

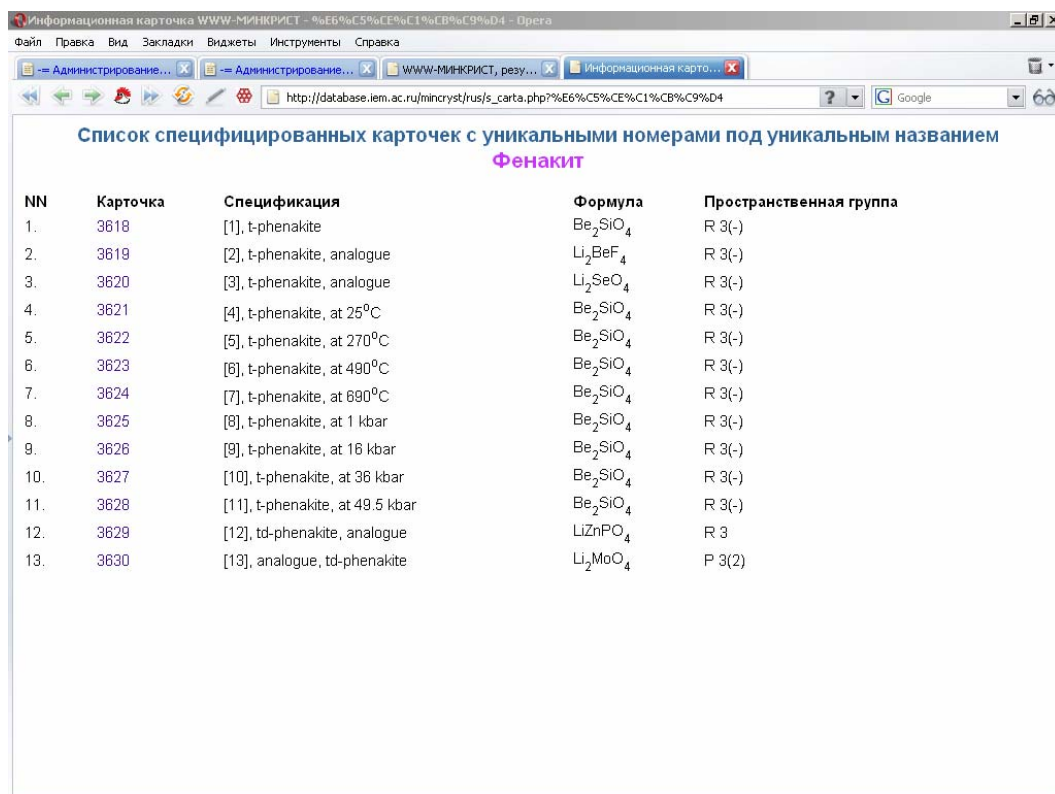
Домашнее задание по кристаллохимии. Часть вторая. Построение трехмерной модели кристаллической структуры минерала.

Пример. Минеральный вид: фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$.

Последовательность выполнения задания.

Поиск структурных данных минерала производится в открытой кристаллографической базе данных ИЭМ РАН MINCRYST (<http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>).

Для входа в базу данных на главной странице нужно нажать кнопку «Входите», затем перейти на страницу «Название минерала и/или его спецификация», где в поле «НАЗВАНИЕ МИНЕРАЛА» ввести его русское название или его часть и кликнуть мышью по кнопке «Поиск». В окне браузера отразится страница с названием минерала и числом имеющихся для него карточек. Кликнув по названию минерала перейти к списку карточек, содержащих структурные данные по данному минеральному виду. Следует выбрать карточку для разновидности минерала наиболее точно соответствующей его идеальной формуле (при необходимости сравнить данные карточек), структурные данные которой получены для стандартных условий ($T = 293 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Затем перейти на данную карточку, кликнув по ее номеру (слева от названия минерала).



