

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ $AnSe_n$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ ИЛИ Cm) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2020 г. В. Н. Серезжин*, М. Албакаджажи, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезжина

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,

443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 10.06.2019, после доработки 10.06.2019, принята к публикации 10.09.2019

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) проведен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в структурах кристаллов координационные полиэдры $AnSe_n$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ или Cm). Установлено, что в селенидах встречаются атомы $An(II)$, $An(III)$, $An(IV)$ и $An(V)$, которые координируют от 6 до 10 атомов селена в виде Se^{2-} или Se^- . Показано, что полиэдры ВД позволяют определять валентное состояние атомов An в структурах кристаллических веществ и выявлять ошибки в кристаллоструктурной информации. Установлена зависимость кратности связей $Se-Se$ от их длины в 0D, 1D и 2D группировках, состоящих только из атомов селена.

Ключевые слова: актиниды, селениды, полиэдры Вороного-Дирихле, стереохимия, актинидное сжатие

DOI: 10.31857/S0033831120040024

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной атомной энергетики является совершенствование методов разделения минорных актинидов (Np, Am, Cm) и лантанидов (Ln), которые присутствуют в соотношении $\approx 1 : 40$ в высокоактивных отходах [1]. В последние годы выяснилось, что прогресс в решении указанной проблемы может быть связан с использованием экстрагентов, содержащих «мягкие» донорные лиганды X (в частности, $X = S, Se$ или Te), которые образуют более ковалентные связи $An-X$ (An – актинид) по сравнению с аналогичными связями $Ln-X$ [1–3]. Хотя природа различия степени ковалентности указанных связей остается предметом дискуссии, тем не менее в последние годы усилился интерес к исследованию строения и свойств соединений, содержащих координационные полиэдры AnX_n , где $X = S, Se$ или Te [2–5]. Такие соединения представляют значительный интерес также из-за наличия в структурах кристаллов гомоатомных взаимодействий между атомами халькогенов, межатомные расстояния для которых изменяются в очень широких пределах. Наиболее короткие расстояния $X-X$ соответствуют ковалентной связи {например, $d(Se-Se) \approx 2.3 \text{ \AA}$

[6, 7]}, а самые длинные отвечают ван-дер-ваальсовым взаимодействиям $\{d(Se \cdots Se) \approx 3.8 \text{ \AA}$ [6, 7]}. Склонность S, Se и Te к гомоатомным взаимодействиям (далее X/X) является важной особенностью их стереохимии, которая обусловлена существованием анионов X^- , способных образовывать в структурах кристаллов разнообразные группировки, влияющие на строение и свойства соединений.

Неоднократно отмечалось, что межхалькогенные контакты X/X затрудняют или делают невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов в структурах кристаллов [8–12]. Одним из примеров такого рода может служить Np_2Se_5 {250760} [13]. В фигурных скобках здесь и далее указан цифровой или буквенный код соединения в базах структурных данных [14, 15]. По данным работы [13], в структуре Np_2Se_5 присутствуют атомы $Np, Se1$ и $Se2$ в соотношении $2 : 4 : 1$. Атомы $Se2$ представляют собой ионы Se^{2-} , которые связаны с 4 атомами Np . Каждый атом $Se1$ (формально ион Se^-) также связывает 4 атома Np , но при этом одновременно входит в состав линейных цепей $-Se1-Se1-Se1-$, в которых каждый атом имеет двух соседей, находящихся на расстояниях

Таблица 1. Некоторые характеристики КП атомов An в комплексах $AnSe_n$

КЧ An	Форма КП	Число атомов	КТТ полиэдра ВД	ТТВ полиэдра ВД	Пример соединения
6	Октаэдр	44	4^6	$\{3/8\}$	Ba_4USe_6 {251723} [23]
7	Тригональная призма	5	3^6	$\{3/2\ 4/3\}$	$Cs_2Pd_3USe_6$ {262557} [24]
	Одношапочная	28	$3^14^35^3$	$\{3/10\}$	Pu_1 в Pu_2Se_3 {649953} [25]
	тригональная призма				
8	Пентагональная бипирамида	2	4^55^2	$\{3/10\}$	$CuNpSe_2$ {260194} [26]
	Тригональный додекаэдр	90	4^45^4	$\{3/12\}$	U_1 в BaU_2Se_5 {251554} [27]
	Двухшапочная	41	4^65^2	$\{3/10\ 4/1\}$	CsU_2Se_6 {170328} [28]
9	тригональная призма				
	Куб	1	3^8	$\{4/6\}$	$hP-ThSe$ {52443} [29]
	Трехшапочная	30	4^35^6	$\{3/14\}$	USe_2 {652123} [30]
10	тригональная призма				
	Одношапочная квадратная антипризма	5	4^55^4	$\{3/12\ 4/1\}$	$PuSe_2$ {649957} [25]
	Двухшапочная квадратная антипризма	3	4^25^8	$\{3/16\}$	Th_2Se_5 {89668} [31]
	Сфенокорона	1	4^65^4	$\{3/12\ 4/2\}$	Np_2Se_5 {250760} [13]

2.65 и 2.80 Å. На основании полученных результатов, включая данные XANES спектроскопии, авторы работы [13] пришли к выводу, что большинство результатов указывает на промежуточное (между +3 и +4) валентное состояние Np, которое они описали формулой $[Np^{(3+x)+}]_2(Se^{2-})(Se_4)^{(4+2x)-}$ ($0 < x \leq 1$), хотя не исключили, что в Np_2Se_5 актинид присутствует в состоянии Np(IV). Этот пример наглядно иллюстрирует мнение авторов работы [12], которые отметили, что в соединениях, содержащих линейные цепочки из атомов халькогенов, из-за отсутствия надежных кристаллохимических критериев формальные степени окисления присваиваются в лучшем случае произвольно («arbitrary at best»).

На примере соединений, содержащих более 4000 кристаллографически неэквивалентных координационных полиэдров (КП) AnO_n ($An = U$ [16], Np [17], Pu [18], Am и Cm [19]), было показано, что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) позволяют четко различать валентное состояние атомов An в структурах кислородсодержащих веществ. Результаты работ [16–19] позволяют предположить, что характеристики полиэдров ВД могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов An и в селенидах. Экспериментальная проверка указанного предположения явилась основной целью данной работы.

Объекты исследования и методика кристаллохимического анализа. Исследованию подвергли все соединения An, сведения о структурах кристаллов которых имеются в базах данных [14, 15] или опубликованы в научной печати и удовлетворяют двум требованиям: (1) все кристаллографически неэквивалентные атомы An образуют КП или «комплексы» $AnSe_n$; (2) отсутствует какое-либо разупорядочение в размещении атомов An и Se. Этим требованиям соответствовали данные для 177 соединений, в структурах которых содержалось соответственно 250 и 708 кристаллографически неэквивалентных атомов An и Se. Кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома является соответствующий ему полиэдр ВД [16–21]. На основании сведений о симметрии кристаллов, параметрах их элементарных ячеек и координатах базисных атомов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересекающихся сфер [20] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [22].

В общем случае полиэдр ВД атома An в селенидах имеет состав $AnSe_nZ_r$, где n – КЧ атома An, Z – атомы второй координационной сферы, а сумма $n + r$ равна общему числу граней полиэдра ВД.

Хотя полиэдры ВД атомов Z также обязательно имеют общую грань с полиэдром ВД атома An , однако, в соответствии с критериями [20], контакты An/Z не учитываются при определении КЧ атомов. Однозначно разделить все межатомные контакты атомов An на связи $An-Se$ и невалентные взаимодействия An/Z (косая черта отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД атомов An и Z) позволяет метод пересекающихся сфер [20].

