
**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 548.3

О КРАТНОСТИ СВЯЗЕЙ Te–Te В ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНИДОВ

© 2019 г. В. Н. Серезжин^{а,*}, М. Албакаджажи^а, Л. Б. Серезжина^а^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2018 г.

С помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) проведен анализ строения 272 соединений, содержащих в структурах кристаллов 337 координационных полиэдров LnTe_n , где Ln – любой лантанид от La до Lu. Показано, что параметры полиэдров ВД позволяют определять валентное состояние атомов Ln. Установлено, что в теллуридах содержатся атомы Ln(II) и Ln(III), связывающие от 4 до 9 атомов теллура, которые существуют в виде ионов Te^{2-} или Te^- . Охарактеризованы полиэдры ВД атомов Te и выяснено, что гомоатомные связи Te–Te возникают только при дефиците электронодонорных атомов металлов в составе кристаллических веществ. С помощью параметров полиэдров ВД выявлена зависимость кратности ковалентной связи Te–Te от ее длины, работоспособность которой апробирована на примере некоторых соединений, в том числе полителлуридов, содержащих сетки 4^4 из атомов теллура.

Ключевые слова: лантаниды, теллуриды, полиэдры Вороного–Дирихле, стереохимия, лантанидное сжатие

DOI: 10.1134/S0044453719020262

Теллурсодержащие соединения лантанидов (Ln) активно изучаются в последние десятилетия благодаря практически значимым особенностям их оптических, электрофизических, магнитных и некоторых других свойств. Имеющиеся данные показывают, что в структурах кристаллов между атомами теллура часто реализуются межатомные контакты, длина которых лежит в широком диапазоне от $\approx 2.7 \text{ \AA}$ (ковалентная связь Te–Te) до $\approx 4.1 \text{ \AA}$ (ван-дер-ваальсовы взаимодействия $\text{Te}\cdots\text{Te}$) [1–3]. Склонность теллура к гомоатомным взаимодействиям – важная особенность его стереохимии, которая оказывает влияние и на свойства соединений. Неоднократно отмечалось, что наличие в структурах кристаллов широкого спектра межатомных контактов Te–Te затрудняет или делает невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов [1–5]. Например, LnTe_3 и Ln_2Te_5 демонстрируют валентные флуктуации с необычным распределением формальных валентностей ($[\text{LnTe}]^+\text{Te}_2^-$ и $([\text{LnTe}]^+)_2([\text{Te}]^{1/2-})_2[\text{Te}]^-$) и соответственно одно- и двумерным поведением волн зарядовой плотности [4, 5]. Дополнительным фактором, который усложняет кристаллохимический анализ и также влияет на свойства теллурсодержащих соединений, является известная способность атомов некоторых Ln реализовывать не только трех-, но и двух- или четырехвалентное состояние.

Примером могут служить LnTe , которые при стандартных условиях изоструктурны, так как независимо от природы Ln (от лантана до лютеция) кристаллизуются в структурном типе NaCl. В то же время в зависимости от валентного состояния Ln большинство из них ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{Te}(\bar{e})$) обладает металлической проводимостью, тогда как некоторые ($\text{Ln}^{\text{II}}\text{Te}$) – полупроводники [6–8].

На примере соединений, содержащих более 3900 кристаллографически неэквивалентных комплексов LnO_n , было показано [9], что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) позволяют четко различать атомы Ln(II), Ln(III) и Ln(IV), сосуществующие в структурах ряда кристаллов. Результаты [9] позволяют предположить, что характеристики полиэдров ВД могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов и в теллурсодержащих соединениях Ln. Экспериментальная проверка указанного предположения – основная цель данной работы.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объектами анализа были все соединения Ln, сведения о структурах кристаллов которых имеются в базах данных [10, 11] и удовлетворяют двум требованиям. Во-первых, все кристаллографически неэквивалентные атомы Ln образуют коорди-

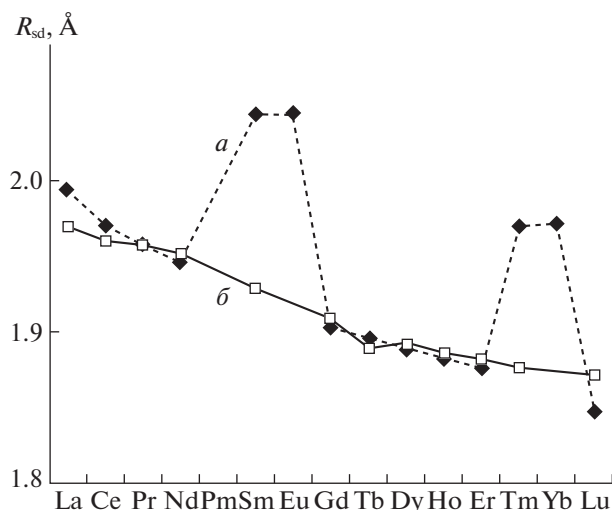


Рис. 1. Зависимости R_{sd} атомов Ln от их атомного номера Z ($Z = 57$ и 71 для La Lu соответственно); *a* – структуры кристаллов LnTe с КЧ 6 при атмосферном давлении (пунктир, черные маркеры), *b* – структуры всех теллуридов, содержащих атомы Ln(III) с КЧ 6 (сплошная линия, светлые маркеры). Данные для кривой *b* не учитывают характеристики атомов Ln в структурах LnTe, использованные при построении кривой *a*.

национные полиэдры (КП) или “комплексы” LnTe_{*n*}. Во-вторых, отсутствует какое-либо разупорядочение в размещении атомов любых элементов. Указанным условиям соответствовали сведения для 272 соединений, которые содержали соответственно 337 и 586 кристаллографических сортов атомов Ln и Te. Кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома был соответствующий ему полиэдр ВД [9, 12–14]. На основании сведений о симметрии кристаллов, параметрах их элементарных ячеек и координатах базисных атомов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересечения сфер [13] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [15].

