УДК 544.33

М. Р. БИСЕНГАЛИЕВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ВОДНОГО СИЛИКАТА МЕДИ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ВАЛЕНТНО-СИЛОВОГО ПОЛЯ

Выполнен расчет инфракрасных и рамановских спектров водного силиката меди в рамках модели валентно-силового поля. Достигнуто согласование расчетных и экспериментальных данных, не превышающее 5-10% в широкой области частот колебаний. Расчетные значения термодинамических функций на основе инфракрасных и рамановских спектров находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными низкотемпературной адиабатической калориметрии.

Водный силикат меди диоптаз $Cu_6Si_6O_{18}\cdot 6H_2O$ на протяжении длительного времени является предметом пристального внимания исследователей. Кольцевая структура кремнекислородного аниона и другие особенности строения диоптаза обуславливают ряд физико-химических свойств минерала, характерных для соединений с преобладанием ионно-ковалентной связи.

Кристаллическое строение диоптаза неоднократно описывалось и уточнялось рядом авторов [1-4]. В кристаллографическом плане структура минерала может быть представлена как в гексагональных осях, так и в осях ромбоэдрической элементарной ячейки. В предыдущей работе [5] выполнен расчет гексагональной ячейки диоптаза и инфракрасного спектра минерала в диапазоне частот 500-1100 см$^{-1}$. В настоящей работе представлены результаты полного расчета колебательных состояний в диапазоне 70-3350 см$^{-1}$, включающих инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, и термодинамических свойств диоптаза, которые выполнены на

основе данных о расположении атомов в ромбоэдрической ячейке, представленных в работе [4].

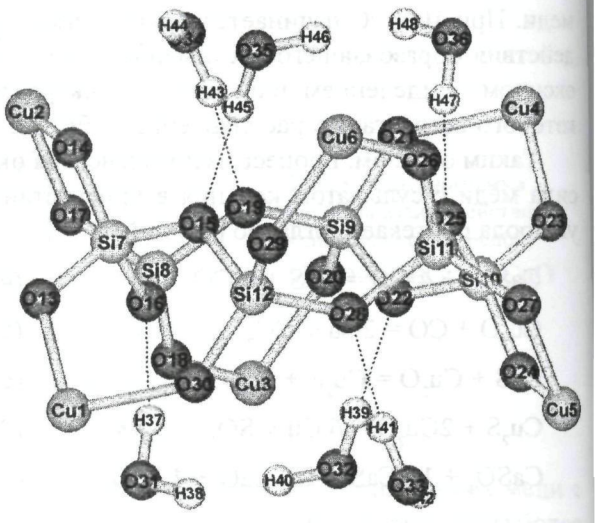
Для подробного расчета колебательных состояний по модели валентно-силового поля в структуре диоптаза выделен фрагмент, соответствующий молекуле соединения, для которого определен набор валентных связей и углов (рис.). Расчет спектров проводился с помощью программы LADY [6].

В табл. 1 и 2 приведен список валентных связей и углов, а также соответствующих им силовых констант, использованных в расчете по модели валентно-силового поля. Вклад взаимодействия валентно несвязанных атомных пар учитывался с помощью потенциальной функции вида

$$\varphi(r) = a \exp(-r/b),$$

в которой φ – межатомный потенциал, r – расстояние между атомами, a и b – параметры межатомного потенциала.

Силовые константы валентных связей и углов водного силиката меди (диоптаза) послужили основой расчета инфракрасных и рамановских спектров соединения, приведенных в табл. 3, в сравнении с экспериментальными данными [7-11]. Инфракрасный спектр, приведенный в [10] и перекрывающий значительный диапазон



Фрагмент элементарной ячейки диоптаза

Таблица 1. **Силовые константы валентных связей диоптаза**

Валентная связь	Длина связи, Å	Силовая константа, мдин/А	Валентная связь	Длина связи, Å	Силовая константа, мдин/А
Cu1–O13 Cu2–O17 Cu3–O20 Cu4–O23 Cu5–O27 Cu6–O29	1.953	1.09	Si7–O15 Si8–O16 Si9–O19 Si10–O22 Si11–O25 Si12–O28	1.645	4.2
Cu1–O30 Cu2–O14 Cu3–O18 Cu4–O21 Cu5–O24 Cu6–O26	1.980	0.98	Si7–O16 Si8–O19 Si9–O22 Si10–O25 Si11–O28 Si12–O15	1.652	4.0
Si7–O14 Si8–O18 Si9–O21 Si10–O24 Si11–O26 Si12–O30	1.611	5.4	O31–H37 O32–H39 O33–H41 O34–H43 O35–H45 O36–H37	0.967	4.7
Si7–O13 Si8–O17 Si9–O20 Si10–O23 Si11–O27 Si12–O29	1.619	4.3	O31–H38 O32–H40 O33–H42 O34–H44 O35–H46 O36–H48	0.962	4.9