Форму КП $AnSe_n$ определяли с помощью «упрощенных» полиэдров ВД, которые не учитывают грани An/Z . Каждому геометрическому типу комплексов $AnSe_n$ отвечает полиэдр ВД, имеющий определенный комбинаторно-топологический тип (КТТ). Строчные числа в символе КТТ указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные – общее число таких граней. Для выявленных КП $AnSe_n$ (табл. 1) в фигурных скобках указан также топологический тип вершин (ТТВ) соответствующих полиэдров ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины v (число ребер полиэдра, пересекающихся в вершине), а второе (после косой черты) – общее количество таких вершин.

Полиэдры ВД атомов актинидов. В охарактеризованных селенидах встречаются атомы шести актинидов ($An = Th, U, Np, Pu, Am$ или Cm), которые проявляют КЧ от 6 до 10 (табл. 1). Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в зависимости от их валентного состояния и КЧ указаны в табл. 2. В структурах кристаллов атомы An чаще всего реализуют КП $AnSe_8$ в виде тригонального додекаэдра (табл. 1). Как и в соединениях, содержащих КП AnO_n ($An = U, Np, Pu, Am$ или Cm [16–19]), дескриптором валентного состояния актинида может служить объем полиэдра ВД (V_{vdp}) атома An или его одномерный аналог – радиус сферического домена (R_{sd}), поскольку $V_{vdp} = 4\pi(R_{sd})^3/3$. Существенно, что R_{sd} практически не зависит от КЧ и формы КП атомов An , но при этом достаточно закономерно уменьшается с ростом степени окисления An [в среднем на 0.06(1) Å при переходах $An(III) \rightarrow An(IV)$ для $An = Th, U, Np$ и $U(IV) \rightarrow U(V)$, табл. 2]. При фиксированной степени окисления R_{sd} уменьшается с ростом атомного номера актинида из-за увеличения эффективного заряда ядра атома.

Отметим, что при подготовке табл. 2 для некоторых соединений пришлось исправить чис-

ленные значения степени окисления атомов An , указанные авторами структурных определений. Одним из примеров могут служить изоструктурные Ba_4USe_6 {251723}, Ba_3FeUSe_6 {251724} и Ba_3MnUSe_6 {251725} (далее соответственно $c1$, $c2$ и $c3$, а в общем случае – Ba_3RSe_6), недавно охарактеризованные в работе [23]. Согласно авторам, в Ba_3RSe_6 присутствуют атомы U^{4+} с КЧ 6, поскольку длина связей $U-Se$ в $c1-c3$ (соответственно 2.8248(3), 2.8362(3) и 2.8422(3) Å [23]) хорошо коррелирует с $d(U^{4+}-Se)$ в нескольких родственных веществах. Однако наши данные показывают, что R_{sd} атомов U в $c1-c3$ различаются и равны соответственно 1.741, 1.803 и 1.808 Å. Значение R_{sd} для $c1$ действительно практически совпало со средним для атомов $U(IV)$ с КЧ 6 (1.742 Å, табл. 2). В то же время в $c2$ и $c3$ R_{sd} урана в пределах $\sigma(R_{sd})$ совпадает со средней величиной R_{sd} для атомов $U(III)$ с КЧ 6 (1.799 Å, табл. 1), а не $U(IV)$, как считают авторы [23]. В кристаллах Ba_3RSe_6 полиэдры ВД атомов U кроме шести граней $U-Se$ имеют по две грани U/R (R – соответственно Ba, Fe и Mn для $c1-c3$) и по шесть граней U/Ba . Длина контактов U/R в $c1$ (3.90 Å) существенно длиннее, чем в $c2$ или $c3$ (≈ 3.5 Å), тогда как $d(U/Ba)$ в $c1$, наоборот, короче (4.17 Å), чем в $c2$ или $c3$ (4.53 Å). В совокупности имеющиеся данные дают основание считать, что в изоструктурных кристаллах Ba_3RSe_6 происходит перераспределение электронной плотности по схеме $U^{4+} + R^{2+} \leftrightarrow U^{3+} + R^{3+}$, при этом равновесие указанного процесса, зависящее от природы R , в структуре $c1$ ($R = Ba$) смещено влево, а для $c2$ и $c3$ ($R = Fe$ и Mn) – вправо.

Другим примером может служить $Rb_4U_4P_4Se_{26}$. Этот селенид авторы работы [32] ошибочно считают соединением U^{5+} , характеризуя его формулой $(Rb^+)_4(U^{5+})_4(PS_4^{3-})_4(Se^{2-})_2(Se_2^{2-})_4$. Однако, согласно СМСК, в этом веществе ионы PS_4^{3-} попарно связаны мостиковым атомом селена в анионы $P_2Se_9^{6-}$ и поэтому строение $Rb_4U_4P_4Se_{26} = Rb_2U_2P_2Se_{13}$ отвечает формуле $(Rb^+)_2(U^{4+})_2(P_2Se_9^{6-})(Se_2^{2-})_2$. Величина R_{sd} атомов U (1.721 Å) в структуре $Rb_2U_2P_2Se_{13}$ свидетельствует о состоянии U^{4+} [среднее $R_{sd} = 1.730(20)$ Å, табл. 2], а не U^{5+} , для которого $R_{sd} = 1.688(1)$ Å. Указанное заключение подтверждается также данными для $Cs_2Th_2P_2Se_{13} = (Cs^+)_2(Th^{4+})_2(P_2Se_9^{6-})(Se_2^{2-})_2$ {93051} [33], который изоструктурен с $Rb_2U_2P_2Se_{13}$ и содержит атомы Th^{4+} (табл. 2, 3).