Краткая характеристика 22 типов комплексов [Ln_{*n*}Te_{*m*}]^{*x*-}, обнаруженных в структурах рассмотренных соединений, указана в табл. 1. Для этих комплексов по методике [15] определены кристаллохимические формулы (КХФ), характеризующие кристаллоструктурную роль атомов Te в связывании атомов Ln. Отметим, что указанные КХФ не отражают наличия гомоатомных связей между атомами Te в структурах кристаллов. По данным метода [13], связи Te–Te имеются в структурах только четырех электронейтральных ([LnTe₂], [Ln₂Te₅], [LnTe₃], [Ln₁₀Te₁₉], табл. 1) и двух анионных ([Ln₃Te₈]⁻, [LnTe₄]⁻) комплексов.

ПОЛИЭДРЫ ВД АТОМОВ ЛАНТАНИДОВ

В теллуросодержащих соединениях атомы Ln образуют КП LnTe_{*n*} при $n = 4, 6, 7, 8$ или 9 (табл. 2). Наиболее характерны КЧ 6 и 9 (соответственно ≈62 и 23%). Тетраэдры LnTe₄, связанные двумя взаимно перпендикулярными ребрами в цепи LnTe_{4/2}, содержатся в единственной структуре TI[CeTe₂] {622280} [16]. Здесь и далее в фигурных скобках указан цифровой код соединения в базе данных [10]. Все комплексы с КЧ 6 имеют форму октаэдра, а при КЧ 7 – одношапочной тригональной призмы. При КЧ 8 чаще всего реализуются комплексы LnTe₈ в виде тригональных додекаэдров, кроме которых встречаются КП в виде двухшапочной тригональной призмы, квадратной антипризмы или куба. При КЧ 9 КП имеют форму одношапочной квадратной антипризмы.

Как правило, в структурах кристаллов содержатся атомы Ln(III) (исключение – Eu, существующий в теллуридах только в виде Eu(II), и Pm, сведения о соединениях которого отсутствуют). Атомы Ln(II) содержатся только в структурах нескольких представителей упоминавшегося изоструктурного ряда LnTe (при Ln = Sm, Eu, Tm или Yb). Свидетельством может служить рис. 1, на котором показана зависимость среднего радиуса сферического домена R_{sd} атомов Ln с КЧ 6 в кристаллах LnTe от атомного номера лантанида (пунктирная кривая). Для сравнения сплошной линией на рис. 1 показана аналогичная зависимость для атомов Ln(III) с КЧ 6 в структурах всех остальных комплексов, указанных в табл. 1. Отметим, что R_{sd} является одномерным аналогом объема полиэдра ВД, поскольку $V_{vdp} = (4\pi R_{sd})^3/3$. Для большинства Ln обе кривые на рис. 1 практически совпадают. Исключением являются только LnTe при Ln = Sm, Eu, Tm или Yb, для которых R_{sd} скачкообразно увеличивается (на ~0.1 Å) по сравнению с кривой для Ln(III). С учетом данных [9] этот факт позволяет считать, что в структурах кристаллов SmTe, EuTe, TmTe и YbTe содержатся атомы Ln(II), а не Ln(III). Заметим, что в комплексах LnO_{*n*} переход Ln^{III} → Ln^{II} сопровождается увеличением R_{sd} соответственно на ≈0.11, 0.13 и 0.10 Å для Sm, Eu и Yb [9].

Согласно [9], в соединениях, содержащих комплексы LnO_{*n*}, с ростом Z величина R_{sd} для атомов Ln закономерно уменьшается, наглядно демонстрируя известный эффект лантанидного сжатия. Такой же эффект, как показывает сплошная кривая для Ln(III) на рис. 1, наблюдается и в теллуридах. Однако в случае комплексов LnTe₆ имеется одна особенность, связанная с Yb. Как видно из табл. 2, для атомов Yb(II) и Yb(III) с КЧ 6 в теллуридах величины R_{sd} совпадают. Именно поэтому для упрощения рис. 1 точка, отвечающая

Таблица 1. Некоторые характеристики комплексов $[\text{Ln}_n\text{Te}_m]^{x-}$ в структурах кристаллов

№	КЧ Ln в комплексе	Состав "комплекса" $[\text{Ln}_n\text{Te}_m]^{x-}$	Отношение Te : Ln в комплексе	Размерность комплекса	КХФ***	Природа атомов Ln в составе комплексов	Природа атомов R в составе соединений****
1	6	$[\text{LnTe}]$	1	3D	AM^6	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	—
2	8**			3D	AM^8	Pr, Nd, Sm, Eu	—
3	8	$[\text{Ln}_3\text{Te}_4]$	1.33	3D	A_3M_4^6	La, Ce, Pr, Nd, Sm,	—
4	7, 8	$[\text{Ln}_2\text{Te}_3]$	1.5	3D	A_2M_3^5	Ce, Nd, Sm, Gd,	—
5	6			3D	A_2M_3^4	Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	—
6	6	$[\text{Ln}_{21}\text{Te}_{34}]^{5-}$	1.62	3D	$\text{A}_{21}\text{M}_2^5\text{M}_{20}^4\text{M}_{12}^3$	Dy, Ho	Cs
7	6	$[\text{Ln}_{11}\text{Te}_{18}]^{3-}$	1.64	3D	$\text{A}_{11}\text{M}_4^5\text{M}_4^4\text{M}_{10}^3$	Tm	Cs
8	6	$[\text{Ln}_3\text{Te}_5]^-$	1.67	3D	$\text{A}_3\text{M}^5\text{M}^4\text{M}_3^3$	Ho	Cs
9*	8, 9	$[\text{Ln}_{10}\text{Te}_{19}]$	1.9	3D	$\text{A}_{10}\text{M}_{10}^5\text{M}_9^4$	Ce	—
10*	9	$[\text{LnTe}_2]$	2	3D	AM^5M^4	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	—
11	4	$[\text{LnTe}_2]^-$	2	1D	AM_2^2	Ce	Tl
12	6			2D	AM_2^3	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag
13	6			3D	AM_2^3	Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Na, Ag, Ba
14*	9	$[\text{Ln}_2\text{Te}_5]$	2.5	2D	$\text{A}_2\text{M}_2^5\text{M}^4\text{M}_2^2$	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Tm	—
15	6	$[\text{Ln}_2\text{Te}_5]^{4-}$	2.5	2D	$\text{A}_2\text{M}_2^3\text{M}_3^2$	Gd, Tb, Dy, Ho, Er	Rb, Cs, Ag,
16*	8, 9	$[\text{Ln}_3\text{Te}_8]^-$	2.67	2D	$\text{A}_3\text{M}_3^5\text{M}_5^2$	Pr, Nd	K
17*	9	$[\text{LnTe}_3]$	3	2D	AM^5M_2^2	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	—
18	6	$[\text{LnTe}_3]^{3-}$	3	2D	AM_3^2	Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Cs, Zn, Cd, Ba, Cu
19*	8	$[\text{Ln}(\text{Te}_2)_2]^-$	4	2D	AM_4^2	Pr, Nd, Gd	K, Rb, Cs
20	6	$[\text{LnTe}_4]^{5-}$	4	1D	$\text{AM}_2^2\text{M}_1^2$	Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er,	K, Ag, Ba, Ga, In
21	8	$[\text{LnTe}_4]^{6-}$	4	3D	AM_4^2	Eu	Ga, In
22	6	$[\text{LnTe}_6]^{9-}$	6	0D	AM_6^1	La, Ce, Sm, Gd	Tl

