

Занятие 3 - Практическое

Визуализация фрагмента структуры барита



Практическое задание.

- 1) По структурным данным начертить фрагмент (*unit cell and bonds*) структуры BaSO_4 на миллиметровке в масштабе 1 ангстрем=2 см.
- 2) Выделить на чертеже тетраэдры SO_4
- 3) Рассчитать среднее расстояние S-O в тетраэдре.

Сульфат бария $BaSO_4$ (барит) кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$), в структуре которого изолированные SO_4 -тетраэдры связываются между собой через крупные полиэдры BaO_{12} . Отсутствие непосредственного контакта между SO_4 -тетраэдрами объясняется действием третьего и четвертого правила Л. Полинга.

Для построения чертежа структуры потребуется знание необходимой структурной информации, а именно: **параметров элементарной ячейки**, **законов размножения атомов элементами симметрии пространственной группы $Pnma$** и **координат всех независимых атомов**.

$Pnma$

D_{2h}^{16}

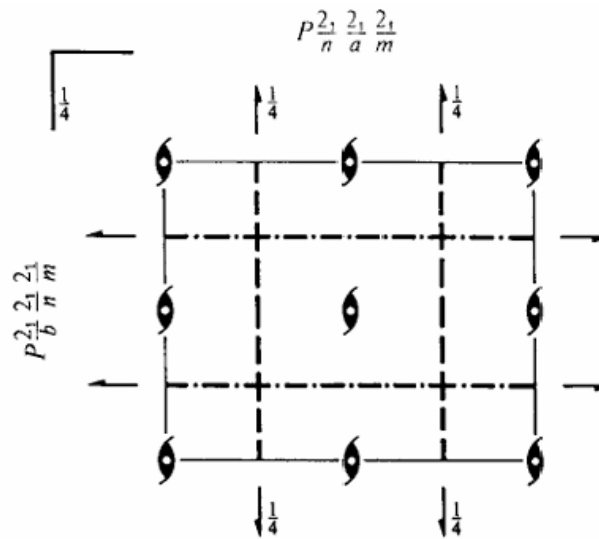
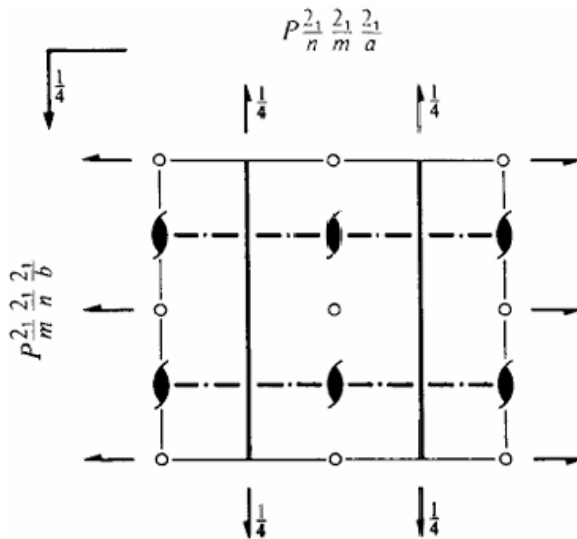
mmm

Orthorhombic

No. 62

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

Patterson symmetry $Pmmm$



Размножающая способность (кратность) данной пространственной группы $n_0 = 8$.

Эта величина получается как 1 (размножающая способность P -решетки) \times 8 (множитель, равный размножающей способности макроаналога пространственной группы $Pnma$ – точечной группы mmm).

Таким образом, атом в общем положении (с координатами xuz) будет иметь еще 7 «атомов-клонов», чьи координаты будут связаны с координатами исходного атома симметрическими преобразованиями пространственной группы.

