

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР**  
**«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**  
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. Тананаева  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

**Антонов Андрей Александрович**

**КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛО-ФОСФАТЫ И ГАЛО-АРСЕНАТЫ  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕДИ КАК  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Специальность – 2.6.7  
«Технология неорганических веществ»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д. т. н., профессор, член-корр. РАН  
Николаев А. И.

Апатиты

2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1.Характеристика природных прототипов.....	13
1.1.1. Горяиновит и «стронциосподиозит» .....	13
1.1.2. Самплейт и лавендулан.....	19
1.1.3. Епифановит.....	22
1.1.4. Андиробертсит.....	24
1.2.Способы получения галофосфатов щелочноземельных металлов...	27
1.3.Способы получения фосфатов меди.....	28
1.4.Термодинамические характеристики фосфатов и арсенатов Mg, Ca, Sr и Cu.....	35
1.5.Материалы на основе фосфатов и арсенатов Mg, Ca, Sr и Cu.....	38
1.6.Выводы к главе 1.....	41
Постановка задач.....	43
2. РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ.....	44
2.1.Теория функционала плотности (DFT).....	44
2.1.1. Общая теория.....	44
2.1.2. Периодические структуры.....	47
2.1.3. Фононы.....	48
2.2.Метод расчёта.....	50
2.3.Результаты DFT для самплейта.....	51
2.4.Результаты DFT для $Sr_2PO_4F$ .....	54
2.5.Аппроксимация спектров как функций параметров состояния.....	59
2.6.Расчёт условий получения.....	65
2.7.Выводы к главе 2.....	71
3. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ.....	73

3.1. Твёрдофазный синтез вагнерита .....	73
3.2. Твёрдофазный синтез горяиновита .....	75
3.3. Синтез «стронциосподиозита».....	80
3.4. Получение самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита.....	87
3.5. Выводы к главе 3.....	91
<b>4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ.....</b>	<b>93</b>
4.1. Электропроводность.....	93
4.2. Поведение в магнитном поле.....	95
4.3. Выводы к главе 4.....	98
<b>5. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ САМПЛЕИТА И ЛАВЕНДУЛАНА.....</b>	<b>99</b>
5.1. Сырьё и основные операции его переработки.....	99
5.2. Характеристика полученных продуктов.....	103
5.3. Выводы к главе 5.....	105
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>106</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>110</b>
<b>ИЗУЧАЕМЫЕ МИНЕРАЛЫ.....</b>	<b>110</b>
<b>УПОМИНАЕМЫЕ МИНЕРАЛЫ.....</b>	<b>111</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>112</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.</b> Исходные данные для расчёта фононного спектра и зонной структуры самплеита; зонных структур лавендулана, епифановита и андиробертсита; исходная модель горяиновита, из которой получена модель «стронциосподиозита».....	124
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2.</b> Результат оптимизации исходной модели самплеита.....	145
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3.</b> Результат оптимизации модели, полученной путём замены Ca на Sr и Cl на F в структуре горяиновита.....	165

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Полиядерные кислородсодержащие координационные соединения меди (II) представляют интерес как функциональные материалы, благодаря наличию у них выраженных магнитных свойств [1-3]. Тетраэдрическое окружение кислородсодержащих анионов Р и As обуславливает ферромагнитное взаимодействие между центральными атомами меди [4]. Взаимодействие кислородсодержащих анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{AsO}_4^{3-}$  с ионами переходных металлов имеет высокое химическое сродство. Наличие четырёх электронодонорных атомов кислорода обуславливает возможность координации  $\text{XO}_4^{3-}$  ( $\text{X}=\text{P, As}$ ) с 12 ионами металла, при этом возможен целый ряд промежуточных координаций [5]. Несмотря на высокое сродство реакций образования, фосфатные и арсенатные комплексы d-металлов в природе представлены редкими минералами, они имеют тенденцию к образованию плохо раскристаллизованных слоистых агрегатов. Таким образом, ряд неорганических фосфатных и арсенатных молекулярных кластеров с подходящей топологией весьма ограничен [2].

Галофосфатные производные щелочноземельных и переходных металлов имеют хорошую перспективу применения в качестве функциональных материалов для различных отраслей науки и техники ввиду высокой их изоморфной ёмкости по отношению и к анионам, и к катионам. В настоящее время подобные соединения применяются для создания лазеров, матриц для иммобилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО), детекторов ионизирующего излучения и многих других материалов и приборов. Соединения этого класса нашли основное применение в качестве матриц для производства люминофоров, – прежде всего, благодаря их высокой термической и химической устойчивости. Из литературных данных видно, что, несмотря на столь широкие области использования этих соединений, в их исследовании и объяснении свойств существуют значительные пробелы.

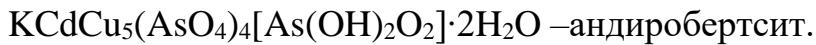
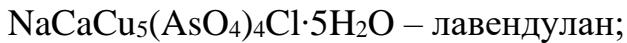
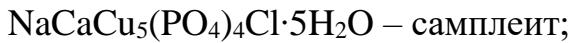
Исходные материалы для производства галофосфатов имеют сравнительно низкую стоимость, они доступны и их получение практически не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Однако, производство самих галофосфатных люминофоров сопряжено с определёнными трудностями, такими как значительные затраты энергии для поддержания высокой температуры реакционной смеси, продолжительное время синтеза, необходимость последующего отделения целевого продукта от непрореагировавших исходных веществ и продуктов побочных процессов и др. Эти трудности могут быть устранены путём внедрения более простых и экономически выгодных путей синтеза координационных соединений с полидентатными кислородсодержащими лигандами, к которым относятся гало-фосфаты и гало-арсенаты. Таким образом, поиск новых способов получения этих соединений представляется актуальной задачей.

В 1953 г. при попытке получения монокристаллов  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  впервые было синтезировано соединение состава  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [6], получившее название «хлорсподиозит» (авторы этой работы добавили  $\text{CaCl}_2$  в качестве флюса, в результате чего образовался хлорсподиозит –  $\text{Cl}$ -аналог ошибочно дискредитированного в 2004 г. минерала сподиозита,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{F}$ ). В 2010 г. в нефелиновых сиенитах Хибинского массива В. Н. Яковенчуком с соавторами был обнаружен  $\text{Sr}$ -аналог сподиозита,  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  [7], а в 2016 г. на месторождении Сахаваара в Сев. Швеции нами был открыт природный аналог «хлорсподиозита» горяиновит,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [8]. Все эти соединения можно рассматривать как координационные, во внутреннюю сферу которых входят щелочноземельный металл – комплексообразователь и фосфатная группа.

В последние годы в рудных комплексах Мурманской области, Верхоянья и Северной Швеции открыт ряд фосфатов  $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Sc}$  с интересными функциональными свойствами (кампелит,  $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; епифановит [9],  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; батагаит [10],  $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3(\text{OH}))_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). По причине высокой термодинамической стабильности соединения, имеющие минеральную форму,

следует рассматривать как наиболее перспективные прототипы функциональных материалов.

Кроме того, в природе были обнаружены гало-фосфаты и гало-арсенаты натрия, кальция и меди:



**Степень разработанности темы.** Все перечисленные минералы относятся к редким: обнаруженные в природе количества недостаточны не только для промышленной добычи, но и для полноценной характеристики некоторых физических свойств вещества (магнитной восприимчивости, теплоёмкости и др.) и, в особенности, их зависимостей от значений параметров состояния.

Получению новых функциональных материалов, как и синтезу аналогов природных материалов, посвящено немалое число работ [1-3,11,12]. Однако большинство из них, к сожалению, носят феноменологический характер, хотя имеется ряд публикаций, в которых результаты получены на основе качественных подходов с привлечением статистических методов планирования эксперимента.

Несомненный интерес представляет разработка подхода, позволяющего быстро находить необходимые условия синтеза перечисленных (и любых других) соединений, а именно, установление взаимосвязи между значениями интенсивных термодинамических переменных и составом продукта, а также его прекурсоров. Применение методов факторного планирования эксперимента становится возможным лишь тогда, когда определена методика, - получена хотя бы смесь, содержащая целевой продукт. Феноменологический же подход к выбору методики зачастую требует существенных временных (иногда годы) и трудозатрат, и, в конечном итоге, не гарантирует положительных результатов.

В этой связи особо актуальным становится развитие формального подхода, позволяющего прогнозировать условия получения соединения, если известны его структура и состав. Применение термодинамики при прогнозировании условий

получения синтетических материалов долгое время было ограничено ввиду значительных трудозатрат, требуемых на выполнение расчётов. Зачастую проведение большого числа химических экспериментов, при этом, было более рациональным выбором.

К настоящему моменту, в связи с бурным ростом вычислительных мощностей, использование термодинамического формализма для выбора методики и прогнозирования условий получения требуемого соединения находит все более широкое применение. Термодинамические потенциалы и энтропию можно найти теоретически из фононного спектра, который может быть рассчитан на базе теории функционала плотности (DFT). При этом, имеют место трудности, связанные с выбором величины отсечки кинетической энергии и размерности сетки Монхорста-Пака. Эти параметры следует выбирать таким образом, чтобы колебательные спектры, найденные на базе DFT, сходились с экспериментальными данными с необходимой точностью, по крайней мере, в области низких значений волнового числа.

Как будет показано далее, протекание процессов, термодинамически невозможных в обычных условиях, становится возможным при наличии сопряжённого процесса (имеющего с целевым один или более общих реагентов) при достаточно высоком значении химического сродства последнего – движущей силы химической реакции.

**Цель работы.** Разработка научных основ технологий получения синтетических аналогов епифановита, андиробертсита, самплейта, лавендулана и ещё не утверждённого минерала  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  была целью данной работы.

**Задачи.** Для достижения поставленной цели на различных этапах её реализации были поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация геометрии, расчёт фононного спектра и термодинамических потенциалов рассматриваемых соединений на базе

- теории функционала плотности (DFT) по имеющимся в литературе сведениям о структуре минеральных форм;
2. Расчёт условий и получение синтетических аналогов рассматриваемых соединений;
  3. Исследование их свойств и определение перспектив практического применения в чистом виде или как компонентов композитных функциональных материалов;
  4. Разработка принципиальных технологических схем процессов получения соединений с выраженными функциональными свойствами.

**Методы исследования.** Структуры основных состояний и термодинамические функции прототипов найдены на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзенхофа (PBE) и базисных наборов плоских волн. При получении синтетических аналогов применялись твёрдофазный, гидротермальный и золь-гель синтез с заменой растворителя. Полученные продукты исследованы с использованием термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH STA 409 PC/PG, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), рамановской спектроскопии (Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800, ресурсный центр «Геомодель» при СПбГУ), инфракрасной спектрометрии (Nicolet 6700, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), электронной микроскопии (Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax, ГИ ФИЦ КНЦ РАН), рентгенофазового (Schimatzu XRD 6000 и ДРФ-2 – ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Rigaku R-AXIS RAPID II - Дифрактометрический ресурсный центр СПбГУ), рентгенфлюоресцентного (Спектроскан МАКС-GV, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) и кристаллооптического (LEICA DM 2500 R, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) методов анализа.

Измерения температурной зависимости магнитного момента выполнялись на базе ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для

медицины, фармакологии и наноэлектроники" СПбГУ на приборе MPMS 3 Quantum Design в магнитном поле 5 КОе в режиме стабилизации по температуре.

### **Научная новизна.**

1. Для аналога самплеита  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по известной структуре природного прототипа найдена температурная зависимость термодинамических потенциалов образования и теплоёмкости. По этим данным выполнен расчёт условий образования синтетического аналога.
2. Впервые получены синтетические аналоги следующих минеральных видов:
  - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – самплеит;
  - $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – лавендулан;
  - $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – андиробертсит;
  - $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – епифановит.
3. Для указанных соединений рассчитаны зонные структуры; впервые выполнено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле 5 КОе в интервале температур  $2\div 300\text{K}$ .

**Научная и практическая значимость работы.** Полученные результаты могут быть полезны при поиске способов получения синтетических аналогов функциональных материалов, имеющих природные прототипы. Синтезированные в ходе выполнения работы соединения могут быть использованы как материалы полупроводниковой электроники, особенно, при конструировании ячеек памяти, работающих при низких температурах.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Для нахождения условий получения материала, имеющего природный прототип, эффективен следующий алгоритм:

- a. расчёт геометрии с наименьшей энергией по данным о дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах и нахождение фононного спектра соединения по известной геометрии основного состояния методами квантовой химии;
  - б. контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам;
  - в. определение точки в пространстве параметров состояния методами химической термодинамики, в окрестности которой следует искать условия получения синтетического аналога соединения, выбранного в качестве самостоятельного материала или элемента композита.
2. С целью получения ряда аналогов природных фосфатов и арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита, необходимо изменение механизма целевого процесса с классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата с последующим его гидролизом.
3. Полностью упорядоченные аналоги андиробертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ( $\Delta E < 2\text{эВ}$ ), а аналог самплеита – широкозонным полупроводником ( $\Delta E = 3,3\text{эВ}$ ). Аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андиробертсита и 10К – для лавендулана. Эти соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Работа соответствует п. 1. направлений исследований научной специальности 2.6.7 — «Технология неорганических веществ» «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения,

изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 2 направлений исследований «Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений», п. 6 направлений исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», п 13 направлений исследований «Разработка цифровых методов оценки функциональных свойств неорганических материалов и изделий для их промышленного производства».

**Апробация и применение полученных результатов.** Доклады о результатах работы были сделаны на следующих конференциях:

- Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2018» (Санкт-Петербург, 21-27 мая, 2018);
- XV и XVI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии (Апатиты, 1-3 апреля, 2018 и Апатиты, 7-10 апреля, 2019);
- XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 16-19 октября, 2018); 13-м симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 26-30 октября, 2020);
- XVI Международном семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 7-12 сентября, 2020);
- Международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Апатиты, 21-26 сентября, 2020).

Доклад на XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» отмечен дипломом. Проект «Синтез и свойства аналогов редких минеральных видов, как потенциальных полифункциональных синтетических материалов», выполняемый в рамках диссертационной работы, получил поддержку РФФИ в 2019, 2020 гг. (грант РФФИ № 19-33-90028\19 от 30 августа 2019 г.).

**Благодарности.** При проведении исследований и обработке полученных результатов большую помощь оказали д. г.-м. н., профессор Г. Ю. Иванюк, д. т. н., член-корр. РАН А. И. Николаев, к. г.-м. н. В. Н. Яковенчук, к. г.-м. н. Т. Л. Паниковский, к. г.-м. н. С. М. Аксёнов, В. Я. Кузнецов, к. г.-м. н. А. В. Базай, к. ф.-м. н. Я. А. Пахомовский, к. г.-м. н. Е. А. Селиванова, Н. Л. Михайлова и М. П. Рыськина, а также, коллектив опытно-экспериментального цеха ФИЦ КНЦ РАН, которым автор выражает искреннюю признательность.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Характеристика природных прототипов

### 1.1.1 Горяиновит и «стронциосподиозит»

Природный аналог «хлорсподиозита» горяиновит открыт при непосредственном участии автора на железорудном месторождении Сахаваара в Сев. Швеции. Последнее представляет собой крупную линзу магнетит-серпентиновых пород в оторочке безрудных скарноподобных пород, сложенных в порядке увеличения содержания диопсидом, амфиболами (тремолитом, магнезиогорнблендитом, эденитом, магнезиогастингситом), флогопитом, мариалитом, микроклином, карбонатами и кварцем [8]. Помимо магнетита и серпентина, в составе магнетитовых руд присутствуют реликтовые диопсид и тремолит, хлорит с реликтами флогопита, Cl-содержащий гидроксилапатит и хлорапатит, пирротин, халькопирит, пирит, валлериит, кальцит и доломит. Магнетит-серпентиновые породы имеют массивную текстуру и сидеронитовую структуру, обусловленную вкрапленностью отдельных зёрен диопсида и флогопита, полностью или частично замещённых серпентином, валлериитом и клинохлором, в более позднем гранобластовом агрегате рудных минералов.

Горяиновит установлен в тектонизированной и обогащённой валлериитом магнетит-серпентиновой руде в виде мелких (до 20 мкм в диаметре) включений в магнетите (рис. 1.1 А), которые легко распознаются при микрозондовых исследованиях по характерной яркой оранжевой катодолюминесценции. Вне магнетитовых зёрен получил распространение исключительно Cl-содержащий гидроксилапатит [8].

Горяиновит – прозрачный, бесцветный минерал со стеклоподобным блеском, хрупкий. Твёрдость по шкале Мооса около 4 (легко царапается стальной иглой). Расчётная плотность горяиновита  $2,98 \text{ г/см}^3$ , фактическая составляет  $3,03 \text{ г/см}^3$ .

Минерал обладает ярко-оранжевой катодолюминесценцией, что четко отличает его от сопутствующего гидроксилапатита, обладающего бледно-голубой катодолюминесценцией. При возбуждении ультрафиолетовым светом синтетический  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  проявляет бледно-оранжевую (254 нм) или нулевую (385 нм) фотолюминесценцию.

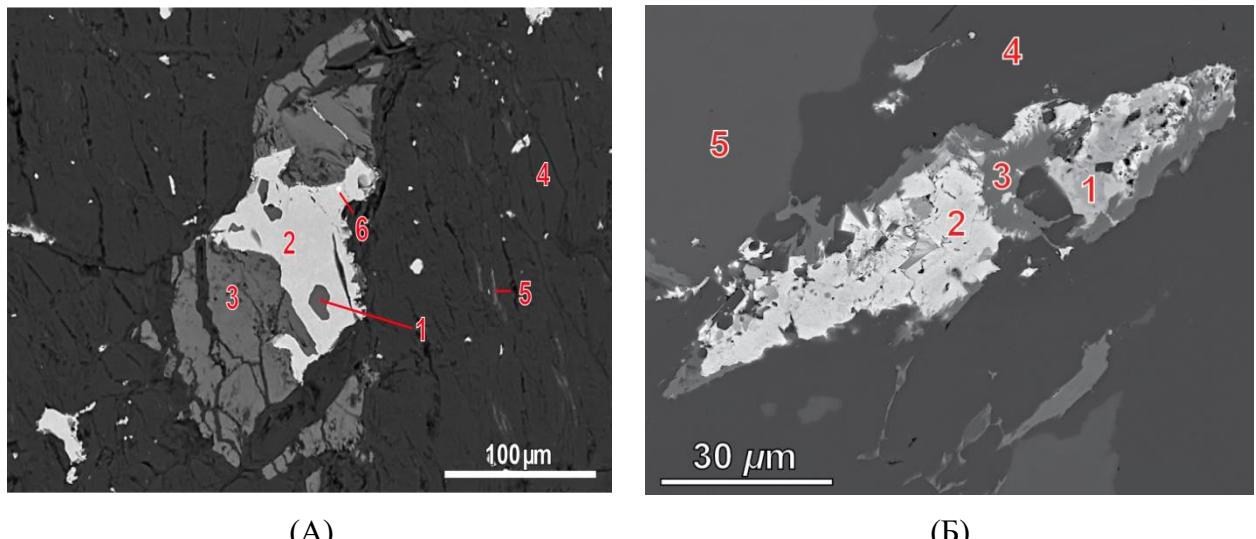


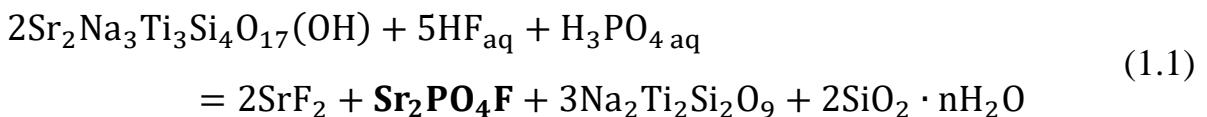
Рисунок 1.1 Шлифы, содержащие горяиновит (А [8]: 1 - включения горяиновита в зерне магнетита (2), 3 – Cl-содержащий гидроксилапатит, 4 – серпентин; 5 – валлериит; 6 – торианит) и  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  (Б [7]: 1 -  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , 2 - стронцийфлюорит, 3 – эгирин, 4 – ортоклаз, 5 - альбит) в обратно-рассеянных электронах.

Горяиновит двухосный отрицательный, со средним показателем преломления около 1,66:  $\alpha = 1,650$ ,  $\beta = 1,663$ ,  $\gamma = 1,670$ ;  $2V_{\text{means}} = 75^\circ$ ; оптическая ориентация  $\alpha = b$ ,  $\beta = a$  и  $\gamma = c$ . В проходящем свете минерал бесцветен. Найден в образце, из халькопирита, пирротина и магнетита. Образец состоит из змеевидных псевдоморфоз после короткопризматических кристаллов диопсида с агрегатами ангедральных зерен магнетита (до 1 мм) и пирротина (до 0,5 мм). В междоузлиях встречается гидроксилапатит в виде округлых призматических зерен (длиной до 0,2 мм) в серпентине, в то время как зерна горяиновита встречаются в виде включений в магнетите. Кроме того, магнетит обычно содержит мелкие (до 10

мкм) октаэдрические включения шпинели и, реже, округлые включения ангидрита, торианита, доломита и магнезита (до 5 мкм в диаметре) [8].

Химический состав горяиновита по данным микрозондового анализа соответствует формуле  $\text{Ca}_{2.01}[\text{P}_{0.99}\text{O}_{3.98}]\text{Cl}_{1.02}$  [8]

«Стронциосподиозит»  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  обнаружен в нефелиновых сиенитах Хибинского ультращелочного массива в тесной ассоциации со стронцийфлюоритом  $\text{SrF}_2$ , лампрофиллитом, эгирином и лоренценитом (Рис. 1.1 Б) [7]. Интересно отметить, что зёरна  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  полностью покрыты слоем  $\text{SrF}_2$ . Авторами предложена следующая схема изменения лампрофиллита в гидротермальных условиях с образованием «стронциосподиозита»:



Кристаллическая структура «сподиозитов» состава  $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{X}$  ( $\text{Me}=\text{Ca, Sr, Mg}$ ;  $\text{X}=\text{F, Cl}$ ) рассмотрена на примере соединений кальция и магния как наиболее устойчивых. До сих пор нет экспериментальных данных по определению структуры  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , т. к. монокристальные образцы надлежащего качества не найдены в природе.

Структуры магниотриплита,  $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{F, Cl, OH})$ , и двух политипов вагнерита,  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$ , решается в моноклинной сингонии и представляют собой каркасы из регулярно расположенных тетраэдров  $\text{PO}_4$  и искажённых полиэдров  $\text{MgO}_4(\text{F, OH})_n$ . В вагнерите они представлены октаэдрами  $\text{MgO}_4(\text{F, OH})_2$  и тригональными дипирамидами  $\text{MgO}_4(\text{F, OH})$  в соотношении 1:1. Структуры политипов вагнерита: вагнерит- $\text{Ma5bc}$  и вагнерит- $\text{Ma2bc}$  различаются связями между этими полиэдрами. В вагнерите- $\text{Ma2bc}$  каждый из четырёх октаэдров участвует в образовании двух граней F-O и одной грани O-O совместно с другим октаэдром, в то же время каждая из четырёх тригональных дипирамид участвует в образовании одной грани O-O с другой тригональной дипирамидой (Рис. 1.2). Эти грани O-O можно назвать подобными [13]. Есть одно исключение: тригональная

дипирамида M4 образует грань O-O с дипирамидой M3, – антиподобные грани. Похожая ситуация наблюдается с десятью октаэдрами и тригональными дипирамидами в вагнерите-Ma5bc, но здесь образуется четыре неподобные грани. Соотношение подобных и неподобных граней связано с позициями фтора и гидроксильных групп (Рис. 1.3).

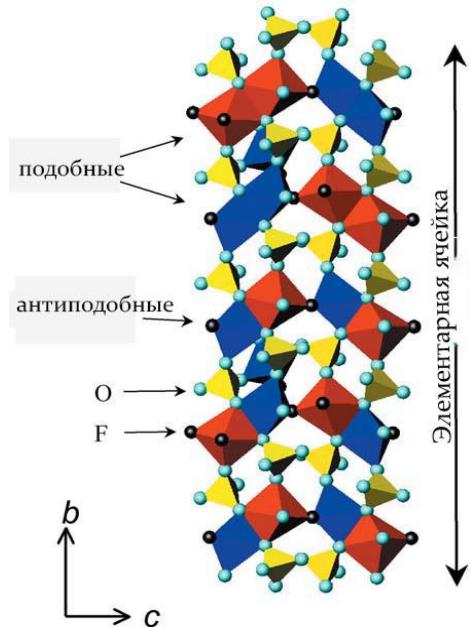


Рисунок 1.2 - Кристаллическая структура вагнерита-Ma5bc. Красным обозначены  $MgO_4(F,OH)_2$  октаэдры; синим –  $MgO_4(F,OH)$  – тригональные бипирамиды; светлые точки – атомы кислорода; чёрные –  $F^-, OH^-$  [13].

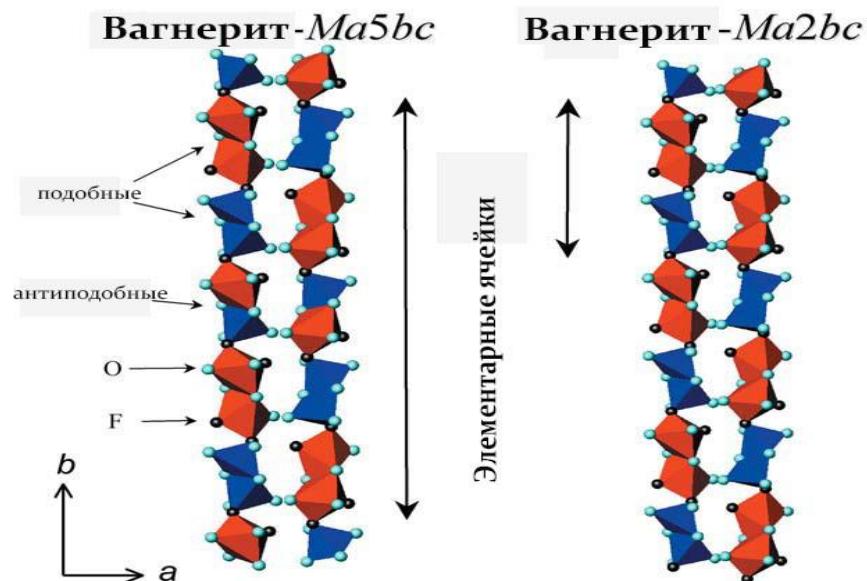


Рисунок 1.3 - Изображение структуры, иллюстрирующее цепи полиэдров, параллельных оси b в политипах вагнерита. Красным обозначены  $MgO_4(F,OH)_2$  – октаэдры; синим –  $MgO_4(F,OH)$  – тригональные бипирамиды; светлые точки – атомы кислорода; чёрные –  $F^-, OH^-$  [13].

В минералах группы триплита позиции  $F^-$  и  $OH^-$  расположены на средних расстояниях от третьей катионной позиции и на очень больших – от четвёртой. Расстояние между F1 и F2 уменьшается линейно с увеличением ионного радиуса металла, за исключением  $Fe_2PO_4F$ . Иными словами, перемещение фтора на единичную позицию обеспечивает укорачивание одной из трёх связей  $Me^{2+}-F^-$ . Несмотря на незначительное уменьшение средних длин связей  $Me^{2+}-F^-$  с увеличением ионных радиусов металлов, минимальная длина такой связи возрастает в соответствии с предположением, что роль ионных радиусов, в основном, преобладает над ролью положения фтора. В синтетических триплитах фтор занимает только одну анионную позицию, расположенную посередине между F1 и F2 в природном триплите (Рис. 1.4). Эти представления не распространяются на структурно упорядоченные политипы вагнерита.

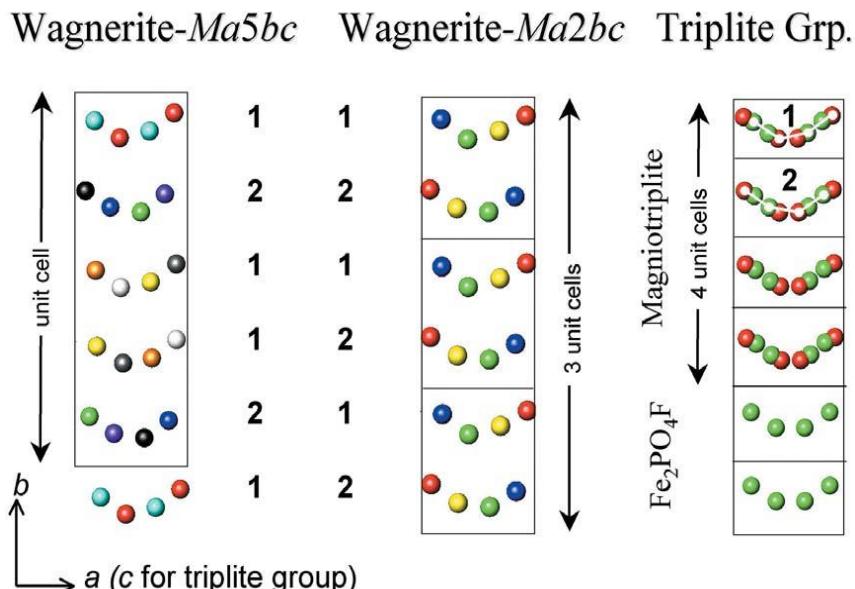


Рисунок 1.4 - Конфигурация цепей фтора в вагнерите- $Ma5bc$ , вагнерите- $Ma2bc$ , магниотриплите и синтетическом фторфосфате железа [13].

К факторам, стабилизирующими различные политипы вагнерита, можно отнести:

- переменный состав;

- внешние условия (температура, давление);
- преобладающую кинетику процесса.

В работах [14-16] описана структура  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  – синтетического аналога горяиновита (Рис. 1.5). Она образована искажёнными тетраэдрами  $\text{PO}_4^{3-}$ , которые соединены между собой, главным образом, катионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Таким образом, формируется агрегат из Са-центрированных координационных полидров с КЧ(Са)=8, которые соединены друг с другом через общие позиции О и Cl. В этой структуре имеются две кристаллографически разные позиции  $\text{Ca}^{2+}$ : одна с симметрией  $C_2$  и вторая с симметрией  $C_s$ . В обеих позициях  $\text{Ca}^{2+}$  координируется с шестью атомами кислорода и двумя атомами хлора.

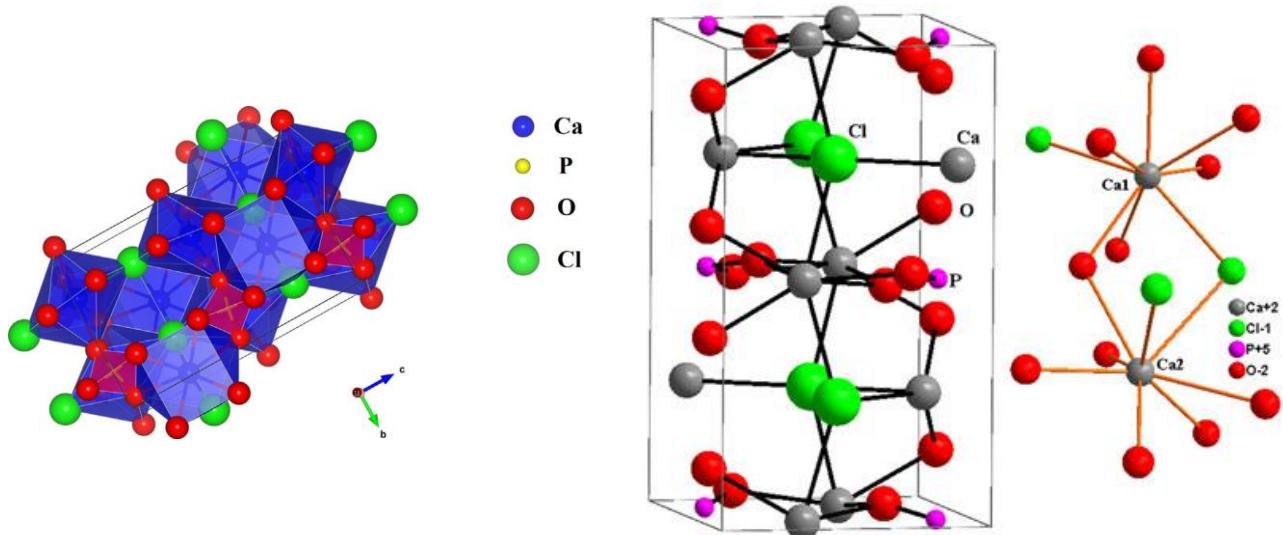


Рисунок 1.5 Кристаллическая структура  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [15,16]

Радиус катиона металла, пожалуй, наиболее важный фактор, оказывающий влияние на стабилизацию структуры галофосфатов состава  $\text{Me}^{2+}_2\text{PO}_4\text{F}$ , где содержание фтора преобладает над таковым ОН-групп. Диапазон ионных радиусов 0,73-0,76 Å обеспечивает стабильность строго упорядоченной структуры вагнерита [13].

Большинство галофосфатов состава:  $\text{Me}^{2+}_2\text{PO}_4\text{F}$  образуют неупорядоченные структуры. Структуры, содержащие катионы с большими радиусами,

разупорядочиваются при охлаждении. При комнатной температуре полностью упорядоченную структуру имеет только вагнерит.

### *1.1.2 Самплеит и лавендулан*

Лавендулан  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  является редким минералом, встречается в зонах окисления руд, богатых медью и мышьяком. Он образует ярко-синие корочки, сферулы и гибкие тонкие прямоугольные пластинки, которые имеют низкую твердость по Моосу (2,5) и отличную спайность параллельно поверхности пластинки. Лавендулан демонстрирует переменные оптические свойства: для кристаллов характерна либо прямая, либо наклонная экстинкция с  $2V_\alpha$  в диапазоне от 0 до  $33^\circ$ . Это явление связано с изменением содержания кристаллизационной воды: при нагревании от 20 до  $70^\circ\text{C}$  наблюдается потеря 2,8% воды. Нагревание образца до  $90^\circ\text{C}$  на протяжении 3 дней привело к изменению от наклонной экстинкции ( $45^\circ$ ) к прямой экстинкции и понижению  $2V_\alpha$  от  $33^\circ$  до более низких значений. Рентгенограмма образца при этом не изменилась. Дальнейший нагрев в течение 5 дней при температуре  $90^\circ\text{C}$  привел к тому, что кристаллы стали одноосными отрицательными. Лавендулан нестабилен при  $\text{pH}$  3-5,5 и довольно быстро гидролизуется, но гораздо медленнее при более высоком  $\text{pH}$ . Лавендулан в природных водных растворах постепенно превращается в бледно-голубоватый, землистый и крошащийся материал с плохой кристалличностью. Анализы SEM-EDS частично измененных кристаллов лавендулана из Лавриона, Греция, с пониженной прозрачностью показали, что измененные части (главным образом ободки) содержат гораздо меньше  $\text{Na}$ , чем свежие и прозрачные кристаллы; основные отражения в дифракционной картине были отчетливо смещены по сравнению со свежим лавендуланом [17].

В любом случае, имеющиеся в настоящее время данные о лавендулане позволяют предположить, что сильное или длительное измельчение лавендулана может привести к его частичному обезвоживанию.

Самплеит – гипогенный минеральный вид, менее распространенный, чем лавендулан. Тем не менее, он был обнаружен в более разнообразных средах, в том числе в виде пещерного минерала и как антропогенное соединение на древних медных объектах [18]. Физические свойства аналогичны свойствам лавендулана. Нагрев образца самплеита до 60°C не вызывает изменения оптических свойств, тогда как нагрев при 90°C в течение 24 ч. приводит к тому, что кристаллы становятся одноосными или почти одноосными (2V~3°). При нагревании до 100°C в течение 48 ч. кристаллы становятся абсолютно одноосными [19].

Структура лавендулана характеризуется гетерополиэдрическими слоями, параллельными 010 (Рис. 1.6а), которые образованы группами  $\text{CuX}_5$  ( $\text{X}=\text{O,Cl}$ ) и  $\text{AsO}_4$  и соединены через многогранники  $\text{NaO}_6$  и  $\text{CaO}_7$ , а также, слабой водородной связью в полости слоя (Рис. 1.6б). Атомы Cu [4+1]-координированы и образуют искаженные тетрагональные пирамиды Яна-Теллера: во всех случаях квадрат строится атомами с длинами связей Cu-O в диапазоне от 1,917(5) до 1.988(5) Å, а апикальный лиганд представляет собой либо атом Cl (для позиций от Cu(1) до Cu(4); Cu-Cl = 2.668(2) – 2.832(2) Å) или лиганд  $\text{H}_2\text{O}$  (для Cu(5); Cu(5)-W(2) = 2,232(8) Å). Средние длины связей Cu-O (1,95 -1,96 Å) в группах  $\text{CuX}_5$  очень хорошо согласуются с соответствующим большим средним значением для четырех плоских связей Cu-O в многогранниках, центрированных по [5]-координированным Cu (1.96 Å).

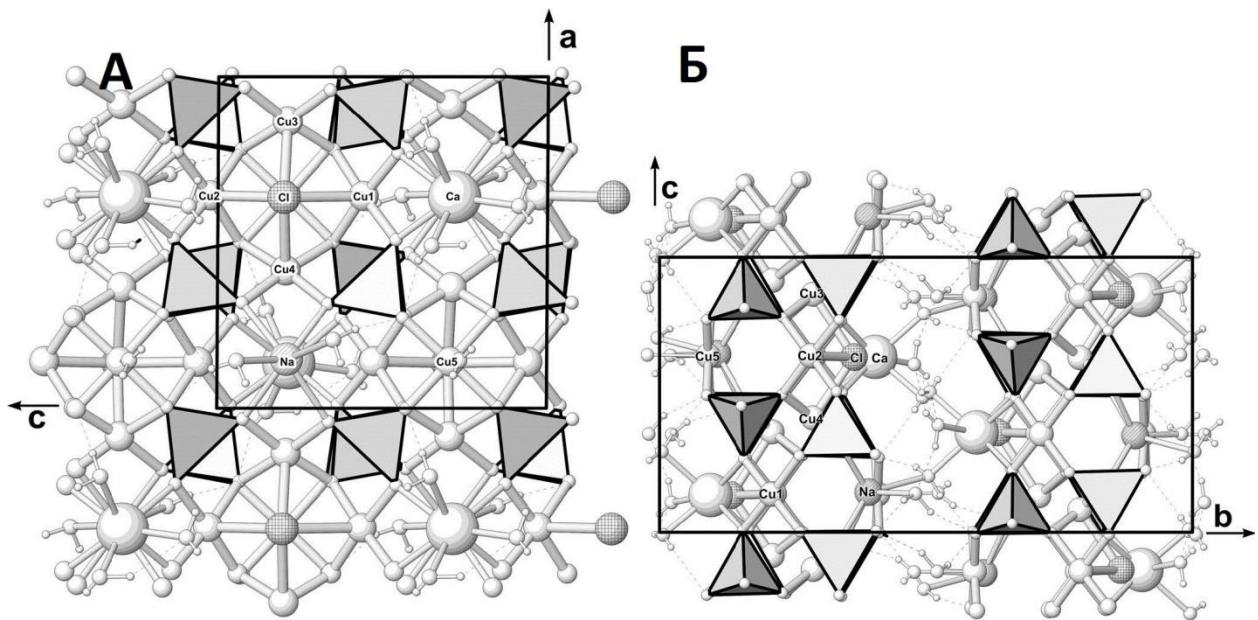


Рисунок 1.6 Гетерополиэдрический слой и водородная связь в лавендулане вдоль оси  $b$  (а) и вдоль оси  $a^*$  (б) [19].

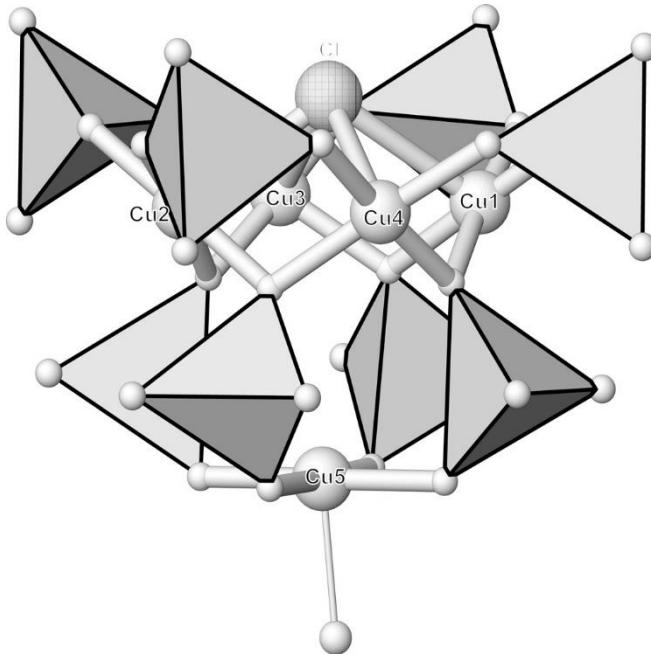


Рисунок 1.7 Базовая структурная единица гетерополиэдрического слоя в самплиите и лавендулане [19].

Четыре многогранника  $\text{CuO}_4\text{Cl}$  связаны друг с другом четырьмя общими ребрами четырех атомов О и одного общего атома Cl в кластер  $[\text{Cu}_4\text{O}_{12}\text{Cl}]$ . Эти кластеры имеют общие углы с восемью соседними тетраэдрами  $\text{AsO}_4$ . Тетраэдры  $\text{AsO}_4$  дополнительно связаны с основанием одиночной  $\text{Cu}(5)\text{O}_5$  пирамиды, как показано на Рис. 1.7. Следовательно, каждая арсенатная группа связана общими углами с двумя кластерами плюс одна пирамида  $\text{Cu}(5)\text{O}_5$ . Эти пирамиды соединяются через арсенатные тетраэдры в слой, который завершается

полиэдрами  $\text{NaO}_6$  и  $\text{CaO}_7$  с обеих сторон. Многогранник  $\text{NaO}_6$  лучше всего описывается как искаженная тригональная призма, в то время как многогранник  $\text{CaO}_7$  можно охарактеризовать как искаженный, неполный куб, в котором два соседних угла объединены в один угол  $\text{W}(5)$ . Полиэдры  $\text{NaO}_6$  и  $\text{CaO}_7$  имеют два противоположных края с пирамидами  $\text{CuO}_4\text{Cl}$ ; другие лиганды - атомы кислорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{W}(1)$ ,  $\text{W}(3)$ ,  $\text{W}(4)$  и  $\text{W}(5)$ ). Многогранники  $\text{NaO}_6$  и  $\text{CaO}_7$  соседних слоёв связаны общими углами ( $\text{H}_2\text{O}$ ) между ними, а также водородной связью (Рис. 1.6б).

Гетерополиэдрический слой в лавендулане имел бы в идеальном случае тетрагональную симметрию  $\text{p}4\text{mm}$  (Рис. 1.6а). Анализ валентностей в изложенной структурной модели дает суммы валентностей связей (BVSs) в хорошем согласии с формальными валентностями, за исключением атома  $\text{Cl}$  с 0,54 в. [19].

Структура самплеита имеет ту же топологию, что и структура лавендулана.

### *1.1.3 Епифановит*

Епифановит  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  был обнаружен в изометрическом кварц-фосфатном кармане диаметром около 5 м в грейзенизированных кассiterит-содержащих гранодиоритах. Этот карман преимущественно заполнен агрегатами светло-серого карбонат-содержащего фторапатита и пористого молочно-белого кварца. Поверхность агрегатов покрыта трещинами. Стенки трещин и полостей в кварцевых и, особенно, фторапатитовых агрегатах покрыты темно-зелеными кристаллами (до 4 мм в длину) и сферами (до 5 мм в диаметре) несущего материала - псевдомалахита, бледно-зелеными призматическими кристаллами либетенита (до 7 мм в длину) и зернами самородной меди (до 3 мм в диаметре). Все перечисленные минералы зарастают радиальными агрегатами (до 3 мм в диаметре) нитевидной формы, которые включают в себя: Na-аналог батагита, бесцветные кубооктаэдры арсенолита (диаметром до 1 мм), бесцветные квадратные пластины тоберморита (размером до 1 мм), серые уплощенные призматические кристаллы (до 2 мм) потенциально

нового фосфатного минерала Mg и Zn и бирюзово-голубые корки псевдотетрагонального епифановита - кристаллы (до 50 мкм в поперечнике и 10 мкм в толщину) [9].

Общий план кристаллической структуры епифановита может быть описан следующим образом. Тетрамеры  $[\text{Cu}_4\text{O}_{13}]$  и пирамиды  $\text{Cu}(1)\text{O}_5$  связываются через фосфатные группы в комплекс, к которому через атом  $\text{O}(11)$  присоединяются разупорядоченные группы  $[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]^-$ , образуя основной строительный блок этой структуры. В свою очередь, основные строительные блоки через фосфатные группы связываются в слои, параллельные плоскости 001 (Рис. 1.8). Затем эти слои связываются в трехмерный каркас путем обобществления апикального атома пирамиды  $\text{Cu}(1)\text{O}_5$  и атома  $\text{O}(10\text{A})$  (или  $\text{O}(10\text{B})$  в альтернативной конфигурации) разупорядоченных арсенатных групп (Рис. 1.9). В пустотах каркаса располагаются частично заселенные позиции кальция и натрия и одна полностью заселенная позиция  $\text{H}_2\text{O}$  [20].

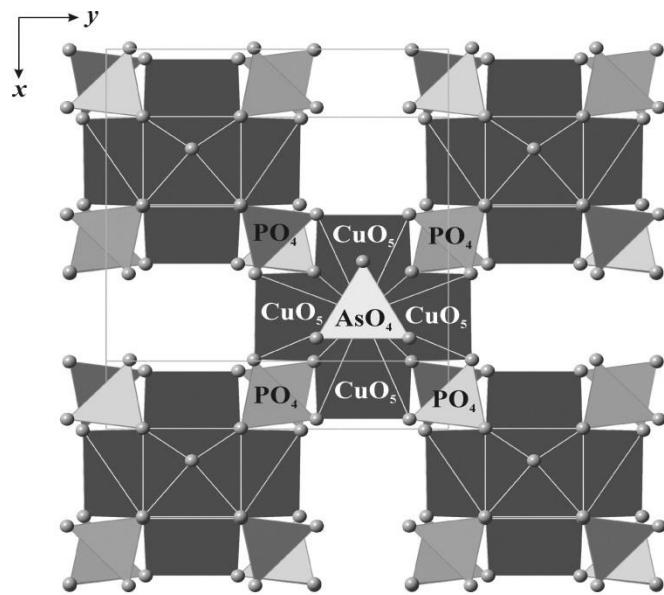


Рисунок 1.8 Слой медь-фосфатных тетрамеров и депротонированной арсенатной группы в структуре епифановита [20].

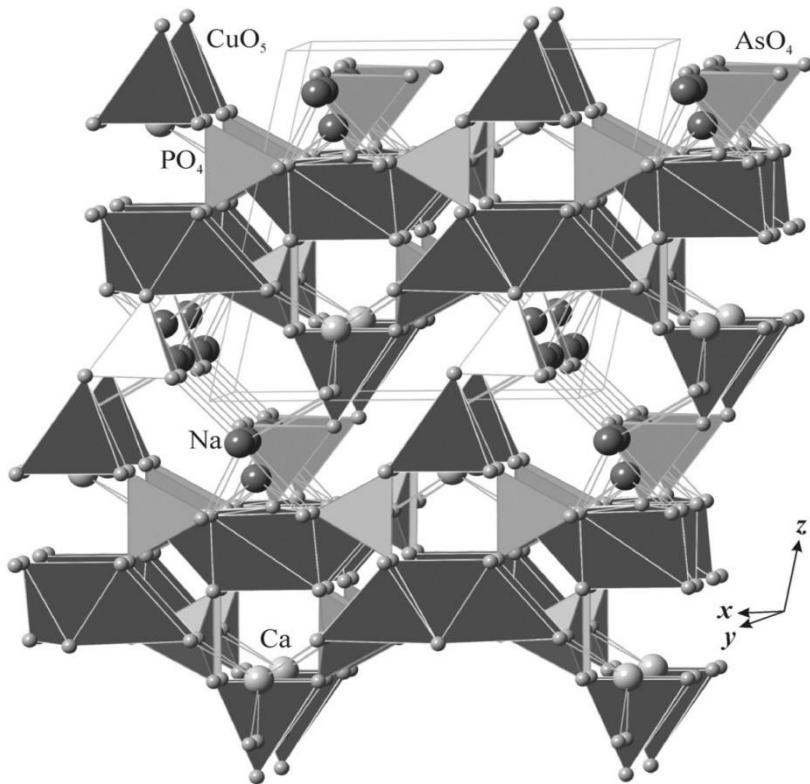


Рисунок 1.9 Кристаллическая структура епифановита [20].

#### 1.1.4 Андиробертсит

Андиробертсит  $KCdCu_5(AsO_4)_4[As(OH)_2O_2] \cdot 2H_2O$  установлен на руднике Цумеб, Намибия. Образец, содержащий минерал, представляет собой кварцевый агрегат ( $3 \times 1 \times 0,5$  см), на котором выделяются уплощенные интенсивно-синие кристаллы андиробертсита и серо-зеленые кристаллы адамита. Образец происходит из второй зоны окисления рудника Цуемб [21].

Ключевым элементом структуры андиробертсита является кластер состава  $[Cu_5(AsO_4)_4(AsO_4)O_9]$ , который представлен на рис. 1.10. Четыре группы  $CuO_5$ , куда входят две позиции  $Cu(1)$ , одна  $Cu(2)$  и одна  $Cu(3)$ , связываются с центральным анионом  $O(9)$ , за счёт общих граней образуется группа  $Cu_4O_{13}$  (Рис. 1.9 а, б). У основания этой группы расположены четыре тетраэдра  $AsO_4$ , включающие в себя две позиции  $As(1)$  и две  $As(2)$ , углы которых соединены с четырьмя базальными атомами кислорода квадратной пирамиды  $Cu(4)O_5$ . Один

As $\phi_4$  тетраэдр присоединяется к центральному аниону O(9) группы Cu $_4$ O $_{13}$  с образованием кластера [Cu $_5$ (AsO $_4$ ) $_4$ (As $\phi_4$ )O $_9$ ] (Рис. 1.10 с, д).

Эти кластеры расположены в вершинах сетки параллельно 100, образуя слой (Рис. 1.11). Соседние кластеры смещаются друг от друга на (b/2 + c/2), а кластеры, имеющие общие вершины, инвертированы в направлении 100 (Рис. 1.10). Кластеры связываются непосредственно путем обобществления периферийных вершин внешних арсенатных групп одного кластера с меридиональными анионами многогранников CuO $_5$  в соседних кластерах (Рис. 1.11).

