

М. Р. БИСЕНГАЛИЕВА

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ РЯДА ХЛОРИДОВ МЕДИ

Квантово-химический расчет нантокита.

Нантокит CuCl является редким природным минералом, одним из представителей в ряду нормальных хлоридов, встречающихся в зонах окисления рудных месторождений. CuCl имеет решетку типа ZnS , кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой $F\bar{4}3m$. Пара-

метры его элементарной ячейки: $a=b=c=5,4057 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [1]. Расположение атомов в ячейке нантокита, рассчитанное с помощью программы LADY, показано на рис. 1.

Для полученного атомного ансамбля произведены вычисления с применением полуэмпири-

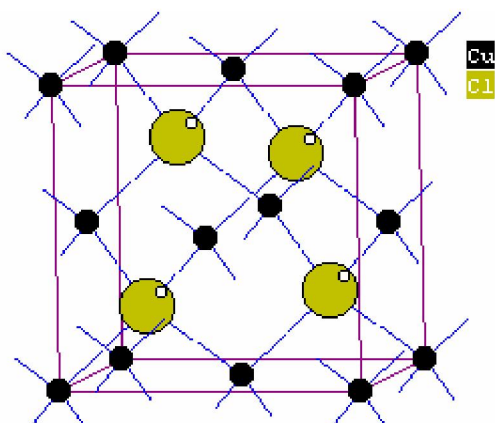


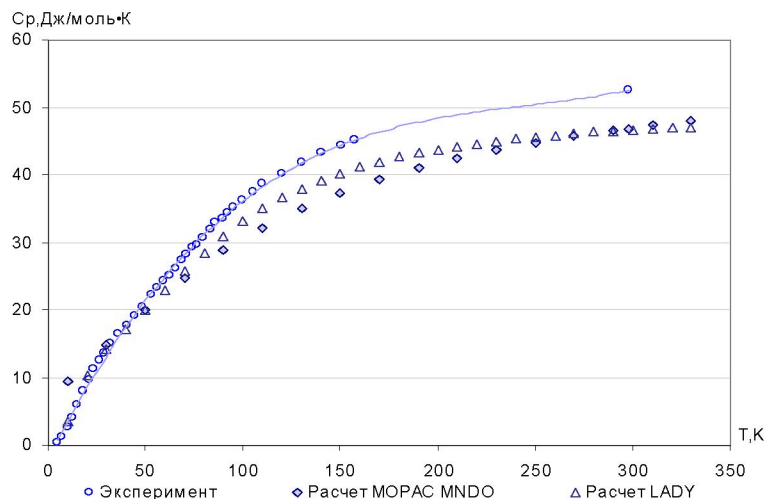
Рис. 1. Элементарная ячейка нантокита

ческих методов и метода валентно-согласованного поля, при этом для квантово-химического расчета по методу MNDO использовался кластер, состоящий из восьми элементарных ячеек (64 атома). В результате получены теоретические значения теплоемкости хлорида меди в интервале температур 10–330 К.

Наиболее надежные низкотемпературные измерения теплоемкости хлорида меди CuCl были проведены в интервале 5–160 К [2]. С учетом значения теплоемкости хлорида меди при стандартной температуре $C_{p,298,15\text{K}}$, данной в [3], выполнена экстраполяция экспериментальных значений теплоемкости от 160 до 298,15 К, которая дала удовлетворительную зависимость $C_p=f(T)$. На рис. 2 показано сопоставление расчетных значений теплоемкости с экспериментальными данными.

Как видно из рис. 2, расчетные зависимости теплоемкости, найденные как квантово-химическими методами, так и по модели валентно-силового поля, занижены по сравнению с экспериментальными данными. Такое расхождение можно объяснить тем, что хлорид меди, несмотря на свою ковалентную природу, обладает наивысшей ионностью среди кристаллов подобной структуры и проявляет ряд аномальных свойств.

