

Ш.Т.Таймасова<sup>1</sup>, Д.Б.Гоголь<sup>1</sup>, М.Р.Бисенғалиева<sup>1</sup>, Т.Ә.Көкетай<sup>2</sup><sup>1</sup>Жер қойнауын кешенді игеру проблемалары институты, Қарағанды;<sup>2</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті  
(E-mail: shynar.taimassova@mail.ru)

## Мыстың негізгі сульфаты антлерит пен мыстың гидрооксосульфаты брошантиттің тербелмелі күйлері мен жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің есептемесі

Мақалада антлерит пен брошантит табиғи қосылыстары үлгілерінің тербелмелі және термодинамикалық қасиеттеріне сараптама жүргізілді. Зерттеу жұмысындағы минералдардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің есептемесі кристалдық тор динамикасы теориясына негізделген, кристалдық торды есептеуге арналған LADY программасы көмегімен жүзеге асты.

*Кілт сөздер:* термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі күйлер, антлерит, брошантит, кванттықхимиялық есептеулер.

### Кіріспе

Кейінгі жылдары тау-кен байыту кешеніндегі маңызды мәселелердің ішінде тотыққан минералдар түрінде кездесетін мардымсыз және баланстан тыс мыс кендерді өнеркәсіптік игеру үлкен маңыздылыққа ие болып отыр. Ұқсас нысандарды байыту мен қайта өндеудің технологиялық сұлбасын жасау мен жобалау кезінде олардың термодинамикалық және физика-химиялық қасиеттері жөнінде ақпараттар қажет. Осы қасиеттерді білу тотыққан мыс кендерін байыту процестерінің тиімділігін арттырады. Алайда қазіргі таңда табиғи тотыққан минералдардың тәжірибелік өлшеулер негізінде алынған термодинамикалық функциялары жөнінде мәліметтер қарастырылатын нысандардың барлығына дерлік анықталмаған. Бұл кемшілікті жеткілікті нақтылыққа ие заманауи есептік әдістер жояды, бірақ термодинамикалық функцияларды бағалау кезінде тәжірибелік әдістен аздаған кемшілік байқалды. Сондықтан есептік әдістердің нәтижелілігін арттыратын «құрам – құрылым – қасиет» тізбегіндегі байланыс пен негізгі заңдылықтарды орнату маңызды әрі өзекті мәселе болып табылады.

Антлериттің кристалдық құрылымы [1] еңбекте зерттелген. Біз зерттеу жұмысымызда сүйенген  $Pnma$  кеңістіктік тобының мәліметтері [2] еңбекте анықталған. Күкірттің жалғыз атомы аздап сығылған тетраэдрлік жағдайда оттегінің төрт атомымен қоршала орналасқан. Мыс сығылған тетраэдрлік жағдайда алты анионмен қоршалған екі позицияға ие. Антлериттің валенттік байланыс пен бұрыштарының сараптамасы екі әр түрлі  $Cu$  ф<sub>6</sub> октаэдрлерінің байланыс ұзындықтарының бірдей болғанына қарамастан,  $Cu(1)$  октаэдрі,  $Cu(2)$  октаэдріне қарағанда, үлкен бұрыштық сығылуға ие. Бұл бұрыштық сығылу, дұрыс октаэдрлері бар дәл осындай ортаға қарағанда,  $Cu-Cu$  арақашықтығынан едәуір үлкен.

Брошантиттің кристалдық құрылымы элементар ұяшықтың октаэдрінің орталығында орналасқан  $Cu$  катионы арқылы қосылған  $SO_4$  тетраэдрлерінен құралған.

Антлериттің тербелмелі спектрлері брошантиттің спектрлерімен өте ұқсас, сол себепті [3] жұмыста олар бір-бірімен салыстырмалы түрде сарапталады. Антлериттің де, брошантиттің де элементар ұяшығында гидроксиль топ болғандықтан, сәйкесінше спектрлерінде осы фрагменттердің валенттік және деформациялық тербеліс модалары байқалады. Антлерит пен брошантиттің комбинациялық шашырау спектрінде  $3580$  мен  $3480$   $cm^{-1}$  кезінде гидроксиль тобының валенттік тербелістерінің жолақтарын байқауға болады.