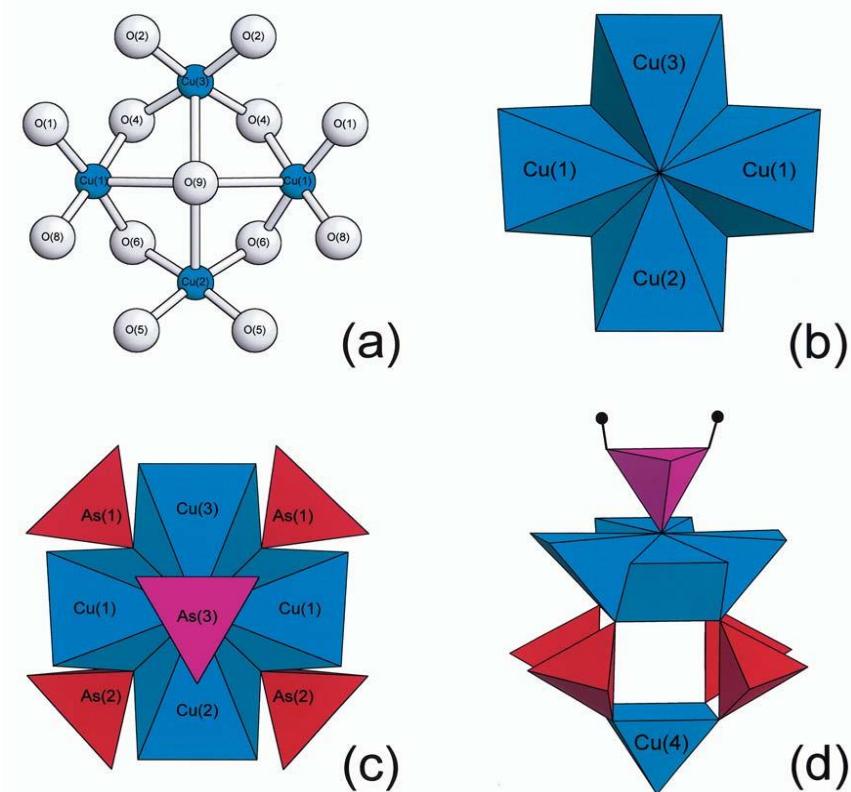


Рисунок 1.10 Кристаллохимия кластера [Cu $_5$ (AsO $_4$ ) $_4$ (As $\phi_4$ )O $_9$ ] в андиробертсите [22].

Полиэдр Cu(4)O $_5$  связывает соседние кластеры в направлении оси а через апикальную связь Cu(4)-O. Эта связь соосна с центральной осью одного кластера, но связана с базальным атомом О тетраэдра As(3) $\phi_4$ ; поскольку последний анион

находится вне центральной оси соседнего кластера, соседние кластеры систематически смещаются вдоль  $c$ , связываясь вдоль  $a$  (Рис. 1.12).

Общая структура представляет собой очень сложный каркас из  $\text{Asf}_4$  тетраэдров и квадратных пирамид  $\text{CuO}_5$ , в которых  $\text{Cd}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  занимают промежутки, укрепляя каркас (Рис. 1.11).

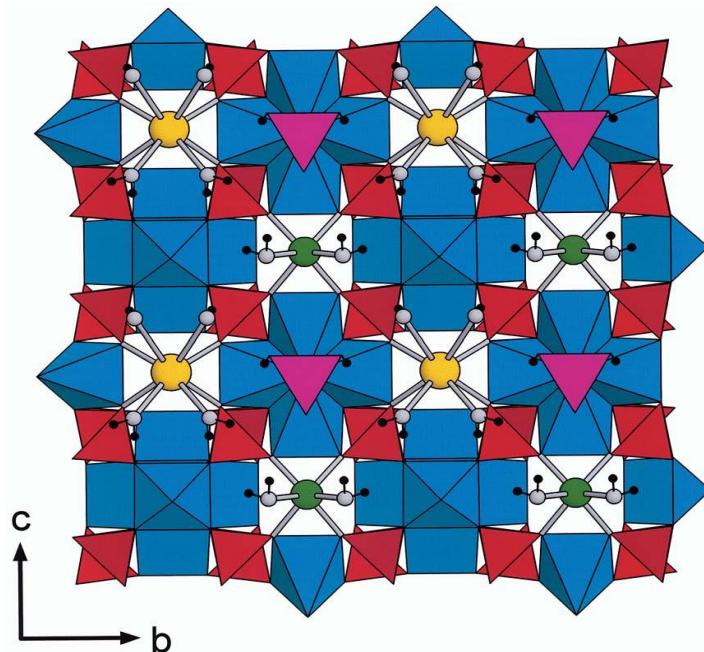


Рисунок 1.11 Гетерополиэдрическая «плита»  $\text{CuO}_5$  -  $\text{Asf}_4$  в структуре андиробертсита [22].

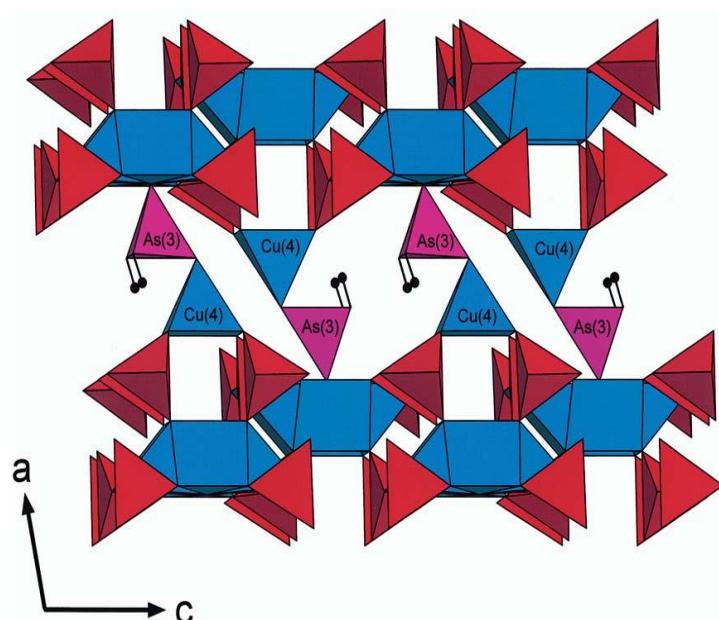
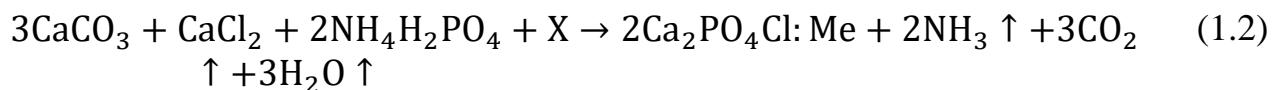


Рисунок 1.12 Каркас  $\text{CuO}_5$  -  $\text{Asf}_4$  в структуре андиробертсита [22].

## 1.2 Способы получения галофосфатов щелочноземельных металлов

Для получения различных люминофоров на основе  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  подавляющее большинство исследователей [14-16,23-29] воспользовались классическим методом твёрдофазного спекания в двух вариациях:



где  $\text{X}$  – оксид или карбонат металла-активатора. Этот способ позволяет получать достаточно чистые и хорошо раскристаллизованные порошки люминофоров.

В работах [30,31] авторы использовали гидротермальный метод, позволяющий понизить температуру с 700°C до 300-400°C. Однако синтез получился существенно более длительным и экономически неэффективным, продукт получается тоже в форме порошка. Следующие компоненты:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и нитрат металла-активатора смешали в стехиометрическом соотношении и растворили в минимальном количестве дистиллированной воды, получив насыщенный раствор. Полученный раствор поместили в печь, и выдержали при температуре 100°C и автогенном давлении в течение 24 часов. Полученный осадок измельчили, затем прокаливали при 300-400°C 8-12 часов. Температуру и время прокаливания выбирали в зависимости от металла-активатора.

Имеется немало работ, в которых галофосфат щелочноземельного металла получают золь-гель методом [32-35] и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [36-38]. Последний обладает очевидными преимуществами перед спеканием:

- существенно меньшие энергозатраты;
- образуется однородный материал;

- исключается образование агломератов.

Однако, при этом всегда получаются продукты со структурой апатита для Ca и Sr; для Mg галофосфаты с идеальной формулой, отличной от  $Mg_2PO_4X$  (X=F,Cl) не синтезированы и не обнаружены в природе. Соединения со структурой апатита получаются и при перегреве исходной шихты, соответствующей по качественному составу уравнениям 1.2 и 1.3 [39]. Авторы [40] получили  $Sr_5(PO_4)_3F$  в условиях искрового разряда.

### 1.3 Способы получения фосфатов меди

Золь-гель методом получают, в основном, композиты на основе  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , с органическим остатком [41-48]. Осаждение выполняют из раствора соли меди, содержащего органическую фазу, раствором фосфата щелочного металла или аммония. Вместо воды нередко применяют буферный раствор, так как значение pH определяет морфологию кристаллитов [41]. Эти материалы имеют чрезвычайно развитую удельную поверхность по сравнению с чистым  $Cu_3(PO_4)_2$  – порядка 1600 м<sup>2</sup>/г вместо 250 м<sup>2</sup>/г [42]. По форме кристаллитов все они очень похожи друг на друга и напоминают цветок (Рис. 1.13 d), поэтому здесь приведём только электронные микрофотографии композита  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  с декстрансульфатом (DS) из работы [43], авторы которой, помимо морфологии материала, показали и процесс роста кристаллитов (Рис. 1.13 a-d)

Авторы [49] при попытке получения ряда смешанных фосфатов меди и кальция методом соосаждения отмечали образование аморфной фазы при любых соотношениях Cu/Ca, кроме 0/1 и 1/0. Чтобы получить хорошо раскристаллизованные соединения со структурой апатита, в которых Ca изоморфно замещён на Mn и Cu, авторы [50 и 51] прокаливали полученные аналогичным образом осадки при 400°C. Во всех перечисленных работах синтез выполнялся в щелочной среде.

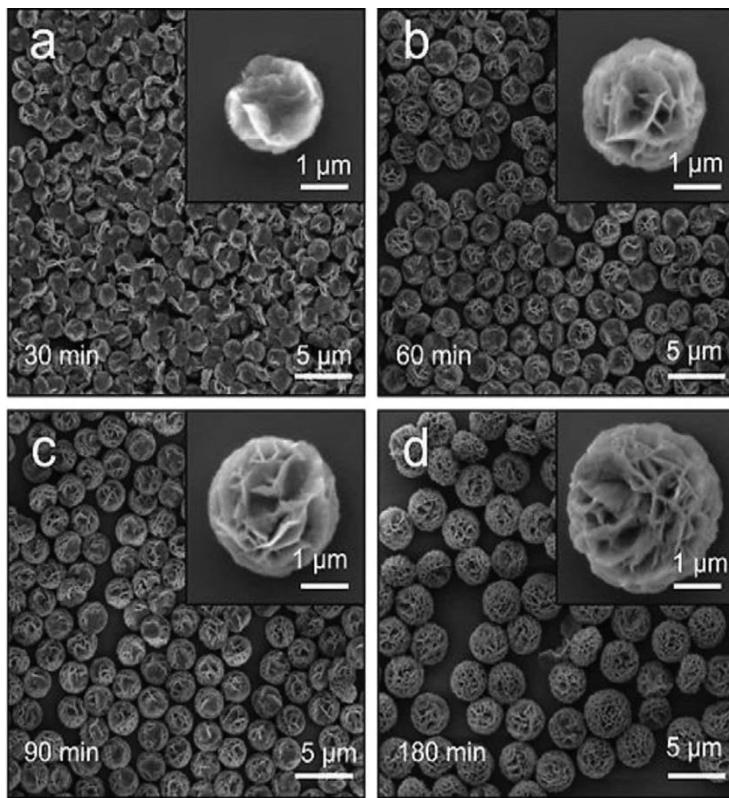
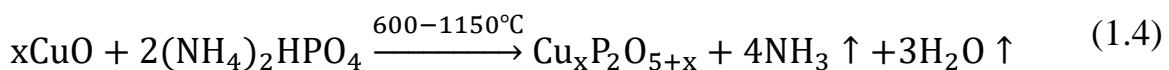


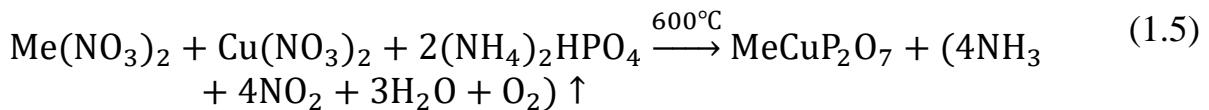
Рисунок 1.13. Электронные микрофотографии растущих (а-с) и сформировавшихся кристаллитов  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -DS (д) [43].

Используя вместо соли щелочного металла раствор ортофосфорной кислоты, и создав таким образом слабокислую среду в реакционной системе, авторы работы [52] получили ряд фосфатов меди осаждением при комнатной температуре:  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuPO}_4\text{OH}_{0,2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Полученные в результате мелкокристаллические порошки хоть и не содержали кристаллитов с выраженным габитусом, но давали рентгенограмму с чёткими дифракционными максимумами, позволяющую идентифицировать соединение, выпавшее в осадок. Этим же методом в кислой среде был получен непрерывный ряд твёрдых растворов состава  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{AsO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 < x < 2$  [53].

Фосфаты меди можно получить и при твёрдофазном спекании металлической меди, её оксида или соли, подвергненной термическому разложению с источником фосфора. В работе [54] этим способом получены  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  по общей схеме:



По аналогичной схеме получаются и двойные пирофосфаты  $\text{MeCuP}_2\text{O}_7$  ( $\text{Me}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ) [55], при этом уравнение (1.4) примет следующий вид:



Авторы [55] предложили кристаллизацию из водного раствора с последующим прокаливанием. При этом, дифракционные максимумы на дифрактограммах продуктов существенно шире, чем для продуктов спекания, что обусловлено размерами зародившейся твёрдой фазы. Это подтверждается приведёнными там же микрофотографиями в обратно рассеянных электронах: образцы поликристаллические, состоят из наноразмерных частиц. Такой способ получения, очевидно, был продиктован целью исследования – получить эффективный гетерогенный катализатор окисления, для этого необходима максимально развитая поверхность раздела фаз.

При нагревании до  $800^\circ\text{C}$  и выше, структура пирофосфата меди (II) разрушается [56,57]. Добавляя в такой расплав оксиды переходных металлов и их соли, получают стеклообразные аморфные материалы, обладающие ионной проводимостью [56].

Твёрдофазным спеканием по схемам (1.4) и (1.5) были получены и более сложные соединения, такие как:  $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{CuP}_2\text{O}_7$  [58],  $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$  [59], твёрдые растворы вида  $\text{Na}_{1+2x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_3$  [60]. Несмотря на это, метод имеет ряд существенных недостатков:

- непригоден для получения соединений, содержащих в узлах кристаллической решётки кристаллизационную воду, гидроксогруппу, нитрогруппу, органический лиганд и иные летучие, либо легко окисляющиеся фрагменты кристаллической структуры;
- невозможно получить полностью однородный по составу продукт заданной морфологии, так как процесс протекает на границе раздела двух твёрдых фаз;

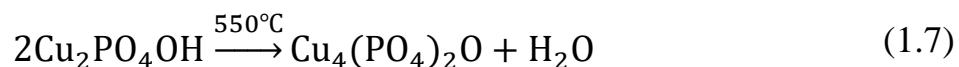
- из-за различий в температурах плавления компонентов очень часто образуется поликристаллический продукт.

Для получения кристаллических веществ, разлагающихся или претерпевающих полиморфный переход при значительном нагревании, широко применяется техника изохорного процесса в реакторах, работающих при избыточном внутреннем давлении. При этом, можно реализовать гораздо большее число фаз, так как теперь локальный состав  $d\varepsilon/dV$  закрытой системы будет функцией Р и Т. Этим путём легко можно получить кристаллы аналога либетенита  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  [61]. Температуру содержимого автоклава при этом, как правило, поднимают до 150-180°C [62-65].

В случае, когда не требуется получение крупных монокристаллов, показана возможность понижения температуры до 90°C, при этом образуются стержневидные микрочастицы [66] по реакции ионного обмена с образованием малорастворимого соединения (1.6):



Там же при помощи дифференциальной термогравиметрии в инертной атмосфере показано, что при нагревании до 550°C аналог либетенита теряет воду с образованием  $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  (1.7):



что сопровождается резким максимумом на кривой ДТГ в соответствующей точке (Рис. 1.14).

Очевидно, что при температуре ниже 90°C в осадок будут выпадать основной карбонат и двойные соли. Это обусловлено значительной растворимостью углекислого газа в жидкой воде при  $t < 90^\circ\text{C}$ , что хорошо видно на Рис. 1.15. Данные для построения кривой растворимости заимствованы из [67].

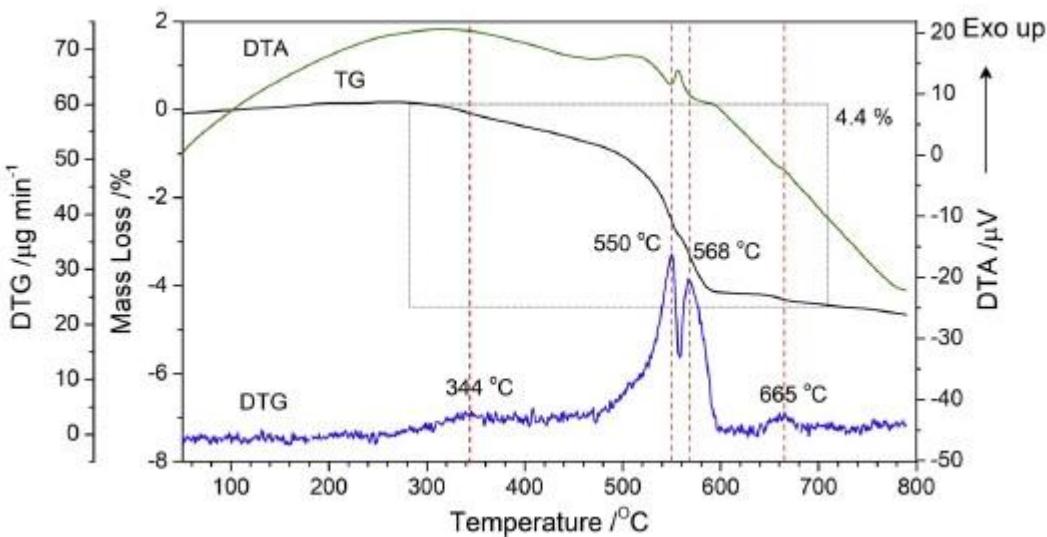


Рисунок 1.14 Интегральная и дифференциальная кривые термогравиметрии для образца синтетического либетенита из [66].

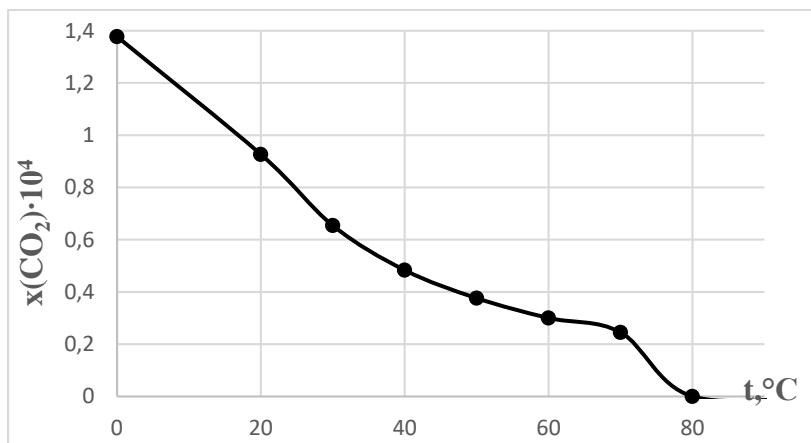
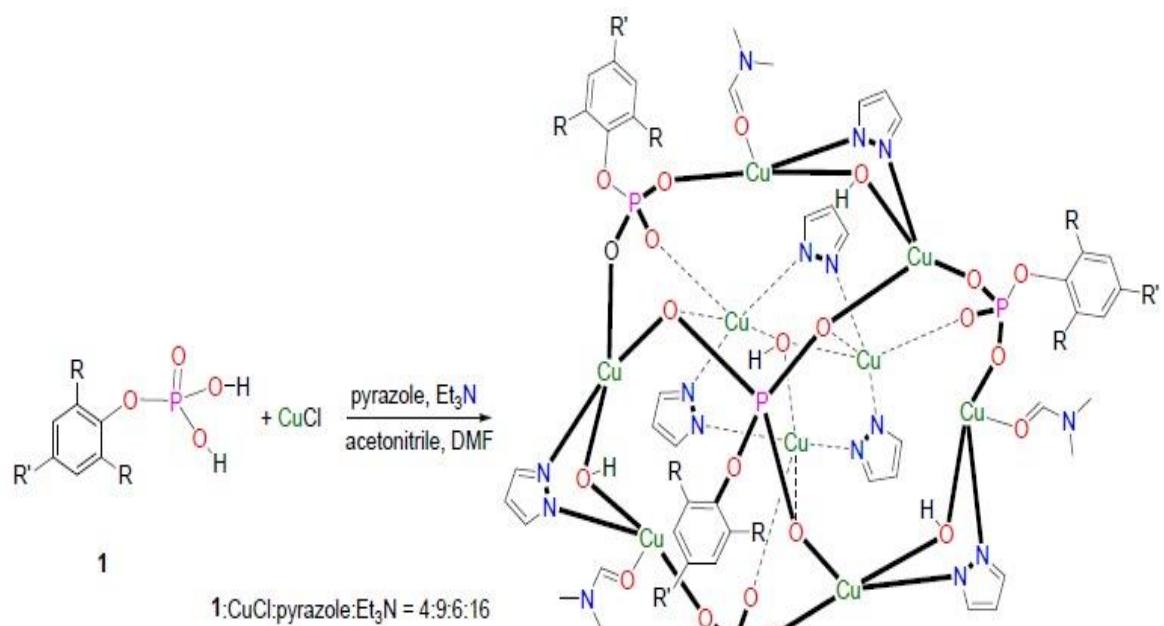
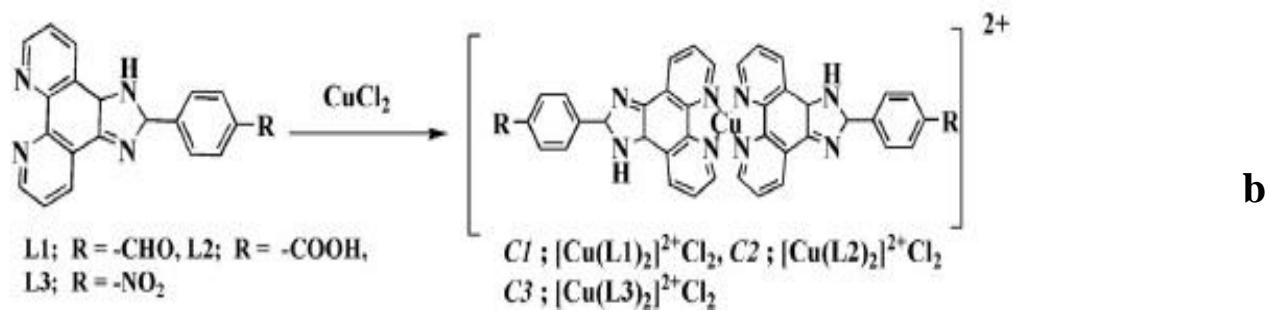
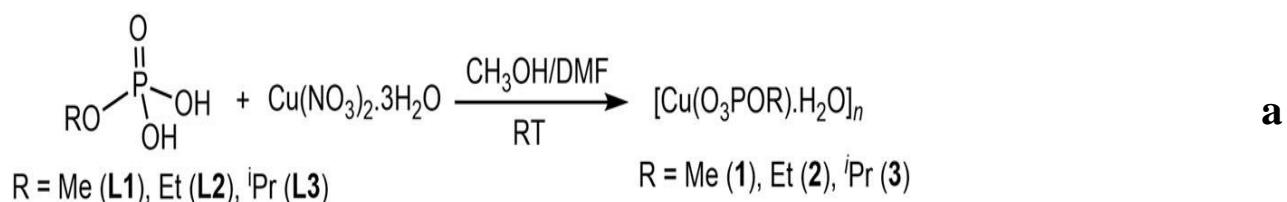


Рисунок 1.15 Кривая растворимости углекислого газа, выраженной в мольных долях, в жидкой воде при постоянном давлении, равном 1 атм.

Гидротермальным методом получен целый ряд неорганических фосфатов меди:  $\text{AgSr}_4\text{Cu}_{4.5}(\text{PO}_4)_6$  [68],  $\text{NaCu}[(\text{Cu}_3\text{O})(\text{PO}_4)_2\text{Cl}]$  [69],  $\text{Rb}_2\text{CaCu}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$  – в сверхкритической воде ( $t=402\div412$  °C,  $P=480\div500$  атм.) [70],  $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$  [65]. А также, небольшой набор координационных соединений с полидентантными органическими лигандами, например,  $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_2\text{OH}$  [71].

Реакции образования последних, в подавляющем большинстве примеров, возможны уже при комнатной температуре. Поэтому медьорганические соединения, в том числе, содержащие остаток ортофосфорной кислоты, обычно

получают золь-гель методом при нагревании ниже точки кипения растворителя при атмосферном давлении (Рис. 1.16 a-d):



$\text{R} = \text{CHPh}_2, \text{R}' = \text{Me: } 2^{\text{MeAr}}$   
 $\text{R} = \text{CHPh}_2, \text{R}' = \text{Et: } 2^{\text{EtAr}}$   
 $\text{R} = \text{CHPh}_2, \text{R}' = \text{iPr: } 2^{\text{iPrAr}}$   
 $\text{R} = \text{CHMe}_2, \text{R}' = \text{H: } 2^{\text{Dip}}$

**d**

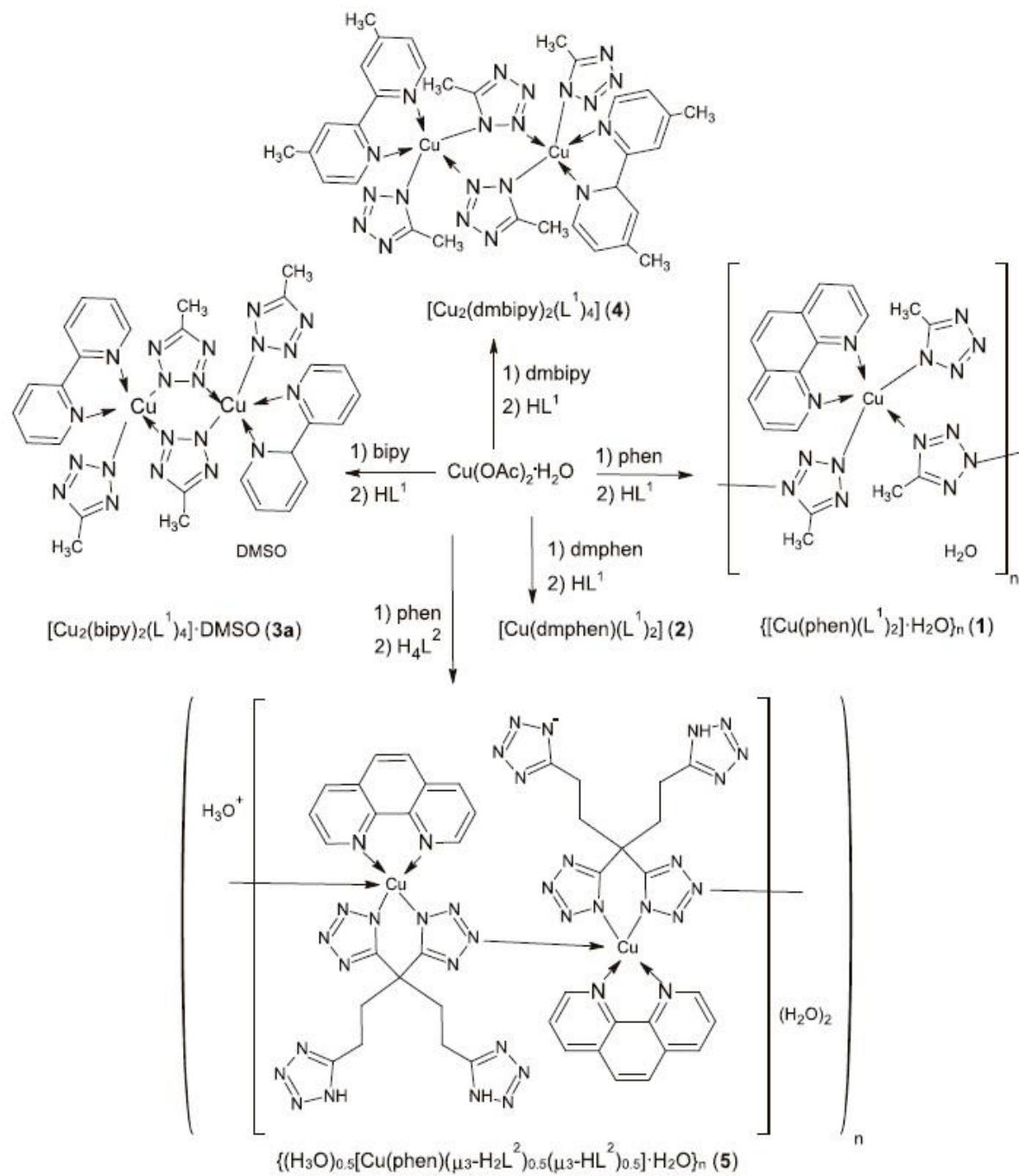


Рисунок 1.16 Схемы золь-гель синтеза органических комплексов меди: а – конверсии алкилфосфатов в медь, фосфор – органические наносита [72]; б - моноядерных комплексов меди состава  $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2$  [73]; в - 9-ядерных кластерных медьюорганических фосфатов [74]; г - хелатных комплексов меди с Alk-тетразолом и полипиридином [75].

В работах [72-75] активно используется золь-гель процесс с заменой растворителя: растворив соль меди в источнике лигандов, затем вводят несмешивающийся с ним растворитель, имеющий более низкое сродство к катионам  $Cu^{2+}$ , без добавления коагулирующего электролита. Применение органических ПАВ в качестве шаблонов для формирования молекулярных кластеров в перспективе может существенно расширить ряд функциональных материалов, имеющих природные прототипы.

Очевидно, что получение монокристаллов конгруэнтно плавящихся неорганических фосфатов меди возможно путём перекристаллизации из расплава. В иных случаях наиболее оправдано получение в автоклавах, либо через органический интермедиат.

Когда автор приступил к этой работе в 2017 г., в литературе не было ни единого упоминания о синтетических аналогах минералов группы лавендулана:  $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$  – собственно лавендулана,  $NaCaCu_5(PO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$  – самплеита [19],  $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$  – зденекита [76]; их структурных гомологов:  $KCdCu_5(AsO_4)_4[As(OH)_2O_2] \cdot 2H_2O$  – андиробертсита [21,22],  $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$  – епифановита [9],  $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 3H_2O$  – леманскита [77],  $CaCu(PO_4, AsO_4)OH$  – германнрозеита [78] и др.

#### **1.4 Термодинамические характеристики фосфатов и арсенатов Mg, Ca, Sr и Cu**

Анализ условий образования и перспектив практического использования любого вещества как функционального материала или его компонента полезно начинать с оценки его устойчивости в штатном режиме функционирования изделия. Здесь следует отметить отсутствие, как в справочной литературе, так и в актуальных работах хоть сколько-нибудь надёжных значений стандартных термодинамических потенциалов и энтропии для соединений вида  $Me_2PO_4Hal$ , где  $Me=Mg, Ca, Sr$ ;  $Hal=F, Cl$ . Приводится лишь сравнительный анализ эмиссионных спектров для ряда люминофоров на основе  $Ca_2PO_4Cl$ , отличающихся лишь видом

и содержанием элемента-активатора. Энергии возбуждённых состояний люминофора в простейшем случае аппроксимируют уравнением Аррениуса для процесса люминесценции, подставляя её относительную интенсивность вместо константы скорости [79]. После логарифмирования уравнение принимает вид (1.8).

$$\ln \frac{I_0}{I} = \ln A - \frac{E}{kT} \quad (1.8)$$

В координатах  $\ln(I_0/I) - (kT)^{-1}$  получим прямую, её наклон определит направление, в котором следует искать оптимальную рабочую температуру люминофора.

«Время жизни» люминофора  $\tau^*$  хорошо описывается экспоненциальной моделью распада с двумя степенями свободы по формулам (1.9) [14,15,26,29 и др.], где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – короткоживущая и долгоживущая компоненты;  $t$  – продолжительность эксперимента.

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right)$$

$$\tau^* = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (1.9)$$

Наиболее изучены термодинамические свойства галофосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита. В таблице 1.1 приведены оценки функций состояния, полученные с применением простейшего подхода, основанного на представлении энергии и энтропии исследуемого соединения в виде алгебраической суммы значений для структурно подобных ему бинарных соединений с известными значениями этих физических величин [80,81].

В последние годы всё шире используются методы расчёта «из первых принципов», позволяющие получить не только температурную зависимость энтропии, но и уравнение состояния исследуемой твёрдой фазы. Авторы [82] выполнили расчёт на базе теории функционала плотности в рамках обобщённого градиентного приближения с использованием набора базисных функций B3LYP для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , получив условие (1.10) механического и теплового

равновесия внутри этой фазы и распределение фононов по энергии, т. е. фононный спектр.

Таблица 1.1 Стандартные значения термодинамических потенциалов и энтропии некоторых соединений со структурой апатита, найденные из бинарных соединений и свойства аддитивности функций состояния.

соединение	$\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta_f S_{298}^0$ , кДж/(моль·К)	$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	источник
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-13431	-14211	2,7	800	80
Ca <sub>10</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-11208	-11988			
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-3788	-4568			
Ca <sub>4</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-4929	-5709			
Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH)	-12002	-12782			
Ni <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-7286	-8042	-2,537	806	81
Co <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-7366	-8082	-2,403	941	
Mn <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-9182	-9880	-2,342	1021	
Fe <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	-7815	-8498	-2,292	1024	

$$\frac{V(T)}{V_{293}} = 1 + \alpha_1(T - 293) + \alpha_2(T - 293)^2 \quad (1.10)$$

$$\alpha_1 = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \text{ и } \alpha_2 = 7,52 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$$

Функции состояния получаются из фононного спектра  $f(\omega)$  путём применения к нему известных формул статистической термодинамики (1.11) [83].

$$F(T) = kT \int f(\omega) \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right] d\omega$$

$$S(T) = k \left\{ \int \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{\exp \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1} f(\omega) d\omega - \int f(\omega) \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right] d\omega \right\} \quad (1.11)$$

$$C_v(T) = k \int \frac{\left(\frac{h\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1\right]^2} f(\omega) d\omega$$

Интегрирование в (1.11) выполняется по всем возможным состояниям.

Так как структуры горяиновита  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [8,14-16] и вагнерита  $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{F},\text{OH})$  [13,84,85] достаточно хорошо изучены, становится возможным расчёт их термодинамических характеристик на базе теории функционала плотности.

Что касается соединений меди, в литературе приводятся исчерпывающие экспериментальные данные о температурной зависимости изобарной теплоёмкости либетенита  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  [86,87], псевдомалахита  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$  [87,88] и оливенита  $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$  [88] – для всех этих соединений получены синтетические аналоги. Энтропия образования и термодинамический потенциал, имеющий размерность энергии, легко рассчитываются по этим данным из уравнений Кирхгоффа.

Для нахождения термодинамических характеристик следующих минеральных видов: епифановита  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , андиробертиита  $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и минералов группы лавендулана, как и для галофосфатов щелочноземельных металлов, целесообразно использовать соответствующие структурные данные [19-21] и квантовомеханический формализм.

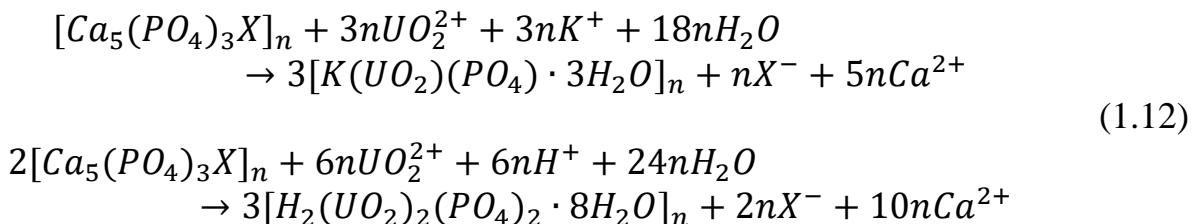
## 1.5 Материалы на основе фосфатов и арсенатов Mg, Ca, Sr и Cu

Благодаря чрезвычайно высокой изоморфной ёмкости как по отношению к анионам, так и по отношению к катионам галофосфаты щелочноземельных металлов применяются наиболее широко. Прежде всего, эти соединения, активированные переходными металлами, используют для получения люминофоров [14-16,29-31,36-40]. Эти соединения термически устойчивы, что

определяет срок службы люминофоров, а разнообразие катионов и анионов, с которыми получаются твёрдые растворы, определяет широкий спектр длин волн, в которых могут излучать полученные на их основе люминофоры. Смысл активации ионами d- и f-металлов состоит в том, что в запрещённой зоне люминофора появляются дополнительные энергетические уровни. Помимо этого, запрещённая зона люминофора включает в себя уровни, обусловленные дефектами кристаллической решётки. Меняя активатор, можно получать люминофоры, излучающие при прочих равных условиях свет с различной длиной волны.

Чуть менее широкое применение галофосфаты щелочноземельных металлов, главным образом со структурой апатита, нашли в медицине. В работе [89] показана высокая антибактериальная активность соединений состава:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[\text{Cu}_x(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x]$ ,  $0,0 \leq x \leq 0,8$  – производных гидроксиапатита, в котором водород OH-группы частично замещён на  $\text{Cu}^+$ . Похожие свойства обнаружены у твёрдых растворов замещения – производных того же  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$ , в котором часть атомов кальция замещена на кобальт. Кроме того, у этих соединений обнаружены парамагнитные свойства, в то время как гидроксиапатит – диамагнетик [90]. В [91] показано, что величина удельной поверхности гидроксиапатита, получаемого осаждением с последующим прокаливанием, зависит от давления и температуры прокаливания. Получаемые таким образом кристаллические порошки успешно используются в качестве носителей лекарственных препаратов. Исследование напоминает работу [34], с той разницей, что в последней варьировали состав галофосфата (соотношение  $\text{Ca/Sr/Mg}$ ). В [35] описывается получение апатита повышенной прочности – заменителя костной ткани.

Галофосфаты щелочноземельных металлов применяются при иммобилизации ЖРО. Показана возможность хемосорбции соединений урана фторапатитом и гидроксиапатитом в кислой и нейтральной средах с образованием аналогов черниковита  $[\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$  и метаанколеита  $[\text{K}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  соответственно по уравнениям (1.12), где  $\text{X}=\text{F}, \text{OH}$  [92].



Полученные в присутствии органического ПАВ, гибридные материалы на основе  $Cu_3(PO_4)_2$  [41-48] нашли применение при конструировании хемосенсоров [42-44], детекторов УФ-излучения [48], производстве катализаторов [45-47,50,54,55,93]. Благодаря органическим ПАВ, образующиеся частицы  $Cu_3(PO_4)_2$  имеют очень развитую поверхность, что делает композиты на его основе незаменимыми в перечисленных областях. В [94] описано получение композита  $Cu_3(PO_4)_2$  с углеродом, имеющего помимо развитой поверхности высокую электроёмкость (290  $mA \cdot \text{ч/г}$ ) при использовании в качестве материала катода в Н-ионных аккумуляторах. В [95] сообщается о получении композитного материала на основе  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  с полидиметилсилоксаном, обладающего выраженной способностью поглощать УФ и видимое излучение в диапазоне  $\lambda = (460 \div 1200) \text{ нм}$ , при этом происходит разогрев поверхности материала: степень превращения энергии из света в тепло составляет 41,8% .

Немало работ посвящено исследованиям комплексов меди с органическими лигандами. Внедряя медь в структуру белка, получают искусственные ферменты – нуклеазы и фосфатазы, отвечающие за гидролиз эфиров фосфорной кислоты в живых клетках [96]. В [97] сообщается о получении различных комплексов меди с нуклеотидами благодаря следующему свойству: сродство остатка фосфорной кислоты нуклеотида к центральному атому имеет наибольшее значение в кислой среде и понижается с увеличением pH. В щелочной среде с медью координируются преимущественно остатки пиридиновых/пуриновых оснований нуклеотида. Помимо очевидной биологической активности, комплексы меди с органическими лигандами проявляют интересные люминесцентные и

магнитные свойства, широко используются для создания хемосенсоров и фотокатализаторов [71-75, 95-100].

Не менее интересны комплексы меди с полидентантными неорганическими лигандами. Такие соединения с термодинамической точки зрения гораздо более стабильны, чем комплексы с органическими лигандами, поэтому им следует отдавать предпочтение при разработке функциональных материалов. В работе [101] исследованы светопоглощение в оптическом диапазоне длин волн, фотокаталитическая активность и распределение электронной плотности некоторых представителей непрерывного ряда твёрдых растворов состава  $(\text{Cu}_1-x\text{Co}_x)_2(\text{OH})\text{PO}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$ . Авторами установлено, что поглощение света оптического диапазона возрастает с увеличением содержания кобальта в формульной единице вещества и показано, что гибридный функционал HSE06 даёт более адекватное распределение электронной плотности для этого типа соединений, чем DFT-GGA. В [102] отработана методика получения и исследованы магнитные свойства  $[\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Показано, что магнитная система образована тремя парамагнитными центрами: одним  $\text{Cu}(\text{II})$  и двумя  $\text{V}(\text{IV})$ . Эта работа примечательна тем, что здесь найдены оптимальные условия получения при помощи факторного анализа. В целом, для фосфатов меди характерна тенденция к антиферромагнитному поведению в магнитном поле [1,2,4,69,70,74,99,100, 103,104], что определяет возможность их использования в ячейках памяти, работающих при низких температурах.

## 1.6 Выводы к главе 1

1. Среди галофосфатов щелочноземельных металлов наиболее полно изучены соединения со структурой апатита. Для  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$  - вагнерита и  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  - горяновита имеются достаточно полные структурные данные, позволяющие найти функции состояния, а затем и условия получения рассматриваемых соединений. Синтетические аналоги обоих минералов получены. Для  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  в литературе нет данных, кроме

сведений о сопутствующих минералах, позволяющих определить область его устойчивости в пространстве параметров состояния.

2. Галофосфаты щелочноземельных металлов состава  $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{X}$  ( $\text{Me}=\text{Ca},\text{Mg}$ ;  $\text{X}=\text{F},\text{Cl}$ ) имеют более узкую область применения по сравнению с соединениями, имеющими структуру апатита, ввиду более низкой термической устойчивости. Тем не менее, они широко применяются при производстве люминофоров благодаря высокой изоморфной ёмкости по отношению к катионам переходных металлов, образующих дополнительные энергетические уровни в запрещённой зоне галофосфатной матрицы.
3. Среди соединений меди рассматриваемого типа наиболее полно описан в литературе либетенит –  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ , синтетический аналог которого может быть осаждён из водного раствора уже при  $90^\circ\text{C}$ , когда растворимость углекислого газа в воде становится пренебрежимо малой. Для епифановита, андиробертсита и минералов группы лавендулана имеются только структурные данные и сведения о сопутствующих минералах. Следует подчеркнуть, что эти данные получены при исследовании минеральных форм.
4. Из литературных данных ясно, что среди функциональных свойств различных фосфатов и арсенатов меди наиболее общим является их поведение в магнитном поле. Область применения синтетических аналогов епифановита, андиробертсита и минералов группы лавендулана предстоит определить ввиду отсутствия в литературе сведений о функциональных свойствах минеральных форм;
5. В качестве объектов исследования выбраны наименее изученные из обнаруженных в природе соединений рассматриваемых классов.

## Постановка задач

1. Из имеющихся в литературе структурных данных рассчитать методами квантовой химии значения функций состояния и условия получения синтетических аналогов вагнерита, горяиновита, епифановита, андиробертсита, лавендулана и самплеита. Проверить найденные условия получения аналогов вагнерита и горяиновита путём сравнения с литературными данными и опытным путём.
2. Выполнить аналогичный расчёт для  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , который включает в себя:
  - модификацию структуры вагнерита путём замены  $\text{Mg}$  на  $\text{Sr}$ ;
  - нахождение вероятного основного состояния  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  путём оптимизации полученной структуры;
  - собственно расчёт фононного спектра и термодинамических функций для вероятного основного состояния  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ .
3. Получить синтетические аналоги епифановита, андиробертсита, лавендулана, самплеита и ещё не утверждённого минерала, имеющего состав формульной единицы  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , определить перспективы их практического использования.
4. Для соединений, которые могут быть использованы в чистом виде или как компоненты композитных функциональных материалов разработать технологические схемы их получения, в том числе, на основе доступного минерального и техногенного сырья.

## 2 РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ

### 2.1 Теория функционала плотности (DFT)

#### 2.1.1 Общие положения

В основе теории функционала плотности (DFT) лежит теорема Гохенберга и Кона [105], обобщённая Леви [106] о том, что в основном состоянии вещества все его свойства являются функционалами плотности заряда  $\rho$ . Таким образом, полную энергию системы  $E_{\text{tot}}$  можно представить в следующем виде:

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.1)$$

где  $T[\rho]$  – кинетическая энергия системы невзаимодействующих частиц, распределённых по объёму системы с плотностью  $\rho$ ;  $U[\rho]$  – энергия кулоновского взаимодействия этих частиц;  $E_{XC}[\rho]$  – функционал, учитывающий коллегативные эффекты сложной системы, в частности, обмен и корреляцию.

Уравнение 2.1 подчёркивает явную зависимость всех его членов от  $\rho$ . Плотность заряда получается из волновой функции  $\Psi$ . Последнюю можно представить в форме определителя Слете́ра, элементами которого будут одноэлектронные волновые функции. Выражение для молекулярной орбитали (МО) примет вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}}(n)|\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)| \quad (2.2)$$

молекулярные орбитали ортонормированы:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.3)$$

Плотность заряда можно представить в виде алгебраической суммы:

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.4)$$

Кинетическую энергию системы невзаимодействующих частиц выразим через одноэлектронные волновые функции (2.5), а энергию кулоновского взаимодействия – через плотность заряда (2.6):

$$T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.5)$$

$$U = \int V_N(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + V_{NN} \quad (2.6)$$

В (2.6) первое слагаемое учитывает взаимодействие между ядром и электронами, второе – межэлектронное отталкивание, третье – межядерное отталкивание.

Последнее слагаемое в (2.1) – энергия обмена и корреляции, в общем случае, может быть определено лишь приблизительно. Приближение локальной плотности (LDA) даёт простые выражения, при этом, результаты расчётов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Оно основано на известных значениях энергии обмена и корреляции электронного газа [107-111]. Предполагается, что плотность заряда в молекулярных масштабах меняется медленно, при этом, получается следующее выражение для энергии обмена и корреляции:

$$E_{XC}[\rho] \cong \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.7)$$

где  $\varepsilon_{XC}[\rho]$  – энергия обмена и корреляции в расчёте на одну частицу электронного газа.

Наиболее простое представление обменно-корреляционного потенциала было предложено ещё Слетером:  $\varepsilon_{XC}[\rho] = \rho^{1/3}$  – корреляция не учитывается. Следующее уточнение модели LDA – учёт неоднородности электронного газа. Это можно сделать, введя градиент плотности заряда. Соответствующее

обобщение иногда называют нелокальным приближением спиновой плотности (NLSD). Учёт неоднородности электронного газа при нахождении обменно-корреляционной энергии  $E_{XC} \left[ \rho, \frac{d\rho}{dr} \right]$  необходим для понимания термохимии молекулярных процессов.

Полная энергия системы теперь может быть записана в следующем виде:

$$E_{tot}[\rho] = \sum_i \langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \rangle + \langle \rho(r_1) \left[ \varepsilon_{XC}[\rho(r_1)] + \frac{V_e(r_1)}{2} - V_N \right] \rangle + V_{NN} \quad (2.8)$$

Чтобы определить энергию, необходимо выполнить минимизацию первой производной  $E_{tot}$  по  $\rho$ , при этом, молекулярные орбитали соответствуют условию (2.3).

Минимизация энергии приводит к системе уравнений Кона и Шэма [112]:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{XC}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.9)$$

Слагаемое  $\mu_{XC}$  – обменно-корреляционный потенциал, который получается дифференцированием  $E_{XC}$  по  $\rho$ . Использование собственных значений энергии из уравнения (2.9) требует иной формулировки полной энергии:

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i + \langle \rho(r_1) \left[ \varepsilon_{XC}[\rho] - \mu_{XC}[\rho] + \frac{V_e(r_1)}{2} \right] \rangle + V_{NN} \quad (2.10)$$

На практике гораздо удобнее представить молекулярные орбитали (МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО):

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.11)$$

Атомные орбитали  $\chi_{\mu}$  называют также атомными базисными функциями. В отличии от МО, АО не требуют выполнения условия ортонормированности (2.3). Это приводит к следующей формулировке уравнений Кона и Шэма:

$$HC = \varepsilon SC \quad (2.12)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(r_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{XC}[\rho(r_1)] \right| \chi_\nu(r_1) \rangle \quad (2.13)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(r_1) | \chi_\nu(r_1) \rangle \quad (2.14)$$

Так как  $H$  зависит от  $C$ , уравнение (2.12) необходимо решать методом последовательных приближений – т. н. «процедура самосогласования» включает в себя:

1. Выбор исходных значений  $C_{i\mu}$ ;
2. Определение исходных молекулярных орбиталей  $\phi_i$ ;
3. Определение  $\rho$  из уравнения (2.4);
4. Выражение  $V_e$  и  $\mu_{XC}$  через  $\rho$ ;
5. Определение  $H_{\mu\nu}$ ;
6. Решение (2.11) даёт новый набор  $C_{i\mu}$ ;
7. Определение новых  $\phi_i$  и  $\rho$ ;
8. Если  $\rho_{new} = \rho_{old}$ , находим  $E_{tot}$  из выражения (2.10);
9. Если  $\rho_{new} \neq \rho_{old}$ , возвращаемся к п. 4.

Интегрирование в (2.13) по всем координатам может быть выполнено только численно, это следует из определения обменно-корреляционного потенциала. Матричные элементы необходимо представить в виде частичной суммы ряда:

$$H_\mu \cong \sum_i \chi_\mu(r_i) H_{eff}(r_i) \chi_\nu(r_i) \omega(r_i) \quad (2.15)$$

### 2.1.2 Периодические структуры

Сказанное выше одинаково справедливо для молекул, молекулярных кластеров и твердых веществ с периодической структурой. Рассмотрим последний случай ближе.

Имеем кристалл с векторами кристаллической решётки  $a_i$ ,  $i=1,2,3$ . Очевидно, будет удобнее, если базисные функции будут обладать трансляционной симметрией, как и кристалл:  $\chi_\mu(r) = \chi_\mu(r + R)$ , где  $r$  – любая точка в объёме кристалла,  $R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ , все  $n$  – целые числа.

