

АДСОРБЦІЯ ВОДИ І СТАБІЛЬНІСТЬ МАЛИХ ЧАСТИНОК ОКСИДУ ЛІТІЮ: КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

У рамках напівемпіричного (метод МНДП) та неемпіричного (з використанням базисних наборів ОСТ-3Г та 6-31Г) підходів виконано квантовохімічні розрахунки енергетичних і геометричних характеристик молекулярних моделей оксиду літію. Показано, що адсорбція молекул води приводить до стабілізації малих частинок сполуки.

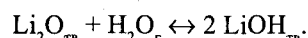
Молекулярні моделі твердих тіл широко використовуються сьогодні як ефективний інструмент дослідження фізико-хімічних властивостей їхнього об'єму та поверхні [1]. Особливий інтерес становить моделювання сполук, що мають структуру з великими координаційними числами атомів, оскільки задоволення граничних умов у таких випадках стикається з певними труднощами і є досить нетривіальним [2].

Метою цієї роботи є побудова і квантовохімічний аналіз молекулярних моделей кристалів оксиду літію, вибір якого за об'єкт дослідження зумовлений його порівняно простою будовою і практичним значенням [3]. Ця сполука має кубічну ґратку типу антифлюориту (параметр елементарної комірки $a = 463$ пм, міжатомна відстань Li-O 200 пм), в якій координаційне оточення атомів літію утворює тетраедр, а атомів кисню – куб [3]. Ентальпія утворення кристалічного Li_2O дорівнює 142,9 ккал/моль [4].

Квантовохімічному дослідженню електронної будови кристалів оксиду літію присвячено ряд робіт [5–9]. Властивості дефектів кристалічної структури цієї речовини детально розглянуто в роботах [10–12]. Виконано також дослідження властивостей твердого Li_2O у наближенні зануреного кластера, без урахування поляризації оточуючими іонами [13]. На підставі результатів детального вивчення електронних властивостей та просторової будови димерів оксиду літію [14] автори дійшли висновку, що малі кластери цієї сполуки повинні мати рівноважну структуру, яка помітно відрізняється від структури кристала. У зв'язку з цим виникає запитання, які фактори зумовлюють стабілізацію малих кластерів оксиду літію – попередників кристала.

Природним є припущення, що одним з таких факторів можуть бути молекули води, певним чином зв'язані з поверхнею мікрочастинок оксиду літію. Їх наявність може бути зумовлена, по-перше, гігроскопічною вологою, по-друге,

утворенням домішки гідроксиду літію, внаслідок рівноваги



Розглянуті нами молекулярні моделі оксиду літію були побудовані з урахуванням викладених вище міркувань (рис. 1 та 2). Їхня будова і властивості вивчалися квантовохімічним методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричному наближенні МНДП [15] за допомогою програми [16], а також неемпірично з використанням базисних наборів ОСТ-3Г та 6-31Г за програмою [17].

Основна молекулярна модель оксиду літію (див. рис. 1) має склад $\text{Li}_{64}\text{O}_{63}\text{H}_{62}$ і координаційну формулу $(\text{Li}^4\text{O}^8)_{13} \cdot (\text{Li}^4\text{O}^4\text{H})_{30} \cdot (\text{Li}^4\text{O}^2\text{H})_8 \cdot (\text{O}^4\text{H}_2)_{12}$, тобто містить 13 молекул Li_2O та 30 молекул LiOH , в яких координаційні числа атомів відповідають кристалічному оточенню, а також 8 молекул LiOH , в яких лише атоми літію є чотирикоординованими (ці молекули займають кутові позиції в основній молекулярній моделі), та 12 молекул води, в яких атоми кисню координовано до двох атомів літію (ці молекули розміщуються на ребрах основної молекулярної моделі). Аби врахува-

