

УДК 53096

МЕХАНИЗМ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ МИНЕРАЛОВ С ПОЗИЦИИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru*

В статье с позиций квантовой механики представлен процесс дегидроксиляции в минералах. Процесс потери гидроксильной группы рассмотрен как процесс делокализации протона в системе — два атома кислорода и протон между ними. Такое перемещение протона обусловлено его переходом в возбужденное состояние при нагревании системы. Предлагаемой моделью является процесс перемещения протонов (неоднородный или гетерогенный процесс). Данный механизм дегидроксиляции представляется более правдоподобным. Вероятность обнаружения микрочастицы вблизи второго атома кислорода мала. Однако наличие промежуточного потенциального барьера изменяет данную вероятность. При нагреве в минерале из-за увеличения энергии протона растёт прозрачность среднего барьера. Учтено и наличие туннельного эффекта — вероятность перехода частицы непосредственно сквозь барьер. Увеличение вероятности нахождения протона вблизи второго потенциального источника соответствует процессу дегидроксиляции рассматриваемой системы. Рассчитывая отношение квадратов коэффициентов общей волновой функции системы, можно определить степень локализации протона вблизи соответствующих атомов кислорода, найти положение энергетических уровней и степень их локализации. Энергия колебаний гидроксильных ионов непосредственно связана с ИК-спектрами. Изучение влияния температуры на ИК-спектры слюды показало, что имеется относительно небольшое смещение частоты максимума линии поглощения гидроксильных ионов в сторону более низких частот, что соответствует рассмотренной модели и изменению интенсивности полос в области валентных колебаний ОН-связи. Сделав определенные квантово-механические расчеты, можно подтвердить правильность предложенной модели дегидроксиляции в минералах.

Ключевые слова: квантовая механика, дегидроксиляция, ИК-спектры, однородный, гетерогенный процесс, энергетические уровни, потенциальная яма

QUANTUM-MECHANICAL REPRESENTATION OF THE MECHANISM OF DEHYDROXYLATION MINERALS

Shishelova T.I., Lipovchenko E.L.

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk,
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru*

The article from the standpoint of quantum mechanics presents the process of degidroxilation in minerals. The loss of hydroxyl group is considered as a process of delocalization of the proton in the system of two atoms of oxygen and a proton between them. Such movement of the proton is due to its transition to an excited state by heating system. The proposed model is the process of moving protons (homogeneous or heterogeneous process). This mechanism of degidroxilation seems more plausible. Probability of detection of micro-particles near the second atom of oxygen is low. However, the presence of an intermediate potential barrier, this changes the probability. When heated in the mineral due to the increase of proton energy increases the transparency of the middle barrier. Taken into account and the presence of a tunnel effect — the probability of moving particles directly through the barrier. The increase in the probability of finding the proton close to the second potential source corresponds to the process of degidroxilation the system under consideration. Calculating the ratio of the squares of the coefficients of the total wave function of the system can determine the degree of localization of the proton near the relevant atoms of oxygen, to find the position of the energy levels and the degree of their localization. The energy of the vibrations of hydroxyl ions is directly related to the IR spectra. Study of the effect temperature on the infrared spectra of micas showed that there is a relatively small frequency shift of the maximum absorption lines of hydroxyl ions in the direction of lower frequencies, which corresponds to the considered model and the change in the intensity of the bands in the region of stretching vibrations of IT. Making certain quantum-mechanical calculations, it is possible to confirm the correctness of the proposed model of degidroxilation in minerals.

Keywords: quantum mechanics, degidroxilation, IR-spectr, homogeneous, heterogeneous process, energy levels, potential well

Введение различных минералов в состав композитных материалов часто во многом определяется их способностью выдерживать высокую температуру. Немалый интерес представляют такие вещества, как слюды, глинистые материалы и им подобные. Перед появлением новых аморфных или кристаллических фаз в таких веществах идёт процесс дегидроксиляции, обуслов-

ленный их нагревом и сопровождающийся изменением физических свойств минералов при выводе адсорбированной межслоевой воды [2, 7–11].

Несмотря на многочисленные работы, детального понимания процесса дегидроксиляции до сих пор нет. Важными факторами, влияющими на обсуждаемый процесс, являются уменьшение размеров частиц

и понижение степени кристаллизации. Данные эффекты снижают температуру, при которой начинается реакция. Многими авторами предпринимались попытки разобратся с механизмом дегидроксиляции, изучая кинетические реакции.

Однако во всех случаях, в силу особенностей исследуемых образцов или выбранных экспериментальных условий, опыты могут решать лишь конкретные физические задачи, но при этом всё-таки не дают возможности сделать обобщающие выводы относительно механизма обсуждаемого явления.

