

УДК 544.33

M. R. БИСЕНГАЛИЕВА

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФАТОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТОВ

(Представлена академиком НАН РК Н. С. Бектургановым)

Произведен квантово-химический расчет колебательных свойств и термодинамических функций для халькоцианита, долерофанита, антлерита и брошантита полуэмпирическими методами MNDO и PM5. Вычислены инфракрасные спектры данных минералов по модели валентно-силового поля при вариации силовых констант. Полученные результаты хорошо согласуются с калориметрическими и спектроскопическими экспериментальными данными.

Современные полуэмпирические методы, входящие в состав программного пакета MOPAC 2002 v2.3, позволяют произвести с высокой точностью квантово-химический расчет колебательных состояний и термодинамических функций для систем с большим количеством атомов, что является характерной особенностью элементарных ячеек большинства кристаллических структур, к которым относятся природные сульфаты меди.

Для задания исходной кристаллической структуры минералов и расчета их инфракрасных спектров, а также теплоемкости решетки в рамках динамической модели валентно-силового поля применялась программа расчета динамики кристаллической решетки LADY. При этом для проведения расчетов использовались данные, полученные в результате квантово-химических вычислений, в частности, силовые константы валентных связей и углов исследуемых сульфатных минералов меди. Поскольку силовые постоянные в данной модели оказывают влияние на функцию потенциальной энергии, соответственно они вносят вклад в положение линий в колебательном спектре и их интенсивность.

Халькоцианит $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относится к орторомбической сингонии и пространственной группе Pnma. Параметры его элементарной ячейки являются следующими: $a=8,409$, $b=6,709$, $c=4,833$, число атомов в ячейке $Z=24$ [1].

Долерофанит $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ обладает моноклинной бета сингонией с пространственной группой C2/m. Параметры элементарной ячейки: $a=9,355$, $b=6,312$, $c=7,628$, $\beta=122,3^\circ$, число атомов в ячейке $Z=32$ [1].

Антлерит $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ принадлежит к орторомбической сингонии и пространственной группе

Pnma. Параметры элементарной ячейки: $a=8,244$, $b=6,043$, $c=11,987$, число атомов в ячейке $Z=64$ [2].

Брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ характеризуется также моноклинной бета сингонией с пространственной группой P2(1)/c. Параметры элементарной ячейки: $a=6,02$, $b=9,85$, $c=13,08$, $\beta=103,37^\circ$, число атомов в ячейке $Z=84$ [3].

Взаимное расположение атомов в элементарных ячейках халькоцианита, долерофанита, антлерита и брошантита, вычисленное на основе исходных кристаллографических данных с помощью процедуры расчета симметрии кристаллической структуры в программе LADY, показано на рис. 1-4.

В отличие от большинства общепринятых методов, при расчетах в MOPAC обычно не используется фундаментальная элементарная ячейка. Также в нем не производится выборка зоны Бриллюэна для моделирования электронной структуры. Вместо этого используется большая элементарная ячейка, именуемая кластером, и применяются граничные периодические условия Борна-Кармана.

Если элементарная ячейка твердого тела достаточно велика, то одиночная точка в k-пространстве, Г-точка, является достаточной для описания зоны Бриллюэна в целом. Векторной детерминант для этой точки создается путем сложения вместе матрицы Фока для центральной элементарной ячейки с таковыми для смежных элементарных ячеек. Граничные периодические условия при этом удовлетворяются, и диагонализация дает корректную матрицу плотности для Г-точки.