Рис. 2. Экспериментальная и расчетные температурные зависимости теплоемкости нантокита



Квантово-химический расчет толбачита и меланоталлита. Толбачит CuCl_2 как природный минерал был описан среди продуктов Большого трещинного Толбачинского извержения [4]. Обладает моноклинной бета-сингонией с пространственной группой $C2/m$. В работе [4] путем рентгенографического исследования определены параметры элементарной ячейки: $a=6,89$, $b=3,31$, $c=6,82$, $\beta=122,3^\circ$. Кристаллическая структура толбачита в отличие от прочих рассматриваемых соединений меди характеризуется не трехмерной решеткой, составленной из атомов хлора и меди, а двумерным слоистым строением, при этом каждый слой сформирован вполне правильными медно-хлоридными октаэдрами. Пространственная конфигурация элементарной ячейки толбачита, рассчитанная с применением программы LADY, представлена на рис. 3.

Меланоталлиту Cu_2OCl_2 , также являющемуся продуктом в основном вулканической деятельности, первоначально приписывалась возможная формула CuCl_2 , однако было показано, что он морфологически отличается от толбачита [5]. В кристаллографическом плане меланоталлит характеризуется орторомбической сингонией с пространственной группой $Fddd$. Кристаллическая структура меланоталлита состоит из взаимно перекрещивающихся лент, образованных квадратами с атомами меди в центрах и атомами кислорода и хлора в вершинах. Особенность такой структуры выражается в аномальном температурном коэффициенте расширения, который положителен вдоль оси a элементарной ячейки и отрицателен вдоль оси b . Параметры элементарной

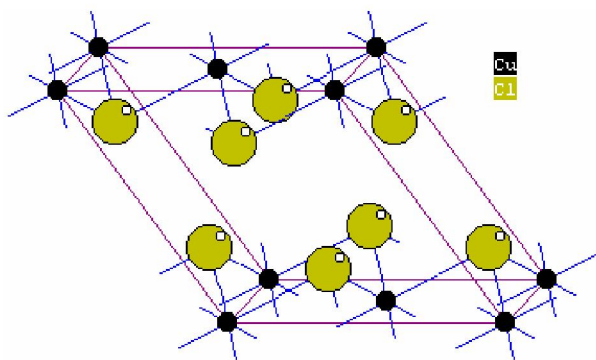


Рис. 3. Элементарная ячейка толбачита

ячейки меланоталлита описываются следующими величинами: $a=7,4691$, $b=9,5969$, $c=9,7000$ [6]. Пространственное расположение атомов в элементарной ячейке меланоталлита представлено на рис. 4.

После получения данных об атомных координатах в элементарной ячейке с помощью программы LADY были составлены исходные Z -матрицы для квантово-химического расчета. В исходных файлах при этом было отражены параметры элементарной ячейки, направления трансляционных векторов и число элементарных ячеек, входящих в расчет. Размеры исходного кластера в квантово-химическом расчете для тол-

бачита составляли $13,8$, $6,6$ и $13,6$ Å (8 элементарных ячеек, 48 атомов) и для меланоталлита $14,9$, $9,6$ и $9,7$ Å (2 элементарных ячейки, 80 атомов).

После проведения квантово-химического расчета и получения значений валентных силовых констант в программе LADY был произведен расчет инфракрасного спектра толбачита. Экспериментальный ИК-спектр хлорида меди CuCl_2 , являющегося аналогом толбачита, в диапазоне частот $200-1000$ cm^{-1} обладает довольно простой структурой [7]. Это обстоятельство, а также сравнительно небольшое количество силовых констант в структуре толбачита, позволили достичь очень высокого соответствия расчетного и экспериментального спектров (рис. 5).

