

# 量子化学从头计算法研究高岭石氢原子的位置

朱 丹 罗泰义 刘 耘 朱成明 黄智龙 卢龙芳 马拥军

(中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要: 用量子化学从头计算法(ab initio)计算高岭石内层氢原子和外层氢原子的位置, 计算出的内层氢原子平衡位置为: 氢氧键与 ab 平面的夹角为  $-19.4^\circ$ , 氢氧键长  $0.09828\text{nm}$ ; 外层氢原子平衡位置为: 氢氧键与 ab 平面的夹角为  $64.4^\circ$ , 氢氧键长  $0.101\text{nm}$ .

关键词: 高岭石; 量子化学从头计算法; 内层氢原子; 外层氢原子

中图分类号: O641.12<sup>+</sup>1; P573; P578.967

文献标识码: A

文章编号: 1000-4734(2000)04-0353-03

作者简介: 朱 丹, 男, 1970 年生, 1996 年毕业于中科院地球化学研究所, 硕士学位, 现为在职博士, 主要从事矿物结构研究.

## 1 研究现状及存在问题

粘土矿物是铝硅酸盐矿物风化后的产物, 是沉积环境物理、化学性质的标志矿物。高岭石是 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物, 是粘土矿物中分布最广的矿物之一。精确获得高岭石的结构有助于认识沉积环境的变化和发展<sup>[1]</sup>。高岭石化学成分在自然界中变化很小, 但颗粒非常细小, 而且常混有其他粘土矿物, 这些特点对准确确定其晶体结构增加了困难。

确定高岭石结构的研究一直没有停止过。Geise<sup>[2]</sup>根据 X 射线数据确定高岭石为  $C_1$  空间群, 而 Young 和 Hewatt<sup>[3]</sup>通过 X 射线和中子衍射研究表明高岭石为  $P_1$  空间群。 $P_1$  的对称结构晶胞体积两倍于  $C_1$  晶胞。Bish 和 Van Dreele<sup>[4]</sup>通过 X 射线和中子衍射研究表明: 高岭石的重原子(非氢原子)为  $C_1$  对称。从图 1 可以看出: 高岭石是由一层共角顶的  $\text{SiO}_4$  四面体和一层共棱的  $\text{AlO}_6$  八面体共同构成一个高岭石晶胞。在一个高岭石晶胞中有两种类型的氢原子, 即外层氢原子和内层氢原子。外层氢原子与氧共价键连接形成外层面, 位于铝原子面之上, 内层氢原子与氧共价键连接位于铝原子面之下。

不同研究者(通过 X 射线和中子衍射研究)的分歧主要是内层氢原子和外层氢原子的位置。Young 和 Hewatt<sup>[3]</sup>为一个内层氢原子与 ab 平面形成  $12^\circ$  夹角, 另一个为  $-22^\circ$ ; Adams<sup>[5]</sup>认为内层氢原子与 ab 平面夹角为  $-36^\circ$ ; Geise<sup>[2]</sup>认为是  $+15^\circ$ ; Anthony<sup>[1]</sup>认为是  $+3.1^\circ$ (表 1)。

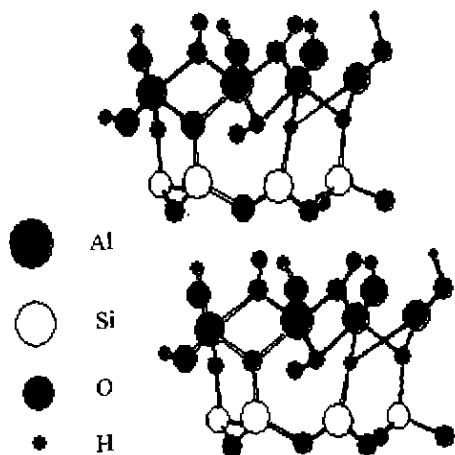


图 1 高岭石结构图

Fig. 1. Kaolinite structure.

表 1 氢原子位置的实验和理论结果对比

Table 1. Comparison of experimental and theoretical results for hydrogen atom position in kaolinite

作者	外层氢/ $^\circ$	内层氢/ $^\circ$
Young 和 Hewatt <sup>[3]</sup>	62, 48, 66, 74, 75, 48	12, -22
Adams <sup>[5]</sup>	69, 67, 61	-36
Geise <sup>[2]</sup>	70, 72, 61	+15
Anthony <sup>[1]</sup>	58	+3.1
本文	64.4	-19.4