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в селенидах^a

An	КЧ	Число атомов	N_f	$R_{sd}, \text{\AA}$	$D_A, \text{\AA}$	G_3	$d(\text{An-Se}), \text{\AA}$		
							диапазон	среднее	μ
Th(II)	6	6	6(0)	1.818(12)	0	0.08333(3)	2.89–2.94	2.93(2)	36
	8 ^b	1	14	1.773	0	0.07854	3.118	3.118	8
Th(III)	7	1	13	1.822	0.189	0.08429	2.72–3.38	3.03(23)	7
	8	1	16	1.853	0.082	0.08192	3.09–3.51	3.16(14)	8
	Bce	2	15(2)	1.837(22)	0.135(75)	0.0831(17)	2.72–3.51	3.10(20)	15
Th(IV)	6	2	12(0)	1.772(5)	0	0.08221(3)	2.88–2.95	2.91(3)	12
	7	4	11(1)	1.769(9)	0.054(11)	0.08226(18)	2.82–3.07	2.94(7)	28
	8	18	12(2)	1.766(13)	0.048(29)	0.08118(53)	2.76–3.61	3.01(9)	144
	9	19	11(1)	1.779(16)	0.053(19)	0.08020(30)	2.86–3.71	3.10(11)	171
	10	3	10(0)	1.740(4)	0.065(16)	0.07962(9)	2.92–3.36	3.09(12)	30
	Bce	46	11(1)	1.770(16)	0.050(25)	0.08081(85)	2.76–3.71	3.05(12)	385
U(II)	6	12	6(0)	1.785(7)	0	0.08333(1)	2.86–2.90	2.88(1)	72
U(III)	6	3	14(0)	1.799(11)	0.003(5)	0.0857(45)	2.84–2.98	2.88(6)	18
	7	4	13(1)	1.771(11)	0.111(77)	0.0834(14)	2.53–3.35	2.94(17)	28
	8	11	15(1)	1.788(9)	0.058(46)	0.0810(4)	2.95–3.33	3.05(7)	88
	Bce	18	14(1)	1.786(13)	0.060(59)	0.0823(25)	2.53–3.35	3.01(12)	134
U(IV)	6	19	11(2)	1.742(18)	0.012(15)	0.08235(79)	2.69–2.90	2.85(4)	114
	7	17	11(1)	1.720(10)	0.045(12)	0.08195(33)	2.73–3.01	2.87(7)	119
	8	90	11(2)	1.729(22)	0.052(25)	0.08135(57)	2.65–3.58	2.95(10)	720
	9	13	11(1)	1.726(16)	0.031(18)	0.08009(23)	2.79–3.27	3.02(12)	117
	Bce	139	11(2)	1.730(20)	0.044(26)	0.08144(80)	2.65–3.58	2.94(10)	1070
U(V)	6	1	13	1.687	0.007	0.08290	2.69–2.80	2.73(6)	6
	8	1	12	1.689	0.049	0.08176	2.77–3.02	2.88(10)	8
	Bce	2	13(1)	1.688(1)	0.028(30)	0.08233(81)	2.69–3.02	2.82(11)	14
Np(II)	6	1	6	1.801	0	0.08333	2.903	2.903	6
Np(III)	7	1	14	1.766	0.052	0.08082	2.93–3.14	2.99(7)	7
	8	3	15(1)	1.789(4)	0.060(52)	0.08090(3)	2.99–3.17	3.05(4)	24
	Bce	4	15(1)	1.783(12)	0.058(42)	0.08088(5)	2.93–3.17	3.04(5)	31
Np(IV)	7	2	11(1)	1.717(1)	0.051(2)	0.08222(12)	2.77–2.99	2.86(7)	14
	8	4	11(2)	1.710(15)	0.030(16)	0.08119(6)	2.86–3.03	2.91(5)	32
	10	1	10	1.703	0.041	0.07936	2.93–3.07	3.02(6)	10
	Bce	7	11(2)	1.711(11)	0.038(15)	0.08122(96)	2.77–3.07	2.92(8)	56
Pu(II)	6	3	6(0)	1.795(4)	0	0.08333(3)	2.89–2.90	2.893(5)	18
Pu(III)	6	1	12	1.766	0.012	0.08084	2.89–2.93	2.92(2)	6
	7	1	13	1.773	0.171	0.08427	2.67–3.26	2.94(20)	7
	8	2	16(1)	1.794(12)	0.059(36)	0.08129(64)	2.98–3.37	3.07(10)	16
	9	1	13	1.765	0.035	0.07992	3.02–3.15	3.08(6)	9
	Bce	5	14(2)	1.779(16)	0.067(64)	0.0815(17)	2.67–3.37	3.02(13)	38
Am(III)	8	1	16	1.783	0	0.08092	3.037–3.043	3.040(3)	8
	9	1	13	1.741	0.027	0.07992	2.96–3.13	3.04(8)	9
	Bce	2	15(2)	1.762(30)	0.014(19)	0.08042(71)	2.96–3.13	3.04(6)	17
Cm(II)	6	1	6	1.798	0	0.08333	2.899	2.899	6
Cm(III)	9	1	13	1.739	0.041	0.07983	3.01–3.05	3.03(2)	9

^a Для всех атомов An указаны: КЧ – координационное число по отношению к атомам Se; N_f – среднее число граней полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; $d(\text{An-Se})$ – длина связей в координационных полиэдрах AnSe_n ; μ – общее число связей An–Se. В скобках даны стандартные отклонения.

^b Данные для hP-ThSe {52443} [29], в предшествующей строке – данные для ThSe при стандартных условиях.

Еще одним примером, доказывающим, что для оценки валентного состояния атомов An вместо межатомных расстояний предпочтительнее использовать эквивалентный интегральный параметр полиэдра ВД (R_{sd} или V_{vdp}), могут служить AnSe (An = Th, U, Np, Pu и Cm). При стандартных условиях эти моноселениды имеют одностро-

ное строение (принадлежат к структурному типу NaCl) и формально содержат в своем составе атомы An(II). Однако в селенидах Th и U величина R_{sd} атомов An(II) меньше или в пределах $2\sigma(R_{sd})$ совпадает с R_{sd} атомов An(III) (табл. 2). Например, для USe среднее R_{sd} атома U [1.785(7) Å] практически совпадает со средним R_{sd} [1.786(13) Å] для ато-

Таблица 3. Некоторые характеристики соединений, в структурах кристаллов которых имеются связи $\text{Se}-\text{Se}^a$