* Комплексы, в структурах которых имеются связи Te—Te. ** При давлении 90–110 кбар [8]. *** КХФ — кристаллохимическая формула комплекса. Во всех случаях A = Ln, M = Te. Надстрочные цифры указывают число связей Te—Ln, образованных одним атомом теллура. Подстрочные цифры — стехиометрические индексы. **** R^{Z+} — катионы, компенсаторы заряда анионных комплексов $[\text{Ln}_n\text{Te}_m]^{x-}$.

Yb(III), не указана. Зависимость R_{sd} от Z для атомов Ln(III) с КЧ 6 и 9, учитывающая все имеющиеся данные, представлена на рис. 2. На кривой для КЧ 6 точка с аномально большим R_{sd} для Yb(III) характеризует два кристаллографически разных атома в единственной структуре Yb_2Te_3 {653188} [17]. В той же работе [17] описана и структура YbTe_2 {653189}; это — единственный источник

информации об атоме Yb(III) с КЧ 9, который имеет аномально низкую величину R_{sd} (соответствующая точка почти соприкасается с горизонтальной осью на рис. 2). Заметим, что как Yb_2Te_3 , так и YbTe_2 имеют по несколько изоструктурных аналогов с иными Ln (соответственно все комплексы 5 и 10 в табл. 1), данные для которых согласуются с результатами независимых работ и, в

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов Ln

Ln	КЧ	Число атомов	N_f	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(\text{Ln}-\text{Te}), \text{Å}$		
							диапазон	среднее	μ
La ³⁺	6	5	8(4)	1.985(29)	0.009(19)	0.0828(14)	3.19–3.26	3.22(2)	30
	8	6	16(0)	1.955(1)	0	0.0809(0)	3.33–3.34	3.332(4)	48
	9	17	13(0)	1.918(11)	0.035(15)	0.07986(6)	3.25–3.46	3.35(6)	153
Ce ³⁺	4	1	14	1.927	0	0.08444	2.849	2.849	4
	6	11	9(5)	1.965(22)	0.010(18)	0.0826(13)	3.07–3.35	3.19(4)	66
	7	1	13	1.937	0.082	0.08329	3.19–3.26	3.20(3)	7
	8	7	16(1)	1.939(6)	0.024(42)	0.0812(5)	3.24–3.72	3.30(6)	56
	9	9	13(0)	1.903(8)	0.025(12)	0.07980(5)	3.22–3.44	3.32(6)	81
Pr ³⁺	6	11	8(3)	1.958(14)	0	0.0832(5)	3.14–3.20	3.17(2)	66
	8	6	13(3)	1.919(9)	0.039(61)	0.0812(8)	3.21–3.33	3.27(2)	48
	8*	1	14	1.852	0	0.07854	3.257	3.257	8
	9	7	13(0)	1.892(8)	0.020(12)	0.07982(6)	3.20–3.43	3.30(8)	63
Nd ³⁺	6	14	8(3)	1.951(16)	0.003(12)	0.0833(5)	3.04–3.31	3.15(3)	84
	7	3	13(0)	1.909(6)	0.153(63)	0.0839(5)	2.89–3.54	3.17(18)	21
	8	11	14(2)	1.915(12)	0.049(63)	0.0813(8)	3.02–3.72	3.27(9)	88
	9	13	13(0)	1.881(10)	0.032(32)	0.0798(1)	3.12–3.41	3.28(8)	117
Sm ²⁺	6	5	6(0)	2.045(2)	0	0.08333(3)	3.29–3.30	3.296(4)	30
	8*	1	14	1.800	0	0.07854	3.166	3.166	8
Sm ³⁺	6	11	11(3)	1.929(24)	0.019(38)	0.0830(10)	3.02–3.28	3.13(5)	66
	7	1	13	1.889	0.188	0.08419	2.87–3.49	3.14(23)	7
	8	2	16(0)	1.921(13)	0.037(52)	0.0814(6)	3.19–3.69	3.28(12)	16
	9	5	13(0)	1.868(8)	0.020(19)	0.07979(5)	3.17–3.38	3.26(8)	45
	8*	2	14(0)	1.845(6)	0	0.07854	3.24–3.25	3.245(7)	16
Gd ³⁺	6	14	10(3)	1.909(19)	0.017(31)	0.0828(9)	2.96–3.23	3.10(4)	84
	7	2	13(0)	1.879(14)	0.138(81)	0.0838(8)	2.81–3.51	3.12(17)	14
	8	5	12(3)	1.882(12)	0.028(39)	0.0810(7)	3.16–3.71	3.22(11)	40
	9	4	13(0)	1.856(12)	0.025(26)	0.07982(6)	3.15–3.36	3.24(8)	36
	6	18	10(3)	1.892(18)	0.016(28)	0.0827(8)	3.02–3.15	3.08(3)	108
Tb ³⁺	9	2	13(0)	1.849(9)	0.034(27)	0.07980(7)	3.18–3.30	3.23(5)	18
	6	29	11(3)	1.891(17)	0.017(22)	0.0829(7)	2.93–3.24	3.07(4)	174
Dy ³⁺	9	5	13(0)	1.845(9)	0.023(23)	0.07980(6)	3.13–3.34	3.22(8)	45
	6	24	11(3)	1.887(14)	0.019(22)	0.0831(6)	2.93–3.16	3.05(4)	144
Ho ³⁺	9	5	13(0)	1.867(39)	0.021(23)	0.07980(6)	3.12–3.45	3.26(11)	45
	6	18	10(3)	1.881(17)	0.016(23)	0.0830(7)	2.96–3.23	3.05(4)	108
Er ³⁺	9	3	13(0)	1.839(18)	0.021(9)	0.07979(7)	3.09–3.30	3.21(7)	27
	6	8	6(0)	1.970(3)	0	0.08333(3)	3.17–3.18	3.176(5)	48
Tm ²⁺	6	18	11(3)	1.877(13)	0.021(26)	0.0832(6)	2.95–3.16	3.04(4)	108
Tm ³⁺	9	4	13(0)	1.871(52)	0.021(20)	0.07980(4)	3.11–3.46	3.27(12)	36
	6	7	6(0)	1.973(2)	0	0.08333(3)	3.18–3.19	3.181(3)	42
Yb ²⁺	6	2	14(5)	1.973(8)	0.004(5)	0.08333(1)	3.17–3.19	3.18(1)	12
Yb ³⁺	9	1	13	1.803	0.049	0.07982	3.09–3.22	3.15(5)	9
	6	8	10(4)	1.876(33)	0.015(28)	0.0832(5)	2.98–3.15	3.03(6)	48
Lu ³⁺	9	2	13(0)	1.821(22)	0.039(31)	0.07983(9)	3.09–3.26	3.18(6)	18

