

УДК 544.723.2

## АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КАОЛИНИТА И ЕЕ РОЛЬ ПРИ АДсорБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2023 г. А. С. Каспржицкий<sup>1</sup>, \*, Г. И. Лазоренко<sup>1</sup>, А. А. Кругликов<sup>1</sup>, В. А. Явна<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»,  
пл. Ростовского полка народного ополчения, 2, Ростов-на-Дону, 344038 Россия

\*e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 12.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Адсорбционная способность краевых и базальных поверхностей каолинита может сильно различаться. Эти особенности определяют характер его адсорбционного поведения, оставаясь мало изученными. При этом, именно анизотропия краевой поверхности определяет широкую область применения каолинита в геохимических, экологических и технологических приложениях. В работе с использованием первопринципных расчетов определено влияние анизотропии поверхности каолинита на ее адсорбционную способность. Изучен механизм связывания молекул воды с наиболее стабильными поверхностями каолинита: (001), (00 $\bar{1}$ ), (010), (110). Установлено, что наиболее энергетически выгодные адсорбционные конфигурации молекул воды возникают на краевой поверхности (010), превышая в ~4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности (00 $\bar{1}$ ). Возникающая энергетическая разница обусловлена участием в адсорбционном механизме кроме поверхностных кислородов также гидроксильных групп, отсутствие которых значительно снижает вероятности образования водородных связей. Полученные результаты находятся в согласии с результатами существующих исследований.

DOI: 10.31857/S0023291222600596, EDN: UTFKLP

### ВВЕДЕНИЕ

Каолинит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  принадлежит к подгруппе минералов каолина-серпентина и часто встречается в различных почвах и осадочных породах [1]. Структура каолинита характеризуется сеткой тетраэдров  $\text{SiO}_4$  (Т), образующих силоксановый лист, и связанных с диоктаэдрическим листом октаэдров  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  (О), формирующих повторяющуюся многослойную структуру ТО [2, 3]. Координационное окружение каждого Al включает одну внутреннюю и три поверхностных гидроксильных группы. Обычно демонстрируя идеальную стехиометрию и имея ограниченное количество примесей, каолинит является незаряженным. Водородные связи между базальными гидроксильными группами О-слоя и базальным силоксановым кислородом Т-слоя приводят к стабильным взаимодействиям ТО–ТО, которые в конечном итоге создают слоистую протяженную структуру кристалла вдоль оси  $c$  [3]. Гексагональные атомные кольцевые структуры листов Т и О приводят к образованию макроскопических кристаллов гексагональной формы с заканчивающимися краевыми структурами [4], адсорбционная активность которых является предметом данного теоретиче-

ского исследования. Именно анизотропия краевой поверхности, на долю которой приходится от 18 до 30.4% от общей площади, определяет широкую область применения каолинита в геохимических, экологических и технологических приложениях [5–7].

В последнее время стало понятно, что адсорбция молекул воды на базальных поверхностях каолинита отличается от таковой на его краях, которые контролируются атомными центрами –Al–O и –Si–O, возникающими при разрыве связей [8]. Сложность наблюдения краевой структуры частиц каолинита не позволяет в полной мере изучить на них адсорбцию молекул воды. Хотя именно структура краевых участков может сильно влиять на адсорбционную способность поверхности каолинита [3]. В этом случае важную роль в изучении структуры краев каолинита играет моделирование [9, 10]. Адсорбционное поведение молекул воды на поверхностях каолинита является предметом исследования широкого класса теоретических и экспериментальных работ [11–28]. К настоящему времени с использованием квантово-химических и молекулярных методов расчета детально исследовано адсорбционное поведение молекул воды и других молекулярных систем на

базальных поверхностях каолинита, которые характеризуются различным типом поверхностного (силоксанового/гидроксильного) интерфейса [10–27, 29–31]. Это обусловлено слоистой кристаллической структурой каолинита, которая позволяет естественным образом разделить минерал вдоль базальных поверхностей. В расположении молекул воды на силоксановой плоскости каолинита преобладают водородные связи между молекулами воды [14–16, 18–25]. Напротив, ОН-группы гидроксильной поверхности каолинита сильно взаимодействуют с водой и определяют ориентацию молекул в водной пленке [19–25]. При формировании монослойных водных пленок на силоксановой поверхности каолинита, молекулы обладают слабогидрофобными свойствами [15, 20–25]. Изученные механизмы связывания органических молекул, таких как формамид [29], молочная кислота [30] и глюкоза [31], с базальными поверхностями также указывают на важную роль водородных связей.

Для краев частиц построение модели поверхности каолинита усложняется наличием разного типа адсорбционных центров, возникающих при разрыве (Si–O/Al–O) связей. Это ограничение при построении моделей краевой поверхности могло оказаться одним из факторов, которые привели лишь к частичному исследованию поведения простых молекул на краевых участках каолинита [32, 33]. Имеющиеся разрозненные результаты исследований не дают полного представления об адсорбционном поведении и механизмах образования связей молекулы с атомами краевых поверхностей [32, 33].

Цель данного исследования и его новизна заключается в полном сравнительном изучении адсорбционного поведения и механизмов связывания молекул воды на существующих стабильных краевых поверхностях каолинита. Выбор каолинита в качестве объекта исследования обусловлен преимущественной стабильностью его кристаллической структуры, которая слабо подвержена изоморфным замещениям, что позволяет рассматривать ее в качестве идеальной (модельной) системы. Преимущественное отсутствие изменений в его кристаллической структуре, в том числе изоморфных замещений, позволяет изучить механизм адсорбции молекул, как на базальных, так и на краевых поверхностях, без влияния дополнительных факторов, вызванных локальными структурными нарушениями. Кроме того, каолинит обладает ярко выраженными различиями в структуре базальных поверхностных силоксановых и гиббситоподобных слоев. Это позволяет установить особенности поведения молекул воды для поверхностей, характерных не только для каолинита, но и для других классов глинистых минералов.

Задачей исследования являлось изучение особенностей адсорбционного поведения молекулы

воды, что позволяет оценить ее степень сродства к краевым поверхностям каолинита, их гидрофобные или гидрофильные участки. В работе определены центры адсорбции рассмотренных минеральных поверхностей и проанализирован механизм связывания с ними молекул воды. Анализ выполнен на основе структурных и энергетических характеристик наиболее стабильных адсорбционных состояний молекулы воды. Для решения данной задачи использован комплекс методов Монте-Карло и теории функционала плотности. Это позволяет обеспечить отбор с использованием метода Монте-Карло наиболее низкоэнергетических состояний молекул воды, которые в дальнейшем были дополнительно оптимизированы с использованием теории функционала плотности для всех рассмотренных поверхностей каолинита.

## МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

### *Модели*

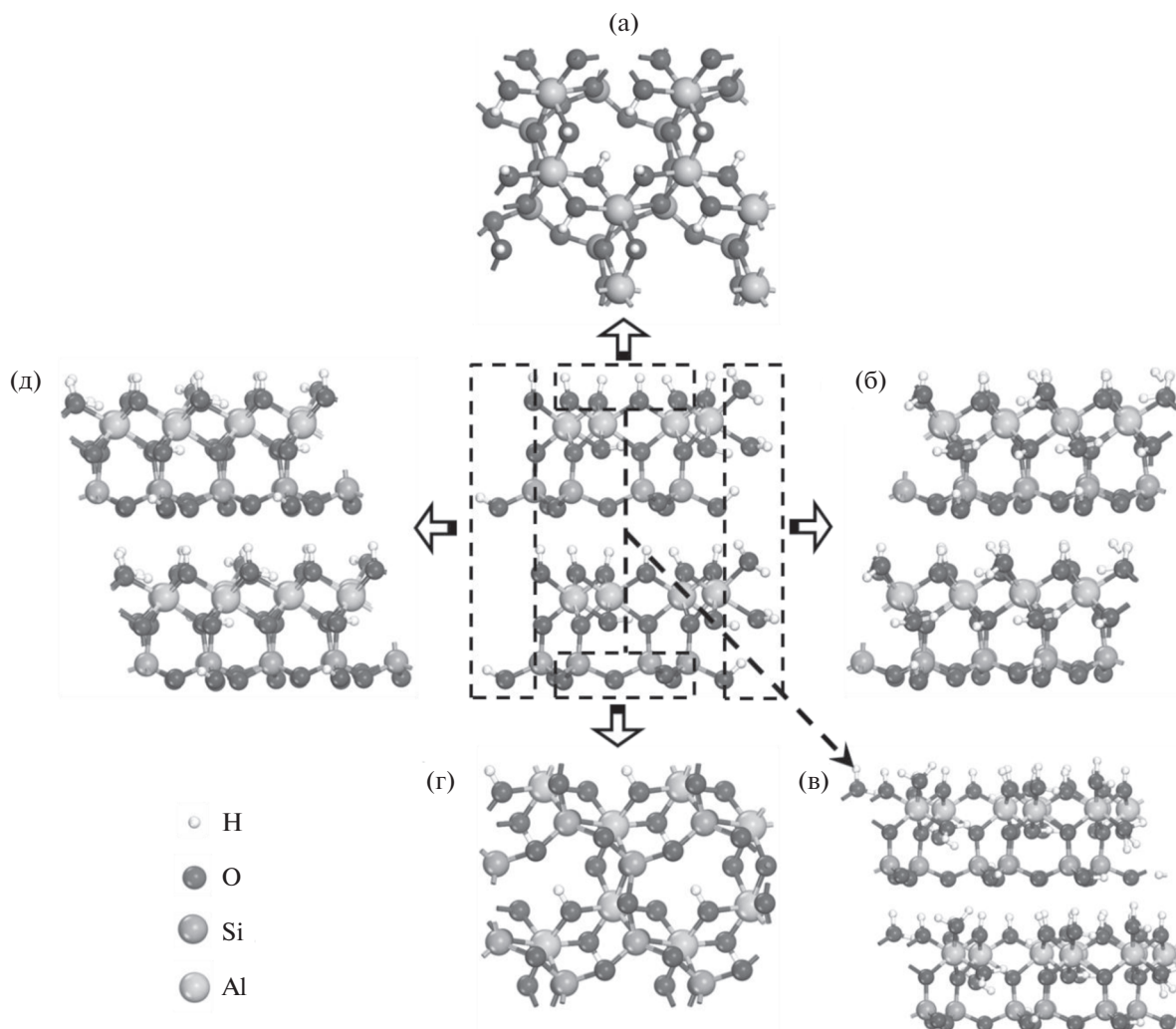
В работе использована элементарная ячейка кристалла каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  с параметрами  $5.15 \text{ \AA} \times 8.94 \text{ \AA} \times 7.40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.69^\circ$ ,  $\beta = 89.82^\circ$ ,  $\gamma = 104.61^\circ$  [34]. Положения атомов водорода и ориентация кристаллических ОН-групп в элементарной ячейке были определены на основе работы [35].

Модели краевых поверхностей были построены на основе предварительно оптимизированной суперячейки  $2 \times 1 \times 2$  путем расслоения объемного кристалла вдоль наиболее часто наблюдаемых кристаллографических плоскостей каолинита: (001), (00 $\bar{1}$ ), (010), (110) и (1 $\bar{1}$ 0) [4], которые представлены на рис. 1. Положения плоскостей расслоения были выбраны из условия минимизации количества оборванных связей.

Согласно работе [36], наблюдаемая структура краевых поверхностей (010) и (110) соответствует АС типу цепи (рис. 2б, 2д), а (1 $\bar{1}$ 0) соответствует В типу цепи (рис. 2в) [36]. Оборванные связи были скомпенсированы с помощью химической сорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  для получения нулевого суммарного заряда моделей. В периодической модели соседние минеральные поверхности были разделены вакуумной областью 20  $\text{ \AA}$ . Полученная поверхность АС<sub>1</sub> обладает концевыми группами SiOH и Al(OH)(OH<sub>2</sub>), а полученные поверхности АС<sub>2</sub> и В – группами SiOH и Al(OH<sub>2</sub>).