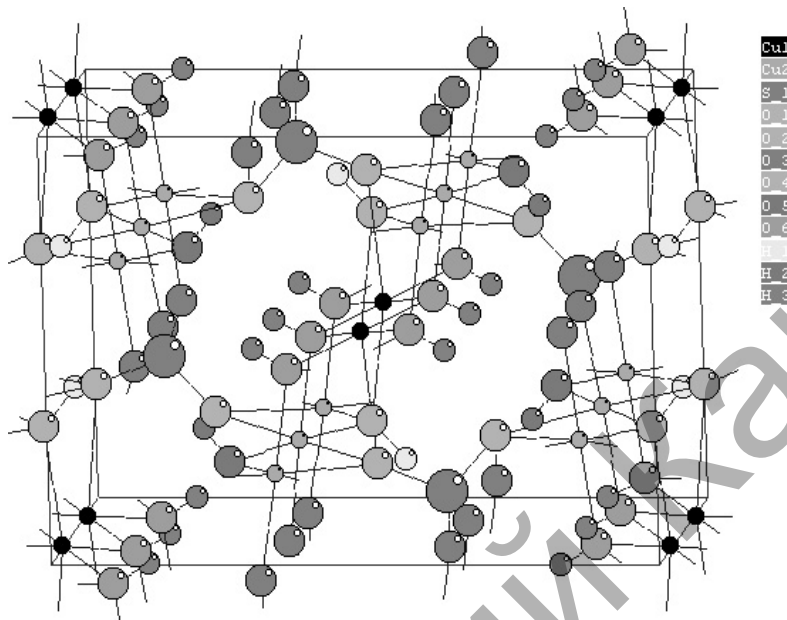
Әдебиеттерде антлериттің стандартты жылу сыйымдылығы мен энтропиясы жөнінде мәлімет жоқ, сондықтан энтропияны бағалау шамаларының қолданылуымен алынған  $\Delta G^0$  ( $298,15$  K) Гиббстің еркін түзілу энергиясының мағлұматтарына біршама ұқыптылықпен қараған жөн. Брошантиттің термодинамикалық тұрақтылары жөнінде мәліметтер әдебиеттерде мүлдем кездеспейді.

### Есептеу жүргізу

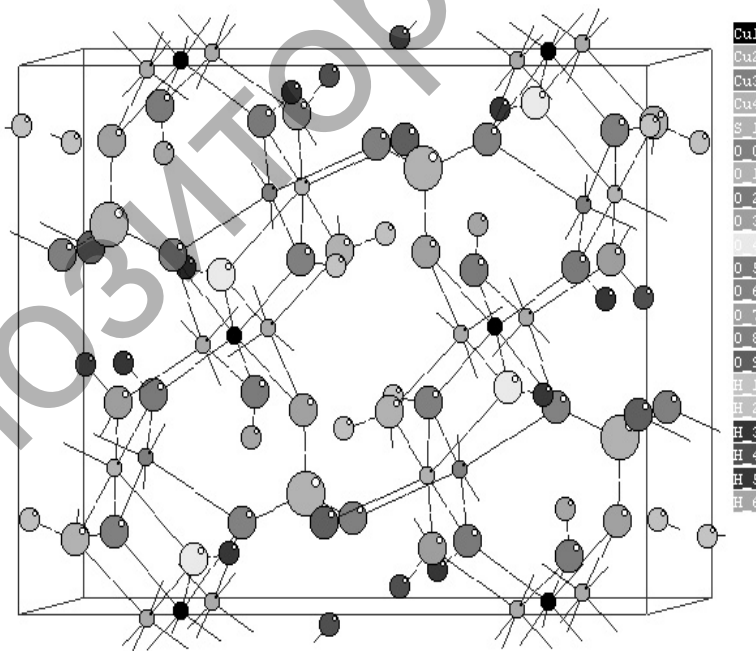
Антлерит  $Pnma$  кеңістіктік тобы бар орторомбтық сингонияға жатады. Элементар ұяшығының параметрлері:  $a = 8,244$ ,  $b = 6,043$ ,  $c = 11,987$ , ұяшықтағы атомдар саны  $Z = 64$  [1].

Брошантит  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$   $P2_1/a$  кеңістіктік тобы бар моноклинді бета-сингонияға ие. Элементар ұяшығының параметрлері:  $a = 13,087$ ,  $b = 9,835$ ,  $c = 6,015$ ,  $\beta = 103,33^\circ$ , ұяшықтағы атомдар саны  $Z = 84$  [4].

Антлерит пен брошантит атомдарының элементар ұяшықтағы орналасуы LADY программасымен есептелді [5] (1, 2-сур.).



1-сурет. Антлерит құрылымындағы атомдардың элементар ұяшықта орналасуы



2-сурет. Брошантит құрылымындағы атомдардың элементар ұяшықта орналасуы

Антлериттің элементар ұяшығындағы атомдардың орналасуы жөнінде есептелген мәліметтер негізінде MORAC 2002 v2.3 программалау пакетінің қолданылуымен кванттықхимиялық есептеулер үшін ішкі координаталарда бастапқы матрицалар құрастырылды. Программа кристалдық құрылым үшін есептеулер жүргізуге мүмкіндік береді. Антлерит салыстырмалы түрде үлкен өлшемді элементарлы ұяшыққа ие болғандықтан, бастапқы кластер атомдық ансамбльдің ұлғаюы мен есептің нақты-

лығын жоғарылату үшін өзіне екіден көп емес элементар ұяшық енгізді. Себебі квантықхимиялық есептеу атомдар саны 150-ден көп болса, есептеуге қажетті уақыттың айтарлықтай шығынымен байланысты.

