

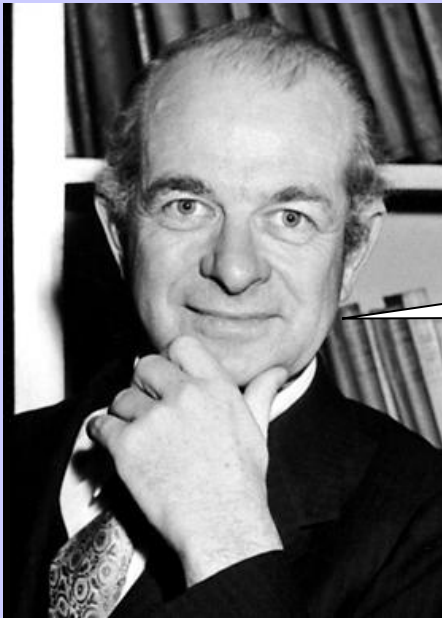
# Лекция 0-2

**Пятое правило Полинга и споры вокруг него.**

**Сложность. Информация.**

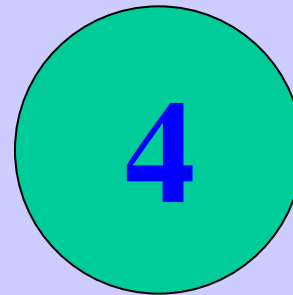
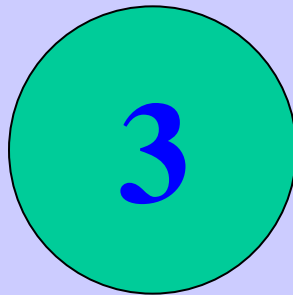
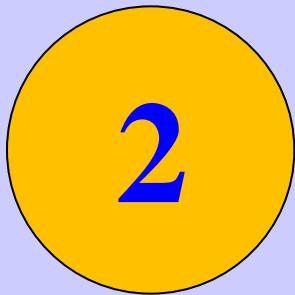
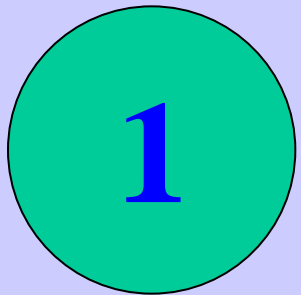
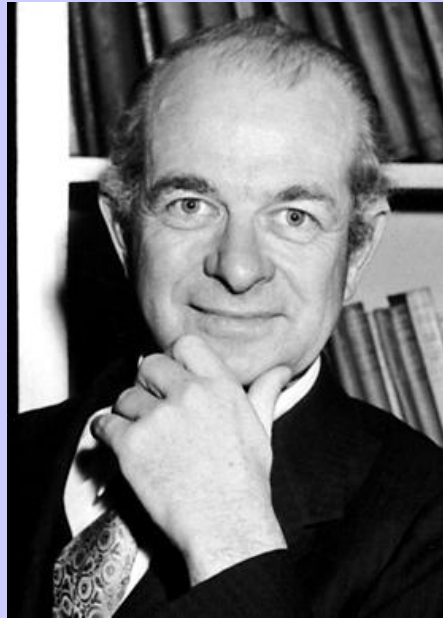
**Энтропия**

**Второе правило Полинга и его  
современная трактовка**



Такого  
структурного типа  
быть не может!

Конструируем  
безумные составы..



## 5-ое правило Полинга

*Пятое правило Полинга*, которое также называют «правилом экономичности» или правилом *парсимонии* формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

То есть это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, по возможности максимально простой.

## 5-ое правило Полинга

В сборнике, посвященном современной трактовке этого правила [*Hawthorne F.C. Landmark papers: Structure topology. Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 2006. 301 p.*] было сделано следующее уточнение: «число топохимически различных окружений в структуре стремится быть малым».

Это значит, что любой химический элемент в структуре стремится занять минимальное число кристаллохимически неэквивалентных позиций и окружить себя (по возможности) одинаковой или близкой первой координационной сферой.

## 5-ое правило Полинга

Согласно сформулированного В.М. Гольдшмидтом «*основного закона кристаллохимии*» структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров (для ионных кристаллов) и их поляризационными свойствами (электронными характеристиками в современном понимании).

Тем не менее, несмотря на уникальность этих отношения для каждой химической формулы число реализуемых СТ является крайне небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день химических неорганических соединений.

Таким образом, правило экономичности является проявлением общего закона мироздания об ограничении многообразия применительно к кристаллическому строению вещества.

# Важнейшие СТ неорганических соединений и простых веществ

Ранг	Обозначение (Pearson, 2023)	Число записей (Pearson, 2023)	Обозначение (ICSD, 2023)	Число записей (ICSD, 2013)	Число записей (ICSD, 2023)
1	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , cF56, 227	10960	Spinel#MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3438	4722
2	GdFeO <sub>3</sub> , oP20, 62	9749	Perovskite#GdFeO <sub>3</sub>	2628	4274
3	CaTiO <sub>3</sub> , cP5, 221	7888	Perovskite#CaTiO <sub>3</sub>	1676	2444
4	NaCl, cF8, 225	7762	NaCl	3555	3896
5	CaF <sub>2</sub> , cF12, 225	5194	Fluorite#CaF <sub>2</sub>	946	1113
6	MgCu <sub>2</sub> cF24, 227	4142	Laves(cub)#MgCu <sub>2</sub>	2262	2606
7	CeAl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> , tI10, 139	3791	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> #CeGa <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> #BaAl <sub>4</sub>	2140	2477
8	LaAlO <sub>3</sub> , hR30, 167	3401	Perovskite#LaAlO <sub>3</sub>	NdAlO <sub>3</sub> , 1043	1561
9	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , cF88, 227	3305	Pyrochlore- $\alpha$ #Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NaCa(Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )F, 733	1026
10	Cu, cF4, 225	2980	fcc(ccp)#Cu# $\gamma$ -Mn	1194	1387

## 5-ое правило Полинга

Однако указанное требование является лишь общей тенденцией и имеет огромное число исключений, вызванное тем, что формирование кристалла представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. Например, к исключениям из этого правила можно отнести целых четыре неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах, кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах, октаэдрические и тетраэдрические позиции трехвалентного железа в магнетите и синтетическом иттриевом ферригранате  $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$ . Этот список исключений при желании можно продолжать до бесконечности.



# Pearson

База данных неорганических соединений PCD (Pearson's Crystal Data) - это результат сотрудничества между Material Phases Data System (MPDS), Витцнау, Швейцария Japan Science and Technology Corporation (JST), Токио, Япония и ASM International, Materials Park, Огайо, США.

Версия базы выпуска 2022/23 имеет общее количество записей 379736, для примерно 210000 различных химических формул, представляющих 44219 прототипов.

## 5-ое правило Полинга

База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) является одной из крупнейших в мире коллекцией достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. Эта база была создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ (Германия).

Обновления базы проводятся дважды в год, когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников с обязательной верификацией. Заметим, что самые старые записи относятся еще к структурным расшифровкам отца и сына Бреггов 1913 года.

На весну 2023 года база содержала 281626 структурных карточек неорганических соединений, отнесенных к 10640 структурным типам.

## 5-ое правило Полинга

Правило парсимонии имеет непосредственное отношение к понятию «сложности» кристаллической структуры. Сам Полинг ограничился качественным подходом к этому понятию, однако в конце XX и начале XXI века появились попытки выразить кристаллохимическую сложность структуры в виде некоторых количественных величин. Так, в 1983 году Баур с соавторами ввели понятие кристаллографического индекса парсимонии  $I_c$ :

$$I_c = (c - e)/c$$

где  $c$  — число независимых позиций, а  $e$  — число различных химических элементов в кристаллической структуре. Например, для ромбических андалузита и силлиманита  $I_c = 1,33$ , тогда как для триклинного кианита с той же химической формулой  $Al_2SiO_5$  но с большим числом неэквивалентных позиции атомов  $I_c$  вырастает до 4,33. Однако, как было верно подмечено впоследствии, использование формулы Баура оказалось, в целом, неудачным.