Обычно при вычислениях в этой точке для каждой элементарной ячейки создается матрица

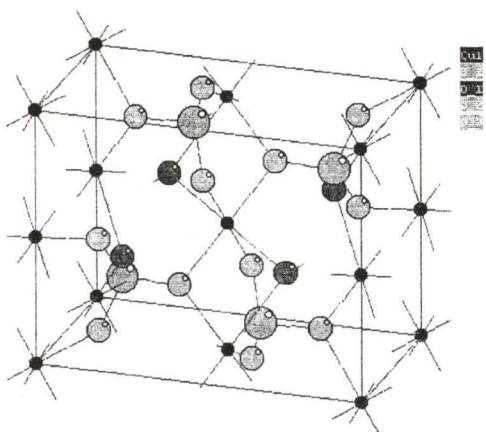


Рис. 1. Элементарная ячейка халькоцианита

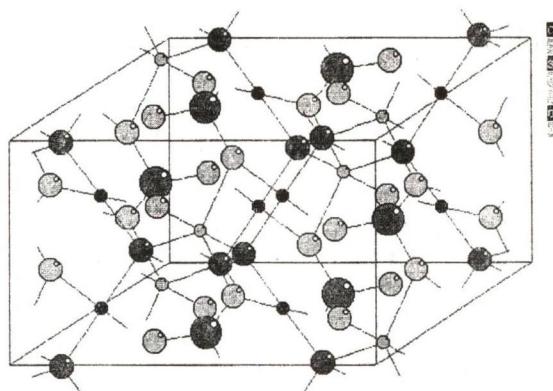


Рис. 2. Элементарная ячейка долерофанита

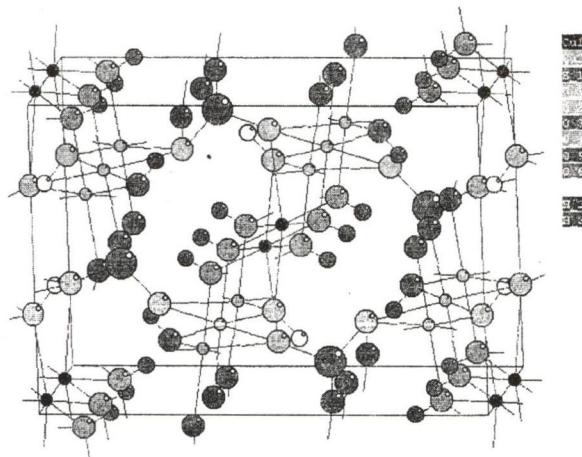


Рис. 3. Элементарная ячейка антлерита

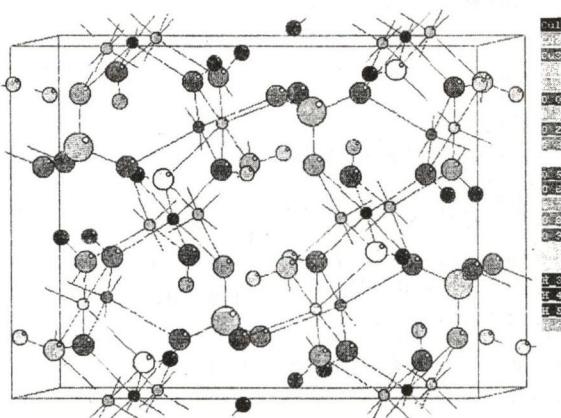


Рис. 4. Элементарная ячейка брошантита

плотности. В данном случае матрица плотности в Г-точке и одноэлектронная матрица плотности комбинируются с условиями кулоновского и обменного интегралов в Г-точке для получения новой матрицы Фока.

Большинство расчетов твердого состояния занимают очень длительное время. Данные вычисления, называемые кластерными расчетами, требуют лишь в 1,3–2 раза больше времени, чем аналогичные вычисления для молекул.

Элементарная ячейка должна быть достаточно велика, чтобы атомная орбиталь в ее центре имела незначительное перекрывание с атомными орбиталями на концах элементарной ячейки. При этом вклады в элементы матрицы Фока, происходящие из обменного интеграла между атомной орбиталью и всеми атомными орбиталями, находящимися на удалении более половины элементарной ячейки, должны быть проигнорированы. На практике достаточен трансляционный вектор приблизительно не менее чем 7 или 8 ангстрем.

На основании данных о расположении атомов в элементарных ячейках халькоцианита, долерофанита, антлерита и брошантита были составлены исходные матрицы для квантово-химического расчета с применением пакета программ MOPAC 2002 v2.3, позволяющего производить вычисления для протяженных кристаллических структур. В зависимости от размеров элементарной ячейки исходный кластер для увеличения атомного ансамбля и повышения точности расчета включал в себя две, четыре или восемь ячеек, расположенных в направлениях трансляционных векторов.