Төменде 1-кестеде антлерит пен брошантиттің ИҚ және КШ спектрлерінің есептік шамалары тәжірибелік мәліметтермен [3, 6–8] салыстырмалы түрде көрсетілген.

Раман комбинациялық шашырау спектріндегі сызықтардың орналасуы мен қарқындылығы, инфрақызыл спектрлерге қарағанда, тек қана осы тұрақтылармен ғана емес, сонымен қоса валенттік байланыс үшін поляризациялық параметрлермен де анықталады. Инфрақызыл спектрлерде спектрдегі сызықтың орналасуына валенттік байланыс пен валенттік бұрыш үшін сызықтық күштік тұрақтылар, сонымен қатар валенттік бұрыш үшін сызықтық емес күштік тұрақтылар әсер етеді. Раман спектрлеріндегі шындықтың салыстырмалы оқшауланушылық пен қарқындылықтарының біршама жоғарылығы оның түсіндірілуін және атом жұптарының тербелістерін анықталуын жеңілдетеді, алайда жуықталған параметрлердің үлкейтілген саны кейбір қиындықтарды туғызады.

Айта кетерлігі, квантықхимиялық есептеулер нәтижесінде алынған спектрлер, нақты сызықтыққа қарағанда, неғұрлым жолақты құрылымға ие болады. Бұл құрылым есептегі элементар ұяшықтың санының артуына байланысты күрделенеді және жиілік бойынша спектрдің сызығының қарқындылығының гаусстық қалыпты бөлінісіне жауап береді. МОРАС спектрлерінің шынайы спектрдің жалпы суреттемесін ғана беретініне қарамастан, алынған күштік тұрақтылар оларды LADY есебінде қолдану кезінде есептелген сызықтардың тәжірибелік спектрлермен жақсы сәйкестікке жетуге мүмкіндік береді [9].

1 - кесте

Антлерит пен брошантиттің тербелмелі спектрлерінің есептік және тәжірибелік шамалары