Примечание. Для каждого типа атомов Ln указаны: КЧ – координационное число по отношению к атомам Те; N_f – среднее число граней полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома Ln из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; $d(\text{Ln}-\text{Te})$ – длина связей в координационных полиэдрах LnTe_n, μ – общее число связей Ln–Te. В скобках даны стандартные отклонения. * Данные для кристаллов LnTe (Ln = Pr, Sm или Eu) со структурой типа CsCl, которые охарактеризованы при высоком (90–110 кбар [8]) давлении.

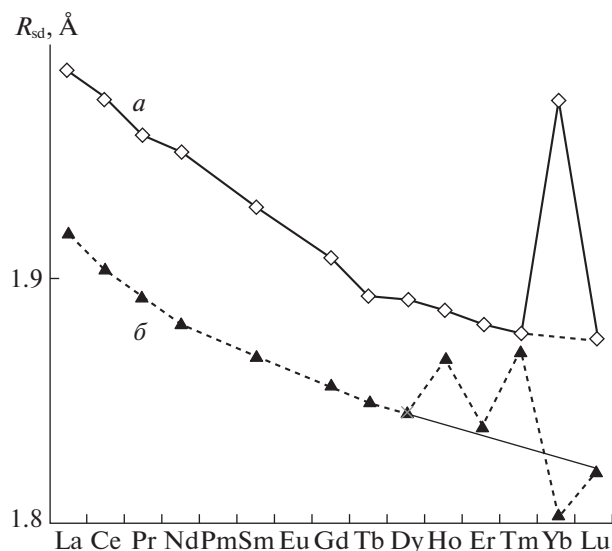


Рис. 2. Зависимости R_{sd} атомов Ln(III) с КЧ 6 (а) и КЧ 9 (б) в теллуридах от атомного номера лантанида. Тонкие пунктирные линии связывают атомы Tm и Lu (а) или Dy и Lu (б) в приближении стандартного лантанидного сжатия.

отличие от результатов для Yb, хорошо ложатся на единые для всех Ln кривые, показанные на рис. 2. Поэтому аномальные кристаллоструктурные характеристики для Yb_2Te_3 и $YbTe_2$, которым соответствуют скачкообразные изменения R_{sd} атомов Yb(III) на рис. 2, требуют дополнительной проверки.

В повторном исследовании структуры кристаллов нуждаются также Ho_2Te_5 {639768} [18] и Tm_2Te_5 {653111} [19], характеристики которых обусловливают наличие еще двух аномальных максимумов у кривой для КЧ 9 на рис. 2. Отметим, что эти соединения — члены изоструктурного ряда теллуридов Ln_2Te_5 (комплексы 14 в табл. 1). Однако, если при переходе от La_2Te_5 к Dy_2Te_5 объем элементарной ячейки с ростом Z закономерно уменьшается (от ≈ 890 до 800 \AA^3), то при переходе к Ho_2Te_5 или Tm_2Te_5 он скачкообразно увеличивается (соответственно до ≈ 876 или 887 \AA^3). Вследствие этого увеличения происходит значительный рост R_{sd} для двух кристаллографически неэквивалентных атомов Ln в Ho_2Te_5 и Tm_2Te_5 . Если данные для этих двух теллуридов исключить из рассмотрения, то для остающихся атомов Ho и Tm с КЧ 9 значения R_{sd} попадают на линию, которая на рис. 2 соединяет точки для Dy и Lu на нижней кривой, при этом исчезнут два указанных максимума и почти в 3 раза уменьшатся стандартные отклонения R_{sd} для атомов Ho и Tm в табл. 2.