Теплоемкость толбачита была рассчитана квантово-химическим методом PM5 и по модели валентно-согласованного поля. Полученные

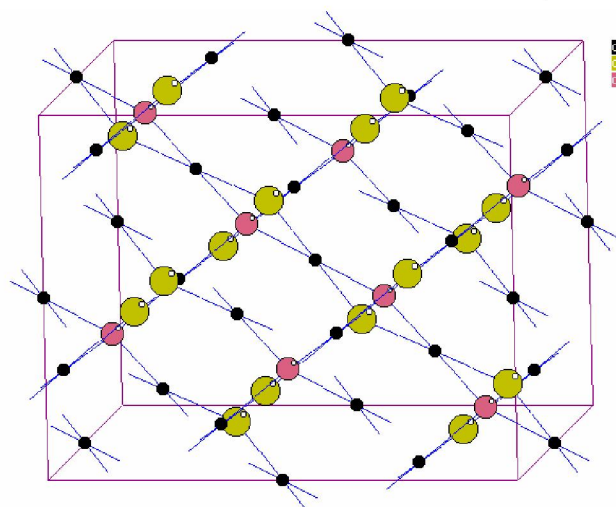


Рис. 4. Элементарная ячейка меланоталлита

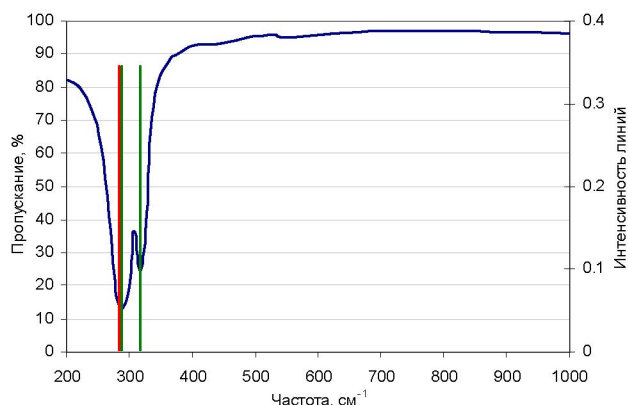


Рис. 5. Экспериментальный и расчетный (LADY) спектр толбачита

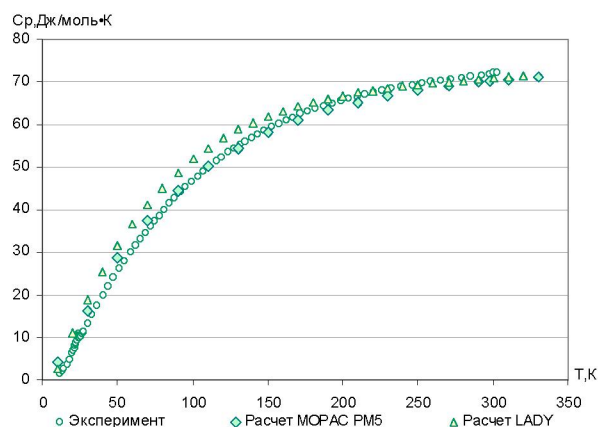


Рис. 6. Экспериментальная и расчетные температурные зависимости теплоемкости толбачита

данные в сравнении с экспериментальными [8] приведены на рисунке 6, из которого видно, что квантово-химический расчет показывает довольно высокое совпадение с экспериментом, в то время как расчетная кривая по методу валентно-силового поля занижается по мере роста температуры. По всей видимости, такое поведение зависимости связано с тем, что в программе LADY вычисляется только фонный вклад в теплоемкость соединения, в то время как в толбачите наблюдается низкотемпературный магнитный переход при 23,9 К.

Наличие квантово-химических расчетов теплоемкости для толбачита CuCl_2 , хорошо совпадающих с экспериментальными данными, а также квантово-химических расчетов теплоемкости для тенорита CuO , позволяет произвести не только непосредственный расчет температурной зависимости теплоемкости для меланоталлита $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ квантово-химическими методами и по модели валентно-силового поля, но и определить его теплоемкость аддитивным методом на основании произведенных вычислений.

