

Гребенюк А. Г.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІГРАЦІЇ КАТІОНІВ ЛІТІЮ ІЗ ОБМІННОГО ПОЛОЖЕННЯ ДО ВАКАНТНИХ ОКТАЕДРИЧНИХ ПОЗИЦІЙ ШАРУВАТИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ

Методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричному наближенні МНДП виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної геометрії, електронної структури та ентальпії утворення молекулярних моделей кристалів каолініту та пірофіліту, що містять ізоморфні заміщення атомів алюмінію на магній в октаедричному шарі мінералів, а також компенсувальні іони літію на базальних поверхнях. Досліджено механізм міграції катіонів літію із обмінного положення до вакантних октаедричних позицій мінералів, визначено будову перехідного стану та енергію активації процесу. Одержані результати використано для аналізу відомих експериментальних даних.

Одним із маловивчених, і тому таким, що становить особливий інтерес, аспектів реакційної здатності твердих тіл є механізм твердофазових перетворень, що супроводжуються, на відміну від реакцій на поверхні твердих тіл, одночасним переміщенням великої кількості атомів. Найважливішим інструментом дослідження таких процесів на атомному рівні є побудова молекулярних (кластерних) моделей реакційної системи, різноманітні властивості якої можна дослідити шляхом квантово-хімічних розрахунків [1].

Це повідомлення присвячено модельному розгляду структурної перебудови поверхні найважливіших представників природних глинис-

тих мінералів - діоктаедричних шаруватих алюмосилікатів (двошарового каолініту та тришарового пірофіліту), структура яких утворена зчленуванням двох типів сіток - тетраедричної кремнекисневої і октаедричної алюмокисневогідроксильної [2]. Природні сполуки, як правило, містять ізоморфні заміщення і в тетраедричній ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$), і в октаедричній ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) сітках, причому надлишковий негативний заряд компенсується обмінними катіонами (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}), які розміщуються в міжшаровому просторі. Наявність ізоморфізму призводить до істотних змін у розподілі електронної густини у структурі мінералів [3]. При нагріванні до 420-570 К обмінні катіони малого розміру (Li^+ , Al^{3+})

мігрують до вакантних октаедричних позицій і втрачають здатність до обміну [4]. При подальшому нагріванні до температур 820-870 К, шаруваті силікати втрачають конституційну структуру, що супроводжується зменшенням координаційних чисел атомів алюмінію до 5 (пірофіліт) або навіть до 4 (каолінит) [5].

Усі розрахунки виконано квантово-хімічним методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричному наближенні МНДП [6] за допомогою програми [7]. При побудові базових моделей каолініту (84 атоми, склад $Al_6Si_6O_{12}(OH)_{24}(Al=O)_6$) і пірофіліту (102 атоми, склад $Al_6Si_{12}O_{24}(OH)_{24}(Al=O)_6$) (рис. 1) використано підхід, описаний раніше в [8, 9]. Ці моделі включають кільце з шести алюмокисневогідроксильних октаедрів, що мають спільні ребра з сусідами, а також одне або два кільця із кремнекисневих тетраедрів, що мають спільні вершини. Оптимізація геометричних параметрів цих кластерів призводить до результатів, що добре узгоджуються з експериментальними даними, які стосуються кристалічної структури [10-12] та енергетики [13] мінералів.

Згідно із сучасними уявленнями обмінні катіони шаруватих алюмосилікатів гідратовані та розміщуються головним чином на базальних поверхнях мінералів. При нагріванні вони дегідра-

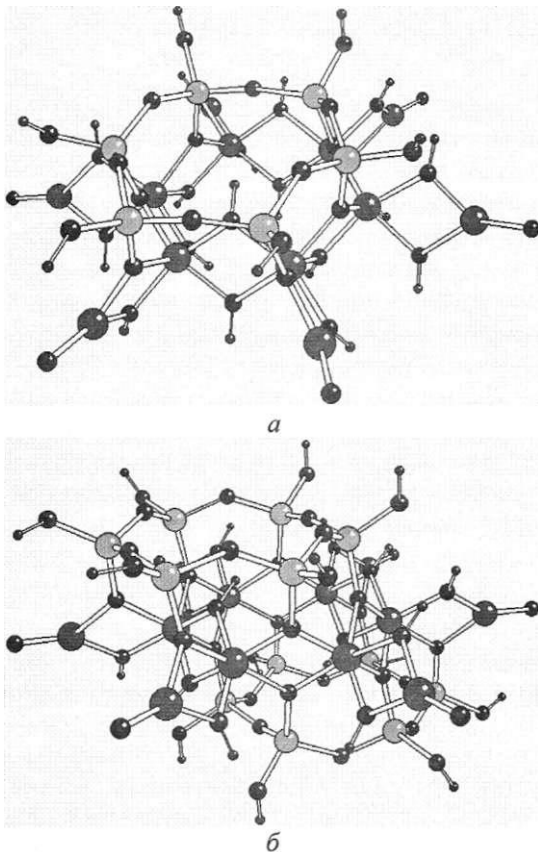


Рис. 1. Базові моделі каолініту (а) та пірофіліту (б)