Соединение	An CO/ КЧ	$R_{\text{sd}}(\text{An})$, Å	Атомы, образующие связи Se-Se	$k_{\text{Se-Se}}$	Рефкод	Литература
Димеры $(\text{Se}-\text{Se})^{2-}$						
$\text{Ba}_3\text{ThSe}_3(\text{Se}_2)_2$	4/8	1.757	Se1-Se1	0.98	429804	[41]
$\text{Cs}_2\text{Th}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$	4/9	1.745	Se4-Se6	0.93	93051	[33]
	4/9	1.747	Se9-Se11	0.93		
$\text{Cs}_4\text{Th}_2(\text{P}_5\text{Se}_{15})(\text{Se}_2)$	4/8	1.778	Se12-Se13	0.99	280220	[42]
	4/9	1.777	—	—		
$\text{KThSb}_2\text{Se}_5(\text{Se}_2)_{0.5}$	4/9	1.764	Se6-Se6	0.81	85460	[43]
$\text{ThSe}_3 = \text{ThSe}(\text{Se}_2)$	4/8	1.748	Se2-Se3	1.04	652028	[44]
$\text{Ba}_8\text{PdU}_2\text{Se}_{12}(\text{Se}_2)_2$	5/6	1.687	Se4-Se4	0.95	429514	[45]
			Se5-Se5	0.93		
$\text{CsScUSe}_3(\text{Se}_2)$	4/8	1.718	Se1-Se1	0.99	429089	[46]
$\text{KU}_2\text{SbSe}_4(\text{Se}_2)_2$	4/8	1.726	Se3-Se4	0.98	87805	[47]
	4/8	1.727	Se8-Se9	1.00		
	4/8	1.728	Se11-Se12	1.00		
$\text{K}_4\text{USe}_8 = \text{K}_4\text{U}(\text{Se}_2)_4$	4/8	1.731	Se1-Se2	0.96	—	[48]
			Se3-Se4	0.94		
$\text{USe}_3 = \text{USe}(\text{Se}_2)$	4/8	1.742	Se2-Se3	1.01	652134	[49]
$\text{USe}_3 = \text{USe}(\text{Se}_2)$	4/8	1.736	Se2-Se3	1.03	652104	[50]
$\text{USe}_3 = \text{USe}(\text{Se}_2)$	4/8	1.719	Se2-Se3	1.00	83713	[51]
$\text{Rb}_2\text{U}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$	4/9	1.721	Se2-Se8	0.92	—	[32]
	4/9	1.721	Se6-Se10	0.92		
$\text{NpSe}_3 = \text{NpSe}(\text{Se}_2)$	4/8	1.697	Se1-Se3	1.02	424526	[52]
Тример $\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}(\text{угол})^b$						
$\text{Cs}_2\text{Th}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$	4/9	1.745	Se3 $\cdots$ Se12 $\cdots$ Se2 (171°)	1.22 (0.59+0.63)	93051	[33]
$\text{Rb}_2\text{U}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$	4/9	1.721	Se1 $\cdots$ Se5 $\cdots$ Se13 (171°)	1.20 (0.62+0.58)	—	[32]
Тетрамер $\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}-\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^b$						
$\text{Th}_2\text{Se}_5 = \text{Th}_2\text{Se}_3(\text{Se}_2)$	4/10	1.745	Se1 $\cdots$ Se2-Se2 $\cdots$ Se1 (175°) ^b	1.27 (0.23+1.04)	652029	[44]
Цепочки $\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots(\text{угол})^b$						
$\text{KTh}_2\text{Se}_6 = \text{KTh}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.758	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ (180°)	0.71 (0.48+0.23)	85811	[53]
$\text{RbTh}_2\text{Se}_6 = \text{RbTh}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.760	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ (180°)	0.71 (0.48+0.23)	85812	[53]
$\text{CsTh}_2\text{Se}_6 = \text{CsTh}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.754	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ (180°)	0.73 (0.52+0.21)	260957	[9]
$\text{Th}_2\text{Se}_5 = \text{Th}_2(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}_2)^{2-}$	4/10	1.738	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se2}-$ (175°)	0.43 (0.19+0.24)	89668	[31]
			$\cdots\text{Se2}-\text{Se2}\cdots\text{Se1}\cdots$ (173°)	1.03 (0.80+0.23)		
$\text{Th}_2\text{Se}_5 = \text{Th}_2(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}_2)^{2-}$	4/10	1.738	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se2}-$ (175°)	0.40 (0.14+0.26)	89667	[31]
			$\cdots\text{Se2}-\text{Se2}\cdots\text{Se1}\cdots$ (173°)	1.06 (0.80+0.26)		
$\text{KU}_2\text{Se}_6 = \text{KU}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.718	$\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots$ (180°)	0.82 (0.52+0.30)	171665	[54]
$\text{RbU}_2\text{Se}_6 = \text{RbU}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.719	$\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots$ (180°)	0.83 (0.52+0.31)	260959	[9]
$\text{CsU}_2\text{Se}_6 = \text{CsU}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.718	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ (180°)	0.82 (0.57+0.25)	170328	[28]
$\text{TlU}_2\text{Se}_6 = \text{TlU}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.715	$\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots$ (180°)	0.83 (0.52+0.31)	260960	[9]
$\text{La}_2\text{U}_2\text{Se}_9 = \text{La}_2\text{U}_2\text{Se}_3(\text{Se}^{1.33-})_6$	4/9	1.714	$\cdots\text{Se3}\cdots\text{Se3}\cdots\text{Se3}\cdots$ (180°)	0.96 (0.50+0.46)	248052	[8]
			$\cdots\text{Se4}\cdots\text{Se4}\cdots\text{Se4}\cdots$ (180°)	0.75 (0.38+0.37)		
			$\cdots\text{Se5}\cdots\text{Se5}\cdots\text{Se5}\cdots$ (180°)	0.75 (0.39+0.36)		
$\text{KNp}_2\text{Se}_6 = \text{KNp}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.707	$\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots$ (180°)	0.87 (0.55+0.32)	260962	[9]
$\text{CsNp}_2\text{Se}_6 = \text{CsNp}_2\text{Se}_2(\text{Se}^{1.25-})_4$	4/8	1.704	$\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots\text{Se2}\cdots$ (180°)	0.87 (0.59+0.28)	260963	[9]
$\text{Np}_2\text{Se}_5 = \text{Np}_2\text{Se}^{2-}(\text{Se}^{1.5-})_4$	4/10	1.703	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ (180°)	0.97 (0.59+0.38)	250760	[13]
Сетки 4^4 из атомов Se^-						
$\text{PuSe}_2 = \text{Pu}^{\text{III}}\text{Se}_2^-\text{Se}^-$	3/9	1.765	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ ($\times 4$)	0.69 ^г	649957	[25]
$\text{AmSe}_2 = \text{Am}^{\text{III}}\text{Se}_2^-\text{Se}^-$	3/9	1.741	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ ($\times 4$)	0.98 ^г	609814	[55]
$\text{CmSe}_2 = \text{Cm}^{\text{III}}\text{Se}_2^-\text{Se}^-$	3/9	1.739	$\cdots\text{Se1}\cdots\text{Se1}\cdots$ ($\times 4$)	0.98 ^г	42346	[56]

^a CO – степень окисления, КЧ – координационное число. Номера атомов Se в пятой колонке соответствуют указанным в базе данных [14] или (при отсутствии рефкода) в соответствующей статье.

^b Для тримеров $\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}$ и цепей $\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots$ перед скобками указана суммарная величина k для центрального атома $\text{Se}^{\oplus}$, а в скобках даны значения k соответственно для левой ($\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}$) и правой ($\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}$) связей в указанном тримере или цепочке. За номерами атомов в скобках указан угол $\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}^{\oplus}\cdots\text{Se}$.

^b В тетрамере $\text{Se1} = \text{Se}^{2-}$, а $\text{Se2} = \text{Se}^-$. Для связи $\text{Se2}-\text{Se2}$ $k = 1.04$, а для связей $\text{Se1}\cdots\text{Se2}$ и $\text{Se2}\cdots\text{Se1}$ $k = 0.23$.

^г Суммарная кратность четырех идентичных связей $\text{Se}\cdots\text{Se}$, образованных каждым ионом Se^- в сетке 4^4 .

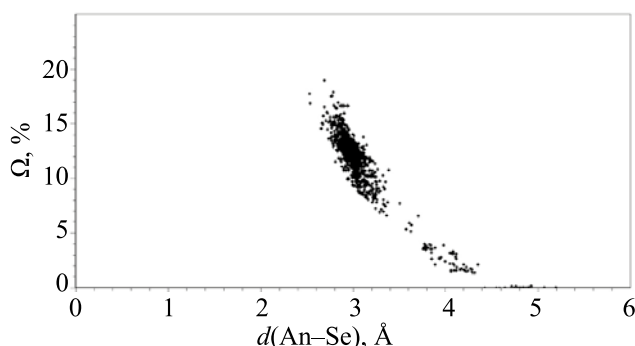


Рис. 1. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср) 2002 граней полиэдров ВД 250 атомов An от межатомных расстояний $d(\text{An-Se})$, соответствующих этим граням.

мов U(III). С учетом данных для аналогичных по составу и структуре LnX ($X = \text{S, Se или Te}$) [34, 35] этот факт позволяет считать, что моноселениды Th и U реально представляют собой $\text{An}^{\text{III}}\text{Se}(\bar{e})$ и должны обладать металлической проводимостью. В то же время NpSe , PuSe и CmSe , также относящиеся к структурному типу NaCl, по-видимому, следует рассматривать как полупроводники $\text{An}^{\text{II}}\text{Se}$, поскольку для них R_{sd} атомов An(II) больше, чем для An(III) (табл. 2).