NN	Карточка	Спецификация	Формула	Пространственная группа
1.	3618	[1], t-phenakite	Be_2SiO_4	R 3(-)
2.	3619	[2], t-phenakite, analogue	Li_2BeF_4	R 3(-)
3.	3620	[3], t-phenakite, analogue	Li_2SeO_4	R 3(-)
4.	3621	[4], t-phenakite, at 25°C	Be_2SiO_4	R 3(-)
5.	3622	[5], t-phenakite, at 270°C	Be_2SiO_4	R 3(-)
6.	3623	[6], t-phenakite, at 490°C	Be_2SiO_4	R 3(-)
7.	3624	[7], t-phenakite, at 690°C	Be_2SiO_4	R 3(-)
8.	3625	[8], t-phenakite, at 1 kbar	Be_2SiO_4	R 3(-)
9.	3626	[9], t-phenakite, at 16 kbar	Be_2SiO_4	R 3(-)
10.	3627	[10], t-phenakite, at 36 kbar	Be_2SiO_4	R 3(-)
11.	3628	[11], t-phenakite, at 49.5 kbar	Be_2SiO_4	R 3(-)
12.	3629	[12], td-phenakite, analogue	LiZnPO_4	R 3
13.	3630	[13], analogue, td-phenakite	Li_2MoO_4	P 3(2)

Список карточек для минерального вида фенакит.

Информационная карточка WWW-МИНКРИСТ - %E6%C5%CE%C1%CB%C9%D4 - Opera

Файл Правка Вид Закладки Виджеты Инструменты Справка

Администрирование... Администрирование... WWW-МИНКРИСТ, резу... Информационная карто...

http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta.php?%E6%C5%CE%C1%CB%C9%D4+3618

EM Основные данные Атомные позиции Ссылки&Примечания WWW-Mixipol - 1 WWW-Mixipol - 2 WWW-CRYSTPIC* CPDS карта Классификация Инфор. карта Энергия решетки Внешние ссылки АРХИВ Close

Запись No: 3618 Создана: 05/04/1989 Последняя редакция: 13/01/2009

Название: **Фенакит (PHENAKITE)**

Спецификация: [1], структурный тип - phenakite

Формула: Be_2SiO_4

Сингония: тригональная

Пространственная группа: R 3(-)

Параметры ячейки: a = 12.4720 | c = 8.2510

Кол-во формульных единиц: Z = 18 Объем ячейки, Å^3 : $V_c = 1111.50$

Кол-во атомных позиций на полную ячейку: P/U = 126 Молярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$: $V_m = 37.19$

Кол-во рефлексов для определения структуры: - Расчетная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$: $\rho = 2.96$

R-фактор: - Линейный коэффициент поглощения, $1/\text{см}$: $\mu = 66.266$

Длина волны для расчетных поликристалл-рентгенограмм: $\lambda = 1.54056$ Массовый коэффициент поглощения, $\text{см}^2/\text{г}$: $\mu/\rho = 22.388$

Тета-интервал для CPDR: $2\theta/\lambda = 1-45$

Пуск Информационная ка... Atoms.doc - Microsoft W... 23:33

Внешний вид главной страницы структурной карточки минерала (вкладка «Основные данные»).

Работа с информационной картой минерала.

На информационной карте минерала данные сгруппированы на нескольких вкладках, названия которых перечислены в верхней части окна.

На вкладке по умолчанию (**Основные данные**) необходимо скопировать следующие данные: номер карты, сингония, пространственная группа, параметры ячейки, кол-во формульных единиц.

Данные для фенакита:

Запись No: 3618	Создана: 05/04/1989	Последняя редакция: 13/01/2009
Название: Фенакит (PHENAKITE)		
Спецификация: [1], структурный тип - phenakite		
Формула: Be_2SiO_4		
Сингония: тригональная		
Пространственная группа: R 3(-)		
Параметры ячейки: $a = 12.4720$ $c = 8.2510$		
Кол-во формульных единиц: $Z = 18$		

На вкладке **Ссылки&Примечания** необходимо скопировать ссылку на научную статью, по которой приводятся данные, а на вкладке «**Атомные позиции**» - таблицу атомных позиций.

Данные для фенакита:

Источники информации: Структура: J.W. Downs, G.V. Gibbs (1987); * Amer. Mineral., 72, 769-777
--

Фенакит (PHENAKITE), [1], структурный тип - phenakite

Атомные позиции

\perp п/п	x/a	y/b	z/c	B(j)	Заселенность
1	0.1956	0.9840	0.7499	0.2600	Si
2	0.1943	0.9841	0.4156	0.4100	Be
3	0.1941	0.9822	0.0846	0.4100	Be
4	0.2097	0.1212	0.7503	0.3800	O
5	0.3338	0.0004	0.7499	0.3400	O
6	0.1222	0.9122	0.9150	0.3600	O
7	0.1223	0.9134	0.5849	0.3600	O

Работа с программой Atoms.