Подобный подход тем более актуален, поскольку для меланоталлита в силу его чрезвычайной редкости, как и для многих редких природных минералов, до сих пор отсутствует целый ряд экспериментальных данных по многим важным физико-химическим характеристикам. Например, в работе [9] отмечается, что для некоторых минералов, в том числе и для меланоталлита, отсутствуют экспериментальные данные по рамановским спектрам.

Таким образом, для меланоталлита был произведен расчет температурной зависимости теплоемкости полуэмпирическим методом PM5 и по модели валентно-силового поля, а также определена его теплоемкость путем суммирования значений теплоемкости тенорита и толбачита, найденных квантово-химическими методами. Полученные расчетные значения температурной зависимости теплоемкости приведены на рис. 6.

Приближенная оценка теплоемкости меланоталлита по правилу Неймана-Коппа дает величину теплоемкости при стандартной температуре $C_p^{298} \approx 120,5$ Дж/моль·К. Это значение согласуется с величинами, полученными при квантово-химическом расчете меланоталлита и нахождении аддитивной зависимости (107,3 и 111 Дж/моль·К соответственно), в то время как расчет LADY дает заниженные значения, как и в случае толбачита.

Квантово-химический расчет атакамита. Для получения информации о распределении силовых полей в кристалле атакамита $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ был проведен сопоставительный анализ между экспериментальными и теоретическими данными (ИК-спектр) в рамках обратной спектральной задачи.

По программе LADY был произведен расчет атакамита. В исходном файле программы задавались атомные позиции равновесной кристаллической структуры атакамита. Симметрия кристалла атакамита соответствует орторомбической сингонии с пространственной группой $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a=6,03$, $b=6,865$, $c=9,12$ и числом атомов в ячейке $Z=36$ [1].

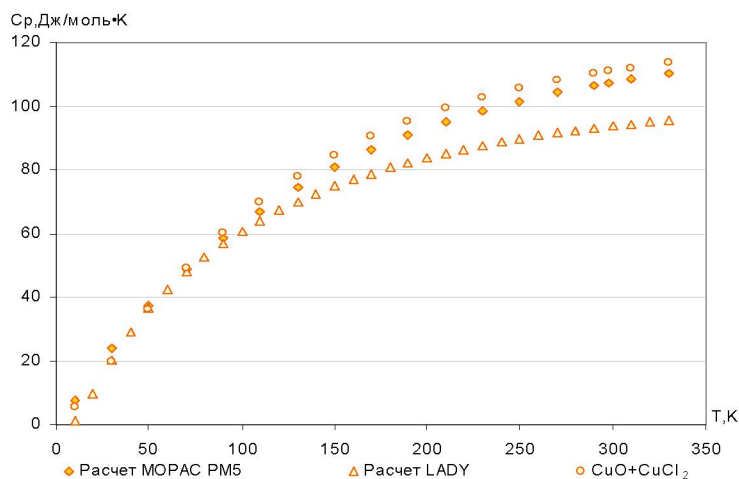


Рис. 7. Расчетные температурные зависимости теплоемкости меланоталлита

На основе построения элементарной ячейки кристалла были определены валентные связи между атомами, необходимые для моделирования колебательного ИК-спектра атакамита в рамках метода валентно-силового поля. На рис. 8 приведен расчетный ИК-спектр без учета силовых постоянных, соответствующий нормальным колебательным состояниям.

Из рис. 8 видно, что в интервале частот 800-1000 см^{-1} отсутствуют линии, характерные для атакамита. Анализ расчетных колебательных частот показал смещение этих линий в длинноволновую область 400-600 см^{-1} , также как и для линий колебаний ОН-группы из области 3200-3400 см^{-1} в область 1170-1300 см^{-1} .

