

مطالعات پرتو ایکس $M_2Ga_6Te_1$

مصطفی دهقانی مبارکه*

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، جاده قدیم قم، سه راه خیر آباد، صندوق پستی ۱۷۷۴۵-۴۱۶۳

چکیده: فازهای $(M: Li, Na)$ $M_2Ga_6Te_1$ به طور مستقیم از واکنش عنصرها به شکل تک بلور و ریز بلور سیاه رنگ و هموژن به دست آمدند. طبق آزمایش‌های تعیین ساختار بلوری، هر دو ترکیب در گروه فضایی $R\bar{3}2$ (شماره ۱۵۵، $Z = 2$) متبلور می‌شوند و پارامترهای شبکه آنها $a = 1436.9(2)$ ، $c = 1759.0(4)$ pm برای $Na_2Ga_6Te_1$ در $T = 290$ K است. $Li_2Ga_6Te_1$ در $T = 180$ K و $a = 1485.0(1)$ ، $c = 1776.1(4)$ pm برای $Na_2Ga_6Te_1$ در $T = 290$ K است. ساختار آنها انباشته چهاروجهی (tetrahedral close packing) از یون‌های Te^{2-} مشابه ترتیب اتم‌های Mn در بتا- منگنز، شناسایی شد. در حالی که یون‌های Ga^{3+} به طور منظم در ۱۲ درصد از حفره‌های چهاروجهی (tetrahedral holes) پراکنده شده‌اند، یون‌های M^{+} تمامی حفره شبه منشور (متاپریسم‌ها، metaprisms) را اشغال می‌کنند. یون‌های بسیار کوچک Li^{+} مکان‌های خارج از مرکز (off-center) در متاپریسم‌ها را اشغال می‌کنند. مکان‌های به شدت خارج از مرکز (strongest off-centering) فقط بر اساس یک مدل شکافت (split model) قابل بررسی هستند.

واژه‌های کلیدی: تلور، بتا - منگنز، روییدیم، نقره، گالیم، پرتو X، متاپریسم، حفره‌های چهاروجهی، ساختار بلوری.

KEY WORDS: Tellurium, β -Mn, Rubidium, Silver, Gallium, X-ray, Metapristmatic, tcp, Crystal structure.

مقدمه

هستندولی ساختار بلوری پیچیده‌ای دارند. کاتیون عنصرهای متفاوت (مانند: Al, In, Ga, Pb, Sn, Rb, Ag) در حفره‌های شبه منشور (متاپریسم‌ها) جاگرفته‌اند و در نتیجه شبکه سه بُعدی منظمی از چند وجهی‌های پر و توخالی به وجود آورده‌اند که می‌بایستی بستر بسیار خوبی برای تحرک فوق‌العاده خوب کاتیون‌های داخل شبکه، باشند. به طور فرضی می‌توان شبکه را به دو بخش آنیونی و کاتیونی تقسیم کرد. بخش آنیونی متشکل از $(M_6X_6)^{2-}$ با $Y: I^- Br^- (N_6Y_6)^-$ یا $M: Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, X: Te^{2-}, Se^{2-}$ و بخش کاتیونی متشکل از کاتیون‌های مناسب

فازهای بتا- منگنز پر شده با غیر فلزها که به صورت ترکیب‌های شیمیایی $(M: Li, Na).M_2Ga_6Te_1$ در سال‌های اخیر بررسی شده‌اند [۱ و ۲] و دیگر فازهایی مانند $Na_2In_6Te_1$ و $K_2In_6Te_1$ یک گروه از جامدهای سه تایی^(۱) را می‌سازند که در آنها Te^{2-} و Sn^{2-} یک انباشته چهاروجهی^(۲) tcp را تشکیل می‌دهند [۴-۷]. این انباشته‌ها مشابه ترتیب اتم‌های Mn در بتا - منگنز بوده و نیابستی با انباشته‌های کلاسیک مکعبی (ccp) یا هگزاگونالی (hcp) اشتباه گرفته شوند. به خاطر انباشته‌های چهاروجهی (tcp)، فازهای بتا - منگنز پر شده هر چند دارای فرمول شیمیایی به ظاهر ساده

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: modegl28@yahoo.de

(۱) Ternary solids

(۲) Tetrahedral close packings

ندارند. تک بلورهایی که برای گردآوری داده‌ها مناسب بودند روی پراش سنخ چهار محوره^(۴) به وسیلهی روغن مناسبی در لوله‌های موئین پرتو X ثابت شده و در ۱۸۰ K اندازه‌گیری شدند (جدول ۱). اندازه‌گیری‌های DSC روی $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ دو تغییر فاز در ۷۱۳ K و ۸۵۰ K را نشان می‌دهند. تعیین ساختار بلوری با برنامه NRCVAX refinement program [۱۴] انجام گرفت و ضریب‌های ساختار از جدول‌های بین‌المللی بلورشناسی گرفته شدند [۱۵].

