

МОЛЕКУЛЯРНІ МОДЕЛІ ОКСИДІВ МІДІ

Методом СУП МО ИКАО у модифікованому напівемпіричному наближенні НДЦП виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної геометрії, електронної структури та ентальпії утворення молекулярних моделей кристалів куприту Cu_2O та тенориту CuO . Одержані результати використано для аналізу властивостей кристалічних фаз.

Оксиди міді знаходять широке застосування в різних галузях техніки; їхнє значення істотно збільшилось після встановлення напівпровідникових властивостей у мішаних оксидів міді та лантанодів з домішками інших оксидів дво-валентних металів. Ось чому інтерес дослідників (як експериментаторів, так і теоретиків) до цих сполук залишається досить великим.

Відомо досить багато праць, присвячених квантово-хімічному дослідженню електронної та просторової будови оксидів міді [1-9], але практично у всіх них за модель править дуже невеликий (1-4 атоми міді), до того ж почасти заряджений кластер, що ставить під сумнів надійність отримуваних результатів. Альтернативний підхід базується на використанні періодичних моделей [10]. Відзначимо також спробу порівняти результати неемпіричних періодичних та кластерних розрахунків адсорбції CO на поверхні Cu_2O [11].

Оскільки в структурах оксидів одно- [12] та дво-валентної [13] міді координаційні числа атомів перевищують їх валентність, тобто вони є гіпервалентними, при побудові кластерних моделей застосовувався конденсаційний принцип [14], що полягає в об'єднанні асоціатив низькомолекулярних сполук (оксидів чи гідроксидів) з одночасним видаленням молекул води, оксиду чи гідроксиду.

Усі розрахунки виконано у напівемпіричному наближенні НДДП (поліпшений варіант [15]) з розробленим О. М. Нестеренком набором параметрів для атома міді, які дещо переоцінюють відштовхування Cu-Cu (альтернативний набір параметрів надто переоцінює зв'язування Cu-Cu).

Брутто-формули розглянутих кластерних моделей разом з обчисленими значеннями ентальпії утворення наведено у таблиці. Кластер I (рис. 1) являє собою 12-членне кільце $[-\text{Cu-O(H)}]_6$. У кластері II за рахунок конденсації двох груп OH сусідніх кластерів типу I присутній чотирикоординований атом кисню, притаманний структурі реального кристала [12]: $\text{O}\{[-\text{Cu-O(H)}]_5-\text{Cu}\}_2$. Кластер III має п'ять чотирикоординованих атомів кисню: $\text{O}(\text{Cu-O})_4\{[-\text{Cu-O(H)}]_3-\text{Cu}\}_6$. Кластер IV моделює особливість реальних кристалів Cu_2O , яка полягає в наявності двох взаємопроникних сіток у кристалічній ґратці, що слабко взаємодіють між собою, і складається з двох кластерів типу I.

У найбільшому кластері III рівноважна відстань Cu-O дорівнює 207,9 пм, що дещо перевищує експериментальне значення (184,8 пм). Представляючи координаційний склад кластерів II та III відповідно як $\text{Cu}_2\text{O}^4 \cdot 10\text{CuOH}$ та $5\text{Cu}_2\text{O}^4 \cdot 18\text{CuOH}$ (верхні індекси вказують на координаційне число атома), можна обчислити теоретичне значення ентальпії утворення оксиду одновалентної міді: виходячи з кластерів I та II, маємо величину -149 кДж/моль, що наближається до експериментальної величини -171 кДж/моль [16]; кластери I і III дають -91 кДж/моль, а II і III - лише -28 кДж/моль. Таку різницю можна пояснити різною деформаційною напругою кластерів порівняно з кристалом, тим більше що з порівняння результатів розрахунків кластерів I та II випливає, що енергія відштовхування для цієї простої моделі становить 21 кДж/моль, а рівноважна відстань Cu...Cu дорівнює 386 пм (експериментальне значення - 312 пм).