Запустить программу **Atoms**. Выбрать в меню **File** → **New**. Ввод данных производится последовательно в серии диалоговых окон. Ниже приведены основные правила ввода данных для версии 5.1.

Окно **Title/Structure axes**. Заполняются поля **Title** (название структуры до 80 знаков), **Structure axes** (выбрать сингонию, для тригональной сингонии возможен выбор двух типов ячеек – примитивной ромбоэдрической R или примитивной гексагональной P). Для каждой ячейки вводятся ее параметры (a, b, c в пикометрах или ангстремах, α , β , γ в градусах).

Окно **Enter New Data Set** позволяет вернуться на шаг назад к предыдущему окну (кнопка **Revise**), перейти к следующему диалогу (кнопка **Continue**) либо прекратить процесс ввода

данных (кнопка **Abort**). Это окно появляется каждый раз после ввода очередной порции данных.

Окно **Symmetry**: выбрать **Space Group From Table** и нажать на кнопку **OK**.

Окно **Symmetry – Space Group** позволяет ввести обозначение пространственной группы в соответствии с разными системами обозначений. Стандартными являются обозначения по системе Германа-Могена, или «международные». В поле **H-M Symbol** вводится символ пространственной группы, а в поле может быть указан номер пространственной группы в соответствии с Международными таблицами по кристаллографии. Обозначение пространственной группы может быть выбрано из списка: обозначение группы указано в столбце **Hermann-Mauguin**, а ее номер – в столбце **Number** (обратите внимание на правильную установку кристалла, после номера группы приведены направления осей для групп, имеющих различные аспекты). После выбора группы из списка нужно нажать кнопку **Select**, проверить правильность выбранной группы и нажать на кнопку **OK**.

Примечание, для некоторых пространственных групп, кроме обозначения группы требуется указать вид ячейки Бравэ, параметры которой используются (например: *R* – ромбоэдрическая, *H* – гексагональная). В настоящем примере необходимо выбрать *H*, т.е. *trigonal hexagonal* (т.е. пространственная группа 148:H или *R-3:H*).

Окно **Boundary option** позволяет указать, какая часть объема кристалла должна быть выведена в качестве изображения структуры. Стандартным является вариант **Default Unit Cell**, т. е. параллелепипед, подобный элементарной ячейке.

В окне **Boundary – Unit Cell** указывается размер параллелепипеда, внутри которого формируется трехмерная модель структуры. Выбрать «**-1 to 1 inclusive**» (впоследствии размер выводимой области можно оптимизировать – увеличить или уменьшить, обратившись к данному разделу меню через общее меню программы).

В окне **Crystal Forms for Display** оставить имеющиеся значения.

В окне **Input Atoms** ввести координаты атомов в долях параметров ячейки. Для этого кликнуть по кнопке **Add...** для каждой вводимой атомной позиции. В открывшемся окне **Add Atom Number** указать:

- координаты атомов (**xyz**), используя значения x/a , y/b и z/c из базы данных;
- **Label** – обозначение химического элемента;
- **Type** – отдельный номер для каждой позиции (в дальнейшем тип можно будет изменить);
- **Radius** – радиус атома для графического изображения (оставить значение по умолчанию – 0,2, в дальнейшем их можно будет изменить);
- **Select Rim Color...** – цвет контура атома (черный);
- **Select Fill Color...** – цвет заливки атома (отдельный для каждого химического элемента).

В этом же окне при нажатии кнопки **Coordination** можно ввести параметры для автоопределения структурных полиэдров (первоначально не заполнять). Параметры:

- **Coordination of Atoms**
- **All atoms** – если у всех атомов одинаковая координация
- **Selected atom only** – если для каждого атому отдельно
- **Distance limit, central-ligand**
- **Distance limit, ligand-ligand**

В окне **Polyhedra** вводятся параметры структурных полиэдров (поле первоначально можно оставить пустым).

В окне **Bonds** указываются требования к графическому отображению атомных связей (поле первоначально оставить пустым).