Далее вычислялись колебательные состояния кристаллической решетки исследуемых минералов, для чего полуэмпирическими методами MNDO и PM5 производился расчет матрицы силовых констант. Силовые константы для связей и валентных углов использовались при нахождении частот и интенсивностей колебаний, активных в инфракрасном диапазоне.

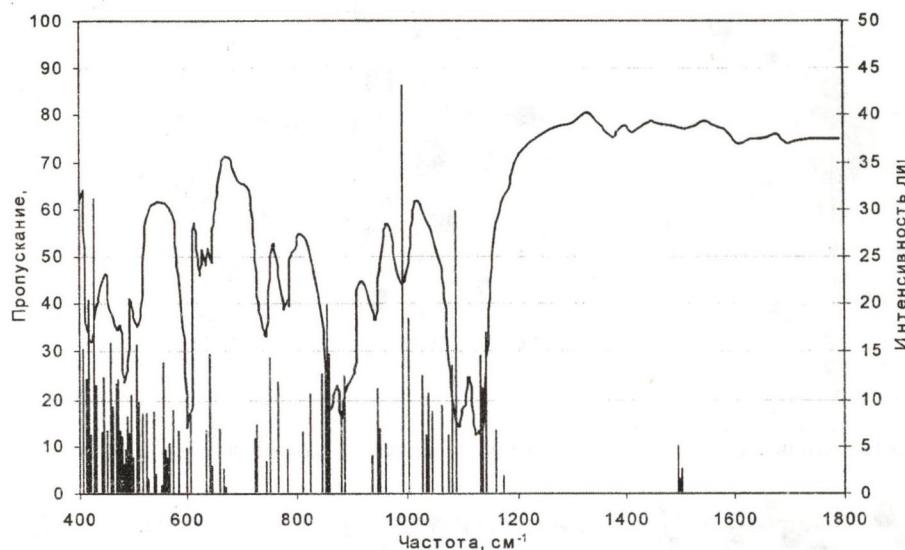


Рис. 5. Экспериментальный и расчетный (PM5) ИК-спектры брошантита

Помимо этого, силовые константы, определенные путем квантово-химического расчета, использовались в качестве подгоночных параметров при нахождении спектров в рамках модели валентно-силового поля теории динамики кристаллической решетки. На рис. 5 и 6 изображены опытный [4] и расчетные (найденные полуземпирическими методами и по модели валентно-силового поля) ИК-спектры брошантита. Как видно, спектр, найденный путем квантово-химического расчета, хорошо воспроизводит структуру полос реального спектра, хотя относительная интенсивность линий не всегда совпадает с величиной пиков. Для модели валентно-силового поля, напротив, в спектре присутствуют только характеристические колебания, но при этом точность воспроизве-

дения может быть улучшена при варьировании силовых констант.

Аналогичные расчеты колебательных состояний кристаллической решетки полуэмпирическими методами MNDO и PM5 были произведены и для антлерита. На рис. 7 показан спектр нормальных колебаний антлерита в сравнении с экспериментальным ИК-спектром [4].

Силовые константы антлерита, полученные при квантово-химических вычислениях, были использованы в расчетах по методу валентно-силового поля. Помимо этого, для корректировки положений линий в спектре, соответствующих колебаниям валентно несвязанных атомов, был использован метод межатомных потенциалов. В соответствии с ним, потенциальная энергия парного атомного взаимодействия может быть