注: 所有角度是氢氧键与 ab 平面的夹角

鉴于以上研究者对高岭石的内外层氢原子的位

收稿日期: 1999-11-23

基金项目: 国家青年科学基金(批准号: 49061012)项目

置争论较大,本文用量子化学从头算法(ab initio)重新计算了高岭石内层氢原子和外层氢原子的位置。

## 2 计算方法

本文计算使用 Gaussain 94 程序,全部计算都在 PC 机上实现。对结构进行部分优化计算,达到标准自恰,最后获得精确结构。晶体结构采用 Young 和 Hewatt<sup>[3]</sup>通过 X 射线和中子衍射的实验结果(表 2)。引用的高岭石为三斜晶系,空间群为  $P_1$ 。因为引用的晶体结构重原子(非氢原子)坐标都是实验值,各个学者做不同的实验得到的结果略有差别,但是争论不大。为了减少计算工作量,所以在进行计

算优化氢原子坐标时,所有的重原子都保持不动。只把氢原子的内坐标  $r, \theta, \varphi$  当作变量, $r, \theta, \varphi$  分别代表  $\text{H}-\text{O}$  键长、 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$  夹角和二面角。由于计算机的限制,基函数选择较小的 STO-3G。因为是结构的优化计算,选择较小的基函数也能满足精度要求。对内层氢原子的优化计算见图 2。图 2 中表示的是输入计算结构,图中的箭头所指是要计算优化的内层氢原子,它的初始值用 Young 和 Hewatt 给出的值。图 3 是对外层氢原子的优化计算结构图,图中的箭头所指是要计算优化的外层氢原子,它的初始值仍然用 Young 和 Hewatt<sup>[3]</sup>给出的值。

表 2 高岭石晶胞参数和晶胞坐标<sup>[3]</sup>

Table 2. Lattice constant and fractional coordinates for kaolinite

高岭石空间群为 $P_1$							
晶胞参数							
				原子坐标			
原子坐标	X	Y	Z	原子坐标	X	Y	Z
Al(1)	0.035 2	0.050 1	0.047 1	O(10)	0.077 2	0.026	-0.001 4
Al(2)	0.037	0.083	0.044 7	OH(1)	0.011 6	-0.003 3	0.031 2
Al(3)	0.086 2	-0.000 1	0.046 5	OH(2)	0.001 8	0.017	0.058 3
Al(4)	0.085 2	0.032 9	0.046 4	OH(3)	0.012 6	0.046 9	0.058 9
Si(1)	0.005 8	0.034 7	0.005 8	OH(4)	0.010 6	0.083 7	0.059 7
Si(2)	0.007 6	0.065 4	0.008 8	OH(5)	0.060 9	0.046 5	0.030 8
Si(3)	0.055 1	0.084 2	0.008	OH(6)	0.052 5	0.065 7	0.059 7
Si(4)	0.057 1	0.017 1	0.006 9	OH(7)	0.059 3	-0.002 8	0.058 1
O(1)	0.011	0.034 2	0.030 7	OH(8)	0.059	0.036 7	0.059 1
O(2)	0.015 6	0.065 9	0.028 9	H(1)	0.023 7	0.006 8	0.034 3
O(3)	0.008 9	0.048 7	-0.002 2	H(2)	0.015 9	0.018 5	0.071 2
O(4)	0.026 1	0.022 7	-0.001 8	H(3)	0.006 3	0.052 7	0.070 4
O(5)	0.024 2	0.076 5	-0.002 9	H(4)	0.007 8	0.083 2	0.071 3
O(6)	0.062 6	0.084 5	0.029 6	H(5)	0.068 2	0.055 2	0.025 6
O(7)	0.068 5	0.015 4	0.031 1	H(6)	0.062	0.065	0.072 6
O(8)	0.054 9	-0.000 1	-0.001 9	H(7)	0.059 3	-0.002 1	0.072 2
O(9)	0.077 2	0.072	0.003 8	H(8)	0.061 1	0.029 2	0.07

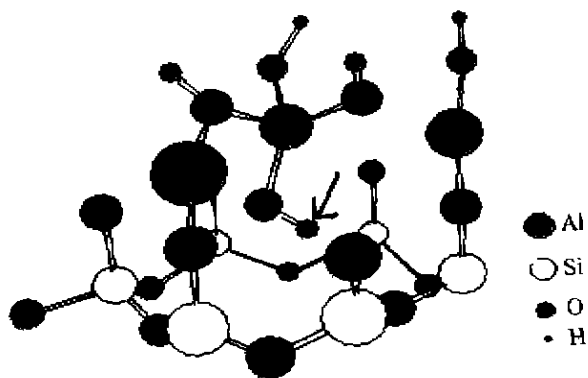


图 2 内层氢原子优化结构图

Fig. 2. The map of kaolinite structure used to optimize the inner hydrogen position.