## 5-ое правило Полинга

В совершенно разных (в том числе и по сложности) галите (NaCl), рутиле (TiO<sub>2</sub>) и кубической модификации титаната бария (BaTiO<sub>3</sub>) атомы различных элементов занимают по одной позиции Уайкоффа; следовательно,  $c = e$  и  $I_c = 0$  для всех трех структур, что, очевидно, не соответствует реальности.

$$I_c = (c - e)/c$$

# 5-ое правило Полинга

Следующий шаг был сделан в работах Кривовичева, который применил достаточно популярную в наши дни теорию информационного подхода Шеннона к кристаллическим структурам.

## Формула Шеннона



*Клод Элвуд Шеннон,*  
1916 – 2001 гг.  
Американский математик  
и инженер

$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

*I – количество информации,  
N – количество возможных событий  
p<sub>i</sub> – вероятности отдельных событий*

## 5-ое правило Полинга

Согласно Кривовичеву количество информации, приходящейся на один атом  $I_G$ , может быть рассчитано следующим образом:

$$I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i$$

где  $k$  – число различных позиций в структуре, занятых атомами,

$v$ - общее число атомов в ячейке,

$p_i$  - рассчитывается как кратность  $i$ -позиции, деленная на  $v$

# 5-ое правило Полинга

Соединение	Формула	Позиции	$\nu$	$k$	$p_i$	$I_G$ , <i>бит на атом</i>	$I_{G,total}$ , <i>бит на структуру</i>
Галит	NaCl	Na 4a Cl 4b	8	2	0.500 0.500	1,000	2,000
Рутил	TiO <sub>2</sub>	Ti 2a O 4f	6	2	0,333 0,667	0,918	5,510
титанат бария	BaTiO <sub>3</sub>	Ba 1a Ti 1b O 3c	5	3	0,200 0,200 0,600	1,371	6,855
перовскит	CaTiO <sub>3</sub>	Ca 4c Ti 4b O1 4c O2 8d	20	4	0,2 0,2 0,2 0,4	1,922	38,439
паулингит	K <sub>6</sub> Ca <sub>16</sub> (Al <sub>38</sub> Si <sub>130</sub> O <sub>336</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>113</sub>		1278	54		5,295	6766,998

## 5-ое правило Полинга

К этой таблице необходимо сделать ряд комментариев.

1) предложенный подход значительно более объективно количественно отражает имеющее место усложнение кристаллических структур по сравнению с формулой Баура. Действительно, интуитивно-понятное усложнение структуры  $\text{BaTiO}_3$  (три атомные позиции, три различных КМ) относительно рутила (две атомные позиции, разные КЧ и КМ для Ti и O, всего один позиционный параметр  $x_0$ ) и тем более галита (одинаковые КМ и КЧ, структура безпараметрическая) передается в этом ряду в отличии от формулы Баура на количественном уровне абсолютно правильно.



## 5-ое правило Полинга

2) Во-вторых, отметим огромный диапазон (несколько порядков) значений  $I_{G,total}$  даже для минералов: от первых единиц для простых структур до 6766 в случае паулингита.

## 5-ое правило Полинга

В работе [Krivovichev S.V., 2013] на основании систематического анализа базы данных ICSD были получены значения  $I_{G,total}$  для 3949 кристаллических структур минералов. Средняя величина  $I_{G,total}$  составила 228 бит на структуру, а средняя величина  $I_G$  – 3,23 бит на атом. В результате проведенного автором этой работы анализа было предложено разделить все кристаллические структуры минералов на следующие условные группы: весьма простые ( $I_{G,total} < 20$  бит на ячейку), простые ( $20 < I_{G,total} < 100$ ), средней сложности ( $100 < I_{G,total} < 500$ ), сложные ( $500 < I_{G,total} < 1000$ ) и очень сложные ( $I_{G,total} > 1000$ )

# 5-ое правило Полинга

Категория	$I_{G,total}$ (на ячейку)	Число минералов	Примеры
Весьма простые	0-20	600	алмаз, самородная медь, галит, галенит, уранинит, флюорит, кварц, корунд, рингвудит, кальцит, доломит, циркон, гётит, лепидокрокит.
Простые	20-100	1100	алунит, ярозит, нефелин, форстерит, фаялит, каолинит, диопсид, ортоклаз, альбит, анортит.
Средней сложности	100-500	1800	энстатит, эпидот, лейцит, апатит, натролит, тальк, пироп, гроссуляр, берилл, ставролит, актинолит, коэсит, турмалин, борацит.
Сложные	500-1000	300	эвдиалит, сапфирин,
Очень сложные	>1000	100	паулингит, везувианит, антигорит.

## 5-ое правило Полинга

3) В третьих, отметим, что этот индекс может сильно варьировать от одной структуры к другой даже в рамках одного СТ. Как видно из таблицы структуры титаната бария и собственно ромбического «перовскита» отличаются по величине  $I_{G,total}$  более чем в семь(!) раз, несмотря на очевидную топологическую идентичность. Поэтому утверждать, что предложенный способ расчета сложности структуры является абсолютно объективным и единственно правильным нельзя.

*Скорее он указывает именно на число структурных параметров, которые необходимо знать для полной метрической характеристики конкретного химического соединения.*

## 5-ое правило Полинга

### 4) Информационным подходом не стоит увлекаться.

*«... заменить концепцию энтропии на более подходящую концепцию информации, или лучше - на утраченную информацию (missing information MI)». С точки зрения сторонников «...использование термина энтропия является извращением (corruption) содержательной концепции информации, хотя понятие энтропии сейчас широко используется в областях, далеких от термодинамики, от коммуникации до экономики, от социологии до психологии и т.п. Как следствие, энтропия (утраченная информация) должна быть безразмерной величиной, а единицы энергии передаются температуре... Включение энергии и температуры в оригинальное определение энтропии является исторической случайностью, реликтом пре-атомистической эры термодинамики».*

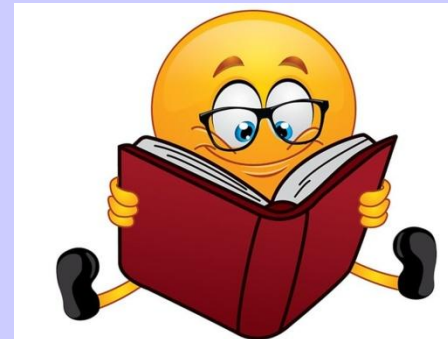
## 5-ое правило Полинга

4) Информационным подходом не стоит увлекаться.

*«все аргументы о тождественности между энтропией и информацией, или мерой незнания, несостоятельны. Из них следовало бы, что второе начало термодинамики порождено нашим незнанием».*

Информационный подход применительно к анализу кристаллических структур стоит использовать с определенной долей аккуратности и не вкладывать в него по-возможности до сих пор достаточно спорного физического смысла.

Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: от рождения Вселенной до развития жизни на Земле Урусов В.С. УРСС Москва, ISBN 978-5-397-03663-4, 260 с. 2013



## 5-ое правило Полинга

Очевидно, что верно подмеченная еще Л. Полингом в своем пятом правиле тенденция кристаллических структур к максимально возможной простоте определяется несколькими основными принципами. Наиболее важным среди них являются *принцип минимальной диссимметризации*.

Он управляет эволюционным поведением многих объектов и систем и заключается в тенденции системы или объекта сохранить максимально высокую симметрию и обеспечить тем самым минимальные потери энтропии.