Полиэдры ВД 337 атомов Ln в теллуридах в сумме имеют 3742 грани, 2344 из которых соответствует связям Ln-Te (табл. 2). На зависимости

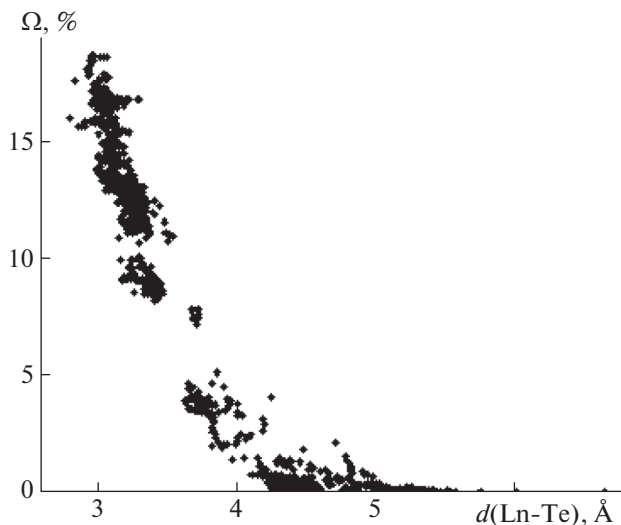


Рис. 3. Зависимости телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср.) 3742 граней полиэдров ВД 337 атомов Ln от межатомных расстояний $d(Ln-Te)$, соответствующих этим граням.

телесных углов (Ω), под которыми грани “видны” из ядра атома Ln или Te, от межатомных расстояний Ln-Te (рис. 3), связям Ln-Te соответствуют грани с Ω в области от 7 до 19% полного телесного угла, равного 4π стерадиан. Остальные 1398 граней с $\Omega < 5\%$ отвечают невалентным взаимодействиям Ln/Z. В роли атомов Z чаще всего выступают атомы Ln или Te (соответственно 841 и 163 грани). Кроме того, 394 грани отвечают невалентным контактам $Ln \cdots R$, где R — внешнесферные катионы, компенсирующие заряд ацидокомплексов $[Ln_nTe_m]^{x-}$ (табл. 1). Безразмерный второй момент инерции (G_3), характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для 337 атомов Ln в среднем равен 0.0821(16). Смещение ядер атомов Ln из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) составляет $0.021(34) \text{ \AA}$ и в пределах σ равно нулю. Максимальное значение как G_3 (0.0838(5)), так и D_A ($0.14(6) \text{ \AA}$) отвечает атомам Ln с КЧ 7.

ПОЛИЭДРЫ ВД АТОМОВ ТЕЛЛУРА

Проведенный анализ показал, что в согласии с [2–5] в структурах рассмотренных соединений встречаются атомы теллура двух типов. Большинство из них (458 из 576) можно рассматривать как ионы Te^{2-} , а остальные 128 — как ионы Te^- . Полиэдры ВД ионов Te^{2-} и Te^- в среднем имеют соответственно 15(4) и 13(1) граней. Радиусы (R_{sd}) соответствующих им сферических доменов равны $2.01(7)$ и $1.94(5) \text{ \AA}$ и совпадают в пределах 2σ . Поскольку КЧ ионов Te^{2-} и Te^- равно 5(1) и 7(1), то на один ион приходится в среднем соответствен-

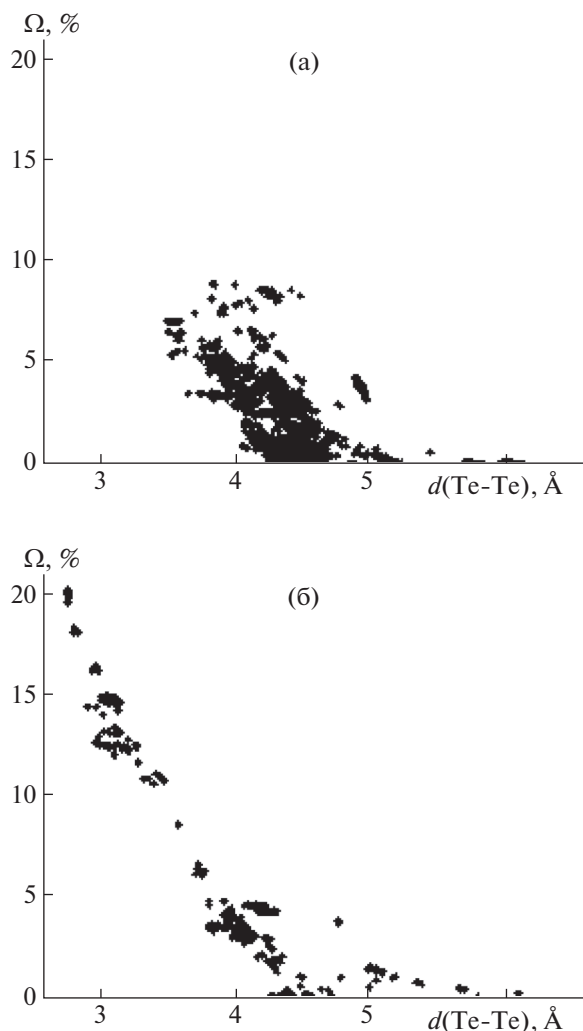


Рис. 4. Зависимости телесных углов Ω (в % от 4π ср.) граней полиэдров ВД атомов Те от межатомных расстояний $d(\text{Te}-\text{Te})$, соответствующих этим граням; а – 3720 граней Те–Те в 458 полиэдрах ВД ионов Te^{2-} , б – 1284 грани Те–Те в 128 полиэдрах ВД ионов Te^- .

но 10 и 6 невалентных взаимодействий Те/Z. Степень сферичности полиэдров ВД ионов Te^{2-} и Te^- принципиально не различается ($G_3 = 0.0834(20)$ и $0.0818(13)$ соответственно). Смещение ядер атомов теллура из центра тяжести их полиэдров ВД для Te^{2-} и Te^- равно соответственно $0.15(14)$ и $0.12(8)$ Å и в пределах 2σ равно нулю.

Ионы Te^- присутствуют в структурах 70 соединений. В 63 случаях они сосуществуют с ионами Te^{2-} , а в семи теллуридах $\text{R}[\text{Ln}(\text{Te}_2)_2]$ (комплексы 19, табл. 1) содержатся только ионы Te^- . В отличие от ионов Te^{2-} , которые связаны только с атомами Ln и R, ионы Te^- обязательно образуют от одной до четырех связей Те–Те и, кроме того, связывают от одного до четырех атомов Ln. За счет связей Те–Те атомы Te^- образуют в теллуридах Ln

разнообразные по топологии олигомерные (0D), цепочечные (1D) или слоистые (2D) группировки, содержащие только атомы Te^- . Детальное рассмотрение особенностей их топологии выходит за рамки данной работы. Отметим только, что наиболее часто в теллуридах встречаются квадратные сетки 4^4 [20] (в структурах LnTe_2 , Ln_2Te_5 и LnTe_3) или фрагменты таких сеток (структуры комплексов $[\text{Ln}_{10}\text{Te}_{19}]$ и $[\text{Ln}_3\text{Te}_8]^-$).