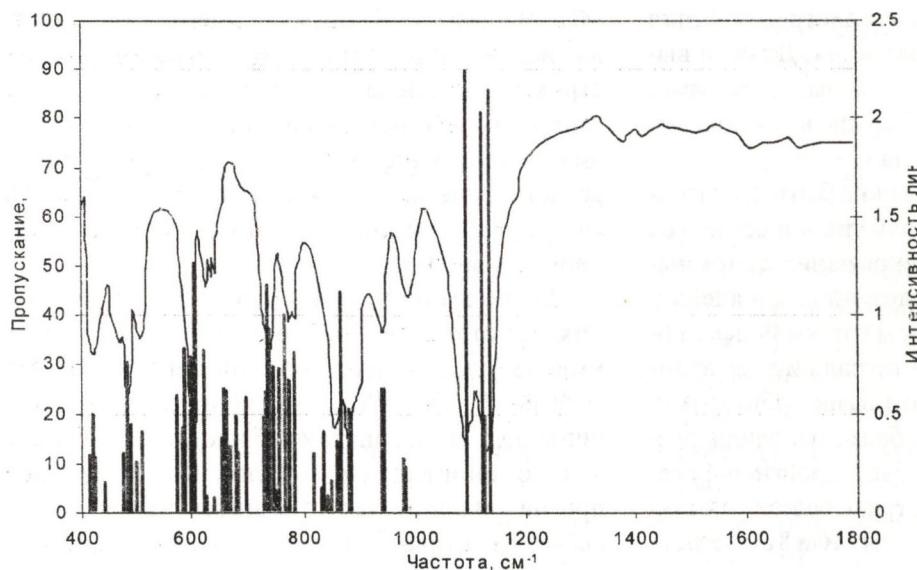


Рис. 6. Экспериментальный и расчетный (МВСП) ИК-спектры брошантита
(- – эксперимент,
- - колебания класса A_u ,
- · - колебания класса B_u)

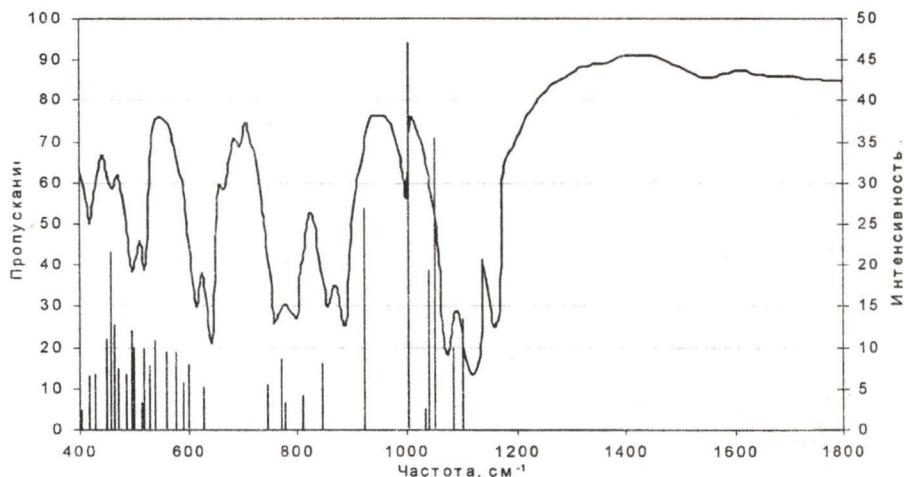


Рис. 7. Экспериментальный и расчетный (PM5) ИК-спектры антлерита

выражена некоторой аналитической функцией от межатомного расстояния $\phi(R)$.

Соответствующие вклады данной функции в величины сил на атомах, однородные напряжения, силовые константы на атомах, константы упругости и т.д. могут быть выражены соотношениями с использованием двух параметров $A=\phi''$ и $B=\phi'/R$, называемых продольной и поперечной силовыми константами. Варьируя эти параметры для соответствующих атомных пар, можно привести в соответствие реальному спектру те линии, положения которых не могут быть смещены за счет изменения валентных силовых констант. Расчетный инфракрасный спектр антлерита, согласованный с экспериментальным путем вариации силовых констант и межатомных потенциалов, представлен на рис. 8.

