

10175-180

第2期
1998年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 2
June, 1998

粘土的分子力学力场优化及结构、性能研究

贡雪东 肖鹤鸣*

(南京理工大学化学系, 南京 210094)

Erik De vos Burchart Bastiaan Van de Graaf

(Laboratory of Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology,
Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands)

P618.231

以 DELPHI 分子力学程序优化了粘土力场。计算研究了高岭石、地开石、珍珠陶土、叶蜡石 1Tc 和叶蜡石 2M 等五种粘土的结构、电荷分布和红外光谱等性质, 所得结果与实验结果比较相符。

关键词: 粘土 分子力学 几何构型 电荷分布 红外光谱

结构 性能

粘土在工业上有广泛的用途, 可用作催化剂、吸附剂等。近年来合成新型阴离子粘土和层柱粘土催化剂引起人们极大兴趣。由于粘土多为各种硅酸盐的混合物, 且与沸石具有的三维结构不同, 它们是由若干晶层靠非键作用力叠置而成的二维层状物, 故其结构研究有一定的困难。采用量子力学(QM)等理论方法研究无机硅酸盐晶体的报道以沸石居多, 研究粘土的报道极少。近年来, 由于 QM 研究无机晶体受到计算机的限制对沸石的研究已由原来用 QM 方法计算小的原子簇发展到应用分子力学(MM)研究完整晶胞甚至多个晶胞, 但对于粘土, 迄今为止只有一篇高岭石的 MM 研究报道^[1]。

与其他 MM 方法相比, 由 Van de Graaf 等创立的 DELPHI 分子力学(DMM)^[2]具有独特的优点, 它采用 Mortier 等^[3]的电负性均衡(EEM)方法, 在计算结构的同时可得到与结构相关的原子电荷。本文以 DMM 原有沸石力场^[2c]为基础, 优化和调试了粘土的力场参数, 并以此力场用 MM 法计算研究了五种中性粘土的几何结构、原子上净电荷以及 IR 谱等性质。

1 粘土的 MM 力场参数优化

为了应用已有的 DMM 沸石力场^[2c]研究粘土, 首先必须通过优化求得适用于粘土的力场参数。

优化粘土力场的基本原理与优化有机力场^[4]的基本原理相同, 但因粘土结构比一般有机物大得多, 如本文研究的五种粘土的单个晶胞中重原子数最多达 72 个! 若考虑多个晶胞, 则体系就更大, 故很难用单参数法完成优化。为此, 我们先取实验值^[5-9]为参数值进行 MM 计算, 将计算结果与实验结果(如晶胞参数和 IR 频率)进行比较, 对其中引起较大误差的力场参数作适当调整后再进行 MM 计算。如此反复多次, 直至计算结果与实验结果相吻合为止。表 1 列出经

收稿日期: 1997-03-24。 收修改稿日期: 1997-07-25。

* 通讯联系人。

第一作者: 贡雪东, 男, 30 岁, 讲师; 研究方向: 含能材料专业应用量子化学。

优化所得粘土的 DMM 力场参数。表中 O3 和 O3h 均代表配位数为三的氧,但 O3h 连接的三个原子之一为 H 原子,而 O3 则连接三个重原子。

表 1 优化所得粘土的 DMM 力场参数*

Table 1 Optimized DMM Force Field Parameters for Clays

parameters		values	
dielectric constant		$\epsilon_r = 4.3$	
atoms	r_{vdw}	χ	η
O	0.168	85.0000	11.0828
Si	0.210	13.3182	6.4926
Al	0.212	-22.3952	7.6724
O3	0.168	85.0000	11.0828
H	0.120	44.0877	13.7732
O3h	0.168	85.0000	11.0828
bonds	R_{12}^0	De	a
O-Si	0.1597	451.18	15.62
Al-O3	0.196	380.45	14.07
Si-O3	0.162	338.91	16.17
H-O3h	0.098	439.33	21.66
Al-O3h	0.192	381.05	16.22
bond angles	R_{13}^0	K_{13}	
O-Si-O	0.261(109.47)**	47.7136	
Si-O-Si	0.309(150.68)	73.8541	
Si-O3-Al	0.320(126.46)	78.1229	
O3h-Al-O3h	0.272(90.00)	25.5457	
O3-Al-O3h	0.274(90.00)	25.5457	
O3-Al-O3	0.277(90.00)	25.5457	
O-Si-O3	0.267(112.19)	57.4778	
Al-O3-Al	0.290(95.43)	43.0805	
Al-O3h-Al	0.290(98.09)	43.0805	
Al-O3h-H	0.268(133.00)	29.1760	