Полиэдры ВД атомов An в селенидах в сумме имеют 2740 граней, 1915 из которых соответствует связям An–Se (табл. 2). На зависимости телесных углов (Ω), под которыми грани «видны» из ядра атома An или Se, от межатомных расстояний An–Se (рис. 1) связям An–Se соответствуют грани с Ω в области от 5 до 19% полного телесного угла, равного 4π ср. Остальные грани с $\Omega < 5\%$ отвечают невалентным взаимодействиям An/Z. В роли атомов Z чаще всего выступают атомы An или Se (соответственно 326 и 87 граней). Самый короткий контакт An/An (3.60 Å) реализуется в кристаллах hP-ThSe {52443} со структурой CsCl, образующихся при давлении 15 ГПа [29]. Интересно, что в hP-ThSe для атома Th величина R_{sd} (1.773 Å) практически совпадает со средним R_{sd} атомов Th(IV) [1.770(16) Å, табл. 2]. С позиций СМСК этот факт дает основание предполагать, что при высоком давлении моноселенид тория следует рассматривать как $\text{Th}^{\text{IV}}\text{Se}^{2-}(\bar{e})_2$. Сравнительно часто (от 25 до 70 граней) встречаются невалентные контакты с атомами H, P, Cu, Pd, Pt и Ba. В остальных редко встречающихся взаимодействиях An/Z участвуют атомы еще 23 разных элементов. Безразмерный

второй момент инерции (G_3), который характеризует степень сферичности полиэдров ВД, для 250 атомов An в среднем равен 0.0815(12). Смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) составляет 0.043(34) Å и в пределах 2σ равно нулю.

Характеристики полиэдров ВД атомов An, указанные в табл. 2, можно использовать для идентификации валентного состояния атомов An в любых селенидах. В качестве примера рассмотрим $\text{U}_2\text{La}_2\text{Se}_9$ {248052}, для которого авторы работы [8] из нескольких вариантов распределения формальных валентностей, включая $\text{U}_2^{\text{III}}\text{La}_2^{\text{III}}(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}^-)_6$ и $\text{U}_2^{\text{IV}}\text{La}_2^{\text{III}}(\text{Se}^{2-})_3(\text{Se}^{1.33-})_6$, предпочли последний, который лучше согласуется с результатами XANES спектроскопии для атомов металлов. Поскольку в структуре $\text{U}_2\text{La}_2\text{Se}_9$ R_{sd} атомов U (1.714 Å) в пределах $\sigma(R_{\text{sd}})$ совпадает со средним R_{sd} для U(IV) [1.730(20) Å, табл. 2], на основании кристаллоструктурных данных можно утверждать, что в этом селениде действительно содержатся атомы U(IV), а не U(III), для которых среднее $R_{\text{sd}} = 1.786(13)$ Å.

Другим примером может служить упомянутый в начале статьи Np_2Se_5 {250760}, для которого авторы работы [13] предположили промежуточное (между +3 и +4) валентное состояние Np, хотя не исключили и Np(IV). Рассчитанное значение R_{sd} для атомов Np в этой структуре равно 1.703 Å. Учитывая, что средние значения R_{sd} для Np(III) и Np(IV) в селенидах равны соответственно 1.783(12) и 1.711(11) Å (табл. 2), на основании имеющихся кристаллоструктурных данных можно уверенно утверждать, что в Np_2Se_5 присутствуют атомы Np(IV), а не Np(III).

Полиэдры ВД атомов селена. В структурах рассмотренных соединений содержатся атомы селена двух кристаллохимических типов. Большинство из них (647 из 708) можно рассматривать как ионы Se^{2-} , а остальные 61 – как ионы Se^- . Полиэдры ВД ионов Se^{2-} и Se^- имеют в среднем соответственно 16(3) и 14(2) граней. Среднее КЧ ионов Se^{2-} и Se^- равно 4(1) и 5(1), поэтому на один ион приходится соответственно 12 и 9 невалентных взаимодействий Se/Z. Степень сферичности полиэдров ВД ионов Se^{2-} и Se^- принципиально не различается [$G_3 = 0.0841(33)$ и $0.0856(29)$ соответственно]. Смещение ядер атомов селена из центра тяжести их полиэдров ВД для Se^{2-} и Se^- равно со-

ответственно 0.18(13) и 0.26(13) Å и в пределах 2σ равно нулю.

Радиусы сферических доменов ионов Se^{2-} и Se^- равны 1.87(8) и 1.90(7) Å и совпадают в пределах σ. Сходство R_{sd} атомов Se^{2-} и Se^- объясняется тем, что в структурах кристаллов они образуют одинаковую 8-электронную оболочку. Принципиальное различие ионов Se^{2-} и Se^- заключается в способе реализации такой оболочки. Так, ионы Se^{2-} обычно образуют ее только за счет химических связей $\text{Se}-\text{An}$ и/или $\text{Se}-\text{R}$ (R – внешнесферные катионы, компенсаторы заряда). В то же время ионы Se^- помимо гетероатомных связей $\text{Se}-\text{An}$ обязательно образуют от 1 до 4 ковалентных связей $\text{Se}-\text{Se}$. Ионы Se^- присутствуют в структурах 31 соединения (табл. 3), причем обычно они сосуществуют с ионами Se^{2-} . Именно за счет связей $\text{Se}-\text{Se}$, образованных ионами Se^- , в селенидах An возникают разнообразные по топологии олигомерные (0D), цепочечные (1D) или слоистые (2D) группировки, содержащие только атомы селена (рис. 2).

Различие кристаллохимической роли ионов Se^{2-} и Se^- наглядно проявляется на распределениях (Ω , d) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами селена (рис. 3). Для полиэдров ВД Se^{2-} (рис. 3, а) максимальное $\Omega(\text{Se}-\text{Se}) < 15\%$, расстояния $d(\text{Se}-\text{Se})$ лежат в диапазоне 2.89–5.96 Å, а среднее межатомное расстояние [3.9(5) Å] превышает удвоенный ван-дер-ваальсов радиус (≈ 3.8 Å) селена. В структурах селенидов чаще всего реализуются внутримолекулярные контакты $\text{Se}^{2-}/\text{Se}^{2-}$, для которых ранг граней (РГ) полиэдров ВД изменяется от 2 до 6. Отметим, что согласно СМСК значения РГ указывают минимальное число химических связей,

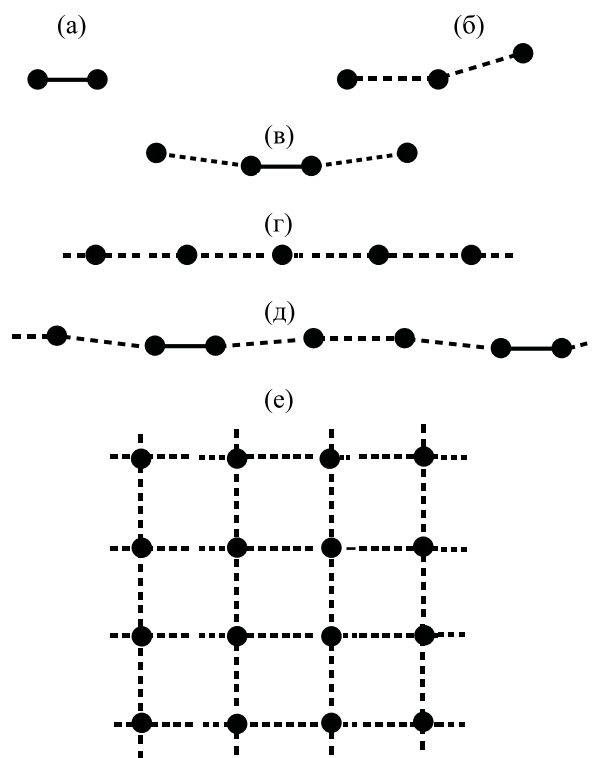


Рис. 2. Схематическое строение группировок из атомов Se (черные кружки) в структурах селенидов An. Короткие (в области 2.3–2.6 Å) контакты Se–Se указаны сплошной линией, а более длинные (в интервале 2.6–3.0 Å) – пунктиром: (а) гантели Se_2^{2-} ; (б) тример; (в) тетрамер; (г, д) цепочки $(\text{Se}^-)_\infty$; (е) квадратная сетка $4^4 (\text{Se}^-)_{200}$.