Атомы в частном положении будут иметь меньшее количество симметрических эквивалентов

Параметры ячейки	$a = 8.8842 \text{ \AA}$	$b = 5.4559 \text{ \AA}$	$c = 7.1569 \text{ \AA}$
Координаты атомов	x	y	z
Ba	0.1845	$\frac{1}{4}$	0.1581
S	0.4373	$\frac{3}{4}$	0.1913
O1	0.5890	$\frac{3}{4}$	0.1066
O2	0.3183	$\frac{3}{4}$	0.0518
O3	0.4204	0.9700	0.3116

Позиции Уайкоффа для пространственной группы $Pnma$

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

8 d 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
 (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

4 c $.m.$ $x, \frac{1}{4}, z$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$ $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$

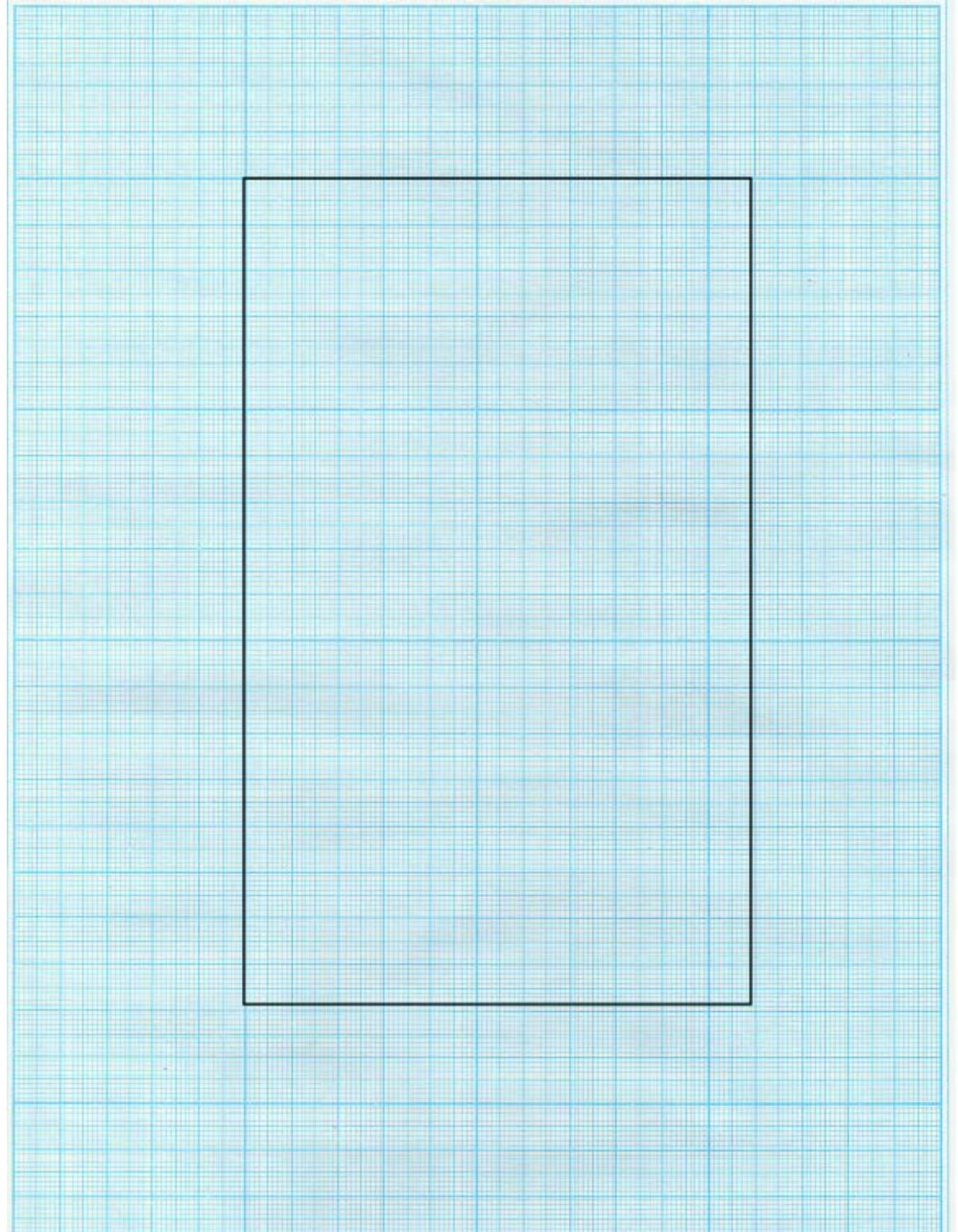
4 b $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