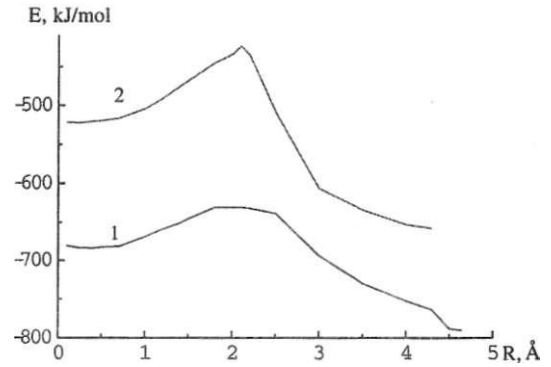


Рис. 2. Переріз поверхні потенціальної енергії для міграції іона літію в каолініті (1) та пірофіліті (2) (значення енергії (E) подано відносно базових моделей, R - відстань від іона до площини Mg-Al-Al)

туються та заглиблюються у дитригональні лунки кремнекисневих поверхонь. У працях [14-16] виконано квантово-хімічне моделювання цих процесів. Кальве та Прост [17] запропонували інтерпретацію процесу міграції обмінних катіонів до вакантних октаедричних позицій на основі найпростішої електростатичної моделі та оцінили енергію активації процесу в 250-330 кДж/моль, що можна зіставити з енергією розриву хімічних зв'язків.

Ми виконали розрахунок перерізу поверхні потенціальної енергії для руху дегідратованого іона літію із дитригональної лунки до октаедричної позиції моделей каолініту та пірофіліту, в яких один із атомів алюмінію замінено на атом магнію (рис. 2). Із наведених даних випливає, що енергія активації процесу становить 130 кДж/моль для каолініту та 235 кДж/моль для пірофіліту. Енергія положення катіона літію в октаедричній позиції вища, ніж енергія положення в дитригональній лунці на 110 (каолінит) або на 136 (пірофіліт) кДж/моль.

Всередині октаедра іони літію розташовуються таким чином, що мають координаційне число 4 (довжини зв'язків Li-O для каолініту змінюються в межах 2,24-2,51, а для пірофіліту - 2,21-2,27 Å), тоді як всередині дитригональної лунки (в обмінному положенні) вони мають короткі контакти з 4 атомами кисню (каолінит: 2,09-2,42; пірофіліт: 2,31-2,61 Å); а решта кисневих атомів моделей розташована на більших відстанях від атома літію (каолінит: 3,07-3,56; пірофіліт: 3,40-3,43 Å); в перехідному стані координаційне оточення атома літію має форму істотно деформованого тетраедра. На рис. 3 показана зміна найближчого координаційного оточення атома літію при його русі в структурі пірофіліту; у випадку каолініту ситуація істотно не змінюється.

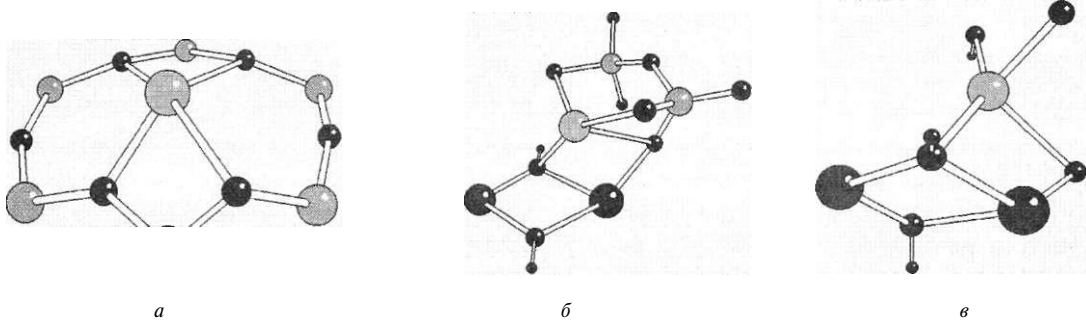


Рис. 3. Найближче координаційне оточення атома літію (велика сіра куля) в структурі пірофіліту: а - в обмінному положенні; б - в перехідному стані; в - в алюмокисневогідроксильному октаедрі

Слід зазначити, що при заміщенні кремнію на алюміній розміщення іона літію в октаедричній позиції виявляється нестійким і процес оптимізації призводить до його виштовхування за межі кластера.