Цель работы состоит в том, чтобы, используя квантово-механические представления, изучить процесс дегидроксиляции различных веществ, например слюд. Понимание механизма дегидроксиляции важно для корректной оценки, прежде всего, термической стойкости слюд, а также выявления механизмов межфазового взаимодействия рассматриваемых веществ. Полученные результаты нацелены на выявление путей улучшения технологии производства качественных композиционных материалов на основе слюд.

Необходимо получить самые общие сведения и закономерности процесса дегидроксиляции слюд. Изучая литературные данные о механизме дегидроксиляции различных минералов, включая слюды, можно выделить две модели. Первая модель рассматриваемого процесса предполагает перемещение гидроксильных ионов (гомогенный процесс). Второй моделью является процесс перемещения протонов (негомогенный или гетерогенный процесс). Гомогенный механизм имеет ряд недостатков, при этом гетерогенный механизм представляется более правдоподобным. Для доказательства реальности гетерогенного варианта процесса дегидроксиляции требуется провести соответствующие квантово-механические расчёты с привлечением экспериментальных данных. С помощью таких методов, как термография, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, и других методов можно оценить степень дегидроксиляции [2, 7–11].

Только анализ поведения протонов в гидроксильных группах в условиях, при которых предполагаемая реакция с участием протона становится возможна, позволит понять исследуемый механизм дегидроксиляции. При одновременном использовании вышеуказанных методов возможно достаточно полное описание процесса разложения слюд.

В настоящее время имеется несколько моделей или механизмов процесса потери гидроксильных групп ОН–. В одной из рассматриваемых моделей предполагается, что в диффузии участвует один изолированный

протон. В таком случае скорость потери гидроксильных групп будет определяться высотой и формой энергетического барьера, зависящего от природы слюды. Другими словами, каждая слюда имеет свою энергию активации процесса дегидроксиляции. Таким образом, данный процесс будет протекать для разных слюд при разных температурах [8].

Ранее предложенная структура безводного мусковита (Эберхарт, 1963) требует, чтобы в процессе дегидроксиляции атом кислорода сохранял своё местоположение [2]. Поскольку изолированный кислород не обладает возможностью диффундировать, как изолированный протон, то следствием этой модели является предположение о взаимодействии протона с кислородом в процессе его перехода.

Для того чтобы выявить механизм дегидроксиляции и понять роль в этом механизме протона, были проведены исследования, в частности методом ИК-спектроскопии [7–11]. Каждый протон при нормальной температуре локализуется вблизи атома кислорода, но может принимать участие в перемещении по свободным орбитальным соседних атомов кислорода. Так как энергия колебаний гидроксильных ионов тесно связана с ИК-спектрами, то полезно изучить влияние температуры на ИК-спектры различных слюд.

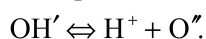
Изучение ИК-спектров слюд при высокой температуре показало, что имеется относительно небольшое смещение частоты максимума полосы поглощения гидроксильных групп в сторону более низких частот. Порядок указанных смещений находится в диапазоне значений от половины до трети ширины полос при изменении температуры от 400–500 °С.

Указанные процессы обратимы и в основном объясняются небольшими смещениями межатомных расстояний внутри решётки минералов. Для всех слюд отмечено, что интенсивность полос поглощения уменьшается при увеличении температуры [9]. В результате последующего охлаждения полосы снова восстанавливаются. Наблюдаемые изменения в спектрах не объясняются изменением ориентации ОН ионов, поскольку, как это следует из экспериментов, ориентация гидроксильных групп в слюдах не изменяется с температурой.

Для объяснения изменения интенсивности ИК-спектров недостаточно рассуждений о перемещении электронного облака кислорода. Такой механизм должен изменить дипольный момент осциллятора, а вслед за этим и интенсивность поглощения. Кроме того, характер изменения полос

валентных и деформационных колебаний схожи; зависимость интенсивности при изменении температуры сильно зависит от типа слюды; к тому же отношение коэффициента поглощения к содержанию воды почти втрое больше для мусковита по сравнению с флогопитом, при этом относительные изменения $K_{\text{он}}$ при вариациях температуры сопоставимы для всех слюд.

В ранних работах по слюдам уменьшение интенсивности полос ОН связывалось с изменением числа вибраторов из-за делокализации протонов, при этом локализованные и нелокализованные протоны находятся в динамическом равновесии:



В соответствии с этим подходом представляет интерес более детальный анализ системы ОН...О. Необходимо провести квантово-механические расчеты механизма дегидроксиляции [1, 3–6]. Делокализацию протона, с позиции квантовой механики, можно рассматривать как процесс его перехода в возбуждённое состояние. В качестве физической модели процесса дегидроксиляции можно рассмотреть два атома кислорода с симметрично расположенным между ними протоном. Система протона, связанная с атомом кислорода, представляет гармонический осциллятор, потенциальная энергия которого представлена на рис. 1. В рамках данной модели в невозбуждённом состоянии протон не имеет возможности переходить от одного атома кислорода к другому. С ростом температуры протон, переходя в возбуждённое состояние, будет

находиться на более высоких энергетических уровнях (рис. 1).