Таблиця. Ентальпії утворення ДНУ кластерних моделей оксидів міді, кДж/моль

Кластери Cu_2O			Кластери CuO					
№ пор.	Склад	ΔH_f	№ пор.	Склад	ΔH_f	№ пор.	Склад	ΔH_f
I	$\text{Cu}_6\text{O}_6\text{H}_6$	-2212	V	Cu_2O_2	-44	IX	$\text{Cu}_2\text{O}_6\text{H}_8$	-1306
II	$\text{Cu}_{12}\text{O}_{11}\text{H}_{10}$	-3835	VI	Cu_8O_8	-367	X	$\text{Cu}_4\text{O}_4\text{H}_8$	-2073
III	$\text{Cu}_{28}\text{O}_{23}\text{H}_{18}$	-6958	VII	$\text{Cu}_{16}\text{O}_{16}$	-958	XI	$\text{Cu}_4\text{O}_7\text{H}_6$	-1308
IV	$\text{Cu}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_{12}$	-4167	VIII	$\text{Cu}_2\text{O}_4\text{H}_4$	-860	XII	$\text{Cu}_8\text{O}_{14}\text{H}_{12}$	-2938

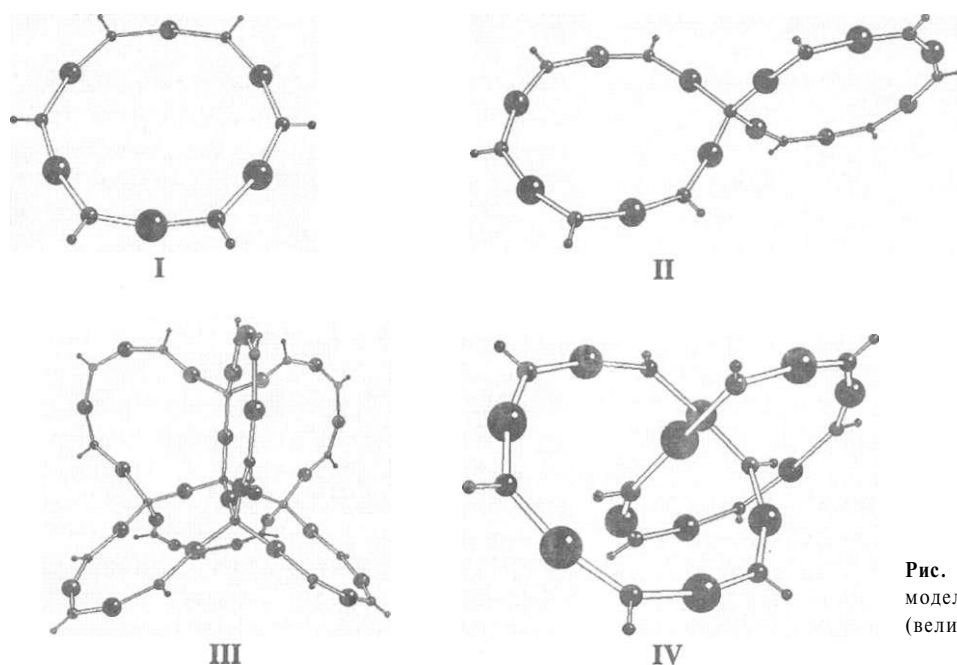


Рис. 1. Молекулярні моделі Cu_2O (великі кулі - атоми міді)

Кристалічну ґратку CuO можна моделювати за допомогою кластерів оксидного (V-VII) або гідроксидного (VIII-XII) типу (див. рис. 2). Кластер V являє собою чотиричленний цикл $[-\text{Cu}-\text{O}]_2$, кластер VI утворено з чотирьох кластерів типу I з видаленням двох кутових атомів Cu та двох O , отже, він має таку координаційну формулу: $(\text{Cu}^{4+})_2(\text{Cu}^{2+})_6$, а кластер VII являє собою доволі складну три-

вимірну структуру з координаційною формулою $(\text{Cu}^{4+})_6(\text{Cu}^{2+})_{10}$. Рівноважна довжина зв'язків $\text{Cu}-\text{O}$ (210,4-210,5 пм) дещо перевищує експериментальну (195,1-196,1 пм); дещо краще відтворюється довжина зв'язків $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ (експеримент дає 290,1-378,5 пм, а теорія 304,4-376,4 пм); довжини зв'язків $\text{O}\dots\text{O}$ дещо занижено (експеримент: 262,5-290,1 пм; теорія: 245,4-283,1 пм).