نتایج و بحث

جدول‌های ۱ تا ۳ داده‌های پرتو X و پارامترهای ساختاری برای $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ در دمای ۱۸۰ K را نشان می‌دهند. مجموعه‌ای از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی مهم برای $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ در جدول ۴ نشان داده شده‌اند.

ساختار بلوری $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ بر مبنای ساختار $\beta\text{-Mn}$ بوده و مشابه یک انباشته اوتکتیکی^(۵) [۱۰] متشکل از ۲۰ اتم Te^{2-} در یک سلول شبه - مکعب است که در آن ۱۲ درصد از حفره‌های چهاروجهی به وسیلهی Ga^{3+} اشغال شده و Li^+/Na^+ در همه حفره‌های متاپریسم قرار گرفته‌اند. سلول واحد در شبه - مکعب ($Z = 2$ برای $\text{M}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$) محتوی ۱۰۰ حفره چهاروجهی و ۴ حفره متاپریسم است [۴].

فرض اولیه که ممکن باشد Li^+ در $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ و Na^+ در $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ بخشی از حفره‌های چهاروجهی را بدون نظم ویژه و به روش اتفاقی اشغال کنند (مشابه یون‌های پر متحرک Ag^+ در رسنای یونی $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$)، تأیید نشد و یون‌های Li^+/Na^+ مکان‌هایی را که مربوط به یون‌های غیر متحرک Rb^+ در $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ هستند اشغال کردند. مقایسه $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ و $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ با $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ به دلیل این‌که ساختار بلوری آنها بر مبنای ساختار $\beta\text{-Mn}$ می‌باشد، مهم است. در $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ، ۲۰ یون I^- در یک سلول شبه - مکعب یک انباشته چهاروجهی را تشکیل می‌دهند و یون‌های Ag^+ ۱۶ درصد از حفره‌های چهاروجهی را بدون نظم ویژه‌ای اشغال می‌کنند، در حالی که Rb^+ تمامی حفره‌های متاپریسم را اشغال می‌کنند. به‌خاطر نظم موجود در پخش Ga^{3+} ، Li^+/Na^+ در ماتریس اوتکتیکی $\beta\text{-Mn}$ از Te^{2-} ، کاهش تقارن از گروه فضایی $P4_32_1$ ($\beta\text{-Mn}$) به $R\bar{3}2$ اتفاق می‌افتد که در مرجع‌های [۱ و ۲] جزئیات کامل آن توضیح

جاسازی در حفره‌های متاپریسمی منفرد^(۱) در شبکه است. تنوع در نظم و ترکیب شیمیایی، کاهش تقارن و یا سوپر ساختارها^(۲) را به همراه دارد که مترادف با نوع و چینش عنصرهای به‌کار رفته در آن ترکیب است. ساختار هر یک از اعضای خانواده بتا - منگنز می‌تواند از نوع شاخص آنها یعنی بتا- منگنز مشتق شده باشد، به همان‌گونه که اسپینل‌ها از نظم ccp، مشتق می‌شوند. سیستمی شامل چند وجهی‌های X_n یا Y_n با عدد کوئوردیناسیون بالا (>12) نیز می‌تواند بیانگر بتا- منگنز باشد. هر چند که این حالت برای پرکننده‌های فلزی (نه نافلزی) متداول است [۳-۶].

اصول ساختاری فازهای پر شده بتا - منگنز که تاکنون شناخته شده‌اند، سنتز مواد جدید با همان ساختار را دور از انتظار نمی‌گذارند. $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ و $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ ترکیب‌های مورد بحث در این مقاله، مثال‌هایی از این قبیل هستند که در آن یون‌های $(\text{Li}, \text{Na}) \text{M}^+$ نه تنها بخشی بلکه تمامی حفره‌های متاپریسم را اشغال کرده‌اند. رسنایی فوق‌العاده خوب یون‌های نقره در $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ [۷-۹] که شاید معروف‌ترین عضو گروه فازهای پر شده بتا- منگنز است، انگیزه سنتز فازهای مشابه با وجود یون‌های لیتیوم و دیگر فلزهای قلیایی به جای یون‌های متحرک نقره را به وجود آورد. در مقایسه با $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ، فازهای بتا - منگنز پر شده که در آنها یون‌های Te^{2-} (Se^{2-}) به جای I^- نشسته‌اند، به‌طور عمومی از نظر شیمیایی غیرفعال بوده و در مجاورت هوا تغییر نمی‌کنند (به استثنای فازهای محتوی Al).