Принципиальное различие кристаллохимической роли ионов Te^{2-} и Te^- четко проявляется на распределениях (Ω , d) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами теллура (рис. 4). С позиций СМСК в полиэдрах ВД ионов Te^{2-} (рис. 4а) все 3720 граней Те/Те отвечают только внутримолекулярным невалентным взаимодействиям, поскольку во всех случаях ранг граней (РГ) больше 1 (равен 2 или 4 соответственно для 3682 и 38 граней). Отметим, что значения РГ указывают минимальное число химических связей, соединяющих атомы Те, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Для всех граней $\text{Te}^{2-}/\text{Te}^{2-}$ максимальное $\Omega(\text{Te}-\text{Te}) < 9\%$, расстояния $d(\text{Te}-\text{Te})$ лежат в диапазоне $3.52\text{--}6.65$ Å, а среднее межатомное расстояние ($4.3(4)$ Å) превышает удвоенный ван-дер-ваальсов радиус (≈ 4.1 Å) теллура.

У полиэдров ВД 128 ионов Te^- имеется 1284 грани Те/Те (рис. 4б), ранг которых изменяется от 0 до 4. Как и в случае ионов Te^{2-} , наиболее многочисленны грани с РГ > 1 , которые в рамках СМСК характеризуют внутримолекулярные невалентные взаимодействия между ионами Te^- . Для 549 таких граней (включая 544, 4 и 1 грань соответственно с РГ = 2, 3 и 4) значения $\Omega(\text{Te}-\text{Te}) < 11.1\%$, $d(\text{Te}-\text{Te})$ лежат в диапазоне $3.33\text{--}6.09$ Å (в среднем $4.2(4)$ Å). Межмолекулярным невалентным взаимодействиям Te^-/Te^- отвечают грани с РГ = 0. Для 272 таких граней максимальное значение $\Omega(\text{Te}-\text{Te}) < 5\%$, $d(\text{Te}-\text{Te})$ лежат в диапазоне $4.08\text{--}4.32$ Å (в среднем $4.21(5)$ Å). Ранг остальных 463 граней равен 1 и, согласно СМСК, все они соответствуют химическим связям $\text{Te}^- - \text{Te}^-$. Для “связевых” граней полиэдров ВД: $\Omega(\text{Te}-\text{Te}) > 11.5\%$, $d(\text{Te}-\text{Te})$ лежат в диапазоне $2.78\text{--}3.29$ Å (среднее $3.09(8)$ Å).

Отметим, что для 788 граней с $d(\text{Te}^- - \text{Te}^-) < 4.1$ Å (рис. 4б), 463 из которых соответствуют химическим связям, а остальные – специфическим или ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.968$ выполняется линейная зависимость

$$\Omega(\text{Te}^- - \text{Te}^-) = 50.2(3) - 11.66(8)d(\text{Te}^- - \text{Te}^-). \quad (1)$$

В соответствии с (1), телесные углы граней полиэдров ВД, которые отвечают связям $\text{Te}^- - \text{Te}^-$, закономерно уменьшаются по мере увеличения

межатомного расстояния $d(\text{Te}^- - \text{Te}^-)$. Грани с максимальной величиной Ω (19.6–20.2%) на рис. 4б соответствуют комплексам $[\text{Ln}(\text{Te}_2)_2]^-$ (19 в табл. 1). Грани с Ω в диапазоне 16.2–18.4% отвечают связям $\text{Te}^- - \text{Te}^-$ в комплексах $[\text{Ln}_3\text{Te}_8]^-$, а с $\Omega \approx 15.0 - 11.6\%$ – в структурах $[\text{Ln}_{10}\text{Te}_{19}]$, $[\text{LnTe}_2]$, $[\text{Ln}_2\text{Te}_5]$ и $[\text{LnTe}_3]$.

Как показано выше, в пределах 2σ величины R_{sd} ионов Te^{2-} и Te^- совпадают. Учитывая известное правило “октета”, с позиций СМСК можно считать, что примерное постоянство R_{sd} (или V_{vdp}) атомов теллура обусловлено тем, что во всех случаях они реализуют однотипную устойчивую восьмиэлектронную валентную оболочку. Принципиальное различие ионов Te^{2-} и Te^- состоит в том, что ионы Te^{2-} образуют такую оболочку за счет совокупности только гетероатомных химических связей $\text{Te}-\text{Ln}$ и $\text{Te}-\text{R}$, тогда как ионы Te^- , кроме связей $\text{Te}-\text{Ln}$, образуют и гомоатомные ковалентные связи $\text{Te}-\text{Te}$. Отметим, что R_{sd} (или V_{vdp}) ионов Te^- понижено по сравнению с Te^{2-} именно из-за того, что связи $\text{Te}-\text{Te}$, как правило, короче связей $\text{Te}-\text{Ln}$. Судя по имеющимся данным, гомоатомные связи $\text{Te}-\text{Te}$ возникают только при дефиците электронодонорных атомов Ln и R в составе веществ. Свидетельством может служить тот факт, что связи $\text{Te}-\text{Te}$ (а как следствие, и ионы Te^-) имеются в структурах комплексов $[\text{Ln}(\text{Te}_2)_2]^-$, но отсутствуют в аналогичных по составу $[\text{LnTe}_4]^{5-}$. Такая же ситуация наблюдается и для трех других обнаруженных пар комплексов ($[\text{LnTe}_2]$ и $[\text{LnTe}_2]^-$, $[\text{Ln}_2\text{Te}_5]$ и $[\text{Ln}_2\text{Te}_5]^{4-}$, $[\text{LnTe}_3]$ и $[\text{LnTe}_3]^{3-}$, табл. 1), имеющих одинаковый состав, но разный заряд. Во всех случаях первый комплекс обязательно содержит ионы Te^- и Te^{2-} , а второй – только Te^{2-} .

