

УДК 548.3

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Штейфан А.Я., н.с.

КООРДИНАЦІЙНІ ТЕТРАЕДРИ [GeSe₄]: ГЕОМЕТРИЧНІ ТА КРИСТАЛОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла; 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. e-mail: sidey@yandex.ua

Під час дослідження фазоутворення в системі $Tl_2Se-GeSe_2$ за допомогою методу рентгенівської порошкової дифракції [1], ми стикнулись із необхідністю незалежної верифікації опублікованих в літературі структурних моделей тернарних фаз вищезгаданої системи. Оскільки деталі вирішення цієї проблеми (винесені за рамки публікації [1]) можуть бути використані при дослідженні інших систем за участю $GeSe_2$, ми вирішили оформити одержані нами результати у вигляді окремої роботи.

Про надійність конкретної експериментально одержаної структурної моделі зазвичай судять за величинами кількох статистичних показників (так званих індексів розбіжності або R -факторів), одержаних у кристалографічних розрахунках. Однак через те, що низькі величини індексів розбіжності можуть досягатися й за рахунок штучної підгонки структурної моделі до експериментальних дифракційних даних [2], не менш важливою ознакою надійності розглядуваної моделі є її хімічна (в т.ч. кристалохімічна) обґрунтованість – міжатомні відстані повинні відповідати природі хімічного зв'язку між конкретними частинками.

До 1970-х рр. головним критерієм хімічної обґрунтованості структурної моделі була узгодженість розрахованих міжатомних відстаней у структурі із сумами ковалентних, іонних чи металічних радіусів відповідних атомарних частинок. Із середини 1970-х концепція кристалохімічних радіусів почала поступово витіснятися більш потужною й універсальною моделлю зв'язкової валентності (МЗВ; англійською – the bond valence model) [3, 4], в якій ковалентний та іонний типи зв'язку не мають принципової різниці; і на сьогодні перевірка коректності одержаних структурних моделей стійких впорядкованих

неорганічних фаз здійснюється практично виключно за допомогою МЗВ.

Ключовим поняттям МЗВ є зв'язкова валентність (ЗВ), що визначається як частина "класичної" валентності (в сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) A координаційної сфери $[AX_n]$ та протилежно зарядженим лігандом X .

Ключовою ідеєю МЗВ є стійка кореляція між величиною ЗВ і довжиною хімічного зв'язку. Числове значення ЗВ (s_{AX}), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку $A-X$ зазвичай розраховується за емпіричною формулою

$$s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b],$$

де r_{AX} – міжатомна відстань, r_0 та b – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) A і X (r_0 відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком; b часто приймається як 0.37 \AA). Для конкретної пари атомів (іонів) A/X , параметри ЗВ (r_0 і b) підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней $A-X$ координаційних сфер $[AX_n]$, були рівними чи максимально близькими до очікуваних числових значень ступенів окиснення атомів A .

У двох відомих фундаментальних роботах [5, 6] параметри r_0 та $b = 0.37 \text{ \AA}$ були статистично визначені для близько тисячі пар A/X різних сортів атомів (іонів); при цьому, незважаючи на фіксовану величину b , для переважної більшості пар опубліковані параметри (r_0 ; b) демонструють задовільну якість апроксимації кореляційної залежності між s_{AX} і r_{AX} .

У якісно розшифрованих стійких впорядкованих структурах сума ЗВ навколо

кожного із симетрично незалежних атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення: відхилення зазвичай не перевищує 10%. Оскільки в МЗВ головним критерієм оцінки надійності визначеної структури є сума ЗВ (а не сума фіксованих радіусів частинок), цю модель можна успішно застосовувати для координаційних поліедрів *довільного* ступеня деформації, що було неможливим для концепції кристалохімічних радіусів, котра могла успішно застосовуватись лише у випадку поліедрів високої симетрії.

Повний кристалохімічний аналіз фаз системи $Tl_2Se-GeSe_2$ за допомогою МЗВ вимагав надійних параметрів ЗВ (r_0 і b) для пар іонів Tl^+/Se^{2-} і Ge^{4+}/Se^{2-} , однак відомості про такі параметри в літературі були відсутніми. Так, у роботі [5] селеніди не розглядалися взагалі, тоді як у роботі [6] були запропоновані менш надійні параметри ЗВ, одержані шляхом екстраполяції й без врахування ступенів окиснення окремих частинок Талію, Германію й Селену. Про інші спроби визначення параметрів ЗВ для пар іонів Tl^+/Se^{2-} і Ge^{4+}/Se^{2-} в літературі не повідомлялось.

Аналіз відповідної літератури виявив недостатність наявних структурних даних для надійного визначення параметрів ЗВ для пари Tl^+/Se^{2-} . *По-перше*, діапазон координаційних чисел катіону Tl^+ в координаційних поліедрах халькогенідів варіюється в досить широких межах – від 3 до 12, що відповідає діапазону середніх величин ЗВ від 0.333 до 0.083 в.о. [7, 8]. У таких випадках надійна апроксимація кривої $s_{AX} - r_{AX}$ вимагає уточнення *обох* параметрів ЗВ (тобто r_0 і b) та достатньої кількості прикладів усіх спостережуваних для даної пари іонів A/X координаційних чисел n [9, 10]. *По-друге*, залишається до кінця не з'ясованим вплив ступеня стереоактивності неподіленої електронної пари катіона Tl^+ на окремі зв'язки всередині координаційних сфер $[TlX_n]$. *По-третє*, навіть максимально можлива величина ЗВ зв'язку $Tl^+ - Se^{2-}$ (~0.333 в.о.) є порівняно невеликою; і тому, за присутності в структурі хімічних зв'язків суттєво більшої жорсткості (тобто зі значно вищою величиною ЗВ), зв'язки $Tl^+ - Se^{2-}$ є лабільними й легко деформуються. Подібний ефект можна спостерігати, наприклад, при

нагріванні стійких кристалічних структур [11]: довжини хімічних зв'язків з високими значеннями ЗВ залишаються практично незмінними, тоді як зв'язки з низькими значеннями ЗВ легко деформуються.

