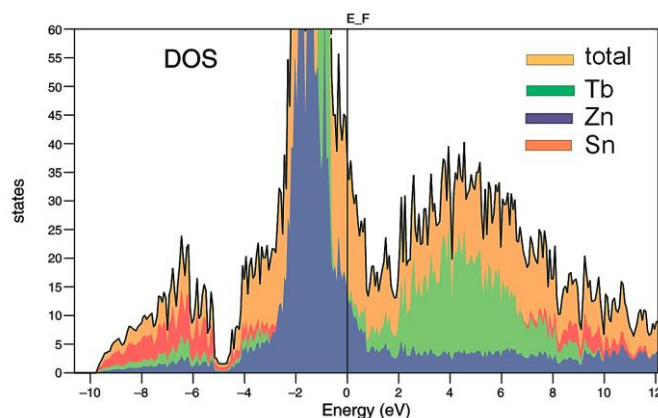


Рис. 5. Густина станів (DOS) для впорядкованої потрійної сполуки $TbZnSn_2$ за даними розрахунків методом LMTO.

(металева, напівметалева чи вироджений напівпровідник) потребує систематичних експериментальних вимірювань питомого опору та коефіцієнта Зеебека. Хімічний зв'язок, проаналізований на основі інтегральних заселеностей Гамільтона кристалічних орбіталей (iCOHP), виявляє сильні взаємодії Zn–Sn1 ($d = 2,3892 \text{ \AA}$ та (-iCOHP) = 1,237 eV) і Zn–Sn2 ($d = 2,3923 \text{ \AA}$ та (-iCOHP) = 1,194 eV). Трохи слабша взаємодія спостерігається між атомами Tb–Sn1 із ($d = 3,0821 \text{ \AA}$ та (-iCOHP) = 0,619 eV).

Висновки

Синтезовано дві нові почетвірні фази $Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn_2$ та $Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn_2$, а також оцінено їхні кристалічні та електронні структури. Обидва тетрарні дистаниди, кристалізуються в орторомбічному структурному типі $CeNiSi_2$ (просторова група $Tmcm$). Встановлено, що механізмом утворення цих фаз є часткове заміщення атомів тербію натрієм і магнієм. Також з'ясовано, що атоми цинку не повністю заповнюють кристалографічну позицію 4c. Таким чином, досліджувані сполуки є значною мірою

невпорядкованими. Розрахунок електронної структури дав змогу оцінити міцність зв'язків між атомами та визначити, що найсильніша взаємодія відбувається між атомами олова та цинку.

Результати теоретичних розрахунків вказують на тенденцію до металевої провідності в обох фазах. Проте остаточне визначення типу провідності (металева, напівметалева чи вироджений напівпровідник) потребує систематичних експериментальних вимірювань питомого опору та коефіцієнта Зеебека на добре спресованих однофазних зразках у широкому діапазоні температур, що є метою нашої майбутньої роботи.

Подяки

Автори, Н. Павлюк та В. Павлюк, щиро вдячні Фонду Сімонса (Simons Foundation, ідентифікатор гранту: 00014574) за фінансову підтримку.

Стецьків Андрій – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедр хімії, фармацевтичного аналізу та післядипломної освіти;

Павлюк Назар – кандидат хімічних наук, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;

Павлюк Володимир – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії..

- [1] T. Y. Zhao, W.L. Li, S. Kelebek, *A comprehensive review on rare earth elements: resources, technologies, applications, and prospects*, Rare Met. 44, 7011 (2025); <https://doi.org/10.1007/s12598-025-03459-9>.
- [2] V. Pavlyuk, I. Oshchapovsky, B. Marciniak, *Crystal structure of the $TbZnSn_2$ and $TbZnSn$ ternary compounds*, J. Alloys Compd. 477(1-2), 145 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.014>.
- [3] P. Manfrinetti, M. Pani, *$RZnSn$ (R =rare earth): a novel series of intermetallic compounds with the $YPtAs$ structure type*, J. Alloys Compd. 393, 180 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.010>.
- [4] Yu. Verbovytsky, K. Latka, J. Przewoznik, N. Leal, A. P. Gonçalves, *On the new ternary $RZnSn_2$ compounds with $HfCuSi_2$ structure type*, Intermetallics, 20, 176 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.024>.
- [5] A. Stetskiv, I. Tarasiuk, R. Misztal, V. Pavlyuk, *Thulium nickel/lithium distannide, $TmNi_{1-x}Li_xSn_2$ ($x = 0.035$)*, Structure Reports, 69(11), 176 (2013); <https://doi.org/10.1107/S1600536813027335>.
- [6] A. Stetskiv, I. Tarasiuk, B. Rozdzyńska-Kielbik, I. Oshchapovsky, V. Pavlyuk, *Terbium (lithium zinc) distannide, $TbLi_{1-x}Zn_xSn_2$ ($x = 0.2$)*, Acta Crystallographica. E68, i16 (2012); <https://doi.org/10.1107/S1600536812002103>.
- [7] O. Stetskiv, *Structural chemistry of silicides, germanides and stanides of alkali and rare earth metals*, Avtoref. diss. Doctor of Chemical Sciences. Lviv, (2017).
- [8] A. Stetskiv, B. Rozdzyńska-Kielbik, V. Pavlyuk, *$Tm_{2.22}Co_6Sn_{20}$ and $TmLi_2Co_6Sn_{20}$ stannides as disordered derivatives of the $Cr_{23}C_6$ structure type*, Acta Cryst. C69, 683 (2013); <https://doi.org/10.1107/S0108270113014492>.