КРАТНОСТЬ СВЯЗЕЙ $\text{Te}-\text{Te}$ В ТЕЛЛУРИДАХ Ln

С позиций СМСК, существование линейной зависимости (1) свидетельствует о возможности количественной оценки кратности (k_i) связей $\text{Te}-\text{Te}$ на основании расстояния между атомами теллура. В качестве характеристики связи с $k_i = 1$ примем среднее значение $d(\text{Te}^- - \text{Te}^-) = 2.782(2) \text{ \AA}$ для трех кристаллографически разных анионов Te_2^{2-} в кристаллах Rb_2Te_2 {73179} [21] и Cs_2Te_2 {83351} [22]. Как известно, в рамках метода пересекающихся сфер [13] максимальная теоретически возможная длина связи $\text{Te}^- - \text{Te}^-$ равна сумме $r_s(\text{Te}) + R_{\text{sd}}(\text{Te}^-)$, где $r_s(\text{Te})$ – слейтеровский радиус атома Te , а $R_{\text{sd}}(\text{Te}^-)$ – радиус сферического домена атома Te^- . Поскольку $r_s(\text{Te}) = 1.4 \text{ \AA}$ [23], а установленное среднее $R_{\text{sd}}(\text{Te}^-) \approx 1.94 \text{ \AA}$, то связи

с $k_i = 0$ соответствует $d(\text{Te}-\text{Te}) \approx 3.34 \text{ \AA}$. Постулируя, что кратность связи $\text{Te}-\text{Te}$ линейно уменьшается при увеличении ее длины, получим, что в общем случае

$$k_i(\text{Te}-\text{Te}) = 6.0 - 1.8d(\text{Te}-\text{Te}). \quad (2)$$

Рассмотрим несколько примеров, свидетельствующих о пригодности уравнения (2) для оценки кратности связей $\text{Te}-\text{Te}$. Так, по данным нейтронографического исследования в структуре кристаллов элементарного теллура {96502} [24] расстояние между соседними атомами в спиральных цепочках $-\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}-$ равно 2.789 \AA . Согласно (2), для каждой связи $\text{Te}-\text{Te}$ значение $k = 0.98 \approx 1$, что приемлемо согласуется с классическими представлениями [23]. Учитывая, что среднее $d(\text{Te}-\text{Te})$ в семи комплексах $[\text{Ln}(\text{Te}_2)_2]^-$ (табл. 1), содержащих гантелеподобные анионы $(\text{Te}_2)^{2-}$, равно $2.779(3) \text{ \AA}$, как и следовало ожидать, в соответствии с (2), получим, что в таких дианионах $k = 1.00$.

Более сложная ситуация наблюдается в LnTe_2 , Ln_2Te_5 и LnTe_3 , которую подробнее рассмотрим на примере теллуридов Gd . В тетрагональной структуре GdTe_2 {636465} [25] и в квазитетрагональных (в обоих случаях параметры a и c ромбических ячеек совпадают) кристаллах Gd_2Te_5 {636468} [26] и GdTe_3 {636467} [26] содержатся однотипные квадратные сетки 4^4 из атомов Te . В таких сетках каждый атом Te образует по четыре равноценных связи с $d(\text{Te}-\text{Te})$ 3.053 (GdTe_2), 3.066 (Gd_2Te_5) и 3.059 \AA (GdTe_3). Согласно (2), кратность указанных связей равна соответственно 0.50 , 0.48 и 0.49 . Существенно, что общая кратность связей $\text{Te}-\text{Te}$, образованных одним атомом Te (2.02 , 1.92 и 1.98 в GdTe_2 , Gd_2Te_5 и GdTe_3), как и в случае элементарного теллура, близка к 2.

Отметим, что обнаруженное более полувек назад существование идеальных квадратных сеток 4^4 в кристаллах LnTe_n при $n = 2, 2.5$ или 3, вошло в противоречие как с теоретическими представлениями [27], так и с данными ряда электронно-дифракционных и рентгенографических исследований полителлуридов Ln , которые были получены в последние десятилетия [4, 5, 28, 29]. Так, авторы [4] установили существование $(3 + 1)\text{D}$ модулированных сверхструктур в сетках 4^4 из атомов Te в кристаллах CeTe_3 , PrTe_3 и NdTe_3 , обусловленных наличием волн зарядовой плотности. На основе результатов суперпространственного кристаллоструктурного анализа они выяснили, что в сетках чередуются короткие и длинные связи $\text{Te}-\text{Te}$. Учет наиболее коротких связей позволяет рассматривать “сетки 4^4 ” как совокупности олигомеров (V -образных “тримеров”, N -образных “тетрамеров” и одиночных атомов Te). В модулированных сетках расстояния

Te–Te изменяются в диапазонах (соответственно для теллуридов Ce, Pr и Nd) 2.9564–3.2407, 2.956–3.144 и 2.9454–3.2104 Å [4]. Согласно (2), значения кратности указанных связей лежат в диапазоне от 0.70 до 0.17. Если считать, что каждый атом Te образует по две самых коротких и самых длинных связи, то суммарная кратность четырех таких связей в трителлуридах Ce, Pr и Nd составит соответственно 1.69, 2.04 и 1.84, т.е. как и в случае идеальных квадратных сеток, окажется близка к 2.

Похожая картина наблюдается и в структуре Sm_2Te_5 [5], особенностью которой является наличие двух независимых разнонаправленных волн зарядовой плотности, обуславливающих появление модулированных несоразмерных сверхструктур в обеих кристаллографически разных сетках 4^4 . Из-за наличия упорядоченных вакансий в сетках этот теллурид имеет состав $\text{Sm}_2\text{Te}_{4.9}$. По данным суперпространственного (3 + 2)D кристаллоструктурного анализа, выполненного при 100 и 500 К [5], модулированные сетки из атомов Te характеризуются богатым разнообразием чередующихся олигомеров $[\text{Te}]_n$ (n изменяется от 1 до 8), форма, размеры и последовательность которых зависят как от выбранного авторами предельного значения $d(\text{Te}–\text{Te})$, так и от температуры и направления вектора модуляции q . Несмотря на указанные особенности, средняя длина связей Te–Te в обеих модулированных сетках в пределах $\sigma(d)$ совпадает (при 100 К – 3.089 и 3.083 Å, а при 500 К – 3.095 и 3.085 Å [5]). Согласно (2), общая кратность четырех таких связей равна соответственно 1.78 и 1.75 при 100 и 500 К.