Это требование выполняется, если ввести набор плоских волн с тем же периодом, что и у кристалла в каждом из направлений:  $\psi(k, r) = e^{ikR} \chi(r)$ . Чтобы абсолютно точно описать среду, необходимо в пределе бесконечное множество векторов  $k$  и  $R$ . На практике число плоских волн, достаточное для описания кристалла, определяется величиной отсечки кинетической энергии, которая выбирается так, чтобы отразить физически значимые гармоники волновых функций.

Возможность находить изменение энергии как функцию изменения координат структурных единиц имеет крайне важное значение при рассмотрении химических систем. Путём минимизации энергии можно предсказать устойчивые структуры.

### 2.1.3 Фононы

Значение представления о фононах в описании кристаллической решётки может быть проиллюстрировано множеством физических явлений, которые ими легко описываются: электропроводность, сверхпроводимость, теплопроводность, инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния, и т. д.

Чтобы описать колебания решётки в рамках фононной теории, необходимо сделать ряд допущений. Первое из них – положение равновесия каждого иона  $i$  – это позиция в решётке Браве  $R_i$ . Во-вторых, амплитуда колебаний структурных единиц КР предполагается малой по сравнению с межатомными расстояниями. Из этого вытекает гармоническое приближение, которое достаточно точно описывает

большую часть физических явлений. Необходимость описания в терминах теории ангармонических колебаний появляется только при достаточно высоких температурах.

Полностью упорядоченный кристалл можно рассматривать как  $3N$  невзаимодействующих гармонических осцилляторов. Получим, что при каждом значении волнового вектора  $q$  в зоне Бриллюэна будет  $3N$  колебательных мод. Может быть предложено два равноценных описания системы: в терминах нормальных мод и в терминах фононов. Фононы – это кванты поля колеблющегося иона, они описывают обычный звук. Это понятие аналогично фотонам – квантам поля излучения, описывающим свет.

Свойства фононов в рамках гармонического приближения могут быть описаны всего одной фундаментальной величиной, матрица собственных значений силы:

$$D_{\mu\nu}(R - R') = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(R) \partial u_\nu(R)} \right|_{u=0} \quad (2.16)$$

где  $u$  – смещение атома,  $E$  – полная энергия в гармоническом приближении. Матрица Гессе (2.16) в обратном пространстве будет иметь форму, сходную с динамической матрицей:

$$D_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{N_R} \sum_R D_{\mu\nu}(R) \exp(-iqR) \quad (2.17)$$

Классические уравнения могут быть записаны в форме динамической матрицы как задача на собственные значения. Каждое колебание атома описывается плоской волной:

$$u(R, t) = \varepsilon e^{i(qR - \omega(q)t)} \quad (2.18)$$

где вектор поляризации каждой моды  $\varepsilon$  - это собственный вектор, имеющий размерность  $3N$ , из задачи на собственные значения:

$$M\omega(q)^2\varepsilon = D(q)\varepsilon \quad (2.19)$$

Зависимость частоты  $\omega$  от значения волнового вектора называется дисперсией фононов.

Каждая решётка имеет 3 акустические моды. Выражения их дисперсии при её малых значениях (вблизи Г-точки) линейны, как и звуковые волны. Остальные колебательные моды, которых  $3N-3$  в решётке Браве, называются оптическими, т. к. ввиду значительной длины волны, в ионных кристаллах они способны взаимодействовать с электромагнитным полем, и кроме того, обуславливают значительную долю оптических свойств этих кристаллов. Частоты оптических мод конечны при  $q=0$ .

Не менее популярна и классификация, основанная на ориентации вектора поляризации  $\varepsilon$  и направления распространения  $q$ . В изотропной среде для случая примитивной ячейки всегда можно выбрать три решения для каждого  $q$ . Одна волна, поляризованная вдоль направления  $q$ , называется поперечной. Две другие, поляризованные в направлении, перпендикулярном  $q$  – продольными. Это простое соотношение применимо для колебательных мод в простых решётках, в высоко симметричных направлениях, в анизотропных средах не вполняется.

## 2.2 Метод расчёта

Вычисления выполнены на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) [105,112] с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзенхофа (PBE) [113] и базисных наборов плоских волн, реализованных в пакете квантовой химии CASTEP, методом ультрамягких псевдопотенциалов

[114]. Геометрия основного состояния каждого соединения найдена с использованием итерационного алгоритма Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) [115] в естественных координатах.

Размерность сетки Монхорста-Пака и отсечка кинетической энергии выбраны таким образом, чтобы разности найденных в результате трёх итераций подряд, значений физических величин сходились одновременно к значениям, не превышающим:  $1 \cdot 10^{-5}$  эВ/атом – для энергии;  $0,05$  эВ/Å – для наибольшего значения силы взаимодействия между структурными единицами;  $0,1$  ГПа – для максимального напряжения;  $0,002$  Å - для максимального сдвига.

Для выполнения вычислений был собран вычислительный кластер из восьми узлов. Конфигурация кластера следующая: 16 серверных процессоров AMD Opteron 6276 по 12 ядер каждый (всего 192 ядра) с суммарной тактовой частотой 346 ГГц, 688 Гб ОЗУ. Все узлы работают под управлением Scientific Linux 7.9 [116] с системой пакетной обработки заданий Torque 6.1.0 [117] на основе Open PBS. Узлы коммутируют между собой посредством tcprp over infiniband с удалённым прямым доступом к памяти (RDMA) - скорость соединения 56 Гб/с.

## 2.2 Результаты DFT для самплейта

В качестве исходной модели взята структура самплейта, предложенная в [19]. Из неё получена геометрия основного состояния самплейта (Табл. 2.1), выигрыш по энергии составил  $37,2$  эВ/(эл. яч.). Размерность k-сетки  $1 \times 1 \times 1$ , отсечка кинетической энергии  $E_{cut}=1099$  эВ.

Далее полученная геометрия основного состояния самплейта использована для нахождения его фононного спектра (Рис. 2.1) и термодинамических потенциалов образования как функций температуры (Рис. 2.2).

Таблица 2.1 Геометрия основного состояния самплеита  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

3D crystal structure diagram of Samplyite (NaCaCu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O) showing a complex framework of gray polyhedra (silicate and phosphate groups) with various colored spheres representing atoms (Na, Ca, Cu, P, O, Cl, H). A coordinate system (a, b, c) is shown in the top left.

атом	x/a	y/b	z/c
Na	0,31552	0,10366	0,65002
Ca	0,79287	0,09274	0,13074
Cu1	0,06804	0,20903	0,13395
Cu2	0,53795	0,22001	0,13682
Cu3	0,30303	0,21147	0,36558
Cu4	0,30771	0,21618	-0,09092
Cu5	0,80487	0,09357	0,63633
P1	0,00688	0,15360	0,42475
P2	0,01319	0,15860	0,83957
P3	0,59784	0,16371	0,42959
P4	0,60414	0,16679	0,84425
O1	-0,06024	0,08869	0,49129
O2	-0,03187	0,15376	0,27023
O3	0,16531	0,14863	0,45045
O4	-0,05044	0,22275	0,49261
O5	-0,04227	0,09370	0,76331
O6	0,17016	0,16123	0,81166
O7	-0,02308	0,15103	0,99414
O8	-0,05622	0,22762	0,78205
O9	0,66539	0,09871	0,49471
O10	0,44157	0,16076	0,46082
O11	0,63447	0,16330	0,27491
O12	0,65880	0,23288	0,49551
O13	0,67683	0,10316	0,78295
O14	0,44744	0,16278	0,81652
O15	0,65816	0,23764	0,77784
O16	0,64312	0,16971	0,99913
Cl	0,31450	0,13322	0,12528
Wat1	0,84501	0,00319	0,29994
Wat2	0,25856	0,02281	0,34992
Wat3	0,46080	0,00672	0,64551
Wat4	0,85960	-0,00848	0,00471
Wat5	0,59497	0,02408	0,10339
сингония: моноклинная			
пространственная группа: P21/N			
параметры элементарной ячейки: a=9,6957 Å b=19,1418 Å c=9,8073 Å β=90,1883°			
$\rho_{\text{calc}}=3,23379 \text{ г/см}^3$			

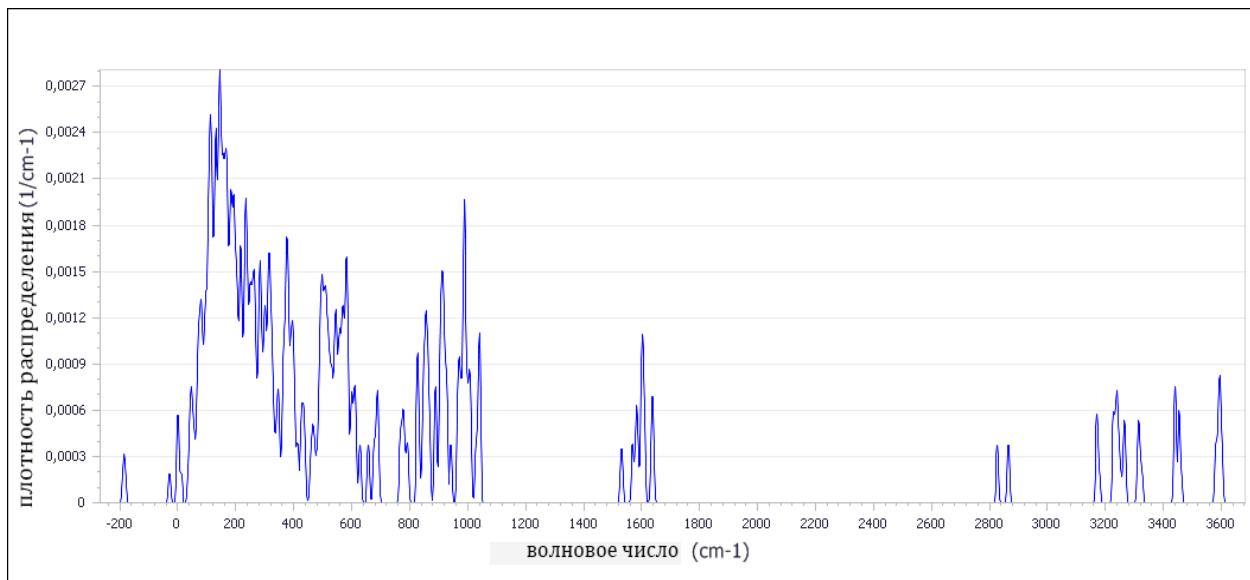


Рисунок 2.1 Фононный спектр самплейта

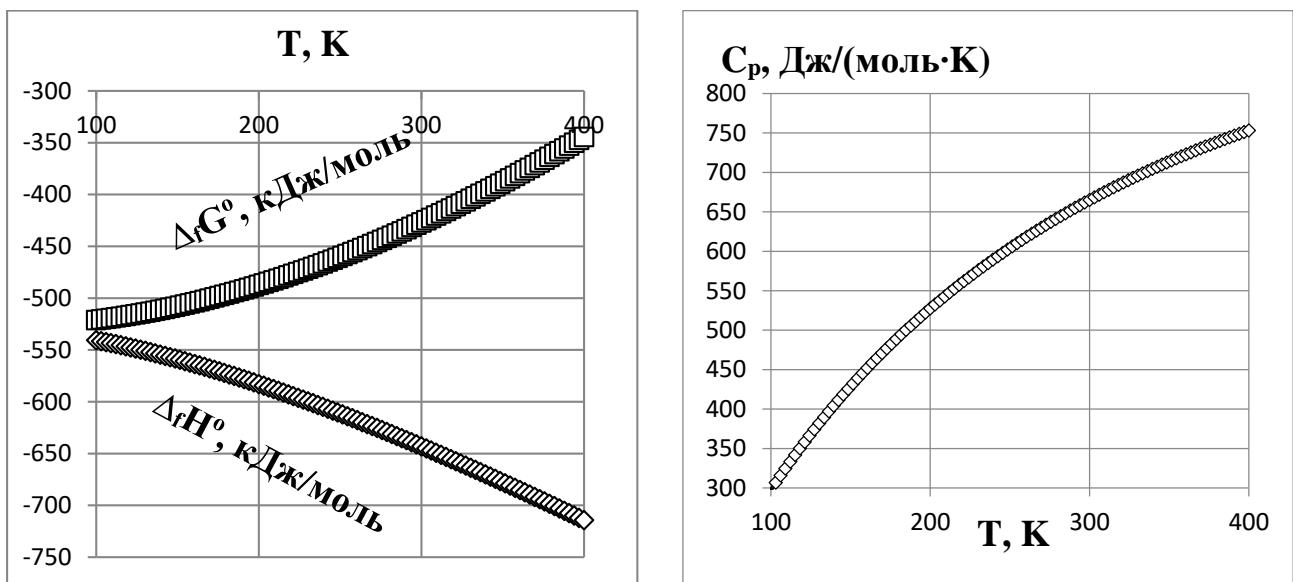


Рисунок 2.2 Найденные теоретически значения энталпии, свободной энергии образования самплейта и его изобарной теплоёмкости в интервале температур 100-400 К.

Адекватность полученной модели проверялась путём сравнения экспериментального ИК-спектра природного самплейта с картиной, найденной теоретически (Рис. 2.3). В исследуемом интервале длин волн обнаружено превосходное совпадение теоретической и экспериментальной картин, за исключением интенсивности полосы поглощения, характерной для связей О-Н.

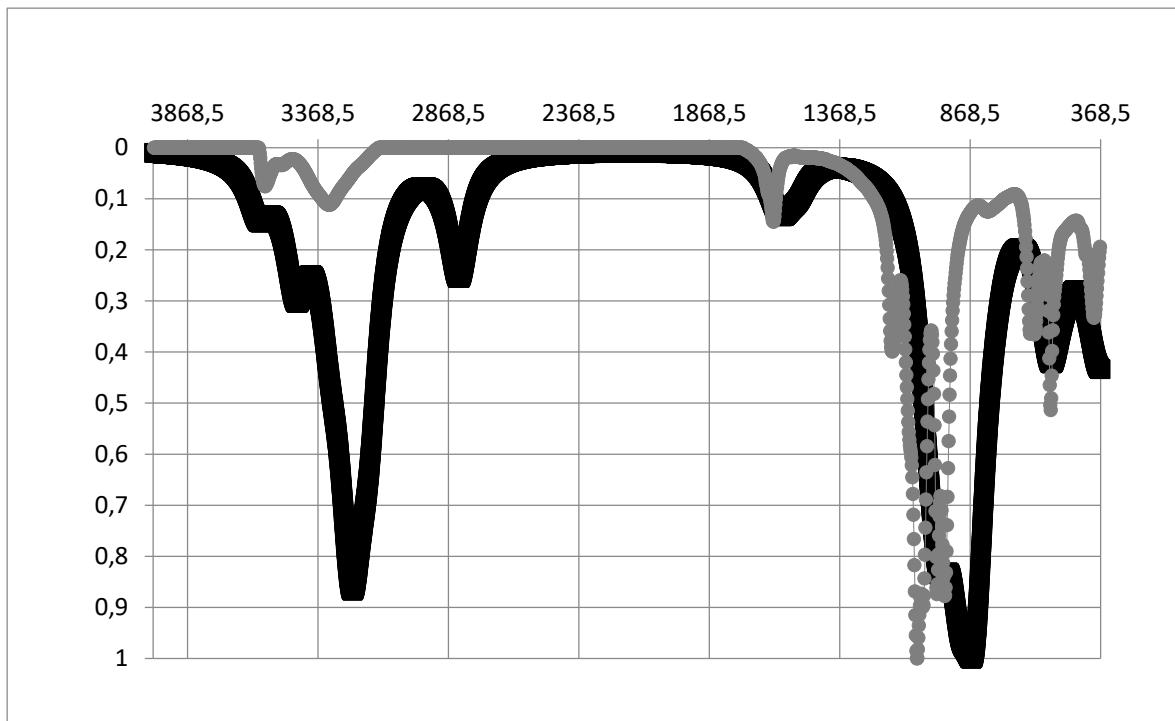


Рисунок 2.3 Экспериментальный ИК-спектр синтетического аналога самплита (серый) и ИК-спектр самплита, найденный теоретически, FWHM=100 (чёрный).

### 2.3 Результаты DFT для $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

Данное соединение ещё не синтезировано, а в природе обнаружено настолько малое включение этой фазы, что его едва хватило для установления состава [7].

Исходная модель получена из структуры  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ , описанной в [118], путём замены всех катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на катионы  $\text{Sr}^{2+}$  и анионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{F}^-$  с последующей оптимизацией геометрии. Выигрыш по энергии составил 2 эВ/(эл. яч.). Размерность  $k$ -сетки  $3 \times 3 \times 2$ , отсечка кинетической энергии  $E_{\text{cut}}=898$  эВ. Таким образом, построена следующая исходная модель (Рис. 2.4, 2.5, Табл. 2.2):

P b c m (57) - orthorhombic  
 $a=6.4573 \text{ \AA}$   $b=7.3349 \text{ \AA}$   $c=10.7014 \text{ \AA}$   
 $a/b=0.8804$   $b/c=0.6854$   $c/a=1.6573$   
 $V=506.86 \text{ \AA}^3$

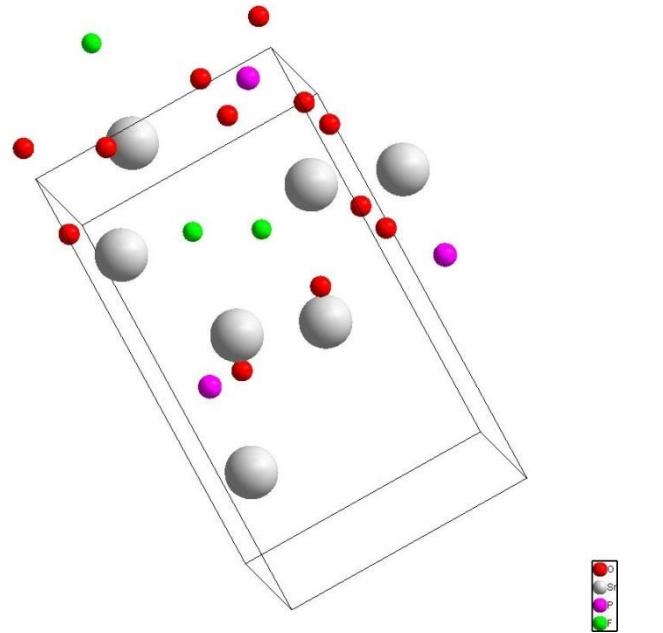


Рисунок 2.4 Полученная модель элементарной ячейки  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

Таблица 2.2 Начальные координаты структурных единиц  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
O1	-0,00447	0,72160	0,38492
O2	0,70877	0,58424	0,52787
Sr1	0,63959	0,25000	0,00000
P1	0,14704	0,25000	0,00000
Sr2	0,14576	0,47853	0,25000
F1	0,59709	0,21000	0,25000

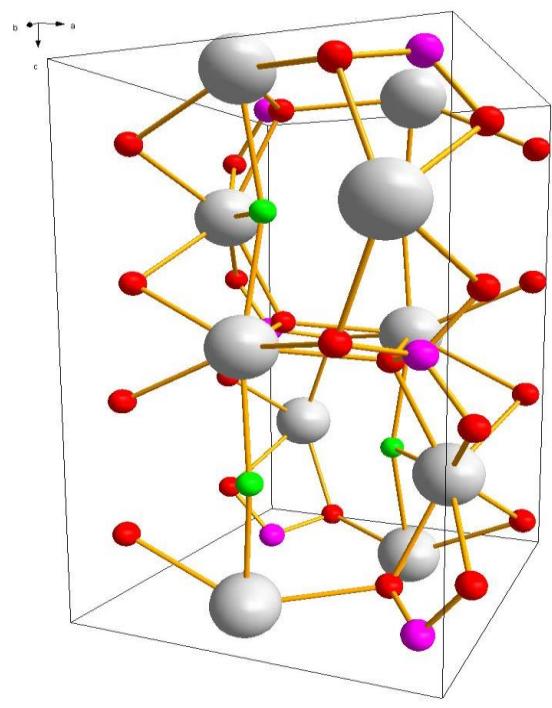
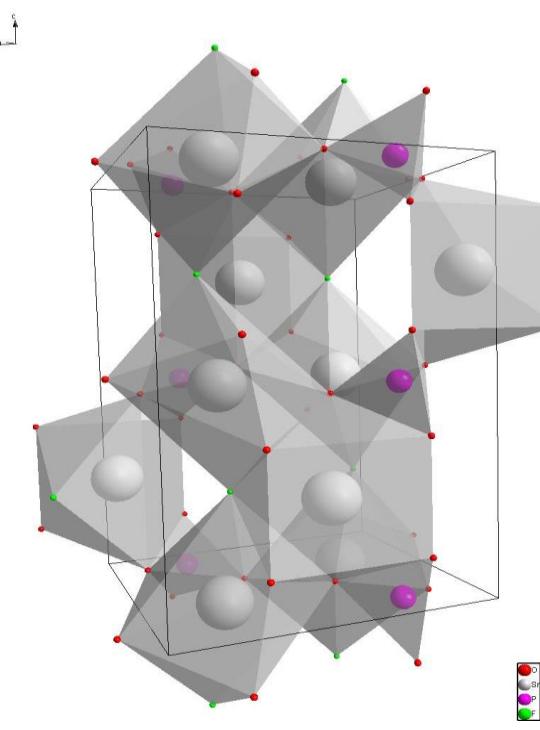


Рисунок 2.5 Кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

Таким образом, в структуре  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  имеются две кристаллографически разные позиции Sr: как и в структуре горяиновита, каждый атом Sr в обоих позициях координируется с шестью атомами O и двумя атомами F. Структура образована  $\text{PO}_4^{3-}$  - тетраэдрами и Sr-центризованными многогранниками с КЧ(Sr)=8, соединёнными между собой через общие атомы F и общие рёбра. Эти полиэдры имеют общие рёбра и с группами  $\text{PO}_4^{3-}$ . 3-е правило Полинга утверждает, что такие каркасы существенно менее устойчивы по сравнению со структурами, образованными посредством общих вершин координационных полиэдров. Таким образом, очевидно, что структура  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  обладает меньшей устойчивостью по сравнению со структурой  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Из полученной модели найден фононный спектр соединения (Рис. 2.6) и определены его термодинамические характеристики (Рис. 2.7), откуда видно, что изобарно-изотермический потенциал образования  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  при температуре выше 154°C (427K) приобретает положительное значение и соединение становится термодинамически неустойчивым.

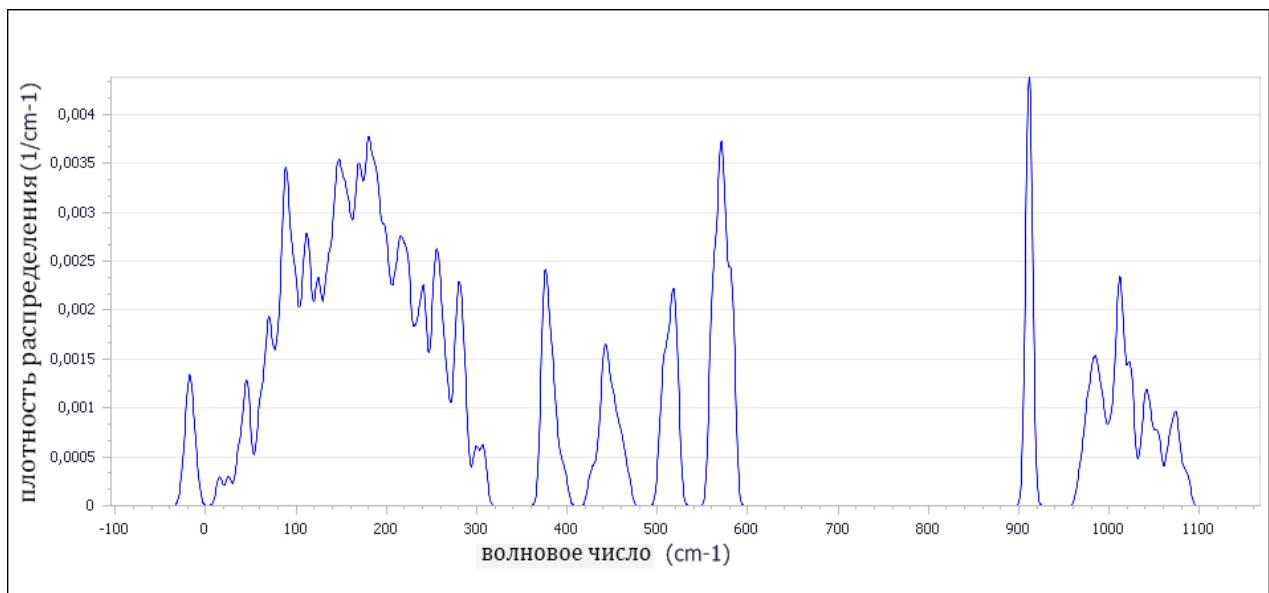


Рисунок 2.6. Фононный спектр  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

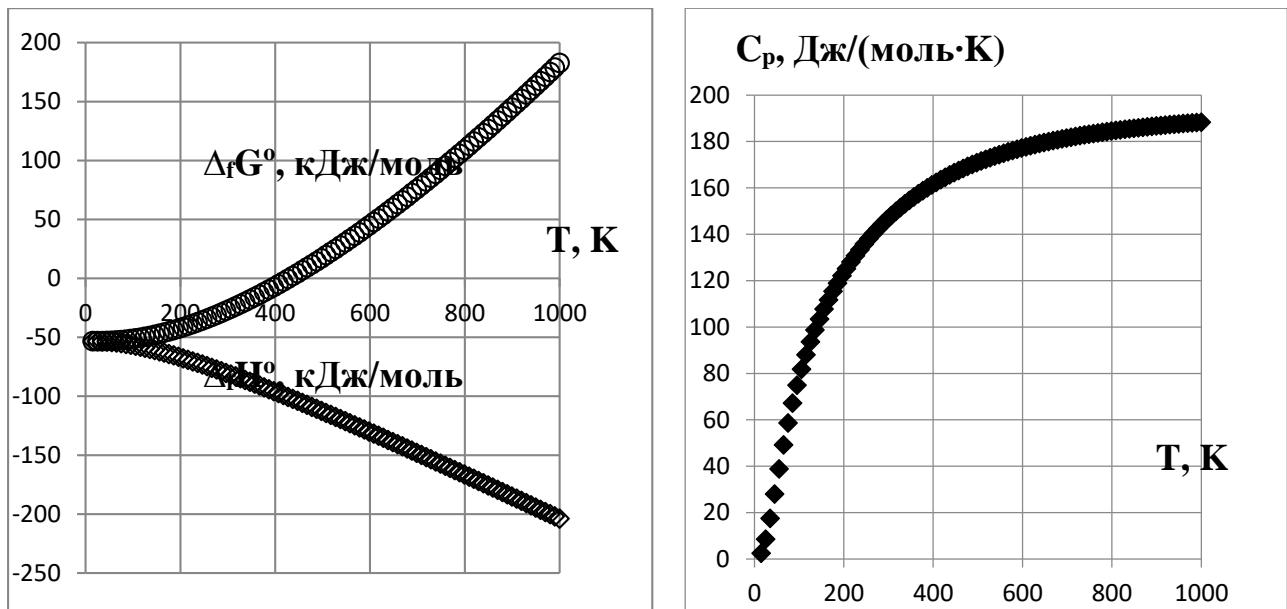


Рисунок 2.7 Найденные теоретически значения энталпии, свободной энергии образования  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  и его изобарной теплоёмкости в интервале температур 15-1000 К

Помимо этого, предсказаны характеристики вещества, которые будут полезны в дальнейшем при его идентификации: ИК-спектр (Рис. 2.8) и порошковая дифрактограмма (Табл. 2.3).

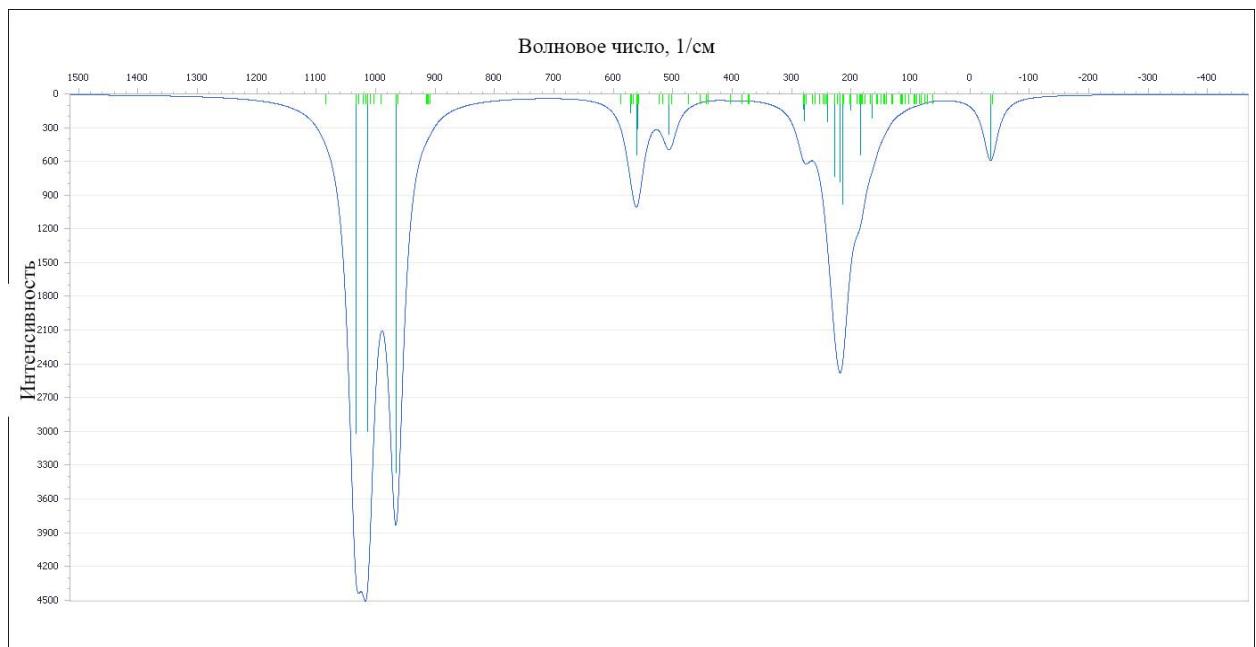


Рисунок 2.8 ИК-спектр  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , найденный теоретически. FWHM=30

Таблица 2.3 Теоретическая дифракционная картина Sr<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F в интервале 2Θ=(29÷50)°.

№	2Θ, °	d, Å	Интенсивность	F	h	k	l
1	29,197	3,0562	39660,1	18,6	1	2	1
2	29,504	3,0251	3488327	249,46	0	2	2
3	30,22	2,955	2106861	198,91	2	1	0
4	31,105	2,8729	669399,1	81,78	1	1	3
5	31,38	2,8484	1152485	108,32	2	1	1
6	32,36	2,7644	93392,61	45,08	2	0	2
7	32,663	2,7394	231739,9	50,72	1	2	2
8	33,468	2,6753	1990000	305,22	0	0	4
9	34,649	2,5868	931194	108,41	2	1	2
10	35,065	2,5571	5877,23	12,34	0	2	3
11	36,318	2,4716	99377,8	52,73	1	0	4
12	37,068	2,4234	143291,7	64,76	2	2	0
13	37,81	2,3775	144301,1	46,97	1	2	3
14	38,042	2,3635	51230,89	28,17	2	2	1
15	38,401	2,3422	129915,4	45,33	1	1	4
16	39,374	2,2865	631290,3	145,3	1	3	0
17	39,571	2,2756	783934,8	115,13	2	1	3
18	40,301	2,2361	318831,7	74,93	1	3	1
19	40,846	2,2075	119503	46,56	2	2	2
20	41,758	2,1614	3829,97	12,08	0	2	4
21	41,939	2,1524	14653,51	33,59	3	0	0
22	42,982	2,1026	110648,1	47,44	1	3	2
23	43,797	2,0653	111998,7	68,93	3	1	0
24	43,916	2,06	315299,2	116,02	2	0	4
25	44,151	2,0496	1247849	164,18	1	2	4
26	44,648	2,0279	86489,85	43,77	3	1	1
27	45,198	2,0045	8836,3	14,19	2	2	3
28	45,38	1,9969	780714,9	189,43	3	0	2
29	45,709	1,9833	1256670	171,34	2	1	4
30	46,337	1,9579	544394,4	114,52	1	1	5
31	46,557	1,9491	392514,1	138,26	2	3	0
32	47,129	1,9268	54742,24	37,02	3	1	2
33	47,175	1,925	201271,6	71,07	1	3	3
34	47,369	1,9176	502480	112,81	2	3	1
35	49,033	1,8563	615170,1	183,58	3	2	0
36	49,254	1,8485	41689,33	48,04	0	2	5
37	49,679	1,8337	582315,6	256,38	0	4	0
38	49,745	1,8314	1186695	183,28	2	3	2
39	49,815	1,829	39810,42	33,62	3	2	1

## 2.4 Аппроксимация спектров как функций параметров состояния

Изложенное ниже полезно для сравнения колебательных спектров, порошковых дифрактограм и других характеристик, если они при данных условиях подчиняются гармоническому закону.

Широко известные формулы Эйлера-Фурье предназначены для разложения функций, заданных аналитически. Для неотрицательных функций произвольного периода  $2l$  они имеют вид:

$$\begin{aligned}
 \lambda_{n=0} &= \frac{1}{2}; \lambda_{n>0} = 1 \\
 a_n &= \frac{1}{l} \int_0^{2l} f(x) \cos \frac{\pi n x}{l} dx \\
 b_n &= \frac{1}{l} \int_0^{2l} f(x) \sin \frac{\pi n x}{l} dx \\
 f(x) &= \sum_{n=0}^X \lambda_n \left( a_n \cos \frac{\pi n x}{l} + b_n \sin \frac{\pi n x}{l} \right)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Эти формулы могут быть обобщены на непериодическую функцию, если считать периодом всю область определения.

Формулы (2.20) могут быть обобщены на таблично заданную функцию, то есть, на массив экспериментальных данных, если вспомнить, что определённый интеграл по своему смыслу является пределом интегральной суммы:

$$\int_0^{2l} f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n f(c_i) \Delta x_i \tag{2.21}$$

При анализе ряда распределения удобно принять:

$$\begin{aligned}
 c_1 &= \tilde{v}_2 & \Delta x_1 &= \tilde{v}_3 - \tilde{v}_1 \\
 c_2 &= \tilde{v}_4 & \Delta x_2 &= \tilde{v}_5 - \tilde{v}_3 \\
 &\dots & &\dots \\
 c_i &= \tilde{v}_{2i} & \Delta x_i &= \tilde{v}_{2i+1} - \tilde{v}_{2i-1}
 \end{aligned}$$

Формулы (2.20) с некоторой точностью, зависящей от X, примут следующий вид:

$$\begin{aligned}
 l &= \tilde{v}_{2i-1} - \tilde{v}_2 \\
 \lambda_{n=0} &= \frac{1}{2}; \lambda_{n>0} = 1 \\
 a_m &= \frac{1}{2l} \sum_{k=2}^{2i-1} I(\tilde{v}_k) \cos \frac{\pi m \tilde{v}_k}{l} (\tilde{v}_{2i+1} - \tilde{v}_{2i-1}) \\
 b_m &= \frac{1}{2l} \sum_{k=2}^{2i-1} I(\tilde{v}_k) \sin \frac{\pi m \tilde{v}_k}{l} (\tilde{v}_{2i+1} - \tilde{v}_{2i-1}) \\
 I(\tilde{v}) &= \sum_{m=0}^X \lambda_{n=i-1} \left( a_m \cos \frac{\pi m \tilde{v}}{l} + b_m \sin \frac{\pi m \tilde{v}}{l} \right)
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

где

$\tilde{v}$  – независимая переменная;

I – исследуемое свойство;

X – количество членов в разложении;

коэффициент  $\frac{1}{2}$  в формулах для коэффициентов Фурье позволяет осуществить переход от  $k=(2,4,6,\dots,2i-1)$  при их вычислении к  $i=(1,2,3,4,\dots,X)$  в разложении  $I(\tilde{v})$ .

В качестве критерия достоверности аппроксимации изучаемого свойства реального вещества можно выбрать, например, коэффициент детерминации (2.23), который представляет собой разность единицы и отношения двух дисперсий: условной дисперсии изучаемой характеристики, математическое ожидание для которой находится из полученной аппроксимирующей функции подстановкой в неё соответствующего значения независимой переменной – фактора. Автоматизацию определения числа членов в разложении проще всего реализовать в виде итерационного цикла (Рис. 2.9), при выполнении которого будет проверяться значение коэффициента детерминации. Если оно окажется меньше заданного значения r2, число членов увеличится на единицу и снова повторится процедура разложения, так до тех пор, пока не будет выполнено условие

адекватности полученного аналитического выражения полученному экспериментально ряду распределения:  $R^2 \geq r^2$ .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^N (I_k - I(v_k))^2}{\sum_{k=1}^N (I_k - \bar{I})^2} \quad (2.23)$$

Сказанное выше можно проиллюстрировать следующей блок-схемой:

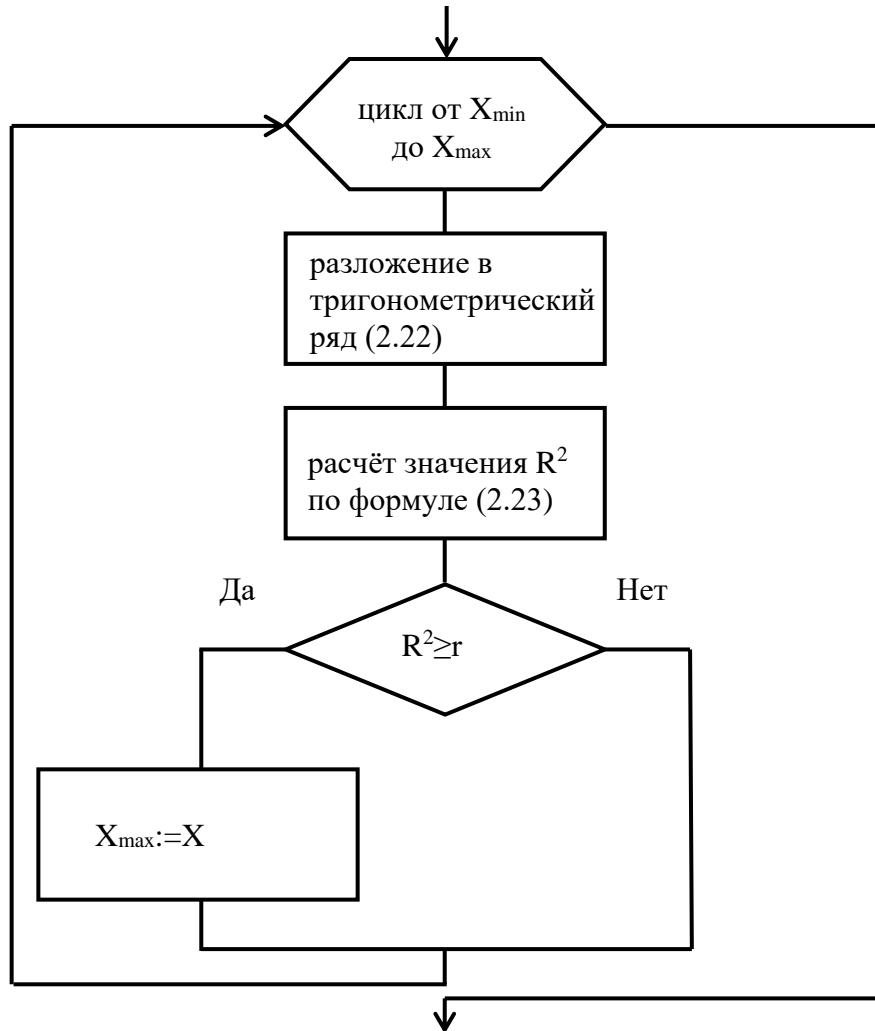


Рисунок 2.9 Блок-схема итерационного цикла, предназначенного для нахождения числа членов  $X$  тригонометрического ряда, представляющего спектр с точностью не менее  $r^2$ .

$$\lim_{R^2 \rightarrow 1} X_{max} = \infty$$

Из теоремы Дирихле следует, что если функция  $I(\tilde{v})$ , имеющая период  $l$  на отрезке  $[0;l]$ , удовлетворяет двум условиям:

1. кусочно-непрерывна, т. е. непрерывна или имеет конечное число точек разрыва 1-го рода;

2. кусочно-монотонна, т. е. монотонна на всём отрезке, либо этот отрезок можно разбить на конечное число интервалов монотонности

тогда соответствующий функции  $I(\tilde{v})$  ряд Фурье сходится на этом отрезке, и в точках непрерывности функции сумма ряда совпадает с самой функцией:  $S(\tilde{v}) = I(\tilde{v})$ . Иными словами, при выполнении условий Дирихле, на отрезке  $[0;l]$  имеет место представление (2.22) функции  $I(\tilde{v})$  в форме сложной гармоники.

На практике гораздо больший интерес представляет возможность аппроксимировать изучаемое свойство как функцию нескольких факторов, получив, тем самым, адекватную математическую модель, позволяющую прогнозировать изменение исследуемого свойства как под влиянием одного фактора, так и всех одновременно.

Формулы (2.22) допускают их обобщение на функцию произвольного числа переменных, при этом в пространстве факторов растёт число точек, в которых ряд расходится. При анализе химико-технологических процессов необходимо принимать во внимание относительно небольшое число факторов, так как не все возможные факторы являются независимыми, поэтому вышеупомянутое обстоятельство не влияет существенным образом на достоверность аппроксимации.

Рассмотрим функцию  $f(x_1x_2, \dots, x_j)$ , определённую в  $j$ -мерном пространстве внешних условий. Будем считать эту функцию непериодической, то есть примем её период равным  $2l$  по каждой из независимых переменных, а самое большое значение разности начальной и конечной величин одного из факторов – за  $l$ .

Обобщая разложение (2.22), путём индукции найдём, что число слагаемых (число коэффициентов Фурье) будет равно числу размещений с повторениями тригонометрических функций двух видов ( $\sin$  и  $\cos$ ) по  $j$  независимым переменным:

$$A_2^j = 2^j$$

При одновременном измерении значений факторов становится возможным переход к матричному представлению и вывод формул, аналогичных (2.22), вид которых не зависит от числа переменных. Обозначим  $P$  – исходный массив данных (значения функции и аргументов в  $i$  точках), размерностью  $[i, j+1]$ ;  $Var$  – массив значений аргументов, размерностью  $[i, j]$ ;  $Comb$  – матрица размещений тригонометрических функций по переменным, размерностью  $[A_2^j, j]$  имеет следующий вид:

$$Comb = \begin{pmatrix} \cos \frac{m\pi x_1}{l} & \cos \frac{m\pi x_2}{l} & \dots & \cos \frac{m\pi x_j}{l} \\ \sin \frac{m\pi x_1}{l} & \cos \frac{m\pi x_2}{l} & \dots & \cos \frac{m\pi x_j}{l} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sin \frac{m\pi x_1}{l} & \sin \frac{m\pi x_2}{l} & \dots & \sin \frac{m\pi x_j}{l} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

где  $l = \max_{i,j}(Var[i, j])$

Элемент объёма в пространстве независимых переменных:

$$\Delta x(i) = \prod_1^j (Var[i+2, j] - Var[i, j]) \quad (2.251)$$

Для коэффициентов Фурье получим вектор-столбец размерностью  $[A_2^j]$ , каждый из элементов которого равен:

$$a_m[\varphi] = \frac{1}{(2l)^j} \sum_{k1,..,kj=1}^{i-2} P[k+1, 1] \left( \prod_1^j Comb[\varphi, j] \Big|_{x_{i,j}=Var[i,j]} \right) \Delta x(k) \quad (2.26)$$

Исследуемое свойство как функция параметров состояния, с учётом (2.24-2.26), эквивалентно сложной гармонике:

$$f(x_1 x_2, \dots, x_j) \sim \sum_{m_1,..,m_j=0}^N \left( \sum_{\varphi=1}^{A_2^j} \left[ a_m[\varphi] \prod_1^j \lambda_{x_j} Comb[\varphi, j] \right] \right) \quad (2.27)$$

где  $\lambda_j = \frac{1}{2}$ , если  $m_j = 0$  и  $\lambda_j = 1$ , если  $m_j > 0$

Разложение (2.27) допускает его полную автоматизацию средствами Maple или аналогичного пакета. Соответствующие процедуры для пакета Maple 2018:

1. Определение вида слагаемого в разложении Фурье из матрицы сочетаний вида 2.24:

```

GetXI :=proc(var, m)
global VarN, l, NComb;
local trigarg, SS, CS, Sinuses, Cosinuses, CombMatrix, λ;
#option trace;
trigarg := (var, m, n1) →  $\frac{m \cdot \text{Pi} \cdot \text{var}[n1]}{l}$ ;
SS := seq(sin(trigarg(var, m, n1)), n1 = 1 .. VarN);
CS := seq(cos(trigarg(var, m, n1)), n1 = 1 .. VarN);
Sinuses := Matrix(choose([CS]), fill = 1);
Cosinuses := Matrix(choose([SS]), fill = 1);
CombMatrix := Matrix(NComb, VarN, (i, n1) → Cosinuses[i, n1] ·
~Sinuses[NComb + 1 - i, VarN + 1 - n1]);
λ := (m, n1) → ifelse(m[n1] = 0,  $\frac{1}{2}$ , 1);
return Vector(RowDimension(CombMatrix), (i) → mul(λ(m, n1) ·
CombMatrix[i, n1], n1 = 1 .. VarN));
end proc;

```

2. Число операций суммирования (k) на каждую степень свободы в пространстве факторов:

```

multivariation :=proc(x, VarRange)
global VarN;
local k, xvar;
#option trace;
xvar[1] := add(x, VarRange);
for k from 2 to VarN do
xvar[k] := add(xvar[k - 1], VarRange);
end do;
return xvar[VarN];
end proc;

```

3. Собственно разложение в ряд по формулам 2.26 и 2.27:

```

vibser :=proc(N)
global P, Variables, VarN, ValN, NComb;
local T, XI, dVar, dXI, dV, a, fs;
#option trace;
T := 
$$\frac{1}{(2 \cdot l)^{VarN}};$$

XI[m] := GetXI(var, m);
dVar := Matrix( ValN - 2, VarN, (n2, n1) → Variables[n2 + 2, n1]
- Variables[n2, n1]);
dV := Vector( ValN - 2, (n2) → mul(dVar[n2, n1], n1 = 1 .. VarN));
dXI := Matrix( ValN - 2, NComb, (n2, i) → eval(XI[m][i], var
= Row(Variables, n2 + 1)));
a[m] := T · Vector(NComb, (i) → multivariation('P[n2 + 1, 1]' · 'dXI[n2]
'[i] · 'dV[n2]', n2 = 1 .. ValN - 2));
fs := multivariation(add((a[m] · ~XI[m])[i], i = 1 .. NComb), m = 0 .. N);
end proc;

```

Таким образом, если имеется набор, например, дифракционных картин чистого вещества при разных температурах и количествах образца, становится возможной аппроксимация этих данных. Наличие аппроксимирующей поверхности позволяет сравнивать между собой спектры, полученные при разных условиях.

## 2.5 Расчёт условий получения

Для функций состояния рассматриваемых веществ, аппроксимация с  $R^2=0,999\pm0,001$  была достигнута при использовании полиномов второй степени (2.28). Эти выражения использованы в дальнейшем при расчёте условий получения.

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= -0,0007T^2 - 0,2328T - 508,52, \quad R^2 = 0,9999 \\
\Delta_f G^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}) &= 0,0012T^2 - 0,121T - 533,07, \quad R^2 = 1,0000 \\
\Delta_f H^0(\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}) &= -0,00005T^2 - 0,1061T - 45,662, \quad R^2 = 0,9988 \\
\Delta_f G^0(\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}) &= 0,0002T^2 + 0,0627T - 59,864, \quad R^2 = 0,9993
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Неплохим решением при осуществлении реакций, термодинамически невозможных при обычных условиях, может стать реализация сопряжённых процессов, имеющих с целевым один или более общих реагентов. При этом, химическое сродство последних будет выступать движущей силой, как для них самих, так и для целевого процесса.

Воспользуемся вторым началом термодинамики в его формулировке для необратимых процессов, которое требует положительного значения производства энтропии (при достижении состояния равновесия производство энтропии обращается в нуль):

$$d_i S \geq 0$$

Как известно, термодинамика необратимых процессов допускает описание на основе обобщённых термодинамических сил и порождаемых ими потоков. Движущей силой химической реакции является химическое сродство (A), зависящее от степени протекания процесса:

$$A = \sum_i \mu_i$$

$\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента системы. По определению (следует из фундаментального уравнения для полной внутренней энергии), химический потенциал равен парциальной молярной свободной энергии Гиббса, значения которой для стандартных условий приводятся в справочной литературе. Для перехода к рабочим температурам можно воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (2.29)$$

Интегрируя последнее выражение, получим:

$$\int_{\mu_0}^{\mu} \frac{d\mu}{T} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\frac{\mu - \mu_0}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Big|_{T_0}$$

$$\mu = T \left( \frac{\mu_0}{T_0} + \Delta H \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$

Представим производство энтропии как произведение обобщённой термодинамической силы – сродства и порождаемого ею потока – скорости необратимого процесса (для необратимых реакций нет нужды во введении термина «производительность»), выраженной через химическую переменную  $\varepsilon$ :

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Если производство энтропии одного процесса положительно, а другого близко к нулю, то при условии, что процессы являются сопряжёнными, возможен случай, когда:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A_1}{T} \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{A_2}{T} \frac{d\varepsilon_2}{dt} > 0$$

В этом случае целевой процесс протекает за счёт движущей силы сопряжённого к нему процесса. При этом становится возможным протекание реакций, имеющих даже отрицательное химическое сродство без применения экстремальных температур и давлений. Недостаток метода – примесь побочных продуктов, образующихся в результате сопряжённого процесса.

$A > 0$  – необходимое условие самопроизвольного протекания химической реакции,  $A = 0$  в состоянии истинного равновесия, где  $A = f(T, P, \xi)$  – химическое сродство,  $\xi$  – степень протекания реакции.

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2.30)$$

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.31)$$

При достаточном разбавлении исходных растворов можно принять:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2.32)$$

Аналитическое выражение для химического потенциала чистого вещества как функции от температуры получим из уравнения Гиббса-Гельмгольца (2.33).