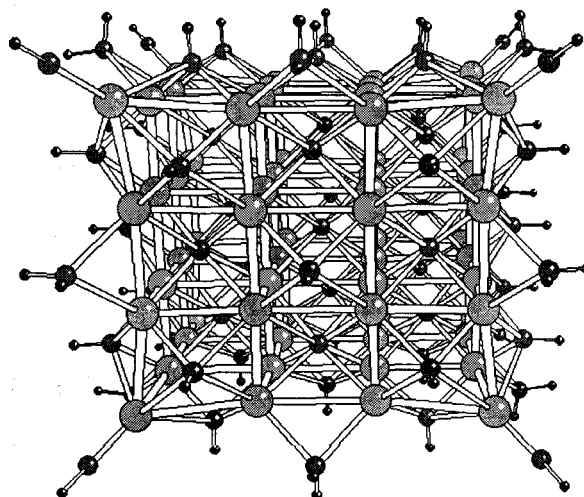


Рис. 1. Основна молекулярна модель оксиду літію $\text{Li}_{64}\text{O}_{63}\text{H}_{62}$ (великі кулі відповідають атомам літію)

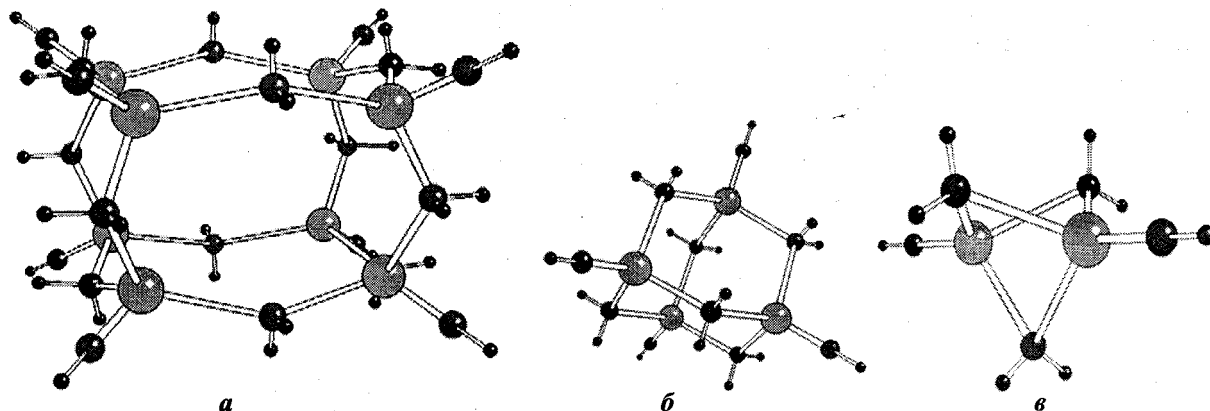


Рис. 2. Допоміжні молекулярні моделі оксиду літію (великі кулі відповідають атомам літію) зі складом:



ти викладені обставини, було побудовано і досліджено допоміжні молекулярні моделі (див. рис. 2), що містять у необхідному співвідношенні молекули гідроксиду літію і води у такій незвичайній координації. Крім того, для аналізу енергетичних характеристик необхідно залучити результати виконаних раніше квантовохімічних розрахунків молекулярних моделей гідроксиду літію [18].

Розглянемо спочатку результати, одержані в рамках методу МНДП. Порівняння експериментального (200 пм [3]) і теоретичного (239 пм) значень довжини зв'язку Li-O у кристалічній ґратці оксиду літію показує, що між ними в цілому є напівкількісна згода, однак різниця досить значна. Можливо, це можна пояснити недосконалістю параметризації методу МНДП, що призводить до переоцінки довжини координаційних зв'язків.