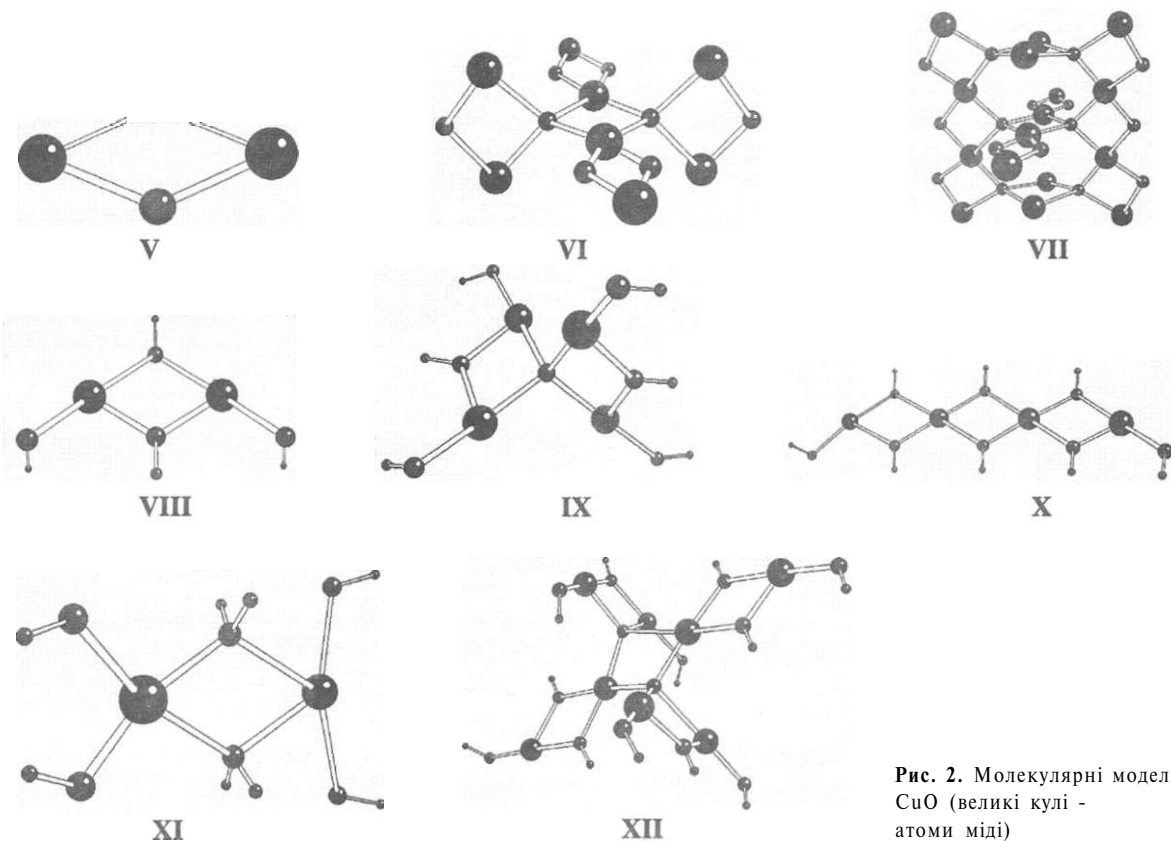


Рис. 2. Молекулярні моделі CuO (великі кулі - атоми міді)

Кути Cu-O-Cu у кристалі CuO змінюються у межах 95,7-145°, а в кластерах - відповідно від 93,3 до 138,5°; кути O-Si-O у кристалі мають значення від 89,2 до 107,0°, а у кластерах - від 73,5 до 113,3°.

Виходячи з координаційних формул кластерів VI і VII, можна одержати теоретичне значення ентальпії утворення, що дорівнює -130 кДж/моль, яке дуже близьке до експериментального (-156 кДж/моль); дещо менші за абсолютною величиною значення цієї величини можна одержати на підставі порівняння кластерів V і VII (-123 кДж/моль) та V і VI (-117 кДж/моль).

Кластер VIII являє собою димер, а кластер X - тетрамер (ланцюжок) гідроксиду двовалентної міді. Кластер IX містить тетраедричний атом кисню в оточенні чотирьох атомів міді. Кластер XI - це просто чотиричленний цикл [Si(OH)₂-OH]₃ з атомами міді та кисню у тетраедричному оточенні. Кластер XII - це чотиричленний цикл (Si⁴⁺O⁴⁻)₃, атоми міді якого охоплені гру-

пами [-OH-CuOH-OH-], а атоми кисню - групами [-CuOH-OH-CuOH-]. Треба зазначити, що ця група кластерів значно гірше відтворює геометрію кристала (довжини зв'язків варіюють від 194 до 256 пм), але все ж таки на підставі розрахункових даних для кластерів VIII та XII можна зробити оцінку ентальпії утворення кристала CuO (-176 кДж/моль); зважаючи на ентальпію утворення молекули води (-218 кДж/моль), з даних для кластеру IX одержуємо ще гірше значення (-218 кДж/моль).