Химический потенциал чистого вещества в конденсированной фазе можно считать функцией только от  $T$ ; это позволяет разделить переменные:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\mu(T)}{T}\right) &= -\frac{\tilde{H}(T)}{T^2} dT \\ \int_{T_0}^T d\left(\frac{\mu(T)}{T}\right) &= -\int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} \\ \frac{\mu(T)}{T} \Big|_{T_0}^T &= -\int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} \\ \mu_i^0(T) &= \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 - \int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Подставив (2.32) в (2.33), получим выражение для химического потенциала вещества в смеси при произвольной температуре (в пределе при бесконечном разбавлении):

$$\mu_i = \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 - \int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} + RT \ln x_i \quad (2.34)$$

Из (2.12) выразим мольную долю:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_{0i} + dn_i}{\sum_i (n_{0i} + dn_i)} = \frac{n_{0i} + \nu_i d\xi}{\sum_i (n_{0i} + \nu_i d\xi)} \quad (2.35)$$

Окончательно получим выражение для мгновенного значения химического сродства из (2.31), (2.34) и (2.35):

$$A = \sum_i \left\{ \nu_i \left( \frac{T}{T_0} \mu_i^0 - \int_{T_0}^T \tilde{H}(T) \frac{dT}{T^2} + RT \ln \frac{n_{0i} + \nu_i d\xi}{\sum_i (n_{0i} + \nu_i d\xi)} \right) \right\} \quad (2.36)$$

Подставляя под знак интеграла выражения вида (2.28) для каждого компонента химической системы, можно найти температуру образования целевого продукта. Для синтетического аналога самплеита она комнатная.

Из кривой химического сродства реакции образования самплеита (Рис. 2.10б) видно, что синтез из глицератов протекает практически до конца ввиду ничтожно малой растворимости аналога самплеита как в воде, так и в глицерине.

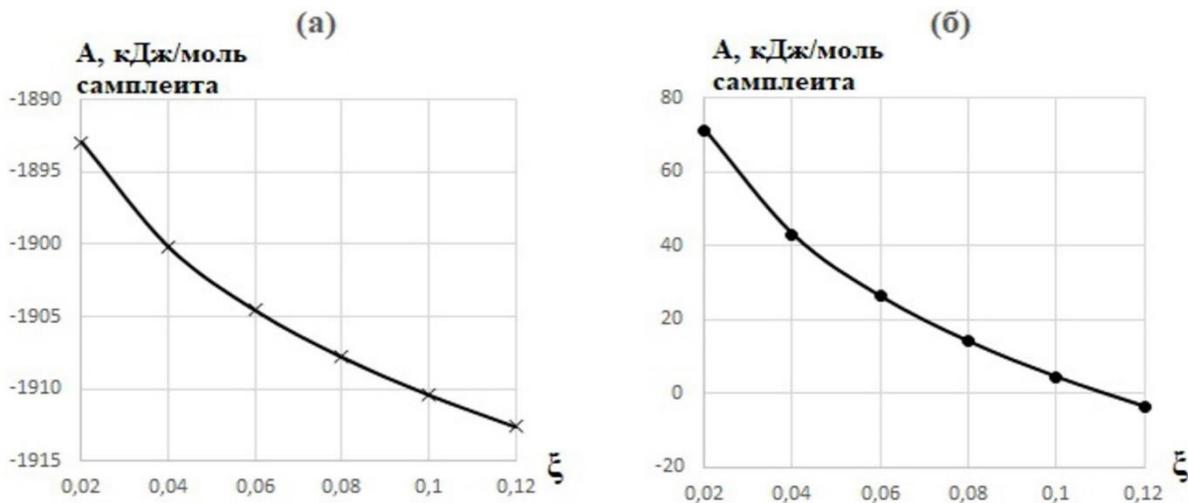


Рисунок 2.10 Расчёты значения химического сродства при протекании до  $\xi=0,12$  при  $T=298$  К следующей реакции (а):

$5\text{CuCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaCl} + 8\text{HCl}_{(\text{г.})}$

и реакции по схеме, представленной в разделе 3.4 (б) [119].

Синтез аналога самплеита и других минералов группы лаведулана на основе полученных результатов будет рассмотрен в Разд. 3.4.

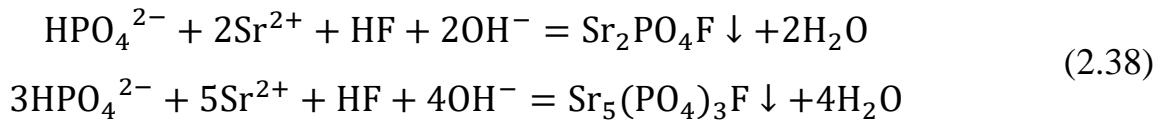
Опытным путём установлено, что найденный способ получения является общим для аналогов минералов группы лавендулана, поэтому для лавендулана, епифановита и андиробертсита расчёт фононного спектра не выполнялся.

Как следует из экспериментальных данных, изложенных в разд. 3.3, для оценки условий кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  необходимо рассмотреть два равновесия следующего вида:





или в ионной форме:



Из 2.37, 2.38 следует, что ввиду более низкой устойчивости  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  по сравнению со  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , условия формирования структуры  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  следует искать путём варьирования Т и pH. Для последней взяты функции состояния вида 2.28. Для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  они приняты равными своим стандартным значениям [120] во всей области определения по оси Т.

Из расчётных данных (рис. 2.11) видно, что осаждение  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  становится возможным из сильнощелочных растворов с  $\text{pH} > 12$ .

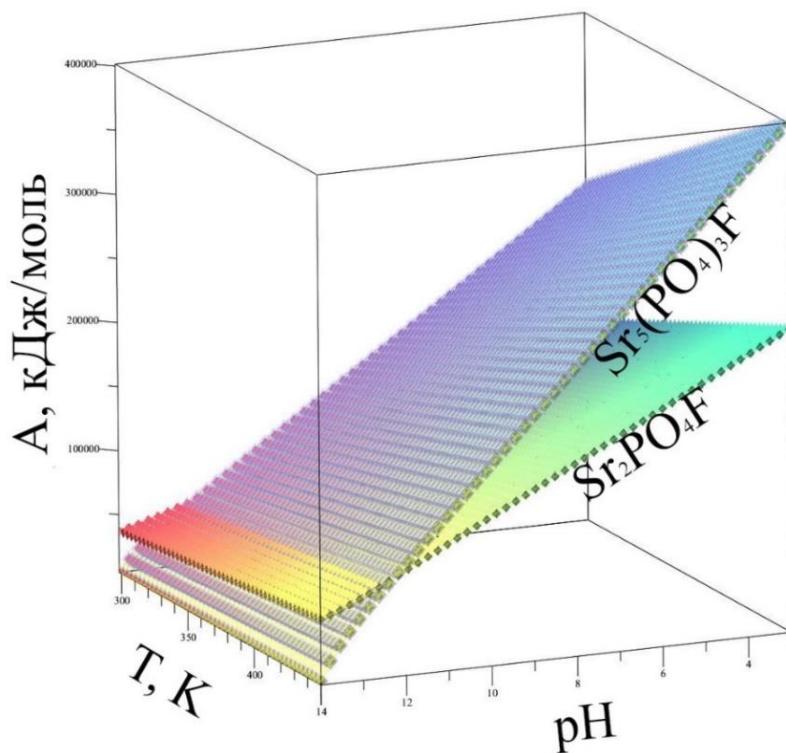


Рисунок 2.11 Химическое средство реакций образования  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  и  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  как функция температуры и pH при степени протекания  $\varepsilon=0,95$

При более низких значениях рН преобладает побочный процесс образования аналога стронадельфита. Для получения достаточно крупных кристаллитов, представляется наиболее оптимальным выполнение синтеза в избытке щёлочи при температуре от 100 до 150°C. Как было показано выше, при более высоких температурах соединение становится неустойчивым и образуется только фаза  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Синтез  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  будет подробно рассмотрен в Разд. 3.3.

## 2.6 Выводы к главе 2

1. Термодинамические потенциалы, теплоёмкость и энтропия рассматриваемых соединений как функции температуры найдены с достаточным приближением на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщённого градиентного приближения (GGA) с использованием базисных наборов плоских волн и обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзенхофа (PBE) и регулярного приближения нулевого порядка (ZORA) - для учёта релятивистских эффектов.
2. Путём замены Ca на Sr и Cl на F в структуре горяиновита с последующей оптимизацией геометрии рассчитана структура  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ . Из неё найдены функции состояния и условия получения. Установлено, что его структура обладает ограниченной устойчивостью, она открыта воздухе.
3. Метод ультрамягких псевдопотенциалов позволяет существенно снизить величину отсечки кинетической энергии, что значительно ускоряет вычисления, но одновременно исключает возможность применения функции линейного отклика при расчёте фононных спектров. Сэкономить машинное время можно, используя ультрамягкие

псевдопотенциалы при нахождении геометрии основного состояния с последующим переходом к нормально-сохраняющим псевдопотенциалам - на этапе расчёта фононного спектра соединения.

4. После определения функций состояния, становится возможным нахождение условий образования соединения методами химической термодинамики. При этом, для процессов, протекающих в конденсированной фазе и не требующих значительного нагрева, выражение (2.36) эквивалентно следующему, включающему только стандартные значения свободной энергии и энталпии:

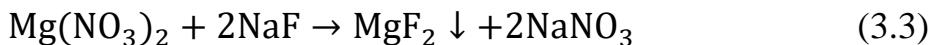
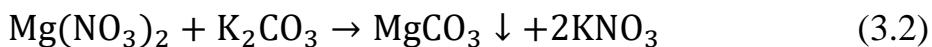
$$A = \sum_i \left\{ \nu_i \left( \frac{T}{T_0} \mu_{i,T=T_0}^0 + \widetilde{H}_i \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln \frac{n_{0i} + \nu_i \xi}{\sum_i (n_{0i} + \nu_i \xi)} \right) \right\} \quad (2.39)$$

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ В ЛАБОРАТОРИИ

На начальном этапе работы предпринимались попытки найти условия получения аналогов рассматриваемых минералов с использованием только качественных подходов и термодинамического формализма – без привлечения DFT. Результаты подобных экспериментов, представленные в этой главе, привели к положительному результату только в случае аналога горяиновита и вагнерита.

#### 3.1 Твёрдофазный синтез вагнерита

Для выяснения закономерностей получения щелочноземельных галоfosфатов, методом твёрдофазного спекания были проведены эксперименты по получению вагнерита,  $Mg_2PO_4F$ . Прекурсоры для его получения планировалось получить в ходе следующих обменных реакций:



Однако сделать это не удалось вследствие образования рентгеноаморфного продукта (3.1) или  $NaMgF_3$  (3.3). Кристаллический  $MgHPO_4$  был получен в ходе реакции:

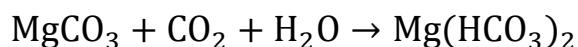


При этом наблюдалось постепенное изменение структуры твёрдой фазы вследствие образования мелкокристаллического порошка с выделением теплоты. Продукт был отфильтрован спустя сутки.

Кристаллический карбонат магния получается по схеме:

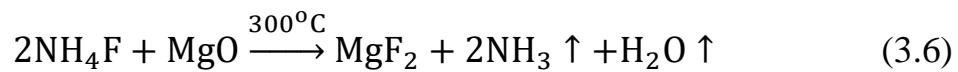


Реакция (3.5) успешно протекает при нагревании (для уменьшения растворимости  $\text{CO}_2$ ) и добавлении воды небольшими порциями. При введении большого объёма воды в начале реакции образуется растворимый гидрокарбонат магния за счёт взаимодействия с растворённым в ней  $\text{CO}_2$ :



Продукты, получаемые по реакциям (3.4) и (3.5) осаждаются в виде кристаллогидратов:  $\text{Mg}^{+2}\text{X}^{-2} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Фторид магния  $\text{MgF}_2$  получается по схеме:



Для определения температуры образования  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$  был проведён дифференциальный термический анализ исходной шихты (рис. 3.1).

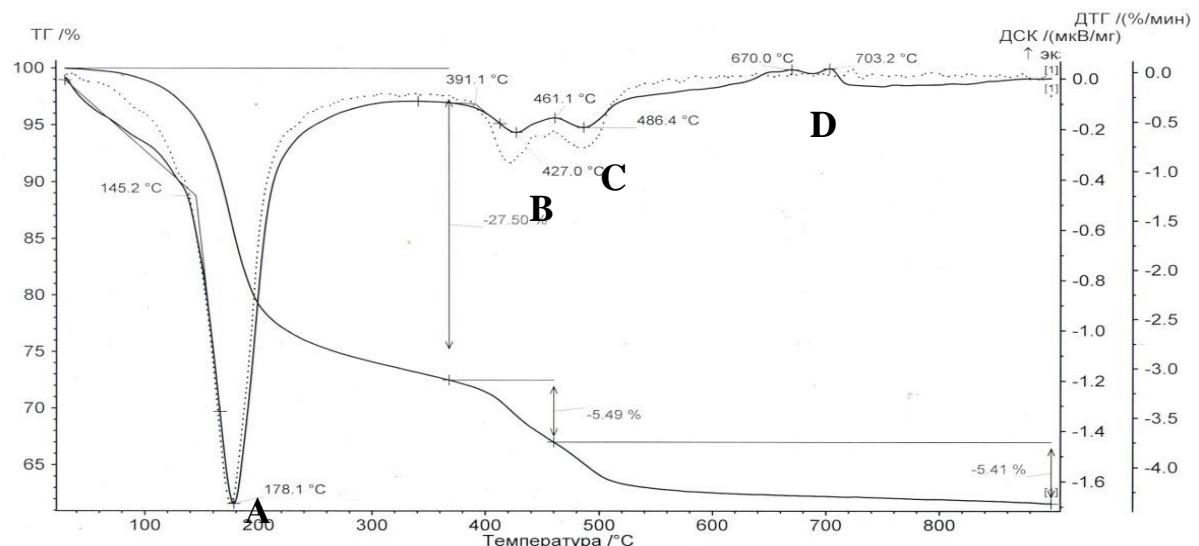
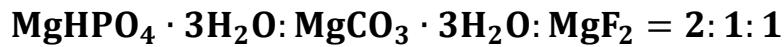
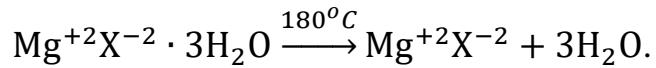


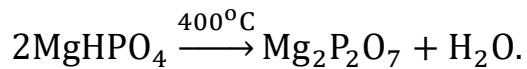
Рисунок 3.1 – Дифференциальный термический анализ шихты состава



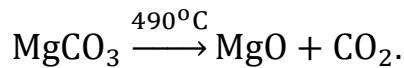
Пик А соответствует выделению кристаллизационной воды (излом в начале кривой указывает на наложение пиков):



Пик В появляется вследствие разложения гидрофосфата магния по схеме:



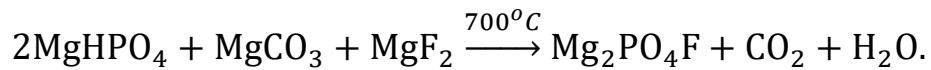
Пик С связан с разложением карбоната магния:



Небольшой экзотермический эффект D в диапазоне 670-703°C соответствует образованию фторфосфата магния:



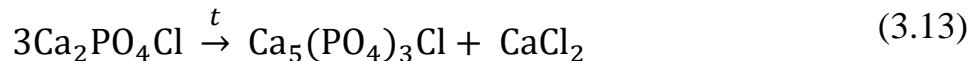
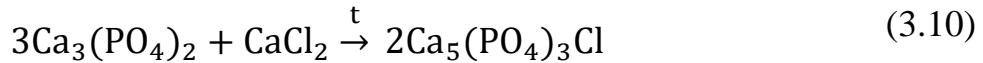
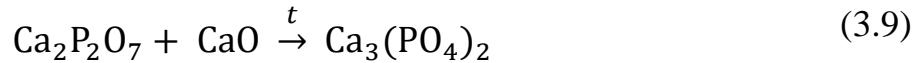
Суммарно процесс образования синтетического аналога вагнерита выражается уравнением:



### 3.2 Твёрдофазный синтез горяиновита

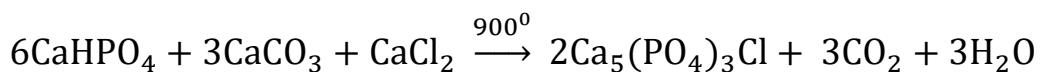
Для синтеза горяиновита был применён метод твёрдофазного спекания компонентов  $\mathbf{MeHPO_4}$ ,  $\mathbf{MeCO_3}$  и  $\mathbf{MeX_2}$  [8]. В системе  $\mathbf{CaHPO_4-CaCO_3-CaCl_2}$  при нагревании возможны следующие превращения:





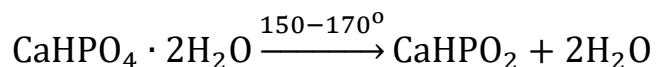
Реакция (3.7) протекает уже при 450 °C, а для осуществления реакции (3.8) требуется T≥900 °C [8].

Суммируя элементарные стадии 3.7-3.11, получим выражение сложного процесса без учёта механизма:

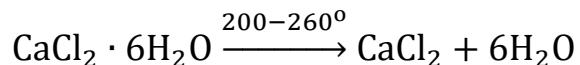


На термогравиметрическом, дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 409 PC/PG (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик Н. Л. Михайлова) был проведён термический анализ смеси с молярным соотношением компонентов  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaCO}_3 : \text{CaCl}_2 = 2:1:1$ , в ходе которого были получены следующие результаты (рис. 3.2).

Пики А и В соответствуют выделению кристаллизационной воды:



Пик С – распаду кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



Пик D – образованию пирофосфата кальция (уравнение 3.7).

Было сделано предположение, что при температуре 700 °C (пик F) происходит образование фазы синтетического горячновита по уравнению (3.12), а

при 800 °C (пик G) образуется хлорапатит по уравнению (3.13). Это подтверждено результатами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРФ-2 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик В. Я. Кузнецов).

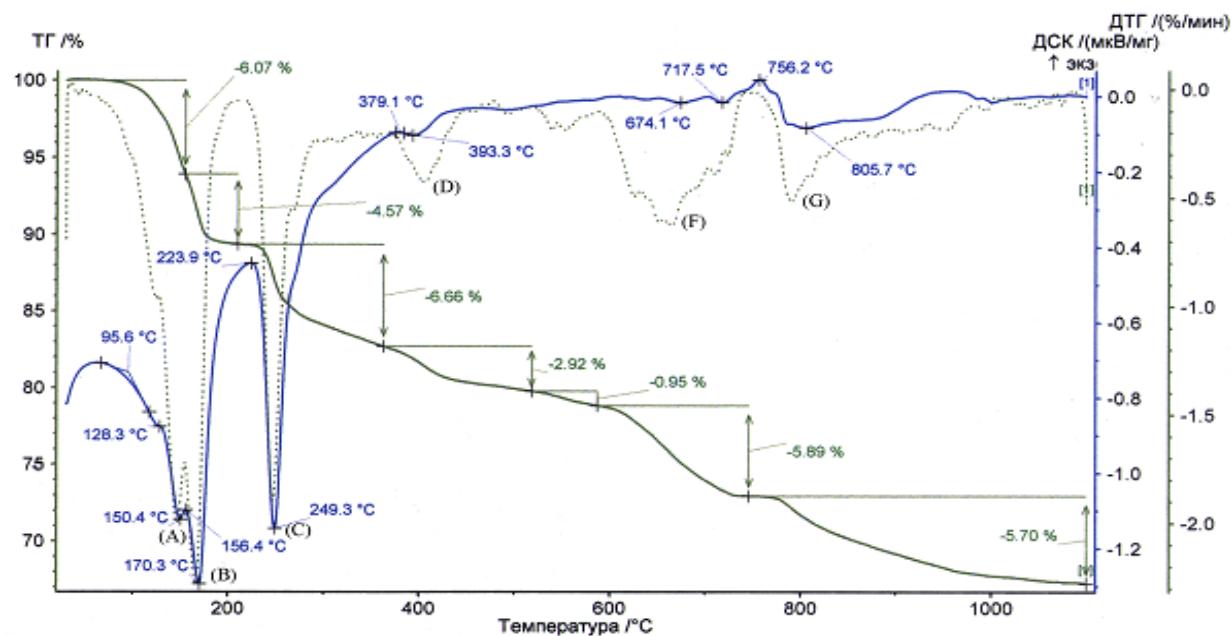
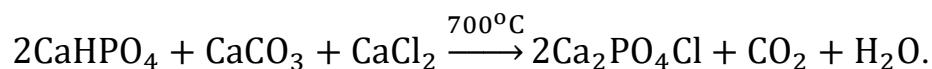
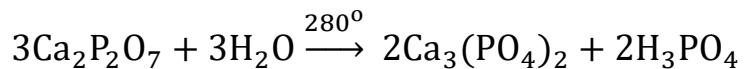


Рисунок 3.2 – Дифференциальный термический анализ смеси  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ .

При попытке получения горяиновита смесь с молярным соотношением компонентов  $\text{CaHPO}_4:\text{CaCO}_3:\text{CaCl}_2 = 2:1:1$  была нагрета до 700 °C. При такой температуре возможно протекание реакций по уравнениям 3.11 и 3.12. По результатам рентгенофазового анализа был получен горяиновит с примесью хлорапатита (см. рис. 3.3), т. е. имела место реакция (3.12), а также один из возможных побочных процессов: 3.11, 3.13. Суммарный процесс образования горяиновита соответствует реакции:

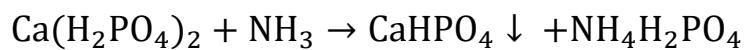


При проведении синтеза следует отдавать предпочтение безводным реагентам, так как пирофосфат кальция при нагревании подвергается гидролизу с образованием ортофосфата кальция:



Таким образом, присутствие излишнего количества кристаллизационной воды может способствовать протеканию побочного процесса (3.10) и снижению выхода горячевитита.

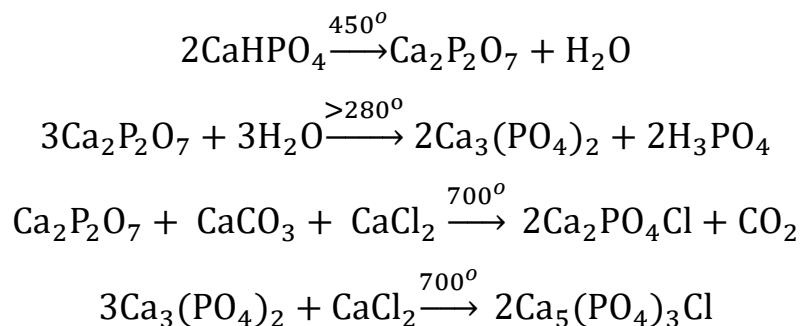
Безводный гидрофосфат кальция был получен осаждением из нагретого до 60 °C раствора дигидрофосфата кальция водным раствором аммиака до pH=6,4.

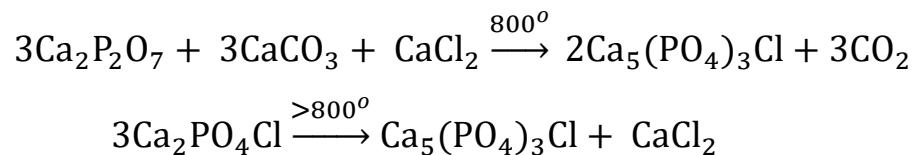


Сам процесс синтеза можно разделить на следующие этапы:

1. Получение безводных прекурсоров;
2. Приготовление шихты с молярным соотношением компонентов CaHPO<sub>4</sub>: CaCO<sub>3</sub>: CaCl<sub>2</sub> = 2:1:1. Для большей дисперсности и гомогенизации смесь прекурсоров была растёрта в фарфоровой ступке;
3. Нагревание полученной шихты до 700 °C проводилось при атмосферном давлении на воздухе (в муфельной печи);
4. Постепенное охлаждение продукта.

Можно предложить следующий механизм образования галофосфатов при спекании шихты состава CaHPO<sub>4</sub>:CaCO<sub>3</sub>:CaCl<sub>2</sub> = 2:1:1





Порошковая дифрактограмма, полученная на дифрактометре Rigaku R-AXIS RAPID II (Дифрактометрический ресурсный центр СПбГУ), идентична дифрактограмме «хлорсподиозита», специально синтезированного автором для сравнения с горяиновитом (рис. 3.3). Дифрактограмма хорошо индицируется в пространственной группе  $Pb\bar{c}m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.215$ ,  $b = 7.011$ ,  $c = 10.788 \text{ \AA}$ ,  $V = 470.0 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

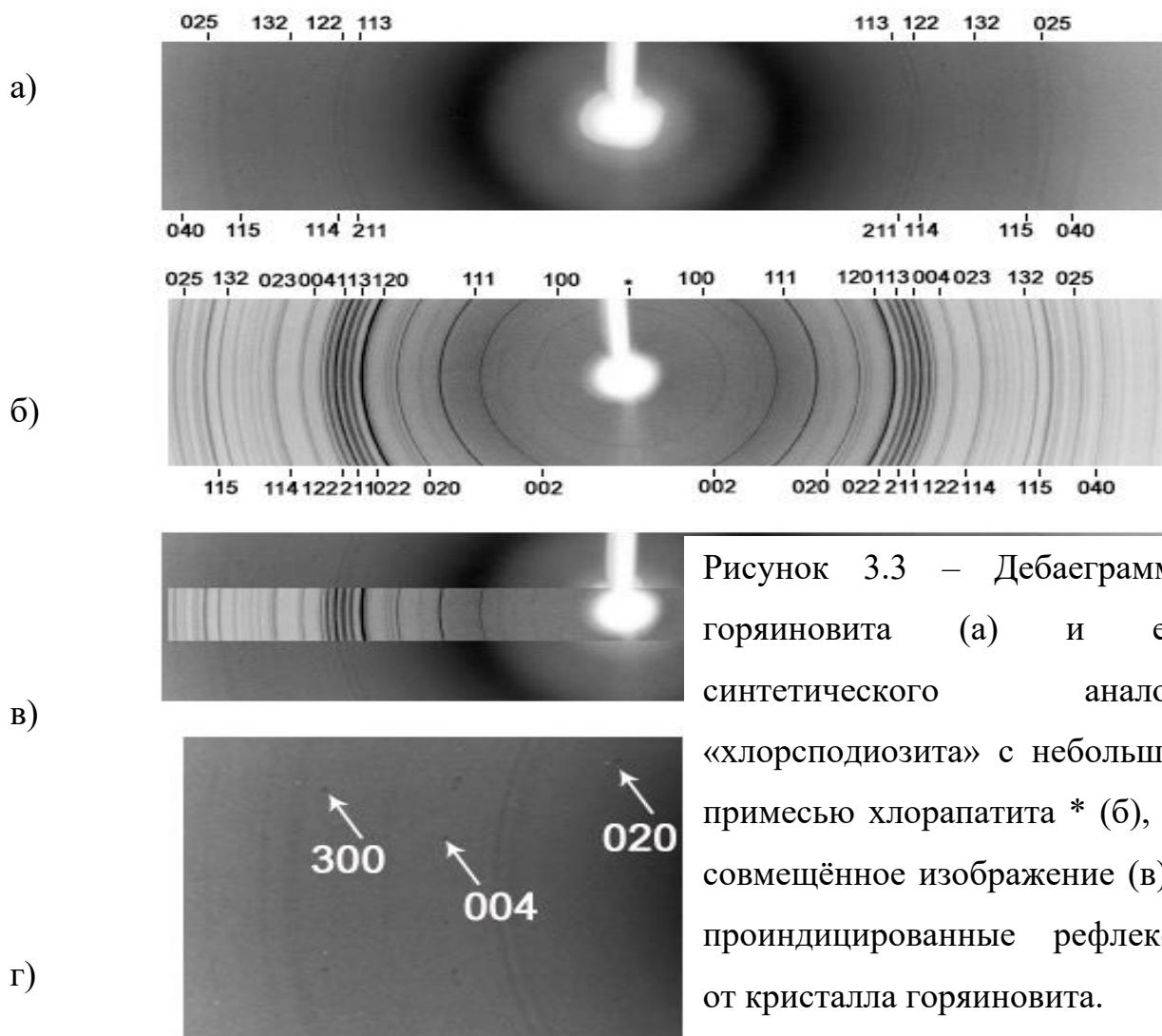


Рисунок 3.3 – Дебаеграммы горяиновита (а) и его синтетического аналога «хлорсподиозита» с небольшой примесью хлорапатита \* (б), их совмещённое изображение (в) и проиндексированные рефлексы от кристалла горяиновита.

Рамановские спектры сосуществующих горяиновита и Cl-содержащего гидроксилапатита из Швеции, полученные на рамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» при СПбГУ)

приведены на рис. 3.4, зафиксировавшем их существенное различие при схожем общем мотиве колебаний, за исключением общей самой интенсивной полосы при  $958 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей симметричным валентным колебаниям  $v_1$  группы  $\text{PO}_4^{3-}$

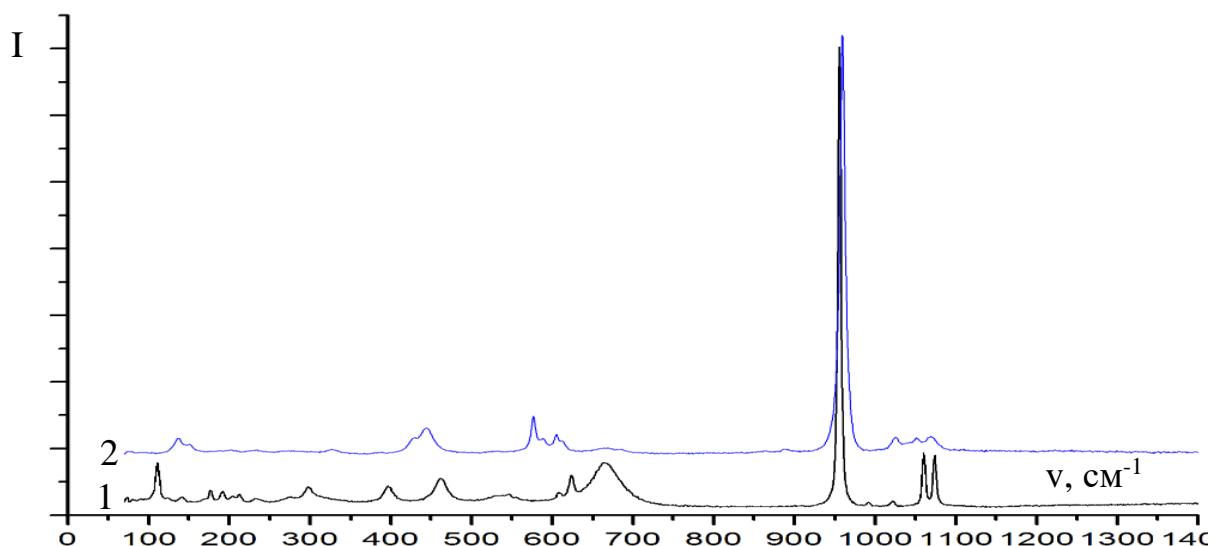


Рисунок 3.4 – Рамановские спектры горяиновита (1) и хлорсодержащего гидроксилапатита (2) [8].

### 3.3 Синтез «стронциосподиозита»

Первоначально нами была предпринята попытка получения «стронциосподиозита» методом твёрдофазного спекания шихты с молярным соотношением компонентов  $\text{SrHPO}_4:\text{SrCO}_3:\text{SrF}_2=2:1:1$ . К сожалению, желаемого продукта получить не удалось: с повышением температуры лишь закономерно возрастало содержание новообразованного стронадельфита,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Отсутствие стадии образования «стронциосподиозита» подтверждается результатами термического анализа в инертной и воздушной атмосферах (рис. 3.5, 3.6). Непрерывные потери веса на кривой ТГ свидетельствует о выделении газообразных продуктов на протяжении всего времени проведения анализа.

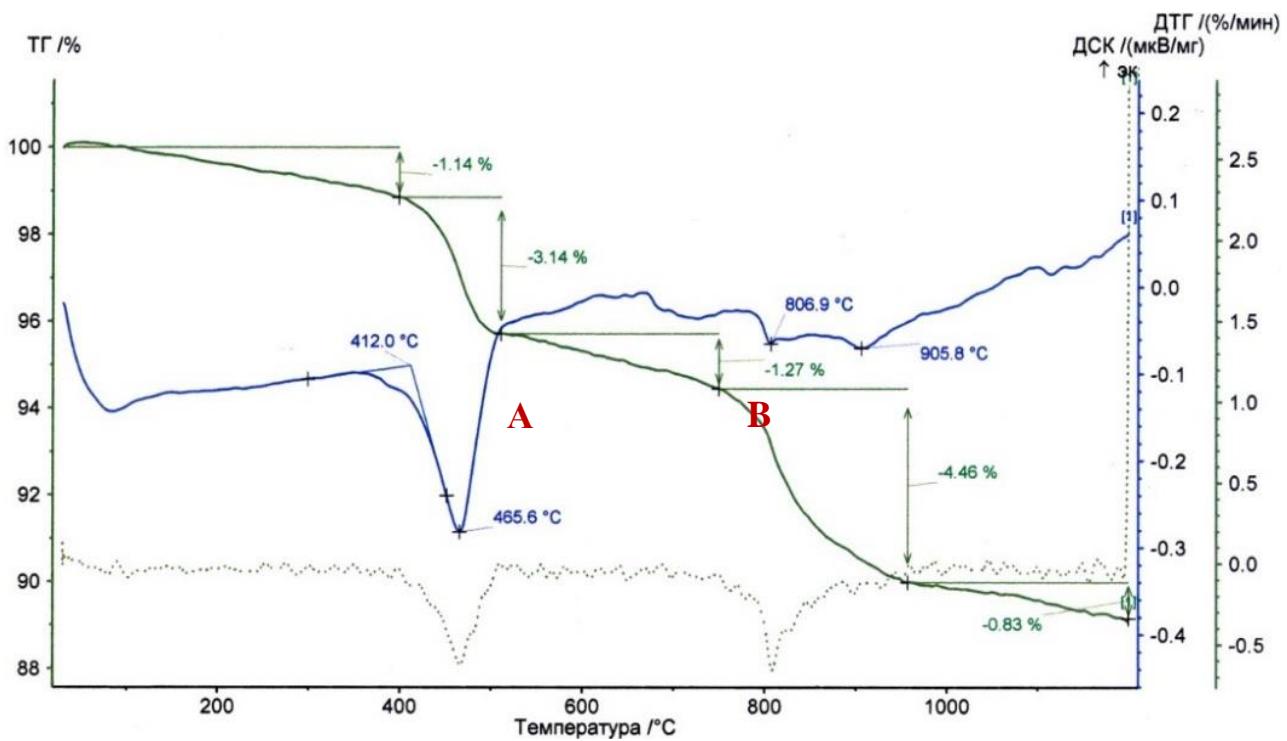


Рисунок 3.5 – Спекание смеси SrHPO<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub> и SrF<sub>2</sub> в инертной атмосфере.

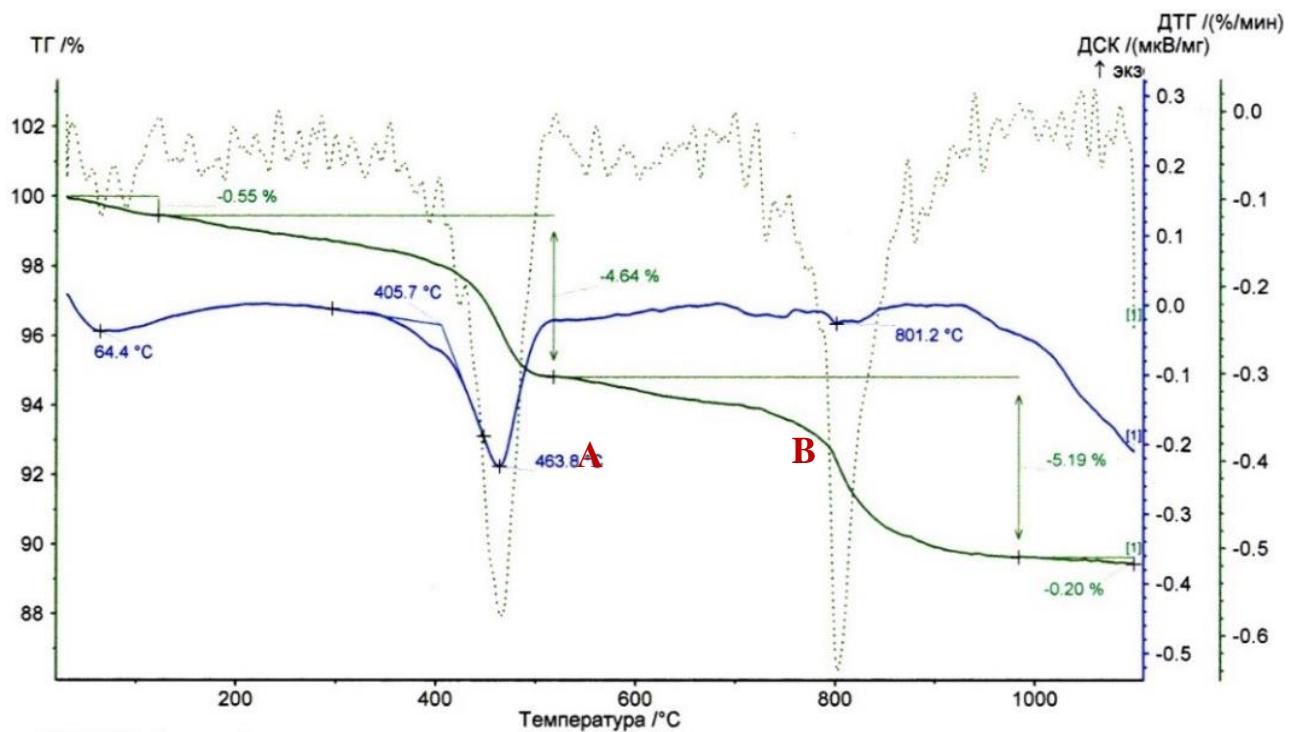
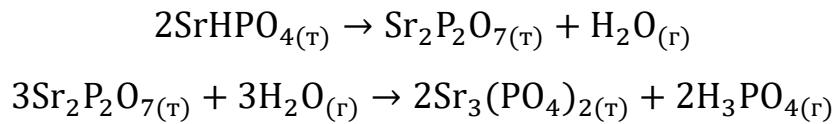


Рисунок 3.6 - Спекание смеси SrHPO<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub> и SrF<sub>2</sub> в атмосфере воздуха.

По-видимому, пик (А) соответствует разложению гидрофосфата стронция, одновременно происходит гидролиз образующегося пирофосфата стронция (пики накладываются):



Пик (В) обусловлен образованием стронадельфита,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Отсутствие стадии образования «стронциосподиозита» можно объяснить протеканием газофазных процессов с участием  $\text{POF}_3$ , который образуется уже при 600-700°C. В таблице 3.1 приведены фазовые составы продуктов спекания при различных температурах и изложены представления о характере протекающих в системе процессов.

По данным кристаллооптического исследования, выполненного М. П. Рыськиной с использованием микроскопа LEICA DM 2500 R (ИХТРЭМС КНЦ РАН), продукт, полученный при 1200°C состоит из трёх фаз:

1. Слабоанизотропные образования, часто сокристаллизованные с  $\text{SrF}_2$ ,  $N_{\text{cp}}=1,630\pm0,005$ ;
2.  $\text{SrF}_2$ , индивидуально и вместе с первой фазой;
3. Анизотропный материал с  $N_{\text{cp}}>1,635$ .

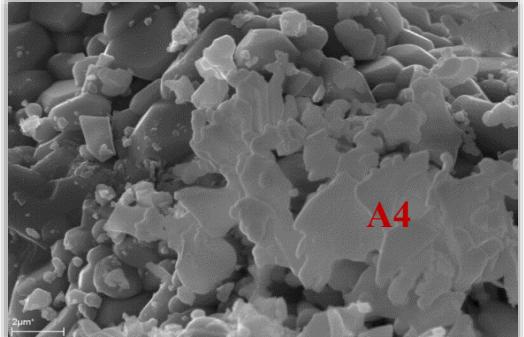
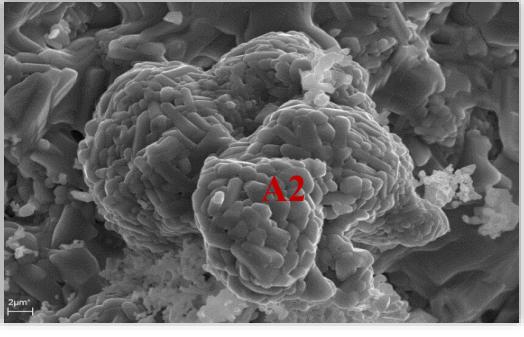
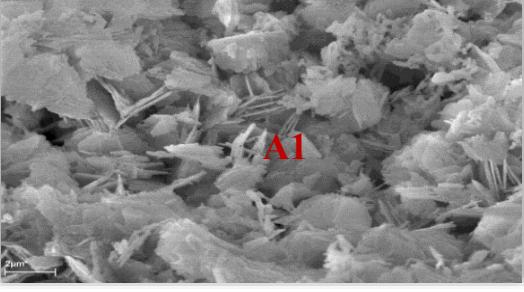
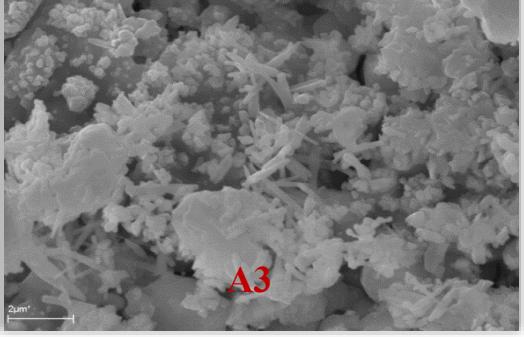
Изучение полученных образцов методами электронной микроскопии и микрозондового анализа на приборе Leo-1450 с энергодисперсионным электроннозондовым микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН, аналитик Я. А. Пахомовский) показало, что в смесях, полученных при 810 и 940 °C, помимо прочего, в примесных количествах присутствует фаза, идентичная по составу природному «стронциосподиозиту» (табл. 3.2). Данный результат позволяет сделать предположение, что при подавлении образования  $\text{POF}_3$  синтез может протекать по механизму, аналогичному образованию хлорфосфатов кальция. Для получения «стронциосподиозита» в качестве основной фазы было предложено поддержание высокого давления в ходе спекания.

Таблица 3.1 - Результаты твёрдофазного спекания при Р=1 атм.

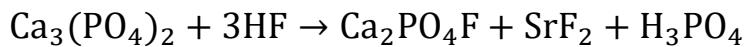
t, °C	Протекающие процессы	Состав продукта
800	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{SrF}_2$ $\text{SrCO}_3$
970	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$ $9\text{SrCO}_{3(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})} + 9\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{SrF}_{2(\text{T})}$	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{SrF}_2$
1100	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{T})} + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$ $9\text{SrCO}_{3(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})} + 9\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{SrF}_{2(\text{T})}$ $3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{T})} + \text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 2\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_{3\text{F}}_{(\text{T})}$	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{SrF}_2$
1200	Аналогично 1100°C.	$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ $\text{SrF}_2$

В ходе предварительного эксперимента при T=700 °C и P~130 атм (оценка проводилась с использованием уравнения состояния идеального газа, поэтому значение получено с точностью до порядка) также получена смесь, содержащая, по результатам рентгенофазового анализа,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . С ростом давления значительно уменьшается содержание исходных компонентов, а количество образовавшегося  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  заметно растёт. При помощи электронно-микрозондового анализа здесь вновь была обнаружена фаза состава  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , причём, визуально её больше в образце, полученном при избыточном давлении (видно на SEM-изображениях в табл. 3.2).

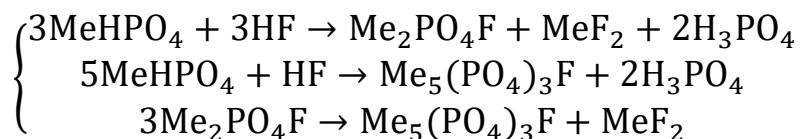
Таблица 3.2 – «Стронциосподиозит», полученный в результате твёрдофазного спекания (результаты электроннозондового микроанализа)

Образец (фаза) / t, °C / P, атм	эл-т	ω, %	индекс в формуле	фото
SrS-24 (A4) / 940 / 1	Sr	47,49	2	
	P	9,96	1	
	O	38,18	10	
	F	4,37	1	
SrS-25 (A2) / 810 / 1	Sr	55,45	2	
	P	10,24	1	
	O	29,35	7	
	F	4,96	1	
Sr-1.2 (A1) / 700 / 1	Sr		2	
	P		1	
	O		8	
	F		2	
Sr-1.1 (A3) / 700 / 130	Sr		4	
	P		2	
	O		13	
	F		1	

При постановке эксперимента по гидротермальному синтезу фторфосфатов стронция и кальция предполагалось взаимодействие по схемам:



По причине отсутствия ортофосфатов, для эксперимента были взяты гидрофосфаты:  $\text{SrHPO}_4$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , – взаимодействие которых с плавиковой кислотой возможно по следующим схемам:



Компоненты смешивались непосредственно перед проведением опытов, помещались в стальной автоклав с фторопластовой футеровкой и выдерживались при температуре 160 °С и автогенном давлении в течение 2 суток (табл. 3.3). Образовавшийся осадок отделялся методом центрифугирования, промывался несколько раз дистиллированной водой и высушивался при комнатной температуре.

Таблица 3.3 - Условия гидротермального синтеза фторфосфатов Sr и Ca

металл/ (образец)	m(MeHPO <sub>4</sub> ), г	C(HF), М	V(HF), мл	t, °С	время, сут.	V(автоклава), мл
Ca (1)	3,86	0,6	52	160	2	100
Sr (2)	3,13	0,4	52			

По данным рентгенофазового анализа, образец (1) состоит из стронциофлюорита,  $\text{CaF}_2$ , и стронадельфита,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ; образец (2) – из  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrHPO}_4$ . Дополнительно было проведено кристаллооптическое исследование

образца (2), в котором, помимо указанных фаз, были обнаружены изотропные зёरна (A) размером от 24 до 40 мкм, покрытые оболочкой из стронциофлюорита.

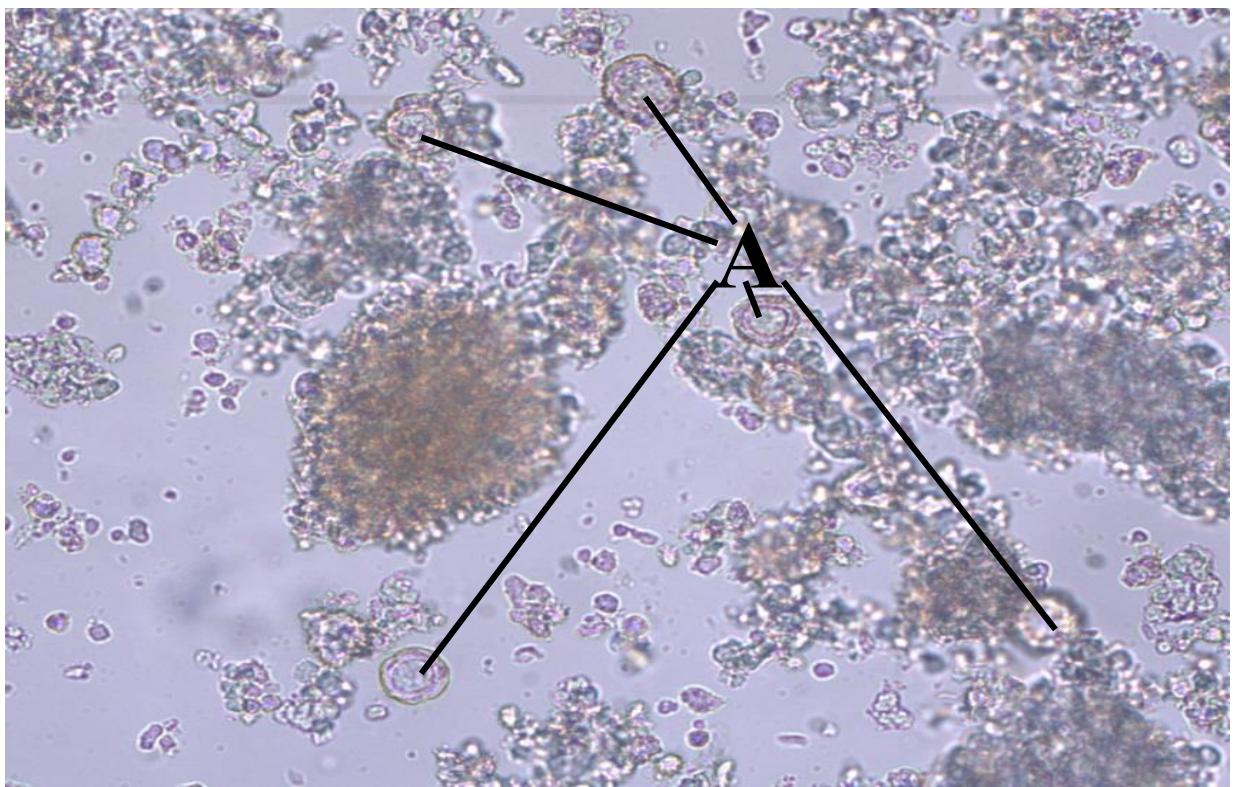
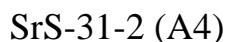


Рисунок 3.7 – Вид образца (2) в проходящем свете в среде с  $n=1,548$

При помощи сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax было установлено, что неизвестная фаза представляет собой фторфосфат стронция следующего состава:



элемент	$\omega, \%$	Ar, а. е. м.	n	nmin	индекс
Sr	47,62	87,62	0,54348	0,07684	7
P	15,38	30,97	0,49661		6
O	35,54	16,00	2,22125		29
F	1,46	19,00	0,07684		1

Ввиду низкого содержания фтора можно предположить, что анионы  $\text{F}^-$  в молекуле фторфосфата изоморфно замещены на  $\text{OH}^-$  - группы.

Следует также отметить тот факт, что состав галоfosфата щелочноземельного металла, получаемого при твёрдофазном спекании, зависит от заряда ядра атома щелочноземельного металла (табл. 3.4)

Таблица 3.4 – Хлор- и фторфосфаты Mg, Ca и Sr, получаемые при твёрдофазном спекании.

Металл	Соединения
Mg (Z=12)	$Mg_2PO_4F$ $Mg_2PO_4Cl$
Ca (Z=20)	$Ca_2PO_4Cl$ $Ca_5(PO_4)_3Cl$ $Ca_5(PO_4)_3F$
Sr (Z=38)	$Sr_5(PO_4)_3Cl$ $Sr_5(PO_4)_3F$

### 3.4 Получение самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита

Для аналогов минеральных форм следующих соединений:

- $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$  – лавендулан;
- $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$  – самплеит;
- $KCdCu_5(AsO_4)_4[As(OH)_2O_2] \cdot 2H_2O$  – андиробертсит;
- $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$  – епифановит

в анализе химического сродства реакций их образования был найден общий способ получения, основанный на способности меди образовывать хелатные соединения с многоатомными спиртами, устойчивые только в щелочной среде.

Синтетический аналог андиробертсита синтезирован разработанным ранее способом получения аналогов минералов группы лавендулана золь-гель методом [119] (Рис. 3.8), модифицированным, путём добавления к реакционной системе

стехиометрического количества соли кадмия, нагревания реакционной массы до 60°C и выполнения синтеза в герметично закрытом автоклаве для предотвращения процессов окисления глицерина.