بخش تجربی

سنتز

$\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ (نقطه ذوب: ۱۰۵۰ K) و $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ (نقطه ذوب: ۱۰۳۸ K) به‌طور مستقیم از عنصرهای آنها و در سرنگ‌هایی از جنس کوارتز و تحت خلاء تهیه شدند [۱ و ۲]. به‌منظور پیشگیری از کاهش SiO_2 موجود در دیواره سرنگ، سطح داخلی سرنگ به روش تجزیه حرارتی^(۳) بخار استون، به‌وسیلهی لایه نازکی از کربن پوشانده شد. سرنگ محتوی مخلوط عنصرها در ابتدا تا ۱۲۰۰ K حرارت داده شد و سپس به‌مدت ۳ هفته در ۱۰۰۰ K نگاه‌داری شد.

$\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ و $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_8$ (پودر و تک بلور آن) مواد جامد سیاه رنگ بوده که در دمای محیط نسبت به هوا حساسیت زیادی

(۱) "Isolated" metaprismatic holes

(۲) Superstructures

(۳) Pyrolysis

(۴) Four circle diffractometer

(۵) Like "eutactic" paking

شبکه متشکل از ۱۲ درصد چهاروجهی‌های پر و ۸۸ درصد چهاروجهی‌های خالی به‌گونه‌ای با شبکه متاپریسم‌های MTe_6 تداخل پیدا می‌کنند که چهاروجهی‌های $GaTe_4$ هرگز وجه یا ضلعی مشترک با متاپریسم‌های MTe_6 تشکیل نداده و فقط دارای رأس مشترک با آنها هستند. چهاروجهی‌های خالی با متاپریسم‌ها ضلع مشترک تشکیل می‌دهند.

اشتراک رأس و ضلع بین چهاروجهی‌های $GaTe_4$ و اشتراک ضلع و وجه بین چهاروجهی‌های اشغال و خالی (وجه مشترک بین چهاروجهی‌های اشغال شده به‌وجود نمی‌آید) رخ می‌دهد. قسمت به نمایش گذاشته شده در شکل ۱ نمونه شاخصی از اشتراک رأس و ضلع بین چهاروجهی‌های $GaTe_4$ و اشتراک رأس بین چهاروجهی‌های $GaTe_4$ و متاپریسم‌های MTe_6 را نشان می‌دهد.

هر چند اشغال حفره‌های چهاروجهی در ماتریسی از Te با ساختار اوتکتیکی β -Mn، به‌وسیله‌ی اتم‌های Ga انتظار می‌رفت اما در ابتدا مشخص نبود که کدام نوع از حفره‌ها (چهار وجهی یا متاپریسم) به‌وسیله‌ی یون‌های M^{2+} ترجیح داده می‌شوند. در این مقاله به‌وضوح نشان داده شد که کاتیون‌های فلزهای قلیایی فقط حفره‌های متاپریسم را اشغال می‌کنند و هرگز حفره‌های چهاروجهی را در هر دو ترکیب $M_2Ga_6Te_{10}$ اشغال نمی‌کنند.

بر خلاف Li در $Li_2Ga_6Te_{10}$ اتم‌های Na در $Na_2Ga_6Te_{10}$ مشاهده شده d_{Na-Te} ($329 \text{ pm} < d_{Na-Te} < 320 \text{ pm}$) با مقدارهای مورد انتظار مطابقت دارد.

داده‌های پرتو X به‌دست آمده برای دمای اتاق و دمای پایین (جدول ۲)، $Li(A)$ را در اشغال یک مکان شکافت (مکان ۶c به‌جای ۳b در $R\bar{3}2$ ، آرایش هگزائگونال) و $Li(B)$ در مکان اندکی خارج از مرکز متاپریسم نشان می‌دهد (شکل ۲).

فاصله‌ی متوسط مرکز حفره‌های متاپریسم تا یون‌های Te^{2-} مجاور 324 pm برای $Li(A)$ و 317 pm برای $Li(B)$ است.