## 2-ое правило Полинга.

- Сумма валентных усилий катионов, сходящихся на анионах, должна быть численно равна или почти равна валентности аниона *или более точно: в устойчивой существенно ионной структуре валентность каждого аниона, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна сумме валентных усилий катионов первой координационной сферы*

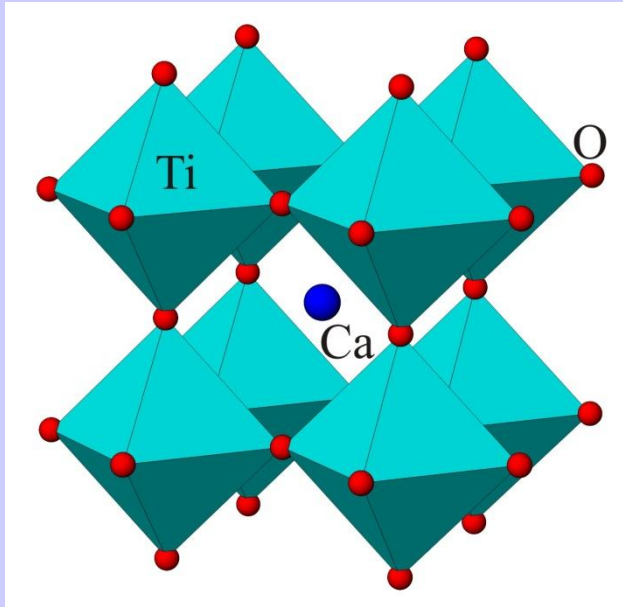
$$z^- = \sum_i v_i = \sum_i z_i^+ / \text{КЧ}_i \quad z^- \text{ - заряд аниона}$$

$v_i$  - валентное усилие  $i$ -катиона, равное отношению его заряда к КЧ

- Для многих простых и даже довольно сложных структур это правило выполняется точно.



# Перовскит $\text{CaTiO}_3$



• Ион  $\text{O}^{2-}$  в структуре перовскита окружен:

• двумя  $\text{Ti}^{4+}$  (КЧ = 6):

• четырьмя  $\text{Ca}^{2+}$  (КЧ=12)

• валентные усилия которых равны  $\nu_{\text{Ti}}=4/6=2/3$  и  $\nu_{\text{Ca}}=2/12=1/6$ . )

• Сумма валентных усилий равна  $2(2/3)+4(1/6)=2$  и точно соответствует заряду аниона

• Это простое правило сильно ограничивает число приемлемых для данного вещества структур

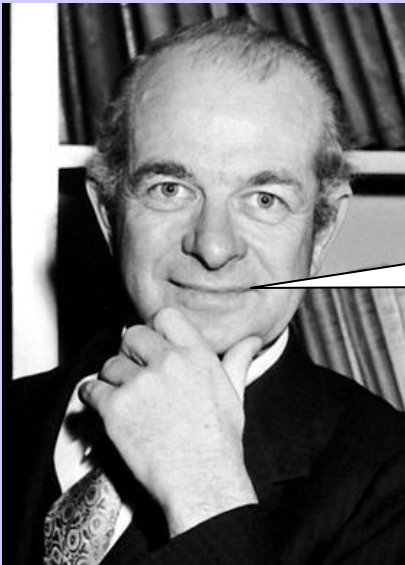
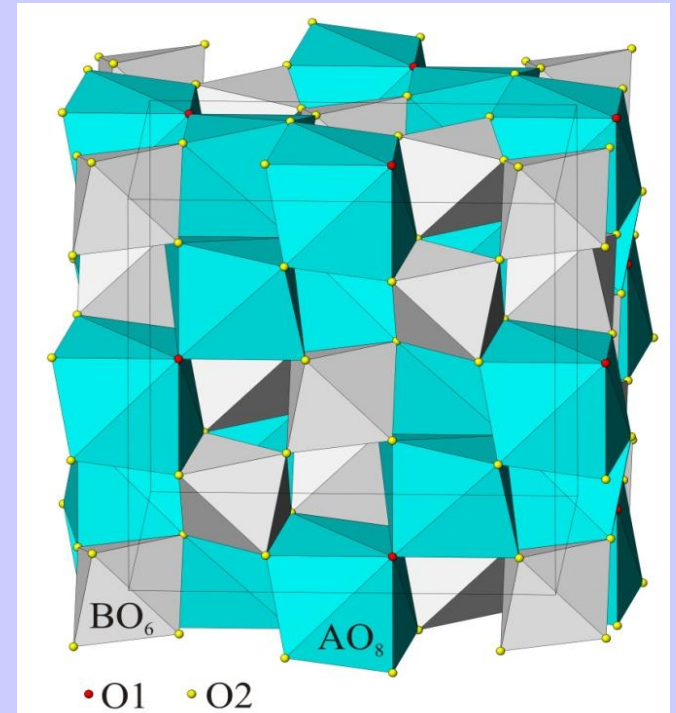
• Полинг считал, что **для устойчивых кристаллических построек, особенно минералов, отклонения от его правила не должно превышать  $\pm 10\%$**

# Пироклор. Считаем по Полингу

$$O1 = 4 * (2/8) + 0 * (5/6) = 1.00$$

$$O2 = 2 * (2/8) + 2 * (5/6) = 2.17$$

- Расхождение, особенно в случае O1, недопустимо велико для устойчивой структуры.

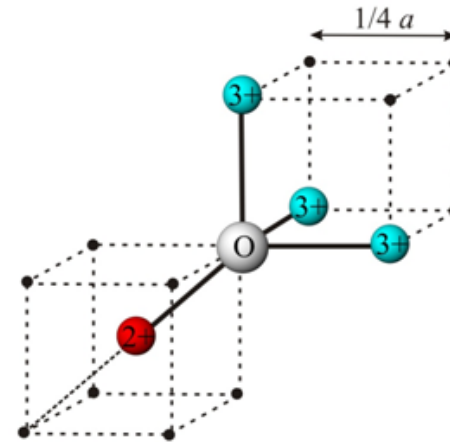
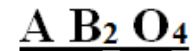


Такого структурного типа  
быть не может!

Шпинель  
нормальная

Шпинель  
обращенная

Шпинель  
 $\tau=0,5$



Нормальная шпинель:

O окружен 3 B<sup>(3+)</sup> + 1 A<sup>(2+)</sup>

Сумма валентностей равна  $3 \cdot 3/6 + 2/4 = 2,0$

- В первоначальной формулировке Полинга *валентные усилия катиона распределялись поровну* между окружающими его анионами вне зависимости от расстояния катион - анион
- Это верно только для правильных КП, в которых все расстояния от центра до вершин равны
- Для искаженных КП *валентные усилия катиона должны распределяться между анионами не равномерно, а каким-то образом зависит от величины расстояния катион - анион*

- Еще в конце 50-х годов было обнаружено при анализе некоторых кристаллических структур (**цоизит**, **бадделейт**), что «недосыщенные» катионными валентными усилиями анионы характеризуются в среднем более короткими связями с катионом, а «пересыщенные», наоборот, более длинными

- Позже появились попытки количественно выразить обратную зависимость между величиной пая валентности и межатомным расстоянием

## Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

- Попытки количественного выражения обратной зависимости между величиной пая валентности и межатомным расстоянием

$$v = k/R^\lambda$$

$k$  - эмпирический показатель степени, который изменяется от 2 для электроположительных химических элементов до 7 для электроотрицательных. Его находят из условия равенства суммы валентных усилий катиона его заряду

$$k = z_i^+ / \sum_j (1/R_{ij}^\lambda)^j$$

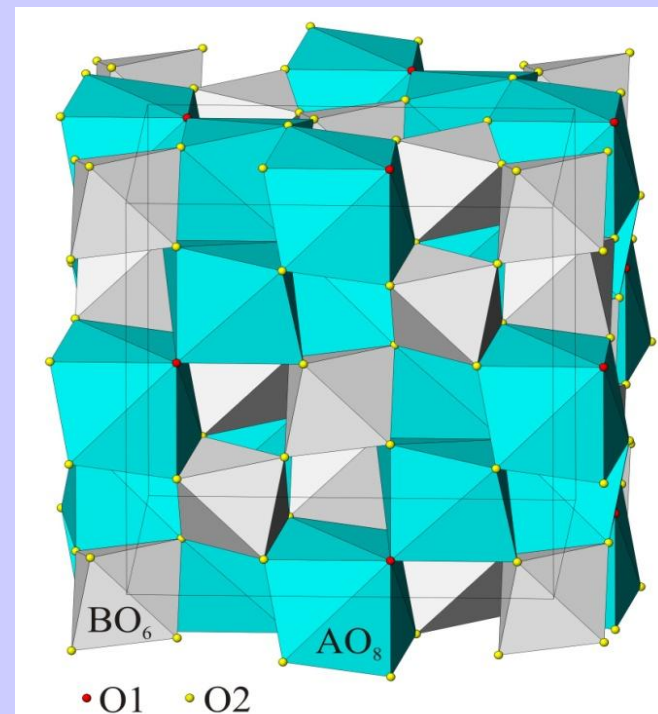
- В случае надежно уточненных кристаллических структур этот метод обеспечивает отклонение от значений формальной валентности аниона не более чем на 10%