Вычисление колебательных состояний кристаллических систем является необходимым условием для дальнейшего расчета их термодинамических свойств. Для халькоцианита и долерофанита определение температурной зависимости

теплоемкости (рис. 9, 10) было произведено как с помощью квантово-химического расчета, так и по модели валентно-силового поля. При этом точность квантово-химического расчета оказалась несколько выше. Низкотемпературный фазовый переход в долерофаните не был обсчитан ни одним методом, поскольку в них не предусмотрена возможность изменения кристаллической структуры.

Расчет температурной зависимости теплоемкости брошантита произведен только путем квантово-химических вычислений, причем наилучшее совпадение с экспериментом показал полуэмпирический метод PM5 (рис. 11). Расчетные точки в интервале от 10 до 300 К очень хорошо воспроизводят ход экспериментальной кривой, несмотря на присутствующие в МОРАС приближения, которые приводят к отклонениям при расчете теплоемкости ниже 100 К.

Следовательно, полуэмпирические методы квантово-химического расчета позволяют достичь хорошей точности при расчете колебательных и особенно термодинамических свойств трехмерных

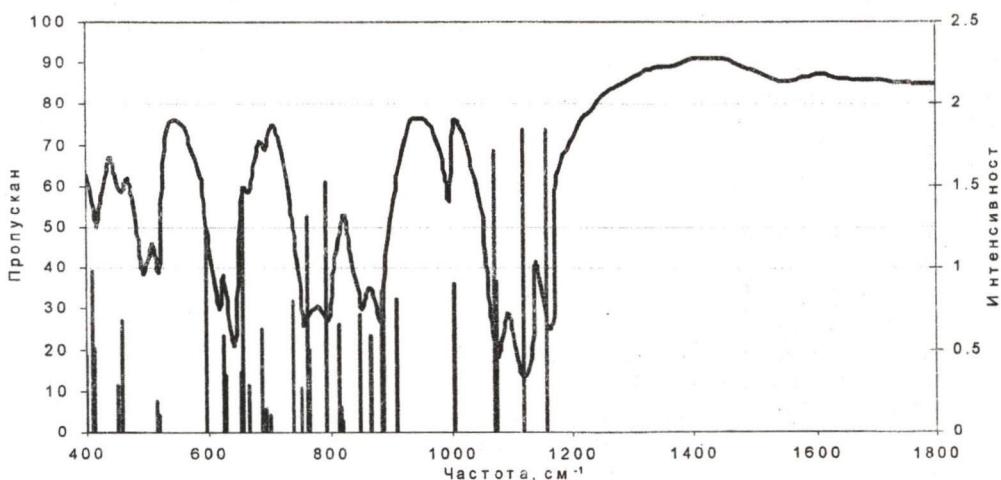


Рис. 8.
Экспериментальный и расчетный (MBCP) ИК-спектры антлерита
(— эксперимент,
--- колебания B_{1u} ,
- - колебания B_{2u} ,
---- колебания B_{3u})