مقایسه با فاصله‌ی مورد انتظار 297 pm برای عدد کوئوردیناسیون ۶ ($r(Te^{2-}) = 221 \text{ pm}$) [۱۳]، برای $r(Li^+) = 76 \text{ pm}$ CN_6 به‌وضوح نشان می‌دهد که Li^+ برای آن حفره‌ها خیلی کوچک است. این شرایط قرار گرفتن $Li(A)$ در موقعیتی به شدت خارج از مرکز^(۲) را تقویت می‌کند. افزون بر این می‌تواند تفاوت فاحش فاصله‌ها تا لایه دوم اتم‌های کوئوردیناسی (d_{Li-Ga}) برای $Li(A)$ و $Li(B)$ نقش مهمی را بازی کنند.

داده شده است. این کاهش تقارن یک مجموعه متشکل از ۶ مکان غیر وابسته به تقارن برای مراکز حفره‌های چهاروجهی در گروه فضایی $P4_332$ ($P4_332$) را به دسته‌های متشکل از ۱۵ عدد شش محوره، ۲ عدد سه محوره و ۲ عدد دو محوره در $R\bar{3}2$ می‌شکند (توضیح اینکه با کنار هم قرار دادن ۳ واحد رومبوهدرال حول محور اصلی، یک سلول با آرایش هگزائگونال به‌دست می‌آید). تنها ۲ مکان شش محوره از آنها (Ga_1 و Ga_2) مطابق با حفره‌های T_4 و T_5 (1 و 2) به‌وسیله‌ی Ga^{3+} اشغال می‌شوند. همزمان با آن مکان چهار محوره که مشخص کننده مرکز متاپریسم‌هاست به یک مکان یک محوره و یک مکان سه محوره شکسته شده و هر دو مکان به‌طور کامل به‌وسیله‌ی Li^+/Na^+ ($Li/Na(B)$ و $Li/Na(A)$) اشغال می‌شوند.

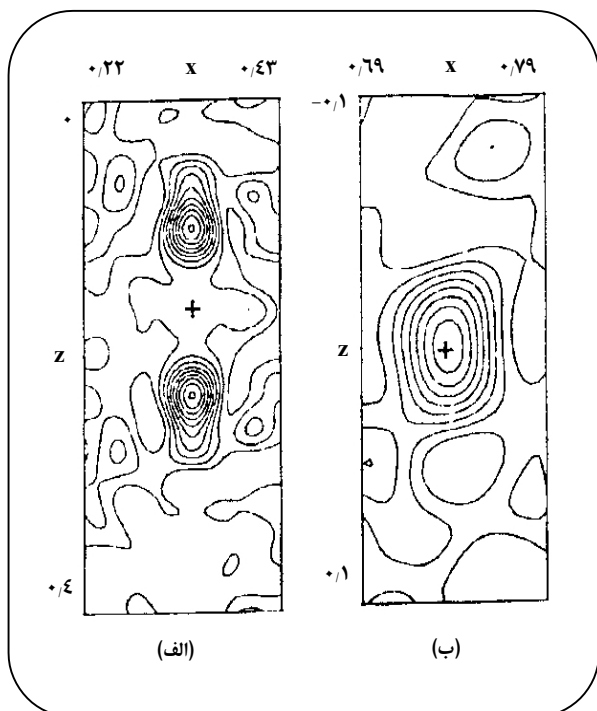
این نظم مشاهده شده و فاصله‌های بین اتمی d_{Ga-Te} ($265 \text{ pm} < d_{Ga-Te} < 258 \text{ pm}$) (جدول ۳) برای Ga^{3+} در حفره‌های چهاروجهی در همان حدود [۱۱]، Ga_7Te_{10} ، [۱] AGa_6Te_{10} (A: Sn, Pb) و [۱۲] $Ag_2Ga_6Te_{10}$ است. به‌هرحال این نظم یافت شده برای Ga^{3+} با آنچه که در [۲] $Na_2Ga_6Se_{10}$ است، متفاوت است. انحراف قابل توجه از زاویه‌های چهاروجهی ($120^\circ < Te-Ga-Te < 96.5^\circ$) که در $Li_2Ga_6Te_{10}$ و $Na_2Ga_6Te_{10}$ دیده می‌شوند، نه تنها برای فازهای پر شده β -Mn بلکه برای ساختارهای مشتق شده از انباشته چهاروجهی به‌طور عام، شاخص است [۳-۶].