## Приближения Пятенко, Шеннона (70-ые годы)

- Рассмотрим такое модифицированное второе правило Полинга на примере соединений  $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ , принадлежащих структурному типу *пирохлора*
- В этой структуре  $KЧ(A)=8$ ,  $KЧ(B)=6$ . Атомы кислорода занимают две позиции - O1 и O2. На каждом атоме O1 сходятся только четыре восьмивершинника вокруг атомов  $A^{2+}$  ( $\nu = 2/8$ ), а каждый O2 принадлежит одновременно двум восьмивершинникам ( $\nu = 2/8$ ) и двум октаэдрам ( $\nu = 5/6$ )

# Пирохлор. Считаем по Пятенко и Шеннону

- Однако, если обратиться к анализу конкретных межатомных расстояний в структуре пирохлора.
- Все шесть расстояний В-О в ней точно равны друг другу, так как В занимает правильную систему точек с симметрией  $-3m$ . Следовательно,  $\nu$  (В) остается равным  $5/6$ .
- Однако А-восьмивершинники характеризуются резким различием отдельных расстояний. Так, в структуре  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  два расстояния Cd-O1 равны  $2,25 \text{ \AA}$ , а остальные шесть расстояний Cd-O2 составляют  $2,73 \text{ \AA}$ .
- Величина  $k$  для Cd равна 6, отсюда найдем, что валентное усилие в связи Cd-O1 оказывается равным 0,52, а в связи Cd-O2 только 0,16.



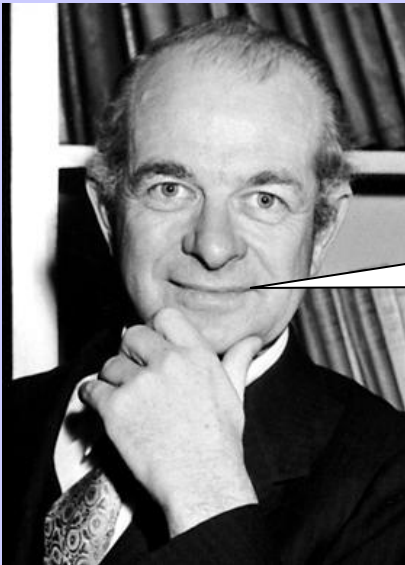
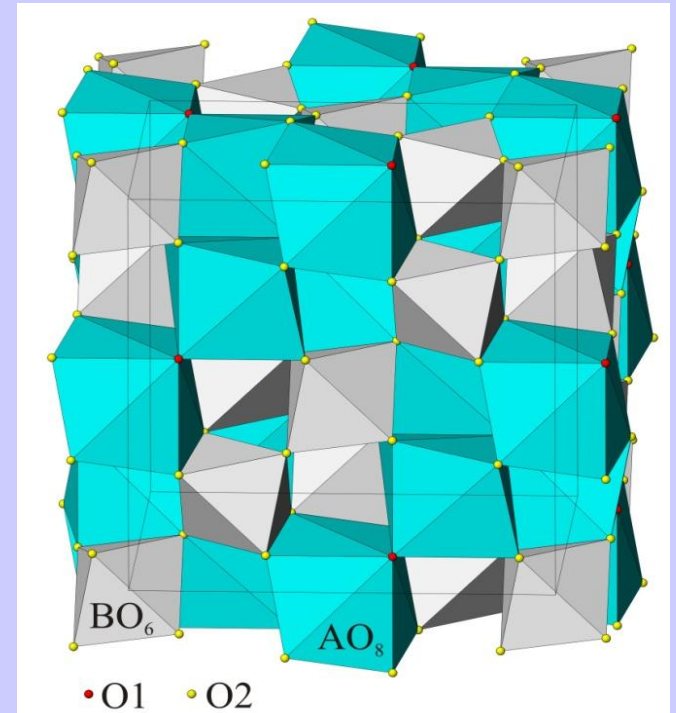


# Пирохлор. Считаем по Пятенко и Шеннону

$$O1 = 4 \cdot (0.52) + 0 \cdot (5/6) = 2.08$$

$$O2 = 2 \cdot (0.16) + 2 \cdot (5/6) = 1.99$$

- Оба новых значения весьма близки к валентности аниона 2, т. е. отвечают условию локального баланса валентностей.



Какой славный структурный тип!

- Если место Cd в структуре пирохлора занимает более электроотрицательный атом Hg, для которого  $k = 7$ , перепад межатомных расстояний в восьмивершиннике становится меньше ( $\Delta R = 0,36 \text{ \AA}$  вместо  $0,48 \text{ \AA}$ ).
- Наоборот, в случае более электроположительных атомов Ca ( $k = 3$ ) в A-позиции локальный баланс достигался бы лишь при ( $\Delta R \sim 1 \text{ \AA}$ ). Такое сильное искажение восьмивершинника должно сталкиваться с большими препятствиями, и кристаллизация  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в структурном типе пирохлора **оказывается невозможной**.
- Постоянное присутствие в природных пирохлорах Na и Ca **компенсируется одновременным замещением O на F**, что требует меньших значений  $\nu$  катионов.

- Хотя свое второе правило Л. Полинг отнес к ионным структурам, можно думать, что условие локального баланса валентностей должно быть еще более сильным для ковалентных кристаллов. Его можно использовать формально прежним способом. Например, для ZnS с тетраэдрической координацией обоих атомов  $\nu_{\text{Zn}} = 1/2$  и  $=4 \cdot 1/2 = 2$ , что равно валентности S.

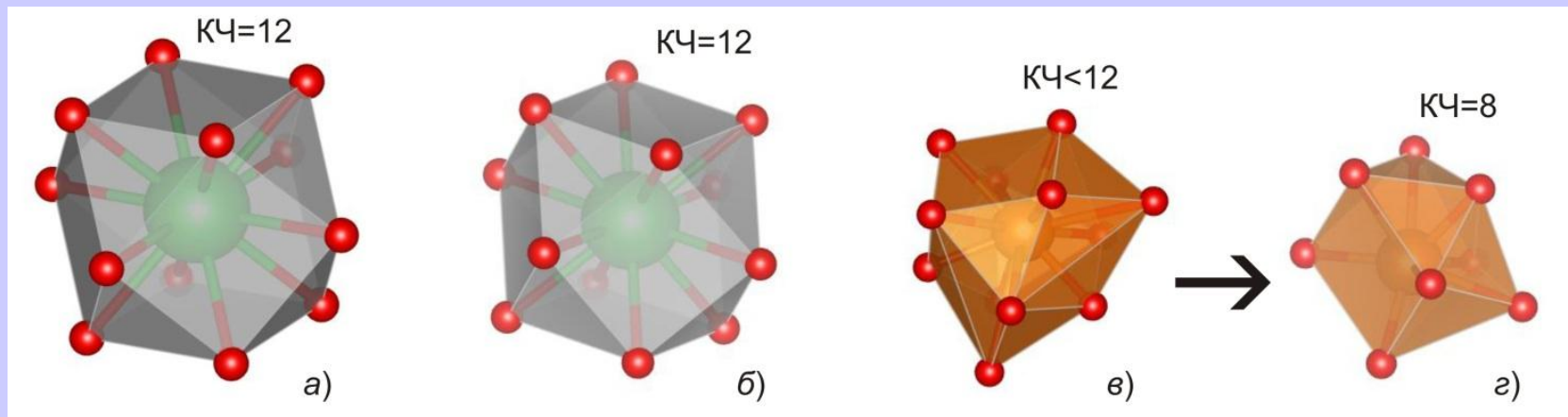
- Однако в этих случаях, по существу, более правильно использовать не валентное усилие катиона, **а порядок (кратность) ковалентной связи**. Самое простое определение порядка связи *есть отношение валентности к координационному числу*. Тогда порядок связи в структуре сфалерита  $k=1/2$ , и правило Полинга вновь будет выполняться.