соединяющих в структуре кристалла атомы Se, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Межмолекулярные контакты $\text{Se}^{2-}/\text{Se}^{2-}$, для которых РГ = 0, реализуются всего в двух структурах.

У полиэдров ВД 61 иона Se^- имеется 587 граней Se/Se (рис. 3, б), ранг которых изменяется от

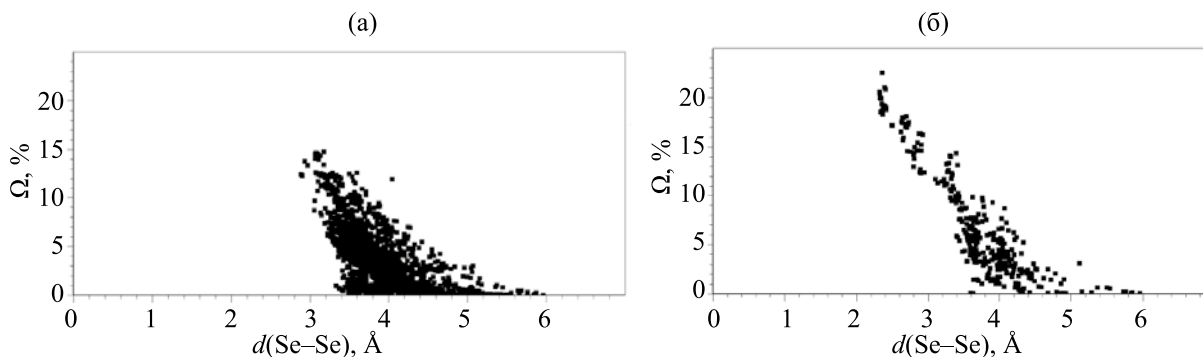


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (в % от 4π ср) граней полиэдров ВД атомов Se от межатомных расстояний $d(\text{Se}-\text{Se})$, соответствующих этим граням. (а) 6215 граней $\text{Se}-\text{Se}$ в 624 полиэдрах ВД ионов Se^{2-} , (б) 587 граней $\text{Se}-\text{Se}$ в 61 полиэдре ВД ионов Se^- .

0 до 6. Как и в случае ионов Se^{2-} , наиболее многочисленными являются грани с $\text{PG} > 1$, которые характеризуют внутримолекулярные невалентные взаимодействия между ионами Se^- . Для 473 таких граней $\Omega(\text{Se}-\text{Se}) < 15\%$, $d(\text{Se}-\text{Se})$ лежат в диапазоне 2.90–5.96 Å (в среднем – 3.9(5) Å). Для 40 граней $\text{PG} = 0$, и они отвечают межмолекулярным контактам. Для них $\Omega(\text{Se}-\text{Se}) < 10\%$, а $d(\text{Se}-\text{Se})$ изменяется от 3.62 до 4.62 Å. Ранг 74 остальных самых крупных граней полиэдров ВД равен 1 и, согласно СМСК, все они соответствуют химическим связям Se^--Se^- . Для «связевых» граней полиэдров ВД $\Omega(\text{Se}-\text{Se})$ изменяется от 12 до 23%, $d(\text{Se}-\text{Se})$ лежат в диапазоне 2.33–2.92 Å (рис. 3, б). Отметим также, что для 300 граней с $d(\text{Se}^--\text{Se}^-) < 3.8$ Å, из которых 74 соответствуют химическим связям Se^--Se^- , а остальные – специфическим или ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.88$ выполняется линейная зависимость

$$\Omega(\text{Se}^--\text{Se}^-) = 45.5(8) - 10.9(2)d(\text{Se}^--\text{Se}^-). \quad (1)$$

Примечательно, что коэффициенты уравнения (1) в пределах погрешностей совпадают с аналогичной зависимостью

$$\Omega(\text{Se}^--\text{Se}^-) = 45.4(4) - 11.1(1)d(\text{Se}^--\text{Se}^-), \quad (2)$$

которая с $R^2 = 0.95$ была установлена при учете 567 граней с $d(\text{Se}^--\text{Se}^-) < 3.8$ Å в селенсодержащих соединениях лантанидов [36].

Кратность связей Se–Se в селенидах An. С позиций СМСК зависимости (1) и (2) свидетельствуют о возможности количественной оценки кратности (k_i) связей Se^--Se^- на основании расстояния между атомами селена. Как известно, в рамках метода пересекающихся сфер [20] максимально возможная длина связи Se^--Se^- равна сумме $r_s(\text{Se}) + R_{sd}(\text{Se}^-)$, где $r_s(\text{Se})$ – слейтеровский радиус атома Se, а $R_{sd}(\text{Se}^-)$ – радиус сферического домена атома Se^- . Поскольку $r_s(\text{Se}) = 1.15$ Å [7], а среднее $R_{sd}(\text{Se}^-) = 1.9$ Å, то связи с $k_i = 0$ соответствует $d(\text{Se}-\text{Se}) = 3.05$ Å. Как и ранее [36], в качестве связи с $k_i = 1$ примем среднее $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.34(1)$ Å для 40 разных связей в пяти кристаллографически разных молекулах Se_8 в структурах α - {2718} [37], β - {24670} [38], γ - {36333} [39] и δ - {418318} [40] полиморфов. Постулируя, что кратность связи Se–Se линейно уменьшается при увеличении ее длины, получим, что в указанном приближении в селенидах актинидов

$$k_i(\text{Se}-\text{Se}) = 4.3 - 1.4d_i(\text{Se}-\text{Se}). \quad (3)$$

Отметим, что зависимость (3) выполняется и для селенсодержащих соединений лантанидов, поскольку в их структурах среднее $R_{sd}(\text{Se}^-)$ также равно 1.9 Å [36].

Рассмотрим некоторые примеры, свидетельствующие о пригодности уравнения (3) для оценки кратности связей Se–Se. Так, в обсуждаемых соединениях актинидов для 20 кристаллографически независимых дианионов $(\text{Se}_2)^{2-}$ среднее $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.38(4)$ Å, а $k = 0.97(5) \approx 1$ (табл. 3). Почти линейные тримеры $\text{Se} \cdots \text{Se}^* \cdots \text{Se}$ в структурах $\text{Cs}_2\text{Th}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$ [33] и $\text{Rb}_2\text{U}_2(\text{P}_2\text{Se}_9)(\text{Se}_2)_2$ [32] являются фрагментом аниона $(\text{P}_2\text{Se}_9)^{6-}$, в котором мостиковый атом Se^* (суммарное $k \approx 1.2$) связан с двумя атомами Se (для них $k \approx 0.6$), входящими в состав тетраэдрических анионов PSe_4^{3-} . Почти такую же, как и в тримерах, величину k (1.27) имеют мостиковые атомы Se^* и в единственном практически линейном тетрамере $\text{Se} \cdots \text{Se}^* - \text{Se}^* \cdots \text{Se}$ в структуре Th_2Se_5 {652029}, в которой для связи $\text{Se}^* - \text{Se}^*$ $k = 1.04$, а для связей $\text{Se} \cdots \text{Se}^*$ $k = 0.23$. Отметим, что в этом тетрамере $\text{Se} = \text{Se}^{2-}$, а $\text{Se}^* = \text{Se}^-$. Поэтому фрагмент $\text{Se}^* - \text{Se}^*$ тетрамера можно рассматривать как дианион $(\text{Se}_2^*)^{2-}$, каждый атом которого взаимодействует с соседним ионом Se^{2-} , порождая дополнительный контакт $\text{Se}^{2-} \cdots \text{Se}^*$ с $k = 0.23$.