به‌خاطر پیچیدگی آرایش Te^{2-} در فاز β -Mn، برای شبکه سه بُعدی حاصل از اتصال چهار وجهی‌های $GaTe_4$ و متاپریسم‌های $Li/NaTe_6$ ، نمی‌توان مدل ساده‌ای ارائه کرد. احاطه اتم‌های M ($Li/Na(A)$ و $Li/Na(B)$ ، هر دو با عدد کوئوردیناسی ۶) از اتم‌های Te به شکل متاپریسم، به‌وسیله‌ی انواع Te_4 ، Te_3 و Te_2 صورت می‌گیرد، درحالی که Te_1 و Te_5 در کوئوردیناسیون متاپریسمایی اتم‌های M به‌طور مستقیم با آن در تماس نیستند. ساختار جزئی $Li/Na(A,B)$ و $Li/Na(A,B)$ یک شبکه سه بُعدی از متاپریسم‌های $(MTe_6)_2$ با گوشه‌ی مشترک و با ترکیب اسمی MTe_6 را تشکیل می‌دهند که می‌توانند مانند یک نوع به‌شدت تغییر شکل یافته ReO_3 در نظر گرفته شوند.

از طرف دیگر اتم‌های Ga در مرکز چهاروجهی‌های تغییر یافته^(۱) که به‌وسیله‌ی ۴، ۳، Te_2 و ۵، ساخته شده‌اند، قرار می‌گیرند. فقط ۱۲ درصد از چهاروجهی‌های Te به‌وسیله‌ی Ga اشغال می‌شوند.

(۱) Distorted tetrahedral

(۲) Strong off-centering



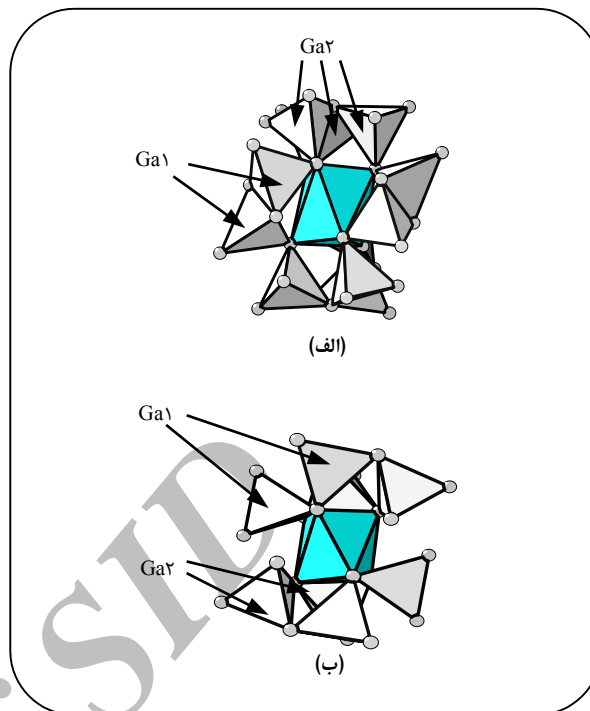
شکل ۲- مقاطعی از نقشه تفاضلی فوریه (Difference Fourier plot) برای Li(A) (الف) و Li(B) (ب) در مختصات $\Delta\rho(x, y, z)$ و $\Delta\rho(x, y, z)$ (فاصله قدم‌های خطوط ارتفاعی $1e^{-1} \text{ pm}^2$)، مرکز مکان شکافت Li(A) و مکان Li(B) توسط علامت‌گذاری شده‌اند.

متاپریسم به متاپریسم بعدی به وسیله‌ی حفره چهاروجهی‌های توخالی Te_4 که با هر دو آنها وجه مشترک دارد، امکان‌پذیر است. رنگ سیاه هر دو فاز $\text{M}_2\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ و هدایت سنجی انجام شده حاکی از این است که رسانایی الکترونیکی این دو فاز بسیار بیشتر از رسانایی یونی آنها است.

در این تحقیق برای مقایسه $\text{NaAgGa}_6\text{Te}_{10}$ (ایزوتوپیک با $\text{Na}_2\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ / $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ و با جایگزینی ۵۰ درصد از Na^+ / Li^+ به وسیله‌ی Ag^+) در طی آزمایش‌های انجام شده با پرتو X روی تک بلورها و در دماهای متفاوت، تحرک قابل ملاحظه‌ای برای یون‌های Ag^+ مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

نویسنده‌ی مقاله از آقای دکتر حمید رضا آقابزرگ و Prof. H. J. Deiseroth, Prof. H. Günther, Dr. L. Kienle, Dr. M. Hartung برای کار ارزشمند آنها در خصوص ترکیب‌های نامبرده شده در این مقاله تشکر می‌کند.



