

УДК 544.723.2

АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КАОЛИНИТА И ЕЕ РОЛЬ ПРИ АДсорБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2023 г. А. С. Каспржицкий¹, *, Г. И. Лазоренко¹, А. А. Кругликов¹, В. А. Явна¹¹ФГБОУ 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 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 с [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 абсорбционных 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 абсорбционном поведении и механизмах образования связей молекулы с атомами краевых поверхностей [32, 33].

Цель данного исследования и его новизна заключается в полном сравнительном изучении абсорбционного 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 абсорбции 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 абсорбционного 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 H_2O для получения нулевого суммарного заряда моделей. В периодической модели соседние минеральные поверхности были разделены вакуумной областью $20 \text{ \AA}$. Полученная поверхность АС₁ обладает концевыми группами SiOH и Al(OH)(OH₂), а полученные поверхности АС₂ и В – группами SiOH и Al(OH₂).

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 абсорбционного поведения

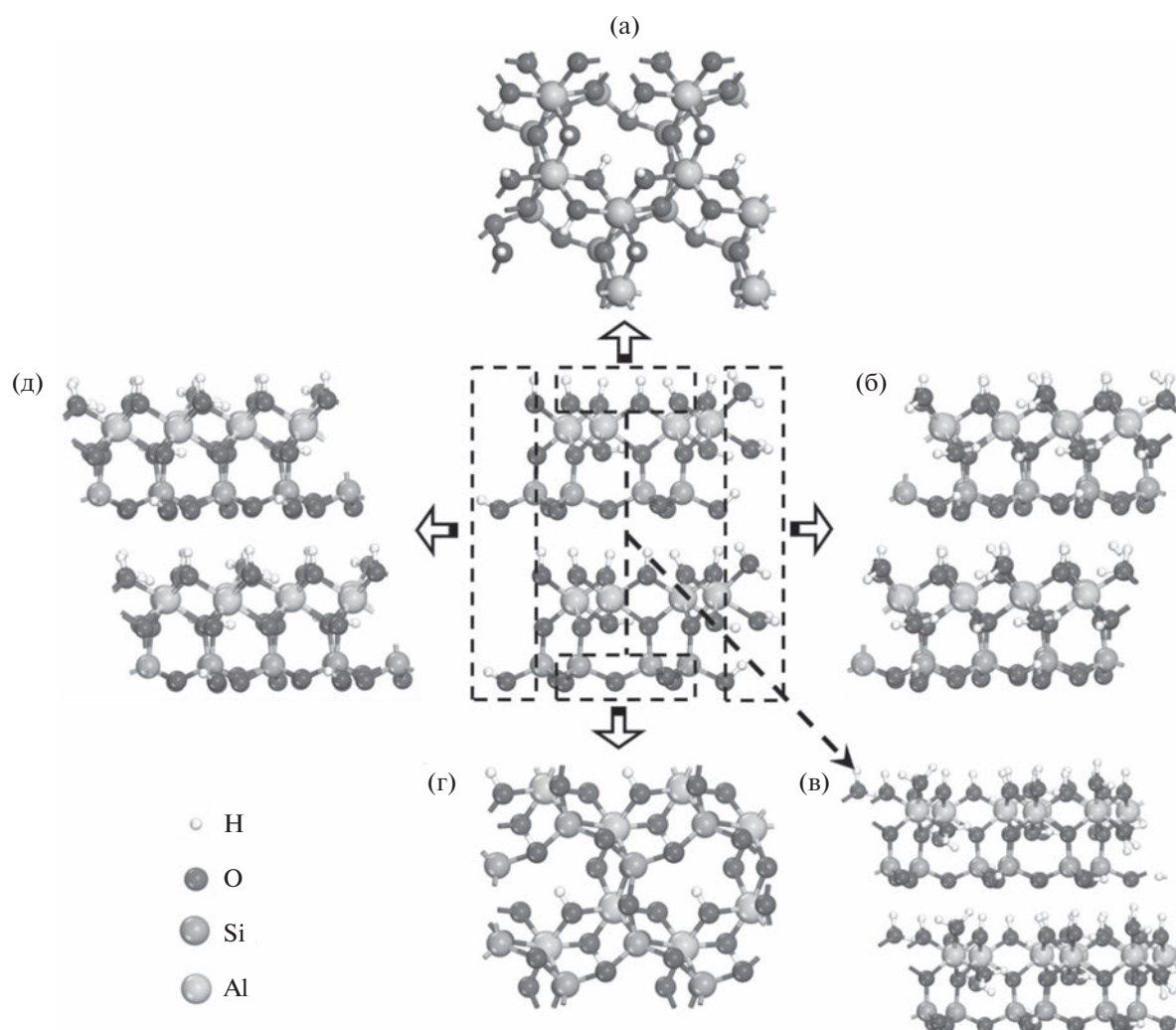


Рис. 1. Структурные модели базальных и краевых поверхностей каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₁ типа; (в) краевая поверхность (110) со структурой концевых групп В типа; (г) базальная поверхность (001̄), (д) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₂ типа. Структурные параметры и межатомные 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