Таким чином, використаний набір параметрів атома міді для модифікованої версії методу НДДП та запропоновані кластерні моделі дозволяють відтворити геометричні та енергетичні характеристики оксидів одно- та двовалентної міді - куприту Si²⁰ та тенориту CuO - на напівкількісному рівні. Це дозволяє, сподіватися, що використання цих моделей у дослідженнях окисно-відновних реакцій за участю цих оксидів приведе до одержання достатньо надійних результатів.

1. Ермаков А. К., Макрушин М. А., Жарикова М. А. Кластерные расчеты электронной структуры соединений CuO и YBa₂Cu₃O^x (x = 6.0, 6.5, 7.0 и 7.5) методом ППДП // Журн. структ. химии.- 1992.- Т. 33 - № 3 - С. 14-26.
2. Фомин Э. С., Мурахтанов В. В., Осадчий М. С., Мазлов Л. Н. Структура рентгеноэлектронных 2p- и 1s-спектров и рентгеновской эмиссионной $\kappa\alpha$ -ЛИИИИИ меди в YBa₂Cu₃O^{7-x} и CuO на основе ССП- $\kappa\alpha$ -РВ расчета // Журн. структ. химии.- 1992.- Т. 33.- № 4.- С. 14-22.
3. Fernandez-Garcia M., Couesa J. C., Bogus P. S., Rubio J., Illas F. Bonding geometry and mechanism of NO adsorbed on Cu₂O (111): NO activation by Cu⁺ cations // J. Chem. Phys.- 1994.- V. 101.- N 11.- P. 10134-10139.
4. Рыжков М. В., Финкельштйгн Л. Д., Курмаев Э. З., Губанов В. А. Электронное строение и особенности основного состояния меди в полупроводниковых купратах // Журн. структ. химии.- 1995.- Т. 36.- № 4.- С. 636-643.
5. Wang Lai-Sheng, Wu Houghbin, Desai Sunil R., Lou Liang. Electronic structure of small copper oxide clusters: from Cu₂O to Cu₂₀ // Phys. Rev. B.- 1996.- V. 53.- N 12.- P. 8028-8031.
6. Nygren M. A., Pettersson L. G. M., Freitag A., Steammler V., Gay D. H., Rohl A. L. Theoretical models of the polar Cu₂O (100) Cu⁺-terminated surface // J. Phys. Chem.- 1996.- V. 100.- N 1.- P. 294-298.
7. Nygren M. A., Pettersson L. G. M. H₂O interaction with the polar Cu₂O (100) surface: a theoretical study // J. Phys. Chem.- 1996.- V. 100.- N5.- P. 1874-1878.
8. Casarin M., Vittadini A. A theoretical study of the CO and NO chemisorption on Cu₂O (111) // Surface Sci.- 1997.- V. 387.- N 1-3.- P. L1079-L1084.
9. Casarin M., Maccato Ch., Vigato N, Vittadini A. A theoretical study of the H₂O and H₂S chemisorption on Cu₂O (111) // Appl. Surface Sci.- 1999.- V. 142.- N 1-4.- P. 164-168.
10. Ruiz E., Alvarez S., Alemany P., Evarestov R. A. Electronic structure and properties of Cu₂O // Phys. Rev. B.- 1997.- V. 56.- N 12.- P. 7189-7196.
11. Bredow T., Pacchioni G. Comparative periodic and cluster ab initio study on Cu₂O (ИПУСО) // Surface Sci.- 1997.- V. 373.- N 1.- P. 21-32.
12. Restori R., Schwarzenbach D. Charge density in cuprite, Cu₂O // Acta Crystallogr.- 1986.- V. 42.- N 3.- P. 201-208.
13. Asbrink S., Norrby L.-J. A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e. s. d.'s // Acta Crystallogr.- 1970.- V. 26.- N 1.- P. 8-15.
14. Гребенюк А. Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. зап. НАУКМА - Т. 18. Хімічні науки.- К: КМ Academia, 2000.- С. 25-34.
15. Grebenyuk A. G., Zayets V. A., Gorlov Yu. I. An improved version of NDDO method and its use in the study of the bulk and surface properties of titania // React. Kinet. Catal. Lett.- 1993.- V. 50.- N 1-2.- P. 257-262.
16. Купеев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1979.- 520 с.

A. G. Grebenyuk

MOLECULAR MODELS FOR COPPER OXIDES

Quantum chemical calculations have been made on the equilibrium geometrical parameters and electronic structures as well as on the formation enthalpies of molecular models for crystals of cuprite Cu₂O and tenorite CuO by the SCF MO LCAO method within the frameworks of modified semiempirical NDDO approximation. The results obtained have been used for an analysis of the properties of crystalline phases.