• Условие локального баланса валентностей служит *хорошим критерием выбора КЧ в тех случаях, когда приходится иметь дело с сильно искаженным КП и целым набором близких друг к другу межатомных расстояний.*

Формула фергюссонита  $Y^{[8]}Nb^{[4]}O_4^{[3]}$  при КЧ (Nb)=4 полностью удовлетворяет первоначальному варианту второго правила. Однако Пятенко показал, что при учете конкретных межатомных расстояний в этой структуре КЧ(Nb)=6 лучше соответствует балансу валентностей на обоих сортах анионов O1 и O2, чем КЧ(Nb)=4

Анион	$\nu (Y^{3+})$	$\nu (Nb^{5+})$		С.в.ус	$\Delta$
O1	0,39+0,34	{	1,12(4) 0,98+0,31(6)	1,85 2,02	0,15 0,02
O2	0,37+0,40	{	1,38(4) 1,21(6)	2,15 1,98	0,15 0,02

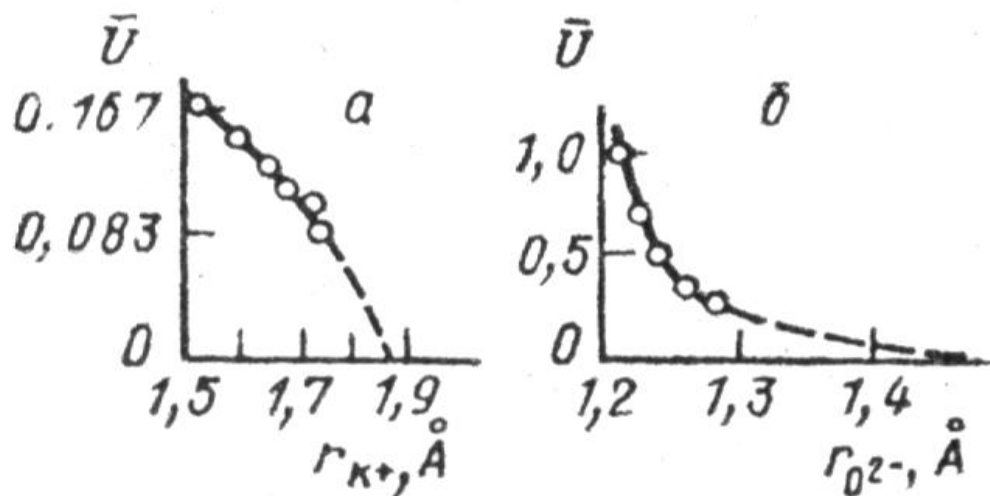
# ВСПОМНИМ



2 независимых теоретических подхода (**метод валентности связи** и метод пересекающихся сфер указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что MgSiO<sub>3</sub>-бриджманит не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «структурный тип GdFeO<sub>3</sub>». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе CaGeO<sub>3</sub>, LuFeO<sub>3</sub>, SeCuO<sub>3</sub>, TeCoO<sub>3</sub>

- Донней и Альманн (1970) предложили оценивать максимальный радиус каждого иона, на котором его валентное усилие становится равным нулю. Это можно сделать, если экстраполировать к нулю значения  $v_i$ , - для разных КЧ, отложенные против соответствующих значений ионного радиуса  $r_i$

- Так, для  $K^+$  и  $O^{2-}$  полученные таким способом  $r_{\text{макс}}$  равны 1,88 и 1,45 Å



Зависимость среднего валентного усилия  $\bar{v}_i$  в КП от ионного радиуса  $K^+$  (а) и  $O^{2-}$  (б).

Экстраполяция к нулю дает предельное значение радиуса.

- Значит, расстояние  $K - O = 3,33 \text{ \AA}$  является критическим для первой координационной сферы. Эти критические значения в среднем на  $0,25 \text{ \AA}$  меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и в сомнительных случаях можно использовать просто эту сумму в качестве предельного радиуса первой координационной сферы.

В последние несколько десятилетий активно развивается *метод валентности связей* (МВС), в котором с помощью компьютера для конкретной топологической модели кристаллической структуры решается система линейных уравнений, основанная на модифицированном втором правиле Полинга. Теоретические основы МВС были разработаны в серии работ [например, *Brown and Shannon, 1973; Brown, 1981; O'Keeffe, 1989*]. Детальное полуэмпирическое обоснование метода было приведено Урусовым [Урусов, 1995, 1996], а его возможности и достигаемая точность были проанализированы в работе [Урусов и Орлов, 1997] с помощью банка структурных данных для неорганических кристаллов (ICSD).



# Метод валентности связи

В основе метода лежит условие соблюдения локального баланса «валентностей связей», согласно которому в стабильной кристаллической структуре должно приближенно выполняться равенство

$$V_j = \sum_i s_{ij}$$

Т.е. формальная валентность атома  $j$ , равна сумме  $s_{ij}$  — так называемых «валентностей связей»  $i$ - $j$ .

«Валентность связи» между атомами  $i$  и  $j$  зависит от межатомного расстояния  $R_{ij}$  с помощью эмпирического уравнения

$$s_{ij} = \exp[(R_1 - R_{ij})/b]$$

Значения эмпирических параметров  $b$  и  $R_1$  этого уравнения для многих пар связей  $i$ - $j$  были определены путем обработки больших массивов экспериментальных данных по неорганическим структурам и табулированы

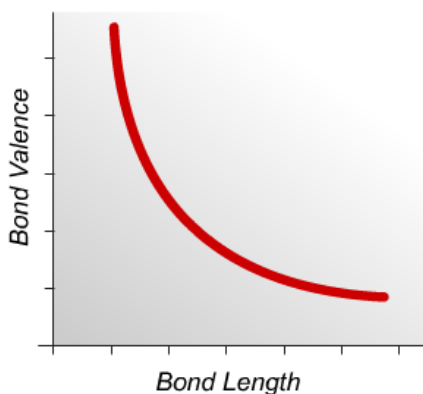
## Predicting Bond Lengths in Inorganic Crystals

BY I. D. BROWN\*

### BOND VALENCE MODEL

### WHAT IS IT ?

Donnay, Allmann (1970) considered functional forms :



$$s_{ij} = \left( R_{ij} / R_1 \right)^{-N}$$

$s_{ij}$  - bond valence  
 $R_{ij}$  - bond length       $R_1$  - empirical (unit) length  
 $N$  - second empirical parameter (4...8)

Brown and Altermatt (1985) suggested exponential form :

$$s_{ij} = \exp \left[ (R_1 - R_{ij}) / b \right]$$

where  $R_{ij}$  is the bond distance between atoms  $i$  and  $j$  and  $R_1$  and  $b$  are parameters to be determined empirically.

Altermatt and Brown (1985) analyzed ~15000 cation environments from the Inorganic Crystal Structure Database, and determined reliable bond valence parameters  $R_l$  for ~150 bonds, mostly metal-oxygen, and metal-sulfur.

Some Typical Bond Valence Parameters  $R_l$  (in  $\text{\AA}$ ) for metal-oxides:

<i>Bond</i>	<i><math>R_l</math> (<math>\text{\AA}</math>)</i>	<i>Bond</i>	<i><math>R_l</math> (<math>\text{\AA}</math>)</i>
<i>Cu(I)-O</i>	<i>1.593</i>	<i>Cu(II)-O</i>	<i>1.679</i>
<i>Fe(II)-O</i>	<i>1.734</i>	<i>Fe(III)-O</i>	<i>1.759</i>
<i>Mn(II)-O</i>	<i>1.790</i>	<i>Mn(III)-O</i>	<i>1.760</i>
<i>Mn(IV)-O</i>	<i>1.753</i>		

Brese and O'Keefe (1991) and others have tabulated additional bond valence parameters for more than 1500 pairs...