### *Метод*

Первопринципные расчеты были выполнены с использованием теории функционала плотности, реализованной в неэмпирическом программном пакете моделирования Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) [37]. CASTEP показал эффективность при изучении адсорбционного поведения

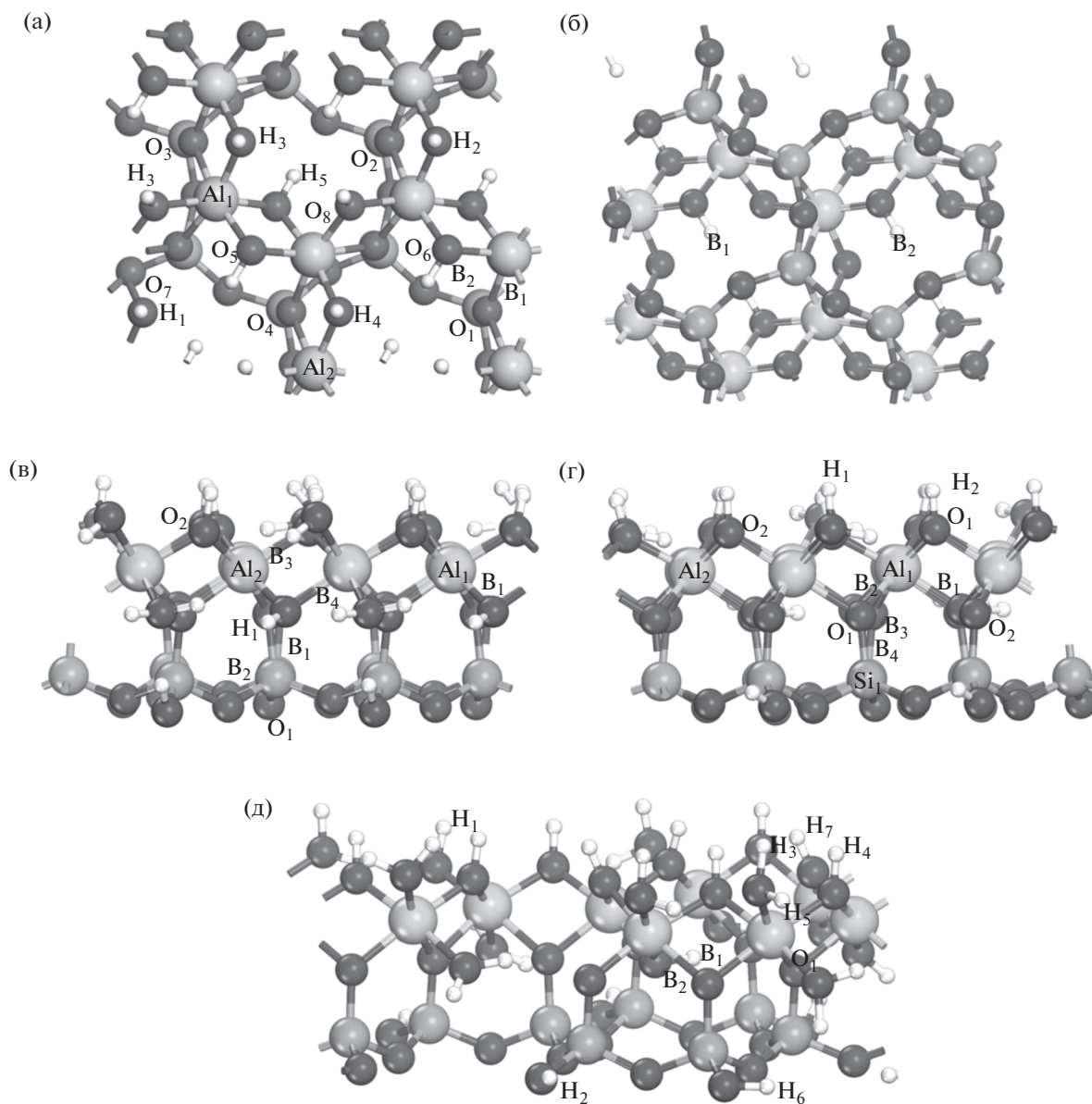


**Рис. 1.** Структурные модели базальных и краевых поверхностей каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп  $AC_1$  типа; (в) краевая поверхность (110) со структурой концевых групп В типа; (г) базальная поверхность (001), (д) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп  $AC_2$  типа. Структурные параметры и межзатомные расстояния приведены в табл. 1, 2.

молекулярных систем на минеральных поверхностях [38, 39]. Вычисления проводились в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (PBE) [40]. Сравнительные тестовые расчеты для элементарной ячейки кристалла каолинита показали отличие в значениях полных энергий, не превышающее 4 мэВ при использовании базиса присоединенных плоских волн с энергиями отсечки более 500 эВ. Для всех исследуемых моделей число  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано на основе сетки  $2 \times 3 \times 1$ , полученной с помощью схемы Монхорста–Пака [41]. Взаимодействие между валентными электронами и ионными остовами было описано с использованием ультрамягкого псевдопотенциала Вандербильта [42]. При решении уравнения Кона–Шема в качестве валент-

ных состояний для исследуемых систем были выбраны следующие:  $H(1s^1)$ ,  $O(2s^2 2p^4)$ ,  $Al(3s^2 3p^1)$  и  $Si(3s^2 3p^2)$ , а оставшиеся были представлены вместе с ядрами кристаллической структуры с помощью предварительно сгенерированных псевдопотенциалов.

Для решаемой задачи водородная связь и силы Ван-дер-Ваальса (vdW) играют важную роль. Они определяют не только характер взаимодействия молекул воды с поверхностью каолинита, но и стабильность его структуры. Это обусловлено особенностью его кристаллической структуры, состоящей из силоксановых и гиббситоподобных слоев, прочно связанных водородными связями [43–45]. В настоящее время должным образом vdW взаимодействие может быть описано только



**Рис. 2.** Начальные и конечные положения молекулы воды на базальной и краевых поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность (00 $\bar{1}$ ), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC<sub>1</sub> типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC<sub>2</sub> типа; (д) краевая поверхность (1 $\bar{1}$ 0) со структурой концевых групп В типа. Начальные и конечные положения молекулы воды приведены в табл. 3, 4 и 5.

высокоточными квантово-химическими волновыми функциями или квантовым методом Монте-Карло [46, 47]. При этом, используемые в теории функционала плотности DFT-функционалы в приближении обобщенного градиента (GGA) не позволяют корректно описать эти взаимодействия. Преодолеть эту проблему можно учетом дисперсионной поправки  $\sim C_6R^{-6}$  в приближении DFT-D, которая заключается в добавлении полуэмпирического дисперсионного потенциала к обычному функционалу полной энергии Кона–Шема [48].

В работе использован метод DFT-D Гримме (также известный как DFT-D2), в котором, дисперсионные взаимодействия описываются с помощью простого парного силового поля, оптимизированного для DFT функционала [49].

Оптимизация структуры молекулы H<sub>2</sub>O была предварительно проведена в кубической ячейке с размерами 30 Å × 30 Å × 30 Å с использованием параметров расчета, указанных выше и в гамма-точке первой зоны Бриллюэна.