4 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Позиция и ее симметрия	Кратность n	Координаты
a ($\bar{1}$)	4	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
b ($\bar{1}$)	4	$0\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$
c (m_y) $2a, S, O1, O2$	4	$x\ \frac{1}{4}\ z, \bar{x} + \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ z + \frac{1}{2}, \bar{x}\ \frac{3}{4}\ \bar{z}, x + \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \bar{z} + \frac{1}{2}$
d (1) $O3$	8	$x\ y\ z, \bar{x} + \frac{1}{2}\ \bar{y}\ z + \frac{1}{2}, \bar{x}\ y + \frac{1}{2}, \bar{z}, x + \frac{1}{2}\ \bar{y} + \frac{1}{2}\ \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}, x + \frac{1}{2}\ y\ \bar{z} + \frac{1}{2}, x\ \bar{y} + \frac{1}{2}\ z, \bar{x} + \frac{1}{2}\ y + \frac{1}{2}\ z + \frac{1}{2}$

Перейдем к построению чертежа структуры в плоскости xu .

На листе миллиметровки необходимо оконтурить прямоугольник $17.8\text{см} \times 10.9\text{ см}$, соответствующий x - u проекции элементарной ячейки барита в масштабе $1\text{ ангстрем}=2\text{ см}$. Желательно со всех сторон оставить поля размером не менее 3-4 см.

