

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА СВИНЦА ГИДРОЦЕРУССИТА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЕГО КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

© 2009 М.Р. Бисенгалиева *

*Институт проблем комплексного освоения недр, Караганда, Казахстан**Статья поступила 25 августа 2008 г.*

Квантово-химическим методом PM5 выполнено определение положения водородных атомов в кристаллической структуре основного карбоната свинца гидроцеруссита, для которого рассчитаны спектр комбинационного рассеяния, инфракрасный спектр и термодинамические функции. Расчет проводили по теории динамики кристаллической решетки.

Ключевые слова: атомные позиции, кристаллическая структура, колебательные спектры, термодинамические функции, квантово-химический расчет.

Исследование природного основного карбоната свинца гидроцеруссита $Pb_3[CO_3]_2(OH)_2$ или $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ является продолжением систематических исследований термодинамических свойств тяжелых цветных металлов в ряду медь—свинец—цинк, направленных на изучение природных минералов с целью разработки технологических схем переработки окисленных и смешанных руд.

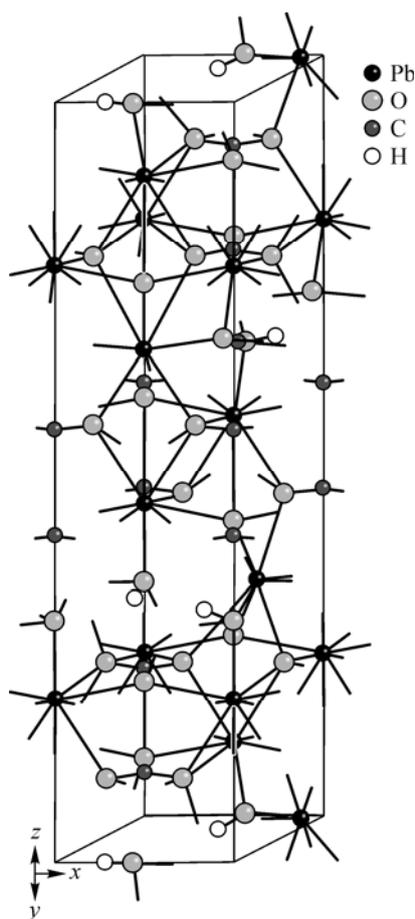
В ряде работ различными авторами изучены свойства и структура синтетического основного карбоната свинца. В [1] описано электронографическое исследование его кристаллической структуры. В [2] электронографически исследовано искусственное соединение, сходное по химическому составу с основным карбонатом свинца. В [3] исследованы физико-химические характеристики (плотность, давление паров воды, коэффициенты преломления, инфракрасные спектры и др.) основного карбоната свинца и гидроксокарбоната свинца и натрия и приведены результаты рентгенометрического анализа всех изученных авторами карбонатов свинца. В последующем рентгенографически была уточнена кристаллическая структура синтетического основного карбоната свинца [4].

Для определения термодинамических констант основного карбоната свинца (гидроцеруссита) через экспериментальные данные спектров ИК и КР необходимо знание атомных позиций водорода в кристаллической решетке, которые отсутствуют в вышеназванных работах. В ряде работ [5—9] приведены ИК и КР спектры, которые послужили основой расчета термодинамических параметров этого соединения.

Цель настоящей работы — определение положения водородных атомов основного карбоната свинца гидроцеруссита квантово-химическими методами, моделирование его колебательных спектров и расчет на их основе термодинамических свойств соединения. Актуальность исследования обусловлена широким применением основного карбоната свинца в изготовлении пигментов, красок. Знание термодинамических свойств этого соединения очень важно в геологии и геохимии, построении диаграмм состояния. Присутствие этого соединения необходимо учитывать в технологиях переработки свинецсодержащих руд.

* E-mail: mirabis@ipkon.kz

Элементарная ячейка гидроцеруссита



В данной работе предпринята попытка вычисления атомных позиций водорода в гидроцеруссите и расчета на основе полученного атомного набора ряда колебательных параметров минерала. Оптимизацию положений водородных атомов выполняли полуэмпирическим методом квантово-химического расчета PM5 с помощью пакета программ MOPAC [10]. Расчет колебательных состояний производили в программе LADY [11] в рамках теории динамики кристаллической решетки.

Экспериментальная часть. В кристаллографическом отношении гидроцеруссит принадлежит к тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки: $a = b = 5,2465$, $c = 23,702$ Å, полное количество атомов 45, число формульных единиц в ячейке $Z = 3$ [4]. В таком описании атомного набора гидроцеруссита отсутствуют данные о координатах атомов водорода.

На основании построенного в программе LADY атомного набора гидроцеруссита по известным атомным координатам из работы [4] в кристаллической структуре соединения были определены точки, в которых располагаются атомы водорода гидроксильных групп. Для этих точек были найдены ориентировочные значения внутренних координат атомов водорода. Оптимизацию положений водородных атомов проводили для одиночной элементарной ячейки (45 атомов) с заданными трансляционными векторами квантово-химическим

методом PM5. После перевода значений положений атомов водорода из декартовой системы координат во внутренние кристаллографические координаты получен набор положений атомов водорода в кристаллической структуре гидроцеруссита, с которым были проведены дальнейшие расчеты в программах LADY и MOPAC (см. рисунок).

Расчет колебательных состояний производили в программе LADY по модели центрального силового поля в рамках теории динамики кристаллической решетки [11]. Окончательное согласование расчетных спектров ИК и КР с экспериментальными достигалось численной вариацией параметров межатомного потенциала. Рассчитанные в программе LADY спектры ИК и КР приводили в соответствие с экспериментальными спектрами, опубликованными в работах [5—9].