Обчислені методом МНДП значення ентальпії утворення молекулярних моделей оксиду літію (табл. 1) можна використати для визначення відповідної теоретичної величини для кристала цієї сполуки, якщо взяти до уваги координаційний склад моделей. Справді, з викладеного вище безпосередньо випливає, що теоретичне значення ентальпії утворення кристалічного оксиду літію дорівнює

$$\Delta H_f(\text{Li}_2\text{O})_{\text{кр}} = 1/13 \{ \Delta H_f(\text{Li}_{64}\text{O}_{63}\text{H}_{62}) - 30 \Delta H_f(\text{LiOH})_{\text{кр}} - \Delta H_f[(\text{LiOH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \}.$$

Згідно з [18], розрахована методом МНДП ентальпія утворення кристалічного LiOH дорівнює $-101,3$ ккал/моль (експериментальне значення становить $-105,1$ ккал/моль [3]), звідки шукає значення $\Delta H_f(\text{Li}_2\text{O})_{\text{кр}}$ дорівнює $-75,9$ ккал/моль, що майже вдвічі менше за експериментальну величину ($-142,9$ ккал/моль [4]). Зазначимо, що використання розрахованих значень ентальпії утворення для моделей, наведених на рис. 2 (б, в), замість такого для моделі (а) істотно не впливає на підсумковий результат.

Для уточнення результатів, одержаних методом МНДП, були виконані неемпіричні розрахунки моделей з використанням мінімального (ОСТ-3Г) та розширеного (6-31Г) базисних наборів. Результати розрахунків енергетичних характеристик наведено в табл. 1. Геометричні параметри кристала передаються в цілому краще в неемпіричних розрахунках, але перехід від базису ОСТ-3Г до базису 6-31Г істотно погіршує згоду з експериментом (розрахована довжина зв'язку Li-O дорівнює 194 (ОСТ-3Г) і 225 пм (6-31Г)).

Знайдені в неемпіричних розрахунках значення повної енергії моделей можна використати для оцінки енергії когезії оксиду літію, яка становить різницю ентальпії утворення сполуки в газовій фазі та в твердому стані (за даними [19], вона становить $-102,3$ ккал/моль). Використовуючи координаційні формули розглянутих нами моделей

Таблиця 1. Енергетичні характеристики молекулярних моделей Li_2O

Модель	Ентальпія утворення, ккал/моль (МНДП)	Повна енергія, а. о.	
		ОСТ-3Г	6-31Г
$\text{Li}_{64}\text{O}_{63}\text{H}_{62} \equiv (\text{Li}^4_2\text{O}^8)_{13} \cdot (\text{Li}^4\text{O}^4\text{H})_{30} \cdot (\text{Li}^4\text{O}^2\text{H})_8 \cdot (\text{O}^4\text{H}_2)_{12}$	-5359,98	-5167,8469	-5234,4593
$(\text{Li}^4\text{O}^2\text{H})_8 \cdot (\text{H}_2\text{O}^4)_{12}$	-1335,34	-1555,0063	-1575,6079
$(\text{Li}^4\text{O}^2\text{H})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O}^4)_6$	-670,17		
$(\text{Li}^4\text{O}^2\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}^4)_3$	-336,44		

та результати [18], а також беручи до уваги значення повної енергії молекули Li_2O (ОСТ-3Г: $-88,5815$ а. о.; 6-31Г: $-89,7624$ а. о.), неважко знайти, що розрахункова величина енергії когезії оксиду літію дорівнює

$$E_{\text{ког}}(\text{Li}_2\text{O}) = E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{кр}} - E(\text{Li}_2\text{O})_{\text{газ}} = \\ = 1/13 \{E(\text{Li}_{64}\text{O}_{63}\text{H}_{62}) - 15E[(\text{LiOH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + \\ + 15E[(\text{LiOH})_4] + 15E[(\text{LiOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] - \\ - E[(\text{LiOH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]\} - E(\text{Li}_2\text{O}).$$

Підставивши у це рівняння числові дані, одержано величини $-153,3$ (ОСТ-3Г) та $-100,5$ ккал/моль (6-31Г). Аналогічний розрахунок методом МНДП дає лише $-40,7$ ккал/моль. Таким чином, вико-

ристання базису 6-31Г дає можливість відтворити експериментальні енергетичні величини найкращим чином.

Аналіз розрахованих параметрів просторової будови та енергетичних характеристик розглянутих моделей вказує на їхню стабільність (що забезпечується адсорбцією кількох молекул води) і відповідність експериментальним даним. За наявності досить великої кількості молекул у таких асоціатах вони можуть розглядатись як мікрочастинки твердої речовини.