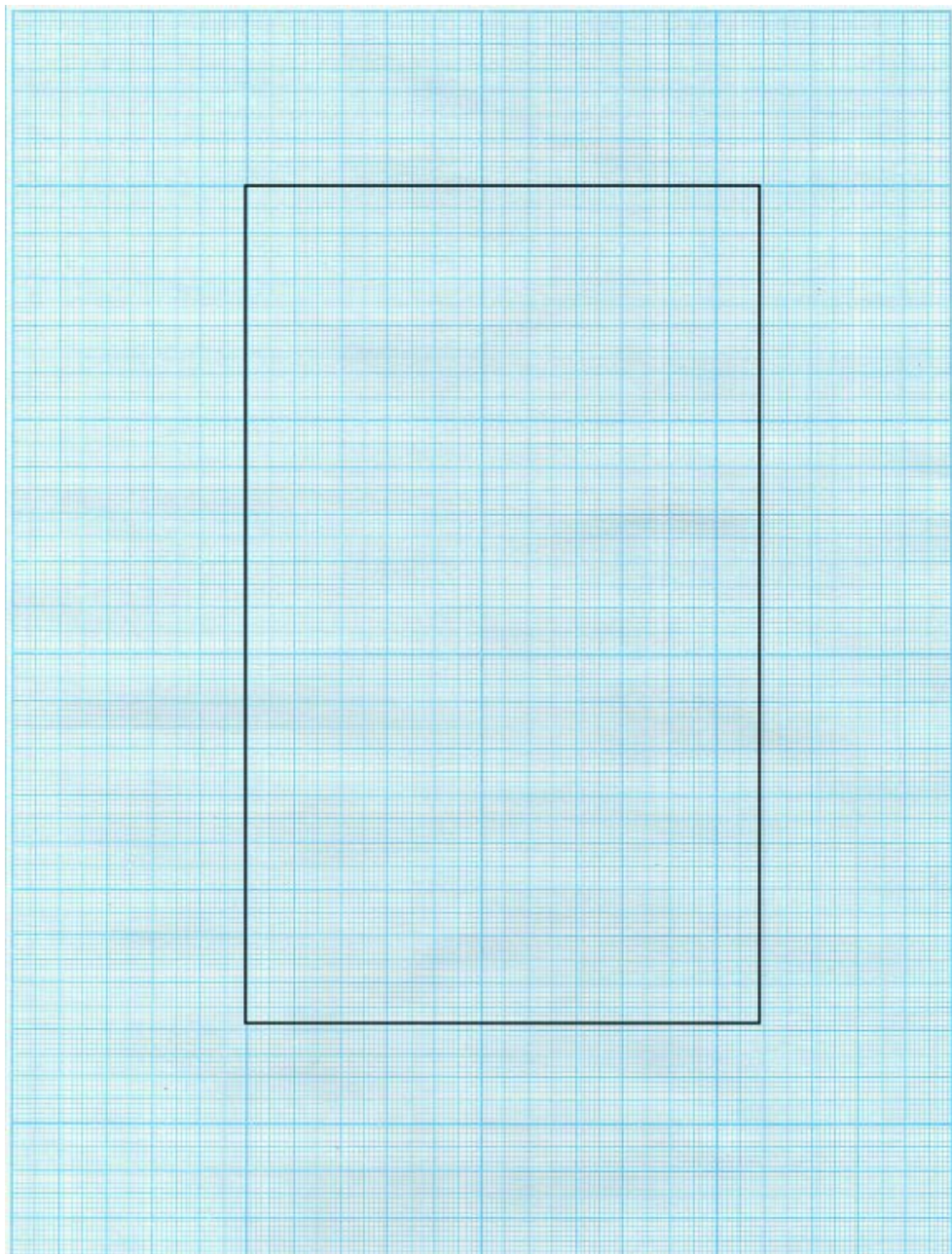


Перейдем к построению чертежа структуры в плоскости xy .

Теперь необходимо размножить координаты всех атомов в ячейке в соответствии с исходными xyz каждого атома в таблице и приведенными законами размножений c - и d -позиций.

Для нанесения атомов на чертеж удобно x -у координаты каждого атома из долей элементарной ячейки перевести в сантиметры (с поправкой на масштаб: 1 ангстрем=2 см).

Координату z переводить в сантиметры нет необходимости: высоты атомов на чертеже лучше подписывать в долях элементарной ячейки (помня что 1 по z это **больше чем 7 Å**).



Координаты всех размноженных атомов для построения чертежа структуры BaSO_4

Атом	x	y	z	x (см)	y (см)
Ba	0.1845	0.25	0.1581	3.28	2.73
Ba	0.3155	0.75	0.6581	5.61	8.18
Ba	0.8155	0.75	0.8419	14.49	8.18
Ba	0.6845	0.25	0.3419	12.16	2.73
S	0.4373	0.75	0.1913	7.77	8.18
S	0.9373	0.75	0.3087	16.65	8.18
S	0.5627	0.25	0.8087	10.00	2.73
S	0.0627	0.25	0.6913	1.11	2.73
O1	0.5890	0.75	0.1066	10.47	8.18
O1	0.4110	0.25	0.8934	7.30	2.73
O1	0.0890	0.75	0.3934	1.58	8.18
O1	0.9110	0.25	0.6066	16.19	2.73
O2	0.3183	0.75	0.0518	5.66	8.18
O2	0.6817	0.25	0.9482	12.11	2.73
O2	0.8183	0.75	0.4482	14.54	8.18
O2	0.1817	0.25	0.5518	3.23	2.73
O3	0.4204	0.97	0.3116	7.47	10.58
O3	0.0796	0.03	0.8116	1.41	0.33
O3	0.5796	0.47	0.6884	10.30	5.13
O3	0.9204	0.53	0.1884	16.35	5.78
O3	0.5796	0.03	0.6884	10.30	0.33
O3	0.9204	0.97	0.1884	16.35	10.58
O3	0.4204	0.53	0.3116	7.47	5.78
O3	0.0796	0.47	0.8116	1.41	5.13

Атомы бария пока лучше не наносить, так как они не участвуют в образовании SO_4 -тетраэдров и будут пока только загромождать чертеж.