В квантово-химических расчетах с применением программы MOPAC использованы перио-

дические условия Борна-Кармана для задания параметров элементарных ячеек, при которых исходный кластер рассчитывается таким образом, как если бы он находился в окружении себе подобных. На основании данных о положении атомов, вычисленных в программе LADY, были построены кластеры, состоящие из 3, 4 и 6 элементарных ячеек (108, 144 и 216 атомов соответственно).

С помощью метода MNDO рассчитаны силовые константы валентных связей и углов. Максимально возможное количество ячеек, которое можно было использовать при проведении этих расчетов, оказалось равным 4. Установлено, что с увеличением количества ячеек наблюдается уменьшение значений силовых констант. Учитывая, что реальный кристалл обладает несравнен-

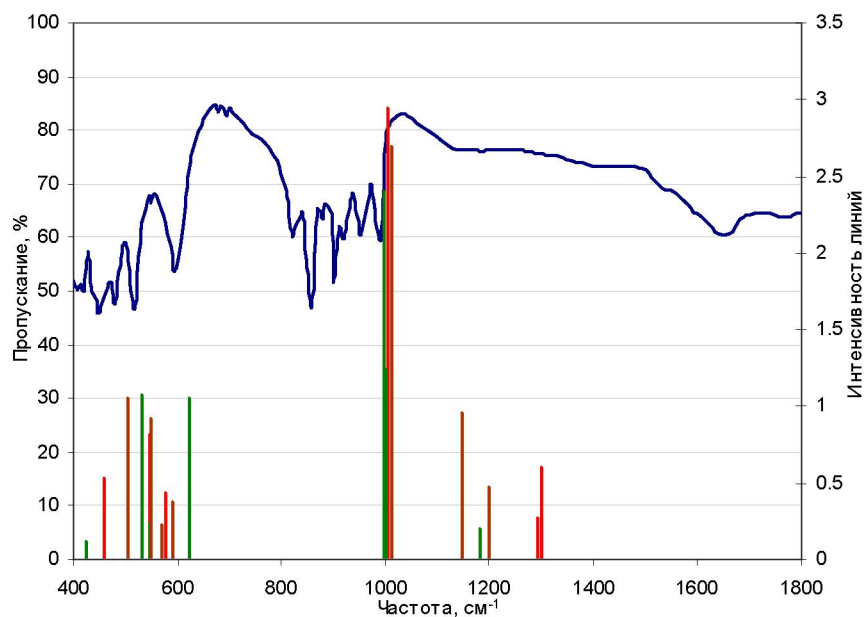


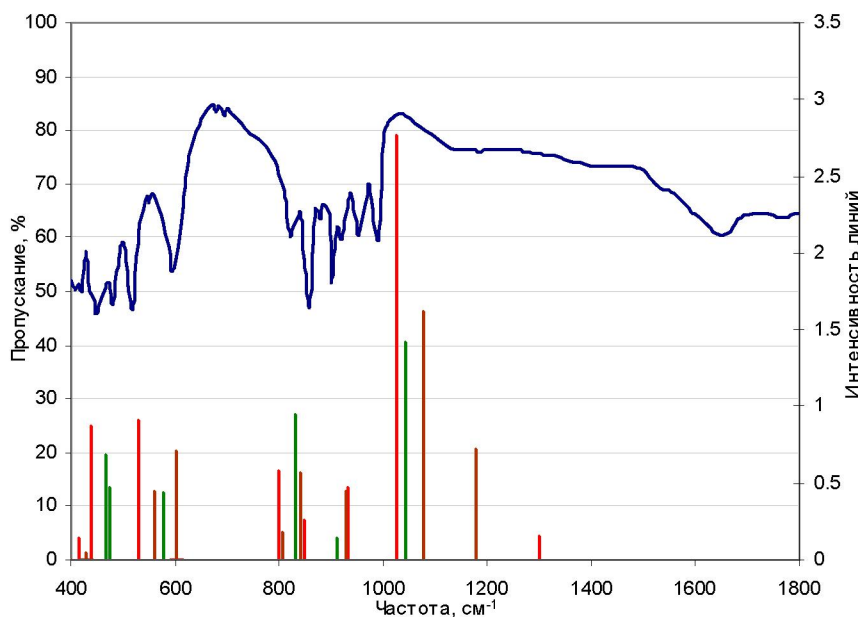
Рис. 8. Экспериментальный [11] и теоретический спектр атакамита, полученный в программе LADY без учета силовых констант связей и углов