Антлерит								Брошантит							
КШ спектрі				ИҚ-спектр				КШ спектрі				ИҚ-спектр			
$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>
		[3]	[6]			[7]	[8]			[3]	[6]			[7]	[8]
		131	125	135	B <sub>1u</sub>			110	B <sub>g</sub>	124		160	A <sub>u</sub>		
		141		208	B <sub>3u</sub>			119	A <sub>g</sub>	141		191	A <sub>u</sub>		
148	A <sub>g</sub>	146	146	223	B <sub>2u</sub>			170	A <sub>g</sub>	149		198	A <sub>u</sub>		
		151		242	B <sub>3u</sub>			184	A <sub>g</sub>	172	171	201	B <sub>u</sub>		
187	B <sub>1g</sub>	169	172	244	B <sub>1u</sub>			186	B <sub>g</sub>			204	B <sub>u</sub>		
190	A <sub>g</sub>			284	B <sub>2u</sub>			194	B <sub>g</sub>			238	A <sub>u</sub>		
206	B <sub>3g</sub>			293	B <sub>2u</sub>			199	A <sub>g</sub>			245	B <sub>u</sub>		
217	B <sub>2g</sub>		231	323	B <sub>3u</sub>			205	A <sub>g</sub>	213	195	248	A <sub>u</sub>		
251	B <sub>2g</sub>	259	249	339	B <sub>3u</sub>			231	B <sub>g</sub>	228		255	A <sub>u</sub>		
252	B <sub>3g</sub>			346	B <sub>2u</sub>			243	A <sub>g</sub>	238	233	257	B <sub>u</sub>		
253	B <sub>1g</sub>			354	B <sub>1u</sub>			244	B <sub>g</sub>	247	243	271	A <sub>u</sub>		
266	A <sub>g</sub>	265	266	369	B <sub>2u</sub>			253	A <sub>g</sub>			274	B <sub>u</sub>		
275	B <sub>3g</sub>			370	B <sub>1u</sub>			255	B <sub>g</sub>			277	A <sub>u</sub>		
278	B <sub>1g</sub>			392	B <sub>1u</sub>			264	B <sub>g</sub>			281	B <sub>u</sub>		
288	B <sub>2g</sub>	295	297	400	B <sub>3u</sub>			265	A <sub>g</sub>	265		289	B <sub>u</sub>		
320	B <sub>2g</sub>			409	B <sub>1u</sub>			275	B <sub>g</sub>			293	A <sub>u</sub>		
324	B <sub>3g</sub>			415	B <sub>3u</sub>	420	418	280	A <sub>g</sub>			305	B <sub>u</sub>		
327	B <sub>1g</sub>	330		451	B <sub>1u</sub>			291	B <sub>g</sub>			315	B <sub>u</sub>		
335	A <sub>g</sub>	335	339	462	B <sub>3u</sub>			294	A <sub>g</sub>	295		321	A <sub>u</sub>		
340	B <sub>2g</sub>			516	B <sub>1u</sub>	470	462	318	B <sub>g</sub>		319	343	A <sub>u</sub>		
359	A <sub>g</sub>			520	B <sub>3u</sub>	520	517	326	B <sub>g</sub>			359	B <sub>u</sub>		
375	B <sub>3g</sub>			603	B <sub>1u</sub>		585	334	A <sub>g</sub>	330		364	A <sub>u</sub>		
378	B <sub>1g</sub>			604	B <sub>3u</sub>		612	345	B <sub>g</sub>	340		380	B <sub>u</sub>		
388	B <sub>2g</sub>			624	B <sub>2u</sub>	620	618	360	A <sub>g</sub>		366	388	A <sub>u</sub>		
396	A <sub>g</sub>			626	B <sub>2u</sub>	635	641	372	A <sub>g</sub>			388	B <sub>u</sub>		
403	A <sub>g</sub>			650	B <sub>3u</sub>			372	B <sub>g</sub>			413	B <sub>u</sub>		
404	B <sub>2g</sub>	415	417	652	B <sub>1u</sub>			387	B <sub>g</sub>		389	422	A <sub>u</sub>	425	421
449	B <sub>2g</sub>	440	444	656	B <sub>3u</sub>			403	B <sub>g</sub>			424	A <sub>u</sub>		
455	A <sub>g</sub>			669	B <sub>1u</sub>	670	673	405	A <sub>g</sub>			441	B <sub>u</sub>	465	
461	B <sub>1g</sub>	469	469	690	B <sub>1u</sub>	690		414	A <sub>g</sub>	415	429	478	B <sub>u</sub>	475	473
466	B <sub>3g</sub>	485	483	693	B <sub>3u</sub>			435	A <sub>g</sub>			484	A <sub>u</sub>	485	487
514	B <sub>2g</sub>		501	701	B <sub>2u</sub>	710		441	B <sub>g</sub>	442	449	491	B <sub>u</sub>		
526	A <sub>g</sub>			745	B <sub>3u</sub>			472	B <sub>g</sub>	467		501	A <sub>u</sub>		