Наиболее сложная ситуация с кратностью связей Se–Se наблюдается в соединениях, содержащих цепи из ионов Se^- (табл. 3). Самым многочисленным примером таких соединений являются изоструктурные $\text{RAn}^{\text{IV}}_2\text{Se}_6$, в кристаллах которых между слоями An_2Se_6^- ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ или Np) располагаются ионы R^+ ($\text{R} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ или Tl). В электронейтральном слое AnSe_3 на каждый атом An приходится по одному атому Se^{2-} и два атома Se^- , поэтому состав слоя можно описать как $\text{An}^{4+}(\text{Se}^{2-})(\text{Se}^-)_2$. Появление одновалентных металлов R сопровождается изменением электронного распределения в $\text{RAn}_2^{\text{IV}}\text{Se}_6$, которое упрощенно можно описать двумя вариантами: $\text{R}^+(\text{An}^{4+})_2 \cdot (\text{Se}^{2-})_2(\text{Se}^{1.25-})_4$ или $(\text{R}^+)_2(\text{An}^{4+})_4(\text{Se}^{2-})_6(\text{Se}_2^{2-})_3$ [9, 53]. Первый вариант опирается на результаты рентгеноструктурного анализа и учитывает наличие в структурах $\text{RAn}^{\text{IV}}_2\text{Se}_6$ асимметричных линейных цепей, образованных атомами Se^- (табл. 3). Второй вариант учитывает данные электрон-

но-дифракционных измерений, которые указывают на существование в $RAn^{IV}_2Se_6$ модулированных сверхструктур, вызванных волнами зарядовой плотности. Имеющиеся данные дают основание считать, что чередующиеся расстояния $d(Se-Se)$ в области $\approx 2.7-2.9$ Å в цепях $-Se-Se-Se-$ являются следствием эффекта усреднения при обычном рентгеноструктурном исследовании монокристаллов [53]. Результаты суперпространственного кристаллоструктурного анализа соразмерных суперячеек показывают [9, 53], что реально в этих «цепочках» чередуются гантели Se_2^{2-} и анионы Se^{2-} , которые возникли при восстановительном расщеплении по схеме $Se_2^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2Se^{2-}$ одной четверти таких гантелей за счет электронов атомов R.

В связи с этим отметим, что, согласно работе [36], рассчитанное по уравнению (3) значение k позволяет установить усредненный формальный заряд (χ) соответствующих атомов селена в структуре селенидов по уравнению

$$\chi(Se) = k - 2. \quad (4)$$

Например, для KTh_2Se_6 [53], которому в рамках первого варианта отвечает формула $KTh_2Se_2(Se^{1.25-})_4$, у атомов селена в цепочках $-Se-Se-Se-$ среднее $k = 0.71$ (табл. 3). Поэтому, согласно (4), для них $\chi(Se) = -1.29$, что, на наш взгляд, хорошо согласуется с ожидавшимся $\chi(Se) = -1.25$ для всех изоструктурных RAn_2Se_6 . Отметим, что наилучшее согласие между ожидавшимся и рассчитанным по (4) зарядами на Se наблюдается для трех селенидов Th [$\chi(Se) = -1.29, -1.29$ и -1.27 соответственно при $R = K, Rb$ и Cs , табл. 3]. Для четырех производных U [$\chi(Se) = -1.18, -1.17, -1.18$ и -1.17] и двух производных Np [$\chi(Se) = -1.13$ и -1.13 , табл. 3] согласие ухудшается. Этот факт вызван тем, что период повторяемости вдоль оси цепочек $-Se-Se-Se-$ во всех случаях совпадает с трансляцией b , которая практически не зависит от R^+ (K, Rb, Cs или Tl, табл. 3) и определяется только природой актинида. Так, для изоструктурных RAn_2Se_6 при $An = Th, U$ и Np соответственно в среднем $b = 5.630(7), 5.555(4)$ и $5.522(4)$ Å. Поскольку из-за актинидного сжатия b закономерно уменьшается, то из-за симбатного сокращения $d(Se-Se)$ в соответствии с (3) и (4) увеличивается величина k и уменьшается модуль $\chi(Se)$. Можно допустить, что по аналогичной причине рассчитанные значения $\chi(Se)$ для атомов Se3, Se4 и Se5 (соответственно $-1.04,$

-1.25 и -1.25) в трех независимых линейных цепочках структуры $U_2^{IV}La_2^{III}(Se^{2-})_3(Se^{1.33-})_6$ (табл. 3) отличаются от ожидавшегося для них значения -1.33 [8] из-за особенностей размещения атомов U и La вдоль оси цепочек $-Se-Se-Se-$.

Приемлемые результаты дает расчет $\chi(Se)$ и в кристаллах Th_2Se_5 {89667}, содержащих цепочки $\cdots Se1 \cdots Se2-Se2 \cdots Se1 \cdots Se1 \cdots Se2-Se2 \cdots$ из кристаллографически разных атомов селена. Так, согласно данным работы [31], для атомов $Se1 = Se^{2-}$, $Se2 = Se^-$ и $Se3 = Se^{2-}$ средние k равны 0.40, 1.06 и 0.0 (табл. 3), поэтому соответственно $\chi(Se) = -1.6, -0.94$ и -2.0 . По существу, единственным веществом, для которого с позиций СМСК не удастся охарактеризовать валентное состояние атомов Se в цепочках $-Se-Se-Se-$, является уже упоминавшийся Np_2Se_5 . Распределение зарядов в этом селениде, основанное на модели структуры, установленной авторами [13], теоретически отвечает формуле $(Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^{1.5-})_4$. Однако, имеющиеся экспериментальные данные с учетом уравнений (3) и (4) приводят к неприемлемому результату $(Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^{1.03-})_4 \approx (Np^{4+})_2(Se^{2-})(Se^-)_4$ (табл. 3). На наш взгляд, этот факт является дополнительным свидетельством в поддержку точки зрения авторов работы [31], которые отметили и детально обсудили псевдотетрагональную симметрию структур An_2X_5 , где $An = Th, U, Np$, а $X = S, Se$. Поэтому противоречивость имеющихся данных для Np_2Se_5 , по-видимому, вызвана тем, что уточнение этой структуры авторы работы [13] провели в рамках тетрагональной пространственной группы $P4_2/nmc$, а не ромбической $Pcnb$. Так, интерпретация данных, полученных при уточнении псевдотетрагонального Th_2Se_5 в пространственной группе $Pcnb$, с позиций СМСК (табл. 3) затруднений не вызывает.

