УДК 544.33

М. Р. БИСЕНГАЛИЕВА

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИКАТА МЕДИ (ДИОПТАЗА) КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Квантово-химическими методами рассчитаны структурные, колебательные и термодинамические свойства природного образца силиката меди - диоптаза. Силовые константы, полученные на основе кольцевых и линейных фрагментов структуры, использованы при расчете ИК-спектров и температурной зависимости теплоемкости. Результаты расчетов показали практически полное соответствие экспериментальным данным.

Квантово-химический расчет периодических систем, таких как полимеры и кристаллические структуры, имеет свои особенности, отличные от расчета одиночных молекул. Число двухатомных расстояний в изолированной молекуле конечно и определяется числом атомов. Твердые тела, с другой стороны, потенциально имеют практически бесконечное число двухатомных взаимодействий и для того, чтобы снизить их количество до контролируемой величины, необходимы некоторые приближения, ограничивающие действие межатомных сил определенным расстоянием. Именно этот вариант реализован в программном пакете MOPAC 2002 v2.30, при этом ограничения для квантовых эффектов, пренебрежимо малых на дистанциях свыше 10 А, отличаются от учета электростатических взаимодействий, которые распространяются и на большие расстояния Соответствующие интегралы перекрывания входят в состав элементов матрицы Фока наряду с одноэлектронной матрицей плотности и матрицей плотности Г-точки в обратном пространстве, которая при определенных условиях достаточна для описания зоны Бриллюэна в целом. Причем вековой детерминант для этой точки находится путем сложения матрицы Фока для центральной элементарной ячейки с матрицами смежных элементарных ячеек, заданных с помощью трансляционного вектора [1].

Для адекватного описания динамики твердого тела, помимо точного знания параметров элементарной ячейки кристалла и координат находящихся в ней атомов, необходимо учитывать взаимодействие между атомами, выражающее-

ся в силовых константах для связей и валентных углов и параметрах поляризации. Силовые постоянные, необходимые для расчета структуры и свойств молекул и кристаллов, определяются диагональными и недиагональными элементами матрицы вторых производных потенциальной энергии, общее количество которых составляет N(N+1)/2, где N – число атомов в системе [2]. Соответственно, с увеличением сложности молекулы возрастает трудоемкость вычисления силовых констант с применением квантово-химических методов расчета. Для больших систем не всегда корректна подстановка в расчет силовых постоянных, определенных для аналогичных связей и валентных углов в небольших молекулах, поскольку их окружение отличается от такового для кристаллов. Однако, если производить расчет только для законченных фрагментов подобных систем, характер взаимодействия атомов в значительной степени сохраняется [3].

Подобный расчет был произведен для кольцевого кремнекислородного аниона $[Si_6O_{18}]^{12-}$ полуэмпирическими методами квантово-химического расчета с целью определения силовых констант в этом типе связывания кремнекислородных тетраэдров. Моделью для расчета служила кольцевая структура силикат-аниона $[Si_6O_{18}]^{12-}$, состоящая из шести субъединиц SiO_4, представляющих собой правильный тетраэдр с атомами кислорода в вершинах. Свободные валентности при кислородных атомах в модели были заняты фиктивными атомами. Геометрия кольцевого силикат-аниона оптимизировалась методами MM2, MNDO и ab initio. При этом следует отметить, что по длинам связей наиболее близка к экспериментальным данным оптимизация по методу MM2. Для оптимизированных структур произведен расчет силовых величин методом MNDO. Полученные таким путем силовые матрицы содержали диагональные элементы матрицы вторых производных потенциальной энергии, которые хорошо совпадали между собой для трех названных методов.

Помимо этого, были вычислены нормальные колебания кремнекислородного кольца, которые в области 900-1000 $см^{-1}$ дали группу из трех интенсивных линий, характерную для ИК-спектров кольцевых силикатов и показавшую хорошее совпадение с положением полос поглощения в экспериментальных спектрах.

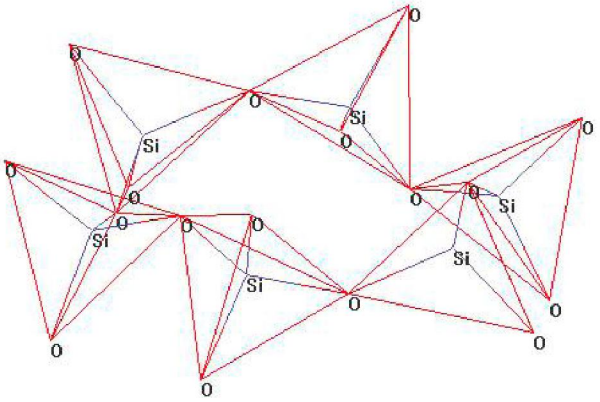

Рис.1. Структура кремнекислородного аниона $Si_6O_{18}^{12-}$

Рассчитана структура кольцевого аниона, представленная на рис. 1. Некоторый поворот кремнекислородных тетраэдров поочередно вверх и вниз характерен для структуры диоптаза – водного силиката меди, в котором силикатные кольца несколько искажаются, стремясь к устойчивой конфигурации из шести молекул воды между ними [4].