**Таблица 1.** Параметры моделируемой ячейки каолинита

Параметры ячейки	Результаты расчета	Эксперимент [34]	Эксперимент [35]
$a$ , Å	5.155(4)	5.154(9)	5.1535(3)
$b$ , Å	8.944(8)	8.942(4)	8.9419(5)
$c$ , Å	7.404(8)	7.401(10)	7.3906(4)
$\alpha$ , град	91.700	91.69(9)	91.926(2)
$\beta$ , град	104.862	104.61(5)	105.046(2)
$\gamma$ , град	89.822	89.82(4)	89.797(2)

Выбор исходного положения и конфигураций молекулы воды на построенных моделях поверхностей каолинита осуществлен методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC) с использованием кода RASPA [50]. В этом ансамбле химический потенциал ( $\mu$ ), объем ячейки моделирования ( $V$ ) и температура ( $T$ ) фиксированы. Расчет осуществлен с использованием силового поля COMPASS [51]. Каждый расчет состоял из 1 000 000 шагов для уравнивания и 1 000 000 шагов для усреднения по ансамблю. Кулоновские взаимодействия рассчитаны по методу Эвальда с относительной точностью  $1 \times 10^{-6}$ .

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [52].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Оптимизированная кристаллическая структура*

В результате оптимизации ячейки каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  были получены следующие структурные параметры:  $a = 5.155(4)$  Å,  $b = 8.944(8)$  Å,  $c = 7.404(8)$  Å;  $\alpha = 91.7^\circ$ ,  $\beta = 104.862^\circ$ ,  $\gamma = 89.822^\circ$ . Как показано в табл. 1, полученные параметры ячейки находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [34, 35]. Также выполнено сравнение для расстояний между атомами ячейки, которые представлены в табл. 2. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и измеренными межатомными расстояниями для неводородных атомов, полученные как при комнатной температуре [34], так и для низкотемпературного состояния [35]. Расчетные длины связи в OH-группе составляют  $\sim 0.97$  Å, что практически идентично данным нейтронной порошковой дифракции [35]. В то же время, длины гидроксильных связей, представленные в [34], получены по рентгеновским данным при комнатной температуре и менее надежны для определения положения атомов, чем результаты

нейтронных экспериментов в низкотемпературном состоянии ( $\sim 1.5$  К).

### *Адсорбционные конфигурации и анализ заселенности орбиталей*

Для изучения адсорбционного поведения молекулы воды, установления механизма образования связей и определения адсорбционных центров базальных и краевых поверхностей каолинита методом GCMC были определены начальные позиции молекулы, представленные на рис. 2. Дальнейшая оптимизация геометрии с помощью DFT расчета позволила получить конечные позиции молекулы воды (рис. 2).

Проанализированы состояния с разной ориентацией молекулы воды (ОН-групп) к поверхности каолинита. Выбор наиболее устойчивых адсорбционных конфигураций молекулы воды выполнен в соответствии с критерием минимальной энергии адсорбции. Анализ связей, возникающих при адсорбции молекулы воды на поверхностях каолинита, был выполнен в соответствии с геометрическими критериями:  $d(\text{O}_A-\text{H}_D) \leq 2.45$  Å и  $D(\text{O}_A-\text{O}_D) \leq 3.60$  Å, где  $\text{O}_A$  – атом-акцептор;  $\text{H}_D$ ,  $\text{O}_D$  – атом-донор [53].

Тип возникающих связей определен на основе анализа заселенностей по Малликену [54]. Ненулевые значения указывают на ковалентный тип связи, а нулевые значения – на ионный. Положительные и отрицательные значения заселенности молекулярной орбитали свидетельствуют о появлении связывающих или разрыхляющих состояний. Данные о возникших связях для отобранных адсорбционных состояний молекулы воды на базальной поверхности каолинита представлены в табл. 3, а в табл. 4 – для краевых. Наиболее прочносвязанные адсорбционные состояния молекулы воды на поверхностях каолинита представлены на рис. 3.

Адсорбционное состояние молекулы воды на гидроксильной поверхности (001) характеризуется возникновением двух типов устойчивых состояний. В первом случае возникают две связи между атомом кислорода молекулы и поверхностными

**Таблица 2.** Межатомные расстояния (Å) в структуре каолинита

Тип связи	Результаты расчета	Эксперимент [34]	Эксперимент [35]
O(h <sub>1</sub> )...H <sub>1</sub>	0.975451	0.75	0.975
O(h <sub>2</sub> )...H <sub>2</sub>	0.971727	0.76	0.982
O(h <sub>3</sub> )...H <sub>3</sub>	0.972352	0.77	0.982
O(h <sub>4</sub> )...H <sub>4</sub>	0.981550	0.88	0.975
Si <sub>1</sub> ...O <sub>1</sub>	1.63733	1.614	1.618
Si <sub>1</sub> ...O <sub>3</sub>	1.61464	1.620	1.611
Si <sub>1</sub> ...O <sub>4</sub>	1.61542	1.618	1.620
Si <sub>1</sub> ...O <sub>5</sub>	1.62082	1.628	1.619
Si <sub>2</sub> ...O <sub>2</sub>	1.63688	1.605	1.612
Si <sub>2</sub> ...O <sub>3</sub>	1.62075	1.622	1.617
Si <sub>2</sub> ...O <sub>4</sub>	1.61581	1.616	1.616
Si <sub>2</sub> ...O <sub>5</sub>	1.61488	1.615	1.608
Al <sub>1</sub> ...O <sub>1</sub>	1.93490	1.948	1.927
Al <sub>1</sub> ...O <sub>2</sub>	1.95250	2.001	1.930
Al <sub>2</sub> ...O <sub>1</sub>	1.94953	1.990	1.931
Al <sub>2</sub> ...O <sub>2</sub>	1.93244	1.946	1.919

ми водородами, а во втором случае возникает связь между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом (табл. 3). Увеличение сродства молекулы воды с гидроксильной поверхностью характеризуется одновременным возникновением обоих типов указанных состояний и увеличением заселенности возникших связей (табл. 3, рис. 3а). Рассчитанные равновесные длины  $O_w \cdots H_s$  согласуются с имеющимися данными работ [14, 20, 21, 23, 25] и соответствуют значениям: 1.957 [14], 1.925 [20], 2.090 [21], 2.046 [23], 1.9 Å [25].

На силиконовой поверхности (00 $\bar{1}$ ) вследствие отсутствия поверхностных ОН-групп для молекулы воды реализуется только одно устойчивое состояние с образованием связей между атомами водорода молекулы и поверхностными кислородами (табл. 3, рис. 3б). Длины равновесных связей  $H_w \cdots O_s$  согласуются с имеющимися данными работ [14, 21, 23, 25]: 2.142 [14], 2.127 [20], 2.440 [21], 2.547 [23], 2.1 Å [25].