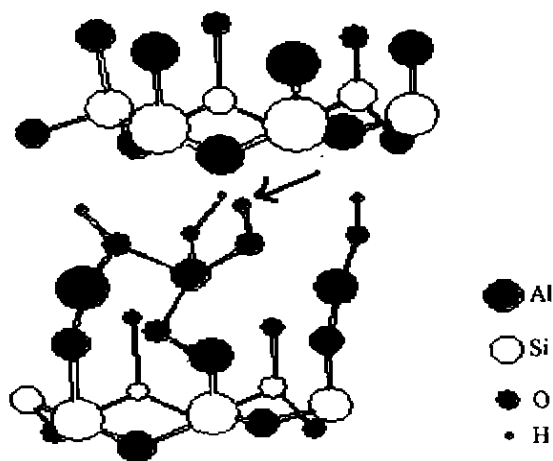


图 3 外层氢原子优化结构图

Fig. 3. The map of kaolinite structure used to optimize the outer hydrogen position.

表3 计算前后的氢氧键长和氢氧键与 ab 平面的夹角

Table 3. Internal distance and orientation angles before-and-after the calculation

氢氧键	氢氧键长 /nm	氢氧键	氢氧键与 ab 平面的夹角/(°)
O(H4)—H(4)	0.091	O(H4)—H(4)	66(计算前)
O(H5)—H(5)	0.101	O(H5)—H(5)	-22(计算前)
O(H4)—H(4)	0.098 49	O(H4)—H(4)	64.4(计算后)
O(H5)—H(5)	0.098 28	O(H5)—H(5)	-19.4(计算后)

### 3 计算结果与讨论

本文只计算了表2中的H(5)和H(4),前者是内层氢原子,后者是外层氢原子,计算前和计算后的氢氧键长和氢氧键与ab平面的夹角见表3。外层氢原子和内层氢原子的氢氧键与ab平面的夹角在计算前后变化不大,外层氢原子的氢氧键长计算后增加0.007nm,而内层氢原子的氢氧键长计算后减小0.003nm。图2的结构在计算前后的分子能量差

值为20.36kJ/mol,图3的结构在计算前后的分子能量差值为54.40kJ/mol,可见外层氢原子在计算优化后的变化比内层氢原子大。这是由于粘土矿物的颗粒极其细小,外层氢原子经常处于分子表面,没有另外的硅氧四面体层把它们覆盖在里面,造成铝对它们的排斥作用变得突出,而没有硅对它们的反方向的排斥作用,使得氢氧键的键长变长。这也是容易造成实验误差的原因之一。

本文计算的外层氢原子和内层氢原子的氢氧键与ab平面的夹角与不同的学者得到的结果(通过实验或者计算)略有差别,并不代表本文就否认了前人的结论,因为高岭石的结构方面有待解决的问题还很多,比如就连高岭石是单斜晶系还是三斜晶系还没有完全搞清楚。不过从本文的工作看出,计算量子化学提供了一种具体和精确的方法,可对粘土的真实结构及变形程度提供许多新的信息,有助于解决矿物学中的一些基础问题。

### 参 考 文 献

- [1] Anthony C Hess. Periodic ab initio hartree-fock calculations of the low-symmetry mineral kaolinite [J]. *J Phys. Chem.*, 1992, 96:4367~4374.
- [2] Geise R F. Kaolin minerals: Structures and Stabilities [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1988, 19:124~126.
- [3] Young R A and Hewatt A W. Verification of the triclinic crystal structure of kaolinite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(3):225~232.
- [4] Bish D L and Van Dreele R B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic position in kaolinite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1989, 37(4):289~296.
- [5] Adams J M. Hydrogen Atom position in kaolinite by neutron profile refinement [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31:352~356

## AB INITIO HARTREE—FOCK CALCULATIONS OF THE HYDROGEN POSITION OF KAOLINITE

Zhu Dan Luo Taiyi Liu Yun Zhu Chengming Huang Zhilong Lu Longfang Li Xiaobiao Ma Yongjun  
(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

**Abstract:** Ab initio hartree—fock calculations have been carried out on the clay mineral kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_4$  using STO—3G basis sets. The equilibrium position of the inner hydrogen is predicted to be parallel to the (ab) plane (forming an angle of  $-19.4^\circ$ ) with an O-H bond length of 0.098 28nm. The equilibrium position of the outer hydrogen is predicted to be parallel to the (ab) plane (forming an angle of  $64.4^\circ$ ) with an O-H bond length of 0.101nm.

**Key words:** kaolinite; ab initio; inner hydrogen; outer hydrogen