شکل ۳- بخش‌های شاخصی از ساختار بلور $\text{Li}_2\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ متاپریسم‌ها (سایه دار شده) در اطراف Li(A) (الف) و Li(B) (ب) و در مجاورت چهاروجهی‌های GaTe_4 نشان داده می‌شوند. تشکیل رأس مشترک با متاپریسم‌ها و رأس و ضلع مشترک با یکدیگر می‌دهند.

اگر Li(A) در مرکز حفره قرار می‌داشت، شش Ga^{3+} در فاصله 450 pm آن قرار می‌گرفتند و Li(B) دو همسایه نزدیک در 354 ، دو تا در 385 و دو تا در 471 pm می‌داشت. پس Li(A) در دور شدن از مکان مرکزی آزادی بیشتر دارد، که در عمل هم با نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده مطابقت دارد (Li(B): 29 pm ؛ Li(A): دوری از مکان مرکزی).

تا به حال هیچ نشانی از اینکه ترکیب‌های مشابه با فلزهای قلیایی سنگین تر Rb، K و Cs از نظر ترمودینامیکی به‌عنوان مواد جامد پایدار وجود دارند، وجود ندارد.

نکته مهم این است که آیا یون‌های لیتیم با توجه به جاگیری نامناسب Li/Na در حفره‌های متاپریسم، در دماهای بالاتر، تحرک قابل توجهی از خود نشان می‌دهند؟

اگر چه متاپریسم‌های MTe_6 در $\text{M}_2\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ به‌طور انحصار به‌وسیله‌ی رأس مشترک با یکدیگر مرتبط هستند ولی سطوح خود را فقط با چهاروجهی‌های توخالی Te_4 مجاور خود به اشتراک می‌گذارند. بدین ترتیب مهاجرت یون‌های M^+ از یک حفره

جدول ۱ - داده های پرتو X و بلورشناسی برای $Li_2Ga_6Te_{10}$ در دمای 180 K .*

Formula	$Li_2Ga_6Te_{10}$
formula weight (g mol^{-1})	1711.28
crystal system	trigonal
single crystal diffractometer	CAD4, ENRAF-NONIUS
Radiation	MoK α
lattice coslants (pm) (hex.)	a=1436.9(2) c=1759.0(4)
(rhomb.)	a = 1017.7 $\alpha = 90.09^\circ$
volume (10^6 pm^3) (hex.)	3145(1)
Z (hex.)	6
space group	R 32 (No. 155)
$d_{X\text{-Ray}}$ (gcm^{-3})	5.411
F(000)	4241
μ (mm^{-1})	16.19
temperature (K)	180
crystal size (mm^3)	$0.05 \times 0.05 \times 0.07$
scan-type	w-2 θ
data range	$-17 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 24$
2 θ maximum	60
number of refl. (all/independent)	2201/2039
observed reflections ($1 > 2.5 \sigma(I)$)	2019
R_{int}	0.032
refined parameters	66
corrections	Lorentz, polarization, absorption, extinction
absorption correction	empirical, y-scan
refinement program	NRCVAX [14]
min./max. transmission ratio	0.0344/0.0692
min./max. resid. electr. dens. [$\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$]	-2.090/1.870
extinction coefficient	0.037(5)
GooF	4.6
R_f ($I > 2.5\sigma(I)$)	0.026
R_w (all refl.)	0.041

* Details of crystal structure investigation at $T = 390 \text{ K}$ are available on request from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, D- 76344 Eggenstein – Leopold-shafen on quoting the depository number CSD-402881 ($Li_2Ga_6Te_{10}$) and CSD- 402329 ($Na_2Ga_6Te_6$), the names of the authors, and the journal citation.

$$R_f = \frac{\sum \|F_o - F_c\|}{\sum |F_o|} \quad R_w = \frac{\sqrt{\sum (w(F_o - F_c)^2)}}{\sqrt{\sum (wF_o^2)}} \quad GooF = \frac{\sqrt{\sum (w(F_o - F_c)^2)}}{\sqrt{n - p}}$$

$n = \text{No. of refl.}, \quad p = \text{No. of params.}, \quad w = 1$

جدول ۲ - مختصات نهایی اتم‌ها ($R\bar{3}m$, hexagonal setting)، میزان اشغال حفره‌ها (G) و پارامترهای جابه‌جایی حرارتی همسو $\text{Li}_7\text{Te}_4\text{Tl}$ در دمای 180 K و مقدار انحراف از معیار در پرانتز.