На этом заканчивается минимальный ввод данных. В появившемся окне **End of Mandatory Input** нажать на кнопку **Quit**, после чего сохранить файл в окне «**Сохранить**», введя латинское название файла. В открывшемся диалоге «**Calculate now**» (рассчитать структуру) выбрать «**Да**». На экране появится шариковое изображение элементарной ячейки (без химических связей и границ).

Окончание ввода структуры.

Для отображения кристаллографических осей используйте меню:
Input2 – Crystal Axes

Для вывода контуров элементарной ячейки используйте меню:
Input2 – Unit Cell

Для отображения полиэдров используйте меню **Input1 – Polyhedra...**
После ввода параметров полиэдров необходимо пересчитать структуру командой **Calculate**

Для указания межатомных связей («проволочек» между шариками) используйте меню **Input1 – Bonds**; кнопка **Add bonds...** добавляет связь (нужно указать типы атомов, цветовые характеристики и толщину отображаемой связи).

В окне **Bonds**, чтобы указать, между какими типами атомов рисовать связи используйте поля **Atom type1** и **Atom type2**.

После этого программа может сосчитать углы между связями

Вывод данных об атомных расстояниях и углах между направлениями:

Input2 – Calculation Output...

поставить все галочки и нажать **ОК**, затем выбрать **Calculate** (кнопка или меню)

В листинге сначала выводятся координаты всех атомов, потом – характеристики всех полных полиэдров (расстояния между атомами):

Polyhedra		Atoms			
No.	Type	Central	Ligand	Distance	
1	1	1	Si 10	O 1.63036	
			12	O 1.63101	
			15	O 1.63581	
			18	O 1.63081	

Bonds		Atoms			Distance
	Type				
1	1	2	Si 16	O 1.6358	
2	1	2	Si 41	O 1.6310	

3	1	2	Si	81	O	1.6308
4	1	3	Si	11	O	1.6304
5	1	3	Si	26	O	1.6310
6	2	4	Be	11	O	1.6429
7	2	4	Be	12	O	1.6386
8	2	4	Be	17	O	1.6563
9	2	5	Be	10	O	1.6429
10	2	5	Be	26	O	1.6386

Bond angles on atom 83 Be

Bond 77 Atom 88	O - Bond 78 Atom 121	O - Angle: 109.40
Bond 77 Atom 88	O - Bond 79 Atom 126	O - Angle: 108.45
Bond 78 Atom 121	O - Bond 79 Atom 126	O - Angle: 108.44

Если неясен полиэдр, можно сначала вывести расстояния, сравнить их и потом придумать полиэдр.

Итоговое построение модели структуры кристалла: полиэдры.

После того, как «шариковая» модель структуры построена, можно приступить к определению симметрии атомных позиций и построению полиэдрической модели структуры.

В исходных структурных данных кристалла содержится информация о атомных координатах, но симметрия их позиций не указывается. Однако ее можно определить однозначно, т.к. она определяется расположением в пространстве (т.е. координатами) элементов симметрии, а они располагаются для каждой пространственной группы строго определенным образом. Решить данную задачу можно двумя способами: 1) «вручную», т.е. нанеся на стандартную проекцию пространственной группы координаты атомов (аналогично первой части домашнего задания, рисунок проекции можно взять из справочной литературы, либо составить самостоятельно на основе символа пространственной группы, используя теоремы кристаллографии); 2) используя справочные компьютерные программы, например кристаллографического сервера Бильбао (**Bilbao Crystallographic Server**).

Первый способ. Для определения симметрии атомных позиций требуется сопоставить проекцию элементов симметрии для данной пространственной группы (можно использовать проекции приведенные в справочниках, например, в монографии **Г.Б.Бокия «Кристаллохимия»**). Построенную модель структуры следует распечатать в проекции, соответствующей проекции элементов симметрии (использовать режим вращения структуры). Атом, находящийся на элементе симметрии, не содержащем трансляцию, т.е. на поворотной или инверсионной оси, центре инверсии и плоскости зеркального отражения, не размножается данным элементом симметрии, что легко обнаружить, сопоставив расположение атомов в структуре с положением элементов симметрии. Обратите внимание, что атомные позиции, имеющие различную кратность, не могут иметь одинаковой симметрии!