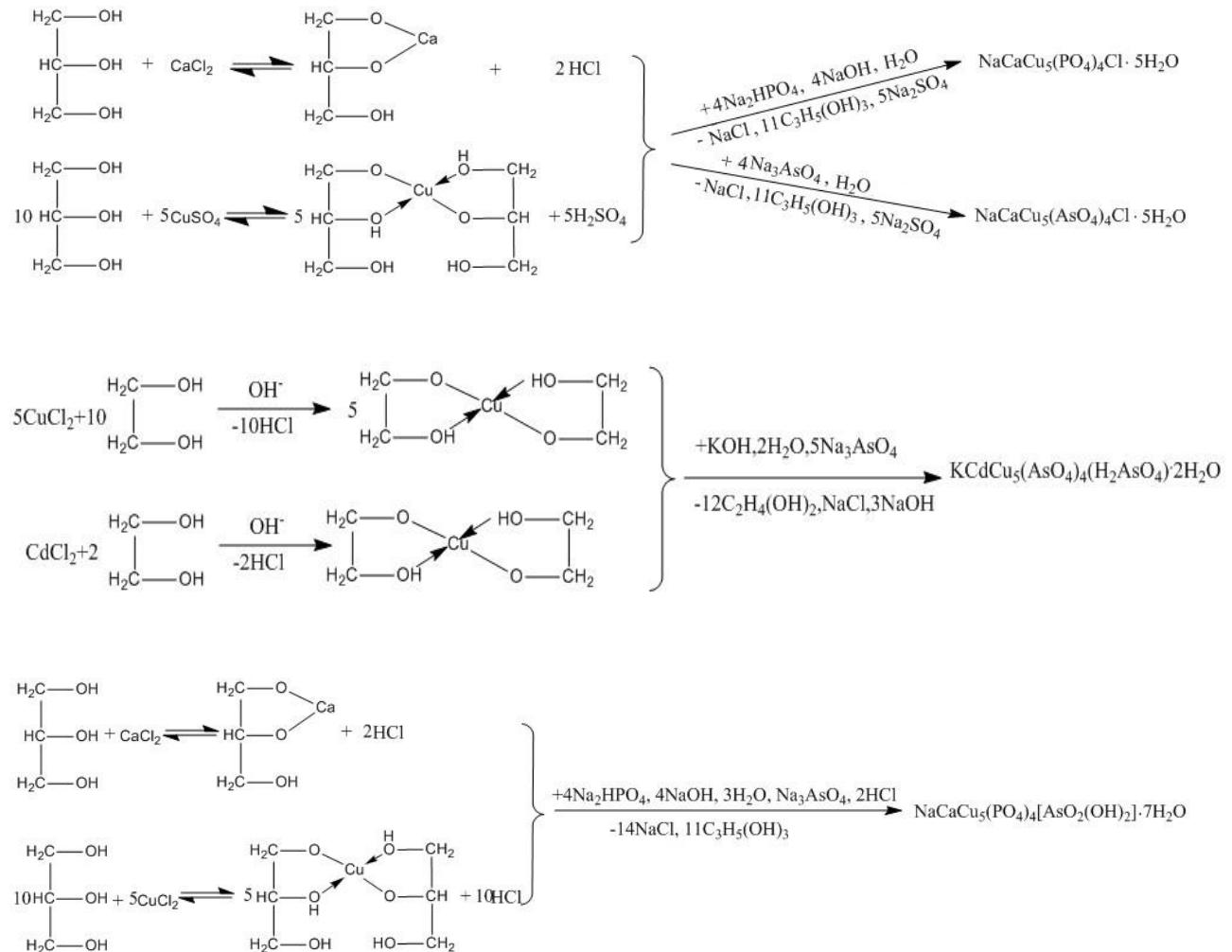


Рисунок 3.8 Уравнения реакций образования синтетических аналогов самплиента, лавендулана, андиробертсита и епифановита

Синтез можно разделить на следующие этапы:

1. Растворение смеси сухих солей в избытке многоатомного спирта, добавление к смеси насыщенного раствора  $\text{KOH}$ : а –  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$ ; б –  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ;

2. Смешение растворов а и б между собой при непрерывном перемешивании;
3. Гидролиз интермедиатов;
4. Состаривание выпавшего осадка (процессы оляции-оксолизации) при нагревании до 60°C без доступа воздуха;
5. Фильтрование;
6. Сушка.

Обнаружено превосходное совпадение порошковой дифрактограммы полученных нами аналогов группы лавендулана, епифновита (Табл. 3.5) и андироберсита (Рис. 3.9) с карточками ICDD природных прототипов. Помимо этого, с помощью электроннозондового микроанализатора с энергодисперсионной приставкой установлено, что продукт монофазный и состоит из наноразмерных кристаллитов, состав по элементам с относительной атомной массой, превышающей относительную массу атома натрия, хорошо согласуется с формулами природных прототипов (Рис. 3.10).

Таблица 3.5 Результаты рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРФ-2 (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Кузнецов В. Я.)

$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				$\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед.	$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед	$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед.	$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед.	$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед.	$d$ , $\text{\AA}$	$I$ , отн. ед.
9,5	100	2,79	72	9,5	100	9,6	96	2,88	92		
6,6	33	2,63	78	4,9	20	6,8	38	2,68	82		
4,5	33	2,56	62	3,05	10	4,7	52	2,59	81		
4,2	61	2,39	68	2,98	10	4,3	78	2,41	73		
3,90	68	1,910	52	2,73	10	3,85	55	2,17	58		
3,20	89	1,715	48	2,49	10	3,17	63	1,895	50		
3,05	100	1,695	69	-	-	3,05	100	1,712	63		
2,86	79	-	-	-	-	2,91	96	-	-		

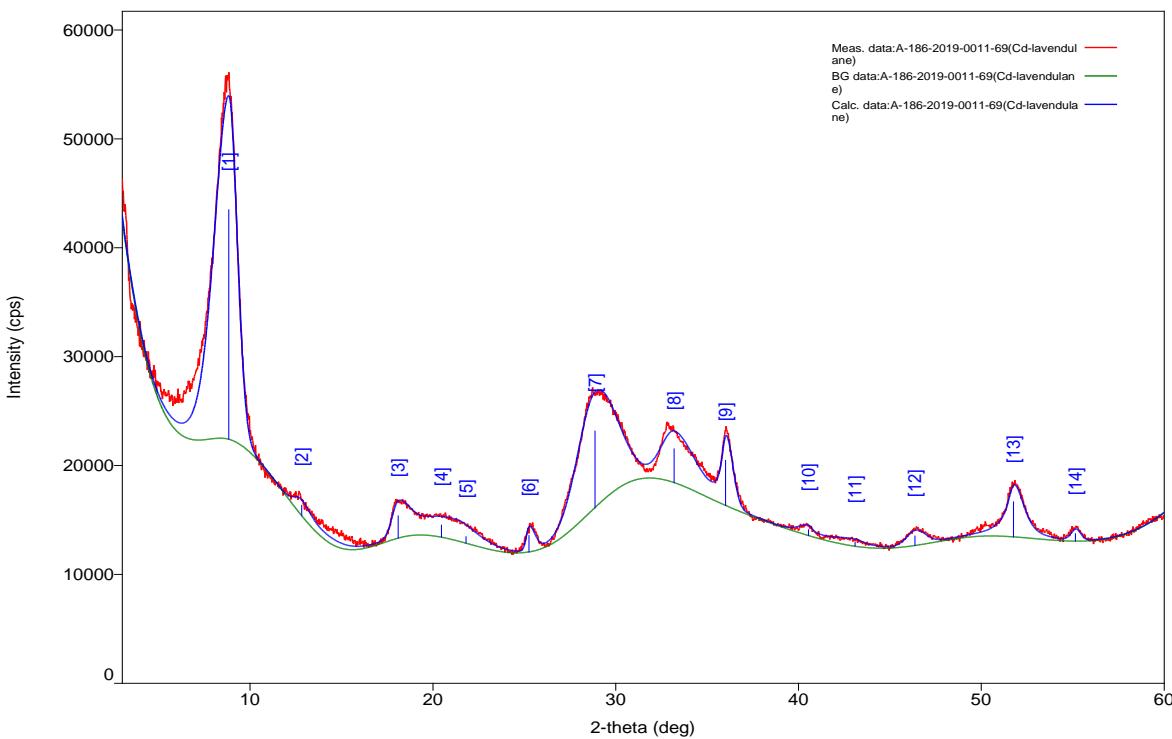


Рисунок 3.9 Порошковая дифрактограмма синтетического аналога андиробертсита.

Таблица 3.6 Результаты определения состава на рентгенфлуоресцентном спектрометре Спектроскан МАКС-GV (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Щур Т. Е.)

Фактический состав	ожидаемая формула					
	NaCaCu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Cl·5H <sub>2</sub> O		NaCaCu <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Cl·5H <sub>2</sub> O		NaCaCu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [AsO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	
	компонент	массовая доля, %	компонент	массовая доля, %	компонент	массовая доля, %
Na <sub>2</sub> O	3,65	Na <sub>2</sub> O	5,28	Na <sub>2</sub> O	3,54	
CaO	7,46	CaO	4,39	CaO	6,40	
CuO	40,09	CuO	41,29	CuO	45,71	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43,76	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,46	
-	-	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,83	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,31	
Cl	4,43	Cl	4,21	Cl	-	

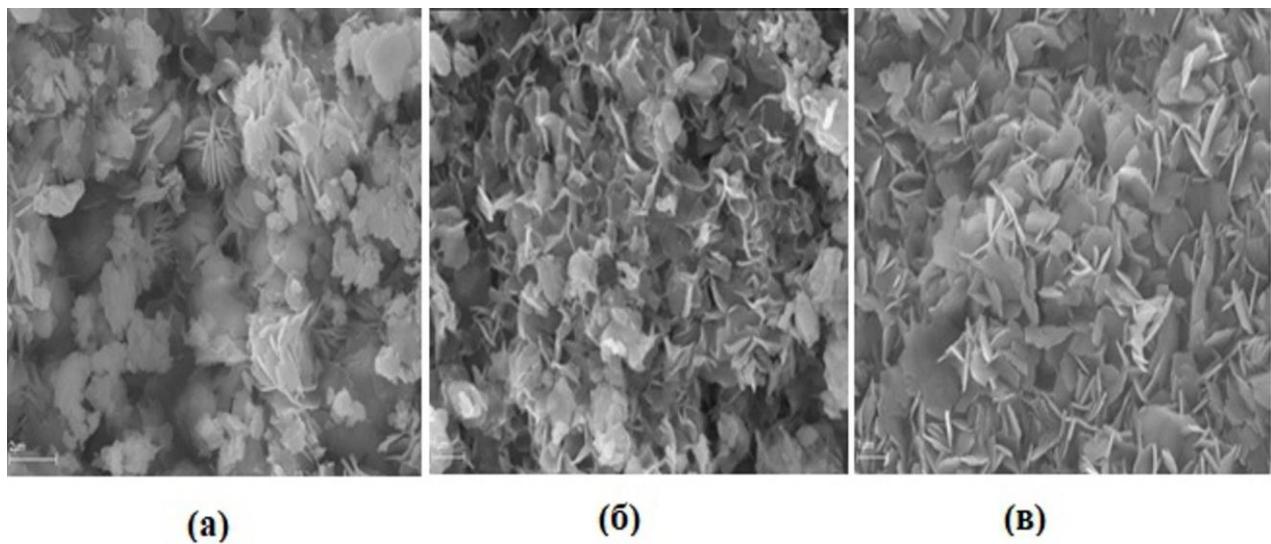


Рисунок 3.10 Фотографии синтетических образцов: (а) – аналога самплеита (на линейке 2 мкм), (б) –лавендулана (на линейке 1 мкм), (в) – епифановита (на линейке 1 мкм), сделанные при помощи сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax (ГИ ФИЦ КНЦ РАН, аналитик Пахомовский Я. А.)

### 3.5 Выводы к главе 3

1. При увеличении заряда ядра центрального атома имеет место тенденция к изменению состава основной фазы галоfosфата щелочноземельного металла, получаемого твёрдофазным спеканием от  $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{Hal}$  ( $\text{Me}=\text{Mg}$ ) до  $\text{Me}_5(\text{PO}_4)_3\text{Hal}$  ( $\text{Me}=\text{Sr}$ ). Для  $\text{Ca}$  обе фазы устойчивы, что подтверждается наличием их минеральных форм. Очевидно,  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  является метастабильным соединением. Экспериментальные данные опровергают возможность его получения при твёрдофазном спекании или СВС.
2. Найден общий способ получения ряда аналогов природных фосфатов и арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита, в основе которого лежит изменение механизма целевого процесса с

классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата с последующим его гидролизом

3. При проектировании функциональных материалов их элементы рационально выбирать, в первую очередь, из числа соединений, имеющих минеральные формы. В этом случае становится возможным систематическое исследование, включающее в себя:
  - расчёт геометрии с наименьшей энергией по данным о дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах и нахождение фононного спектра соединения по известной геометрии основного состояния методами квантовой химии;
  - контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам (ИК и КР);
  - определение точки в пространстве параметров состояния методами химической термодинамики, в окрестности которой следует искать условия получения синтетического аналога соединения, выбранного в качестве самостоятельного материала или элемента композита.

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

### 4.1 Электропроводность

Способность полученных соединений проводить электрический ток охарактеризована по результатам расчётов, описанных в гл. 2, с привлечением зонной теории твёрдых тел. На Рис. 4.1-4.4 представлены найденные теоретически, без учёта дефектов кристаллической решётки, зонные структуры соответствующих продуктов. При этом, за нуль по оси Е принята энергия Ферми.

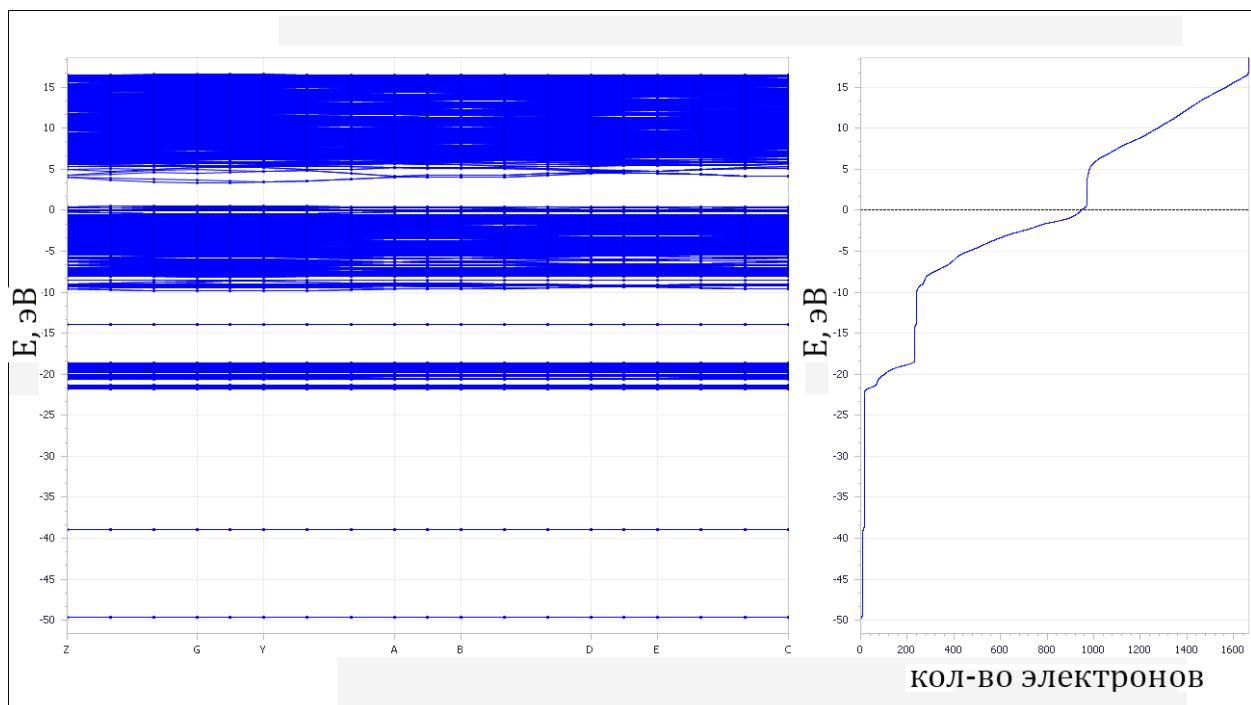


Рисунок 4.1 Распределение электронов по энергиям в структуре самплеита  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

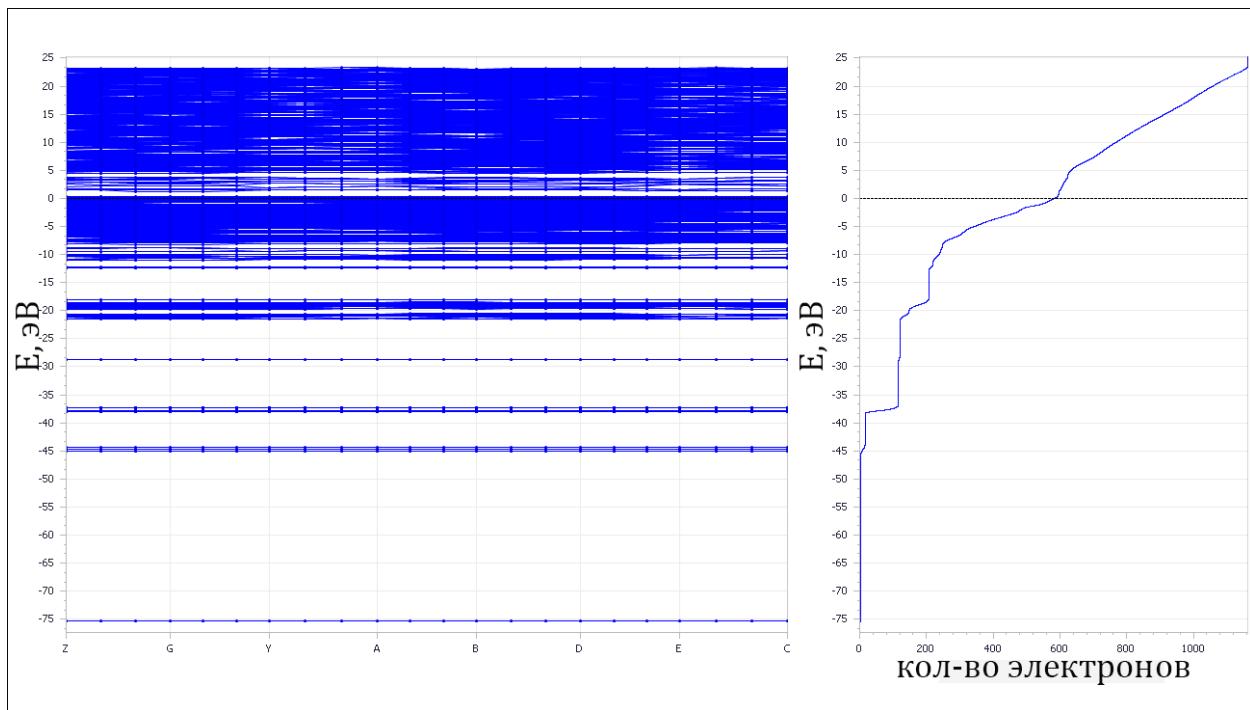


Рисунок 4.2 Распределение электронов по энергиям в структуре андиробертсита  $KCdCu_5(AsO_4)_4[As(OH)_2O_2] \cdot 2H_2O$

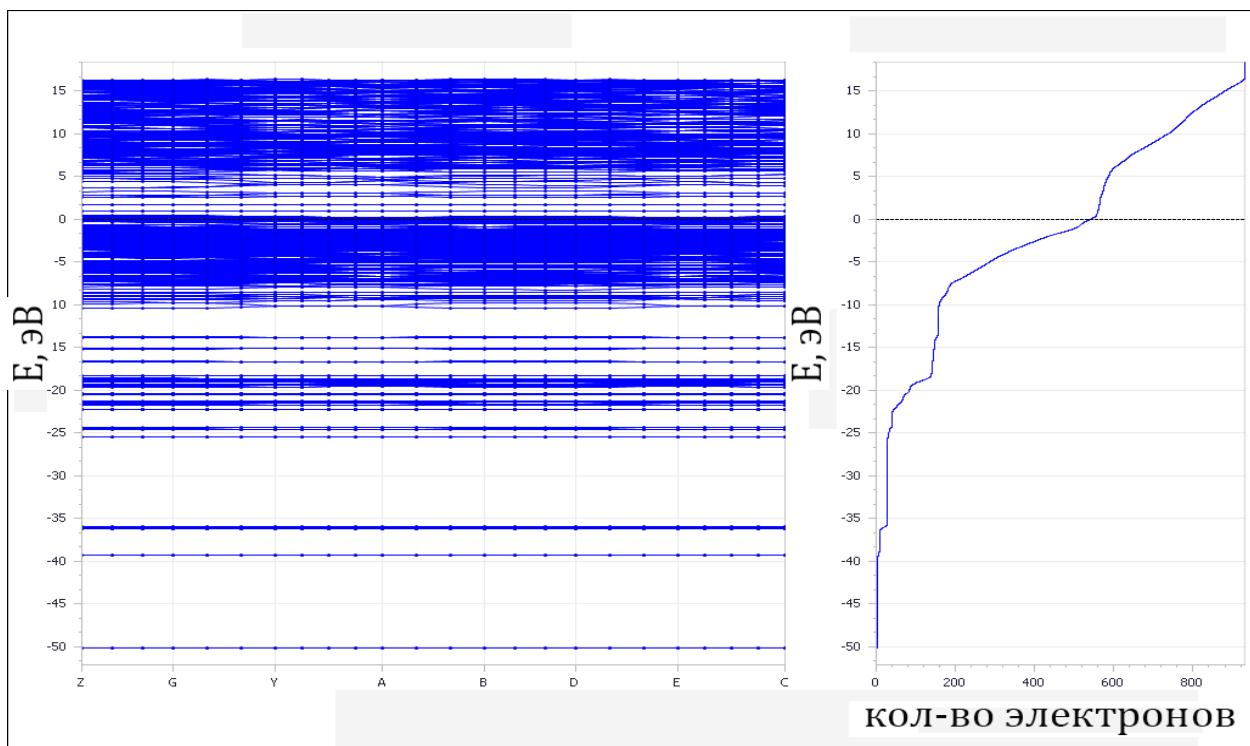


Рисунок 4.3 Распределение электронов по энергиям в структуре епифановита  $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$

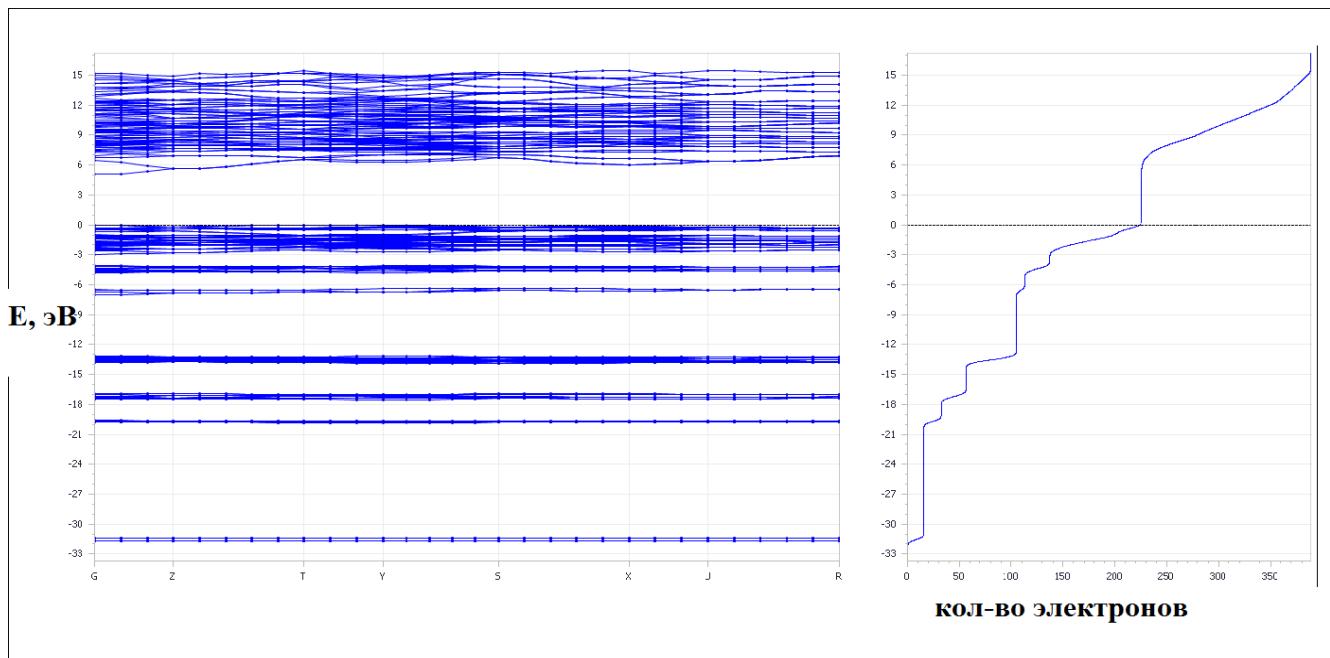


Рисунок 4.4 Распределение электронов по энергиям в структуре  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

Из рисунков видно, что аналоги епифановита и андиробертсита являются типичными полупроводниками, в то время как самплеит можно отнести к широкозонным полупроводникам с шириной запрещённой зоны 3,3 эВ. Для этих соединений уровень Ферми близок к потолку валентной зоны, что соответствует акцепторному характеру проводимости.  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ , как и его гомологи, должен быть типичным диэлектриком – ширина запрещённой зоны составляет 5,0 эВ.

#### 4.2 Поведение в магнитном поле

С использованием данных об истинной плотности природных прототипов [9,19,21], пренебрегая изменением плотности конденсированной фазы с понижением температуры, выполнена оценка магнитной восприимчивости полученных соединений в интервале температур 2÷300 К (Рис. 4.5).

Измерения температурной зависимости магнитного момента выполнялись на базе ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" СПбГУ на приборе MPMS 3 Quantum Design в магнитном поле 5 КОе в режиме стабилизации по температуре, шаг по температуре 10 К – в диапазоне 50÷300 К, 1 К – в диапазоне 2÷50 К.

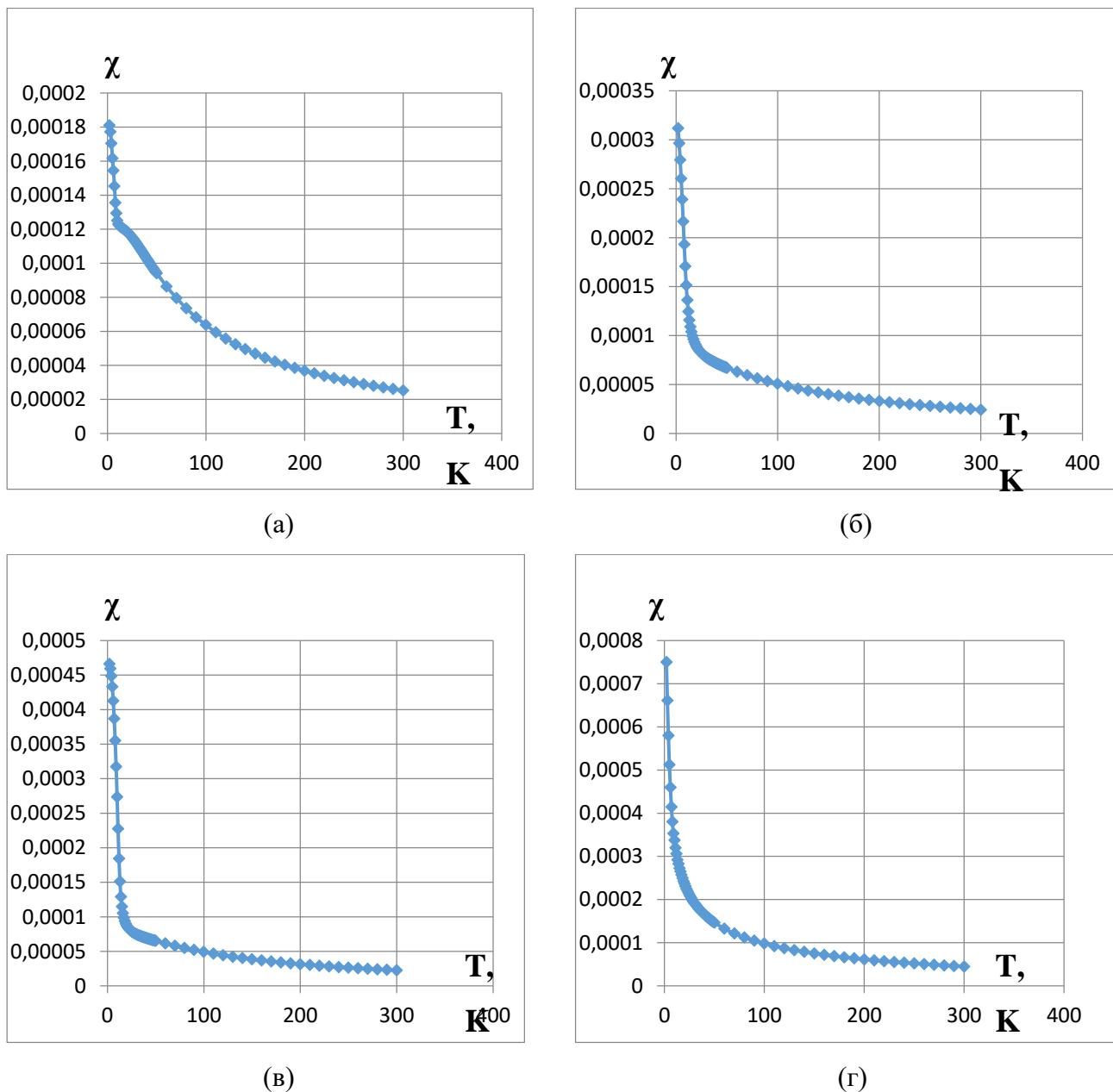


Рисунок 4.4 Температурная зависимость магнитной восприимчивости полученных нами синтетических аналогов минералов группы лавендулана: самплиита –  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (а); андиробертсита –  $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б); лавендулана -  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в); епифановита -  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (г) [121].

Из полученных данных видно, что все четыре соединения при комнатной температуре являются антиферромагнетиками, при этом, аналоги самплиита, андиробертсита и лавендулана имеют примерно одинаковую магнитную

восприимчивость при комнатной температуре. С понижением температуры разница в значениях  $\chi$  для указанных образцов становится всё более существенной. На этом фоне выделяется аналог епифановита, у которого значения  $\chi$  превышают таковые для рассмотренных соединений, подобных ему по структуре, в 2-4 раза на всей области определения  $\chi$ . Указанные обстоятельства позволяют рассматривать аналоги минералов группы лавендулана как материалы для конструирования ячеек памяти при низких температурах.

Для определения точки Нееля, в которой наблюдается фазовый переход II рода, построены дифференциальные кривые в координатах  $\frac{\Delta\chi}{\Delta T} - T$  (Рис. 4.5)

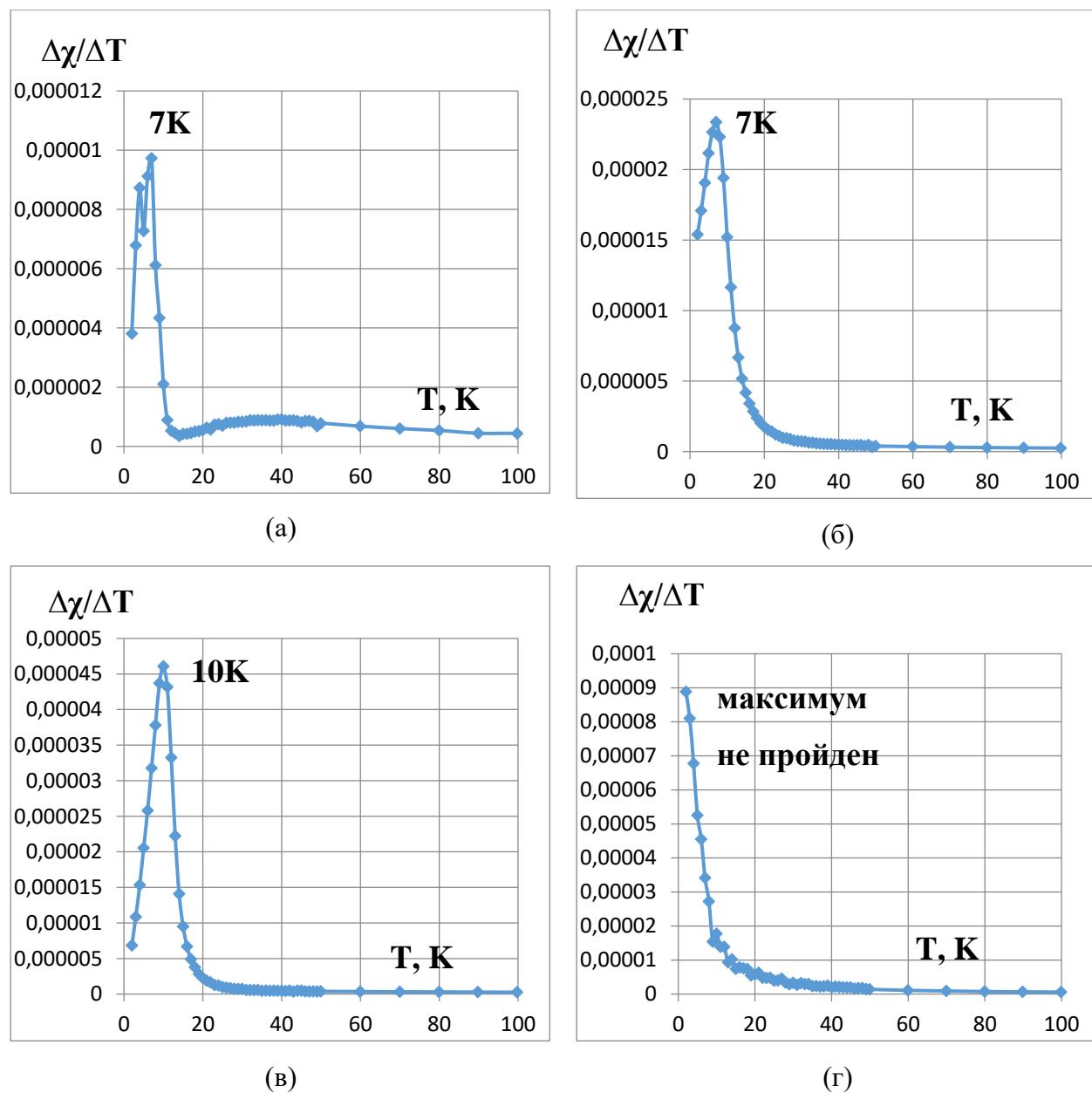


Рисунок 4.5 Температурная зависимость первой производной магнитной восприимчивости аналогов самплеита –  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (а); андиробертсита –  $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б); лавендулана –  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в); епифановита –  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (г) по температуре [121].

Образцы самплеита, андиробертсита и лавендулана здесь демонстрируют типичное для кристаллогидратов поведение – точка Нееля обнаруживается в окрестности 10 К, для аналога епифановита она аномально низкая:  $\geq 2$  К, то есть, на всей рассмотренной области определения намагниченности единица объёма епифановита (макроскопический материальный объект из епифановита) остаётся парамагнетиком.

### 4.3 Выводы к главе 4

1. Зонная теория твёрдого тела позволяет отнести полностью упорядоченные аналоги андиробертсита и епифановита к типичным полупроводникам ( $\Delta E < 2$  эВ), аналог самплеита – к широкозонным полупроводникам ( $\Delta E = 3,3$  эВ),  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  – к диэлектрикам ( $\Delta E = 5,0$  эВ). Электропроводность реальных структур определится условиями их получения.
2. Аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андиробертсита и 10К – для лавендулана. Для аналога епифановита она лежит ниже 2К, то есть, выходит за пределы температурного интервала, в котором выполнялись измерения магнитного момента.
3. Полученные соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.

## 5 ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛОГОВ САМПЛЕИТА И ЛАВЕНДУЛАНА

### 5.1 Сырьё и основные операции его переработки

Как было отмечено ранее (Гл. 3), условия получения синтетических аналогов самплеита и лавендулана найдены из структурных данных, полученных при исследовании природных прототипов. Результаты этих расчётов подробно изложены в Гл. 2. Получение аналогов самплеита и лавендулана описывается следующим уравнением (Рис. 5.1):

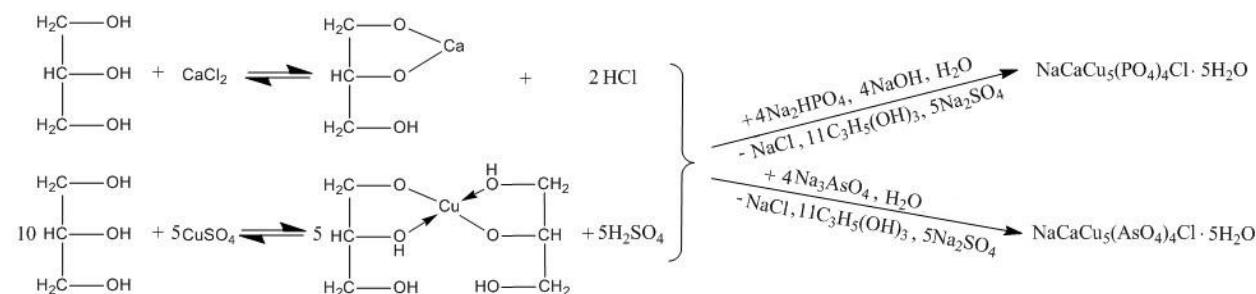


Рисунок 5.1 Реакции образования синтетических аналогов самплеита и лавендулана.

При реализации применялся фармацевтический раствор глицерина: массовая доля последнего не менее 80% (определенена по плотности раствора); для приготовления растворов промежуточных металлоганических комплексов и коагулирующего электролита – сухие реактивы и раствор HCl квалификации Ч. В качестве источника  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  использовали промежуточный продукт, получаемый на АО КГМК [122]. Экспериментально установлено, что источником  $\text{CaCl}_2$  могут служить как насыщенный раствор хлорида кальция, так и сухая соль состава  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , как продукты солянокислотной переработки сfenового или перовскитового концентратов [123,124]. При этом, получается продукт в одной и той же форме, с практически одинаковым выходом. Сfenовый концентрат

получают из отходов обогащения апатит-нефелиновых руд АО «Апатит», перовскитовый – в процессе обогащения руды Африкандского перовскито-титаномагнетитового месторождения. Ранее, в главе 3, было показано, что получение синтетических аналогов самплеита и лавендулана из водных растворов, не содержащих глицерина, термодинамически невозможно. Для повышения выхода целевых продуктов глицерин брали с избытком от стехиометрии: как видно из Рис. 5.1, он играет роль растворителя и образует с медью устойчивый в щелочной среде интермедиат. Очевидно, устойчивость последнего существенно зависит от активности лигандов. [119].

В данной работе использовали метод синтеза промежуточных соединений в неводных средах, поскольку при осаждении из водного раствора, по результатам рентгенофазового анализа, образуется смесь фосфатов. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного соединения, имеющего состав, аналогичный природному прототипу. Коагуляцию и осаждение проводили из растворов в глицерине с  $\text{pH} \geq 10$  путем добавления гидрофосфата или арсената натрия и раствора  $\text{HCl}$ . При постановке экспериментов использовали сухой гидроксид натрия в количествах, соответствующих таблице 5.1. Все операции, кроме сушки осадка и выпаривания фильтрата, выполнялись при комнатной температуре. Скорость осаждения и коагуляции определяется скоростью подачи коагулирующего электролита в реактор. Продукт с хорошей дифракционной картиной получается при подаче насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в воде со стехиометрическим количеством  $\text{HCl}$  со скоростью 10 мл./мин. при непрерывном перемешивании, общий объем реакционной массы, при этом, составил 200 мл.

Осадок фильтровали под вакуумом, промывали водой и сушили при 50 °C. Фильтрат упаривали при 100°C и относительной влажности воздуха не более 50% - соответствует составу азеотропной смеси: 80% глицерина и 20% воды по массе. Массовую долю глицерина оценивали по плотности раствора.

Ниже представлена схема процесса получения  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – аналога минерала самплеита (Рис. 5.2):

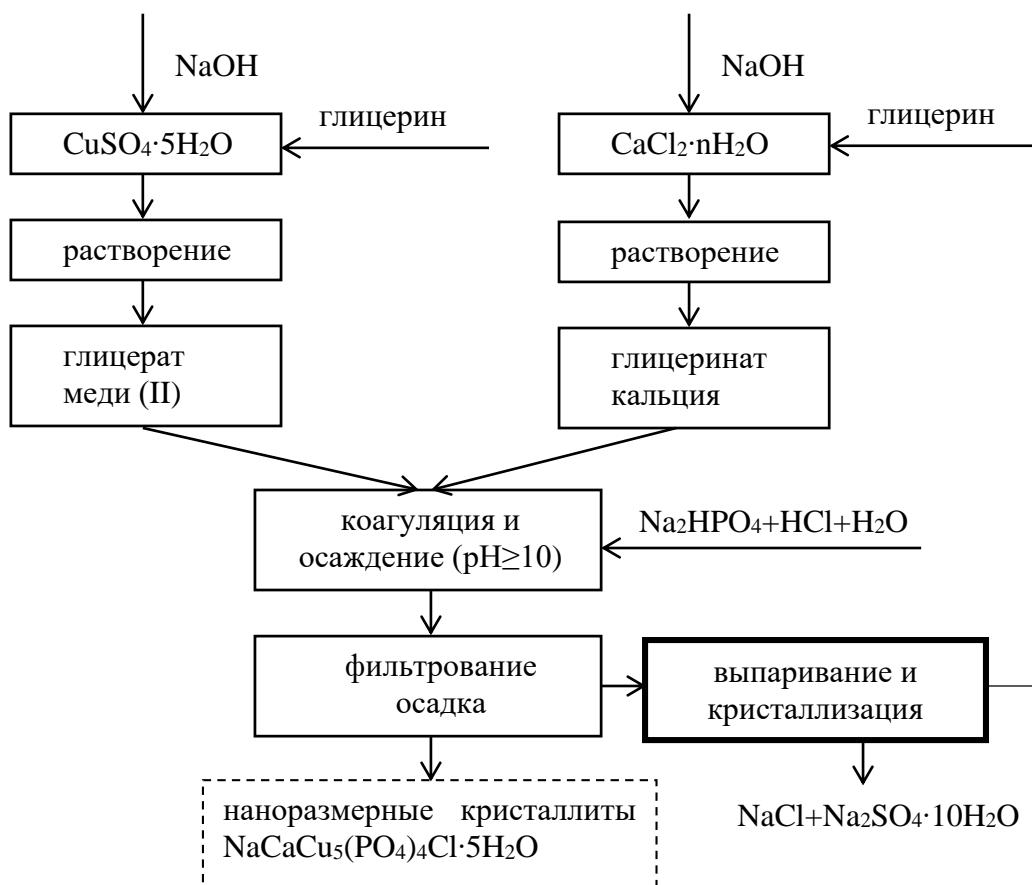


Рисунок 5.2 Принципиальная схема получения синтетического аналога самплеита из медного купороса и хлорида кальция [125].

Схема получения синтетического аналога лавендулана (Рис. 5.3) отличалась от приведенной схемы синтеза аналога самплеита тем, что вместо гидрофосфата натрия использовали соответствующий арсенат:  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . Исходным сырьем для синтеза этой соли мышьяка будут служить отходы переработки сульфидных руд цветных металлов. Выход  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  близок к теоретическому и составляет, в среднем, 90 % от него, в то время как выход  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  составлял порядка 60%. В таблице 5.1 приведены практические расходные коэффициенты при получении аналогов самплеита и лавендулана.

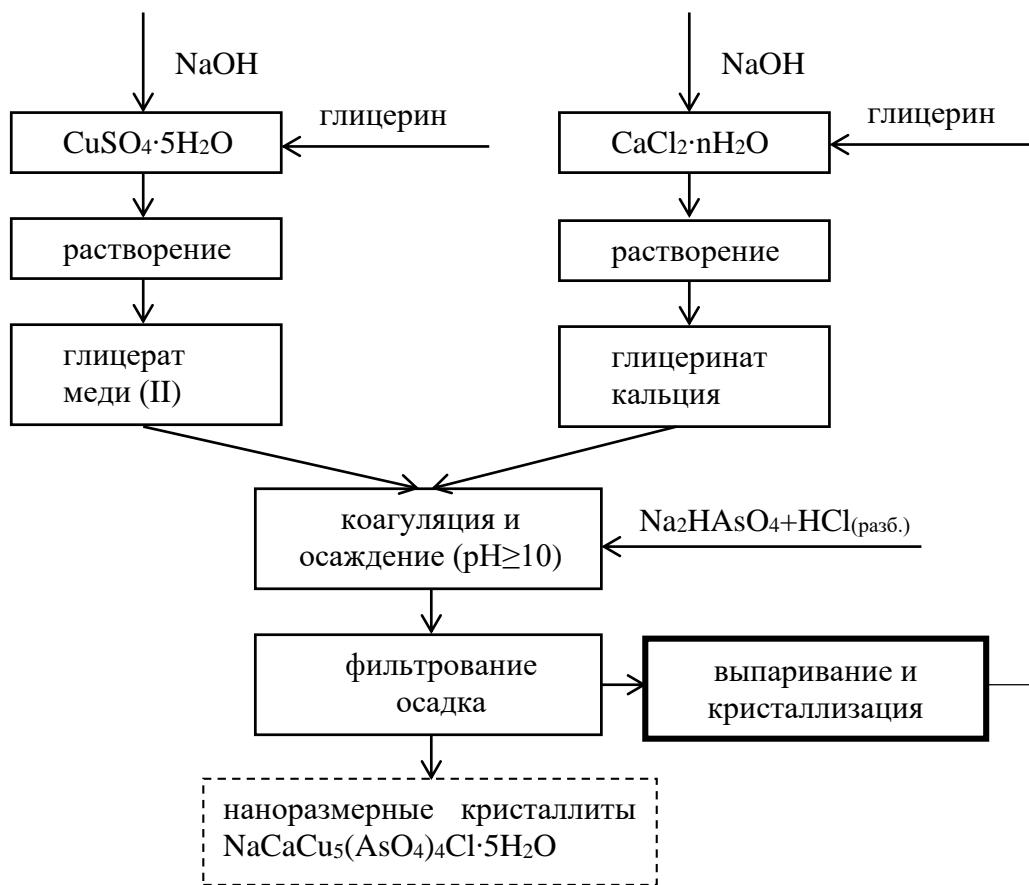


Рисунок 5.3 Принципиальная схема получения синтетического аналога лавендулана из медного купороса и хлорида кальция.

Таблица 5.1 Расходные коэффициенты для реагентов при производстве синтетических аналогов самплиита и лавендулана, выражены в кг/кг продукта для сухих реагентов и в л/кг продукта – для растворов [125].

Компонент	G		ед. изм.
	$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,443	1,959	кг/кг
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,170	0,230	кг/кг
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,822	-	кг/кг
$\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	2,662	кг/кг
NaOH	0,208	0,282	кг/кг
80% р-р глицерина	10*	16,67*	л/кг
1M HCl	4,62	-	л/кг
0,3M HCl	-	20,22	л/кг

\* Поскольку глицерин используется в обороте реальный его расход меньше, для его объективной оценки необходимы эксперименты с большим числом циклов. На данном этапе исследований оборотный глицерин использовали всего 4 раза. При этом изменений количества и качества синтезируемого соединения не было отмечено. Перед каждым последующим циклом производилось упаривание оборотного раствора глицерина до состава азеотропной смеси.

Низкий выход  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, связан с большими потерями на фильтре из-за заметно меньшего размера частиц дисперсной фазы, по сравнению с  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это хорошо видно на рисунке 3.10. Потери могут быть сведены к минимуму при использовании фильтров с меньшим размером пор, либо мембран – в ущерб скорости фильтрования. Целесообразность совершенствования операции фильтрования, а также, более детальное изучение кинетики осаждения и коагуляции станет ясна на следующем этапе выполнения работы после определения требований (ТУ) к конечному продукту у потенциальных потребителей.

## 5.2 Характеристики полученных продуктов

Рентгенофазовый анализ готовых образцов выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с  $\text{CuK}\alpha$  – излучением. Электронные микрофотографии и элементный анализ сделаны при помощи сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax. Отсутствие органического остатка в составе синтетических образцов контролировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700, матрица KBr – по отсутствию в спектре полосы поглощения спиртового гидроксила, а именно,  $1000\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ , характерной для связей  $\text{CH}_2\text{-OH}$ . Полоса  $1080\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ , характерная для связей  $\text{CH-OH}$ , характерна также для группы  $\text{PO}_4^{3-}$  и присутствует в спектре самплиента.

Как видно из Рис. 5.4, продукты образованы наноразмерными кристаллитами чистых  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

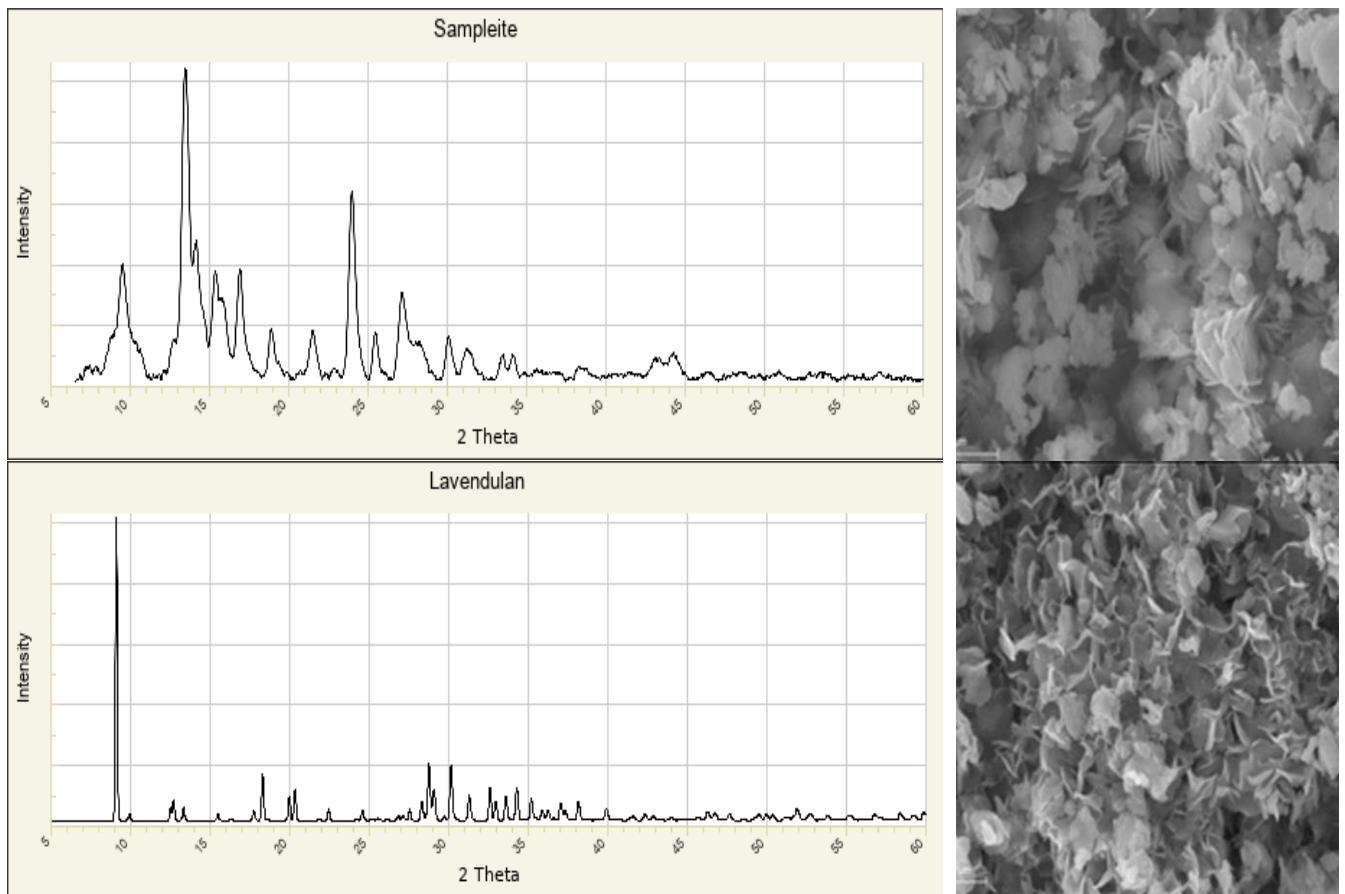


Рисунок 5.4 Порошковые дифрактограммы и электронные микрофотографии продуктов.