* r_{vdw} (in nm) is Van de Waal radius, R_{12}^0 and R_{13}^0 (in nm) are the equilibrium length of bond and equilibrium distance between the end atoms in bond angle respectively; De (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and a (in nm^{-1}) are the depth and width of Morse potential well respectively; K_{13} (in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{pm}^{-2}$) is the bending force constant of bond angle; χ (in eV/nm) and η (in eV) are the electronegativity and hardness of atom (refer to ref. 3)

** Those inside parentheses are the bond angles (in degree) corresponding to R_{13}^0 .

2 粘土的结构和性质计算

运用 DELPHI 程序和上述优化所得力场参数,对高岭石(kaolinite)、地开石(dickite)、珍珠陶土(nacrite)、叶蜡石 1Tc(pyrophyllite 1Tc)和叶蜡石 2M(pyrophyllite 2M)等五种中性粘土的结构、能量、电荷和 IR 等性质进行了 MM 计算。计算中以晶胞的实验结构^[5-9]为初始输入值,同时考虑了周围晶胞原子的作用(包括距离在 1.5 nm 之内的所有远距离相互作用)。能量极小化

采用 Newton-Raphson 全矩阵方法^[26]; 能量极小点由 Hessian 矩阵(即力常数矩阵)有三个零本征值和 $3N-3$ 个正本征值(N 为晶胞所含原子数)以及零梯度确证, 由正本征值求得振动频率。

表 2 给出上述五种粘土的 DMM 优化计算结果, 图 1 比较了高岭石和叶蜡石(1Tc)的计算和实验晶层厚度。

3 结果讨论

3.1 几何构型

表 2 DMM 优化计算所得粘土晶胞参数和原子电荷*

Table 2 Unit Cell Parameters and Atomic Charges Obtained by DMM Calculation for Clays

parameter	dickite		kaolinite		nacreite		pyrophyllite 1Tc		pyrophyllite 2M	
	calc.	expt. [5]	calc.	expt. [6]	calc.	expt. [7]	calc.	expt. [8]	calc.	expt. [9]
a	0.5058	0.5149	0.5059	0.5150	0.8789	0.8909	0.5128	0.5161	0.5124	0.5160
b	0.8791	0.8922	0.8794	0.8935	0.5060	0.5146	0.8931	0.8957	0.8930	0.8900
c	1.4641	1.4395	0.7311	0.7386	1.4718	1.5697	0.9770	0.9351	2.0232	1.8640
α	84.76	90.00	88.99	91.93	90.00	91.80	90.90	91.03	90.00	90.00
β	85.95	96.76	84.26	105.04	94.28	113.70	109.45	100.37	110.96	100.75
γ	90.02	90.00	89.60	89.79	90.00	90.00	89.46	89.75	90.00	90.00
V	0.6467	0.6567	0.3236	0.3280	0.6522	0.6586	0.4219	0.4251	0.8645	0.8410
d	2.652	2.611	2.650	2.614	2.629	2.604	2.836	2.815	2.768	2.846
q_{H}	0.3624		0.3625		0.3625		0.3630		0.3631	
q_{Al}	0.5541		0.5541		0.5541		0.5443		0.5440	
q_{O}	-0.2088		-0.2087		-0.2088		-0.2064		-0.2063	
q_{OH}	-0.2248		-0.2247		-0.2247		-0.2262		-0.2264	
q_{OH^2}	-0.2151		-0.2151		-0.2151		-0.2201		-0.2202	
q_{H}	0.0257		0.0257		0.0257		0.0216		0.0216	

* a, b, c, α, β and γ are unit cell parameters (a, b and c in nm and α, β and γ in $^\circ$); V is the volume of unit cell (in nm³);

d is the crystal density (in g/cm³); q is the atomic charge (in e).