но большим количеством таких образований, можно ожидать лучшее совпадение теоретического и экспериментального спектра при уменьшении значений силовых констант валентных связей и углов.

Расчет ИК-спектра с использованием силовых констант привел к смещению частот в коротковолновую область, что вызвало необходимость смещения всего спектра в сторону умень-

шения волнового числа с изменением интенсивности отдельных спектральных линий. Поэтому проводилась вариация силовых констант валентных связей и углов, отвечающих колебаниям соответствующих групп атомов в кристалле атакамита, с целью нахождения таких значений, при которых теоретический спектр максимально отвечал бы экспериментальному. ИК-спектр при этих значениях приведен на рис. 9.

Рис. 9. Экспериментальный и теоретический спектр атакамита, полученный путем вариации силовых констант связей и углов



Из распределения энергии по частотам колебаний были определены атомы, колебания которых дают максимальные вклады в интенсивность и положение этих спектральных линий. Установлено, что рассматриваемые линии спектра соответствуют колебаниям валентно несвязанных атомов, поэтому изменение силовых констант валентных связей и углов на положении линий не сказывается.

Учет взаимодействия валентно несвязанных атомов был осуществлен путем задания вклада межатомного потенциала взаимодействия. В данных расчетах использовалась модель Борна-Кармана с продольной и поперечной силовыми константами, первоначально равными соответствен-

но $A=250,17 \text{ аДж/Å}^2$ и $B=0,3834 \text{ аДж/Å}^2$. Изменяя параметры потенциалов, соответствующие взаимодействию тех атомов, которые дают максимальные вклады в существование данной спектральной линии, были подобраны такие их значения, при которых теоретический

ИК-спектр атакамита близок к экспериментальному (рис. 10).

Полученные значения колебательных состояний использованы нами при расчете температурной зависимости теплоемкости атакамита. Теплоемкость атакамита рассчитана в программе MOPAC методом MNDO и в программе LADY при всех промежуточных результатах с получением модели, наилучшим образом согласующейся с экспериментом [11]. Результаты расчетов представлены на рис. 11.

Анализ расчетов показал, что расчет теплоемкости в программе MOPAC методом MNDO дает заниженные значения (MOPAC), также как и результаты расчетов в программе LADY с использованием только силовых констант валентных углов и связей без дополнительной вариации (LADY+MOPAC), в то время как расчет в программе LADY без учета силовых констант дает, наоборот, завышенные результаты теплоемкости (LADY).

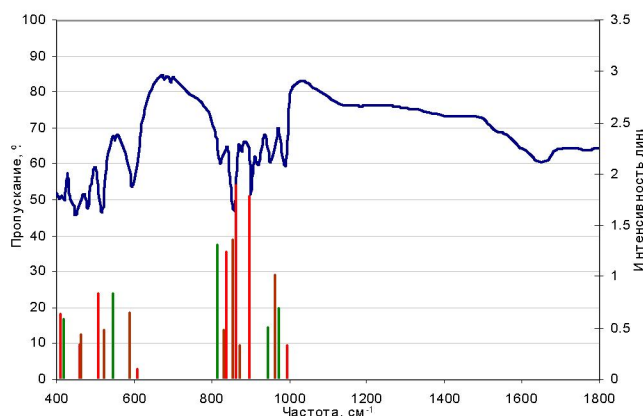


Рис. 10. Экспериментальный [10] и теоретический спектр атакамита, полученный вариацией потенциалов межатомного взаимодействия валентно несвязанных атомов

Из двух наборов силовых констант, соответствующих ИК-спектрам, полученным путем значительной (LADY 1) и незначительной (LADY 2) вариации параметров A и B межатомного потенциала при одинаковых значениях силовых констант валентных углов и связей, наилучшее совпадение наблюдается в случае незначительной вариации параметров потенциала межатомного взаимодействия.