С использованием описанных схем были наработаны опытные партии продуктов, представляющие собой синтетические аналоги самплеита, андиробертсита, лавендулана и епифановита. Были наработаны опытные партии, в сумме, по 20 г. каждого соединения. ТУ на данные продукты отсутствуют, они должны быть согласованы с потенциальными потребителями. Установлено, что материалы на основе полученных соединений могут найти применение в спинотронике – при проектировании сенсоров или логических схем (ОТЧЕТ № 1 ресурсного центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" СПбГУ о проведенных исследованиях в рамках договора № РЦ 7/20 от 02.03.2020 с ФИЦ КНЦ РАН по заявке № б/н от 02.03.2020).

### 5.3 Выводы к главе 5

1. С учетом перспективности применения аналогов самплеита и лавендулана в качестве функциональных материалов впервые предложены схемы их получения с использованием в качестве сырья  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - продукта солянокислотной переработки сферового концентрата на пилотной установке ФИЦ КНЦ РАН и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК».
2. При получении аналогов самплеита и лавендулана необходимо в качестве растворителя использовать многоатомный спирт, образующий с центральным атомом внутренней сферы целевого продукта хелатное соединение – интермедиат, устойчивый в сильнощелочной среде. Предложенная схема включает в себя регенерацию глицерина и многократное его использование.
3. Найдены условия синтеза и показана возможность выделения монофазных продуктов  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , идентичных по составу и структуре минералам самплеиту и лавендулану, что открывает перспективу их производства и применения в материаловедении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы:

1. По известным данным о структуре самплеита выполнен расчёт его фононного спектра и температурной зависимости функций состояния, найдено распределение электронов по энергии из первых принципов. Для этого был собран вычислительный кластер из восьми узлов. Конфигурация кластера следующая: 16 серверных процессоров AMD Opteron 6276 по 12 ядер каждый (всего 192 ядра) с суммарной тактовой частотой 346 ГГц, 688 Гб ОЗУ. Все узлы работают под управлением Scientific Linux 7.9 с системой пакетной обработки заданий Torque 6.1.0.
2. С использованием найденных значений термодинамических потенциалов самплеита рассчитаны условия его образования, а также, найден общий с аналогами лавендулана, андиробертсита и епифановита способ получения. При этом, реакцию предлагается осуществлять в среде многоатомного спирта, который образует с центральным атомом внутренней сферы целевого продукта хелатное соединение – интермедиат, устойчивый в щелочной среде. Иными словами, предлагается изменение механизма целевого процесса с классического ионного обмена на реакцию образования хелатного интермедиата и последующий его гидролиз. Аналогичные расчёты выполнены для  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ .
3. При увеличении заряда ядра центрального атома имеет место тенденция к изменению состава основной фазы галоfosфата щелочноземельного металла, получаемого твёрдофазным спеканием от  $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{Hal}$  ( $\text{Me}=\text{Mg}$ ) до  $\text{Me}_5(\text{PO}_4)_3\text{Hal}$  ( $\text{Me}=\text{Sr}$ ). Для  $\text{Ca}$  обе фазы устойчивы, что подтверждается наличием их минеральных форм. Очевидно,  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  является метастабильным соединением, не устойчивым во влажном воздухе ввиду неизбежного, при этом, понижения рН.

4. Предлагаемый алгоритм получения перспективного функционального материала, имеющего природный прототип, включает в себя:
  - а. расчёт геометрии с наименьшей энергией по данным о дифракции рентгеновских лучей в монокристаллах и нахождение фононного спектра соединения по известной геометрии основного состояния методами квантовой химии;
  - б. контроль адекватности полученной модели по колебательным спектрам (ИК и КР);
  - с. определение точки в пространстве параметров состояния методами химической термодинамики, в окрестности которой следует искать условия получения синтетического аналога соединения, выбранного в качестве самостоятельного материала или элемента композита.
5. Найдено, что полностью упорядоченные аналоги андиробертсита и епифановита являются типичными полупроводниками ( $\Delta E < 2 \text{ эВ}$ ), аналог самплеита – широкозонным полупроводником ( $\Delta E = 3,3 \text{ эВ}$ ),  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  – к диэлектрикам ( $\Delta E = 5,0 \text{ эВ}$ ). Окончательное значение ширины запрещённой зоны реальной структуры определится условиями получения. Аналоги самплеита, лавендулана, епифановита и андиробертсита демонстрируют антиферромагнитное поведение во внешнем магнитном поле с точкой Нееля 7К – для самплеита и андиробертсита и 10К – для лавендулана. Эти соединения могут быть использованы как некристаллические полупроводниковые материалы, а также, для конструирования ячеек памяти, работающих при низких температурах.
6. С учетом перспективности применения аналогов самплеита и лавендулана в качестве функциональных материалов впервые предложена схема их получения с использованием в качестве сырья  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - продукта солянокислотной переработки сフェнового концентрата на пилотной установке ФИЦ КНЦ РАН и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -

промежуточного продукта при производстве катодной меди на АО «Кольская ГМК».

#### Перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты исследования будут использованы при проектировании функциональных материалов на основе фосфатов и арсенатов меди. Дальнейшие исследования могут быть направлены на более детальное изучение функциональных свойств и получение материалов, соответствующих требованиям, предъявляемым к полупроводникам.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

DFT - теория функционала плотности;

GGA - обобщённое градиентное приближение;

PBE - обменный-корреляционный функционал Пердье-Берка-Эрзенхофа;

CASTEP - Cambridge Serial Total Energy Package - пакет квантовой химии, использующий DFT и базисные наборы плоских волн;

BFGS - итерационный алгоритм Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно;

B3LYP – гибридный функционал в DFT-расчётах, основанный на формулах Бека, Слэтера, Хартри-Фока для обменной энергии и формул Ли-Янга-Пара – для учёта корреляции;

HSE06 – гибридный функционал – функционал Хейда-Скузерии-Эрзенхофа, оптимизированный для металлогорганических соединений, соединений с преобладанием ионной или металлической связей и кинетических рассчётов;

ZORA - регулярное приближение нулевого порядка;

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;

SEM – сканирующая электронная микроскопия;

SEM-EDS – метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

DS – декстрансульфат;

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия.

## ИЗУЧАЕМЫЕ МИНЕРАЛЫ

Андиробертсит -  $KCdCu_5(AsO_4)_4[As(OH)_2O_2] \cdot 2H_2O$ ;

Горяиновит - «хлорсподиозит» -  $Ca_2PO_4Cl$ ;

Епифановит -  $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$ ;

Лавендулан -  $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$ ;

Самплеит -  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

«Стронциосподиозит» -  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ .

## **УПОМИНАЕМЫЕ МИНЕРАЛЫ**

Стронадельфит -  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ;

Стронциофлюорит –  $\text{SrF}_2$ ;

Батагаит -  $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3(\text{OH}))_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Кампелит -  $\text{Ba}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Sc}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Зденекит -  $\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

Леманскит -  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;

Германнрозеит -  $\text{CaCu}(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)\text{OH}$ ;

Либетенит -  $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$  ;

Оливенит -  $\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$ ;

Псевдомалахит -  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ ;

Стаффелит –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3, \text{F})$ ;

Апатит -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ;

Вагнерит -  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$ ;

Магниотриплит -  $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{F,Cl,OH})$ ;

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hong-Lin Zhu et al. Synthesis, structure and magnetic properties of phosphate-bridged polynuclear copper (II) complexes // *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 388, 2012. P. 37-45.
2. Haldar S. et al. Inorganic phosphate and arsenate within new tetrานuclear copper and zinc complexes: syntheses, crystal structures, magnetic, electrochemical, and thermal studies // *ACS OMEGA*, Vol. 2, № 4, 2017. P. 1535-1549.
3. Pizarro J. L. et al. Villeneuve Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co (II) and Ni (II) related to minerals: magnetic properties // *Solid State Ionics*. Vol. 63-65, 1993. P. 71-77.
4. Lambert S. L., Felthouse T. L., Hendrickson D. N. Magnetic properties of phosphate-bridged copper (II) dimer // *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 29, 1978. P. 223-224.
5. Chandrasekhar V. et al. Molecular transition metal phosphates // *Dalton Trans.* Vol. 40, 2011. P. 5394-5418.
6. Mackay A. L. The unit cell and space-group of chlor-spodiosite ( $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ ). [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume\\_30/30-222-166.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_30/30-222-166.pdf)
7. Yakovenchuk V. N. et al. Strontiofluorite,  $\text{SrF}_2$ , a new mineral species from the Khibiny massif, Kola peninsula, Russia. // *The Canadian Mineralogist*. Vol. 48, 2010. P. 1017–1022.
8. Ivanyuk G.Y. et al. Goryainovite,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ , a new mineral from the Stora Sahavaara iron ore deposit (Norrbotten, Sweden). *Gff.* Vol. 139, № 1, 2017. P. 75-82;
9. Yakovenchuk V. N. et al. Epifanovite,  $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot7\text{H}_2\text{O}$ : a New Mineral from the Kester Deposit, Sakha (Yakutia) Republic, Russia // *Geology of Ore Deposits*. 2018. № 7. P. 587-593

10. Yakovenchuk V. N. et al. Batagayite,  $\text{CaZn}_2(\text{Zn,Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , a new phosphate mineral from Kester tin deposit (Yakutia, Russia): occurrence and crystal structure. // Mineralogy and Petrology, Vol. 112, 2018. № 4. P. 591-601.
11. Ying Wan, Yifeng Shi and Dongyuan Zhao Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. - DOI: 10.1039/b610570j
12. James D. Martin et al Folmer Metallotropic liquid crystals formed by surfactant templating of moltenmetal halides. - doi:10.1038/nmat1610
13. Ren L., Grew E. S., Xiong M., Zhesheng, M. A. Wagnerite-Ma5bc, a new polytype of  $\text{Mg}_2\text{PO}_4(\text{F},\text{OH})$ , from granulite-facies paragneiss, Larsemann hills, Prydz bay, East Antarctica // The Canadian mineralogist, 2003, Vol. 41. P. 393-411.
14. Zhijun et al. A novel white emitting phosphor  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Dy}^{3+}$ : luminescence, concentration quenching and thermal stability. // Journal of rare earths, Vol. 33, 2015. № 11. P. 1137-1141.
15. Chen W., Zhou A. Cation-tunable blue phosphor  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ : enhancive emission and site occupancy // Luminescence, Vol. 31, 2016. P. 808-812.
16. Talewar R. A., Joshi C. P., Moharil S. V. Sensitization of  $\text{Nd}^{3+}$  near infrared emission in  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  host // Journal of Luminescence, Vol. 197, 2018. P. 1-6.
17. Anthony J. W. et al. Arsenates, phosphates, vanadates. // Handbook of Mineralogy, Tucson, Arizona, USA: Mineral Data Publishing, 2000. 680 p.
18. Fabrizi M. et al. The occurrence of sampleite, a complex copper phosphate, as a corrosion product on copper alloy objects from Memphis // Studies in Conservation, 1989, Vol. 34. P. 45-51.
19. Giester G et al. The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. // European Journal of Mineralogy. 2007. № 19. P. 75-93.
20. Паниковский Т. Л. и др. Кристаллическая структура епифановита. // Записки РМО, 2017, № 3. С. 39-50.
21. Sarp H., Cerny R. Calcio-andyrobertsite-2O,  $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : its description, crystal structure and relation with calcio-andyrobertsite-1M // Eur. J. Mineral, 2004. P. 163-169.

22. Cooper M.A., Hawthorne F.C. Highly undersaturated anions in the crystal structure of andyrobertsite - calcio-andyrobertsite, a doubly acid arsenate of the form  $K(Cd,Ca)[Cu^{2+}5(AsO_4)4\{As(OH)_2O_2\}](H_2O)_2$  // Can. Mineral. 2000. № 38. P. 817-830
23. Li P. et al. A novel, warm, white light-emitting phosphor  $Ca_2PO_4Cl:Eu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  for white LEDs // Journal of Materials Chemistry C. 2014, № 2. P. 7823-7829.
24. Wang De-Yin et al. Anomalous luminescence from  $Yb^{2+}$ -doped  $Ca_2PO_4Cl$  // Journal of Luminescence. Vol. 148, 2014. P. 151-155.
25. Li P. et al. Incorporating  $Ce^{3+}$  into a high efficiency phosphor  $Ca_2PO_4Cl:Eu^{2+}$  and its luminescent properties // RSC Adv. 2014, № 4. P. 27708-27713.
26. Wang Z. et al. Luminescence and energy transfer of  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  in  $Ca_2PO_4Cl$  // Journal of Luminescence. Vol. 151, 2014. P. 170-175.
27. Wang Z. et al. Luminescence and energy transfer of tunable emission phosphor  $Ca_2PO_4Cl:Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 137, 2015. P. 871-876.
28. Yu R. et al. Preparation and luminescence of blue-emitting phosphor  $Ca_2PO_4Cl:Eu^{2+}$  for n-UV white LEDs // Current Applied Physics. Vol. 13, 2013. P. 880-884.
29. Li P. et al. Tunable blue-green emission phosphor  $Ca_2PO_4Cl:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ : Luminescence and energy transfer // Optics Communications. Vol. 332, 2014. P. 83-88.
30. Panse V. R., Shukla A., Dhoble S. J. Luminescence investigation of microcrystalline  $Ca_2PO_4Cl:Dy^{3+}$  phosphor for eco friendly solid state lighting // Optik. Vol 130, 2017. P. 519-542.
31. Kokode N. S., Panse V. R., Dhoble S. J. Synthesis and optical characterization of  $Ca_2PO_4Cl:Tb^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  phosphor for solid state lighting // Adv. Mater. Lett. Vol. 6, 2015, № 7. P. 616-619.
32. Peon E., Fuentes G., Galvan J. C. Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA) as a Fast and Effective Method for the Development of Ceramic Powders of Synthetic Hydroxyapatite at Low Temperatures // Biointerface Research in Applied Chemistry. Vol. 11, 2021, № 3. P. 11031-11041.

- 33.Jiang T. et a. Research of the halogen phosphate green luminescent materials prepared by sol-gel microwave-assisted // Advanced Materials Research. Vol. 744, 2013. P. 417-421.
- 34.Pouroutzidou G. K. et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Mg- and Sr-Doped Nanoparticles for Moxifloxacin Drug Delivery in Promising Tissue Engineering Applications // International Journal of Molecular Sciences. Vol. 22, 2021. P. 577-602.
- 35.Ko H., Lee S., Jho J. Y. Synthesis and Modification of Hydroxyapatite Nanofiber for Poly(Lactic Acid) Composites with Enhanced Mechanical Strength and Bioactivity // Nanomaterials. Vol. 11, 2021. P. 213-226.
- 36.Tang W., Zhang F. A Single-Phase Emission-Tunable  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  Phosphor with Efficient Energy Transfer for White LEDs // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. P. 3387-3392.
- 37.Shinde K. N., Nagpure I. M., Dhoble S. J. Energy Transfer Between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in Doped  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  Phosphor // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry. Vol. 41, 2011. P. 107-113.
38. Shinde K. N, Dhoble S. J. Influence of  $\text{Li}^+$  doping on photoluminescence properties of  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$  // Advanced Materials Letters. Vol. 1, 2010, № 3. P. 254-258.
- 39.Tawalare P. K. et al. Near-infrared emitting  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  phosphor for modification of the solar spectrum // Luminescence. 2018. P. 1-6.
- 40.Chen S., Wu Y., Yang Y. Spark Plasma Sintering of Hexagonal Structure  $\text{Yb}^{3+}$ -Doped  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  Transparent Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. Vol. 96, 2013, № 6. 1694-1697.
- 41.Xie Y., Song F., Wang Y. Development of Copper Phosphate Nanoflowers on Soy Protein toward a Superhydrophobic and Self-Cleaning Film // ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, № 5. P. 869-875.
- 42.Duan L. et al. A facile, bio-inspired synthetic route toward flower-like copper phosphate crystals with high specific surface area // Materials Letters. Vol. 161, 2015. P. 601-604.

- 43.Tomanin P. P. et al. Catalytically Active Copper Phosphate–Dextran Sulfate Microparticle Coatings for Bioanalyte Sensing // Practive & Practive System Characterisation. Vol. 37, 2020, № 12. DOI: 10.1002/ppsc.202000210
- 44.Zhao Y. et al. Dual Aptamer-Copper (II) Phosphate Nanocomposite-Based Point-of-Care Biosensor for the Determination of Escherichia coli O157:H7 through Pressure Monitoring with a Hand-Held Barometer // Analytical Letters. 2020. DOI: 10.1080/00032719.2020.1817059
- 45.Wang J. et al. Nature-Inspired Design of Artificial Solar-to-Fuel Conversion Systems based on Copper Phosphate Microflowers // CemSusChem. 2016, № 9. P. 1-5.
- 46.Zhu P. et al. Preparation and application of a chemically modified laccase and copper phosphate hybrid flower-like biocatalyst // Biochemical Engineering Journal. Vol. 144, 2019. P. 235-243.
- 47.Gao L. et al. Removal of doxorubicin by magnetic copper phosphate nanoflowers for individual urine source separation // Chemosphere. Vol. 238, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124690
- 48.Yang C. et al. UV-Vis detection of hydrogen peroxide using horseradish peroxidase/copper phosphate hybrid nanoflowers // Enzyme and Microbial Technology. Vol. 140, 2020. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2020.109620
- 49.Sinyaev V. A. et al. Effect of Composition of Precipitated Calcium-Copper Orthophosphates on Their Character // Russian Journal of General Chemistry. Vol. 82, 2012, № 3. P. 385-389.
- 50.Ibrahim M. et al. Cu-Mn Hydroxyapatite Materials for Toluene Total Oxidation // ChemCatChem. 2019, № 11. P. 1-12.
- 51.Livitska O. V. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of chemically modified apatite-related calcium phosphates // Functional Materials. Vol. 27, 2020, № 1. P. 184-191.
- 52.Zhan Z. et al. Properties of –O–Cu–O– Bridged Copper Phosphate-Based Thermal Insulation Materials // ACS Omega, Vol. 22, 2019, № 4. P. 19969-19976.

53. Kulaszewska J. et al. Solid solution formation in the metatorbernite–metazeunerite system  $(\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{AsO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O})$  and their stability under conditions of variable temperature // Phil. Trans. R. Soc. A. Vol. 377, 2019, № 2147. DOI: 10.1098/rsta.2018.0242
54. Han S. J., Cho I. S. Copper phosphate compounds with visible-to-near-infrared-active photo-fenton-like photocatalytic properties // Journal of American Ceramic Society. Vol. 103, 2020, № 9. P. 5120-5128.
55. Sotak T. et al. Aqueous-Phase Oxidation of Furfural to Maleic Acid Catalyzed by Copper Phosphate Catalysts // Catal. Lett. Vol. 147, 2017. P. 2714-2723.
56. Choudhary B. P. Optimization of electrical conductivity in copper phosphate glasses // Materials Today: Proceedings. Vol. 29, 2020, № 4. P. 1235-1238.
57. Gunther C., Strachel D., Bogomolova L. D. Spectral Investigation of Crystalline  $(\text{CuHPO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , and  $\text{Cu}_2\text{P}_8\text{O}_{22}$ ) and Glassy Copper Phosphates // Advances in Condensed Matter Physics, 2013. DOI: 10.1155/2013/297504
58. Chernyatieva A. P. et al. Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\{\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)\}$ : Comparative Crystal Chemistry and Topology–Symmetry Analysis in Terms of Extended OD Theory // Crystallography Reports. Vol. 64, 2019, № 2. P. 239-246.
59. Cui L. et al. Synthesis, crystal structure and optical properties of  $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ . // Solid State Sciences. Vol. 13, 2011. P. 1304-1308.
60. Savinykh D. O. et al. The Synthesis and Thermal Expansion Behavior of Sodium and Calcium Zirconium Copper Phosphates // Inorganic Materials. Vol. 56, 2020, № 4. P. 388-394.
61. Tarassov M. et al. Libethenite from the Sarneshko Kladenchche copper-polymetallic deposit, Eastern Srednogorie, Bulgaria // Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences. Vol. 73, 2020, № 12. P. 1703-1710.
62. Malavi P. S. et al. High pressure structural and vibrational properties of the spin-gap system  $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$  // J. Phys. Condens. Matter. Vol. 25, 2013, № 4. DOI: 10.1088/0953-8984/25/4/045402

- 63.Kong Q. et al. In situ growth novel cubic copper hydroxyl phosphate and its utilization as a highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor // Materials Today Communications. Vol. 24, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101212
- 64.Perez-Barrado E., Darton R. J., Guhl D. Synthesis and applications of near-infrared absorbing additive copper hydroxyphosphate // MRC Communications. Vol. 8, 2018. P. 1070-1078.
- 65.Majzlan J. Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline // The Canadian Mineralogist. Vol. 53, 2015. P. 937-960.
- 66.Kullyakool S., Boonchom B., Chaiseeda K. Simple synthesis, kinetics and thermodynamics of rod-like  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$  microparticles and rod-like  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  nanoparticles // Materials Chemistry and Physics, Vol. 250, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123158
- 67.Lide D. R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90<sup>th</sup> ed., CRC Press, 2010, 2760 p.
- 68.Khimiyas J et al. Crystal structure of silver strontium copper orthophosphate,  $\text{AgSr}_4\text{Cu}_{4.5}(\text{PO}_4)_6$  // Acta Cryst. Vol. 76, 2020, P. 186-191.
- 69.Jin T. et al Crystal structure and magnetic properties of  $\text{NaCu}^{\text{II}}[(\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{O})(\text{PO}_4)_2\text{Cl}]$  // Journal of Solid State Chemistry. Vol. 192, 2012. P. 47-53.
- 70.Aksenov S. M. et al.  $\text{Rb}_2\text{CaCu}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}_2$ , a novel oxophosphate with a shchurovskyite-type topology: synthesis, structure, magnetic properties and crystal chemistry of rubidium copper phosphates // Acta Cryst. Vol. 75, 2019. P. 903-913.
- 71.Bagtache R. et al. Characterization of a copperphosphatetriazole metalorganic framework material  $(\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_2)_2\text{OH})$  and oxygen evolution studies // Materials Science in Semiconductor Processing. Vol. 23, 2014. P. 144-150.
- 72.Bhat G. A. et al. Facile Exfoliation of Single-Crystalline Copper Alkylphosphates to Single-Layer Nanosheets and Enhanced Supercapacitance // Angewandte Chemie International Edition. Vol. 58, 2019, № 47. P. 16844-16849.
- 73.Wang Q. et al. New fluorescent chemosensors based on mononuclear copper complex for highly selective and sensitive detection of phosphate anion in aqueous

- solution and living cells // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 207, 2019. P. 96-104.
74. Santra B. et al. Molecular Enneanuclear Cu(II) Phosphates Containing Planar Hexanuclear and Trinuclear Sub-Units: Syntheses, Structures, and Magnetism // Dalton Trans. Vol. 49, 2020. P. 2527-2536.
75. Eremnia J. A. et al. Synthesis and crystal structures of cytotoxic mixed-ligand copper (II) complexes with alkyl tetrazole and polypyridine derivatives // Inorganica Chimica Acta. Vol 516, 2021, № 1. DOI: 10.1016/j.ica.2020.120169
76. Zubkova N. V. et al. Crystal Structure of Zdenekite  $\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Crystallography Reports, Vol. 48, 2003, № 6. P. 939–943.
77. Zubkova N. V. et al. Redefinition of Lemanskiite: New Mineralogical Data, Crystal Structure, and Revised Formula  $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Geology of Ore Deposits. Vol. 60, 2018, № 7. P. 594–606.
78. Schluter J., Pohl D., Gebhard G. The new mineral hermannroseite,  $\text{CaCu}(\text{PO}_4,\text{AsO}_4)(\text{OH})$ , the phosphate analogue of conichalcite, from Tsumeb, Namibia // N. Jb. Miner. Abh. Vol. 188, 2011, № 2. P. 135-140.
79. Wang Z. et al. A novel white emitting phosphor  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Dy}^{3+}$ : luminescence, concentration quenching and thermal stability // Journal of Rare Earths. Vol. 33, 2015, № 11. P. 1137-1142.
80. Glasser L. Apatite Thermochemistry: The Simple Salt Approximation // Inorg. Chem. Vol. 58, 2019, № 19. P. 13457-13463.
81. Drouet C. Applied predictive thermodynamics (ThermAP). Part 2. Apatites containing  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , or  $\text{Fe}^{2+}$  ions // The Journal of Chemical Thermodynamics. Vol. 136, 2019. P. 182-189.
82. Ulian G., Valdre G. Equation of state of hexagonal hydroxylapatite ( $\text{P}6_3$ ) as obtained from density functional theory simulations // International Journal of Quantum Chemistry. Vol. 118, 2018, № 2. DOI: 10.1002/qua.25553
83. Baroni S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Rev. Mod. Phys. Vol. 73, 2001. P. 515-562.

- 84.Raade G. The crystal structure of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>OH, a synthetic hydroxyl analogue of Wagnerite // Zeitschrift fur Kristallographie. Vol. 177, 1986. P. 15-26.
- 85.Chopin et al. The triplite–triploidite supergroup: structural modulation in wagnerite, discreditation of magniotriplite, and the new mineral hydroxylwagnerite // Eur. J. Mineral. Vol. 26, 2014. P. 553-565.
- 86.Belik A. A. et al. Low-temperature structural phase transition in synthetic libethenite Cu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>OH // Journal of Solid State Chemistry. Vol. 184, 2011. P. 3128-3133.
- 87.Bissengaliyeva M. R., Gogol D. B., Bekturganov N. S. Low temperature measurements of the heat capacity and thermodynamic functions of pseudo-malachite Cu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> // Themochimica Acta. Vol. 532, 2012. P. 139-144.
- 88.Majzlan J., Zittlau A. H., Grevel K. Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline // The Canadian Mineralogist. Vol. 53, 2015. P. 937-960.
- 89.Bhattacharjee A. et al. Crystal Chemistry and Antibacterial Properties of Cupriferous Hydroxyapatite // Materials. Vol. 12, 2019. DOI: 10.3390/ma12111814
- 90.Yazdani N. et al. Hydrothermal Synthesis of Cobalt- Doped Hydroxyapatite Nanoparticles: Structure, Magnetic Behaviour, Bioactivity and Antibacterial Activity // Iranian Journal of Materials Science & Engineering. Vol. 16, 2019, № 1. P. 39-48.
- 91.Peon E., Fuentes G., Galvan J. C. Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA) as a Fast and Effective Method for the Development of Ceramic Powders of Synthetic Hydroxyapatite at Low Temperatures // Biointerface Research in Applied Chemistry. Vol. 11, 2021, № 3. P. 11031-11041.
- 92.Chen B. et al. Adsorption of Uranium from Uranium Mine Contaminated Water Using Phosphate Rock Apatite (PRA): Isotherm, Kinetic and Characterization Studies // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 520, 2017. P. 612-621.

93. Wu H. et al. Preparation of Copper Phosphate from Naturally Occurring Phytic Acid as an Advanced Catalyst for Oxidation of Aromatic Benzyl Compounds // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Vol. 6, 2018, № 11. P. 13670-13675.
94. Zhao et al.  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2/\text{C}$  composite as a High-capacity Cathode Material for Rechargeable Na-ion Batteries // Nano Energy. Vol. 27, 2016. P. 420-429.
95. Hua Z. et al. Designing a Novel Photothermal Material of Hierarchical Microstructured Copper Phosphate for Solar Evaporation Enhancement // J. Phys. Chem. C. Vol. 121, 2017, № 1. P. 60-69.
96. Joshi T., Graham B., Spiccia L. Macrocyclic Metal Complexes for Metalloenzyme Mimicry and Sensor Development // Acc. Chem. Res. Vol. 48, 2015, № 8. P. 2366–2379.
97. Zhou P. et al. Supramolecular Self-assembly of Nucleotide–metal Coordination Complexes: from Simple Molecules to Nanomaterials // Coordination Chemistry Reviews. Vol. 292, 2015. P. 107-143.
98. Zavvar T. et al. Synthesis of multimodal polymersomes for targeted drug delivery and MR/fluorescence imaging in metastatic breast cancer model // International Journal of Pharmaceutics. Vol. 578, 2020. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2020.119091
99. Venegas-Yazigi D. et al. 1D Magnetic Interactions in  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Oxovanadium Phosphates (VPO), Magnetic Susceptibility, DFT, and Single-Crystal EPR // Inorg. Chem. Vol. 54, 2015, № 8. P. 3805–3814.
100. Munoz-Becerra K. et al. Models to predict the magnetic properties of single- and multiple-bridged phosphate  $\text{Cu}^{\text{II}}$  systems: a theoretical DFT insight // Inorg. Chem. Front. 2017, № 4. P. 509-520.
101. Peng X., Li M., Chan C. K. Investigation of the Optical Absorbance, Electronic, and Photocatalytic Properties of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_2(\text{OH})\text{PO}_4$  Solid Solutions // J. Phys. Chem. C. Vol. 119, 2015, № 9. P. 4684–4693.
102. Baggio R. et al. Magneto-structural study and synthesis optimization of a phosphovanadate copper complex,  $[\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  // Journal of Coordination Chemistry. Vol. 65, 2012, № 13. P. 2319-2331.

103. Yang M. et al. Two  $S = 1/2$  one-dimensional barium copper phosphates showing antiferromagnetic and ferromagnetic intrachain interactions // Dalton Transactions. 2016. DOI: 10.1039/c5dt03725e
104. Zhou C. F. et al. Rational Design of  $(\text{NH}_4)\text{Cu}[\text{PO}_4]$  with a Spin Gapped, Distorted Honeycomb Layer // European Journal of Inorganic Chemistry. 2020, № 14. DOI: 10.1002/ejic.201901284
105. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. Vol. 136, 1964. P. 864-871.
106. Levy M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. Vol. 76, 1979. P. 6062-6065.
107. Hedin L., Lundqvist B. I. Explicit local exchange correlation potentials // J. Phys. C. Vol. 4, 1971. P. 2064-2083.
108. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys Rev. Lett. Vol. 45, 1980. P. 566-569.
109. von Barth, U., Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case // J. Phys. C. Vol. 5, 1972. P. 1629-1642.
110. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis // Can. J. Phys. Vol. 58, 1980. P. 1200-1211.
111. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. Vol. B45, 1992. P. 13244-13249.
112. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. Vol. 140, 1965. P. 1133-1138.
113. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. Vol. 77, 1996. P. 3865-3868.
114. Clark S. J. et al First principles methods using CASTEP // Z. Kristall. Vol. 220, 2005. P. 567-570.
115. Pfrommer B. G. et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method // J. Comput. Phys. Vol. 131, 1997. P. 233-240.

116. Scientific Linux 7.9 Release Notes [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://ftp.scientificlinux.org/linux/scientific/7.9/x86\\_64/os/sl-release-notes.html](http://ftp.scientificlinux.org/linux/scientific/7.9/x86_64/os/sl-release-notes.html) Загл. с экрана.
117. Torque Resource Manager 6.1.0 Release Notes [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.adaptivecomputing.com/torque/6-1-0/releaseNotes/help.htm> Загл. с экрана.
118. Greenblatt M, Banks E, Post B The crystal structures of the spodiosite analogs,  $\text{Ca}_2\text{CrO}_4\text{Cl}$  and  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ . // Acta Crystallographica. Vol. 23, 1967. P. 166-171.
119. Антонов А. А. Получение синтетических аналогов минеральных видов - фосфатов - арсенатов меди: самплеита, лавендулана, епифановита. Термодинамический подход. // ФПСМ. Т. 16, 2019, № 1. С. 78-83. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2019.01.011
120. Drouet, Christophe A comprehensive guide to experimental and predicted thermodynamic properties of phosphate apatite minerals in view of applicative purposes. // The Journal of Chemical Thermodynamics. Vol. 81, 2015. P. 143-159.
121. Антонов А. А. Магнитные свойства синтетических аналогов фосфатов-арсенатов меди, имеющих природные прототипы: самплеит, лавендулан, епифановит, андиробертсит // ФПСМ. Т. 17. 2020, № 4. С. 473-477. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.04.010
122. Структура производства. Кольская ГМК [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kolagmk.ru/production/structure>. Загл. с экрана.
123. Герасимова Л.Г. и др. Минеральные отходы обогащения апатито-нефелиновых руд – сырьевой источник получения функциональных материалов. // Горный журнал. 2020. № 9. С. 78-84 . DOI: 10.17580/gzh.2020.09.11
124. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Артеменков А.Г. Перовскит – перспективное сырьё для производства титана и титансодержащей продукции. // Журнал Разведка и охрана недр. 2020. №3 С. 31-35.

125. Антонов А. А., Николаев А. И. Получение аналогов редких минералов самплеита и лавендулана как потенциальных функциональных материалов // Химическая технология. Т. 22. 2021, № 6. С. 242-246.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1.** Исходные данные для расчёта фононного спектра и зонной структуры самплеита; зонных структур лавендулана, епифановита и андиробертсита; исходная модель горяиновита, из которой получена модель «стронциосподиозита».

```
data_global
_chemical_name_mineral 'Sampleite'
loop_
_publ_author_name
'Giester G'
'Kolitsch U'
'Leverett P'
'Turner P'
'Williams P A'
_journal_name_full 'European Journal of Mineralogy'
_journal_volume 19
_journal_year 2007
_journal_page_first 75
_journal_page_last 93
_publ_section_title
;
The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite
;
_database_code_amcsd 0007196
_chemical_compound_source 'Northparkes mine, Goonumbla, New South Wales, Australia'
_chemical_formula_sum 'Na Ca Cu5 P4 O21 Cl H10'
_chemical_formula_sum ''
_cell_length_a 9.676
_cell_length_b 19.284
_cell_length_c 9.766
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90.07
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1822.256
_exptl_crystal_density_diffn 3.230
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1 21/n 1'
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
'x,y,z'
'1/2+x,1/2-y,1/2+z'
'1/2-x,1/2+y,1/2-z'
'-x,-y,-z'
loop_
_atom_site_label
```

`_atom_site_fract_x`  
`_atom_site_fract_y`  
`_atom_site_fract_z`  
`_atom_site_U_iso_or_equiv`

Na	0.28650	0.10320	0.63980	0.01120
Ca	0.76999	0.09306	0.14427	0.00430
Cu1	0.04881	0.21185	0.14075	0.00320
Cu2	0.51567	0.22076	0.14043	0.00330
Cu3	0.28372	0.21763	0.36863	0.00290
Cu4	0.28443	0.21228	-0.08722	0.00350
Cu5	0.78575	0.09295	0.64142	0.00330
P1	-0.01090	0.15821	0.43260	0.00290
P2	-0.00860	0.15469	0.85030	0.00250
P3	0.57860	0.16499	0.43280	0.00260
P4	0.57860	0.16071	0.84730	0.00230
O1	-0.06880	0.09280	0.50090	0.00400
O2	-0.04880	0.15780	0.27680	0.00360
O3	0.14570	0.16010	0.45920	0.01050
O4	-0.07530	0.22550	0.49610	0.00590
O5	-0.06910	0.08900	0.78270	0.00570
O6	0.14660	0.15600	0.82220	0.00560
O7	-0.04600	0.15470	1.00410	0.00410
O8	-0.07510	0.22200	0.78290	0.00280
O9	0.64770	0.10180	0.49680	0.00770
O10	0.42170	0.16380	0.46200	0.00680
O11	0.61330	0.16730	0.27660	0.00500
O12	0.63650	0.23320	0.49740	0.00310
O13	0.64730	0.09670	0.78550	0.00640
O14	0.42330	0.15850	0.81930	0.00610
O15	0.63720	0.22930	0.78010	0.00490
O16	0.61370	0.16480	1.00370	0.00370
C1	0.29110	0.13745	0.14250	0.00530
Wat1	0.85090	0.00090	0.29840	0.00770
Wat2	0.23940	0.02360	0.38250	0.01750
Wat3	0.45790	0.01690	0.61210	0.03400
Wat4	0.83900	0.00430	-0.00630	0.01130
Wat5	0.55760	0.02420	0.13370	0.03540

```

data_global
_chemical_name_mineral 'Lavendulan'
loop_
_publ_author_name
'Giester G'
'Kolitsch U'
'Leverett P'
'Turner P'
'Williams P A'
_journal_name_full 'European Journal of Mineralogy'
_journal_volume 19
_journal_year 2007
_journal_page_first 75
_journal_page_last 93
_publ_section_title
;
The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite
;
_database_code_amcsd 0007195
_chemical_compound_source 'Hilarion mine, Lavrion, Greece'
_chemical_formula_sum 'Na Ca Cu5 As4 O21 Cl H10'
_chemical_formula_sum ''
_cell_length_a 10.011
_cell_length_b 19.478
_cell_length_c 10.056
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90.37
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1960.821
_exptl_crystal_density_diffn 3.597
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1 21/n 1'
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
'x,y,z'
'1/2+x,1/2-y,1/2+z'
'1/2-x,1/2+y,1/2-z'
'-x,-y,-z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
Na 0.29020 0.10830 0.64750 0.03090
Ca 0.78303 0.09544 0.13674 0.02070
Cu1 0.05806 0.21004 0.13981 0.01750
Cu2 0.52395 0.21604 0.14172 0.01780

```

Cu3	0.29061	0.21147	0.36580	0.01720		
Cu4	0.29423	0.21174	-0.08393	0.01750		
Cu5	0.79415	0.09098	0.64051	0.01656		
As1	-0.00500	0.15757	0.43069	0.01576		
As2	0.00026	0.15848	0.84746	0.01530		
As3	0.58430	0.16290	0.43480	0.01555		
As4	0.58955	0.16303	0.84879	0.01553		
O1	-0.07290	0.08820	0.49860	0.02160		
O2	-0.04550	0.15870	0.26850	0.02070		
O3	0.16050	0.15390	0.45950	0.02240		
O4	-0.06630	0.23070	0.50160	0.01780		
O5	-0.06220	0.08830	0.77280	0.02100		
O6	0.16460	0.16010	0.81550	0.02210		
O7	-0.04050	0.15700	1.00860	0.02190		
O8	-0.06970	0.23120	0.78040	0.01910		
O9	0.65130	0.09360	0.50500	0.02270		
O10	0.42120	0.16170	0.46740	0.02340		
O11	0.62390	0.16270	0.27220	0.02010		
O12	0.64940	0.23610	0.50210	0.01710		
O13	0.66560	0.09540	0.78400	0.02290		
O14	0.42500	0.16040	0.81910	0.02010		
O15	0.64820	0.23740	0.77900	0.01790		
O16	0.63290	0.16800	1.01190	0.02040		
C1	0.30063	0.13529	0.13620	0.02440		
Wat1	0.85250	0.00420	0.29430	0.03200		
Wat2	0.23410	0.02270	0.35570	0.04600		
Wat3	0.44150	0.02020	0.64200	0.03610		
Wat4	0.85130	0.00690	-0.00960	0.03830		
Wat5	0.58820	0.02240	0.10970	0.05400		
loop_						
_atom_site_aniso_label						
_atom_site_aniso_U_11						
_atom_site_aniso_U_22						
_atom_site_aniso_U_33						
_atom_site_aniso_U_12						
_atom_site_aniso_U_13						
_atom_site_aniso_U_23						
Na	0.02590	0.04200	0.02480	0.00360	0.00080	-0.00160
Ca	0.01720	0.02600	0.01880	0.00120	0.00000	0.00010
Cu1	0.01670	0.02530	0.01050	-0.00320	-0.00020	-0.00010
Cu2	0.01580	0.02640	0.01130	0.00250	0.00050	0.00020
Cu3	0.01130	0.02420	0.01600	-0.00010	-0.00060	0.00270
Cu4	0.01160	0.02620	0.01470	-0.00020	0.00030	-0.00260
Cu5	0.01300	0.02420	0.01250	-0.00010	0.00020	-0.00060
As1	0.01250	0.02360	0.01120	-0.00050	0.00090	0.00020
As2	0.01180	0.02300	0.01110	-0.00030	-0.00050	-0.00070
As3	0.01230	0.02240	0.01190	0.00030	-0.00060	0.00040
As4	0.01190	0.02300	0.01170	0.00050	0.00120	-0.00040

o1 0.02100 0.02700 0.01700 -0.00400 0.00800 0.00100  
o2 0.02700 0.02500 0.01000 -0.00900 0.00100 0.00100  
o3 0.00800 0.03200 0.02600 -0.00100 0.00100 0.00700  
o4 0.01400 0.02600 0.01400 0.00100 -0.00300 -0.00200  
o5 0.01700 0.02500 0.02100 -0.00200 -0.00400 -0.00200  
o6 0.00800 0.03600 0.02300 0.00200 -0.00300 -0.00900  
o7 0.01800 0.03300 0.01600 -0.00600 -0.00100 -0.00100  
o8 0.02000 0.02600 0.01200 -0.00100 -0.00100 0.00300  
o9 0.02300 0.02700 0.01800 0.00100 -0.00800 0.00300  
o10 0.01300 0.03600 0.02100 0.00200 0.00100 0.01000  
o11 0.02500 0.02800 0.00800 0.00700 -0.00400 0.00100  
o12 0.01500 0.02500 0.01100 -0.00300 0.00360 -0.00260  
o13 0.02200 0.02900 0.01700 0.00200 0.00800 -0.00200  
o14 0.00900 0.03100 0.02000 0.00200 0.00000 -0.00700  
o15 0.01900 0.02200 0.01300 0.00100 0.00200 0.00440  
o16 0.01800 0.03200 0.01100 0.00400 0.00100 -0.00200  
c1 0.02460 0.02760 0.02090 -0.00160 0.00040 0.00180  
wat1 0.03300 0.03800 0.02400 0.00200 -0.00500 -0.00600  
wat2 0.07000 0.02700 0.04000 -0.00200 0.01700 0.00200  
wat3 0.03200 0.04300 0.03300 -0.00800 0.00900 -0.00200  
wat4 0.04300 0.04400 0.02800 -0.00400 0.00600 -0.00500  
wat5 0.05300 0.06500 0.04200 -0.03000 -0.00600 0.01100

```

data_yak-kester-blue-tabular
_audit_creation_date          2016-05-30
_audit_creation_method
;
olex2 1.2
(compiled 2015.01.26 svn.r3150 for olexSys, GUI svn.r4998)
;
_publ_contact_author_address    ?
_publ_contact_author_email      ?
_publ_contact_author_name        ''
_publ_contact_author_phone       ?
_publ_section_references
;
Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H.
(2009), J. Appl. Cryst. 42, 339-341.

Sheldrick, G.M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.
;
_chemical_name_common          ?
_chemical_name_systematic       ?
_chemical_formula_moiety
'0.5(Ca1.3 Cu10 Na1.22 O39.77 P8), As0.58 O3.78 P0.42'
_chemical_formula_sum           'As0.58 Ca0.65 Cu5 Na0.61 O23.66 P4.42'
_chemical_formula_weight         916.68
_chemical_melting_point         ?
_chemical_oxdiff_formula        'As Ca Cu P O10'
loop_
    _atom_type_symbol
    _atom_type_description
    _atom_type_scat_dispersion_real
    _atom_type_scat_dispersion_imag
    _atom_type_scat_source
    'As' 'As' -0.9360 1.0550
    'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
    'Ca' 'Ca' 0.3800 1.3240 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
    'Cu' 'Cu' -1.9410 0.6130
    'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
    'Na' 'Na' 0.1390 0.1230 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
    'O' 'O' 0.0530 0.0340 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
    'P' 'P' 0.3050 0.4400 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_shelx_space_group_comment
;
The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined
by the following loop, which should always be used as a source of
symmetry information in preference to the above space-group names.
They are only intended as comments.

```

```

;
_space_group_crystal_system      'monoclinic'
_space_group_IT_number          11
_space_group_name_H-M_alt       'P 1 21/m 1'
_space_group_name_Hall          '-P 2yb'
loop_
    _space_group_symop_operation_xyz
    'x, y, z'
    '-x, y+1/2, -z'
    '-x, -y, -z'
    'x, -y-1/2, z'

    _cell_length_a                9.6911(8)
    _cell_length_b                9.7547(9)
    _cell_length_c                9.9632(14)
    _cell_angle_alpha              90
    _cell_angle_beta              102.237(10)
    _cell_angle_gamma              90
    _cell_volume                  920.46(17)
    _cell_formula_units_z          2
    _cell_measurement_reflns_used 2248
    _cell_measurement_temperature 293(2)
    _cell_measurement_theta_max    31.5740
    _cell_measurement_theta_min    3.8530
    _shelx_estimated_absorpt_T_max ?
    _shelx_estimated_absorpt_T_min ?
    _exptl_absorpt_coefficient_mu 14.302
    _exptl_absorpt_correction_T_max 1.00000
    _exptl_absorpt_correction_T_min 0.60405
    _exptl_absorpt_correction_type multi-scan
    _exptl_absorpt_process_details
;
CrysAlisPro, Agilent Technologies,
version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171 .NET)
(compiled Aug 13 2014,18:06:01)
Empirical absorption correction using spherical harmonics,
implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
;
_exptl_absorpt_special_details    ?
_exptl_crystal_colour            'bright blue'
_exptl_crystal_density_diffrn    3.307
_exptl_crystal_density_meas       ?
_exptl_crystal_density_method    ?
_exptl_crystal_description        'tabular'
_exptl_crystal_F_000              879
_exptl_crystal_size_max           0.011
_exptl_crystal_size_mid           0.08
_exptl_crystal_size_min           0.015

```

```

_exptl_transmission_factor_max      ?
_exptl_transmission_factor_min      ?
_diffrn_reflns_av_R_equivalents    0.0433
_diffrn_reflns_av_unetI/netI      0.0447
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_full 0.983
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_max 0.980
_diffrn_reflns_limit_h_max        12
_diffrn_reflns_limit_h_min        -12
_diffrn_reflns_limit_k_max        12
_diffrn_reflns_limit_k_min        -11
_diffrn_reflns_limit_l_max        12
_diffrn_reflns_limit_l_min        -11
_diffrn_reflns_number            6312
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 0.983
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 0.980
_diffrn_reflns_theta_full        68.230
_diffrn_reflns_theta_max          88.799
_diffrn_reflns_theta_min          8.538
_diffrn_ambient_environment      N~2~
_diffrn_ambient_temperature       293(2)
_diffrn_detector                 'CCD plate'
_diffrn_detector_area_resol_mean 10.3829
_diffrn_detector_type            Atlas
_diffrn_measured_fraction_theta_full 0.983
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.980
_diffrn_measurement_details
;
# type_ start_ end_ width_ exp.time_
 1 omega -86.00 -14.00 1.0000 210.1300
omega theta kappa phi frames
  - -17.0926 -77.0000 -120.0000 72

# type_ start_ end_ width_ exp.time_
 2 omega -45.00 -11.00 1.0000 210.1300
omega theta kappa phi frames
  - -17.0926 -77.0000 150.0000 34

# type_ start_ end_ width_ exp.time_
 3 omega -104.00 -79.00 1.0000 210.1300
omega theta kappa phi frames
  - -17.0926 178.0000 60.0000 25

# type_ start_ end_ width_ exp.time_
 4 omega -78.00 2.00 1.0000 210.1300
omega theta kappa phi frames
  - -17.0926 -77.0000 -60.0000 80

# type_ start_ end_ width_ exp.time_

```

```

5 omega  -85.00  -50.00   1.0000  210.1300
omega____ theta____ kappa____ phi____ frames
      -      -17.0926  -38.0000   60.0000  35

#____ type____ start____ end____ width____ exp.time____
6 omega  -5.00   63.00   1.0000  210.1300
omega____ theta____ kappa____ phi____ frames
      -      18.8113   57.0000  150.0000  68
;

_diffrn_measurement_device      'four-circle diffractometer'
_diffrn_measurement_device_type 'SuperNova, Dual, Cu at zero, Atlas'
_diffrn_measurement_method      '\w scans'
_diffrn_orient_matrix_UB_11     -0.0355105000
_diffrn_orient_matrix_UB_12     -0.0496605000
_diffrn_orient_matrix_UB_13     -0.0469151000
_diffrn_orient_matrix_UB_21     -0.0128317000
_diffrn_orient_matrix_UB_22     0.0502229000
_diffrn_orient_matrix_UB_23     -0.0526811000
_diffrn_orient_matrix_UB_31     0.0646538000
_diffrn_orient_matrix_UB_32     -0.0173027000
_diffrn_orient_matrix_UB_33     -0.0182821000
_diffrn_radiation_monochromator mirror
_diffrn_radiation_probe        x-ray
_diffrn_radiation_type         'Mo K\alpha'
_diffrn_radiation_wavelength   0.71073
_diffrn_source                 'SuperNova (Mo) X-ray Source'
_reflns_Friedel_coverage      0.000
_reflns_Friedel_fraction_full .
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_number_gt              1789
_reflns_number_total           2152
_reflns_odcompleteness_completeness 98.20
_reflns_odcompleteness_iscentric 1
_reflns_odcompleteness_theta    26.32
_reflns_special_details
;

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal
class for the calculation of statistics and refinement.

_reflns_Friedel_fraction is defined as the number of unique
Friedel pairs measured divided by the number that would be
possible theoretically, ignoring centric projections and
systematic absences.
;
_reflns_threshold_expression    'I > 2\s(I)'
_computing_cell_refinement
;
CrysAlisPro, Agilent Technologies,

```

```

version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171 .NET)
(compiled Aug 13 2014,18:06:01)
;
_computing_data_collection
;
CrysAlisPro, Agilent Technologies,
version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171 .NET)
(compiled Aug 13 2014,18:06:01)
;
_computing_data_reduction
;
CrysAlisPro, Agilent Technologies,
version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171 .NET)
(compiled Aug 13 2014,18:06:01)
;
_computing_molecular_graphics      'olex2 (Dolomanov et al., 2009)'
_computing_publication_material    'olex2 (Dolomanov et al., 2009)'
_computing_structure_refinement    'ShelXL (Sheldrick, 2008)'
_computing_structure_solution      'ShelXS (Sheldrick, 2008)'
_refine_diff_density_max          3.365
_refine_diff_density_min          -1.256
_refine_diff_density_rms          0.344
_refine_ls_extinction_coef        .
_refine_ls_extinction_method     none
_refine_ls_goodness_of_fit_ref    1.116
_refine_ls_hydrogen_treatment     undef
_refine_ls_matrix_type           full
_refine_ls_number_parameters     192
_refine_ls_number_reflns         2152
_refine_ls_number_restraints     18
_refine_ls_R_factor_all          0.0987
_refine_ls_R_factor_gt           0.0846
_refine_ls_restrained_S_all      1.143
_refine_ls_shift/su_max          0.000
_refine_ls_shift/su_mean         0.000
_refine_ls_structure_factor_coef  Fsqd
_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0923P)^2+29.5046P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_refine_ls_weighting_scheme       calc
_refine_ls_wR_factor_gt          0.2074
_refine_ls_wR_factor_ref         0.2163
_refine_special_details          ?
_olex2_refinement_description
;
1. Uiso/Uaniso restraints and constraints
Uanis(P1) \sim Ueq: with sigma of 0.0005 and sigma for terminal atoms of 0.0002
Uanis(Cu4) \sim Ueq: with sigma of 0.001 and sigma for terminal atoms of 0.0009
Uanis(Cu2) \sim Ueq: with sigma of 0.001 and sigma for terminal atoms of 0.0009

```

```

Uanis(O12B) = Uanis(O12A)
2. others
Sof(P1)=0.5*(1-FVAR(2))
Sof(As1)=0.5*FVAR(2)
Sof(O12B)=0.5*(1-FVAR(3))
Sof(O12A)=0.5*FVAR(3)
;
_atom_sites_solution_hydrogens .
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary ?
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_site_symmetry_order
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags_posn
_atom_site_refinement_flags_adp
_atom_site_refinement_flags_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Cu1 Cu 0.6854(2) 0.7500 0.1960(2) 0.0122(5) Uani 1 2 d S T P . .
Cu2 Cu 0.53227(19) 0.7500 0.5661(2) 0.0085(4) Uani 1 2 d S TU P . .
Cu3 Cu 0.23562(13) 0.47699(14) 0.43076(15) 0.0103(4) Uani 1 1 d . . . .
Cu4 Cu 0.00453(19) 0.2500 0.4339(2) 0.0086(4) Uani 1 2 d S TU P . .
As1 As 0.1753(6) 0.2500 0.1428(4) 0.0281(17) Uani 0.581(15) 2 d S T P A 1
P1 P 0.2435(15) 0.2500 0.1342(9) 0.010(2) Uani 0.419(15) 2 d S TU P A 2
P2 P 0.5041(3) 0.5412(3) 0.3211(3) 0.0149(6) Uani 1 1 d . . . .
P3 P -0.0811(3) 0.5419(3) 0.3226(3) 0.0144(5) Uani 1 1 d . . . .
Ca1 Ca 0.6851(7) 0.2500 0.2094(6) 0.031(2) Uani 0.648(18) 2 d S T P . .
Na1 Na 0.189(2) 0.7500 0.214(3) 0.079(9) Uani 0.61(4) 2 d S T P . .
O1 O 0.5431(8) 0.6076(8) 0.1946(9) 0.0272(18) Uani 1 1 d . . . .
O2 O 0.5957(7) 0.6078(8) 0.4554(9) 0.0238(17) Uani 1 1 d . . . .
O3 O 0.5413(9) 0.3857(9) 0.3251(10) 0.033(2) Uani 1 1 d . . . .
O4 O 0.3493(7) 0.5645(8) 0.3182(8) 0.0212(16) Uani 1 1 d . . . .
O5 O 0.0749(8) 0.5689(8) 0.3252(9) 0.0242(17) Uani 1 1 d . . . .
O6 O -0.1735(8) 0.6071(9) 0.1947(9) 0.0257(18) Uani 1 1 d . . . .
O7 O -0.1178(8) 0.6077(8) 0.4546(9) 0.0227(17) Uani 1 1 d . . . .
O8 O -0.1158(8) 0.3861(8) 0.3253(9) 0.0265(18) Uani 1 1 d . . . .
O9 O 0.104(2) 0.3858(17) 0.0733(17) 0.098(6) Uani 1 1 d . . . .
O10 O 0.353(3) 0.2500 0.076(2) 0.087(8) Uani 1 2 d S T P . .
O11 O 0.6626(16) 0.0978(11) 0.0292(13) 0.064(4) Uani 1 1 d . . . .
O12A O 0.2203(17) 0.2500 0.3102(15) 0.023(3) Uani 0.78(2) 2 d S T P A 1

```

```

012B o 0.121(6) 0.2500 0.324(5) 0.023(3) uani 0.22(2) 2 d s t p a 2
013 o 0.1293(15) 0.616(2) 0.1096(17) 0.060(7) uani 0.70(4) 1 d . . .
014 o 0.618(3) 0.7500 0.377(3) 0.003(10) uiso 0.26(4) 2 d s t p . .