Для поверхности (010) с концевыми группами АС<sub>1</sub> типа характерно устойчивое адсорбционное состояние, возникающее при образовании двух связей между атомом кислорода молекулы и поверхностными водородами. Это обусловлено преимущественным наличием ОН<sub>2</sub>- и ОН- поверхностных групп, атомы водорода которых оказываются наиболее выгодными для образования с ними связей из-за их высокой плотности на данной поверхности (табл. 4, рис. 3в).

Наличие только ОН-групп и их сравнительно меньшая плотность на поверхности (010) с концевыми группами АС<sub>2</sub> типа по сравнению с АС<sub>1</sub>(010) открывает возможность образования дополнительной связи между водородом молекулы воды и поверхностным кислородом. Это приводит к реализации двух устойчивых состояний: первое — при образовании двух связей между атомом кислорода молекулы и поверхностными водородами, а второе — при возникновении связи между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом (табл. 4). Более стабильные состояния возникают с ростом заселенности связей и сокращением их длины (табл. 4, рис. 3г).

Неоднородность распределения ОН-групп на поверхности (1 $\bar{1}$ 0) приводит к возникновению трех устойчивых состояний. Первое характеризуется возникновением двух связей, одна из которых между атомом водорода молекулы с поверхностным кислородом, а вторая между кислородом молекулы и поверхностным водородом. Второе состояние обусловлено возникновением двух связей между кислородом молекулы и поверхностными водородами. Третье обусловлено возникновением одной прочной связи между кислородом молекулы и поверхностным водородом (табл. 4). Наиболее стабильный механизм связи реализуется на поверхности (1 $\bar{1}$ 0) при возникновении третьего состояния (табл. 4, рис. 3д).

**Таблица 3.** Параметры возникших связей для адсорбированного состояния молекулы воды на базальных поверхностях каолинита.  $O_w$  – атом кислорода молекулы воды,  $O_s$  – атом кислорода базальной поверхности,  $H_w$  – атом водорода молекулы воды,  $H_s$  – атом водорода базальной поверхности

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	Тип связи	Длина, Å	Заселенность
H <sub>2</sub> O/(001)	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.950	0.05
				2.098	0.03
	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.748	0.09
				1.889	0.06
				2.157	0.03
	H <sub>3</sub>	O <sub>5</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.736	0.10
				2.066	0.04
				2.032	0.03
B <sub>3</sub>	O <sub>1</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.715	0.11	
			1.919	0.05	
			2.184	0.03	
Al <sub>3</sub>	O <sub>6</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.707	0.11	
			2.067	0.03	
			2.078	0.03	
O <sub>8</sub>	Al <sub>4</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.738	0.10	
			1.978	0.04	
			2.135	0.03	
H <sub>5</sub>	O <sub>5</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.688	0.12	
			1.943	0.05	
			1.961	0.05	
H <sub>3</sub>	O <sub>9</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub> O <sub>w</sub> ...H <sub>s</sub>	1.696	0.12	
			1.960	0.05	
			1.984	0.04	
H <sub>2</sub> O/(00 $\bar{1}$ )	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub>	2.419	0.00
				2.236	0.01
	B <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	H <sub>w</sub> ...O <sub>s</sub>	2.366	0.00
				2.387	0.00

### Адсорбционная энергия

Энергетическая оценка механизма адсорбции молекулы воды на базальных и краевых поверхностях каолинита основана на расчете энергии адсорбции  $E_{ads}$  следующим образом:

$$E_{ads} = E_{H_2O/KS} - E_{H_2O} - E_{KS},$$

где  $E_{H_2O/KS}$  – полная энергия моделируемой системы с адсорбированной молекулой воды на выбранной поверхности каолинита,  $E_{H_2O}$  – энергия молекулы воды в газовой фазе,  $E_{KS}$  – полная энергия выбранной поверхности каолинита. Результаты расчета значений энергии адсорбции для выбранных адсорбционных конфигураций молекулы воды представлены в табл. 5.

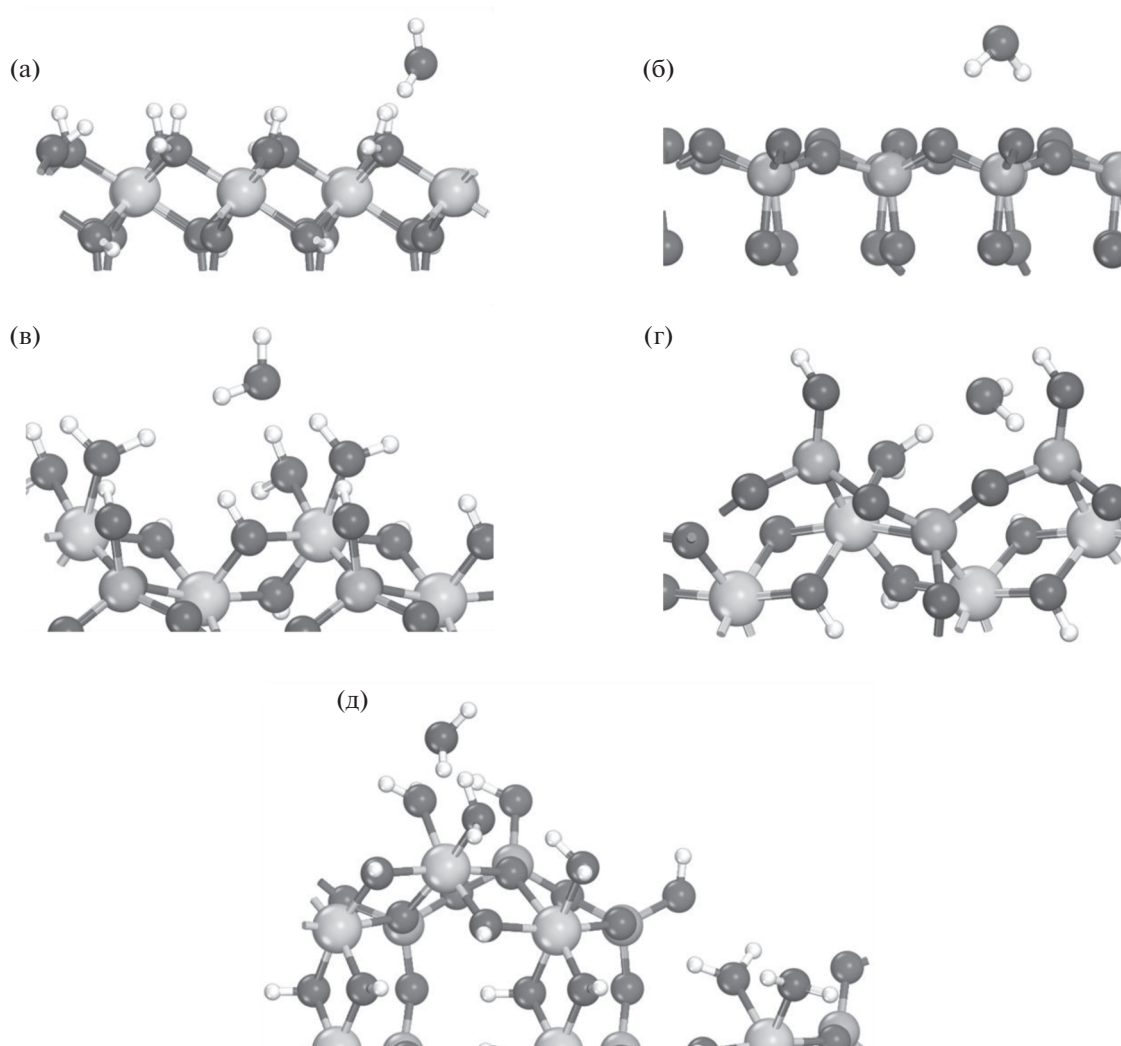
Анализ результатов расчета показывает, что характерное увеличение энергии адсорбции