- (1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
 (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

$$x, \frac{1}{2}, z \quad \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z + \frac{1}{2} \quad \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z} \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{2}$$

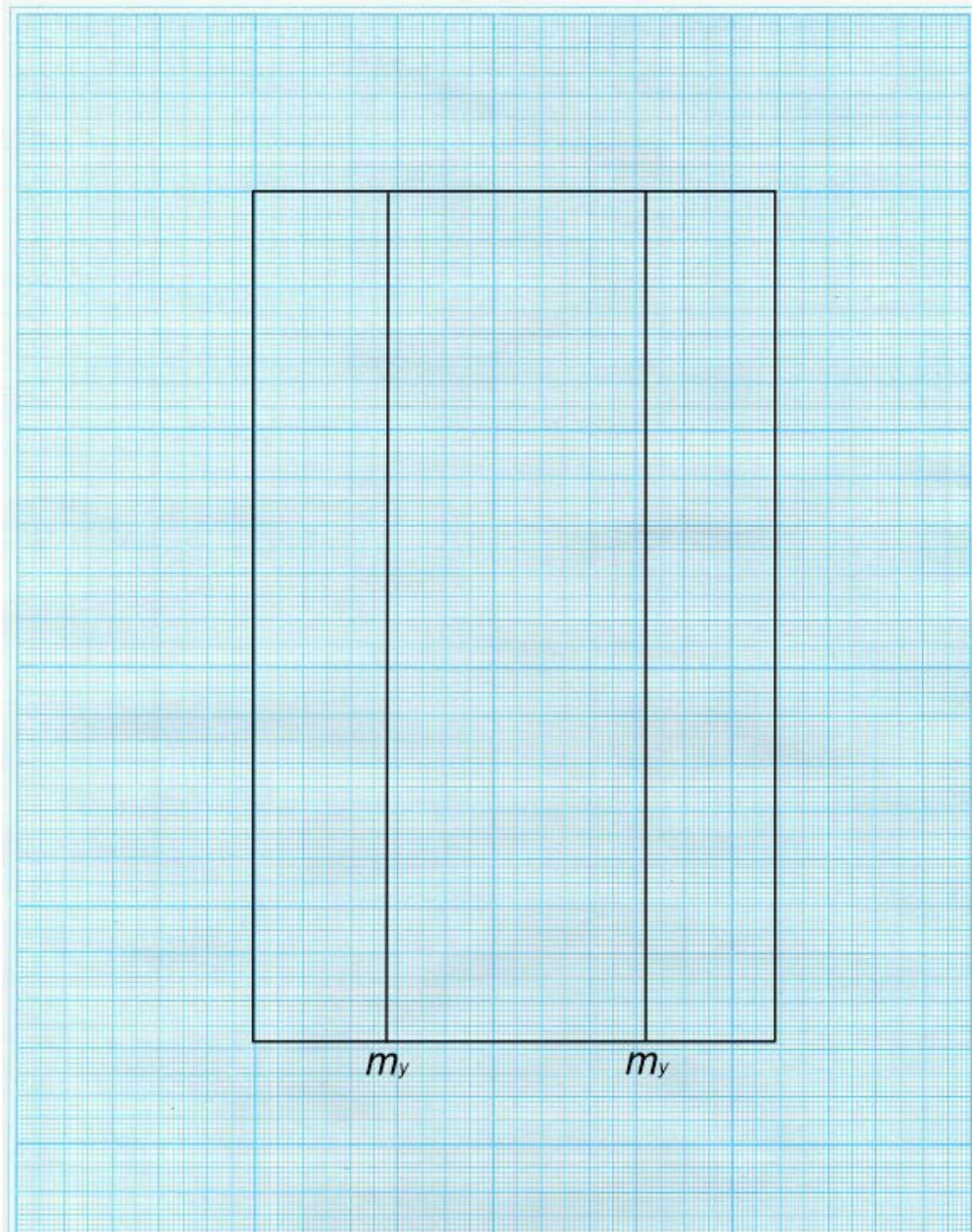
Перейдем к построению чертежа структуры в плоскости x_y .