```

```

loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_23
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_12
  Cu1 0.0071(9) 0.0016(9) 0.0289(12) 0.000 0.0059(8) 0.000
  Cu2 0.0078(7) 0.0034(7) 0.0145(8) 0.000 0.0029(6) 0.000
  Cu3 0.0047(6) 0.0031(7) 0.0240(8) 0.0018(5) 0.0050(5) -0.0002(5)
  Cu4 0.0078(7) 0.0034(7) 0.0144(8) 0.000 0.0019(6) 0.000
  As1 0.037(3) 0.0190(19) 0.026(2) 0.000 0.0016(15) 0.000
  P1 0.010(2) 0.010(2) 0.010(2) 0.000 0.0023(7) 0.000
  P2 0.0113(10) 0.0059(11) 0.0287(15) 0.0008(9) 0.0070(10) -0.0014(9)
  P3 0.0124(11) 0.0049(11) 0.0263(14) -0.0002(9) 0.0048(9) 0.0006(9)
  Ca1 0.042(4) 0.015(3) 0.040(4) 0.000 0.015(3) 0.000
  Na1 0.071(13) 0.013(8) 0.16(2) 0.000 0.028(12) 0.000
  O1 0.020(4) 0.019(4) 0.044(5) 0.001(4) 0.010(3) -0.005(3)
  O2 0.012(3) 0.020(4) 0.039(5) 0.000(3) 0.006(3) -0.005(3)
  O3 0.031(4) 0.017(4) 0.057(6) 0.006(4) 0.023(4) 0.001(4)
  O4 0.013(3) 0.018(4) 0.036(4) 0.008(3) 0.012(3) -0.006(3)
  O5 0.015(3) 0.019(4) 0.041(5) 0.003(3) 0.012(3) 0.003(3)
  O6 0.020(4) 0.019(4) 0.037(5) 0.000(3) 0.005(3) 0.003(3)
  O7 0.018(3) 0.014(4) 0.035(5) -0.003(3) 0.006(3) 0.001(3)
  O8 0.027(4) 0.011(4) 0.041(5) 0.002(3) 0.004(3) -0.001(3)
  O9 0.137(15) 0.069(11) 0.082(11) 0.027(9) 0.010(10) 0.026(11)
  O10 0.14(2) 0.051(12) 0.050(12) 0.000 -0.032(13) 0.000
  O11 0.105(10) 0.018(5) 0.056(7) -0.004(5) -0.013(7) 0.007(6)
  O12A 0.035(8) 0.008(6) 0.022(7) 0.000 -0.003(6) 0.000
  O12B 0.035(8) 0.008(6) 0.022(7) 0.000 -0.003(6) 0.000
  O13 0.028(8) 0.099(17) 0.052(11) -0.027(10) 0.005(7) 0.009(8)

  _geom_special_details
;
  All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes)
  are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken
  into account individually in the estimation of esds in distances, angles
  and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only
  used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic)
  treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.
;
loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1

```

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_bond\_distance  
\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
\_geom\_bond\_publ\_flag  
Cu1 O1 1.955(8) . ?  
Cu1 O1 1.955(8) 4\_575 ?  
Cu1 O6 1.954(8) 4\_675 ?  
Cu1 O6 1.954(8) 1\_655 ?  
Cu1 O14 2.05(3) . ?  
Cu2 Ca1 3.382(6) 3\_666 ?  
Cu2 O2 1.951(8) 4\_575 ?  
Cu2 O2 1.951(8) . ?  
Cu2 O3 1.940(9) 3\_666 ?  
Cu2 O3 1.940(9) 2\_656 ?  
Cu2 O14 2.21(3) . ?  
Cu3 Na1 3.396(16) . ?  
Cu3 O2 1.964(8) 3\_666 ?  
Cu3 O4 1.930(7) . ?  
Cu3 O5 1.908(8) . ?  
Cu3 O7 1.960(8) 3\_566 ?  
Cu4 Ca1 3.414(7) 1\_455 ?  
Cu4 O7 1.962(8) 2\_546 ?  
Cu4 O7 1.962(8) 3\_566 ?  
Cu4 O8 1.939(8) . ?  
Cu4 O8 1.939(8) 4\_565 ?  
Cu4 O12B 1.73(6) . ?  
As1 O9 1.586(15) 4\_565 ?  
As1 O9 1.586(15) . ?  
As1 O10 1.97(3) . ?  
As1 O12A 1.632(15) . ?  
P1 O9 1.901(19) . ?  
P1 O9 1.901(19) 4\_565 ?  
P1 O10 1.31(3) . ?  
P2 O1 1.534(9) . ?  
P2 O2 1.580(8) . ?  
P2 O3 1.558(9) . ?  
P2 O4 1.511(7) . ?  
P3 O5 1.529(7) . ?  
P3 O6 1.532(9) . ?  
P3 O7 1.571(8) . ?  
P3 O8 1.557(8) . ?  
Ca1 Cu2 3.382(6) 3\_666 ?  
Ca1 Cu4 3.414(7) 1\_655 ?  
Ca1 O3 2.388(10) . ?  
Ca1 O3 2.388(10) 4\_565 ?  
Ca1 O8 2.424(10) 4\_665 ?  
Ca1 O8 2.424(10) 1\_655 ?  
Ca1 O11 2.304(12) . ?

Ca1 011 2.304(12) 4\_565 ?  
 Na1 Cu3 3.396(16) 4\_575 ?  
 Na1 04 2.467(16) . ?  
 Na1 04 2.467(16) 4\_575 ?  
 Na1 05 2.464(17) 4\_575 ?  
 Na1 05 2.464(17) . ?  
 Na1 013 1.69(2) . ?  
 Na1 013 1.69(2) 4\_575 ?  
 O2 Cu3 1.964(8) 3\_666 ?  
 O2 O14 1.627(18) . ?  
 O3 Cu2 1.940(9) 3\_666 ?  
 O6 Cu1 1.954(8) 1\_455 ?  
 O7 Cu3 1.960(8) 3\_566 ?  
 O7 Cu4 1.962(8) 3\_566 ?  
 O8 Ca1 2.424(10) 1\_455 ?  
 O14 O2 1.627(18) 4\_575 ?

loop\_

- \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1
- \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2
- \_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3
- \_geom\_angle
- \_geom\_angle\_site\_symmetry\_1
- \_geom\_angle\_site\_symmetry\_3
- \_geom\_angle\_publ\_flag

O1 Cu1 O1 90.5(5) . 4\_575 ?  
 O1 Cu1 O14 69.5(6) . . ?  
 O1 Cu1 O14 69.5(6) 4\_575 . ?  
 O6 Cu1 O1 89.2(3) 4\_675 4\_575 ?  
 O6 Cu1 O1 179.2(4) 1\_655 4\_575 ?  
 O6 Cu1 O1 89.2(3) 1\_655 . ?  
 O6 Cu1 O1 179.2(4) 4\_675 . ?  
 O6 Cu1 O6 91.0(5) 4\_675 1\_655 ?  
 O6 Cu1 O14 111.2(6) 1\_655 . ?  
 O6 Cu1 O14 111.2(6) 4\_675 . ?  
 O2 Cu2 Ca1 133.5(2) . 3\_666 ?  
 O2 Cu2 Ca1 133.5(2) 4\_575 3\_666 ?  
 O2 Cu2 O2 90.7(5) . 4\_575 ?  
 O2 Cu2 O14 45.5(2) 4\_575 . ?  
 O2 Cu2 O14 45.5(2) . . ?  
 O3 Cu2 Ca1 43.6(3) 3\_666 3\_666 ?  
 O3 Cu2 Ca1 43.6(3) 2\_656 3\_666 ?  
 O3 Cu2 O2 176.6(3) 2\_656 . ?  
 O3 Cu2 O2 176.6(3) 3\_666 4\_575 ?  
 O3 Cu2 O2 91.6(4) 2\_656 4\_575 ?  
 O3 Cu2 O2 91.6(4) 3\_666 . ?  
 O3 Cu2 O3 86.0(5) 2\_656 3\_666 ?  
 O3 Cu2 O14 136.4(3) 3\_666 . ?

03 Cu2 014 136.4(3) 2\_656 . ?  
014 Cu2 Ca1 164.0(8) . 3\_666 ?  
02 Cu3 Na1 132.9(4) 3\_666 . ?  
04 Cu3 Na1 45.6(4) . . ?  
04 Cu3 O2 90.8(3) . 3\_666 ?  
04 Cu3 O7 178.6(3) . 3\_566 ?  
05 Cu3 Na1 45.4(4) . . ?  
05 Cu3 O2 176.8(4) . 3\_666 ?  
05 Cu3 O4 88.4(3) . . ?  
05 Cu3 O7 90.6(3) . 3\_566 ?  
07 Cu3 Na1 133.2(4) 3\_566 . ?  
07 Cu3 O2 90.1(3) 3\_566 3\_666 ?  
07 Cu4 Ca1 133.8(2) 2\_546 1\_455 ?  
07 Cu4 Ca1 133.8(2) 3\_566 1\_455 ?  
07 Cu4 O7 90.1(5) 3\_566 2\_546 ?  
08 Cu4 Ca1 43.9(2) . 1\_455 ?  
08 Cu4 Ca1 43.9(2) 4\_565 1\_455 ?  
08 Cu4 O7 91.7(3) 4\_565 2\_546 ?  
08 Cu4 O7 177.2(3) 4\_565 3\_566 ?  
08 Cu4 O7 177.2(3) . 2\_546 ?  
08 Cu4 O7 91.7(3) . 3\_566 ?  
08 Cu4 O8 86.4(5) . 4\_565 ?  
012B Cu4 Ca1 102.0(17) . 1\_455 ?  
012B Cu4 O7 89.8(12) . 3\_566 ?  
012B Cu4 O7 89.8(12) . 2\_546 ?  
012B Cu4 O8 92.4(13) . . ?  
012B Cu4 O8 92.4(13) . 4\_565 ?  
09 As1 O9 113.4(14) . 4\_565 ?  
09 As1 O10 100.6(8) 4\_565 . ?  
09 As1 O10 100.6(8) . . ?  
09 As1 O12A 116.4(7) . . ?  
09 As1 O12A 116.4(7) 4\_565 . ?  
012A As1 O10 106.4(8) . . ?  
09 P1 O9 88.4(13) . 4\_565 ?  
010 P1 O9 116.5(9) . 4\_565 ?  
010 P1 O9 116.5(9) . . ?  
01 P2 O2 109.3(4) . . ?  
01 P2 O3 109.6(5) . . ?  
03 P2 O2 107.1(5) . . ?  
04 P2 O1 109.7(4) . . ?  
04 P2 O2 109.3(4) . . ?  
04 P2 O3 111.7(5) . . ?  
05 P3 O6 110.1(5) . . ?  
05 P3 O7 108.3(4) . . ?  
05 P3 O8 112.6(5) . . ?  
06 P3 O7 109.3(4) . . ?  
06 P3 O8 109.2(5) . . ?  
08 P3 O7 107.2(5) . . ?

Cu2 Ca1 Cu4 99.92(17) 3\_666 1\_655 ?  
03 Ca1 Cu2 34.1(2) . 3\_666 ?  
03 Ca1 Cu2 34.1(2) 4\_565 3\_666 ?  
03 Ca1 Cu4 103.0(3) . 1\_655 ?  
03 Ca1 Cu4 103.0(3) 4\_565 1\_655 ?  
03 Ca1 03 67.3(4) 4\_565 . ?  
03 Ca1 08 87.4(3) . 1\_655 ?  
03 Ca1 08 124.1(4) . 4\_665 ?  
03 Ca1 08 87.4(3) 4\_565 4\_665 ?  
03 Ca1 08 124.1(4) 4\_565 1\_655 ?  
08 Ca1 Cu2 103.3(3) 4\_665 3\_666 ?  
08 Ca1 Cu2 103.3(3) 1\_655 3\_666 ?  
08 Ca1 Cu4 33.7(2) 4\_665 1\_655 ?  
08 Ca1 Cu4 33.7(2) 1\_655 1\_655 ?  
08 Ca1 08 66.4(4) 1\_655 4\_665 ?  
011 Ca1 Cu2 123.1(4) . 3\_666 ?  
011 Ca1 Cu2 123.1(4) 4\_565 3\_666 ?  
011 Ca1 Cu4 115.7(4) 4\_565 1\_655 ?  
011 Ca1 Cu4 115.7(4) . 1\_655 ?  
011 Ca1 03 139.9(5) . . ?  
011 Ca1 03 139.9(5) 4\_565 4\_565 ?  
011 Ca1 03 92.9(4) 4\_565 . ?  
011 Ca1 03 92.9(4) . 4\_565 ?  
011 Ca1 08 131.2(5) . 1\_655 ?  
011 Ca1 08 87.3(4) . 4\_665 ?  
011 Ca1 08 87.3(4) 4\_565 1\_655 ?  
011 Ca1 08 131.2(5) 4\_565 4\_665 ?  
011 Ca1 011 80.2(6) 4\_565 . ?  
Cu3 Na1 Cu3 103.3(7) . 4\_575 ?  
04 Na1 Cu3 108.7(8) . 4\_575 ?  
04 Na1 Cu3 34.0(3) . . ?  
04 Na1 Cu3 34.0(3) 4\_575 4\_575 ?  
04 Na1 Cu3 108.7(8) 4\_575 . ?  
04 Na1 04 94.3(8) 4\_575 . ?  
05 Na1 Cu3 106.9(8) 4\_575 . ?  
05 Na1 Cu3 33.4(3) 4\_575 4\_575 ?  
05 Na1 Cu3 33.4(3) . . ?  
05 Na1 Cu3 106.9(8) . 4\_575 ?  
05 Na1 04 129.8(11) . 4\_575 ?  
05 Na1 04 129.8(11) 4\_575 . ?  
05 Na1 04 65.7(4) 4\_575 4\_575 ?  
05 Na1 04 65.7(4) . . ?  
05 Na1 05 91.6(8) 4\_575 . ?  
013 Na1 Cu3 167.9(11) . 4\_575 ?  
013 Na1 Cu3 167.9(11) 4\_575 . ?  
013 Na1 Cu3 76.7(8) 4\_575 4\_575 ?  
013 Na1 Cu3 76.7(8) . . ?  
013 Na1 04 157.7(13) . 4\_575 ?

013 Na1 04 157.7(13) 4\_575 . ?  
 013 Na1 04 78.2(7) 4\_575 4\_575 ?  
 013 Na1 04 78.2(7) . . ?  
 013 Na1 05 66.3(8) 4\_575 4\_575 ?  
 013 Na1 05 134.7(11) . 4\_575 ?  
 013 Na1 05 134.7(11) 4\_575 . ?  
 013 Na1 05 66.3(8) . . ?  
 013 Na1 013 100.8(18) . 4\_575 ?  
 P2 01 Cu1 126.2(5) . . ?  
 Cu2 02 Cu3 107.3(4) . 3\_666 ?  
 P2 02 Cu2 125.7(4) . . ?  
 P2 02 Cu3 124.4(5) . 3\_666 ?  
 P2 02 014 93.0(11) . . ?  
 014 02 Cu2 75.7(10) . . ?  
 014 02 Cu3 117.3(11) . 3\_666 ?  
 Cu2 03 Ca1 102.3(4) 3\_666 . ?  
 P2 03 Cu2 124.6(5) . 3\_666 ?  
 P2 03 Ca1 133.1(5) . . ?  
 Cu3 04 Na1 100.4(6) . . ?  
 P2 04 Cu3 127.5(5) . . ?  
 P2 04 Na1 130.9(6) . . ?  
 Cu3 05 Na1 101.2(5) . . ?  
 P3 05 Cu3 128.1(5) . . ?  
 P3 05 Na1 130.6(6) . . ?  
 P3 06 Cu1 125.3(5) . 1\_455 ?  
 Cu3 07 Cu4 107.0(4) 3\_566 3\_566 ?  
 P3 07 Cu3 125.4(5) . 3\_566 ?  
 P3 07 Cu4 124.4(5) . 3\_566 ?  
 Cu4 08 Ca1 102.4(3) . 1\_455 ?  
 P3 08 Cu4 124.8(5) . . ?  
 P3 08 Ca1 132.8(5) . 1\_455 ?  
 Cu1 014 Cu2 176.8(16) . . ?  
 02 014 Cu1 121.4(10) . . ?  
 02 014 Cu1 121.4(10) 4\_575 . ?  
 02 014 Cu2 58.8(10) . . ?  
 02 014 Cu2 58.8(10) 4\_575 . ?  
 02 014 02 117.0(19) . 4\_575 ?

\_shelx\_SHELXL\_version\_number '2014/7'  
 \_olex2\_submission\_special\_instructions 'No special instructions were received'  
 data\_global  
 \_chemical\_name\_mineral 'Andyrobertsite'  
 loop\_  
 \_publ\_author\_name  
 'Cooper M A'  
 'Hawthorne F C'  
 \_journal\_name\_full 'The Canadian Mineralogist'  
 \_journal\_volume 38

`_journal_year 2000  
 _journal_page_first 817  
 _journal_page_last 830  
 _publ_section_title  
 ;  
 Highly undersaturated anions in the crystal structure of andyrobertsite -  
 calcio-andyrobertsite, a doubly acid arsenate of the form  
 K(Cd,Ca)[Cu5(AsO4)4{As(OH)202}](H2O)2  
 ;  
 _database_code_amcsd 0005686  
 _chemical_formula_sum 'As5 Cu5 (Ca.428 Cd.426 Mn.146) K 022 H6'  
 _cell_length_a 9.8102  
 _cell_length_b 10.0424  
 _cell_length_c 9.9788  
 _cell_angle_alpha 90  
 _cell_angle_beta 101.686  
 _cell_angle_gamma 90  
 _cell_volume 962.714  
 _exptl_crystal_density_diffn 4.010  
 _symmetry_space_group_name_H-M 'P 1 21/m 1'  
 loop_  
 _space_group_symop_operation_xyz  
 'x,y,z'  
 'x,1/2-y,z'  
 '-x,1/2+y,-z'  
 '-x,-y,-z'  
 loop_  
 _atom_site_label  
 _atom_site_fract_x  
 _atom_site_fract_y  
 _atom_site_fract_z  
 _atom_site_occupancy  
 _atom_site_U_iso_or_equiv  
 As1 0.18027 0.04168 0.07665 1.00000 0.00680  
 As2 0.18285 0.04072 0.48913 1.00000 0.00770  
 As3 0.63179 0.25000 0.19752 1.00000 0.01660  
 Cu1 0.92130 0.02668 0.23738 1.00000 0.00970  
 Cu2 0.92830 0.25000 0.47111 1.00000 0.01020  
 Cu3 0.92803 0.25000 0.01065 1.00000 0.00990  
 Cu4 0.33062 0.25000 0.31118 1.00000 0.00870  
 Ca 0.71729 0.25000 0.69496 0.42800 0.01140  
 Cd 0.71729 0.25000 0.69496 0.42600 0.01140  
 Mn 0.71729 0.25000 0.69496 0.14600 0.01140  
 K 0.35620 0.25000 0.82810 1.00000 0.02300  
 O1 0.17560 0.07790 0.91340 1.00000 0.01520  
 O2 0.82120 0.12280 0.88470 1.00000 0.01280  
 O3 0.32420 0.10820 0.17240 1.00000 0.01260  
 O4 0.03580 0.11070 0.12040 1.00000 0.01030`

05	0.82970	0.12070	0.56180	1.00000	0.01180	
06	0.03420	0.11200	0.40080	1.00000	0.01040	
07	0.32320	0.11010	0.44710	1.00000	0.01340	
08	0.19340	0.06300	0.65620	1.00000	0.01650	
09	0.80500	0.25000	0.21780	1.00000	0.02060	
010	0.56530	0.25000	0.33630	1.00000	0.02340	
0-h	0.57330	0.11540	0.09360	1.00000	0.04230	
0W	0.53260	0.10780	0.67440	1.00000	0.02020	
H1	0.46500	0.11100	0.58700	1.00000	0.02000	
H2	0.59400	0.03400	0.66200	1.00000	0.02000	
H3	0.47900	0.09700	0.10600	1.00000	0.02000	
loop_						
_atom_site_aniso_label						
_atom_site_aniso_U_11						
_atom_site_aniso_U_22						
_atom_site_aniso_U_33						
_atom_site_aniso_U_12						
_atom_site_aniso_U_13						
_atom_site_aniso_U_23						
As1	0.00800	0.00630	0.00640	-0.00100	0.00200	-0.00100
As2	0.01000	0.00680	0.00680	-0.00090	0.00320	0.00050
As3	0.00690	0.02440	0.01920	0.00000	0.00390	0.00000
Cu1	0.01140	0.01180	0.00650	-0.00290	0.00320	-0.00070
Cu2	0.01270	0.00540	0.01440	0.00000	0.00710	0.00000
Cu3	0.01130	0.00600	0.01110	0.00000	-0.00070	0.00000
Cu4	0.01240	0.00670	0.00750	0.00000	0.00330	0.00000
Ca	0.01020	0.01110	0.01340	0.00000	0.00390	0.00000
Cd	0.01020	0.01110	0.01340	0.00000	0.00390	0.00000
Mn	0.01020	0.01110	0.01340	0.00000	0.00390	0.00000
K	0.02250	0.02520	0.02370	0.00000	0.01060	0.00000
01	0.02170	0.01560	0.00930	-0.01010	0.00550	-0.00200
02	0.01740	0.00580	0.01350	0.00010	-0.00130	0.00200
03	0.00960	0.01380	0.01360	-0.00100	0.00050	-0.00690
04	0.00980	0.01130	0.01090	0.00270	0.00440	0.00220
05	0.01530	0.00620	0.01570	-0.00130	0.00780	-0.00170
06	0.01140	0.01070	0.00920	0.00190	0.00230	-0.00110
07	0.01260	0.01410	0.01400	-0.00190	0.00350	0.00430
08	0.02050	0.02300	0.00680	-0.01000	0.00470	-0.00060
09	0.00730	0.02400	0.03000	0.00000	0.00250	0.00000
010	0.01290	0.03820	0.01910	0.00000	0.00350	0.00000
0-h	0.02520	0.06270	0.04380	-0.02520	0.01820	-0.02770
0W	0.01610	0.01580	0.02750	0.00150	0.00180	-0.00030

```

data_15316-ICSD
#©2015 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.
_database_code_ICSD          15316
_audit_creation_date          1980/01/01
_audit_update_record           2000/07/15
_chemical_name_systematic      'Dicalcium Phosphate(V) chloride'
_chemical_formula_structural   'Ca2 (P O4) Cl'
_chemical_formula_sum          'Ca2 Cl1 O4 P1'
_chemical_name_mineral         Chlor-spodiosite
_publ_section_title
;
The crystal structures of the spodiosite analogs, Ca2 Cr O4 Cl and
Ca2 P O4 Cl
;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Acta Crystallographica (1,1948-23,1967)' 1967 23 166 171 ACCRA9
_publ_author_name              'Greenblatt, M.;Banks, E.;Post, B.'
_cell_length_a                 6.185(2)
_cell_length_b                 6.983(2)
_cell_length_c                 10.816(4)
_cell_angle_alpha              90.
_cell_angle_beta              90.
_cell_angle_gamma              90.
_cell_volume                   467.14
_cell_formula_units_z          4
_symmetry_space_group_name_H-M 'P b c m'
_symmetry_Int_Tables_number    57
_refine_ls_R_factor_all        0.043
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
 1  'x, -y+1/2, z+1/2'
 2  '-x, y+1/2, z'
 3  'x, y, -z+1/2'
 4  '-x, -y, -z'
 5  '-x, y+1/2, -z+1/2'
 6  'x, -y+1/2, -z'
 7  '-x, -y, z+1/2'
 8  'x, y, z'

```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Ca2+ 2
Cl1- -1
O2- -2
P5+ 5
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Ca1 Ca2+ 4 c 0.6336(1) 0.25 0 1. 0
Ca2 Ca2+ 4 d 0.1286(2) 0.4720(1) 0.25 1. 0
Cl1 Cl1- 4 d 0.5185(2) 0.2173(2) 0.25 1. 0
P1 P5+ 4 c 0.1381(2) 0.25 0 1. 0
O1 O2- 8 e 0.0105(4) 0.7277(3) 0.3855(1) 1. 0
O2 O2- 8 e 0.7160(4) 0.5764(3) 0.5233(2) 1. 0
```

```
#End of data_15316-ICSD
```

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Результат оптимизации исходной модели самплейта