Таблица 2. **Силовые константы валентных углов диоптаза**

Валентный угол	Величина угла, град	Силовая константа, мдин·Å	Валентный угол	Величина угла, град	Силовая константа, мдин·Å
O13–Cu1–O30 O14–Cu2–O17 O18–Cu3–O20 O21–Cu4–O23 O24–Cu5–O27 O26–Cu6–O29	96.95	0.30	O15–Si7–O16 O16–Si8–O19 O19–Si9–O22 O22–Si10–O25 O25–Si11–O28 O15–Si12–O28	106.33	0.54
O13–Si7–O14 O17–Si8–O18 O20–Si9–O21 O23–Si10–O24 O26–Si11–O27 O29–Si12–O30	112.72	0.59	Si7–O15–Si12 Si7–O16–Si8 Si8–O19–Si9 Si9–O22–Si10 Si10–O25–Si11 Si11–O28–Si12	129.69	0.54
O13–Si7–O15 O16–Si8–O17 O19–Si9–O20 O22–Si10–O23 O25–Si11–O27 O28–Si12–O29	109.23	0.48	Cu1–O13–Si7 Cu2–O17–Si8 Cu3–O20–Si9 Cu4–O23–Si10 Cu5–O27–Si11 Cu6–O29–Si12	123.31	0.47
O13–Si7–O16 O17–Si8–O19 O20–Si9–O22 O23–Si10–O25 O27–Si11–O28 O15–Si12–O29	108.72	0.51	Cu1–O30–Si12 Cu2–O14–Si7 Cu3–O18–Si8 Cu4–O21–Si9 Cu5–O24–Si10 Cu6–O26–Si11	132.20	0.45
O14–Si7–O15 O16–Si8–O18 O19–Si9–O21 O22–Si10–O24 O25–Si11–O26 O28–Si12–O30	110.90	0.31	H37–O31–H38 H39–O32–H40 H41–O33–H42 H43–O34–H44 H45–O35–H46 H47–O36–H48	109.06	0.62
O14–Si7–O16 O18–Si8–O19 O21–Si9–O22 O24–Si10–O25 O26–Si11–O28 O15–Si12–O30	108.70	0.53			

частот, является спектром отражения, что проявляется в различии положений некоторых частот по сравнению со спектрами поглощения. Так как спектры комбинационного рассеяния представлены большим числом линий, согласование колебательных состояний в этом случае достигнуто практически по всей области спектра.

Термодинамические функции водного силиката меди диоптаза, рассчитанные на основе колебательных состояний, представлены в табл. 4 в сравнении со сглаженными значениями экспериментальных данных [12].

Таблица 3. **Расчетные и экспериментальные спектры ИК и КР диоптаза**

Инфракрасный спектр						Спектр комбинационного рассеяния			
$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [7]	$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [8]	$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [9]	$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [10]	$\nu_{расч.}$, см$^{-1}$	Тип колебаний	$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [10]	$\nu_{эксп.}$, см$^{-1}$ [11]	$\nu_{расч.}$, см$^{-1}$	Тип колебаний
			78	75	A_u	73		78	$2E_g$
			104	A_u	98		96	A_g	
			131	$2E_u$	116		105	A_g	
		140	145	A_u	132	133	124	$2E_g$	
			149	$2E_u$		140	138	A_g	
			169	A_u			143	$2E_g$	
			172	$2E_u$	160	161	174	$2E_g$	
			183	$2E_u$	178		182	A_g	
			208	A_u	196		196	A_g	
			232	$2E_u$			202	$2E_g$	
			256	$2E_u$	221		218	$2E_g$	
		256	259	A_u	226	225	232	A_g	
			267	A_u	241	240	245	$2E_g$	
			275	$2E_u$			247	A_g	
			308	$2E_u$	267	265	279	$2E_g$	
			308	A_u	291		292	A_g	
			329	A_u	295	294	309	$2E_g$	
		344	331	$2E_u$			311	A_g	
			358	$2E_u$	324	325	324	A_g	
			361	A_u			340	A_g	
		372	375	$2E_u$			341	$2E_g$	
425			412	405	A_u	356	357	365	$2E_g$
	458	440	453	$2E_u$	398	400	379	$2E_g$	
			455	A_u	428	431	408	A_g	
500	513	518	500	497	A_u	454	452	453	A_g
530	532			535	$2E_u$			454	$2E_g$
550		558	564	556	A_u	488		492	A_g
	575	576		596	$2E_u$	524	525	521	$2E_g$
		612		631	A_u			523	A_g
			643	634	$2E_u$			588	$2E_g$
		692		665	A_u			633	$2E_g$
				665	$2E_u$			634	A_g
740		734	760	722	$2E_u$	660	660	665	$2E_g$
830	781	773	774	791	A_u			666	A_g
		780						700	A_g
		827				744	743	767	$2E_g$
	888	881	876	852	$2E_u$			851	A_g
930	936	923	932	904	A_u	913	916	879	$2E_g$
	955	952		976	A_u	956	960	986	$2E_g$
970		992	978	992	$2E_u$	1008	1006	995	A_g
1010	1000	1003	986	1035	A_u		1025	1048	$2E_g$
				1081	$2E_u$			1098	A_g
1670				1676	A_u			1676	A_g
				1676	$2E_u$			1676	$2E_g$
				3363	$2E_u$		3371	3363	A_g
				3363	A_u			3363	$2E_g$
3450				3440	$2E_u$			3440	A_g
				3441	A_u			3440	$2E_g$