- [9] A. Stetskiv, B. Rozdzyńska-Kielbik, V. Pavlyuk, *The $Ce_2Li_{0.39}Ni_{1.61}Si_2$ structure as a new derivative of the AlB_2 family*. Acta Cryst. C70(6), 622 (2014); <https://doi.org/10.1107/S2053229614011589>.
- [10] I. Oshchapovskyi, V. Pavlyuk, *Systems $\{La, Tb\}-Zn-\{Sn, Pb\}$* , Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 56, 53 (2015); <https://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/chemisrty/article/view/6317/6324>.
- [11] I. Oshchapovskyi, V. Pavlyuk, T.F. Fässler, V. Hlukhyi, *Tb₁₃ZnSn₁₃: A novel intergrowth structure type*, Chem. Met. Alloys. 3, 177 (2010); <https://doi.org/10.30970/cma3.0163>.
- [12] I. Oshchapovskyi, V. Pavlyuk, A. Stetskiv, *Study of homogeneity region of TbZn_xSn_{2-x} compound*, Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 53, 140 (2012); <https://publications.lnu.edu.ua/bulletins/index.php/chemisrty/article/view/6718/6721>.
- [13] A.O. Stetskiv, V.V. Pavlyuk, *Research of the tetrinary compound Tb_{1-x}NaxSn₂ ($x = 0, 1$) by single crystal method*, Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry», 1(51), 44 (2024); <https://doi.org/10.24144/10.24144/2414-0260.2024.1>.
- [14] V.V. Shtender, O. Y. Zelinska, V. V. Pavlyuk, R. V. Denys, V. Paul-Boncour, I.Yu. Zavaliy, E. Różycka-Sokołowska, *Phase equilibria in the Nd–Mg–Co system at 300 and 500° C, crystal structure and hydrogenation behavior of selected compounds*. Intermetallics, 87, 61 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.006>.
- [15] P. Solokha, S. De Negri, V. Pavlyuk, A. Saccone, *Anti-Mackay Polyicosahedral Clusters in La–Ni–Mg Ternary Compounds: Synthesis and Crystal Structure of the La₄₃Ni₁₇Mg₅ New Intermetallic Phase*. Inorganic chemistry, 48(24), 11586 (2009); <https://doi.org/10.1021/ic901422v>.
- [16] V.V. Pavlyuk, I.M. Opainych, O.I. Bodak, N. Palasinska, B. Rozdzyńska, H. Bala, *Interaction of compounds in La–Ni–Zn system*. Polish Journal of Chemistry, 71(3), 309 (1997).
- [17] Schwarzenbach D. Program LATCON: refine lattice parameters. Lausanne: University of Lausanne, 1966.
- [18] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, J. Appl. Crystallogr. 29, 301 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
- [19] L. Akselrud, Yu. Grin, *WinCSD: Soft ware package for crystallographical calculations (Version 4)*, J. Appl. Crystallogr. 47, 803 (2014); <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
- [20] J. Rodriguez-Carvajal *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, version 3.5d; Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS): Saclay, France, (1998).
- [21] T. Hahn, *Space-group symmetry*. International Tables for Crystallography. Dordrecht: Reidel. A. 450 (1983).
- [22] N. Walker, O. Stewart, *Program DIFABS*. Acta Cryst. A. 39, 158 (1983).
- [23] P. McArdle, *ABSEN—a PC computer program for listing systematic absences and space-group determination*. Applied Crystallography, 29(3), 306 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0021889895016311>.
- [24] G.M. Sheldrick, *SHELXL–97, Program for crystal structure refinement, SHELXS–97, Program for the solution of crystal structures*. University of Göttingen. Germany, (1997).
- [25] O. K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen, *Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si*, Physical Review B, 34(8), 5253 (1986). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.5253>.

A. Stetskiv¹, N. Pavlyuk², V. Pavlyuk^{2,3}

Crystal and electronic structures of new intermetallic compounds Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn₂ and Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn₂

¹Ivano-Frankivsk National Medical University, Departments of Chemistry, Pharmaceutical Analysis and Postgraduate Studies, Ivano-Frankivsk, Ukraine, andriystetskiv69@gmail.com✉

²Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine✉

³Institute of Chemistry, Jan Długosz University of Częstochowa, Częstochowa, Poland

The new quaternary distannides, Tb_{0.87}Na_{0.13}Zn_{0.37}Sn₂ and Tb_{0.85}Mg_{0.15}Zn_{0.40}Sn₂, crystallizes in the orthorhombic CeNiSi₂ structure type with space group *Cmcm* and Pearson symbol *oS16*. All atoms occupied four independent 4c Wyckoff sites (*m2m* site symmetry). Two are fully occupied by Sn atoms, and one by a statistical mixture of Tb/Na or Tb/Mg atoms, and the fourth 4c site is partially occupied by Zn atoms. Electronic structure calculations were used for the elucidation of the reasons for and the ability of mutual substitution of Tb by Mg or Na atoms. Calculations of the electronic structure were used to elucidate the causes and ability of the interchange of Tb by Mg or Na atoms. Minima of the electron localization function were observed around Tb/Na/Mg atoms, and maxima were observed near Sn atoms. Replacing Tb with Na or Mg does not lead to significant changes in the electron localization function.

Keywords: intermetallics, crystal structure, electronic structure, chemical bond.