происходит при переходе от базальных к краевым поверхностям каолинита. Учитывая наиболее энергетически выгодные состояния для изученных поверхностей, наблюдается следующая последовательность: –33.37 ккал/моль для AC<sub>2</sub>(010); –20.98 ккал/моль для AC<sub>1</sub>(010); –19.44 ккал/моль для (001); –14.69 ккал/моль для B(1 $\bar{1}$ 0) и –8.05 ккал/моль для (00 $\bar{1}$ ). Эта закономерность согласуется с результатами анализа возникающих связей. Наиболее энергетически выгодная адсорбционная конфигурация молекулы воды возникает на краевой поверхности AC<sub>2</sub>(010), превышая в ~4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности (00 $\bar{1}$ ). Полученные результаты согласуются с существующими данными работ [14, 15, 20, 21, 23, 25]. Для молекулы воды в наиболее низкоэнергетическом состоянии на гидроксильной поверхности (001) имеются следующие значения

**Таблица 4.** Параметры возникших связей для адсорбированного состояния молекулы воды на краевых поверхностях каолинита.  $O_w$  – атом кислорода молекулы воды,  $O_s$  – атом кислорода базальной поверхности,  $H_w$  – атом водорода молекулы воды,  $H_s$  – атом водорода базальной поверхности

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	Тип связи	Длина, Å	Заселенность
$H_2O/AC_1(010)$	$B_1$	$B_2$	$O_w \cdots H_s$	1.788	0.09
	$O_2$	$Al_2$	$O_w \cdots H_s$	1.766	0.08
				1.789	0.08
	$H_1$	$H_1$	$O_w \cdots H_s$	1.593	0.13
				1.908	0.06
	$O_1$	$H_1$	$O_w \cdots H_s$	1.601	0.13
				1.851	0.07
	$Al_2$	$Al_2$	$O_w \cdots H_s$	1.686	0.11
				1.804	0.08
	$H_1$	$Al_2$	$O_w \cdots H_s$	1.685	0.11
1.791				0.08	
$B_1$	$Al_1$	$O_w \cdots H_s$	1.687	0.11	
			1.788	0.08	
$Al_1$	$B_1$	$O_w \cdots H_s$	1.683	0.11	
			1.797	0.08	
$B_3$	$B_4$	$O_w \cdots H_s$	1.618	0.13	
			1.766	0.08	
$H_2O/AC_2(010)$	$B_1$	$O_2$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.832	0.09
				1.901	0.06
	$B_2$	$B_3$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	2.135	0.03
				2.114	0.03
				2.544	0.01
	$B_4$	$B_4$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.791	0.09
				1.912	0.06
	$O_1$	$Al_1$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.561	0.17
				2.442	0.02
				1.734	0.09
$O_2$	$Al_2$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.565	0.17	
			2.456	0.01	
			1.730	0.09	
$O_1$	$Si_1$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.745	0.10	
			1.890	0.06	
$O_1$	$O_1$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.822	0.09	
			1.870	0.06	
$Al_1$	$Al_1$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.570	0.17	
			2.439	0.02	
			1.760	0.08	
$H_2O/B(1\bar{1}0)$	$H_1$	$H_2$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.704	0.10
				2.919	0.00
	$H_5$	$O_1$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.604	0.14
				2.408	0.00
	$Al_1$	$Al_1$	$O_w \cdots H_s$	1.708	0.10
				2.085	0.03
$H_6$	$H_7$	$O_w \cdots H_s$	1.767	0.11	
$B_1$	$B_2$	$O_w \cdots H_s$ $H_w \cdots O_s$	1.658	0.13	
			2.280	0.01	
			2.939	0.00	
$H_3$	$H_4$	$O_w \cdots H_s$	1.690	0.13	





**Рис. 3.** Оптимальные равновесные адсорбционные конфигурации молекулы воды на поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность ( $00\bar{1}$ ), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп  $AC_1$  типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп  $AC_2$  типа; (д) краевая поверхность ( $1\bar{1}0$ ) со структурой концевых групп В типа.

адсорбционной энергии (ккал/моль):  $-22.1$  [14];  $-15.22$  [15];  $-16.51$  [20];  $-17.24$  [21];  $-15.71$  [23];  $-14.7$  [25]. Для равновесного состояния молекулы воды на силиконовой поверхности ( $00\bar{1}$ ) имеются следующие значения адсорбционной энергии (ккал/моль):  $-9.92$  [20];  $-4.60$  [21];  $-4.63$  [23];  $-4.1$  [25].