На основе расчета колебательных состояний гидроцеруссита с помощью программы LADY проведен также расчет температурной зависимости термодинамических функций соединения. Расчет термодинамических функций с помощью программы MOPAC проводили для кластера размером $5,25 \times 10,50 \times 23,70$ Å, содержащего две элементарные ячейки гидроцеруссита (90 атомов).

Результаты и их обсуждение. Оптимизированные положения водородных атомов в элементарной ячейке гидроцеруссита показывают, что атомы водорода располагаются в атомном слое, содержащем атомы кислорода гидроксильных групп ($x/a = 0,6085(40)$, $y/b = 0,3887(40)$, $z/c = 0,0058(8)$, заселенность $1/3$). Относительные погрешности рассчитанных положений водородных атомов соответствуют относительным погрешностям положений атомов кислорода гидроксильных групп. Атомы водорода координируются водородными связями от наиболее близкого атома кислорода гидроксильной группы и от двух ближайших кислородных атомов карбонат-иона. В табл. 1 приведены межатомные расстояния для атомов водорода и близлежащих атомов.

Т а б л и ц а 3

Расчетные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии гидроцеруссита в интервале 10—320 К

T, К	Расчет PM5		Расчет LADY		T, К	Расчет PM5		Расчет LADY	
	C_p , Дж/моль·К	$H_T^0 - H_0^0$, Дж/моль	C_p , Дж/моль·К	S_T^0 , Дж/моль·К		C_p , Дж/моль·К	$H_T^0 - H_0^0$, Дж/моль	C_p , Дж/моль·К	S_T^0 , Дж/моль·К
10	12,86	73	3,03	0,84	180	211,29	23928	215,76	236,20
20	30,77	287	22,10	8,17	190	215,59	26062	221,20	248,01
30	52,35	701	42,24	21,07	200	219,66	28239	226,26	259,49
40	74,11	1335	59,79	35,65	210	223,53	30455	230,99	270,64
50	94,10	2177	76,82	50,82	220	227,23	32709	235,42	281,49
60	111,75	3209	93,55	66,32	230	230,77	34999	239,58	292,05
70	127,06	4405	109,50	81,95	240	234,17	37324	243,51	302,33
80	140,26	5743	124,33	97,55	250	237,44	39682	247,23	312,34
90	151,64	7204	137,89	112,99	260	240,60	42072	250,76	322,11
100	161,53	8771	150,22	128,17	270	243,66	44494	254,12	331,64
110	170,19	10430	161,38	143,02	280	246,61	46945	257,33	340,94
120	177,86	12171	171,48	157,50	290	249,48	49426	260,39	350,02
130	184,72	13985	180,64	171,59	298,15	251,71	51430	262,80	357,27
140	190,93	15863	188,97	185,29	300	252,26	51934	263,33	358,90
150	196,61	17802	196,56	198,59	310	254,96	54470	266,14	367,58
160	201,85	19794	203,51	211,50	320	257,59	57033	268,84	376,07
170	206,72	21837	209,88	224,03					

На втором этапе работы использовали модель центрального силового поля, которая основана на предположении о том, что силы, удерживающие атомы в равновесных положениях, зависят только от расстояний между атомами и действуют вдоль прямой, соединяющей пары атомов. Параметры межатомного потенциала вида $u(r) = ae^{-r/b}$ задавали отдельно для каждого типа атомов. Для согласования экспериментального и расчетного спектров гидроцеруссита проводили вариацию параметров межатомного потенциала a и b для описания взаимодействий валентно-несвязанных атомов.

Полученный расчетный набор частот колебаний кристаллической решетки гидроцеруссита, активных в спектрах комбинационного рассеяния света и в инфракрасных спектрах, представлен в табл. 2 в сравнении с рядом экспериментальных данных [3, 5—9].

На основе полученного набора колебательных состояний гидроцеруссита в программе LADY и квантово-химическим методом PM5 были вычислены значения теплоемкости соединения в интервале 10—320 К. На основании температурной зависимости теплоемкости гидроцеруссита рассчитана его стандартная энтропия $S_{298,15}^0$ и прирост энтальпии при стандартных условиях $H_{298,15}^0 - H_0^0$, которые составили $S_{298,15}^0 = 357,27$ Дж/моль·К и $H_{298,15}^0 - H_0^0 = 51,43$ кДж/моль. Найденные значения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии гидроцеруссита в интервале температур 10—320 К приведены в табл. 3.

При расчете с применением модели центрального силового поля и квантово-химических методов определено и оптимизировано положение атомов водорода в кристаллической структуре гидроцеруссита; на основании полученных данных проведен расчет колебательных состояний и термодинамических функций минерала. Значения температурной зависимости теплоемкости и энтропии соединения, вычисленные различными методами, совпадают между собой с удовлетворительной точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cowley J.M. // Acta Crystallogr. – 1956. – **9**. – P. 391.
2. Воронова А.А., Вайнштейн Б.К. // Кристаллография. – 1964. – **9**, № 2. – С. 197.
3. Булахова В.И., Беньяш Е.Я., Шокарев М.М., Вершинина Ф.И. // Журн. неорган. химии. – 1972. – **17**, № 1. – С. 23.
4. Martinetto P., Anne M., Dooryhée E. et al. // Acta Crystallogr. – 2002. – **C58**. – P. i82.
5. Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. // Canad. J. Chem. – 1983. – **61**. – P. 494.
6. Frost R., Martens W., Kloprogge T., Ding Z. // Spectrochim. Acta. – 2003. – **A59**. – P. 2705.
7. Bouchard M., Smith D.C. // Ibid. – P. 2247.
8. Farmer V.C. (Ed.). The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society Monograph 4. – L., 1974.
9. Gadsden J.A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. – L.: Butterworths, 1975.
10. <http://www.fqs.pl>.
11. Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. – Dubna, 2001.