На основании результатов полуэмпирического расчета по методу MNDO предпринята попытка вычисления колебаний природных минералов, в составе которых присутствует шестичленное силикатное кольцо, одним из которых является диоптаз $Cu_6Si_6O_{18}\cdot 6H_2O$. Данные о параметрах его элементарной ячейки и атомных координатах, использованные при составлении z-матрицы, взяты из работы [5].

Вычисленные силовые постоянные применены при моделировании ИК-спектра поглощения диоптаза. Помимо силовых констант в кремнекислородном кольце необходимы были также сведения о силовых взаимодействиях атомов меди, кислорода и кремния. Фрагмент для квантово-химического расчета в этом случае представлял колонку из медькислородных октаэдров, соединенных между собой по ребру, а по вершинам – через ребра кремнекислородных тетраэдров. Величины диагональных силовых констант для диоптаза, использованные в расчете, даны в табл. 1.

Таблица 1. **Значения силовых констант для диоптаза, мдин/Å**

K_q (Cu-O)	1.09
K_q (Si-O)	1.40
$K_г$ (O-Si-O)	0.25
$K_д$ (Si-O-Si)	0.23
$K_д$ (Cu-O-Si)	0.16
$K_г$ (Cu-O-Cu)	0.32
$K_д$ (O-Cu-O)	0.26

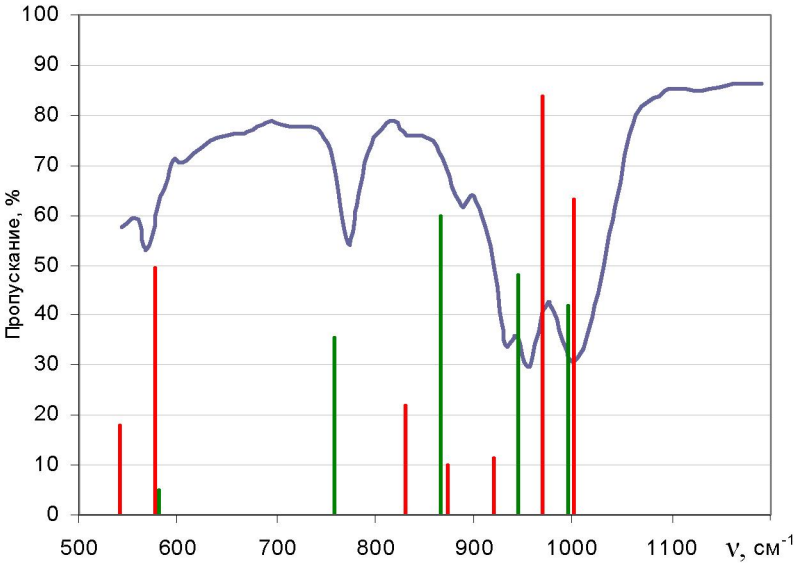

Рис.2. Экспериментальный ИК-спектр и расчетные ИК-линии диоптаза
(- эксперимент, - колебания класса A_u, - колебания класса E_u)

Расчет частоты колебаний кристаллической решетки заключается в определении и диагонализации динамической матрицы для колебаний пар атомов с массами m_i и m_j, в которую входят силовая матрица вторых производных потенциальной энергии V_{ij}^{xx} и матрица собственных векторов h_{in} и собственных значений λ_n, связанных с частотами фононов ω_n соотношением $\omega_n^2=\lambda_n$ [6]:

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} V_{ij}^{xx} \rightarrow \sum_j D_{ij} h_{jn} = \lambda_n h_{in}.$$

Вычисленные таким способом колебания для ИК-спектра диоптаза после незначительной вариации силовых констант показали хорошее совпадение с экспериментальными данными [7] (рис. 2). Как видно из рис. 2, расхождение между положениями максимумов поглощения в экспериментальном спектре и соответствующими расчетными частотами колебаний в кристаллической структуре диоптаза не превышают 20 см$^{-1}$, относительные интенсивности расчетных линий также показывают удовлетворительное соответствие эксперименту.