Рассмотренные поверхности каолинита характеризуются повышенной гидрофильностью при наличии ОН-групп. Вместе с тем, снижение сродства молекул воды к поверхности каолинита возникает с увеличением плотности оборванных связей, порождающих поверхностные ОН-группы. Это обусловлено снижением вероятности образования связей молекулой воды непосредственно с поверхностными атомами кислорода. На это указывает снижение энергии адсорбции для наиболее

стабильных состояний на поверхностях  $AC_1(010)$  и  $B(1\bar{1}0)$  по сравнению с  $AC_2(010)$  в  $\sim 1.6$  и  $\sim 2.3$  раза соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в рамках теории функционала плотности выполнено первопринципное моделирование адсорбции молекулы воды на наиболее часто наблюдаемых поверхностях каолинита: (001), ( $00\bar{1}$ ), (010), (110). Механизм связывания молекулы воды с минеральными поверхностями изучен на основе анализа структурных и энергетических характеристик наиболее стабильных адсорбционных состояний. Установлено, что он характеризуется двумя возможными устойчивыми состояниями. В первом случае возникает одна или две связи меж-

**Таблица 5.** Энергии адсорбции молекулы воды на каолининовых поверхностях

Тип адсорбционной конфигурации	Начальная позиция	Конечная позиция	$E_{\text{ads}}$ , ккал/моль	Начальная позиция	Конечная позиция	$E_{\text{ads}}$ , ккал/моль
$\text{H}_2\text{O}/(001)$	$\text{B}_4$	$\text{B}_5$	-11.184	$\text{Al}_3$	$\text{O}_6$	-17.433
	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	-16.580	$\text{O}_8$	$\text{Al}_4$	-17.779
	$\text{H}_3$	$\text{O}_5$	-17.065	$\text{H}_5$	$\text{O}_5$	-19.094
	$\text{B}_3$	$\text{O}_1$	-17.134	$\text{H}_3$	$\text{O}_9$	-19.440
$\text{H}_2\text{O}/(00\bar{1})$	$\text{B}_2$	$\text{B}_2$	-8.002	$\text{B}_1$	$\text{B}_1$	-8.048
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_1(010)$	$\text{B}_1$	$\text{B}_2$	-13.721	$\text{H}_1$	$\text{Al}_2$	-19.970
	$\text{O}_2$	$\text{Al}_2$	-18.171	$\text{B}_1$	$\text{Al}_1$	-19.993
	$\text{H}_1$	$\text{H}_1$	-19.232	$\text{Al}_1$	$\text{B}_1$	-20.039
	$\text{O}_1$	$\text{H}_1$	-19.394	$\text{B}_3$	$\text{B}_4$	-20.985
	$\text{Al}_2$	$\text{Al}_2$	-19.786			
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_2(010)$	$\text{B}_1$	$\text{O}_2$	-13.859	$\text{O}_2$	$\text{Al}_2$	-23.429
	$\text{B}_2$	$\text{B}_3$	-14.159	$\text{O}_1$	$\text{Si}_1$	-26.266
	$\text{B}_4$	$\text{B}_4$	-15.519	$\text{O}_1$	$\text{O}_1$	-28.180
	$\text{O}_1$	$\text{Al}_1$	-23.383	$\text{Al}_1$	$\text{Al}_1$	-33.368
$\text{H}_2\text{O}/\text{B}(1\bar{1}0)$	$\text{H}_1$	$\text{H}_2$	-10.377	$\text{H}_6$	$\text{H}_7$	13.144
	$\text{H}_5$	$\text{O}_1$	-12.775	$\text{B}_1$	$\text{B}_2$	14.182
	$\text{Al}_1$	$\text{Al}_1$	-12.983	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	-14.689

ду атомом кислорода молекулы и поверхностными водородными, а во втором случае возникает связь между атомом водорода молекулы и поверхностным кислородом. Стабильность возникающих адсорбционных состояний соответствует следующей последовательности: -33.37 ккал/моль для  $\text{AC}_2(010)$ ; -20.98 ккал/моль для  $\text{AC}_1(010)$ ; -19.44 ккал/моль для (001); -14.69 ккал/моль для  $\text{B}(1\bar{1}0)$  и -8.05 ккал/моль для (00 $\bar{1}$ ). Наиболее энергетически выгодная адсорбционная конфигурация молекулы воды возникает на краевой поверхности  $\text{AC}_2(010)$ , превышая в ~4 раза энергию адсорбции на базальной поверхности (00 $\bar{1}$ ). Вместе с тем, снижение сродства молекул воды к поверхности каолинита возникает с увеличением плотности оборванных связей, порождающих поверхностные ОН-группы. Это обусловлено снижением вероятности образования связей молекулой воды непосредственно с кислородами поверхности каолинита. На это указывает снижение энергии адсорбции для наиболее стабильных состояний на поверхностях  $\text{AC}_1(010)$  и  $\text{B}(1\bar{1}0)$  по сравнению с  $\text{AC}_2(010)$  в ~1.6 и ~2.3 раза соответственно.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование и анализ геометрических характеристик адсорбции молекулы воды на базальных поверхностях каолинита выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-20005). Исследование и анализ геометрических характеристик адсорбции молекулы воды и параметров образованных связей на краевых поверхностях каолинита выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266/>. Исследование энергетических характеристик адсорбционных состояний молекулы воды на поверхности каолинита выполнено при государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук за счет средств гранта Президента РФ (проект № МК-578.2022.4).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G.* Developments in Clay Science. Chapter 2 – Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Amsterdam: Elsevier, 2013.