Таким чином, застосування квантово-хімічних методів до моделювання структурних перетворень на поверхні та товщі твердого тіла до-

зволяє одержати нові дані, що розширюють наші знання про ці процеси. Перехід від найпростішої електростатичної моделі до кластерного квантово-хімічного моделювання приблизно у півтора-два рази зменшує розрахункові величини енергії активації процесу міграції іонів літію в структурі алюмосилікату, тобто дає змогу одержати більш реалістичні результати.

1. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysis // Chem. Rev.- 1989,- V. 89.- N 1,- P. 199-255.
2. Тарасевич Ю. И. Стрoение и химия поверхности слоистых силикатов - К.: Наук, думка, 1988 - 248 с.
3. Bleam N. F., Hoffmann R. Isomorphous substitution in phyllosilicates as an electronegativity perturbation: its effect on bonding and charge distribution // Inorg. Chem.- 1988.- V. 27.- N18.- P. 3180-3186.
4. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.- Киев: Наук, думка, 1975.- 352 с.
5. Формирование полиэдров [AlO₄] при дегидроксилировании слоистых соединений // Д. П. Клевицов, О. П. Криворучко, В. М. Матихин, Р. А. Бузнов, Б. П. Золотовский, С. М. Парамзин II Докл. АН СССР - 1987- Т. 295.- № 2.- С. 381-384.
6. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc.- 1977.- V. 99.- № 15- P. 4899-4907.
7. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Програма, реалізуюча метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структуры, химии.- 1987.-Т. 28.- № 5.- С. 155-156.
8. Гребенюк А. Г., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. Квантово-химическое изучение геометрических и энергетических характеристик кластерных моделей каолинита // Теорет. и эксперим. химия,- 1993.-Т. 29- № 3,- С. 214-218.
9. Гребенюк А. Г. Модельний розгляд дегідроксилювання пірофіліту // Наук, записки НАУКМА.- Т. 19. Спеціальний випуск: В 2 ч.; Ч. II.- Київ: КМ Academia, 2001 - С. 443-447.
10. Young R. A., Hewat A. W. Verification of the triclinic crystal structure of kaolinite // Clays and Clay Miner.- 1988 - V. 36.- N 3.- P. 225-232.
11. Wardle R., Brindley G. W. The crystal structures of pyrophyllite, ITc, and of its dehydroxylate // Amer. Miner.- 1972 - V. 57- N 5-6 - P. 732-750.
12. Giese R. F. Hydroxyl orientation in pyrophyllite // Nature. Phys. Sci.- 1973.- V. 241.- N 112.- P. 151.
13. Карнов И. К, Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии.- М.: Наука, 1968 - 143 с.
14. Пустовит А. А., Аксененко Е. В., Тарасевич Ю. И. Расчет структурных и энергетических характеристик элементов решетки каолинита (ZiOnГМАЮВДШОи-иШО методом МПДП // Теорет. и эксперим. химия,- 1992.- Т. 28.- № 3.- С. 262-265.
15. Аксененко Е. В., Тарасевич Ю. И. Квантово-химическое моделирование гидратации обменных ионов Li⁺ слоистых силикатов // Теорет. и эксперим. химия.- 1995- Т. 31.- № 6.- С. 379-381.
16. Тарасевич Ю. И., Аксененко Е. В. Квантово-химическое моделирование ионного обмена катионов щелочноземельных металлов в монтмориллоните // Укр. хим. журн.- 2001,- Т. 67.- № 3.- С. 8-13.
17. Calvet R., Prost R. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays // Clays and Clay Miner.- 1971.- V. 19,- N 3.- P. 175-186.

A. G. Grebenyuk

A QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF LITHIUM CATION MIGRATION FROM THE EXCHANGE POSITION INTO THE EMPTY OCTAHEDRAL SITES OF LAYER ALUMINOSILICATES

Quantum chemical calculations have been made on the equilibrium geometries, electronic structures as well as on the formation enthalpies of the molecular models for crystals of kaolinite and pyrophyllite containing isomorphous substitutions of magnesium atoms for aluminum ones in the octahedral layer of minerals as well compensating lithium ions on basal surfaces by the SCFMO LCAO method within the frameworks of semiempirical MNDO approximation. A lithium cation migration mechanism has been studied from the exchange position into the empty octahedral sites of minerals, the transition state structure and the activation energy of the process having been evaluated. The results obtained have been used for an analysis of the available experimental data.