**BOND VALENCE SUM EXAMPLES**

$$V_{\text{sum}} = \sum_{j=1}^N \exp \left[ (R_1 - R_{ij}) / 0.37 \right]$$

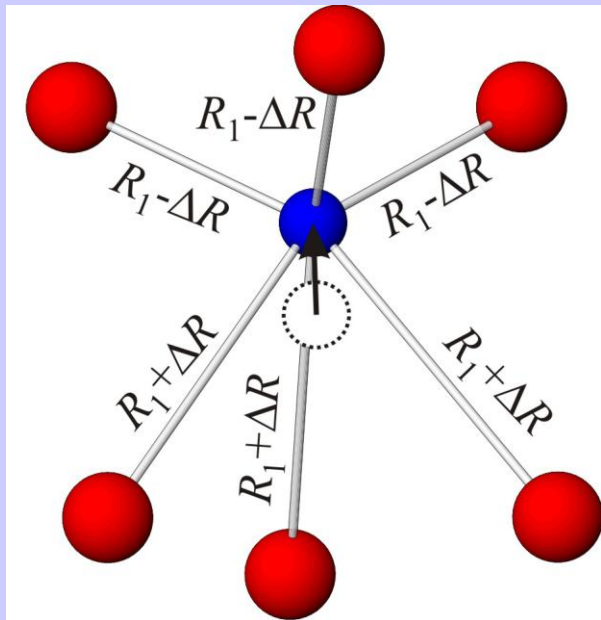
Mineral/Site	Oxygen Coordination	$V_{\text{sum}}$	$V_{\text{formal}}$
<b>Cu<sub>2</sub>O (cuprite)</b>			
Cu(I)	2 @ 1.849 ° A	1.002	1
<b>CuO (tenorite)</b>			
Cu(II)	2 @ 1.951 ° A, 2 @ 1.961 ° A, 2 @ 2.784 ° A	1.993	2
<b>FeO (ferrous oxide)</b>			
Fe(II)	6 @ 2.1387 ° A	2.010	2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite)</b>			
Fe(III)	3 @ 1.946 ° A, 3 @ 2.226 ° A	2.955	3
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hausmannite)</b>			
Mn(II)	4 @ 2.044 ° A	2.013	2
Mn(III)	4 @ 1.932 ° A, 2 @ 2.283 ° A	3.000	3

Было продемонстрировано, что в большинстве случаев значение  $b$  может быть приравнено к универсальной величине  $0.37 \text{ \AA}$ . Тогда в уравнении остается только один эмпирический параметр -  $R_1$ . Такое однопараметрическое уравнение с  $b$  в подавляющем большинстве случаев с успехом применяется для решения многих кристаллохимических задач уже несколько десятилетий

$$s_{ij} = \exp \left[ \left( R_1 - R_{ij} \right) / 0,37 \right]$$

## Решим задачу.

В структуре некоторого оксида расстояния М-О в октаэдре равны  $3 \times 1.850$  и  $3 \times 1.976$  Å. Рассчитайте валентные усилия связей, учитывая, что  $b=0.37$  Å, а  $R_1$  ( $R_0$ ) для этого металла =  $1.651$  Å. Определите валентность металла.



$$s_{ij} = \exp \left[ \frac{(R_1 - R_{ij})}{b} \right]$$

	$R_0$		
Me-O	1.651		
		s	3s
R1	1.850	<b>0.584</b>	1.752
R2	1.976	<b>0.415</b>	1.246
		Итого	<b>2.998</b>

# Метод валентности связи

В последнее время стало очевидным, что существует значительное количество атомных пар, для которых в силу специфики конкретного межатомного взаимодействия (например, наличия неподеленных электронных пар, эффектов Ян-Теллера и др.) универсальный параметр  $b=0,37 \text{ \AA}$  не в состоянии корректно описать наблюдаемые валентности атомов. Отсюда появились специфические базы данных параметров.

- **Burns P.O., Ewing R.C, Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1997. V. 35. P. 1551.**
- **Krivovichev S.V., Brown I.D. // Z. Kristallogr. 2001. Bd 216. S. 245.**
- **Gagne O.C., Hawthorne F.C. // Acta Cryst. 2015. B71. P. 562.**

В частности, в последней работе были предложены уточненные на основании статистических обобщений большого массива экспериментальных данных (31489 координационных полиэдров, 180194 межатомных расстояния) параметры уравнения для катион-кислородных взаимодействий.

## Программа BondVal.

- Программа BONDVAL - разработана на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического ф-та МГУ
- Программа предназначена для теоретического расчета межатомных расстояний в неорганических кристаллах методом валентности связей (МВС), основанным на модифицированном втором правиле Полинга





Уравнение с универсальным множителем 0,37 сейчас широко используется в МВС для анализа выполнения локального баланса валентностей в кристаллах самых различных типов, вне зависимости от характера химической связи. Оно позволяет, например:

- 1) локализовать положение протонов в структуре,
- 2) указать в случае сильного отклонения рассчитанных валентностей от реальных на неточность в структурной расшифровке,
- 3) определить позиции, в которых произошло замещение  $O^{2-}$  на одновалентные ионы  $F^-$  и  $OH^-$ .  
Заметим, что последний случай представляет определенные трудности для рентгеноструктурного анализа из-за близости атомных факторов рассеяния O, OH и F.

# Программа BondVal.

- Основой метода является модифицированное второе правило строения ионных кристаллов Л.Полинга.

The screenshot shows the 'Bond Valence Wizard' software window. It has a menu bar with 'New', 'Load', 'Save', 'Save as', 'Report', 'View', 'About', and 'Exit'. Below the menu bar are four tabs: 'Topology', 'Weights', 'Bond Valences', and 'Bond Lengths'. The 'Topology' tab is active, displaying a table of cation data. The table has columns for 'Left 1', 'Top 1', and four columns for bond valences: 'O 1(2)', 'O 2(2)', 'O 3(2)', and 'O 4(2)'. The rows represent different cations: Na 1(1), Na 2(1), K 1(1), Li 1(1), Ti 1(4), and Fe 1(2). The 'Na 1(1)' row is highlighted in blue. To the right of the table is a 'Structure' field containing 'Neptunit', a 'Comment' field with a citation, and a 'Grid display settings' section with checkboxes for 'Stretch to full width' and 'Allow grid scroll'. A 'Font...' button is also present.

Left 1	Top 1	O 1(2)	O 2(2)	O 3(2)	O 4(2)
Na 1(1)	1	0	0	0	0
Na 2(1)	1	0	0	0	0
K 1(1)	1	0	0	0	0
Li 1(1)	1	1	1	1	1
Ti 1(4)	4	0	1	0	0
Fe 1(2)		0	0	0	1

Cation data: chemical element, valence and count (if more than one). Double click to edit. Drag'n'drop to swap or copy

Валентное усилие (валентность связи)  $s_{ij}$  является функцией расстояния обратно-степенной (экспоненциальной) формы

- Для счета необходимо знать:
  - **топологию структуры**
  - число и тип катионов и анионов,
  - кратность позиций,
  - координационные числа.

## Немного о топологии

Ряд методов описания наиболее характерных и важных черт распределения химических связей в кристаллической структуре пришел в кристаллохимию из структурной химии (стереохимии) и является общим для этих родственных наук.