Второй способ. Зная параметры элементарной ячейки, координаты атомов и пространственную группу кристалла, можно однозначно определить пространственные системы точек, соответствующие позициям атомов, иными словами, определить символы позиций по Вайкоффу. Для этого можно воспользоваться бесплатным Интернет-сервисом кристаллографического сервера Бильбао (**Bilbao Crystallographic Server**).

Сперва перейдем в раздел **Structure Utilities** и выберем утилиту **WPASSIGN**. В диалоговом окне необходимо ввести номер пространственной группы, параметры ячейки, число атомных позиций и последовательно – обозначения позиций (символ химического элемента, если он занимает разные позиции, можно добавить цифру, например, O1, O2 и O3 для трех неэквивалентных позиций кислорода), затем нажать кнопку **Show**.

Номер пространственной группы можно взять из программы Atoms (в окне **Symmetry – Space Group**) либо используя утилиту **GENPOS** в разделе **Space Groups Retrieval Tools** на **Bilbao Crystallographic Server** (в этом случае не нужно вводить номер группы, а просто нажать мышью на кнопке **Standard/Default Setting**, после чего программа выведет полный список пространственных групп по номерам).

Зная обозначение атомной позиции по Вайкоффу, нетрудно определить ее симметрию: для этого воспользуемся утилитой **WYCKPOS** в разделе **Space Groups Retrieval Tools**, в которой нужно также указать номер нужной пространственной группы, после чего в списке позиций найти соответствующую букву по Вайкоффу и определить симметрию в столбце **Site Symmetry**. В принятой системе обозначения симметрии позиции учитывается ориентировка элемента симметрии: например, чтобы различать симметрию позиции 2 для случаев, когда ось параллельна конкретной оси координат (X, Y или Z), соответствующие случаи обозначаются как 2., .2. и .2, соответственно (точка обозначает кристаллографическое направление, в котором ось отсутствует).

Построение полиэдрической модели.

1. Требуется установить координационное число каждого атома, т.е. Число его ближайших соседей. Для этого нужно построить связи (**Bonds**) между атомом и его возможным окружением. После построения связей необходимо вывести их длины, используя параметр «**Calculation output**». В полученном списке выбрать атом, не находящийся с краю построенной группы атомов, т.е. Имеющий наибольшее количество связей, и сравнить длины связей. В качестве связей с ближайшими соседями, оставить связи, имеющие наименьшую длину, но при этом, по возможности, покрывающие всю сферу вокруг атома. При наличии альтернатив, сравнить варианты.

Важно выписать для отчета все длины связей между центральным атомом полиэдра и лигандами – они будут отражать реальную форму (искажение) полиэдра, т.е. его отличие от идеального тетраэдра, октаэдра и т.п. Той же цели могут служить углы между связями.

2. В итоговом списке связей определить ближайших соседей их количество, после чего ввести соответствующие данные полиэдров (**Polyhedra**). При этом следует выбрать одну из двух моделей — катионцентрированную (предпочтительна, как правило, при наличии одного аниона и разнообразных катионов) либо анионцентрированную (наоборот).

3. В отчете привести характеристики всех полиэдров в форме таблицы. В программе Atoms сохранить изображения (и перенести в отчет) для каждого полиэдра в отдельности и для все структуры, изображенной в модели катион- (либо анион-) центрированных полиэдров.

4. После построения каждого полиэдра необходимо экспортировать рисунок для отчета, т.к. в итоговом рисунке данный тип полиэдра может не использоваться.

В итоговом изображении структуры не нужно использовать все возможные полиэдры, т. к. в этом случае полиэдры займут все пространство рисунка, и он потеряет информативность.

Изображение создается с единственной целью – облегчить понимание относительного расположения атомов и свойств кристалла читателю. Поэтому оно должно содержать те полиэдры, которые создают структурный мотив (островной, цепочечный и т.п.). Иными словами, в полиэдрической форме изображаются, к примеру, атомные группировки кислотного радикала, а располагающиеся между ними катионы приводятся в виде шаров. После итогового построения изображения нужно описать наблюдаемый структурный мотив.

Таблица атомных позиций должна содержать следующие данные:

- Позиция №
- Атом
- Обозначение по Вайкоффу
- Кратность
- Симметрия позиции
- КЧ
- Полиэдр