Численные значения положений и интенсивностей линий в спектре представлены в табл.2 в сравнении с другими экспериментальными данными [8]. Следует отметить, что положения и интенсивности полос в экспериментальных спектрах диоптаза, приведенных в [7] и [8], довольно заметно различаются, несмотря на то, что образцы в обоих случаях являются минералами одного и того же месторождения Алтын-Тюбе, Казахстан.

Точное вычисление величины интенсивности колебания в ИК-спектре связано с определением истинного заряда атомов в кристаллической решетке в соответствии с формулой:

$$\xi_n = \sum_i P_i e_{in},$$

где ξ_n – интенсивность колебания для моды n; P_i – эффективный атомный заряд для i-го атома; e_{in} – соответствующие атомные смещения. Поскольку распределение зарядов по атомам во фрагменте кристаллической решетки отличается от такового для кристаллической структуры в целом, при расчете интенсивностей использовались заряды, свойственные данному атому.

Группа из трех интенсивных линий в расчетном спектре диоптаза в области 900-1000 см$^{-1}$ соответствует колебаниям кремнекислородного кольца и характерна для всех кольцевых силикатов. Эта же группа является основной в расчетном спектре кремнекислородного аниона $[Si_6O_{18}]^{12-}$, в котором присутствуют и колебания, представленные в спектре диоптаза линиями при 540 и 575 см$^{-1}$. Интенсивные линии при 760 и 870 см$^{-1}$ относятся к продольным колебаниям связи Cu-O в медекислородных октаэдрах; поперечные колебания при этом имеют малую интенсивность.

Таблица 2. **Частоты и интенсивности (в единицах заряда электрона) линий инфракрасного спектра диоптаза**

Эксперимент [8]		Расчет LADY с силовыми константами MNDO		
Частота, см$^{-1}$	Интенсивность dP/dQ	Класс колебаний	Частота, см$^{-1}$	Интенсивность dP/dQ
530	1.351	A_u	541.5	0.44886
550	1.084	A_u	576.1	1.23395
		E_u	580.1	0.128215
		E_u	580.1	0.128212
740	0.660	E_u	758.7	0.884002
		E_u	758.7	0.883988
		A_u	831.1	0.542528
830	0.697	E_u	866.1	1.50038
		E_u	866.1	1.50038
		A_u	874.3	0.249574
		A_u	919.7	0.283106
930	1.880	E_u	945.3	1.20178
		E_u	945.3	1.20177
970	1.684	A_u	970.1	2.10095
		E_u	995.4	1.05017
		E_u	995.4	1.05016
1010	1.779	A_u	1001.1	1.58147

Таблица 2. **Силовые константы для $[Si_6O_{18}]^{12-}$ и $[SiO_4]^{4-}$, мдин/А**

Силовая константа	$[Si_6O_{18}]^{12-}$	$[SiO_4]^{4-}$
K_q (SiO)	1.40	2.05
K_γ (OSiO)	0.25	0.27
K_δ (SiOSi)	0.23	-

Для сравнения был произведен расчет силовых постоянных изолированного иона $[SiO_4]^{4-}$ по аналогичной методике, расчеты которого показали, что диагональная силовая константа растяжения связи завышена по сравнению с ионом $[Si_6O_{18}]^{12-}$, как и силовые константы деформации валентного угла [9]. Кроме того, в кольцевом ионе вычислена силовая константа для линейной координации Si–O–Si, отсутствующей в тетраэдрическом ионе. Величины силовых констант для тетраэдрического и кольцевого анионов приведены в табл. 2.

Рассчитанные значения колебательных частот системы и их энергий могут быть использованы для расчета термодинамических величин, таких как теплоемкость, энтропия и внутренняя энергия при заданной температуре. Для термодинамических расчетов предварительно определяется волновое число $\omega_i = \nu_i/c$ для i-го колебания ν_i (в см$^{-1}$), а также соответствующая ему колебательная энергия при температуре T:

$$E\omega_i = \exp(-h\nu_i/kT) = \exp(-\omega_i hc/kT).$$

Вибрационная составляющая теплоемкости в этом случае выражается следующим уравнением:

$$C_{vib} = R(hc/kT)^2 \sum_i \left\{ \frac{\omega_i^2 E_{\omega_1}}{(1-E_{\omega_1})^2} \right\},$$

в котором R – универсальная газовая постоянная, h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, k – константа Больцмана [1].

Результаты квантово-химического расчета теплоемкости диоптаза с использованием полуэмпирического метода MNDO представлены на рис. 3, на котором видно, что они показывают практически полное совпадение с экспериментом [10]. В свою очередь, это указывает на справедливость вышеприведенных результатов, поскольку термодинамические функции рассчитываются на основании данных о вибрационных состояниях системы.