Антлерит								Брошантит							
КШ спектрі				ИҚ-спектр				КШ спектрі				ИҚ-спектр			
$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup>
		[3]	[6]			[7]	[8]			[3]	[6]			[7]	[8]
593	B <sub>3g</sub>			751	B <sub>1u</sub>			473	A <sub>g</sub>			512	B <sub>u</sub>		
598	B <sub>2g</sub>	600		762	B <sub>3u</sub>	760	760	485	A <sub>g</sub>	482	483	513	A <sub>u</sub>	530	513
600	A <sub>g</sub>	606	603	765	B <sub>2u</sub>			485	B <sub>g</sub>			575	A <sub>u</sub>		
617	B <sub>1g</sub>			770	B <sub>1u</sub>			517	B <sub>g</sub>	501	506	575	B <sub>u</sub>		
639	A <sub>g</sub>	629	629	808	B <sub>2u</sub>	800	792	518	A <sub>g</sub>	517		584	A <sub>u</sub>		
644	B <sub>2g</sub>	651		818	B <sub>2u</sub>			552	B <sub>g</sub>			590	B <sub>u</sub>		
662	B <sub>2g</sub>			820	B <sub>3u</sub>			566	A <sub>g</sub>			599	B <sub>u</sub>		
665	A <sub>g</sub>			823	B <sub>1u</sub>			597	B <sub>g</sub>			602	A <sub>u</sub>	600	602
679	B <sub>3g</sub>			852	B <sub>2u</sub>			598	A <sub>g</sub>	600	597	607	B <sub>u</sub>		607
682	B <sub>2g</sub>			866	B <sub>1u</sub>	860	857	608	B <sub>g</sub>	608	611	623	B <sub>u</sub>		
684	A <sub>g</sub>			868	B <sub>3u</sub>			615	A <sub>g</sub>			625	A <sub>u</sub>		
697	B <sub>1g</sub>			884	B <sub>1u</sub>	885	888	622	A <sub>g</sub>			628	A <sub>u</sub>	630	630
706				888	B <sub>3u</sub>			629	B <sub>g</sub>	629	621	640	A <sub>u</sub>	640	
708	B <sub>1g</sub>			908	B <sub>2u</sub>			634	B <sub>g</sub>			653	B <sub>u</sub>	645	645
722	B <sub>1g</sub>			1005	B <sub>3u</sub>	1000	987-90	638	A <sub>g</sub>			655	A <sub>u</sub>		
725	B <sub>3g</sub>			1006	B <sub>1u</sub>			641	B <sub>g</sub>			659	B <sub>u</sub>		
728	A <sub>g</sub>			1073	B <sub>1u</sub>		1071-75	642	A <sub>g</sub>			661	B <sub>u</sub>		
735	B <sub>2g</sub>			1074	B <sub>3u</sub>			649	B <sub>g</sub>			668	A <sub>u</sub>		
743	B <sub>2g</sub>			1111	B <sub>2u</sub>	1120	1111-15	656	A <sub>g</sub>			681	B <sub>u</sub>		
755	B <sub>1g</sub>	759	750	1163	B <sub>1u</sub>	1160	1152-57	659	A <sub>g</sub>			684	A <sub>u</sub>	690	
763	B <sub>3g</sub>			1164	B <sub>3u</sub>			664	B <sub>g</sub>			699	B <sub>u</sub>	700	
775	A <sub>g</sub>	786	785			1570	1635	680	B <sub>g</sub>			728	A <sub>u</sub>		
806	B <sub>1g</sub>			2088	B <sub>2u</sub>			693	A <sub>g</sub>			733	A <sub>u</sub>		
815	B <sub>3g</sub>			2112	B <sub>3u</sub>			696	B <sub>g</sub>			736	B <sub>u</sub>	740	734
843	B <sub>2g</sub>			2141	B <sub>1u</sub>			723	A <sub>g</sub>			739	A <sub>u</sub>		
844	A <sub>g</sub>			2198	B <sub>1u</sub>			732	A <sub>g</sub>			746	B <sub>u</sub>		
860	A <sub>g</sub>			2198	B <sub>3u</sub>			734	A <sub>g</sub>			749	B <sub>u</sub>		
870	A <sub>g</sub>			2367	B <sub>1u</sub>			735	B <sub>g</sub>			754	A <sub>u</sub>		
870	B <sub>2g</sub>			2396	B <sub>3u</sub>			743	B <sub>g</sub>	749	730	755	B <sub>u</sub>		
878	B <sub>2g</sub>			2401	B <sub>2u</sub>			750	A <sub>g</sub>			766	A <sub>u</sub>		
886	B <sub>3g</sub>			2568	B <sub>2u</sub>			752	B <sub>g</sub>			775	A <sub>u</sub>		
887	B <sub>1g</sub>			2699	B <sub>3u</sub>			758	B <sub>g</sub>			775	B <sub>u</sub>		
907	B <sub>3g</sub>	902		2700	B <sub>1u</sub>			768	A <sub>g</sub>	770	769	785	B <sub>u</sub>	785	780
910	B <sub>1g</sub>			3351	B <sub>2u</sub>		3484	775	B <sub>g</sub>			786	A <sub>u</sub>		
1016	A <sub>g</sub>	985					3578	777	A <sub>g</sub>			820	A <sub>u</sub>		
1017	B <sub>2g</sub>	990	989					786	A <sub>g</sub>	786	785	834	B <sub>u</sub>		
1079	A <sub>g</sub>	1079	1078					786	B <sub>g</sub>			837	B <sub>u</sub>		
1079	B <sub>2g</sub>							823	A <sub>g</sub>			845	A <sub>u</sub>		
1116	B <sub>1g</sub>	1135	1133					832	B <sub>g</sub>			850	A <sub>u</sub>		
1118	B <sub>3g</sub>	1148						845	B <sub>g</sub>			861	B <sub>u</sub>	865	850
1150	A <sub>g</sub>	1173	1171					848	A <sub>g</sub>			867	B <sub>u</sub>		
1151	B <sub>2g</sub>	1266						851	A <sub>g</sub>			869	A <sub>u</sub>		
2088	B <sub>1g</sub>	1905						861	B <sub>g</sub>			881	A <sub>u</sub>	880	873
2089	B <sub>3g</sub>							869	A <sub>g</sub>			885	B <sub>u</sub>		900
2112	A <sub>g</sub>							871	B <sub>g</sub>			942	A <sub>u</sub>		
2141	B <sub>2g</sub>							882	A <sub>g</sub>			944	B <sub>u</sub>	950	944
2201	B <sub>2g</sub>							886	B <sub>g</sub>			981	A <sub>u</sub>		988
2205	A <sub>g</sub>							943	A <sub>g</sub>		911	984	B <sub>u</sub>	1000	
2370	B <sub>2g</sub>							945	B <sub>g</sub>			1090	A <sub>u</sub>	1090	1088-95
2396	A <sub>g</sub>							982	A <sub>g</sub>			1090	B <sub>u</sub>		
2413	B <sub>1g</sub>							985	B <sub>g</sub>	990	974	1120	B <sub>u</sub>	1130	1119
2413	B <sub>3g</sub>							1091	A <sub>g</sub>	1078	1078	1122	A <sub>u</sub>	1140	1128
2568	B <sub>1g</sub>							1091	B <sub>g</sub>		1098	1135	A <sub>u</sub>		1185
2568	B <sub>3g</sub>							1120	B <sub>g</sub>	1135	1125	1135	B <sub>u</sub>		
2701	A <sub>g</sub>							1122	A <sub>g</sub>	1173				1400	1395
2702	B <sub>2g</sub>							1135	A <sub>g</sub>	1265				1430	1430
3351	B <sub>1g</sub>	3488	3487					1135	B <sub>g</sub>						1630
3352	B <sub>3g</sub>	3580	3579					1826	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>			1814	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		