Atom	Position	x	y	z	G	B(iso)
Li(A)*	6c	۱/۳	۲/۳	۰٫۰۹۸(۳)	۰٫۸(۲)	۱٫۵(۱)
Li(B)**	9d	۰٫۷۲۹(۴)	x	۰	۰٫۶(۲)	۲٫۴(۲)
Ga(۳)	۱۸f	۰٫۵۸۴۱(۱)	۰٫۹۹۸۱(۱)	۰٫۲۴۷۷۲(۷)	۰٫۹۹۴(۸)	۱٫۱۶(۶)
Ga(۲)	۱۸f	۰٫۸۸۸۹(۱)	۱٫۰۷۹۱(۱)	۰٫۲۳۷۹۷(۷)	۱٫۰۰۵(۸)	۱٫۲۰(۶)
Te(۱)	۱۸f	۰٫۷۰۱۰۵(۶)	۰٫۹۰۱۹۸(۶)	۰٫۲۳۱۷۷(۴)	۱٫۰۰۰	۱٫۰۴(۳)
Te(۲)	۱۸f	۰٫۳۸۸۸۴(۷)	۰٫۸۵۹۷۰(۷)	۰٫۲۸۶۸۰(۵)	۱٫۰۰۴(۶)	۱٫۳۳(۴)
Te(۳)	9e	۰٫۹۱۸۶۳(۸)	x + ۱/۳	۱/۶	۱٫۰۰۲(۷)	۱٫۳۵(۴)
Te(۴)	9d	۰٫۱۶۶۵۳(۸)	x	۰	۱٫۰۰۴(۸)	۱٫۳۳(۴)
Te(۵)	6c	۰	۰	۰٫۱۷۰۸۴(۷)	۰٫۱۴(۹)	۱٫۰۴(۳)

*) Split position!, center position of metaprism : (3b) ۱/۳, ۲/۳, ۱/۶۶۶۷

**) Center position of metaprism (9d) ۰٫۷۵۰, ۰٫۷۵۰, ۰

جدول ۳ - پارامترهای جابه‌جایی حرارتی غیر همسو ($\text{Li}_7\text{Te}_4\text{Tl}$ در دمای 180 K) B_{aniso} برای $\text{Li}_7\text{Te}_4\text{Tl}$ و مقدار انحراف از معیار در پرانتز.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li(A)	۱٫۹(۱)					
Li(B)	۳٫۰(۲)					
Ga(۱)	۱٫۴۷(۷)	۱٫۵۳(۷)	۱٫۴۴(۶)	۰٫۷۷(۶)	۰٫۷۰(۵)	-۰٫۰۴۰(۵)
Ga(۲)	۱٫۴۴(۷)	۱٫۳۸(۷)	۱٫۶۹(۶)	۰٫۶۷(۶)	۰٫۷۰(۵)	-۰٫۰۱۰(۵)
Te(۱)	۱٫۲۷(۴)	۱٫۲۷(۴)	۱٫۴۲(۴)	۰٫۶۳(۳)	-۰٫۰۱۰(۳)	۰٫۰۲۰(۳)
Te(۲)	۱٫۳۰(۴)	۱٫۸۰(۴)	۱٫۷۵(۴)	۰٫۶۲(۳)	-۰٫۱۰۰(۳)	۰٫۱۷۰(۳)
Te(۳)	۱٫۴۳(۵)	U_{11}	۲٫۱۵(۶)	۰٫۶۳(۵)	-۰٫۱۸۸(۲)	$-U_{13}$
Te(۴)	۱٫۵۲(۵)	U_{11}	۱٫۶۵(۵)	۰٫۴۷(۵)	۰٫۰۹۲(۲)	$-U_{13}$
Te(۵)	۱٫۲۳(۴)	U_{11}	۱٫۴۹(۶)	۰٫۶۲	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۰

*) U_{ij} are defined as $U_{ij} = -\pi^2 \cdot (h^i \cdot a^{*i} \cdot U_{11} + \dots + i \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots)$

جدول ۴ - طول پیوندها (pm) و زاویه‌های پیوندی (درجه) برای $Li_2Ga_4Te_6$ در دمای ۱۸۰K و مقدار انحراف از معیار در پرانتز.