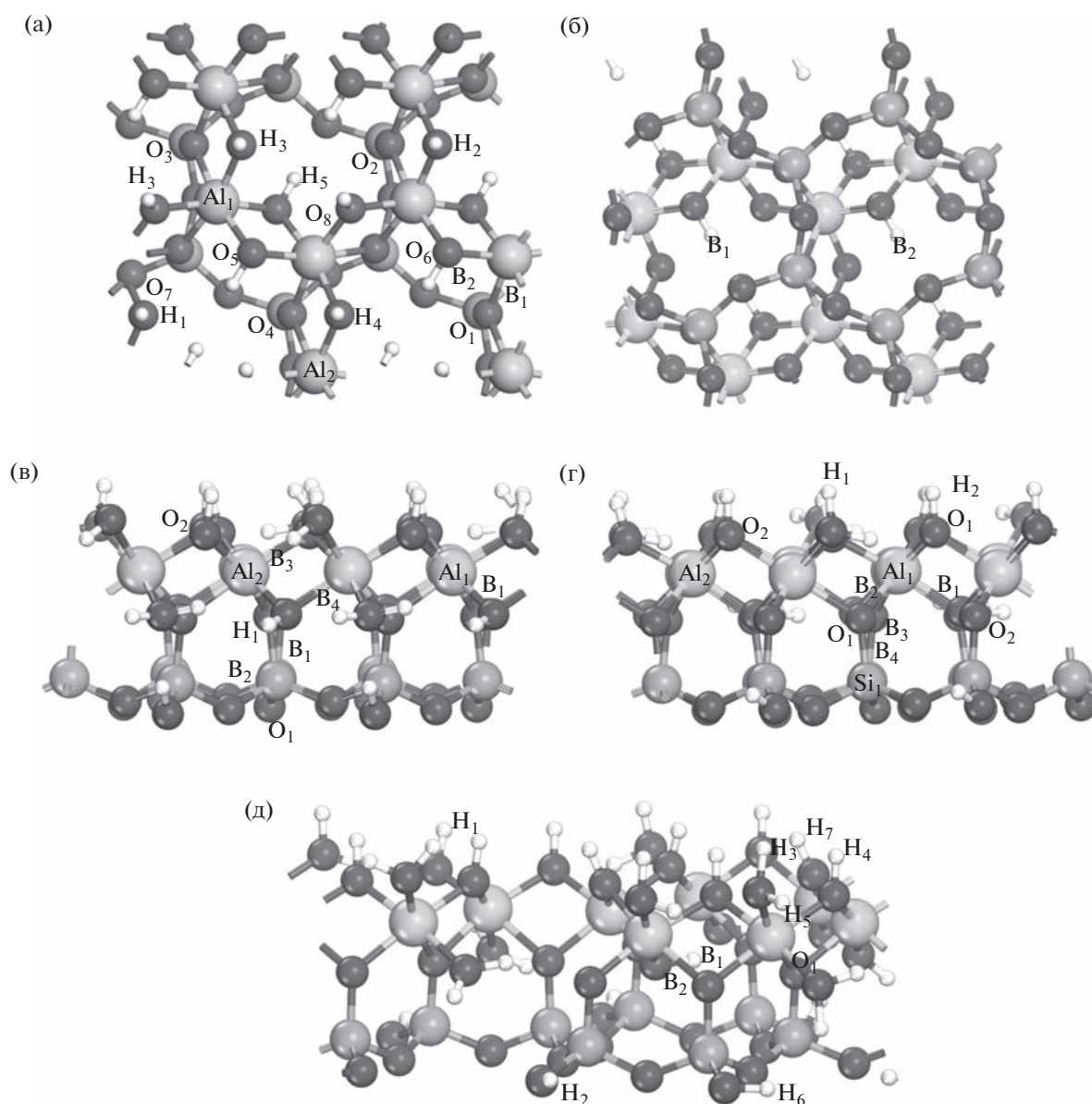


Рис. 2. Начальные и конечные положения молекулы воды на базальной и краевых поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность (00 $\bar{1}$), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₁ типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC₂ 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 H₂O 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)
α , град	91.700	91.69(9)	91.926(2)
β , град	104.862	104.61(5)	105.046(2)
γ , 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 (μ), 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 1×10^{-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]. Расчитанные длины связи в ОН-группе составляют ~ 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 (~ 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: $d(\text{O}_\text{A}-\text{H}_\text{D}) \leq 2.45$ Å и $D(\text{O}_\text{A}-\text{O}_\text{D}) \leq 3.60$ Å, где O_A – атом-акцептор; H_D , 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 ₁)...H ₁	0.975451	0.75	0.975
O(h ₂)...H ₂	0.971727	0.76	0.982
O(h ₃)...H ₃	0.972352	0.77	0.982
O(h ₄)...H ₄	0.981550	0.88	0.975
Si ₁ ...O ₁	1.63733	1.614	1.618
Si ₁ ...O ₃	1.61464	1.620	1.611
Si ₁ ...O ₄	1.61542	1.618	1.620
Si ₁ ...O ₅	1.62082	1.628	1.619
Si ₂ ...O ₂	1.63688	1.605	1.612
Si ₂ ...O ₃	1.62075	1.622	1.617
Si ₂ ...O ₄	1.61581	1.616	1.616
Si ₂ ...O ₅	1.61488	1.615	1.608
Al ₁ ...O ₁	1.93490	1.948	1.927
Al ₁ ...O ₂	1.95250	2.001	1.930
Al ₂ ...O ₁	1.94953	1.990	1.931