Поскольку суммарная кратность связей Te–Te у атомов Te в квазиквадратных сетках (в том числе и модулированных) в кристаллах LnTe_2 , Ln_2Te_3 и LnTe_3 , как и в элементарном теллуре близка к 2, с кристаллохимической точки зрения, такие сетки можно считать электронейтральными. Поэтому, учитывая, что структурно родственные LnTe_2 , Ln_2Te_3 и LnTe_3 обладают металлической проводимостью [4, 5, 30], следуя Уэллсу [6], эти полителлуриды можно упрощенно охарактеризовать единой формулой $(\text{Ln}^{\text{III}}\text{Te})^+(\text{Te}_n)^{(1-\Delta)-}(\Delta\bar{e})$, где соответственно $n = 1, 1.5$ или 2 , а параметр Δ ($0 \leq \Delta \leq 1$) учитывает возможность локализации электронной плотности в сетках из атомов теллура. Например, в предельном случае при $n = 1$ и $\Delta = 1$ для LnTe_2 получим $(\text{Ln}^{\text{III}}\text{Te})^+(\text{Te})(\bar{e})$, а при $n = 1$ и $\Delta = 0$ – $(\text{Ln}^{\text{III}}\text{Te})^+(\text{Te})^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе подготовки данной работы для сравнения нами был проведен анализ характеристик полиэдров ВД атомов в теллуридах таллия. Выяснилось, что в кристаллах охарактеризованных к настоящему времени соединений таллия

[10] содержится более 40 атомов Te^* , которые по склонности к образованию ковалентных связей Te–Te аналогичны атомам Te^- в рассмотренных соединениях Ln. Отметим, что для полиэдров ВД атомов Te^* величина R_{sd} (1.94(2) Å) совпала с установленной для Te^- (1.94(5) Å), а коэффициенты зависимости $\Omega = f[d(\text{Te}^*–\text{Te}^*)]$ в пределах стандартных отклонений совпали с найденными для уравнения (1). Поскольку установленная зависимость кратности связи Te–Te от ее длины в конечном итоге опирается на (1), указанные факты дают основание предполагать, что уравнение (2) может быть использовано для оценки кратности ковалентных связей Te–Te в структурах кристаллов любых теллуросодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pell M.A., Ibers J.A. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 7. P. 1386. DOI: 10.1021/cm9505761
2. Böttcher P., Doert Th., Arnold H., Tamazyan R. // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. № 4. P. 246. DOI: https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.246
3. Yin W., Wang W., Bai L. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 117. doi: dx.doi.org/10.1021/ic301655e
4. Malliakas C., Billinge S.J.L., Kim H.J., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 18. P. 651. doi: 10.1021/ja0505292
5. Malliakas C.D., Iavarone M., Fedor J., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 11. P. 3310. doi: 10.1021/ja7111405
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 3. М.: Мир. 1988. С. 407.
7. Singh A.K., Jayaraman A., Chatterjee A. // Solid State. Commun. 1971. V. 9. № 17. P.1459. https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90156-6
8. Chatterjee A., Singh A.K. // Physical Review. B. 1972. V. 6. № 6. P. 228. DOI:https://doi.org/doi 10.1103/PhysRevB.6.2285
9. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Acta Cryst. 2006. V. B62. N 5. P. 754. doi: 10.1107/S0108768106018726
10. Inorganic Crystal Structure database. Gmelin-institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2017.
11. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2017.
12. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1979. 384 с.
13. Сereжкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслев Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
14. Serezhkin V.N. // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Ed. by S.V. Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
15. Сereжкин В.Н., Медведков Я.А., Сereжкина Л.Б., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978. DOI: 10.7868/S0044453715060254

16. *Duczmal M., Pawlak L.* // J. Magnetism and Magnetic Materials. 1988. V. 76–77. № 1. P. 195. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90365-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90365-4)
17. *Словянских В.К., Кузнецов Н.Т., Грачева Н.В.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 7. С. 1895.
18. *Ярембаш Е.И., Вигилева Е.С., Елисеев А.А и др.* // Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1212.
19. *Елисеев А.А., Зинченко К.А., Землянухина В.М.* // Журн. неорган. химии. 1976. V. 21. № 10 P. 1431.
20. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Часть 1. М.: Мир, 1977. 429 с.
21. *Boettcher P., Getzschmann J., Keller R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. № 3. P. 476. doi.org/10.1002/zaac.19936190309
22. *Getzschmann J., Boettcher P., Kaluza W.* // Z. Kristallogr. 1996. V. 211. № 2. P. 90. doi.org/10.1524/zkri.1996.211.2.90
23. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 2. Структура кристаллов / Под ред. Б.К. Вайнштейна, В.М. Фридкина, В.Л. Инденбома. М.: Наука, 1979. С. 83.
24. *Bouad N., Chapon L., Marin-Ayral R.M. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. № 1. P. 189. [doi:10.1016/S0022-4596\(03\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00017-3)
25. *Niihara K., Shishido T., Yajima S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. № 4. P. 1239. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.1239>
26. *Pardo M.P., Flahaut J.* // Bull. Soc. Chim. 1967. V. 10. P. 3658.
27. *Tremel W., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 1. P. 124. DOI: 10.1021/ja00235a021
28. *DiMasi E., Aronson M.C., Mansfield J.F. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 20. 14516. [doi:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.14516](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.14516)
29. *Ijjaali I., Ibers J.A.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 11. P. 3456. [doi:10.1016/j.jssc.2006.07.010](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.010)
30. *Stöwe K.* // Ibid. 2000. V. 149. № 1. P. 155. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8514>