У той же час, аналіз наявних в літературі відомостей про кристалічні структури селеногерманатів виявив яскраву діагностичну особливість цього класу сполук: *усі* без винятку структури селеногерманатів містять єдиний тип координаційних поліедрів – тетраедри $[GeSe_4]$, що характеризуються досить вузьким діапазоном варіації середніх довжин зв'язків $Ge^{4+} - Se^{2-}$ і незначними індексами деформації.

Для статистичної обробки геометричних і кристалохімічних параметрів координаційних поліедрів $[GeSe_4]$ ми підготували репрезентативну вибірку 15-ти кристалічних структур селеногерманатів, що загалом містили 25 координаційних тетраедрів вищезгаданого типу. Усі відібрані структури були досліджені рентгеноструктурним методом монокристалу й характеризувались досить низькими величинами стандартних R -факторів (меншими від 0.12).

Міжатомні відстані $Ge^{4+} - Se^{2-}$ у відібраних структурах селеногерманатів, об'єми координаційних тетраедрів $[GeSe_4]$ і ступінь їхньої деформації розраховувались за допомогою програми *PLATON* [12].

Відмітимо, що в науковій літературі загальноприйнятним індексом деформації координаційних тетраедрів $[AX_4]$ вважається величина тетрадричного квадратичного подовження (tetrahedral quadratic elongation, TQE [13]), що розраховується за формулою

$$TQE = [\sum_4 (r_{AX}/r_i)^2]/4,$$

де r_{AX} – міжатомні відстані, а r_i – відстань від центру до вершини ідеального тетраедра того ж об'єму, що й розглядуваний координаційний тетраедр.

Обробка результатів розрахунків показала, що: (а) середня довжина хімічних зв'язків $Ge^{4+} - Se^{2-}$ всередині тетраедрів $[GeSe_4]$ складає 2.353(17) Å; (б) середній об'єм координаційних тетраедрів $[GeSe_4]$ складає 6.62(16) Å³; (в) величина тетрадричного квадратичного подовження TQE поліедрів $[GeSe_4]$ знаходиться в межах низьких ступенів деформацій 1.00–1.03.

Результати статистичної обробки геометричних і кристалохімічних параметрів

координаційних поліедрів $[\text{GeSe}_4]$ можуть бути легко використані при діагностуванні надійності одержаних кристалічних структур селеногерманатів: значне відхилення хоча б по одному з вищезгаданих параметрів може свідчити про ненадійність розглядуваної структурної моделі.

Для верифікації структур селеногерманатів за допомогою МЗВ, ми вперше розрахували параметри ЗВ для пари $\text{Ge}^{4+}/\text{Se}^{2-}$, використовуючи програму *VALENCE* [14] і вже згадану вибірку структур. Одержані нами параметри ЗВ рівні $r_0 = 2.350 \text{ \AA}$ та $b = 0.37 \text{ \AA}$ і дають для іонів Ge^{4+} всередині тетраедрів $[\text{GeSe}_4]$ середню суму ЗВ 4.00(18) в.о., що також може служити діагностичною характеристикою кристалічних структур селеногерманатів.

Список використаних джерел

1. Glukh O.S., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Tsigika V.V., Sidei V.I. Formation of ternary compounds in the $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ system. *Inorg. Mater.* 2009, 45(10), 1092-1096.
2. Jones P.G. Crystal structure determination: a critical view. *Chem. Soc. Rev.* 1984, 13(2), 157-172.
3. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: Oxford University Press, 2002. P. 288.
4. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858-6919.
5. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244-247.
6. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192-197.
7. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? *Acta Crystallogr.* 1988, B44(6), 545-553.
8. Brown I.D., Skowron A. Electronegativity and Lewis Acid Strength. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112 (9), 3401-3403.
9. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair. *Acta Crystallogr.* 2008, B64(4), 515-518.
10. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the $\text{Sb}^{3+}/\text{O}^{2-}$ ion pair. *Acta Crystallogr.* 2010, B66(3), 307-314.
11. Sidey V. An alternative empirical model for the relationship between the bond valence and the thermal expansion rate of chemical bonds. *Acta Crystallogr.* 2015, B71(4), 484-487.
12. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7-13.
13. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. *Science.* 1971, 172(3983) 567-570.
14. Brown I.D. *VALENCE*: a program for calculating bond valences. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(4), 479-480.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2015.

THE COORDINATION TETRAHEDRA $[\text{GeSe}_4]$: THE GEOMETRICAL AND CRYSTALLOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

Analysis of the representative set of the $[\text{GeSe}_4]$ coordination tetrahedra has revealed the most important geometrical and crystallochemical characteristics of these coordination environments. Thus, the mean $\text{Ge}^{4+}-\text{Se}^{2-}$ bond length in the $[\text{GeSe}_4]$ tetrahedra has been found to be 2.353(17) Å ; while the mean volume of these tetrahedra is 6.62(16) Å^3 . The values of the tetrahedral quadratic elongation of the $[\text{GeSe}_4]$ tetrahedra have been found to vary over a quite small range 1.00–1.03, indicating typically low distortion degree of these polyhedra. For the first time, the set of the bond valence parameters ($r_0 = 2.350 \text{ Å}$; $b = 0.37 \text{ Å}$) has been determined for the $\text{Ge}^{4+}/\text{Se}^{2-}$ ion pair.