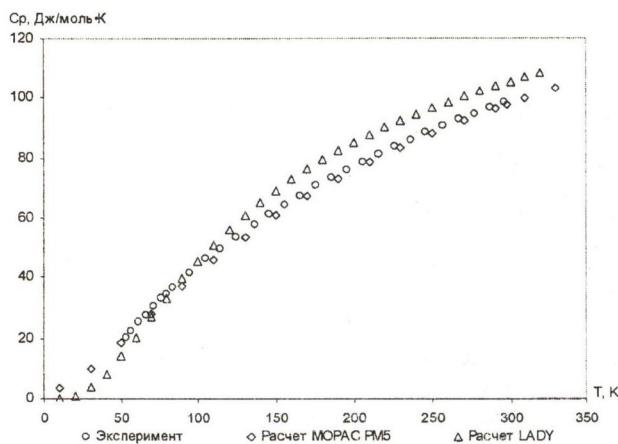


Рис. 9. Экспериментальная [5] и расчетные теплоемкости халькоцианита

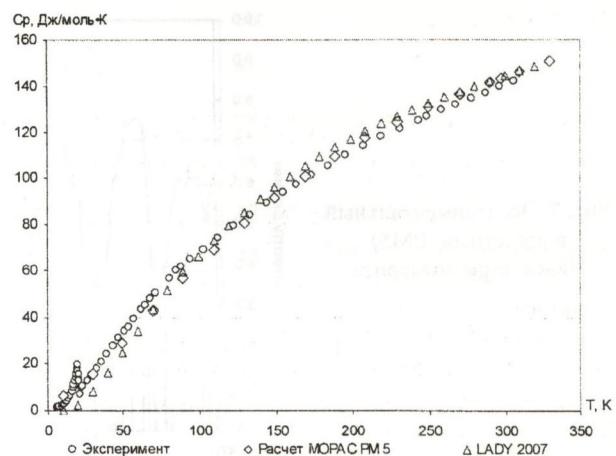


Рис. 10. Экспериментальная [6] и расчетные теплоемкости долерофанита

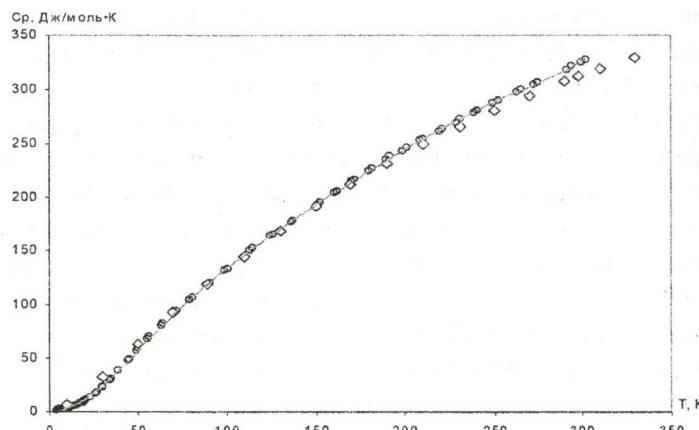


Рис. 11. Экспериментальная [7] и расчетная (MOPAC) температурные зависимости теплоемкости брошантита

криSTALLИЧеских структур. Получаемые при этом значения силовых констант могут быть использованы в альтернативных методах расчета, использующих исходные допущения, отличающиеся от принятых в квантовой механике.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://database.iem.ac.ru/mincryst>
2. Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K. Antlerite, Cu₃SO₄(OH)₄, a heteropolyhedral wallpaper structure // Canad. Mineral. 1989. V. 27. P. 205-209.
3. Helliwell M., Smith J.V. Brochantite // Acta Cryst. 1997. C53. P. 1369-1371.
4. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов // М.: Недра, 1976. 200 с.
5. Weller W.W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298,15 K of anhydrous sulfates of cobalt, copper, nickel and zinc // US Bur. Min. Rep. Invest. N 6669. 1965. 6 p.
6. Stuve J.M., Richardson D.V., King E.G. Low-temperature heat capacities and enthalpy of formation of copper oxysulfate // US Bur. Min. Rep. Invest. N 8045. 1975. 18 p.
7. Бисенгалиева М.Р., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. Термодинамические свойства брошантита // Минералог. журн. 1990. Т.12, № 6. С. 51-58.

Резюме

Жартылайэмпирикалық MNDO және PM5 әдістерімен халькоцианит, долерофанит, антлерит және брошантит үшін тербелмелі қасиеттерінің және термодинамикалық функцияларының кванттық-химиялық есептеулері жүргізілген. Күштік константалардың ауытқуы кезіндегі валентті-күштік өрісінің моделі бойынша осы минералдардың инфракызыл спектрлері анықталған. Алынған нәтижелері калориметрлік және спектроскопиялық зерттеулердің шамаларымен жақсы үйлеседі.

Summary

The quantum-chemical calculation of vibrational properties and thermodynamic functions for chalcocyanite, dolerophanite, antlerite and brochantite was carried out by semi-empirical methods MNDO and PM5. Also infrared spectra of the present minerals were calculated in agreement with valence force field model under force constants variation. The obtained results are in good accordance with calorimetric and spectroscopic experimental data.

Институт проблем комплексного освоения недр,
г. Караганда

Поступила 2.03.07г.