Al ₂ ...O ₂	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 OH-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 AC₁ типа характерно устойчивое адсорбционное состояние, возникающее при образовании двух связей между атомом кислорода молекулы и поверхностными водородами. Это обусловлено преимущественным наличием OH₂- и OH- 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 OH-групп и их сравнительно меньшая плотность на поверхности (010) с концевыми группами AC₂ типа по сравнению с AC₁(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 OH-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
$H_2O/(001)$	B_4	B_5	$O_w \cdots H_s$	1.950	0.05
				2.098	0.03
	O_2	O_2	$H_w \cdots O_s$	1.748	0.09
			$O_w \cdots H_s$	1.889	0.06
				2.157	0.03
	H_3	O_5	$H_w \cdots O_s$	1.736	0.10
			$O_w \cdots H_s$	2.066	0.04
				2.032	0.03
	B_3	O_1	$H_w \cdots O_s$	1.715	0.11
			$O_w \cdots H_s$	1.919	0.05
				2.184	0.03
	Al_3	O_6	$H_w \cdots O_s$	1.707	0.11
			$O_w \cdots H_s$	2.067	0.03
				2.078	0.03
$H_2O/(00\bar{1})$	O_8	Al_4	$H_w \cdots O_s$	1.738	0.10
			$O_w \cdots H_s$	1.978	0.04
				2.135	0.03
	H_5	O_5	$H_w \cdots O_s$	1.688	0.12
			$O_w \cdots H_s$	1.943	0.05
				1.961	0.05
	H_3	O_9	$H_w \cdots O_s$	1.696	0.12
			$O_w \cdots H_s$	1.960	0.05
				1.984	0.04
$H_2O/(00\bar{1})$	B_1	B_1	$H_w \cdots O_s$	2.419	0.00
				2.236	0.01
	B_2	B_2	$H_w \cdots O_s$	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 $AC_2(010)$; -20.98 ккал/моль для $AC_1(010)$; -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 $AC_2(010)$, 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
$H_2O/AC_2(010)$	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
$H_2O/AC_2(010)$	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
$H_2O/B(1\bar{1}0)$	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