## 1 - кестенің жалғасы

Антлерит								Брошантит								
КШ спектрі				ИҚ-спектр				КШ спектрі				ИҚ-спектр				
$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [3]	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [7]	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [8]	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [3]	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [6]	$\nu_{\text{есеп.}}$ , см <sup>-1</sup>	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [7]	$\nu_{\text{тәжір.}}$ , см <sup>-1</sup> [8]	
								1854	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	1906		1840	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>			
								1923	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				1926	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								1984	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				1976	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2045	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2049	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2122	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2112	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2196	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2156	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2224	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2232	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2540	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2535	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2635	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2629	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
								2681	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>				2682	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		
												3252				3180
												3369				3267
										3489					3382	
										3501					3400	
								3621	A <sub>g</sub> , B <sub>g</sub>	3580		3621	A <sub>u</sub> , B <sub>u</sub>		3564	
															3583	

Тербелмелі спектрлерінің есептемесінде антлерит үшін 2000–3400 см<sup>-1</sup> кезіндегі және брошантит үшін 1800–3650 см<sup>-1</sup> кезіндегі сызықтар гидроксиль тобының валенттік және деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Антлерит пен брошантиттің тербелмелі спектрлеріндегі сәйкесінше 1079, 1116, 1118, 1150 мен 1151 см<sup>-1</sup> және 1091, 1120, 1122 мен 1135 см<sup>-1</sup> кезіндегі сызықтар сульфат-иондағы S–O байланысының антисимметриялық валенттік тербелістерге сәйкес. Антлеритте 840–1020 см<sup>-1</sup> кезіндегі және брошантитте 820–990 см<sup>-1</sup> кезіндегі сызықтар сульфат-иондағы симметриялық валенттік тербелістерге тиесілі болса, сәйкесінше 720–820 см<sup>-1</sup> және 720–800 см<sup>-1</sup> кезіндегі сызықтар OH-тобының деформациялық тербелістеріне қатысты болады. 590–710 см<sup>-1</sup> кезінде антлерит үшін және 570–700 см<sup>-1</sup> кезінде брошантит үшін сызықтар O–S–O валенттік бұрыштардың деформациялық тербелісіне сәйкес келеді. Антлерит үшін 400–530 см<sup>-1</sup> аралығындағы және брошантит үшін 400–550 см<sup>-1</sup> аралығындағы сызықтар сульфат-иондағы валенттік бұрыштардың деформациялық тербелістеріне тиесілі. Екі қосылыс үшін де 400 см<sup>-1</sup> төмен орналасқан сызықтар жиынтығы — Cu–O байланысының валенттік тербелістері мен O–Cu–O валенттік бұрыштардың деформациялық тербелістері, сонымен қатар оларды кристалдық тор тербелістеріне жатқызуға болады.

## Нәтижелерді талдау

LADY мүмкіндіктерімен антлериттің және брошантиттің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің шектеулі есептемесі тек кванттықхимиялық есептеу жолымен жүргізілді және тәжірибелік мәліметтермен [10, 11] ең жақсы сәйкестікті PM5 тәсілі көрсетті (2-кесте).