```
***** Symmetrised Forces *****
*
*   Cartesian components (ev/A)
*
*   -----
*
*   x           y           z
*
*   *
*   H   1   -0.00706   0.00175   0.02004   *
*   H   2   -0.00059   -0.00082   0.00882   *
*   H   3   -0.00384   -0.00856   -0.01106   *
*   H   4   -0.00829   0.00928   0.00183   *
*   H   5   0.00728   -0.00482   0.00155   *
*   H   6   0.00188   0.00114   0.00331   *
*   H   7   0.00050   -0.00345   0.01134   *
*   H   8   0.01212   0.01758   -0.00028   *
*   H   9   0.01438   0.01747   -0.01548   *
*   H  10  -0.00565   0.00180   -0.00108   *
*   H  11  0.00706   0.00175   -0.02004   *
*   H  12  0.00059   -0.00082   -0.00882   *
*   H  13  0.00384   -0.00856   0.01106   *
*   H  14  0.00829   0.00928   -0.00183   *
*   H  15  -0.00728   -0.00482   -0.00155   *
*   H  16  -0.00188   0.00114   -0.00331   *
*   H  17  -0.00050   -0.00345   -0.01134   *
*   H  18  -0.01212   0.01758   0.00028   *
*   H  19  -0.01438   0.01747   0.01548   *
*   H  20  0.00565   0.00180   0.00108   *
*   H  21  0.00706   -0.00175   -0.02004   *
*   H  22  0.00059   0.00082   -0.00882   *
*   H  23  0.00384   0.00856   0.01106   *
*   H  24  0.00829   -0.00928   -0.00183   *
*   H  25  -0.00728   0.00482   -0.00155   *
*   H  26  -0.00188   -0.00114   -0.00331   *
*   H  27  -0.00050   0.00345   -0.01134   *
*   H  28  -0.01212   -0.01758   0.00028   *
*   H  29  -0.01438   -0.01747   0.01548   *
*   H  30  0.00565   -0.00180   0.00108   *
*   H  31  -0.00706   -0.00175   0.02004   *
*   H  32  -0.00059   0.00082   0.00882   *
*   H  33  -0.00384   0.00856   -0.01106   *
*   H  34  -0.00829   -0.00928   0.00183   *
*   H  35  0.00728   0.00482   0.00155   *
*   H  36  0.00188   -0.00114   0.00331   *
*   H  37  0.00050   0.00345   0.01134   *
*   H  38  0.01212   -0.01758   -0.00028   *
*   H  39  0.01438   -0.01747   -0.01548   *
*   H  40  -0.00565   -0.00180   -0.00108   *
*   O   1   0.01643   0.01157   0.00361   *
*   O   2   0.00152   -0.01232   -0.00733   *
*   O   3   0.01014   -0.01408   -0.00158   *
*   O   4   -0.00044   -0.01344   0.00299   *
*   O   5   -0.01084   -0.00743   0.00468   *
*   O   6   0.01510   0.00200   0.00338   *
*   O   7   0.00528   -0.00082   0.00440   *
*   O   8   0.00581   0.00552   0.00613   *
*   O   9   -0.00409   0.01745   0.00364   *
*   O  10  0.00837   -0.00026   0.00128   *
*   O  11  0.00337   0.01092   0.00830   *
*   O  12  0.00528   0.01223   -0.00552   *
*   O  13  0.00181   0.00644   0.00582   *
*   O  14  -0.00675   -0.00765   -0.00019   *
*   O  15  0.02260   0.01317   -0.01302   *
*   O  16  -0.00243   -0.00294   -0.00693   *
*   O  17  -0.01081   -0.00262   -0.01750   *
*   O  18  -0.00981   0.00090   -0.00681   *
*   O  19  0.00058   -0.01144   -0.00955   *
*   O  20  -0.00017   -0.01037   -0.01386   *
```

* O	21	-0.00481	0.02018	-0.00760	*
* O	22	-0.01643	0.01157	-0.00361	*
* O	23	-0.00152	-0.01232	0.00733	*
* O	24	-0.01014	-0.01408	0.00158	*
* O	25	0.00044	-0.01344	-0.00299	*
* O	26	0.01084	-0.00743	-0.00468	*
* O	27	-0.01510	0.00200	-0.00338	*
* O	28	-0.00528	-0.00082	-0.00440	*
* O	29	-0.00581	0.00552	-0.00613	*
* O	30	0.00409	0.01745	-0.00364	*
* O	31	-0.00837	-0.00026	-0.00128	*
* O	32	-0.00337	0.01092	-0.00830	*
* O	33	-0.00528	0.01223	0.00552	*
* O	34	-0.00181	0.00644	-0.00582	*
* O	35	0.00675	-0.00765	0.00019	*
* O	36	-0.02260	0.01317	0.01302	*
* O	37	0.00243	-0.00294	0.00693	*
* O	38	0.01081	-0.00262	0.01750	*
* O	39	0.00981	0.00090	0.00681	*
* O	40	-0.00058	-0.01144	0.00955	*
* O	41	0.00017	-0.01037	0.01386	*
* O	42	0.00481	0.02018	0.00760	*
* O	43	-0.01643	-0.01157	-0.00361	*
* O	44	-0.00152	0.01232	0.00733	*
* O	45	-0.01014	0.01408	0.00158	*
* O	46	0.00044	0.01344	-0.00299	*
* O	47	0.01084	0.00743	-0.00468	*
* O	48	-0.01510	-0.00200	-0.00338	*
* O	49	-0.00528	0.00082	-0.00440	*
* O	50	-0.00581	-0.00552	-0.00613	*
* O	51	0.00409	-0.01745	-0.00364	*
* O	52	-0.00837	0.00026	-0.00128	*
* O	53	-0.00337	-0.01092	-0.00830	*
* O	54	-0.00528	-0.01223	0.00552	*
* O	55	-0.00181	-0.00644	-0.00582	*
* O	56	0.00675	0.00765	0.00019	*
* O	57	-0.02260	-0.01317	0.01302	*
* O	58	0.00243	0.00294	0.00693	*
* O	59	0.01081	0.00262	0.01750	*
* O	60	0.00981	-0.00090	0.00681	*
* O	61	-0.00058	0.01144	0.00955	*
* O	62	0.00017	0.01037	0.01386	*
* O	63	0.00481	-0.02018	0.00760	*
* O	64	0.01643	-0.01157	0.00361	*
* O	65	0.00152	0.01232	-0.00733	*
* O	66	0.01014	0.01408	-0.00158	*
* O	67	-0.00044	0.01344	0.00299	*
* O	68	-0.01084	0.00743	0.00468	*
* O	69	0.01510	-0.00200	0.00338	*
* O	70	0.00528	0.00082	0.00440	*
* O	71	0.00581	-0.00552	0.00613	*
* O	72	-0.00409	-0.01745	0.00364	*
* O	73	0.00837	0.00026	0.00128	*
* O	74	0.00337	-0.01092	0.00830	*
* O	75	0.00528	-0.01223	-0.00552	*
* O	76	0.00181	-0.00644	0.00582	*
* O	77	-0.00675	0.00765	-0.00019	*
* O	78	0.02260	-0.01317	-0.01302	*
* O	79	-0.00243	0.00294	-0.00693	*
* O	80	-0.01081	0.00262	-0.01750	*
* O	81	-0.00981	-0.00090	-0.00681	*
* O	82	0.00058	0.01144	-0.00955	*
* O	83	-0.00017	0.01037	-0.01386	*
* O	84	-0.00481	-0.02018	-0.00760	*
* Na	1	0.01268	-0.00474	-0.01060	*
* Na	2	-0.01268	-0.00474	0.01060	*
* Na	3	-0.01268	0.00474	0.01060	*
* Na	4	0.01268	0.00474	-0.01060	*
* P	1	0.00080	0.01927	-0.00169	*
* P	2	0.00992	0.00221	-0.00989	*
* P	3	-0.00402	-0.00606	-0.01031	*

* P	4	-0.00720	-0.02014	0.01556	*
* P	5	-0.00080	0.01927	0.00169	*
* P	6	-0.00992	0.00221	0.00989	*
* P	7	0.00402	-0.00606	0.01031	*
* P	8	0.00720	-0.02014	-0.01556	*
* P	9	-0.00080	-0.01927	0.00169	*
* P	10	-0.00992	-0.00221	0.00989	*
* P	11	0.00402	0.00606	0.01031	*
* P	12	0.00720	0.02014	-0.01556	*
* P	13	0.00080	-0.01927	-0.00169	*
* P	14	0.00992	-0.00221	-0.00989	*
* P	15	-0.00402	0.00606	-0.01031	*
* P	16	-0.00720	0.02014	0.01556	*
* Cl	1	0.00273	0.00731	-0.00207	*
* Cl	2	-0.00273	0.00731	0.00207	*
* Cl	3	-0.00273	-0.00731	0.00207	*
* Cl	4	0.00273	-0.00731	-0.00207	*
* Ca	1	-0.00609	0.01033	-0.00086	*
* Ca	2	0.00609	0.01033	0.00086	*
* Ca	3	0.00609	-0.01033	0.00086	*
* Ca	4	-0.00609	-0.01033	-0.00086	*
* Cu	1	0.00053	-0.00005	-0.00052	*
* Cu	2	-0.00075	0.01830	0.00338	*
* Cu	3	0.02280	0.00048	-0.00479	*
* Cu	4	0.01442	-0.01241	-0.00853	*
* Cu	5	0.01752	-0.00041	-0.00074	*
* Cu	6	-0.00053	-0.00005	0.00052	*
* Cu	7	0.00075	0.01830	-0.00338	*
* Cu	8	-0.02280	0.00048	0.00479	*
* Cu	9	-0.01442	-0.01241	0.00853	*
* Cu	10	-0.01752	-0.00041	0.00074	*
* Cu	11	-0.00053	0.00005	0.00052	*
* Cu	12	0.00075	-0.01830	-0.00338	*
* Cu	13	-0.02280	-0.00048	0.00479	*
* Cu	14	-0.01442	0.01241	0.00853	*
* Cu	15	-0.01752	0.00041	0.00074	*
* Cu	16	0.00053	0.00005	-0.00052	*
* Cu	17	-0.00075	-0.01830	0.00338	*
* Cu	18	0.02280	-0.00048	-0.00479	*
* Cu	19	0.01442	0.01241	-0.00853	*
* Cu	20	0.01752	0.00041	-0.00074	*

\*\*\*\*\*

Pseudo atomic calculation performed for H 1s1

Converged in 15 iterations to a total energy of -12.2374 eV

Pseudo atomic calculation performed for O 2s2 2p4

Converged in 24 iterations to a total energy of -428.1540 eV

Pseudo atomic calculation performed for Na 2s2 2p6 3s1

Converged in 19 iterations to a total energy of -1228.0361 eV

Pseudo atomic calculation performed for P 3s2 3p3

Converged in 18 iterations to a total energy of -254.9405 eV

Pseudo atomic calculation performed for Cl 3s2 3p5

Converged in 21 iterations to a total energy of -441.3001 eV

Pseudo atomic calculation performed for Ca 3s2 3p6 4s2

Converged in 22 iterations to a total energy of -1004.5622 eV

Pseudo atomic calculation performed for Cu 3d10 4s1

Converged in 43 iterations to a total energy of -1451.7007 eV

Charge spilling parameter for spin component 1 = 0.78%

Atomic Populations (Mulliken)

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
H	1	0.59	0.00	0.00	0.00	0.59	0.41
H	2	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	3	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	4	0.55	0.00	0.00	0.00	0.55	0.45
H	5	0.62	0.00	0.00	0.00	0.62	0.38
H	6	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	7	0.58	0.00	0.00	0.00	0.58	0.42
H	8	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	9	0.57	0.00	0.00	0.00	0.57	0.43
H	10	0.61	0.00	0.00	0.00	0.61	0.39
H	11	0.59	0.00	0.00	0.00	0.59	0.41
H	12	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	13	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	14	0.55	0.00	0.00	0.00	0.55	0.45
H	15	0.62	0.00	0.00	0.00	0.62	0.38
H	16	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	17	0.58	0.00	0.00	0.00	0.58	0.42
H	18	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	19	0.57	0.00	0.00	0.00	0.57	0.43
H	20	0.61	0.00	0.00	0.00	0.61	0.39
H	21	0.59	0.00	0.00	0.00	0.59	0.41
H	22	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	23	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	24	0.55	0.00	0.00	0.00	0.55	0.45
H	25	0.62	0.00	0.00	0.00	0.62	0.38
H	26	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	27	0.58	0.00	0.00	0.00	0.58	0.42
H	28	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	29	0.57	0.00	0.00	0.00	0.57	0.43
H	30	0.61	0.00	0.00	0.00	0.61	0.39
H	31	0.59	0.00	0.00	0.00	0.59	0.41
H	32	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	33	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	34	0.55	0.00	0.00	0.00	0.55	0.45
H	35	0.62	0.00	0.00	0.00	0.62	0.38
H	36	0.54	0.00	0.00	0.00	0.54	0.46
H	37	0.58	0.00	0.00	0.00	0.58	0.42
H	38	0.60	0.00	0.00	0.00	0.60	0.40
H	39	0.57	0.00	0.00	0.00	0.57	0.43
H	40	0.61	0.00	0.00	0.00	0.61	0.39
O	1	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
O	2	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	3	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	4	1.85	5.03	0.00	0.00	6.88	-0.88
O	5	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
O	6	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	7	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
O	8	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
O	9	1.85	5.06	0.00	0.00	6.91	-0.91
O	10	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	11	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
O	12	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
O	13	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
O	14	1.86	5.07	0.00	0.00	6.92	-0.92
O	15	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
O	16	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
O	17	1.82	5.08	0.00	0.00	6.90	-0.90
O	18	1.82	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86

0	19	1.82	5.06	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	20	1.82	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	21	1.83	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	22	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	23	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	24	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	25	1.85	5.03	0.00	0.00	6.88	-0.88
0	26	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	27	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	28	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	29	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	30	1.85	5.06	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	31	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	32	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	33	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	34	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	35	1.86	5.07	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	36	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	37	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	38	1.82	5.08	0.00	0.00	6.90	-0.90
0	39	1.82	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
0	40	1.82	5.06	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	41	1.82	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	42	1.83	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	43	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	44	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	45	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	46	1.85	5.03	0.00	0.00	6.88	-0.88
0	47	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	48	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	49	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	50	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	51	1.85	5.06	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	52	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	53	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	54	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	55	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	56	1.86	5.07	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	57	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	58	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	59	1.82	5.08	0.00	0.00	6.90	-0.90
0	60	1.82	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
0	61	1.82	5.06	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	62	1.82	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	63	1.83	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	64	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	65	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	66	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	67	1.85	5.03	0.00	0.00	6.88	-0.88
0	68	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	69	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	70	1.85	5.09	0.00	0.00	6.94	-0.94
0	71	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	72	1.85	5.06	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	73	1.86	5.06	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	74	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	75	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	76	1.86	5.05	0.00	0.00	6.91	-0.91
0	77	1.86	5.07	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	78	1.85	5.02	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	79	1.85	5.08	0.00	0.00	6.93	-0.93
0	80	1.82	5.08	0.00	0.00	6.90	-0.90
0	81	1.82	5.03	0.00	0.00	6.86	-0.86
0	82	1.82	5.06	0.00	0.00	6.87	-0.87
0	83	1.82	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
0	84	1.83	5.10	0.00	0.00	6.92	-0.92
Na	1	2.07	5.75	0.00	0.00	7.82	1.18
Na	2	2.07	5.75	0.00	0.00	7.82	1.18
Na	3	2.07	5.75	0.00	0.00	7.82	1.18
Na	4	2.07	5.75	0.00	0.00	7.82	1.18
P	1	0.93	1.90	0.00	0.00	2.83	2.17

P	2	0.93	1.92	0.00	0.00	2.85	2.15
P	3	0.93	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	4	0.92	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	5	0.93	1.90	0.00	0.00	2.83	2.17
P	6	0.93	1.92	0.00	0.00	2.85	2.15
P	7	0.93	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	8	0.92	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	9	0.93	1.90	0.00	0.00	2.83	2.17
P	10	0.93	1.92	0.00	0.00	2.85	2.15
P	11	0.93	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	12	0.92	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	13	0.93	1.90	0.00	0.00	2.83	2.17
P	14	0.93	1.92	0.00	0.00	2.85	2.15
P	15	0.93	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
P	16	0.92	1.91	0.00	0.00	2.83	2.17
Cl	1	1.94	5.53	0.00	0.00	7.47	-0.47
Cl	2	1.94	5.53	0.00	0.00	7.47	-0.47
Cl	3	1.94	5.53	0.00	0.00	7.47	-0.47
Cl	4	1.94	5.53	0.00	0.00	7.47	-0.47
Ca	1	2.16	6.01	0.44	0.00	8.61	1.39
Ca	2	2.16	6.01	0.44	0.00	8.61	1.39
Ca	3	2.16	6.01	0.44	0.00	8.61	1.39
Ca	4	2.16	6.01	0.44	0.00	8.61	1.39
Cu	1	0.41	0.32	9.49	0.00	10.22	0.78
Cu	2	0.41	0.33	9.49	0.00	10.23	0.77
Cu	3	0.42	0.33	9.46	0.00	10.20	0.80
Cu	4	0.42	0.35	9.46	0.00	10.23	0.77
Cu	5	0.37	0.26	9.39	0.00	10.02	0.98
Cu	6	0.41	0.32	9.49	0.00	10.22	0.78
Cu	7	0.41	0.33	9.49	0.00	10.23	0.77
Cu	8	0.42	0.33	9.46	0.00	10.20	0.80
Cu	9	0.42	0.35	9.46	0.00	10.23	0.77
Cu	10	0.37	0.26	9.39	0.00	10.02	0.98
Cu	11	0.41	0.32	9.49	0.00	10.22	0.78
Cu	12	0.41	0.33	9.49	0.00	10.23	0.77
Cu	13	0.42	0.33	9.46	0.00	10.20	0.80
Cu	14	0.42	0.35	9.46	0.00	10.23	0.77
Cu	15	0.37	0.26	9.39	0.00	10.02	0.98
Cu	16	0.41	0.32	9.49	0.00	10.22	0.78
Cu	17	0.41	0.33	9.49	0.00	10.23	0.77
Cu	18	0.42	0.33	9.46	0.00	10.20	0.80
Cu	19	0.42	0.35	9.46	0.00	10.23	0.77
Cu	20	0.37	0.26	9.39	0.00	10.02	0.98

=====

	Bond	Population	Length (A)
H	13 -- O 83	0.58	0.97899
H	33 -- O 41	0.58	0.97899
H	23 -- O 20	0.58	0.97899
H	3 -- O 62	0.58	0.97899
H	36 -- O 42	0.57	0.97967
H	26 -- O 21	0.57	0.97967
H	6 -- O 63	0.57	0.97967
H	16 -- O 84	0.57	0.97967
H	24 -- O 20	0.56	0.98665
H	14 -- O 83	0.56	0.98665
H	4 -- O 62	0.56	0.98665
H	34 -- O 41	0.56	0.98665
H	29 -- O 18	0.57	0.98780
H	9 -- O 60	0.57	0.98780
H	19 -- O 81	0.57	0.98780
H	39 -- O 39	0.57	0.98780
H	40 -- O 39	0.60	0.99520
H	30 -- O 18	0.60	0.99520
H	20 -- O 81	0.60	0.99520
H	10 -- O 60	0.60	0.99520
H	17 -- O 82	0.59	0.99589
H	37 -- O 40	0.59	0.99589
H	27 -- O 19	0.59	0.99589
H	7 -- O 61	0.59	0.99589

H 38	--	O 40	0.59	0.99613
H 28	--	O 19	0.59	0.99613
H 8	--	O 61	0.59	0.99613
H 18	--	O 82	0.59	0.99613
H 32	--	O 17	0.60	0.99769
H 2	--	O 80	0.60	0.99769
H 12	--	O 59	0.60	0.99769
H 22	--	O 38	0.60	0.99769
H 21	--	O 38	0.58	1.00054
H 11	--	O 59	0.58	1.00054
H 1	--	O 80	0.58	1.00054
H 31	--	O 17	0.58	1.00054
H 15	--	O 84	0.55	1.01929
H 35	--	O 42	0.55	1.01929
H 25	--	O 21	0.55	1.01929
H 5	--	O 63	0.55	1.01929
H 29	--	H 30	-0.14	1.52955
H 9	--	H 10	-0.14	1.52955
H 39	--	H 40	-0.14	1.52955
H 19	--	H 20	-0.14	1.52955
O 76	--	P 16	0.68	1.53127
O 55	--	P 12	0.68	1.53127
O 13	--	P 4	0.68	1.53127
O 34	--	P 8	0.68	1.53127
O 72	--	P 15	0.64	1.54340
O 51	--	P 11	0.64	1.54340
O 9	--	P 3	0.64	1.54340
O 30	--	P 7	0.64	1.54340
O 56	--	P 12	0.65	1.54449
O 14	--	P 4	0.65	1.54449
O 77	--	P 16	0.65	1.54449
O 35	--	P 8	0.65	1.54449
O 68	--	P 14	0.64	1.54566
O 47	--	P 10	0.64	1.54566
O 5	--	P 2	0.64	1.54566
O 26	--	P 6	0.64	1.54566
O 52	--	P 11	0.65	1.54778
O 10	--	P 3	0.65	1.54778
O 73	--	P 15	0.65	1.54778
O 31	--	P 7	0.65	1.54778
O 43	--	P 9	0.64	1.54786
O 1	--	P 1	0.64	1.54786
O 64	--	P 13	0.64	1.54786
O 22	--	P 5	0.64	1.54786
O 27	--	P 6	0.66	1.54799
O 48	--	P 10	0.66	1.54799
O 6	--	P 2	0.66	1.54799
O 69	--	P 14	0.66	1.54799
H 33	--	H 34	-0.13	1.55252
H 13	--	H 14	-0.13	1.55252
H 23	--	H 24	-0.13	1.55252
H 3	--	H 4	-0.13	1.55252
O 45	--	P 9	0.63	1.55876
O 24	--	P 5	0.63	1.55876
O 3	--	P 1	0.63	1.55876
O 66	--	P 13	0.63	1.55876
O 74	--	P 15	0.64	1.55913
O 53	--	P 11	0.64	1.55913
O 32	--	P 7	0.64	1.55913
O 11	--	P 3	0.64	1.55913
O 65	--	P 13	0.63	1.56016
O 23	--	P 5	0.63	1.56016
O 44	--	P 9	0.63	1.56016
O 2	--	P 1	0.63	1.56016
O 70	--	P 14	0.62	1.56400
O 49	--	P 10	0.62	1.56400
O 7	--	P 2	0.62	1.56400
O 28	--	P 6	0.62	1.56400
O 79	--	P 16	0.62	1.56510
O 37	--	P 8	0.62	1.56510
O 58	--	P 12	0.62	1.56510

O 16	--	P 4	0.62	1.56510
H 25	--	O 61	0.15	1.57557
H 5	--	O 19	0.15	1.57557
H 35	--	O 82	0.15	1.57557
H 15	--	O 40	0.15	1.57557
O 67	--	P 13	0.56	1.58316
O 46	--	P 9	0.56	1.58316
O 4	--	P 1	0.56	1.58316
O 25	--	P 5	0.56	1.58316
H 11	--	H 12	-0.12	1.58501
H 21	--	H 22	-0.12	1.58501
H 1	--	H 2	-0.12	1.58501
H 31	--	H 32	-0.12	1.58501
O 50	--	P 10	0.55	1.58561
O 29	--	P 6	0.55	1.58561
O 8	--	P 2	0.55	1.58561
O 71	--	P 14	0.55	1.58561
H 35	--	H 36	-0.13	1.58662
H 25	--	H 26	-0.13	1.58662
H 5	--	H 6	-0.13	1.58662
H 15	--	H 16	-0.13	1.58662
O 33	--	P 7	0.54	1.58690
O 54	--	P 11	0.54	1.58690
O 12	--	P 3	0.54	1.58690
O 75	--	P 15	0.54	1.58690
H 37	--	H 38	-0.12	1.59226
H 27	--	H 28	-0.12	1.59226
H 7	--	H 8	-0.12	1.59226
H 17	--	H 18	-0.12	1.59226
O 36	--	P 8	0.52	1.59368
O 57	--	P 12	0.52	1.59368
O 15	--	P 4	0.52	1.59368
O 78	--	P 16	0.52	1.59368
H 31	--	O 1	0.09	1.66519
H 11	--	O 43	0.09	1.66519
H 1	--	O 64	0.09	1.66519
H 21	--	O 22	0.09	1.66519
H 18	--	O 30	0.09	1.73680
H 38	--	O 72	0.09	1.73680
H 28	--	O 51	0.09	1.73680
H 8	--	O 9	0.09	1.73680
H 22	--	O 68	0.08	1.74226
H 12	--	O 5	0.08	1.74226
H 2	--	O 26	0.08	1.74226
H 32	--	O 47	0.08	1.74226
H 30	--	O 3	0.08	1.77754
H 20	--	O 66	0.08	1.77754
H 10	--	O 45	0.08	1.77754
H 40	--	O 24	0.08	1.77754
H 27	--	O 60	0.08	1.80218
H 7	--	O 18	0.08	1.80218
H 17	--	O 39	0.08	1.80218
H 37	--	O 81	0.08	1.80218
O 73	--	Cu 18	0.32	1.90026
O 31	--	Cu 8	0.32	1.90026
O 52	--	Cu 13	0.32	1.90026
O 10	--	Cu 3	0.32	1.90026
O 55	--	Cu 15	0.28	1.91156
O 13	--	Cu 5	0.28	1.91156
O 34	--	Cu 10	0.28	1.91156
O 76	--	Cu 20	0.28	1.91156
O 57	--	Cu 8	0.24	1.91159
O 36	--	Cu 13	0.24	1.91159
O 78	--	Cu 3	0.24	1.91159
O 15	--	Cu 18	0.24	1.91159
O 77	--	Cu 19	0.31	1.92676
O 56	--	Cu 14	0.31	1.92676
O 14	--	Cu 4	0.31	1.92676
O 35	--	Cu 9	0.31	1.92676
O 47	--	Cu 15	0.22	1.93273
O 26	--	Cu 10	0.22	1.93273

O 5	-- Cu 5	0.22	1.93273
O 68	-- Cu 20	0.22	1.93273
O 64	-- Cu 20	0.23	1.93781
O 43	-- Cu 15	0.23	1.93781
O 1	-- Cu 5	0.23	1.93781
O 22	-- Cu 10	0.23	1.93781
O 51	-- Cu 15	0.26	1.93788
O 9	-- Cu 5	0.26	1.93788
O 30	-- Cu 10	0.26	1.93788
O 72	-- Cu 20	0.26	1.93788
O 54	-- Cu 9	0.23	1.93955
O 33	-- Cu 14	0.23	1.93955
O 75	-- Cu 4	0.23	1.93955
O 12	-- Cu 19	0.23	1.93955
O 57	-- Cu 6	0.23	1.94655
O 36	-- Cu 11	0.23	1.94655
O 78	-- Cu 1	0.23	1.94655
O 15	-- Cu 16	0.23	1.94655
O 48	-- Cu 14	0.30	1.94670
O 6	-- Cu 4	0.30	1.94670
O 69	-- Cu 19	0.30	1.94670
O 27	-- Cu 9	0.30	1.94670
O 58	-- Cu 12	0.30	1.94925
O 16	-- Cu 2	0.30	1.94925
O 37	-- Cu 7	0.30	1.94925
O 79	-- Cu 17	0.30	1.94925
O 65	-- Cu 16	0.29	1.96277
O 23	-- Cu 6	0.29	1.96277
O 44	-- Cu 11	0.29	1.96277
O 2	-- Cu 1	0.29	1.96277
O 75	-- Cu 1	0.23	1.96513
O 33	-- Cu 11	0.23	1.96513
O 54	-- Cu 6	0.23	1.96513
O 12	-- Cu 16	0.23	1.96513
O 71	-- Cu 2	0.22	1.96871
O 50	-- Cu 7	0.22	1.96871
O 29	-- Cu 12	0.22	1.96871
O 8	-- Cu 17	0.22	1.96871
O 74	-- Cu 17	0.29	1.96979
O 53	-- Cu 12	0.29	1.96979
O 11	-- Cu 2	0.29	1.96979
O 32	-- Cu 7	0.29	1.96979
O 70	-- Cu 16	0.28	1.97110
O 28	-- Cu 6	0.28	1.97110
O 49	-- Cu 11	0.28	1.97110
O 7	-- Cu 1	0.28	1.97110
O 50	-- Cu 8	0.23	1.97480
O 29	-- Cu 13	0.23	1.97480
O 8	-- Cu 18	0.23	1.97480
O 71	-- Cu 3	0.23	1.97480
O 25	-- Cu 14	0.23	1.98032
O 46	-- Cu 9	0.23	1.98032
O 4	-- Cu 19	0.23	1.98032
O 67	-- Cu 4	0.23	1.98032
O 25	-- Cu 12	0.23	1.98176
O 46	-- Cu 7	0.23	1.98176
O 67	-- Cu 2	0.23	1.98176
O 4	-- Cu 17	0.23	1.98176
O 66	-- Cu 18	0.28	1.98244
O 45	-- Cu 13	0.28	1.98244
O 3	-- Cu 3	0.28	1.98244
O 24	-- Cu 8	0.28	1.98244
H 17	-- H 35	-0.03	2.06949
H 15	-- H 37	-0.03	2.06949
H 7	-- H 25	-0.03	2.06949
H 5	-- H 27	-0.03	2.06949
H 13	-- H 33	-0.05	2.07929
H 3	-- H 23	-0.05	2.07929
H 9	-- H 27	-0.03	2.11310
H 7	-- H 29	-0.03	2.11310
H 19	-- H 37	-0.03	2.11310

H 17	--	H 39	-0.03	2.11310
H 18	--	H 35	-0.02	2.11452
H 15	--	H 38	-0.02	2.11452
H 8	--	H 25	-0.02	2.11452
H 5	--	H 28	-0.02	2.11452
H 39	--	C1 2	0.06	2.22158
H 19	--	C1 4	0.06	2.22158
H 29	--	C1 1	0.06	2.22158
H 9	--	C1 3	0.06	2.22158
H 6	--	H 26	-0.03	2.22731
H 16	--	H 36	-0.03	2.22731
H 13	--	O 41	-0.01	2.22876
H 23	--	O 62	-0.01	2.22876
H 3	--	O 20	-0.01	2.22876
H 33	--	O 83	-0.01	2.22876
H 17	--	H 38	-0.01	2.26483
H 8	--	H 27	-0.01	2.26483
H 7	--	H 28	-0.01	2.26483
H 18	--	H 37	-0.01	2.26483
H 23	--	O 49	0.02	2.27860
H 3	--	O 7	0.02	2.27860
H 33	--	O 70	0.02	2.27860
H 13	--	O 28	0.02	2.27860
H 24	--	C1 3	0.06	2.28941
H 4	--	C1 1	0.06	2.28941
H 34	--	C1 4	0.06	2.28941
H 14	--	C1 2	0.06	2.28941
O 81	--	Cu 10	0.10	2.31512
O 60	--	Cu 5	0.10	2.31512
O 39	--	Cu 20	0.10	2.31512
O 18	--	Cu 15	0.10	2.31512
O 82	--	Na 4	0.05	2.33035
O 61	--	Na 3	0.05	2.33035
O 19	--	Na 1	0.05	2.33035
O 40	--	Na 2	0.05	2.33035
O 63	--	Ca 3	0.14	2.34035
O 42	--	Ca 2	0.14	2.34035
O 21	--	Ca 1	0.14	2.34035
O 84	--	Ca 4	0.14	2.34035
O 77	--	Na 4	0.04	2.35991
O 35	--	Na 2	0.04	2.35991
O 56	--	Na 3	0.04	2.35991
O 14	--	Na 1	0.04	2.35991
H 26	--	O 63	0.01	2.38446
H 6	--	O 21	0.01	2.38446
H 36	--	O 84	0.01	2.38446
H 16	--	O 42	0.01	2.38446
O 41	--	Ca 2	0.12	2.38868
O 83	--	Ca 4	0.12	2.38868
O 62	--	Ca 3	0.12	2.38868
O 20	--	Ca 1	0.12	2.38868
O 27	--	Na 2	0.05	2.39338
O 48	--	Na 3	0.05	2.39338
O 6	--	Na 1	0.05	2.39338
O 69	--	Na 4	0.05	2.39338
H 19	--	H 34	-0.01	2.40291
H 14	--	H 39	-0.01	2.40291
H 9	--	H 24	-0.01	2.40291
H 4	--	H 29	-0.01	2.40291
O 58	--	Ca 3	0.08	2.43561
O 16	--	Ca 1	0.08	2.43561
O 37	--	Ca 2	0.08	2.43561
O 79	--	Ca 4	0.08	2.43561
O 80	--	Ca 4	0.12	2.43761
O 38	--	Ca 2	0.12	2.43761
O 59	--	Ca 3	0.12	2.43761
O 17	--	Ca 1	0.12	2.43761
H 34	--	O 42	-0.00	2.46180
H 14	--	O 84	-0.00	2.46180
H 24	--	O 21	-0.00	2.46180
H 4	--	O 63	-0.00	2.46180

H 20	--	H 37	-0.00	2.46707
H 17	--	H 40	-0.00	2.46707
H 10	--	H 27	-0.00	2.46707
H 7	--	H 30	-0.00	2.46707
H 22	--	H 33	-0.01	2.46947
H 2	--	H 13	-0.01	2.46947
H 23	--	H 32	-0.01	2.46947
H 3	--	H 12	-0.01	2.46947
O 65	--	Ca 4	0.07	2.47149
O 44	--	Ca 3	0.07	2.47149
O 2	--	Ca 1	0.07	2.47149
O 23	--	Ca 2	0.07	2.47149
O 68	--	O 69	-0.13	2.47611
O 47	--	O 48	-0.13	2.47611
O 26	--	O 27	-0.13	2.47611
O 5	--	O 6	-0.13	2.47611
O 31	--	Na 2	0.06	2.47913
O 52	--	Na 3	0.06	2.47913
O 10	--	Na 1	0.06	2.47913
O 73	--	Na 4	0.06	2.47913
O 53	--	Ca 3	0.07	2.48925
O 11	--	Ca 1	0.07	2.48925
O 74	--	Ca 4	0.07	2.48925
O 32	--	Ca 2	0.07	2.48925
O 51	--	O 52	-0.13	2.49507
O 9	--	O 10	-0.13	2.49507
O 72	--	O 73	-0.13	2.49507
O 30	--	O 31	-0.13	2.49507
O 76	--	O 79	-0.13	2.49584
O 34	--	O 37	-0.13	2.49584
O 55	--	O 58	-0.13	2.49584
O 13	--	O 16	-0.13	2.49584
O 28	--	Ca 2	0.08	2.49800
O 70	--	Ca 4	0.08	2.49800
O 49	--	Ca 3	0.08	2.49800
O 7	--	Ca 1	0.08	2.49800
O 72	--	O 74	-0.13	2.50218
O 51	--	O 53	-0.13	2.50218
O 9	--	O 11	-0.13	2.50218
O 30	--	O 32	-0.13	2.50218
O 64	--	O 66	-0.12	2.50307
O 43	--	O 45	-0.12	2.50307
O 1	--	O 3	-0.12	2.50307
O 22	--	O 24	-0.12	2.50307
O 22	--	O 23	-0.12	2.51623
O 43	--	O 44	-0.12	2.51623
O 1	--	O 2	-0.12	2.51623
O 64	--	O 65	-0.12	2.51623
O 68	--	O 70	-0.12	2.52210
O 47	--	O 49	-0.12	2.52210
O 26	--	O 28	-0.12	2.52210
O 5	--	O 7	-0.12	2.52210
O 76	--	O 77	-0.12	2.52241
O 34	--	O 35	-0.12	2.52241
O 55	--	O 56	-0.12	2.52241
O 13	--	O 14	-0.12	2.52241
O 56	--	O 57	-0.12	2.52518
O 14	--	O 15	-0.12	2.52518
O 35	--	O 36	-0.12	2.52518
O 77	--	O 78	-0.12	2.52518
H 17	--	O 72	-0.01	2.53056
H 37	--	O 30	-0.01	2.53056
H 27	--	O 9	-0.01	2.53056
H 7	--	O 51	-0.01	2.53056
H 23	--	O 47	0.00	2.53229
H 3	--	O 5	0.00	2.53229
H 33	--	O 68	0.00	2.53229
H 13	--	O 26	0.00	2.53229
O 78	--	O 79	-0.12	2.53463
O 36	--	O 37	-0.12	2.53463
O 57	--	O 58	-0.12	2.53463

O 15	--	O 16	-0.12	2.53463
O 52	--	O 54	-0.12	2.54031
O 31	--	O 33	-0.12	2.54031
O 10	--	O 12	-0.12	2.54031
O 73	--	O 75	-0.12	2.54031
O 53	--	O 54	-0.11	2.55094
O 32	--	O 33	-0.11	2.55094
O 11	--	O 12	-0.11	2.55094
O 74	--	O 75	-0.11	2.55094
O 48	--	O 50	-0.11	2.55200
O 6	--	O 8	-0.11	2.55200
O 69	--	O 71	-0.11	2.55200
O 27	--	O 29	-0.11	2.55200
O 65	--	O 67	-0.11	2.55650
O 44	--	O 46	-0.11	2.55650
O 2	--	O 4	-0.11	2.55650
O 23	--	O 25	-0.11	2.55650
O 66	--	O 67	-0.11	2.56237
O 45	--	O 46	-0.11	2.56237
O 3	--	O 4	-0.11	2.56237
O 24	--	O 25	-0.11	2.56237
O 49	--	O 50	-0.11	2.56407
O 28	--	O 29	-0.11	2.56407
O 7	--	O 8	-0.11	2.56407
O 70	--	O 71	-0.11	2.56407
H 38	--	P 15	-0.04	2.56734
H 18	--	P 7	-0.04	2.56734
H 28	--	P 11	-0.04	2.56734
H 8	--	P 3	-0.04	2.56734
O 64	--	O 67	-0.11	2.56797
O 43	--	O 46	-0.11	2.56797
O 1	--	O 4	-0.11	2.56797
O 22	--	O 25	-0.11	2.56797
O 51	--	O 54	-0.11	2.56911
O 9	--	O 12	-0.11	2.56911
O 30	--	O 33	-0.11	2.56911
O 72	--	O 75	-0.11	2.56911
O 47	--	O 50	-0.11	2.57358
O 5	--	O 8	-0.11	2.57358
O 68	--	O 71	-0.11	2.57358
O 26	--	O 29	-0.11	2.57358
O 34	--	O 36	-0.11	2.58109
O 76	--	O 78	-0.11	2.58109
O 55	--	O 57	-0.11	2.58109
O 13	--	O 15	-0.11	2.58109
O 24	--	Na 2	0.04	2.58342
O 66	--	Na 4	0.04	2.58342
O 45	--	Na 3	0.04	2.58342
O 3	--	Na 1	0.04	2.58342
O 40	--	O 84	-0.13	2.59096
O 21	--	O 61	-0.13	2.59096
O 19	--	O 63	-0.13	2.59096
O 42	--	O 82	-0.13	2.59096
O 44	--	O 45	-0.11	2.60125
O 23	--	O 24	-0.11	2.60125
O 2	--	O 3	-0.11	2.60125
O 65	--	O 66	-0.11	2.60125
O 69	--	O 70	-0.11	2.60251
O 48	--	O 49	-0.11	2.60251
O 6	--	O 7	-0.11	2.60251
O 27	--	O 28	-0.11	2.60251
H 16	--	C1 4	0.02	2.60662
H 36	--	C1 2	0.02	2.60662
H 26	--	C1 1	0.02	2.60662
H 6	--	C1 3	0.02	2.60662
O 56	--	O 58	-0.10	2.60814
O 14	--	O 16	-0.10	2.60814
O 77	--	O 79	-0.10	2.60814
O 35	--	O 37	-0.10	2.60814
O 73	--	O 74	-0.10	2.61671
O 52	--	O 53	-0.10	2.61671

O 10	--	O 11	-0.10	2.61671
O 31	--	O 32	-0.10	2.61671
O 38	--	Na 4	0.05	2.61769
O 80	--	Na 2	0.05	2.61769
O 59	--	Na 1	0.05	2.61769
O 17	--	Na 3	0.05	2.61769
H 38	--	O 82	-0.00	2.62847
H 28	--	O 61	-0.00	2.62847
H 18	--	O 40	-0.00	2.62847
H 8	--	O 19	-0.00	2.62847
H 18	--	H 38	0.00	2.64531
H 8	--	H 28	0.00	2.64531
Cl 3	--	Cu 14	0.12	2.64971
Cl 2	--	Cu 9	0.12	2.64971
Cl 1	--	Cu 4	0.12	2.64971
Cl 4	--	Cu 19	0.12	2.64971
O 43	--	O 59	-0.09	2.65187
O 22	--	O 38	-0.09	2.65187
O 1	--	O 17	-0.09	2.65187
O 64	--	O 80	-0.09	2.65187
H 23	--	P 10	-0.02	2.66066
H 3	--	P 2	-0.02	2.66066
H 33	--	P 14	-0.02	2.66066
H 13	--	P 6	-0.02	2.66066
O 43	--	O 51	-0.04	2.66750
O 22	--	O 30	-0.04	2.66750
O 1	--	O 9	-0.04	2.66750
O 64	--	O 72	-0.04	2.66750
O 43	--	O 47	-0.04	2.67466
O 1	--	O 5	-0.04	2.67466
O 64	--	O 68	-0.04	2.67466
O 22	--	O 26	-0.04	2.67466
H 17	--	O 76	-0.01	2.68638
H 27	--	O 13	-0.01	2.68638
H 7	--	O 55	-0.01	2.68638
H 37	--	O 34	-0.01	2.68638
O 69	--	O 77	-0.03	2.68890
O 27	--	O 35	-0.03	2.68890
O 48	--	O 56	-0.03	2.68890
O 6	--	O 14	-0.03	2.68890
O 66	--	O 73	-0.03	2.69015
O 24	--	O 31	-0.03	2.69015
O 45	--	O 52	-0.03	2.69015
O 3	--	O 10	-0.03	2.69015
H 31	--	P 1	-0.03	2.69755
H 1	--	P 13	-0.03	2.69755
H 21	--	P 5	-0.03	2.69755
H 11	--	P 9	-0.03	2.69755
H 30	--	P 1	-0.02	2.69956
H 10	--	P 9	-0.02	2.69956
H 40	--	P 5	-0.02	2.69956
H 20	--	P 13	-0.02	2.69956
O 53	--	O 58	-0.03	2.70901
O 32	--	O 37	-0.03	2.70901
O 11	--	O 16	-0.03	2.70901
O 74	--	O 79	-0.03	2.70901
O 44	--	O 49	-0.03	2.70980
O 23	--	O 28	-0.03	2.70980
O 2	--	O 7	-0.03	2.70980
O 65	--	O 70	-0.03	2.70980
O 33	--	O 48	-0.04	2.71531
O 27	--	O 54	-0.04	2.71531
O 6	--	O 75	-0.04	2.71531
O 12	--	O 69	-0.04	2.71531
H 1	--	O 72	-0.01	2.71970
H 31	--	O 9	-0.01	2.71970
H 21	--	O 30	-0.01	2.71970
H 11	--	O 51	-0.01	2.71970
O 40	--	O 72	-0.08	2.72944
O 19	--	O 51	-0.08	2.72944
O 9	--	O 61	-0.08	2.72944

O 30	--	O 82	-0.08	2.72944
C1 2	--	Cu 7	0.12	2.73229
C1 3	--	Cu 12	0.12	2.73229
C1 1	--	Cu 2	0.12	2.73229
C1 4	--	Cu 17	0.12	2.73229
H 16	--	O 79	-0.01	2.73626
H 26	--	O 16	-0.01	2.73626
H 6	--	O 58	-0.01	2.73626
H 36	--	O 37	-0.01	2.73626
O 26	--	O 80	-0.07	2.73688
O 17	--	O 47	-0.07	2.73688
O 5	--	O 59	-0.07	2.73688
O 38	--	O 68	-0.07	2.73688
O 47	--	O 55	-0.03	2.73694
O 5	--	O 13	-0.03	2.73694
O 26	--	O 34	-0.03	2.73694
O 68	--	O 76	-0.03	2.73694
H 31	--	O 2	-0.01	2.73785
H 1	--	O 65	-0.01	2.73785
H 21	--	O 23	-0.01	2.73785
H 11	--	O 44	-0.01	2.73785
H 40	--	Na 2	-0.14	2.73913
H 20	--	Na 4	-0.14	2.73913
H 30	--	Na 1	-0.14	2.73913
H 10	--	Na 3	-0.14	2.73913
O 20	--	O 62	-0.04	2.74375
O 41	--	O 83	-0.04	2.74375
H 32	--	O 20	-0.01	2.74386
H 2	--	O 83	-0.01	2.74386
H 22	--	O 41	-0.01	2.74386
H 12	--	O 62	-0.01	2.74386
H 37	--	O 82	-0.00	2.75253
H 27	--	O 61	-0.00	2.75253
H 17	--	O 40	-0.00	2.75253
H 7	--	O 19	-0.00	2.75253
O 45	--	O 60	-0.07	2.75605
O 3	--	O 18	-0.07	2.75605
O 66	--	O 81	-0.07	2.75605
O 24	--	O 39	-0.07	2.75605
O 24	--	O 57	-0.04	2.75837
O 36	--	O 45	-0.04	2.75837
O 15	--	O 66	-0.04	2.75837
O 3	--	O 78	-0.04	2.75837
O 31	--	O 50	-0.04	2.76404
O 29	--	O 52	-0.04	2.76404
O 8	--	O 73	-0.04	2.76404
O 10	--	O 71	-0.04	2.76404
O 75	--	O 78	-0.03	2.77043
O 54	--	O 57	-0.03	2.77043
O 33	--	O 36	-0.03	2.77043
O 12	--	O 15	-0.03	2.77043
O 29	--	O 36	-0.03	2.77607
O 71	--	O 78	-0.03	2.77607
O 50	--	O 57	-0.03	2.77607
O 8	--	O 15	-0.03	2.77607
O 23	--	O 57	-0.04	2.77867
O 15	--	O 65	-0.04	2.77867
O 36	--	O 44	-0.04	2.77867
O 2	--	O 78	-0.04	2.77867
O 39	--	O 82	-0.07	2.77929
O 40	--	O 81	-0.07	2.77929
O 19	--	O 60	-0.07	2.77929
O 18	--	O 61	-0.07	2.77929
H 25	--	Ca 1	-0.03	2.78387
H 5	--	Ca 3	-0.03	2.78387
H 35	--	Ca 2	-0.03	2.78387
H 15	--	Ca 4	-0.03	2.78387
O 25	--	O 58	-0.03	2.78624
O 37	--	O 46	-0.03	2.78624
O 16	--	O 67	-0.03	2.78624
O 4	--	O 79	-0.03	2.78624

H 22	--	P 14	-0.02	2.78697
H 32	--	P 10	-0.02	2.78697
H 12	--	P 2	-0.02	2.78697
H 2	--	P 6	-0.02	2.78697
O 25	--	O 56	-0.03	2.78996
O 35	--	O 46	-0.03	2.78996
O 14	--	O 67	-0.03	2.78996
O 4	--	O 77	-0.03	2.78996
O 32	--	O 50	-0.03	2.79002
O 29	--	O 53	-0.03	2.79002
O 11	--	O 71	-0.03	2.79002
O 8	--	O 74	-0.03	2.79002
H 32	--	Na 3	-0.15	2.79338
H 22	--	Na 4	-0.15	2.79338
H 12	--	Na 1	-0.15	2.79338
H 2	--	Na 2	-0.15	2.79338
Cl 4	--	Cu 18	0.09	2.79499
Cl 3	--	Cu 13	0.09	2.79499
Cl 2	--	Cu 8	0.09	2.79499
Cl 1	--	Cu 3	0.09	2.79499
Cl 4	--	Cu 16	0.10	2.79729
Cl 3	--	Cu 11	0.10	2.79729
Cl 1	--	Cu 1	0.10	2.79729
Cl 2	--	Cu 6	0.10	2.79729
H 12	--	O 6	-0.01	2.79876
H 22	--	O 69	-0.01	2.79876
H 32	--	O 48	-0.01	2.79876
H 2	--	O 27	-0.01	2.79876
H 28	--	Na 1	-0.15	2.80698
H 8	--	Na 3	-0.15	2.80698
H 38	--	Na 2	-0.15	2.80698
H 18	--	Na 4	-0.15	2.80698
H 38	--	O 80	-0.01	2.81079
H 28	--	O 59	-0.01	2.81079
H 8	--	O 17	-0.01	2.81079
H 18	--	O 38	-0.01	2.81079
O 39	--	O 76	-0.03	2.81247
O 18	--	O 55	-0.03	2.81247
O 13	--	O 60	-0.03	2.81247
O 34	--	O 81	-0.03	2.81247
O 83	--	O 84	-0.03	2.81504
O 62	--	O 63	-0.03	2.81504
O 20	--	O 21	-0.03	2.81504
O 41	--	O 42	-0.03	2.81504
O 25	--	O 33	-0.03	2.82600
O 46	--	O 54	-0.03	2.82600
O 4	--	O 12	-0.03	2.82600
O 67	--	O 75	-0.03	2.82600
O 51	--	O 55	-0.03	2.82998
O 30	--	O 34	-0.03	2.82998
O 9	--	O 13	-0.03	2.82998
O 72	--	O 76	-0.03	2.82998
O 7	--	O 75	-0.03	2.83678
O 33	--	O 49	-0.03	2.83678
O 28	--	O 54	-0.03	2.83678
O 12	--	O 70	-0.03	2.83678
O 67	--	O 71	-0.03	2.84093
O 46	--	O 50	-0.03	2.84093
O 4	--	O 8	-0.03	2.84093
O 25	--	O 29	-0.03	2.84093
H 29	--	O 55	-0.01	2.84643
H 19	--	O 34	-0.01	2.84643
H 9	--	O 13	-0.01	2.84643
H 39	--	O 76	-0.01	2.84643
H 1	--	Ca 4	-0.03	2.85443
H 21	--	Ca 2	-0.03	2.85443
H 11	--	Ca 3	-0.03	2.85443
H 31	--	Ca 1	-0.03	2.85443
H 35	--	Na 4	-0.16	2.86614
H 25	--	Na 3	-0.16	2.86614
H 5	--	Na 1	-0.16	2.86614

H 15	--	Na 2	-0.16	2.86614
H 15	--	O 80	-0.01	2.86830
H 35	--	O 38	-0.01	2.86830
H 25	--	O 17	-0.01	2.86830
H 5	--	O 59	-0.01	2.86830
O 39	--	O 72	-0.03	2.87563
O 30	--	O 81	-0.03	2.87563
O 18	--	O 51	-0.03	2.87563
O 9	--	O 60	-0.03	2.87563
H 29	--	Cu 15	-0.10	2.88332
H 19	--	Cu 10	-0.10	2.88332
H 9	--	Cu 5	-0.10	2.88332
H 39	--	Cu 20	-0.10	2.88332
O 42	--	O 84	-0.04	2.88615
O 21	--	O 63	-0.04	2.88615
H 17	--	H 37	0.00	2.88650
H 7	--	H 27	0.00	2.88650
H 12	--	O 1	-0.01	2.88841
H 22	--	O 64	-0.01	2.88841
H 2	--	O 22	-0.01	2.88841
H 32	--	O 43	-0.01	2.88841
H 16	--	H 34	-0.00	2.88953
H 6	--	H 24	-0.00	2.88953
H 4	--	H 26	-0.00	2.88953
H 14	--	H 36	-0.00	2.88953
H 31	--	Cu 5	-0.08	2.89185
H 1	--	Cu 20	-0.08	2.89185
H 11	--	Cu 15	-0.08	2.89185
H 21	--	Cu 10	-0.08	2.89185
H 30	--	O 10	-0.01	2.89363
H 10	--	O 52	-0.01	2.89363
H 40	--	O 31	-0.01	2.89363
H 20	--	O 73	-0.01	2.89363
H 18	--	O 31	-0.01	2.89681
H 28	--	O 52	-0.01	2.89681
H 8	--	O 10	-0.01	2.89681
H 38	--	O 73	-0.01	2.89681
H 11	--	H 28	0.00	2.90341
H 1	--	H 38	0.00	2.90341
H 18	--	H 21	0.00	2.90341
H 8	--	H 31	0.00	2.90341
H 34	--	Ca 2	-0.04	2.90411
H 14	--	Ca 4	-0.04	2.90411
H 24	--	Ca 1	-0.04	2.90411
H 4	--	Ca 3	-0.04	2.90411
O 80	--	O 83	-0.02	2.90798
O 59	--	O 62	-0.02	2.90798
O 17	--	O 20	-0.02	2.90798
O 38	--	O 41	-0.02	2.90798
H 20	--	O 64	-0.01	2.91217
H 30	--	O 1	-0.01	2.91217
H 10	--	O 43	-0.01	2.91217
H 40	--	O 22	-0.01	2.91217
H 36	--	Ca 2	-0.03	2.91399
H 26	--	Ca 1	-0.03	2.91399
H 6	--	Ca 3	-0.03	2.91399
H 16	--	Ca 4	-0.03	2.91399
H 39	--	O 83	-0.00	2.91794
H 19	--	O 41	-0.00	2.91794
H 29	--	O 62	-0.00	2.91794
H 9	--	O 20	-0.00	2.91794
H 18	--	O 32	-0.01	2.92223
H 38	--	O 74	-0.01	2.92223
H 28	--	O 53	-0.01	2.92223
H 8	--	O 11	-0.01	2.92223
H 6	--	H 25	0.00	2.92461
H 5	--	H 26	0.00	2.92461
H 16	--	H 35	0.00	2.92461
H 15	--	H 36	0.00	2.92461
O 57	--	P 5	-0.02	2.92841
O 15	--	P 13	-0.02	2.92841

O 36	--	P 9	-0.02	2.92841
O 78	--	P 1	-0.02	2.92841
H 29	--	O 61	-0.00	2.93421
H 9	--	O 19	-0.00	2.93421
H 19	--	O 40	-0.00	2.93421
H 39	--	O 82	-0.00	2.93421
O 54	--	P 6	-0.02	2.93814
O 33	--	P 10	-0.02	2.93814
O 75	--	P 2	-0.02	2.93814
O 12	--	P 14	-0.02	2.93814
O 50	--	P 7	-0.02	2.93900
O 29	--	P 11	-0.02	2.93900
O 71	--	P 3	-0.02	2.93900
O 8	--	P 15	-0.02	2.93900
H 30	--	Cu 3	-0.03	2.94684
H 20	--	Cu 18	-0.03	2.94684
H 10	--	Cu 13	-0.03	2.94684
H 40	--	Cu 8	-0.03	2.94684
H 27	--	Cu 5	-0.07	2.95095
H 7	--	Cu 15	-0.07	2.95095
H 37	--	Cu 10	-0.07	2.95095
H 17	--	Cu 20	-0.07	2.95095
H 13	--	O 80	-0.00	2.96412
H 33	--	O 38	-0.00	2.96412
H 23	--	O 17	-0.00	2.96412
H 3	--	O 59	-0.00	2.96412
O 40	--	O 82	-0.02	2.96725
O 19	--	O 61	-0.02	2.96725
H 38	--	O 39	-0.01	2.97037
H 18	--	O 81	-0.01	2.97037
H 28	--	O 18	-0.01	2.97037
H 8	--	O 60	-0.01	2.97037
H 29	--	O 3	-0.00	2.97254
H 9	--	O 45	-0.00	2.97254
H 39	--	O 24	-0.00	2.97254
H 19	--	O 66	-0.00	2.97254
O 25	--	P 12	-0.02	2.97460
O 46	--	P 8	-0.02	2.97460
O 67	--	P 4	-0.02	2.97460
O 4	--	P 16	-0.02	2.97460
H 23	--	O 48	-0.01	2.98421
H 3	--	O 6	-0.01	2.98421
H 33	--	O 69	-0.01	2.98421
H 13	--	O 27	-0.01	2.98421
H 20	--	H 21	0.01	2.99481
H 11	--	H 30	0.01	2.99481
H 10	--	H 31	0.01	2.99481
H 1	--	H 40	0.01	2.99481

All bands spilling parameter for spin component 1 = 0.78%

#### Hirshfeld Analysis

Species	Ion	Hirshfeld Charge (e)	Spin (hbar/2)
H	1	0.10	0.00
H	2	0.11	0.00
H	3	0.13	0.00
H	4	0.12	0.00
H	5	0.10	0.00
H	6	0.12	0.00
H	7	0.11	0.00
H	8	0.11	0.00
H	9	0.11	0.00
H	10	0.10	0.00
H	11	0.10	0.00
H	12	0.11	0.00
H	13	0.13	0.00
H	14	0.12	0.00
H	15	0.10	0.00

H	16	0.12	0.00
H	17	0.11	0.00
H	18	0.11	0.00
H	19	0.11	0.00
H	20	0.10	0.00
H	21	0.10	0.00
H	22	0.11	0.00
H	23	0.13	0.00
H	24	0.12	0.00
H	25	0.10	0.00
H	26	0.12	0.00
H	27	0.11	0.00
H	28	0.11	0.00
H	29	0.11	0.00
H	30	0.10	0.00
H	31	0.10	0.00
H	32	0.11	0.00
H	33	0.13	0.00
H	34	0.12	0.00
H	35	0.10	0.00
H	36	0.12	0.00
H	37	0.11	0.00
H	38	0.11	0.00
H	39	0.11	0.00
H	40	0.10	0.00
O	1	-0.24	0.00
O	2	-0.27	0.00
O	3	-0.26	0.00
O	4	-0.25	0.00
O	5	-0.24	0.00
O	6	-0.28	0.00
O	7	-0.26	0.00
O	8	-0.25	0.00
O	9	-0.23	0.00
O	10	-0.28	0.00
O	11	-0.26	0.00
O	12	-0.25	0.00
O	13	-0.26	0.00
O	14	-0.28	0.00
O	15	-0.25	0.00
O	16	-0.26	0.00
O	17	-0.24	0.00
O	18	-0.21	0.00
O	19	-0.21	0.00
O	20	-0.21	0.00
O	21	-0.24	0.00
O	22	-0.24	0.00
O	23	-0.27	0.00
O	24	-0.26	0.00
O	25	-0.25	0.00
O	26	-0.24	0.00
O	27	-0.28	0.00
O	28	-0.26	0.00
O	29	-0.25	0.00
O	30	-0.23	0.00
O	31	-0.28	0.00
O	32	-0.26	0.00
O	33	-0.25	0.00
O	34	-0.26	0.00
O	35	-0.28	0.00
O	36	-0.25	0.00
O	37	-0.26	0.00
O	38	-0.24	0.00
O	39	-0.21	0.00
O	40	-0.21	0.00
O	41	-0.21	0.00
O	42	-0.24	0.00
O	43	-0.24	0.00
O	44	-0.27	0.00
O	45	-0.26	0.00
O	46	-0.25	0.00

O	47	-0.24	0.00
O	48	-0.28	0.00
O	49	-0.26	0.00
O	50	-0.25	0.00
O	51	-0.23	0.00
O	52	-0.28	0.00
O	53	-0.26	0.00
O	54	-0.25	0.00
O	55	-0.26	0.00
O	56	-0.28	0.00
O	57	-0.25	0.00
O	58	-0.26	0.00
O	59	-0.24	0.00
O	60	-0.21	0.00
O	61	-0.21	0.00
O	62	-0.21	0.00
O	63	-0.24	0.00
O	64	-0.24	0.00
O	65	-0.27	0.00
O	66	-0.26	0.00
O	67	-0.25	0.00
O	68	-0.24	0.00
O	69	-0.28	0.00
O	70	-0.26	0.00
O	71	-0.25	0.00
O	72	-0.23	0.00
O	73	-0.28	0.00
O	74	-0.26	0.00
O	75	-0.25	0.00
O	76	-0.26	0.00
O	77	-0.28	0.00
O	78	-0.25	0.00
O	79	-0.26	0.00
O	80	-0.24	0.00
O	81	-0.21	0.00
O	82	-0.21	0.00
O	83	-0.21	0.00
O	84	-0.24	0.00
Na	1	0.24	0.00
Na	2	0.24	0.00
Na	3	0.24	0.00
Na	4	0.24	0.00
P	1	0.42	0.00
P	2	0.42	0.00
P	3	0.42	0.00
P	4	0.42	0.00
P	5	0.42	0.00
P	6	0.42	0.00
P	7	0.42	0.00
P	8	0.42	0.00
P	9	0.42	0.00
P	10	0.42	0.00
P	11	0.42	0.00
P	12	0.42	0.00
P	13	0.42	0.00
P	14	0.42	0.00
P	15	0.42	0.00
P	16	0.42	0.00
Cl	1	-0.17	0.00
Cl	2	-0.17	0.00
Cl	3	-0.17	0.00
Cl	4	-0.17	0.00
Ca	1	0.33	0.00
Ca	2	0.33	0.00
Ca	3	0.33	0.00
Ca	4	0.33	0.00
Cu	1	0.40	0.00
Cu	2	0.40	0.00
Cu	3	0.40	0.00
Cu	4	0.40	0.00
Cu	5	0.45	0.00

Cu	6	0.40	0.00
Cu	7	0.40	0.00
Cu	8	0.40	0.00
Cu	9	0.40	0.00
Cu	10	0.45	0.00
Cu	11	0.40	0.00
Cu	12	0.40	0.00
Cu	13	0.40	0.00
Cu	14	0.40	0.00
Cu	15	0.45	0.00
Cu	16	0.40	0.00
Cu	17	0.40	0.00
Cu	18	0.40	0.00
Cu	19	0.40	0.00
Cu	20	0.45	0.00

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Результат оптимизации модели «стронциосподиозита», полученной путём замены Ca на Sr и Cl на F в структуре горяиновита

BFGS: Final Enthalpy = -1.77577853E+004 eV  
BFGS: Final <frequency> = 5820.00471 cm-1  
BFGS: Final bulk modulus = 65.36214 GPa

```
*****
***** Symmetrised Forces *****
*
*   Cartesian components (ev/A)
* -----
*
*          x           y           z
*
* O      1  -0.01005  -0.02476  0.00330
* O      2  -0.00022  -0.00546  -0.00993
* O      3  0.01005   0.02476  0.00330
* O      4  0.00022   0.00546  -0.00993
* O      5  0.01005  -0.02476  -0.00330
* O      6  0.00022  -0.00546  0.00993
* O      7  -0.01005  0.02476  -0.00330
* O      8  -0.00022  0.00546  0.00993
* O      9  0.01005   0.02476  -0.00330
* O     10  0.00022  0.00546  0.00993
* O     11  -0.01005  -0.02476  -0.00330
* O     12  -0.00022  -0.00546  0.00993
* O     13  -0.01005   0.02476  0.00330
* O     14  -0.00022   0.00546  -0.00993
* O     15  0.01005  -0.02476  0.00330
* O     16  0.00022  -0.00546  -0.00993
* F      1  -0.00082   0.01777  0.00000
* F      2  0.00082  -0.01777  0.00000
* F      3  0.00082   0.01777  0.00000
* F      4  -0.00082  -0.01777  0.00000
* P      1  -0.00008  0.00000  0.00000
* P      2  0.00008  0.00000  0.00000
* P      3  0.00008  0.00000  -0.00000
* P      4  -0.00008  -0.00000  0.00000
* Sr     1  -0.01194  0.00000  0.00000
* Sr     2  0.01194  0.00000  0.00000
* Sr     3  0.01194  0.00000  0.00000
* Sr     4  -0.01194  0.00000  0.00000
* Sr     5  0.00860  -0.01440  0.00000
* Sr     6  -0.00860  0.01440  0.00000
* Sr     7  -0.00860  -0.01440  0.00000
* Sr     8  0.00860   0.01440  0.00000
*
*****
```

```
*****
***** Symmetrised Stress Tensor *****
*
*   Cartesian components (GPa)
* -----
*
*          x           y           z
*
* x      0.003292  0.000000  0.000000
* y      0.000000  0.019414  0.000000
* z      0.000000  0.000000  -0.003735
*
* Pressure: -0.0063
*
*****
```

Pseudo atomic calculation performed for O 2s2 2p4

Converged in 21 iterations to a total energy of -428.0584 eV

Pseudo atomic calculation performed for F 2s2 2p5

Converged in 25 iterations to a total energy of -643.4804 eV

Pseudo atomic calculation performed for P 3s2 3p3

Converged in 18 iterations to a total energy of -254.9036 eV

Pseudo atomic calculation performed for Sr 4s2 4p6 5s2

Converged in 22 iterations to a total energy of -885.8932 eV

Charge spilling parameter for spin component 1 = 1.17%

Atomic Populations (Mulliken)

Species	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
O	1	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	2	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	3	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	4	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	5	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	6	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	7	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	8	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	9	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	10	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	11	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	12	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	13	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	14	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
O	15	1.87	5.26	0.00	0.00	7.13	-1.13
O	16	1.87	5.27	0.00	0.00	7.14	-1.14
F	1	1.96	5.81	0.00	0.00	7.77	-0.77
F	2	1.96	5.81	0.00	0.00	7.77	-0.77
F	3	1.96	5.81	0.00	0.00	7.77	-0.77
F	4	1.96	5.81	0.00	0.00	7.77	-0.77
P	1	0.94	2.04	0.00	0.00	2.98	2.02
P	2	0.94	2.04	0.00	0.00	2.98	2.02
P	3	0.94	2.04	0.00	0.00	2.98	2.02
P	4	0.94	2.04	0.00	0.00	2.98	2.02
Sr	1	2.18	6.23	0.00	0.00	8.41	1.59
Sr	2	2.18	6.23	0.00	0.00	8.41	1.59
Sr	3	2.18	6.23	0.00	0.00	8.41	1.59
Sr	4	2.18	6.23	0.00	0.00	8.41	1.59
Sr	5	2.16	6.14	0.00	0.00	8.30	1.70
Sr	6	2.16	6.14	0.00	0.00	8.30	1.70
Sr	7	2.16	6.14	0.00	0.00	8.30	1.70
Sr	8	2.16	6.14	0.00	0.00	8.30	1.70

Bond	Population	Length (A)
O 3 -- P 1	0.64	1.55168
O 13 -- P 3	0.64	1.55168
O 9 -- P 4	0.64	1.55168
O 7 -- P 2	0.64	1.55168
O 1 -- P 2	0.64	1.55168
O 15 -- P 4	0.64	1.55168
O 11 -- P 3	0.64	1.55168
O 5 -- P 1	0.64	1.55168
O 4 -- P 1	0.65	1.56014
O 12 -- P 3	0.65	1.56014
O 2 -- P 2	0.65	1.56014
O 10 -- P 4	0.65	1.56014
O 14 -- P 3	0.65	1.56014
O 8 -- P 2	0.65	1.56014
O 6 -- P 1	0.65	1.56014
O 16 -- P 4	0.65	1.56014
F 4 -- Sr 6	0.06	2.37484
F 2 -- Sr 8	0.06	2.37484
F 1 -- Sr 7	0.06	2.37484
F 3 -- Sr 5	0.06	2.37484
O 11 -- Sr 5	0.11	2.49081
O 7 -- Sr 8	0.11	2.49081
O 1 -- Sr 5	0.11	2.49081
O 13 -- Sr 8	0.11	2.49081
O 9 -- Sr 6	0.11	2.49081
O 5 -- Sr 7	0.11	2.49081

0 3	--	Sr 6	0.11	2.49081
0 15	--	Sr 7	0.11	2.49081
0 3	--	O 5	-0.15	2.49806
0 11	--	O 13	-0.15	2.49806
0 9	--	O 15	-0.15	2.49806
0 1	--	O 7	-0.15	2.49806
0 12	--	O 14	-0.14	2.50378
0 4	--	O 6	-0.14	2.50378
0 10	--	O 16	-0.14	2.50378
0 2	--	O 8	-0.14	2.50378
0 16	--	Sr 2	0.08	2.50973
0 14	--	Sr 1	0.08	2.50973
0 12	--	Sr 1	0.08	2.50973
0 6	--	Sr 3	0.08	2.50973
0 4	--	Sr 3	0.08	2.50973
0 2	--	Sr 4	0.08	2.50973
0 10	--	Sr 2	0.08	2.50973
0 8	--	Sr 4	0.08	2.50973
0 12	--	O 13	-0.14	2.51557
0 10	--	O 15	-0.14	2.51557
0 2	--	O 7	-0.14	2.51557
0 1	--	O 8	-0.14	2.51557
0 4	--	O 5	-0.14	2.51557
0 3	--	O 6	-0.14	2.51557
0 9	--	O 16	-0.14	2.51557
0 11	--	O 14	-0.14	2.51557
0 15	--	Sr 5	0.03	2.54336
0 5	--	Sr 5	0.03	2.54336
0 11	--	Sr 7	0.03	2.54336
0 1	--	Sr 7	0.03	2.54336
0 9	--	Sr 8	0.03	2.54336
0 13	--	Sr 6	0.03	2.54336
0 7	--	Sr 6	0.03	2.54336
0 3	--	Sr 8	0.03	2.54336
0 12	--	Sr 3	0.07	2.57441
0 4	--	Sr 1	0.07	2.57441
0 10	--	Sr 4	0.07	2.57441
0 2	--	Sr 2	0.07	2.57441
0 14	--	Sr 3	0.07	2.57441
0 8	--	Sr 2	0.07	2.57441
0 16	--	Sr 4	0.07	2.57441
0 6	--	Sr 1	0.07	2.57441
0 16	--	Sr 8	-0.00	2.59712
0 8	--	Sr 7	-0.00	2.59712
0 12	--	Sr 6	-0.00	2.59712
0 10	--	Sr 5	-0.00	2.59712
0 6	--	Sr 8	-0.00	2.59712
0 2	--	Sr 6	-0.00	2.59712
0 14	--	Sr 7	-0.00	2.59712
0 4	--	Sr 5	-0.00	2.59712
0 3	--	O 4	-0.11	2.60461
0 13	--	O 14	-0.11	2.60461
0 11	--	O 12	-0.11	2.60461
0 9	--	O 10	-0.11	2.60461
0 7	--	O 8	-0.11	2.60461
0 5	--	O 6	-0.11	2.60461
0 1	--	O 2	-0.11	2.60461
0 15	--	O 16	-0.11	2.60461
0 3	--	Sr 1	0.02	2.66670
0 13	--	Sr 3	0.02	2.66670
0 15	--	Sr 4	0.02	2.66670
0 11	--	Sr 3	0.02	2.66670
0 9	--	Sr 4	0.02	2.66670
0 7	--	Sr 2	0.02	2.66670
0 5	--	Sr 1	0.02	2.66670
0 1	--	Sr 2	0.02	2.66670
F 2	--	Sr 3	0.12	2.70535
F 4	--	Sr 4	0.12	2.70535
F 4	--	Sr 1	0.12	2.70535
F 3	--	Sr 3	0.12	2.70535
F 3	--	Sr 2	0.12	2.70535

F 1	--	Sr 4	0.12	2.70535
F 1	--	Sr 1	0.12	2.70535
F 2	--	Sr 2	0.12	2.70535
O 5	--	O 15	-0.03	2.88765
O 1	--	O 11	-0.03	2.88765
O 7	--	O 13	-0.03	2.88765
O 3	--	O 9	-0.03	2.88765

Hirshfeld Analysis

Species	Ion	Hirshfeld Charge (e)	Spin (hbar/2)
O	1	-0.27	0.00
O	2	-0.27	0.00
O	3	-0.27	0.00
O	4	-0.27	0.00
O	5	-0.27	0.00
O	6	-0.27	0.00
O	7	-0.27	0.00
O	8	-0.27	0.00
O	9	-0.27	0.00
O	10	-0.27	0.00
O	11	-0.27	0.00
O	12	-0.27	0.00
O	13	-0.27	0.00
O	14	-0.27	0.00
O	15	-0.27	0.00
O	16	-0.27	0.00
F	1	-0.27	0.00
F	2	-0.27	0.00
F	3	-0.27	0.00
F	4	-0.27	0.00
P	1	0.46	0.00
P	2	0.46	0.00
P	3	0.46	0.00
P	4	0.46	0.00
Sr	1	0.46	0.00
Sr	2	0.46	0.00
Sr	3	0.46	0.00
Sr	4	0.46	0.00
Sr	5	0.44	0.00
Sr	6	0.44	0.00
Sr	7	0.44	0.00
Sr	8	0.44	0.00