2. *Schroeder P.A., Erickson G.* Kaolin: From ancient porcelains to nanocomposites // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 177–182.
3. *Balan E., Calas G., Bish D.L.* Kaolin-group minerals: from hydrogen-bonded layers to environmental recorders // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 183–188.
4. *Kameda J., Yamagishi A., Kogure T.* Morphological characteristics of ordered kaolinite: investigation using electron back-scattered diffraction // *Am. Mineral*. 2005. V. 90. № 8–9. P. 1462–1465.
5. *Bickmore B.R., Nagy K.L., Sandlin P.E. et al.* Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy // *Am. Mineral*. 2002. V. 87. № 5–6. P. 780–783.
6. *Cygan R.T., Tazaki K.* Interactions of kaolin minerals in the environment // *Elements*. 2014. V. 10. № 3. P. 195–200.
7. *Ndlovu B., Becker M., Forbes E. et al.* The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries // *Minerals Engineering*. 2011. V. 24. № 12. P. 1314–1322.
8. *Brady P.V., Cygan R.T., Nagy K.L.* Molecular controls on kaolinite surface charge // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 183. № 2. P. 356–364.
9. *Presti D., Pedone A., Mancini G. et al.* Insights into structural and dynamical features of water at halloysite interfaces probed by DFT and classical molecular dynamics simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 3. P. 2164–2174.
10. *Šolc R., Gerzabek M.H., Lischka H. et al.* Wettability of kaolinite (001) surfaces – molecular dynamic study // *Geoderma*. 2011. V. 169. P. 47–54.
11. *Chatterjee A., Iwasaki T., Ebina T., Hayashi H.* Quantum chemical calculation on clay–water interface // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 121–122. P. 167–170.
12. *Smirnov K.S., Bougeard D.* A Molecular dynamics study of structure and short-time dynamics of water in kaolinite // *J. Phys. Chem. B* 1999. V. 103. № 25. P. 5266–5273.
13. *Benco L., Tunega D., Hafner J., Lischka H.* Upper limit of the O–H...O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 44. P. 10812–10817.
14. *Tunega D., Haberhauer G., Gerzabek M.H., Lischka H.* Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1 : 1 clay minerals // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 1. P. 139–147.
15. *Hu X.L., Michaelides A.* Water on the hydroxylated (0 0 1) surface of kaolinite: from monomer adsorption to a flat 2D wetting layer // *Surf. Sci.* 2008. V. 602. P. 960–974.
16. *Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Density functional model studies of uranyl adsorption on (001) surfaces of kaolinite // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 17. P. 9515–9524.
17. *Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V., Polyakov V.E.* Ab initio calculation of the hydration of organic cations and their associates with amines on the surface of kaolinite // *Theor. Exp. Chem.* 2009. V. 45. P. 373–379.
18. *Martorell B., Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Density functional model study of uranyl adsorption on the solvated (001) surface of kaolinite // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 31. P. 13287–13294.
19. *Michalkova A., Robinson T.L., Leszczynski J.* Adsorption of thymine and uracil on 1 : 1 clay mineral surfaces: comprehensive ab initio study on influence of sodium cation and water // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 17. P. 7862–7881.
20. *Zhang C., Qi Y.-H., Qian P. et al.* Quantum chemical study of the adsorption of water molecules on kaolinite surfaces // *Comput. Theor. Chem.* 2014. V. 1046. P. 10–19.
21. *Chen J., Min F.-F., Liu L.-Y., Liu C.-F.* Mechanism research on surface hydration of kaolinite, insights from DFT and MD simulations // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 476. P. 6–15.
22. *Han Y., Yan Z., Jin L. et al.* In situ study on interactions between hydroxyl groups in kaolinite and re-adsorption water // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 29. P. 16949–16958.
23. *Xi P., Ma R., Liu W.* Research on the hydrophilicity of non-coal kaolinite and coal kaolinite from the viewpoint of experiments and DFT simulations // *Symmetry*. 2020. V. 12. P. 1199.
24. *Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Сулавко С.Н. и др.* Исследование структурных и спектральных характеристик свободной и связанной воды в каолините // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 121. № 3. С. 387–394.
25. *Tunega D., Gerzabek M.H., Lischka H.* Ab initio molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 19. P. 5930–5936.
26. *Haria N.R., Grest G.S., Lorenz C.D.* Viscosity of nanoconfined water between hydroxyl basal surfaces of kaolinite: classical simulation results // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. № 12. P. 6096–6104.
27. *Vasconcelos I.F., Bunker B.A., Cygan R.T.* Molecular dynamics modeling of ion adsorption to the basal surfaces of kaolinite // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 18. P. 6753–6762.
28. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Трифонова М.Ю.* Микрокалориметрическое исследование взаимодействия воды с поверхностью каолинита, модифицированного полигексаметиленгуанидином // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75. № 1. С. 123–127.
29. *Scott A.M., Dawley M.M., Orlando T.M. et al.* Theoretical study of the roles of Na<sup>+</sup> and water on the adsorption of formamide on kaolinite surfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 45. P. 23992–24005.
30. *Kruglikov A., Vasilchenko A., Kasprzhitskii A. et al.* Atomic-level understanding of interface interactions in a halloysite nanotubes–PLA nanocomposite // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 39505–39514.
31. *Lee S.G., Choi J.I., Koh W. et al.* Adsorption of  $\beta$ -*D*-glucose and cellobiose on kaolinite surfaces: density functional theory (DFT) approach // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 71. P. 73–81.
32. *Liu X.D., Lu X.C., Wang R.C. et al.* Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 92. P. 233–242.
33. *Kremleva A., Krüger S., Rösch N.* Uranyl adsorption at (010) edge surfaces of kaolinite: a density functional study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. № 3. P. 706–718.

34. *Neder R.B., Burghammer M., Grasl T. et al.* Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data // *Clays Clay Miner.* 1999. V. 47. P. 487–494.
35. *Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // *Clays Clay Miner.* 1993. V. 41. P. 738–744.
36. *White G., Zelazny L.* Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates // *Clays Clay Miner.* 1988. V. 36. P. 141–146.
37. *Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al.* First principles methods using CASTEP // *Z. Kristallogr.* 2005. V. 220. P. 567–570.
38. *Fabritius O., Puhakka E., Li X., Nurminen A. et al.* Radium sorption on biotite; surface complexation modeling study // *Appl. Geochemistry* 2022. V. 140. P. 105289
39. *Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Kharytonau D.S. et al.* Adsorption mechanism of aliphatic amino acids on kaolinite surfaces // *Applied Clay Science.* 2022. V. 226. P. 106566
40. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* Generalized gradient approximation for the exchange–correlation hole of a many-electron system // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 16533.
41. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
42. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. № 11–15. P. 7892–7895.
43. *Becke A.D., Johnson E.R.* A density-functional model of the dispersion interaction // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. №. 154101. P. 1–9.
44. *Ángyán J.G., Gerber I.C., Savin A. et al.* van der Waals forces in density functional theory: perturbational long-range electron–interaction corrections // *Phys. Rev. A.* 2005. V. 72. № 012510. P. 1–9.
45. *Schoonheydt R.A., Johnston C.T., Bergaya F.* Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2018.
46. *Morales M.A., McMinis J., Clark B.K. et al.* Multideterminant wave functions in quantum Monte Carlo // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. № 7. P. 2181.
47. *Shulenburger L., Mattsson T.R.* Quantum Monte Carlo applied to solids // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 245117.
48. *Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G. et al.* Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 9. P. 5105–5154.
49. *Grimme S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. № 15. P. 1787–7895.
50. *Dubbeldam D., Calero S., Ellis D.E. et al.* RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials // *Mol. Simul.* 2016. V. 42. № 2. P. 81–101.
51. *Sun H., Ren P., Fried J.R.* The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1998. V.8. № 1–2. P. 229–246.
52. *Voevodin V.L., Antonov A., Nikitenko D. et al.* Supercomputer Lomonosov-2: large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community // *Supercomput. Front. Innov.* 2019. V. 6. P. 4–11.
53. *Luzar A., Chandler D.* Structure and hydrogen bond dynamics of water–dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 8160–8173.
54. *Mulliken R.S.* Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* 1955. V. 23. № 10. P. 1841–1846.