Ga ₁ - Te ₁	۲۶۷٫۶(۲)	Li(A) - Ga ^{۲*}	۴۱۴(۶) ۳ ×
Te ₁	۲۶۴٫۸(۹)	Ga ₁	۴۳۲(۵) ۳ ×
Te _۲	۲۶۰٫۱(۲)		
Te _۴	۲۵۸٫۶(۴)		
Ga _۲ - Te ₁	۲۶۳٫۴(۲)	Li(B)-Ga ₁	۳۶۰(۲) ۲ ×
Te _۲	۲۶۱٫۹(۹)	Ga _۲	۳۷۷(۲) ۲ ×
Te _۳	۲۶۲٫۳(۳)		
Te _۵	۲۶۵٫۸(۳)		
Li(A) - Te ^{۲*}	۲۶۲(۲) ۳ ×	MP(A) - Te ^{۲**}	۳۲۴ ۶ ×
Te _۲	۴۱۴(۶) ۳ ×		
Li(B)-Te _۲	۳۰۲(۴) ۲ ×	MP(B)-Te ^{۲**}	۳۱۲ ۲ ×
Te _۳	۳۱۱(۱) ۲ ×	Te _۳	۳۱۴ ۲ ×
Te _۴	۳۲۸(۶) ۲ ×	Te _۴	۳۲۴ ۲ ×
Te ₁ -Ga ₁ -Te ₁	۹۷٫۹(۱)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۲	۱۱۰٫۴(۱)
Te ₁ -Ga ₁ -Te _۲	۱۱۰٫۲(۱)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۳	۱۲۰٫۰(۱)
Te ₁ -Ga ₁ -Te _۴	۱۱۵٫۷(۱)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۲	۹۶٫۵(۱)
Te ₁ -Ga ₁ -Te _۲	۱۰۴٫۰(۱)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۳	۱۰۵٫۹(۱)
Te ₁ -Ga ₁ -Te _۴	۱۱۴٫۹(۲)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۵	۱۱۳٫۷(۱)
Te ₁ -Ga ₁ -Te _۴	۱۱۲٫۶(۱)	Te ₁ -Ga _۲ -Te _۵	۱۱۰٫۴(۱)

*) Split position for Li (A)

**) Center position for Li(A) /Li(B) (MP:metaprism)

تاریخ دریافت: ۱۳۸۳/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۴/۷/۱۴

مراجع

- [1] Deiseroth, H.J. and Müller, H.D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 405 (1996).
- [2] Deiseroth, H.J., Kienle, L., Gunther, H. and Hartung, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 302 (2000).
- [3] Shoemaker, C.B. and Shoemaker, D.P., *Monatsh. Chem.*, **102**, 1643 (1971).
- [4] O'Keeffe, M. and Andersson, S., *Acta Cryst.*, **A 33**, 914 (1977).
- [5] Shoemaker, C.B. and Shoemaker, D.P., *Acta Cryst.*, **42**, B, 3 (1986).
- [6] Jeitschko, W., Nowotny, H. and Benesovsky, F., *Monatsh. Chem.*, **95**, 1212 (1964).
- [7] Geller, S., *Science*, p. 310 (1967).
- [8] Geller, S., *Phys. Rev.*, **B 14**, 4345 (1976).
- [9] Adams, S., Kuhs, W.F. and Wilmer, D., *7th Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DGK)*, Leipzig, p. 87 (1999).
- [10] O'Keeffe, M., *Acta Cryst.*, **A 33**, 924 (1977).
- [11] Deiseroth, H.J. and Müller, H.D., *Z. Kristallogr.*, **210**, 57 (1995).
- [12] Panzer, B., Range, K.J. and Zabel, M., *J. Less-Comm. Met.*, **106**, 305 (1985).
- [13] Shannon, R.D. *Acta Cryst.*, **A 32**, 751 (1976).
- [14] Gabe, E. J., Le Page, Y., Chaland, J. P., Lee, F. L. and White, P. S., The NRCVAX crystal structure system, Chemistry Division, NRC, Ottawa, Canada (1990).
- [15] International tables for crystallography, *Dordrecht, Holland* ; Boston Published for the International Union of Crystallography by D. Reidel Pub. Co., Norwell, MA, U.S.A. , Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers (1987-1992).