Максимальное КЧ 4, которое атомы Se^- проявляют по отношению к другим атомам селена, реализуется в квадратных сетках 4^4 (рис. 2, е). В кристаллах $AnSe_2$, содержащих такие сетки, при $An = Pu, Am$ и Cm суммарное k для атомов $Se1 = Se^-$ равно соответственно 0.69, 0.98 и 0.98 (табл. 3), а $\chi(Se) = -1.31, -1.02$ и -1.02 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00048 а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaunt A.J., Reilly S.D., Enriquez A.E., Scott B.L., Ibers J.A., Sekar P., Ingram K.I.M., Kaltsoyannis N., Neu M.P. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, N 1. P. 29. doi 10.1021/ic701618a
2. Jones M.B., Gaunt A.J., Gordon J.C., Kaltsoyannis N., Neu M.P., Scott B.L. // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4, N 3. P. 1189. doi 10.1039/C2SC21806B
3. Behrle A.C., Kerridge A., Walensky J.R. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 24. P. 11625. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01342
4. Macor J.A., Brown J.L., Cross J.N., Daly S.R., Gaunt A.J., Girolami G.S., Janicke M.T., Kozimor S.A., Neu M.P., Olson A.C., Reilly S.D., Scott B.L. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, N 43. P. 18923. doi 10.1039/C5DT02976G
5. Cross J.N., Macor J.A., Bertke J.A., Ferrier M.G., Girolami G.S., Kozimor S.A., Maassen J.R., Scott B.L., Shuh D.K., Stein B.W., Stieber S.C.E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, N 41. P. 12755. doi 10.1002/anie.201606367
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с.
7. Современная кристаллография. Т. 2: Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
8. Bugaris D.E., Copping R., Tylliszczak T., Shuh D.K., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 5. P. 2568. doi 10.1021/ic902503n
9. Bugaris D.E., Wells D.M., Jiyong Yao, Skanthakumar S., Haire R.G., Soderholm L., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 18. P. 8381. doi 10.1021/ic1008895
10. Ward M.D., Mesbah A., Minasian S.G., Shuh D.K., Tylliszczak T., Lee M., Choi E.S., Lebègue S., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, N 13. P. 6920. doi 10.1021/ic500721d
11. Mesbah A., Prakash J., Beard J.C., Lebègue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 18. P. 9138. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01566
12. Mesbah A., Prakash J., Ibers J.A. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, N 41. P. 16067. doi 10.1039/C6DT02540D
13. Jin Geng Bang, Hu Yung-Jin, Bellott B., Skanthakumar S., Haire R.G., Soderholm L., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, N 15. P. 9111. doi 10.1021/ic401384t
14. *Inorganic Crystal Structure Database*. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2018.
15. *Cambridge Structural Database System*. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2018.
16. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Applied Solid State Chem.* 2018. Vol. 2(3). P. 2. doi 10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
17. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // *Радиохимия*. 2018. Т. 60, № 1. С. 3. doi 10.1134/S1066362218010010
18. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. // *Радиохимия*. 2018. Т. 60, № 3. С. 193. doi 10.1134/S1066362218030013
19. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // *Радио-химия*. 2018. Т. 60, № 4. С. 289. doi 10.1134/S106636221804001X
20. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ*. 1997. Т. 42, № 12. С. 2036.
21. Serezhkin V.N. // *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds/Eds Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G.* Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31.
22. Serezhkin V.N., Medvedkov Ya.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89, N 6. P. 1018. doi 10.1134/S0036024415060254
23. Mesbah A., Prakash J., Beard J.C., Pozzi E.A., Tarasenko M.S., Lebègue S., Mal-liakas C.D., Van Dwyne R.P., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 6. P. 2851. doi 10.1021/ic5029806
24. Oh G.N., Choi E.S., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 4224. doi 10.1021/ic2027048
25. Marcon J.P., Pascard R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. P. 2551. doi 10.1016/0022-1902(66)80379-2
26. Wells D.M., Skanthakumar S., Soderholm L. // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2009. Vol. 65, N 3. P. i14. doi 10.1107/S160053680900395X
27. Prakash J., Tarasenko M.S., Mesbah A., Lebègue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, N. 21. P. 11626. doi 10.1021/ic501795w
28. Chan B.C., Hulvey Z., Abney K.D., Dorhout P.K. // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, N. 8. P. 2453. doi 10.1021/ic0353209
29. Olsen J.S., Gerward L., Benedict U., Luo H., Vogt O. // *High Temp.—High Press.* 1988. Vol. 20, N 5. P. 553.
30. Ellert G.V., Kuz'micheva G.M., Eliseev A.A., Slovyanskikh V.K., Morozov S.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1974. Vol. 19. P. 1548.
31. Kohlmann H., Beck H.P. // *Z. Kristallogr.* 1999. Vol. 214, N 6. P. 341. doi 10.1524/zkri.1999.214.6.341
32. Chondroudis K., Kanatzidis M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, N 10. P. 2574. doi 10.1021/ja963673j
33. Briggs Piccoli P.M., Abney K.D., Schoonover J.D., Dorhout P.K. // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, N 19. P. 4871. doi 10.1021/ic001103l
34. Rogers E., Dorenbos P., van der Kolk E. // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 093038. doi 10.1088/1367-2630/13/9/093038

35. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93, N 2. P. 288. doi 10.1134/S0036024419020250
36. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, N 8. P. 984. doi 10.1134/S0036023619080126
37. Cherin P., Unger P. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1972. Vol. 28, N 1. P. 313. doi 10.1107/S0567740872002249
38. Marsh R.E., Pauling L., McCullough J.D. // Acta Crystallogr. 1953. Vol. 6, N 1. P. 71. doi 10.1107/S0365110X53000168
39. Foss O., Janickis V. // Dalton Trans. 1980. N 4. P. 624. doi 10.1039/DT9800000624
40. Cernosek Z., Růžicka A., Holubová J., Cernosková E. // Main Group Met. Chem. 2007. Vol. 30, N 5. P. 231. doi 10.1515/MGMC.2007.30.5.231
41. Prakash J., Mesbah A., Beard J.C., Lebegue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 231, N 1. P. 163. doi 10.1016/j.jssc.2015.08.012
42. Briggs Piccoli P.M., Abney K.D., Schoonover J.R., Dorhout P.K. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, N 14. P. 2970. doi 10.1021/ic990767w
43. Choi K.S., Iordanidis L., Chondroudis K., Kanatzidis M.G. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36, N 18. P. 3804. doi 10.1021/ic970224r
44. Noel H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 12. P. 1715. doi 10.1016/0022-1902(80)80146-1
45. Prakash J., Mesbah A., Lebegue S., Kanatzidis M.G. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 230, N 1. P. 70. doi 10.1016/j.jssc.2015.06.033
46. Ward M.D., Lee M., Choi E.S., Ibers J.A. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 226, N 1. P. 307. doi 10.1016/j.jssc.2015.03.011
47. Choi K.-S., Kanatzidis M.G. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11, N 9. P. 2613. doi 10.1021/cm990320l
48. Sutorik A.C., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, N 12. P. 7754. doi 10.1021/ja00020a043
49. Slovyanskikh V.K., Kuznetsov N.T., Gracheva N.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 1989. Vol. 34, N 6. P. 900.
50. Grønvold F., Haraldsen H., Thurmann-Moe T., Tufte T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 8. P. 2117. doi [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80206-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80206-4)
51. Ben Salem A., Meerschaut A., Rouxel J. // C. R. Hebdomad. Seances Acad. Sci., Ser. 2. 1984. Vol. 299, N 10. P. 617.
52. Bellott B.J., Haire R.G., Ibers J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Vol. 638, N 11. P. 1777. doi 10.1002/zaac.201200214
53. Choi K.-S., Patschke R., Billinge S.J.L., Waner M.J., Dantus M., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 10706. doi 10.1021/ja981675t
54. Mizoguchi H., Gray D., Huang F.-Q., Ibers J.A. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45, N 8. P. 3307. doi 10.1021/ic052140l
55. Damien D., Jove J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7, N 7. P. 685. doi 10.1016/0020-1650(71)80055-7
56. Pearson W.B. // Z. Kristallogr. 1985. Vol. 171, N 1–4. P. 23. doi 10.1524/zkri.1985.171.14.23