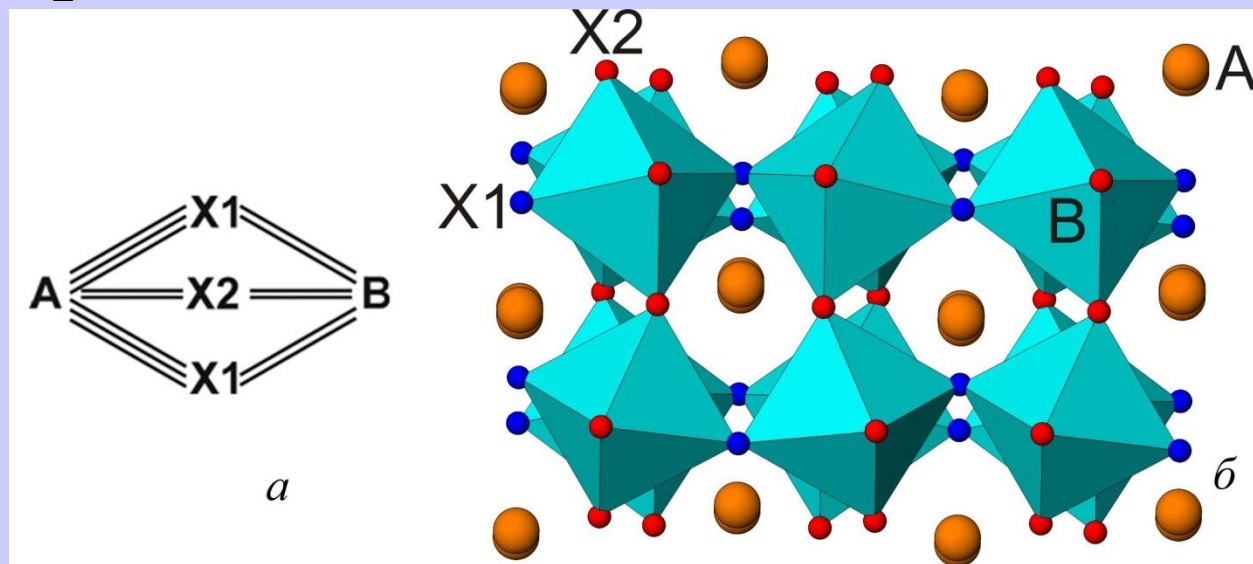
## Немного о топологии

*Топология кристаллической структуры*, т. е. основные геометрические черты ее строения без учета метрики (параметров ячейки, длин и углов связей), может быть представлена как бесконечный трехмерный *граф межатомных связей*, в котором вершины соответствуют атомам, а линии - межатомным взаимодействиям.

Чтобы свести задачу к меньшей размерности и изобразить основные топологические характеристики структуры на плоскости, удобно использовать метод сведения бесконечного трехмерного графа связей к *приведенному, или свернутому графу*.

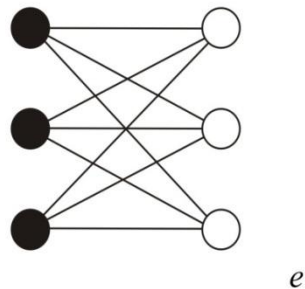
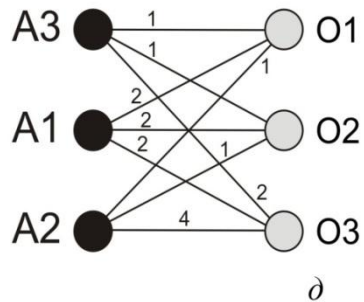
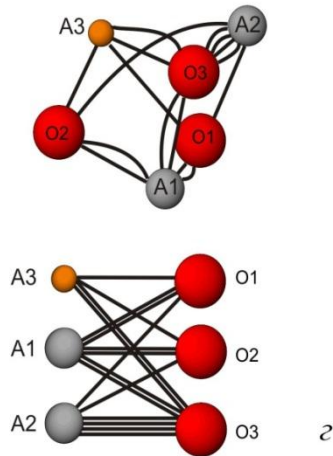
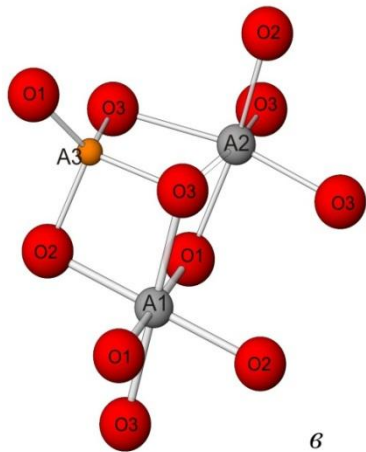
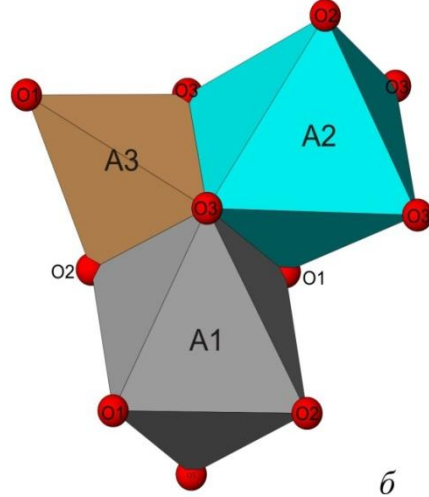
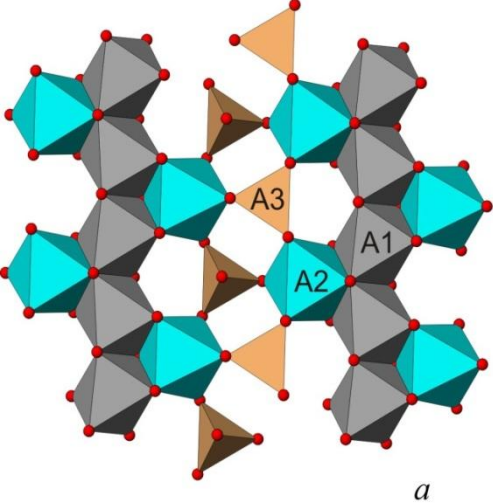
## Немного о топологии

Так, например, можно простым способом с использованием такого приведенного графа связей изобразить ближайшую координацию атомов в структуре с кристаллохимической формулой  $A^{[8]}B^{[6]}X1_2^{[5]}X2^{[4]}$ .



Приведенный граф связей (*a*) и перовскито-подобный каркас из  $FeO_6$ -октаэдров (B) в структуре  $GdFeO_3$  (*б*).

Атомы Gd (A) показаны в полостях структуры в виде шаров



**Анализ топологии  
структурного типа  
оливина:**  
*a* – фрагмент  
кристаллической  
структуры,  
*б* - структурный кластер,  
*в* – система  
неэквивалентных связей  
в кластере,  
*г* – замыкание связей на  
атомы внутри кластера,  
*д* – мультиграф,  
*е* – простой  
двусторонний граф.

# Поиграем с программой

## ОЛИВИН

Анализ топологии

структурного типа оливина:

*a* – фрагмент кристаллической структуры,

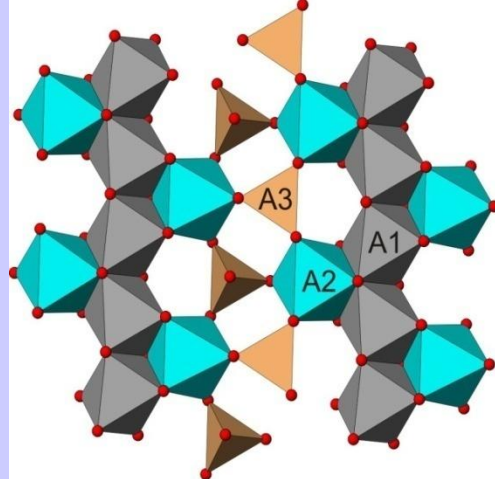
*б* - структурный кластер,

*в* – система неэквивалентных связей в кластере,

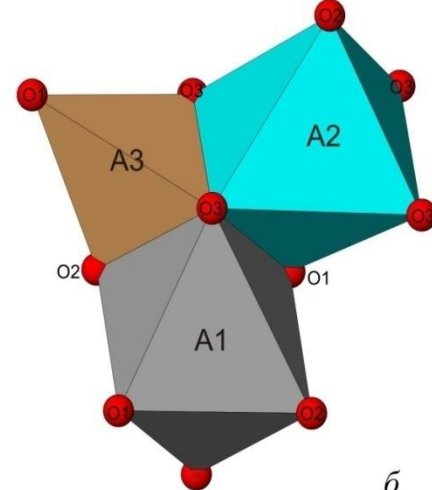
*г* – замыкание связей на атомы внутри кластера,

*д* – мультиграф,

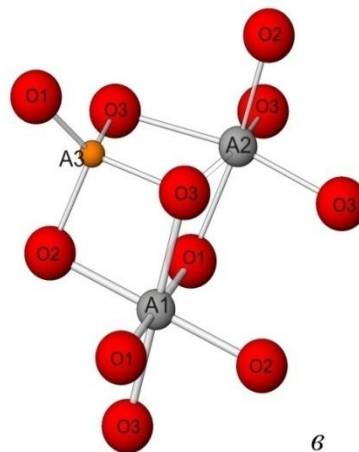
*е* – простой двусторонний граф.