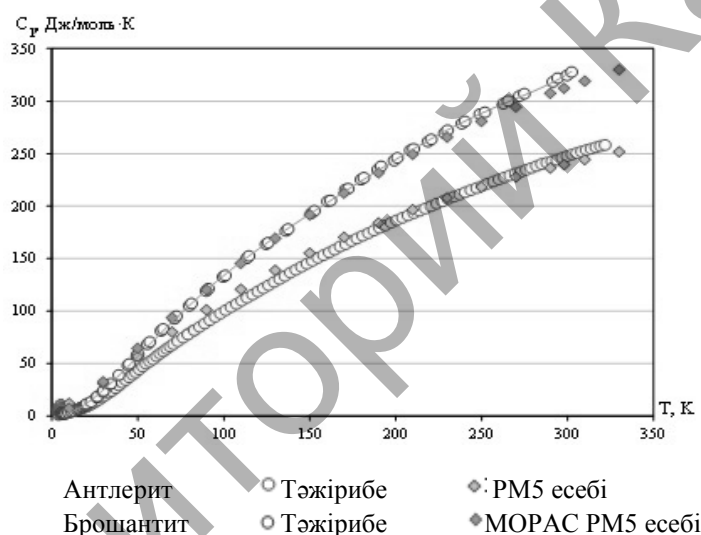
2 - кесте

## Антлерит пен брошантиттің термодинамикалық функцияларының есептік шамалары

T, K	Антлерит				Брошантит	
	MNDO есебі		PM5 есебі		PM5 есебі	
	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$ , Дж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$ , Дж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$ , Дж/моль
10	13,581	104,8	11,896	99,00	7,124	47,86
30	27,879	512,2	30,878	501,9	32,562	416,5
50	46,339	1249	56,456	1375	64,374	1388
70	67,204	2382	80,022	2745	93,519	2972
90	88,519	3939	101,14	4560	120,18	5112
110	109,04	5917	120,57	6779	145,33	7769
130	128,07	8291	138,59	9373	169,15	10916
150	145,28	11028	155,16	12313	191,49	14525
170	160,57	14090	170,26	15570	212,28	18566
190	174,05	17439	183,97	19114	231,51	23006

T, К	Антлерит				Брошантит	
	MNDO есебі		PM5 есебі		PM5 есебі	
	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0$ , Дж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0$ , Дж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К	$H^{\circ}_T - H^{\circ}_0$ , Дж/моль
210	185,91	21041	196,40	22920	249,26	27816
230	196,39	24866	207,71	26963	265,62	32967
250	205,72	28889	218,02	31222	280,69	38432
270	214,13	33088	227,48	35678	294,56	44187
290	221,79	37449	236,19	40316	307,32	50207
<b>298.15</b>	<b>224,68</b>	<b>39235</b>	<b>239,48</b>	<b>42219</b>	<b>312,14</b>	<b>52685</b>
310	228,85	41956	244,23	45121	319,07	56473
330	235,41	46599	251,69	50081	329,87	62964
350	241,55	51370	258,62	55185	339,81	69662

10-нан 300 К-ге дейінгі аралықта есептік нүктелер минералдардың жылу сыйымдылықтың магниттік құраушыларына [12] және 100 К төмен жылу сыйымдылықты өлшеу кезіндегі ауытқуларға алып келетін МОРАС жуықтауларының болуына қарамастан, тәжірибелік қисыққа (3-сур.) өте жақын суреттеме береді.



3-сурет. Антлерит пен брошантиттің тәжірибелік және есептік жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділіктері

Термодинамикалық шамалардың есептік шамаларын тәжірибелік мәліметтермен салыстыру нәтижесінде есептік әдістер тәжірибелік мәліметтермен жақсы сәйкестікте екендігі айқындалды (3-кесте).

3 - кесте

**Антлерит пен брошантиттің жылу сыйымдылығының есептік және тәжірибелік шамаларының салыстырмалы мәліметтері**

Минерал	$C_p^0(298,15 \text{ К})_{\text{тәжір.}}$ , Дж/моль·К	$C_p(298,15 \text{ К})_{\text{есеп.}}$ , Дж/моль·К	
		MNDO	PM5
Антлерит $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	$246,62 \pm 0,26$ [10]	224,68	239,48
Брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$328,30 \pm 1,8$ [13]	—	312,14

Жалпы алғанда, 3-суреттен, 2- және 3-кестеден көріп отырғандай, антлериттің жылу сыйымдылығының PM5 әдісі бойынша есебі тәжірибелік нәтижелермен жоғары сәйкестікте. Дегенмен, 50–150 К температура аралығында MNDO әдісі антлериттің жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәліметтерімен толық сәйкес келеді.

Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің 2012–2014 жж. арналған гранттық қаржыландырудың № 0615 гранты аясында жүргізілді.