Автор висловлює подяку проф. М. У. Шмідту (університет штату Айова, Еймс, США) за надання тексту програми GAMESS мовою Фортран.

1. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev.– 1989.– 89, № 1.– P. 199–255.
2. Гребенюк А. Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. записки НАУКМА.– Т. 18. Хімічні науки.– 2000.– С. 25–34.
3. Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия.– М.: Химия, 1970.– 408 с.
4. Johnson G. K., Grow R. T., Hubbard W. N. The enthalpy of formation of lithium oxide (Li_2O) // J. Chem. Thermodyn.– 1975.– 7, № 8.– P. 781–786.
5. Dovesi R. Ab initio Hartree-Fock extended basis set calculation of the electronic structure of crystalline lithium oxide // Solid State Commun.– 1985.– 54, № 2.– P. 183–185.
6. Dovesi R., Roetti C., Freyria-Fava C., Principe M. and Saunders V. R. On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study // Chem. Phys.– 1991.– 156, № 1.– P. 11–19.
7. Sutjianto A., Tam S. W., Pandey R., Curtiss L. A. and Johnson C. E. Ab initio calculations for dissociative hydrogen adsorption on lithium oxide surfaces // J. Nucl. Mater.– 1995.– 219.– P. 250–258.
8. Ouzzani T., Lichanot A. and Pisani C. Effect of the quality of the atomic orbitals basis set on the relaxation and electronic structure of the (110) surface of lithium oxide // J. Phys. Chem. Solids.– 1995.– 56, № 7.– P. 915–918.
9. Shukla A., Dolg M. and Fulde P. Towards a quantum-chemical description of crystalline insulators: A Wannier-function-based Hartree-Fock study of Li_2O and Na_2O // J. Chem. Phys.– 1998.– 108, № 20.– P. 8521–8527.
10. De Vita A., Gillan M. J., Lin J. S., Payne M. C., Štich I. and Clarke L. J. Defect energetics in oxide materials from first principles // Phys. Rev. Lett.– 1992.– 68, № 22.– P. 3319–3332.
11. Shah R., De Vita A. and Payne M. C. Ab initio study of tritium defects in lithium oxide // J. Phys.: Condens. Matter.– 1995.– 7, № 35.– P. 6981–6992.
12. Jacobs P. W. M., Rycerz Z. A. and Kotomin E. A. Computer simulation of Frenkel defects in MgO and Li_2O // Укр. фіз. журн.– 1995.– 40, № 7.– С. 683–693.
13. Shluger A., Itoh N. and Noda K. Mechanism of tritium diffusion in Li_2O : quantum chemical simulation // J. Phys.: Condens. Matter.– 1991.– 3, № 49.– P. 9895–9906.
14. Finocci F. and Noguera C. Metal segregation and electronic properties of lithium suboxide clusters // Phys. Rev. B.– 1998.– 57, № 23.– P. 14646–14664.
15. Dewar M. J. S. and Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc.– 1977.– 99, № 15.– P. 4899–4907.
16. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. П. / Програма, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структ. химии.– 1987.– 28, № 5.– С. 155–156.
17. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M. and Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem.– 1993.– 14, № 11.– P. 1347–1363.
18. Grebenyuk A. G. Stabilizing small particles of lithium hydroxide with adsorbed water molecules: a quantum chemical study // Chemistry, Physics, and Technology of Surfaces (Issues 7–8) / Editor-in-Chief A. A. Chuiko.– К.: KM Academia, 2002.– Issue 7.– P. 82–88.
19. Купеев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.– М.: Химия, 1970.– 520 с.

A. Grebenyuk

WATER ADSORPTION AND STABILITY OF LITHIUM OXIDE SMALL PARTICLES: A QUANTUM CHEMICAL STUDY

Quantum chemical calculations have been made on the energy and geometry of lithium oxide molecular models within the frameworks of both semiempirical (the MNDO method) and ab initio (the STO-3G and 6-31G basis sets being used) approaches. The adsorption of water molecules has been shown to result in stabilizing small particles of the compound.