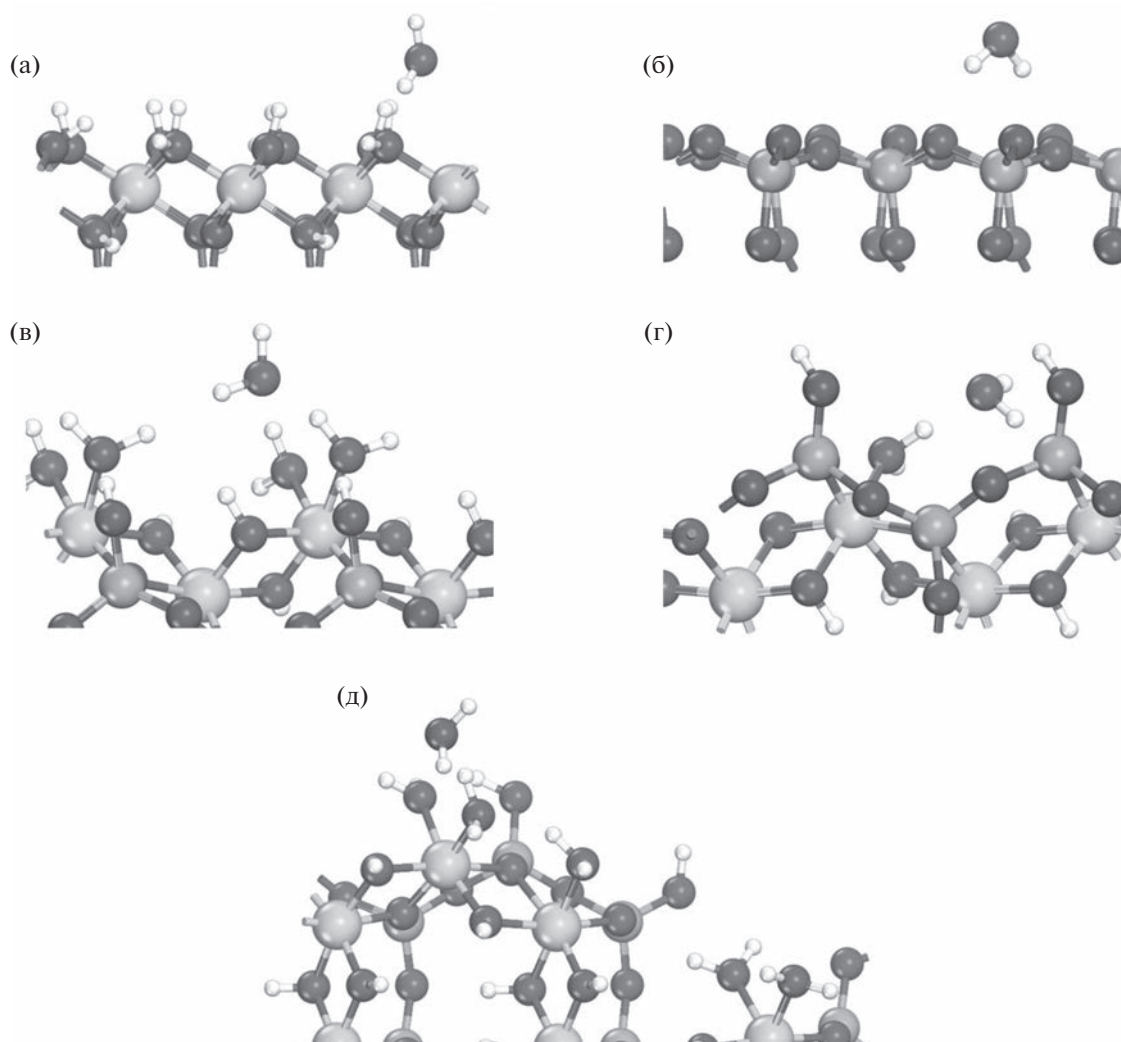


Рис. 3. Оптимальные равновесные адсорбционные конфигурации молекулы воды на поверхностях каолинита: (а) базальная поверхность (001), (б) базальная поверхность ($00\bar{1}$), (в) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп AC_1 типа; (г) краевая поверхность (010) со структурой концевых групп 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 ~ 1.6 и ~ 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_{ads} , ккал/моль	Начальная позиция	Конечная позиция	E_{ads} , ккал/моль
$\text{H}_2\text{O}/(001)$	B_4	B_5	–11.184	Al_3	O_6	–17.433
	O_2	O_2	–16.580	O_8	Al_4	–17.779
	H_3	O_5	–17.065	H_5	O_5	–19.094
	B_3	O_1	–17.134	H_3	O_9	–19.440
$\text{H}_2\text{O}/(00\bar{1})$	B_2	B_2	–8.002	B_1	B_1	–8.048
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_1(010)$	B_1	B_2	–13.721	H_1	Al_2	–19.970
	O_2	Al_2	–18.171	B_1	Al_1	–19.993
	H_1	H_1	–19.232	Al_1	B_1	–20.039
	O_1	H_1	–19.394	B_3	B_4	–20.985
	Al_2	Al_2	–19.786			
$\text{H}_2\text{O}/\text{AC}_2(010)$	B_1	O_2	–13.859	O_2	Al_2	–23.429
	B_2	B_3	–14.159	O_1	Si_1	–26.266
	B_4	B_4	–15.519	O_1	O_1	–28.180
	O_1	Al_1	–23.383	Al_1	Al_1	–33.368
$\text{H}_2\text{O}/\text{B}(1\bar{1}0)$	H_1	H_2	–10.377	H_6	H_7	13.144
	H_5	O_1	–12.775	B_1	B_2	14.182
	Al_1	Al_1	–12.983	H_3	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., Сулаво 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 nano-confined 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⁺ 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 β-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.