Нанесение на чертеж меток всех размноженных атомов серы и кислорода. Около каждой атомной метки требуется нанести тип атома и его высоту (в долях ячейки, понимая, что единица измерения по этой координате составляет более 7 \AA). Следовательно, атомы, чьи метки находятся рядом на чертеже, но отличаются по высоте, например, на 0.5 долей ячейки будут удалены друг от друга более чем на 3.5 \AA и не могут быть соседями, даже если он на плане рядом).

$$\frac{1}{4} * b =$$

$$\frac{3}{4} * b =$$

m_y плоскости ускоряют нанесение атомов в частной позиции!



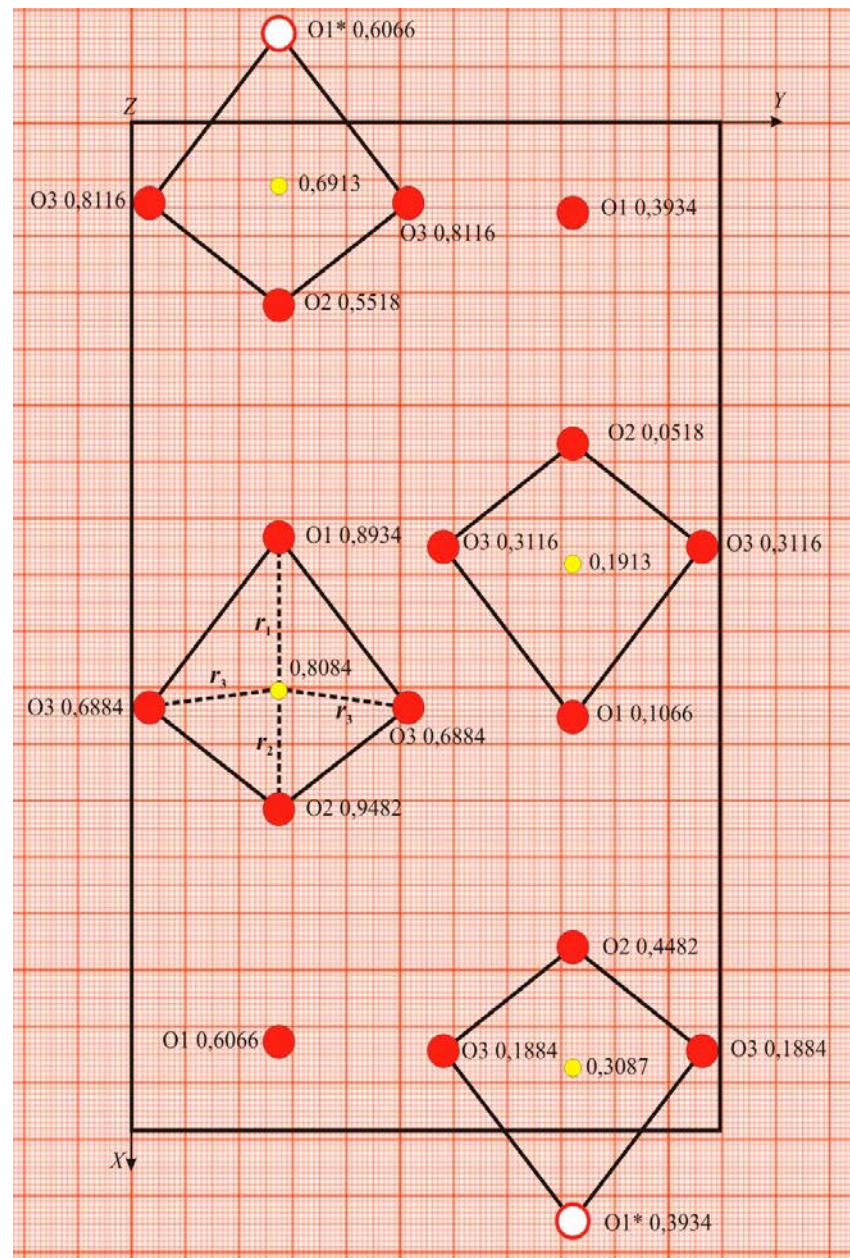
Перейдем к построению чертежа структуры в плоскости xu .