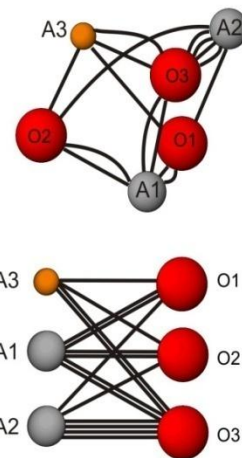
*a*



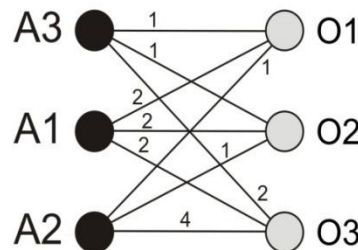
*б*



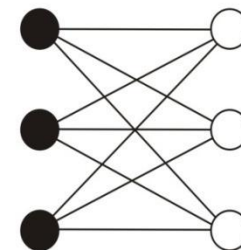
*в*



*г*



*д*



*е*

Для целей кристаллохимического анализа бывает удобным использовать другие формы таких матриц, в которых содержалась бы существенная часть кристаллохимической информации. Например, если указываются числа связей атомов между собой, то такая матрица будет называться *матрицей связанности*. В нашем случае она имеет вид

АТОМЫ	Mg1	Mg2	Si1	O1	O2	O3×2
Mg1	0	0	0	2	2	2
Mg2	0	0	0	1	1	4
Si1	0	0	0	1	1	2
O1	2	1	1	0	0	0
O2	2	1	1	0	0	0
O3×2	2	4	2	0	0	0



# Поиграем с программой ОЛИВИН

**Bond Valence Wizard**

New Load Save Save\_as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	0	0	0
Mg 2(2) 2	0	0	0
Si 1(4) 4	0	0	0

Structure  
Comment

Set dimension...

Hide zero elements

Grid display settings  
 Stretch to full width  
 Allow grid scroll

Font...

Number of bonds between corresponding cation and anion (may be 0). Double click to edit

**Bond Valence Wizard**

New Load Save Save\_as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	2	2	2
Mg 2(2) 2	1	1	4
Si 1(4) 4	1	1	2

Structure  
Comment

Set dimension...

Hide zero elements

Grid display settings  
 Stretch to full width  
 Allow grid scroll

Font...

**Bond Valence Wizard**

New Load Save Save\_as Report

Topology Weights Bond Valences

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	2,0995	2,0995	2,0995
Mg 2(2) 2	2,0995	2,0995	2,0995
Si 1(4) 4	1,6240	1,6240	1,6240

**Bond Valence Wizard**

New Load Save Save\_as Report

Topology Weights Bond Valences

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Mg 1(2) 2	2,0995	2,0995	2,0995
Ca 1(2) 2	2,3735	2,3735	2,3735
Si 1(4) 4	1,6240	1,6240	1,6240

This grid cell is unused

**Bond Valence Wizard**

New Load Save Save\_as Report View About Exit

Topology Weights Bond Valences Bond Lengths

	O 1(2) 2	O 2(2) 2	O 3(2) x2 4
Al 1(3) 3	1,8765	1,8765	1,8765
Al 2(3) 3	1,8765	1,8765	1,8765
Be 1(2) 2	1,6375	1,6375	1,6375

Used unit lengths (Ro)

Kation	Anion	Ro
Al 3	0 2	1,620
Be 2	0 2	1,381

Modify unit length...

Reset from database

Display with bond lengths  
 Nothing  Weights  
 Topology  Valences

This is structure grid. Data it contains depends on selected tab

# Поиграем с программой Перовскит

The image displays three sequential screenshots of the 'Bond Valence Wizard' software interface, illustrating the process of calculating bond lengths for a perovskite structure.

**Left Screenshot: Topology**

The 'Topology' tab is active. It shows the following configuration:

Ca 1(2)	2
Ti 1(4)	4

**Middle Screenshot: Topology**

The 'Topology' tab is active. It shows the same configuration as the first screenshot:

Ca 1(2)	2
Ti 1(4)	4

**Right Screenshot: Weights and Bond Lengths**

The 'Weights' and 'Bond Lengths' tabs are active. The 'Weights' section shows:

O 1(2) x3	6
Ca 1(2)	2.6300
Sn 1(4)	2.0550

The 'Bond Lengths' section shows a table of used unit lengths (R<sub>0</sub>):

Kation	Anion	R <sub>0</sub>
Ca 2	0 2	1.967
Sn 4	0 2	1.905

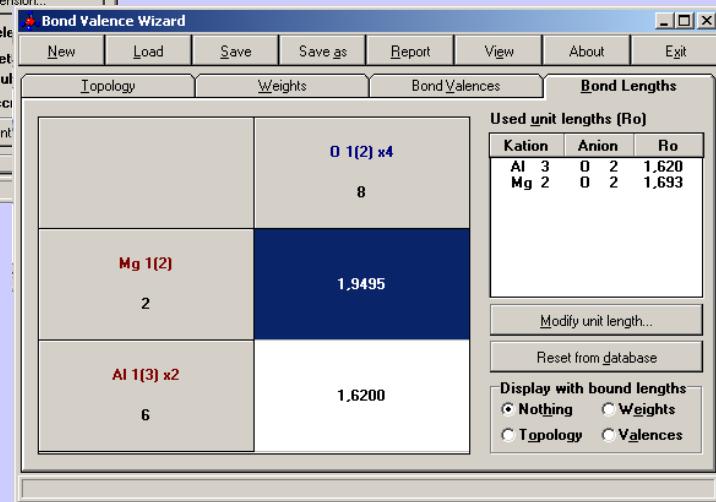
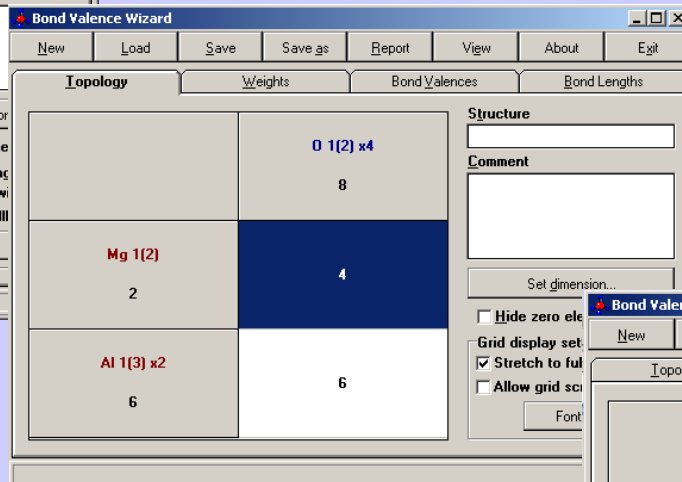
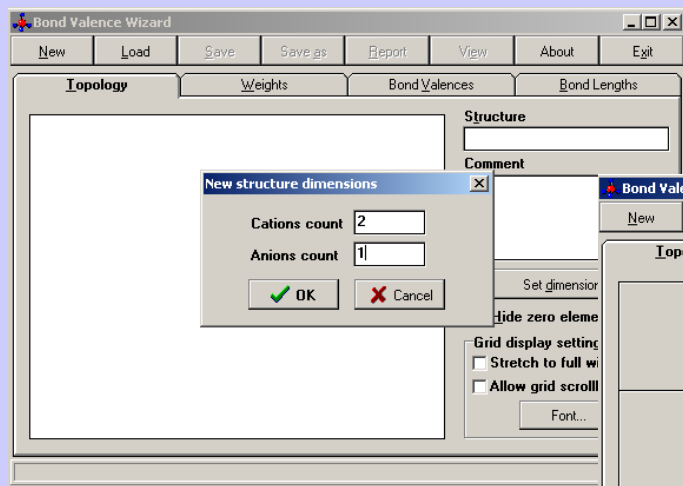
Buttons: 'Modify unit length...', 'Reset from database'.

Display options: 'Display with bound lengths' (radio buttons for Nothing, Weights, Topology, Valences).

Bottom status bar: 'Bond length values calculated by valence strengths'.

# Поиграем с программой

## Шпинель



Спасибо за внимание!



**Считаем зафиксированные структуры**