### Әдебиеттер тізімі

- 1 Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K. Antlerite,  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ , a heteropolyhedral wallpaper structure // *Canad. Mineral.* — 1989. — Vol. 27. — P. 205–209.
- 2 Finney J.J., Araki T. Refinement of the crystal structure // *Nature.* — 1963. — Vol. 197. — P. 70–77.
- 3 Martens W., Frost R.L., Klopogge J.T., Williams P.A. Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates-implications for copper corrosion and «bronze disease» // *J. Raman Spectroscopy.* — 2003. — Vol. 34, No. 2. — P. 145–151.
- 4 Helliwell M., Smith J.W. Broshantite // *Acta Crystall.* — 1997. — Vol. 53C. — P. 1369–1371.
- 5 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. — Dubna, 2001. — E14–2001–159. — 34 p.
- 6 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. — Vol. 59A. — P. 2247–2266.
- 7 Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976. — 199 с.
- 8 Gadsden J.A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. — London: Butterworths, 1975. — 278 p.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Agelmenev M.E., Gogol D.B. Calculation of vibrational and thermodynamic properties of copper natural compounds in the row of sulfates and chlorides // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). — Suzdal, 2007. — Vol. 1. — P. 12.
- 10 Бисенгалиева М.Р., Беспятов М.А., Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Тажыбаева С.Д. Низкотемпературные термодинамические свойства антлерита  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Тр. Всеросс. конф. (Новосибирск, 1–3 декабря). — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. — С. 52–54.
- 11 Бисенгалиева М.Р., Беспятов М.А., Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Тажыбаева С.Д. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции антлерита  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  в интервале температур 5–320 К // Теплофизика и аэромеханика. — 2009. — Т. 16. Спец. вып. — С. 815–820.
- 12 Bekturganov N.S., Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol' D.B. Magnetic component of the heat capacity of brochantite in the range 4–55°K // Program & Abstracts of the 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT 2010. — Tsukuba, Japan, 2010. — P. 305.
- 13 Бисенгалиева М.Р., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. Термодинамические свойства брошантита // Минералогический журнал. — 1990. — Т. 12, № 6. — С. 51–58.

Ш.Т.Таймасова, Д.Б.Гоголь, М.Р.Бисенгалиева, Т.А.Кокетай

### Расчет колебательных состояний и температурной зависимости теплоемкости основного сульфата меди антлерита и гидроксосульфата меди брошантита

В статье проведен сравнительный анализ колебательных и термодинамических свойств природных минералов — антлерита и брошантита. Расчет колебательных и термодинамических свойств исследуемых минералов производился с помощью программы расчета кристаллических структур LADY, основанной на теории динамики кристаллической решетки.

Sh.T.Taimassova, D.B.Gogol', M.R.Bissengaliyeva, T.A.Koketai

### Calculation of vibrational states and temperature dependence of heat capacity of antlerite and broshantite

In this work the comparative analysis of vibrational and thermodynamic properties of natural minerals — antlerite and broshantite is carried out. Calculation of vibrational and thermodynamic properties of investigate minerals was made by the LADY program for crystal structure calculation based on the crystal lattice dynamics theory.

### References

- 1 Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K. *Canad. Mineral.*, 1989, 27, p. 205–209.
- 2 Finney J.J., Araki T. *Nature*, 1963, 197, p. 70–77.

- 3 Martens W., Frost R.L., Klopogge J.T., Williams P.A. *J. Raman Spectroscopy*, 2003, 34, 2, p. 145–151.
- 4 Helliwell M., Smith J.W. *Acta Crystall*, 1997, 53C, p. 1369–1371.
- 5 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. *LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna*, 2001, E14–2001–159, 34 p.
- 6 Bouchard M., Smith D.C. *Spectrochimica Acta*, 2003, 59A, p. 2247–2266.
- 7 Boldyrev A.I. *Infrared spectrum of minerals*, Moscow: Nedra, 1976, 199 p.
- 8 Gadsden J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London: Butterworths, 1975, 278 p.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Agelmenev M.E., Gogol' D.B. *XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007)*, Suzdal, 2007, 1, p. 12.
- 10 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol' D.B., Taimassova Sh.T., Tazhibayeva S.D. *Materials of the All-Russian conference on modern problems of thermodynamics and thermal physics*, Novosibirsk, 2009, p. 273–274.
- 11 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B., Taimassova Sh.T., Tazhibayeva S.D. *Thermophysics and Aeromechanics. Special issue*, 2009, 17, p. 815–820.
- 12 Bekturganov N.S., Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B. *Program & Abstracts of the 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT 2010*, Tsukuba, Japan, 2010, p. 305.
- 13 Bissengaliyeva M.R., Kiselyova I.A., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. *Mineralogicheskii Zhurnal*, 1990, 6, p. 51–58.

Репозиторий КАРГУ