Визуальное определение ближайшей тетраэдрической координации для каждого атома серы.

Обратим внимание, что в двух случаях их 4-ех это сделать невозможно, так как четвертая вершина тетраэдра находится вне элементарной ячейки.

В этом случае необходимо путем трансляционных переносов (в данном случае, применив трансляционный перенос T_x и $-T_x$ к двум атомам O1) достроить два оставшихся тетраэдра.

Трансляционные кислороды обозначены на рисунке метками O1*. После проведения достройки можно выделить реберными линиями все четыре тетраэдра SO_4 .



Анализ неэквивалентных расстояний в SO₄-тетраэдре.

<https://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index2.php>

3. Домашняя работа №14 от 17 февраля 2025 г.

Видеозаписи лекций на платформе teach-in

1. 2-ой семестр

a	4,38
b	4,38
c	2,85

в ЖЕЛТОЕ ПОЛЕ ВВОДИМ ПАРАМЕТРЫ ЯЧЕЙКИ ВАШЕЙ СТРУКТУРЫ
размерность - ангстремы!

Координаты атома 1	
x1	0,5
x2	0,5
x3	0,5

В зеленые поля вводим координаты атомов, расстояние между которыми интересует
Координаты атома 2 размерность - доли ячейки!

x1	0,306
x2	0,306
x3	0

Расстояние

3,474673

1,864 ответ

расстояние в ангстемах - в красном поле!

23. [войти в интерактивное пособие по координационным полиэдрам \(С\) Скрыжановский С.В.](#)

24. [Зоны и символы гексагональных кристаллов](#)

25. [Зоны и символы кубических кристаллов](#)

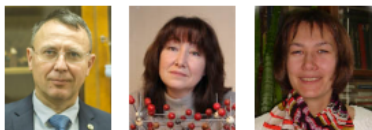
26. [Трафарет для простых форм кубических кристаллов](#)

27. [Трафарет для простых форм кристаллов низшей и средней сингоний](#)

28. [Бланк для описания структуры А5](#)

29. [Бланк для описания структуры А5 \(два на одном листе А4\)](#)

Преподаватели:



Анализ неэквивалентных расстояний в SO₄-тетраэдре.

Как видно, в тетраэдре присутствуют три различных связи S-O:
1×r₁ (S-O1), 1×r₂ (S-O2) и 2×r₃ (S-O3).

Для определения средней величины необходимо вычислить все три расстояния.

Формула для определения расстояний между атомами *i* и *j* в случае прямоугольной системы координат выглядит следующим образом:

$$r_{i-j}(\text{Å}) = \sqrt{a(\text{Å}) \times (x_i - x_j)^2 + b(\text{Å}) \times (y_i - y_j)^2 + c(\text{Å}) \times (z_i - z_j)^2}$$

где *x*, *y*, *z* каждого атома приведены в долях ячейки. Подставив конкретные *x*, *y*, *z* ближайших пар атомов *S* и *O* в формулу получаем окончательные значения:

r ₁ =	<input type="text"/>
r ₂ =	<input type="text"/>
r ₃ =	<input type="text"/>
r _{среднее} =	<input type="text"/>

Домашнее задание (весна - 3)



дооформить мм.

Добавить Ва; нанести на нее **и увидеть!** все элементы симметрии пр. гр.

В следующий раз...



- **Криво расположенная к элементам симметрии трансляция.**
- **Найди волшебные плоскости в реальной структуре.**
- **Я люблю марказит.**



И многое другое.