Таким образом, при расчете силовых констант больших субструктурных единиц целесообразно использовать полуэмпирические методы квантово-химического расчета как для опти-

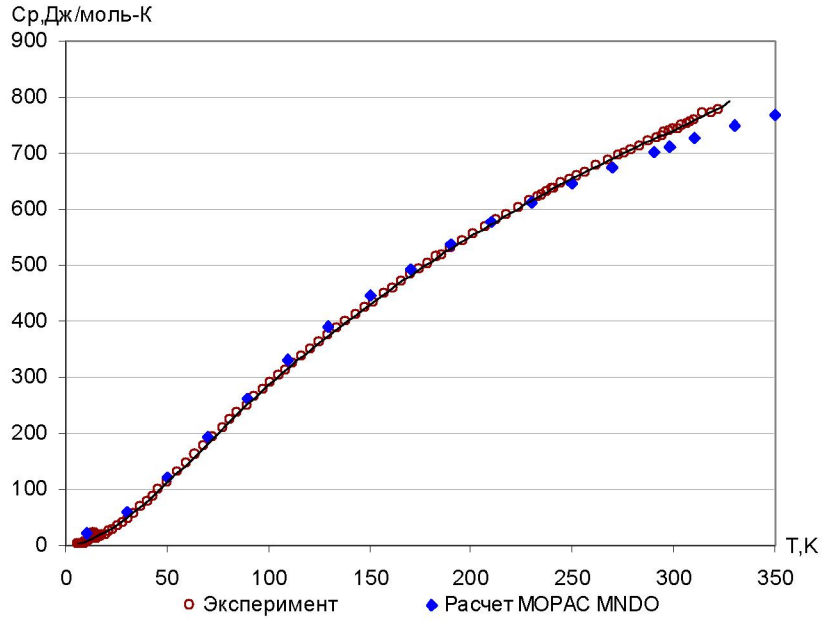

Рис.3. Экспериментальная и расчетная зависимости теплоемкости диоптаза от температуры

мизации геометрии, так и для непосредственного расчета силовой матрицы. Значения силовых констант, полученные при расчете фрагментов структуры, являются вполне достоверными и могут быть использованы для адекватного отображения динамики и колебаний кристаллической решетки твердых тел, а также их термодинамических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. http:// www.fqs.pl

2. *Коптев Г.С., Пентин Ю.А.* Расчет колебаний молекул. М.: МГУ, 1977. 212 с.

3. *Lazarev A.N., Mirgorodsky. A.P.* Molecular force constants in dynamical model of α-quartz // Phys. Chem. Minerals. 1991. Vol.18. P.231-243.

4. Ribbe P.H., Gibbs G.V., Hamil M.M. A refinement of the structure of dioptase, $Cu_6[Si_6O_{18}]\cdot 6H_2O$ // Am.Mineral. 1977. V. 62. P. 807-811.

5. *Белов Н.В., Максимов Б.А., Нозик Ю.З., Мурадян* Л.А. Уточнение кристаллической структуры диоптаза $Cu_6Si_6O_{18}\cdot 6H_2O$ методами рентгеновской и нейтронной дифракции // Докл. АН СССР. 1978. Т.239, №4. С. 842-845.

6. *Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu.* Preprint JINR E14-2001-159, 2001.

7. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 190 с.

8. *Болдырев А.И.* ИК спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.

9. *Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Агельменев М.Е.,* Бект урганов Н.С. Квантово-химическое моделирование кольцевого кремнекислородного аниона $[Si_6O_{18}]^{12-}$ // Тез. докл. XV Межд. конф. по химической термодинамике. – Москва, 27 июня-2 июля 2005 г. Т.1. 257 с. С.61.

10. *Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V.,* Bisengalieva M.R. Thermodynamic properties of copper silicate: dioptase: $Cu_6Si_6O_{18}\cdot 6H_2O$ // J.Chem.Thermodynamics. 1993. Vol.25. P.621-630.

Резюме

Мыс силикатының табиғи үлгісі – диоптаздың құрылымдық, тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерін кванттық-химиялық әдістерімен есептелген. ИК-спектрлерін және жылусыйымдылықтың температуралық тәуелділігін есептеуде құрылымның айналмалы және түзу фрагменттерінің негізінде алынған күштік константалары қолданылған. Есептеу нәтижелері зертханалық мән-дерімен толықтай сәйкес келді.

Институт проблем комплексного освоения недр, г. Караганда

Поступила 10.11.2007 г.