由表 2 可见, DMM 计算晶胞参数与实验结果总体上比较相近。 α 角的偏差平均为 -2.0° , γ 角的计算偏差几乎为零。只有 β 角偏差稍大($9\sim 20^\circ$), 平均偏差才为 6.3° 。对于 1:1 粘土(高岭石、地开石和珍珠陶土), β 的计算结果偏小, 而 2:1 粘土(叶蜡石)的结果偏大。其他参数的相对偏差均在 9% 以下, 绝大部分小于 2%, 除叶蜡石(2M)的晶胞常数 c 外, 所有晶胞常数(a, b, c)的偏差均小于 0.1 nm, 平均偏差在 0.025 nm 以下。高岭石和地开石的 a 和 b 分别相近, 约等于 0.506 和 0.879 nm, 但后者的 c (1.4641 nm) 约为前者的两倍, 因而地开石的晶胞是双层的, 而高岭石是单层的。珍珠陶土也是双层的(c 值只比地开石的稍大), 但它的 a 和 b (分别为 0.879 和 0.506 nm) 正好与高岭石的 b 和 a 分别相等。叶蜡石的晶胞常数 a 和 b 与高岭石的 a 和 b 分别相近, 但 c 值不同。单层叶蜡石(1Tc)的 c 为 0.977 nm, 双层叶蜡石(2M)为 2.023 nm, 分别比单层的高岭石和双层的地开石的相应值大 0.246 和 0.559 nm, DMM 计算的晶层厚度(见图 1)与实验结果相差 0.01 nm 以下; 计算所得高岭石的晶层厚度为 0.421 nm, 空隙高度为 0.283 nm。叶蜡石(1Tc)的相应值分别为 0.644 和 0.272 nm, 四面体层的厚度为 0.22 nm,

比八面体层厚 0.02 nm, 晶胞体积(V)和密度(d)的平均计算偏差分别为 -0.0001 nm^3 和 0.01 g/cm^3 。

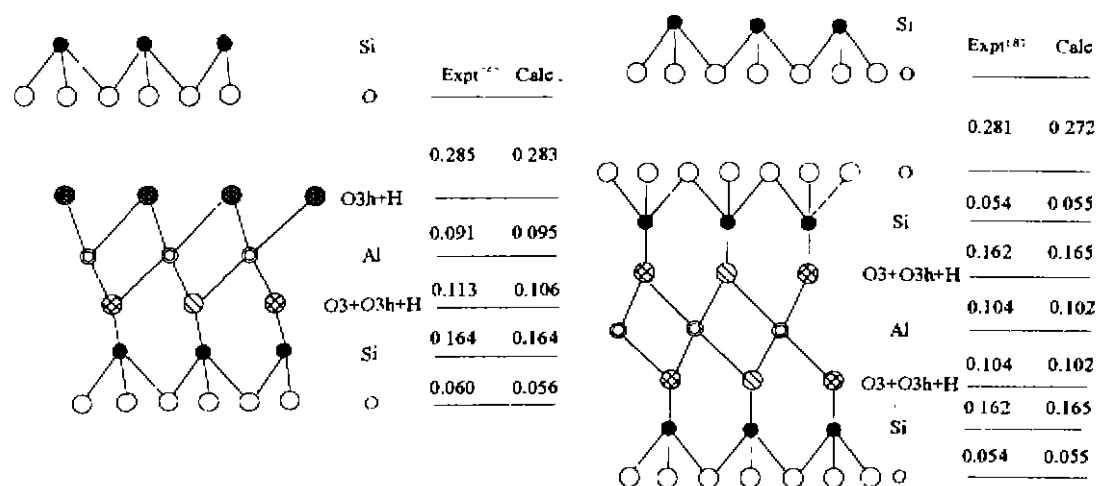


图1 高岭石和叶蜡石 1Tc 的实验和计算晶层厚度比较(单位: nm)

Fig. 1 Comparison of calculated and experimental thickness for the crystal shell of kaolinite and pyrophyllite 1Tc

键长和键角计算结果也与实验结果较为吻合。Si-O 键在不同粘土中的大小从 0.1428 nm 到 0.1720 nm 不等。计算的平均大小为 0.161 nm, 最大绝对偏差为 0.002 nm, Si-O3 的计算键长比 Si-O 的约长 0.002 nm, 而实验结果比 Si-O 的略小。O3-Al 和 O3h-Al 的平均实验键长分别在 0.1946~0.2017 nm 和 0.1871~0.2020 nm 之间, 计算结果则分别为 0.1984~0.1986 nm 和 0.1944~0.1951 nm, 最大计算偏差分别为 0.0039 和 0.0072 nm。键角的计算结果, 除 Al-O3h-Al 和 Al-O3h-H 的偏差在 5~10° 外, 其余均在 4° 以内。O-Si-O 和 O-Si-O3 的计算结果分别约为 108.6 和 110.4°。Al 原子上的三种键角(O3-Al-O3、O3-Al-O3h 和 O3h-Al-O3h)均接近 90°, Si-O-Si 在 1:1 粘土中为 130.4°, 比 2:1 粘土中的相同键角约小 4°, O3 原子上三个角(两个 Si-O3-Al 和一个 Al-O3-Al)的实验值之和等于 347°, 计算结果为 345°, 表明 O3 原子与相连的三个原子不在同一平面上, 类似地, O3h 原子也是平面的。