Таким образом, на примере минералов ряда хлоридов меди показана возможность комплексного комбинированного расчета колебательных и термодинамических свойств природных минералов с использованием как квантово-химических методов, так и модели валентно-силового поля, а также аддитивной схемы расчета теплоемкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://database.iem.ac.ru/minicryst>
2. Vardeny Z., Gilat G., Moses D. Specific heats and lattice dynamics of cuprous halides // Phys. Rev. 1978. V. 18, N 8. P. 4487-4495.
3. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of halides // U. S. Bur. Mines Bull. 1984. № 674. 826 p.
4. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новый минерал толбачит CuCl_2 // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 2. P. 415-417.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Химическая формула и кристаллохимические характеристики меланоталлита, Cu_2OCl_2 // Зап. Всес. минер. общ. 1982. Т. 111. С. 562-565.
6. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C. The cuprite-like framework of OCu_4 tetrahedra in the crystal structure of

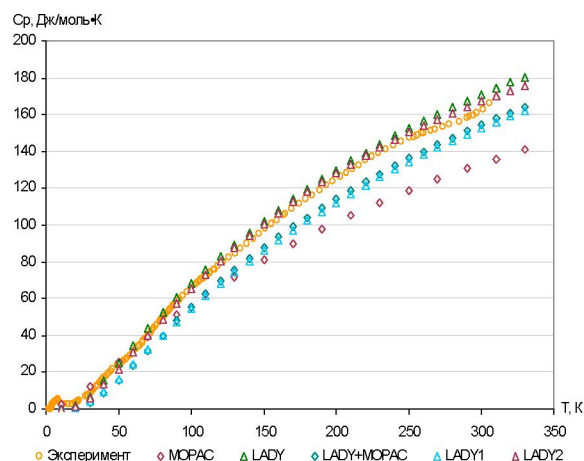


Рис. 11. Экспериментальная и расчетные температурные зависимости теплоемкости атакамита

synthetic melanothallite, Cu_2OCl_2 , and its negative thermal expansion // Canad. Mineral. 2002. V. 40. P. 1185-1190.

7. Юрченко Э.Р., Кустова Г.Н., Бацапов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981. 144 с.

8. Stout J.W., Chisholm R.C. Heat capacity and entropy of CuCl_2 and CrCl_2 from 11 to 300 K. Magnetic ordering in linear chain crystals // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 979-991.

9. Bouchard M., Smith D.C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history of archaeology, especially on corroded metals and coloured glass // Spectrochimica Acta. 2003. V. A 59. P. 2247-2266.

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

11. Bissengaliyeva M.R., Kiseleva I.A., Melchakova L.V. The molar capacity of hydrous copper chloride: atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ // J. Chem. Therm. 1997. V. 29. P. 345-352.

Резюме

Біркатар мыс хлоридтерінің минералдарының көмегімен квантты-химиялық, валентті-күштік өрісінің моделін және жылусыйымдылықты есептеудің аддитивті тәсілін қолданып, осы табиғи қосылыстардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерін кешенді жинақы есептеу мүмкіндігі көрсетілген.

Summary

In this work on the example of natural copper minerals of chlorides series the possibility of complex combine calculations of vibrational and thermodynamic properties of there natural compounds was presented with using quantum-chemical methods, valence force field model and additional scheme of heat capacities calculation.

УДК 544.33

Институт проблем комплексного освоения недр, г. Караганда

Поступила 3.06.07г.