Таблица 4. **Термодинамические функции водного силиката меди (диоптаза) (R=8,3144 Дж/моль·К)**

T, K	Расчет LADY		Эксперимент [12]		T, K	Расчет LADY		Эксперимент [12]	
	$\frac{C^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta S^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{C^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta S^\circ_{p,m}}{R}$		$\frac{C^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta S^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{C^\circ_{p,m}}{R}$	$\frac{\Delta S^\circ_{p,m}}{R}$
10	0.16	0.05	0.6459	0.2692	170	58.43	44.47	57.96	47.64
20	1.42	0.45	2.448	1.420	180	61.32	47.89	60.68	51.03
30	4.11	1.50	5.518	2.934	190	64.08	51.28	63.66	54.40
40	7.71	3.16	9.280	5.025	200	66.70	54.64	66.38	57.73
50	11.80	5.31	13.49	7.548	210	69.19	57.95	69.05	61.04
60	16.16	7.84	17.93	10.40	220	71.57	61.23	71.64	64.31
70	20.62	10.67	22.20	13.49	230	73.83	64.46	74.09	67.55
80	25.08	13.71	26.35	16.72	240	75.99	67.65	76.48	70.75
90	29.44	16.92	30.38	20.06	250	78.04	70.79	78.77	73.92
100	33.67	20.24	34.33	23.47	260	80.00	73.89	81.02	77.06
110	37.74	23.65	38.07	26.92	270	81.87	76.94	83.22	80.15
120	41.62	27.10	41.66	30.38	280	83.65	79.95	85.15	83.21
130	45.32	30.58	45.14	33.86	290	85.35	82.92	87.29	86.24
140	48.85	34.06	48.44	37.32	300	86.97	85.84	89.24	89.23
150	52.20	37.55	51.69	40.77	310	88.52	88.72	91.54	92.20
160	55.40	41.02	54.90	44.22	320	90.00	91.55	93.38	95.13

Результаты расчетов теплоемкости и энтропии водного силиката меди в рамках динамической модели валентно-силового поля (программа LADY) на основе инфракрасных и рамановских спектров показали удовлетворительное согласие в сравнении с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heide H., Boll-Dornberger K.* Die Struktur des Dioptas, $Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$ // Acta Crystallogr. 1955. V. 8, N 4. P. 425-430.

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

3. *Белов Н.В., Максимов Б.А., Нозик Ю.З., Мурадян Л.А.* Уточнение кристаллической структуры диоптаза $Cu_6[Si_6O_{18}]\cdot 6H_2O$ методами рентгеновской и нейтронной дифракции // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239, № 4. С. 842-845.

4. *Belokoneva E.L., Gubina Yu.K., Forsyth J.B.* The charge-density distribution, its multipol refinement and the antiferromagnetic structure of dioptase $Cu_6[Si_6O_{18}]\cdot 6H_2O$ // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29, N 6. P. 430-438.

5. *Бисенгалиева М.Р.* Расчет структурных и термодинамических характеристик силиката меди (диоптаза) квантово-химическими методами // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 5. С. 86-90.

6. *Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu.* LADY: Software for lattice dynamics simulations. Preprint JINR E14-2001-159. 2001. 34 p.

7. *Болдырев А.И.* ИК спектры минералов. М.: Недра, 1976.

8. *Плюснина И.И.* ИК спектры силикатов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967.

9. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры силикатов // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 12. Вып. 1. С. 60-65.

10. *Adams D.M., Gardner I.R.* Single-crystal vibrational spectra of beryl and dioptase // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1974. V. 14. P. 1502-1505.

11. *Bouchard M., Smith D.C.* Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass // Spectrochim. Acta. 2003. Part A59. P. 2247-2266.

12. *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. Therm. 1993. V. 25. P. 621-630.

Резюме

Валентті-күш өрісі үлгінің шеттерінде мыстың су силикатының инфрақызыл және романов спектірлерінің есебі орындалған. Есепті және тәжірибелі деректер үйлесуі теңселу жиіліктерінің кең аралығында 5-10% аспайтындығына жетті. Термодинамикалық функциялардың инфрақызыл және раман спектірлері негізіндегі есепті мәндер төмен температуралы адиабаталық калориметрияның тәжірибелі мәліметтеріне жақсы сәйкес келеді.

Summary

In frame of model of valence force field was performed the calculation of infrared and Raman spectrum of copper water silicate. In wide field of frequencies was achieved agreement not over 5-10%. Calculated values of thermodynamic functions on the base of infrared and Raman spectrum are in good agreement with experimental data of low-temperature adiabatic calorimetry.

Институт проблем комплексного освоения недр, г. Караганда

Поступила 20.08.08г.