3.2 原子电荷

人们一直追求用 MM 方法求得电荷分布, DMM 程序正具备这一功能。本文计算结果表明, Si 原子上带 0.36e 正电荷。Al 原子在 1:1 粘土中约带 0.56e 正电荷, 在 2:1 粘土中为 0.54e; 二配位氧原子(O)在五种粘土中均约带 -0.21e 电荷, 三配位氧原子(O3 和 O3h)约带 -0.22e 电荷, H 原子略带正电荷(0.02e)。这些计算结果与通常的化学直觉相符。

在实验或优化构型下求得的电荷彼此相差很小。高岭土族三种粘土(高岭石、地开石和珍珠陶土)的相同原子上的电荷非常接近(仅小数点后第三位不同), 与叶蜡石的相应值也只稍有差别(差在小数点后第二位), 这与它们的几何结构彼此相似有关。

3.3 红外吸收光谱

计算所得红外振动频率在 $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间,与实验结果^[10]吻合较好,在 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间,向低频方向偏移了约 75 cm^{-1} ,在 $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 之间均出现较弱的吸收峰,这些峰是 OH 伸缩振动产生的。对于不同的粘土,峰的位置和相对强弱有所不同,这是由于层与层的叠置方式不同而引起的。

高岭土族三种粘土的红外吸收图谱很相似。它们在 879 cm^{-1} 附近都有最强的吸收峰。与实验结果比较,这个峰可能是由晶层表面的 OH 弯曲振动所引起,对应于实验谱图中的 938 cm^{-1} 峰。实验 IR 谱中吸收最强的 Si-O 伸缩振动谱带 1014 cm^{-1} 和 1036 cm^{-1} ,在计算结果中分别移至 920 cm^{-1} 和 962 cm^{-1} 。

叶蜡石的 IR 谱与前三者有较大不同,其谱峰较少且宽,这可能是由于晶层对称的缘故。叶蜡石晶层中只含层内 OH,因此在 $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 之间计算只得到一个较弱的吸收峰(3648 cm^{-1}),实验测得为 3674 cm^{-1} ,叶蜡石在 640 cm^{-1} 和 948 cm^{-1} 处有吸收强度几乎相等的最强峰,在 444 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} 处也有较强吸收峰。

4 结 论

综上所述,由 DMM 粘土力场计算得到的结果——无论是几何构型还是 IR 谱均与实验结果相近,首次给出的电荷分布也较合理,由此表明本文优化所得粘土的 MM 参数是可靠适用的,应能推广于其他同类粘土的 MM 计算,亦为进一步优化其他种类粘土的 MM 力场奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] Stellpflug, A. G.; Nicholas, J. B.; Carrado, K. A.; Keldsen, G. L.; Winans, R. E. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1991, 36, 391.
- [2] (a) Van de Graaf, B.; Baas, J. M. A.; Van Veen, A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1980, 99, 175.
(b) Van de Graaf, B.; Baas, J. M. A. *J. Comput. Chem.*, 1984, 5, 314.
(c) De Vos Burchart, E.; Verheij, V. A.; Van Bakkum, H.; Van de Graaf, B. *Zeolites*, 1992, 12, 183.
- [3] Mortier, W. J.; Ghosh, S. K.; Shankar, S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 4315.
- [4] 贡雪东,肖鹤鸣, Van de Graaf, B., *化学学报*, 1997, 55, 440.
- [5] Sen Gupta, P. K.; Schlemper, E. O.; Johns, W. D.; Ross, F. *Clays and Clay Minerals*, 1984, 32, 483.
- [6] Young, R. A.; Hewat, A. W. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36, 225.
- [7] Blount, A. M.; Threadgold, I. M.; Bailey, S. W. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 17, 185.
- [8] Wardle, R.; Brindley, G. W. *Am. Miner.*, 1972, 57, 732.
- [9] Brindley, G. W.; Wardle, R. *Am. Miner.*, 1970, 55, 1259.
- [10] Wilson, M. J. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman & Hall: London, 1994.

OPTIMIZATION OF THE MOLECULAR MECHANICS FORCE FIELD FOR CLAYS AND INVESTIGATION ON THEIR STRUCTURES AND PROPERTIES

Gong Xuedong Xiao Heming*

(Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Erik De vos Burchart Bastiaan Van de Graaf

(Laboratory of Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology,

Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands)

Molecular mechanical force field for clays has been optimized using DELPHI MM program and employed to study the geometries, charge distributions and infrared spectra of kaolinite, dickite, nacrite, pyrophyllite (1Tc) and pyrophyllite (2M). The calculated results are in agreement with the corresponding available experimental data.

Keywords: clay molecular mechanics geometry charge distribution
infrared spectrum