При увеличении значений энергии протона до величин, сопоставимых с высотой потенциального барьера, будет увеличиваться его «прозрачность» и соответственно расти вероятность его делокализации. Можно показать, что в результате перехода протона в возбуждённое состояние в области значений энергий, соответствующих высоте барьера, наблюдаемая частота полос поглощения не изменяется.

В предлагаемой модели делокализация протона (протонирование) определяет перестройку водородной связи, что неизбежно отражается на ИК-спектрах. Выявлено, что именно эта связь характеризует наблюдаемые валентные колебания группы ОН. В экспериментах по мере увеличения энергии водородной связи наблюдается уменьшение частоты поглощения ОН группы, при этом полоса уширяется на фоне снижения её интенсивности.

Иначе ведёт себя полоса деформационных колебаний ОН, которая испытывает увеличение частоты и ширины, не изменяя при этом свою интенсивность.

Иногда полагают, что вариация частоты валентных колебаний ОН обусловлена изменением потенциальной энергии вибратора при деформации связи ОН. С другой стороны, известно, что значения частоты ОН коррелируют с частотой колебания трёхатомной системы ОН...О. Также обсуждается изменение частоты под воздействием второго потенциального источника, обеспечивающего условия возникновения водородной связи.

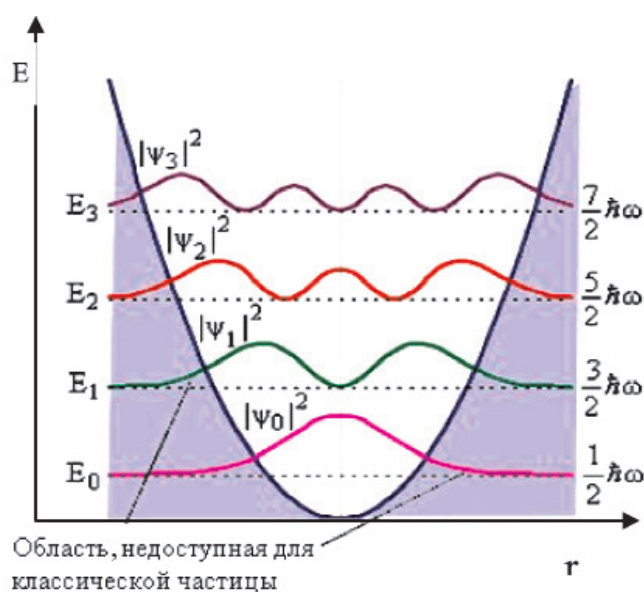


Рис. 1. Потенциальная энергия протона гидроксильной группы

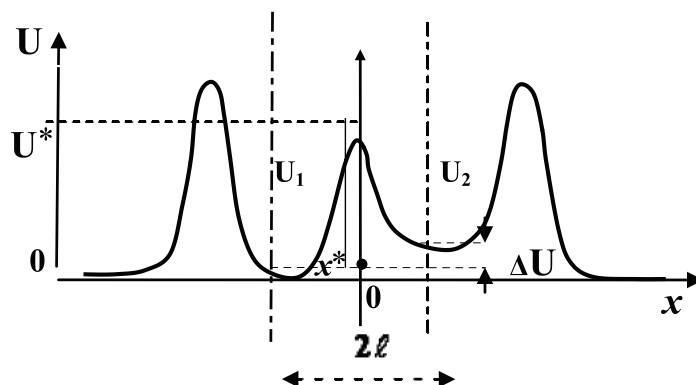


Рис. 2. Потенциальная энергия двух осцилляторов

Недостаточное толкование о вопросе изменений интенсивности полосы валентных колебаний вызывает необходимость проведения квантово-механического представления механизма дегидроксидации. Последующий расчет позволит определить степень локализации протона вблизи соответствующих атомов кислорода, найти положение энергетических уровней и степени их локализации.

За основу предлагаемой модели выберем систему из двух источников с параболической зависимостью потенциальной энергии U и смещения x от положения равновесия (рис. 2).

Выберем две потенциальные зависимости (U_1 и U_2), характеризующие воздействие двух рассматриваемых атомов на протон, при этом учтём смещение минимумов потенциальных энергий данных источников на величину $\Delta U = U_{2\min} - U_{1\min}$.

Общая потенциальная энергия системы двух близких расположенных осцилляторов $U(x)$ имеет промежуточный барьер ΔU с координатой

$$x^* = \frac{\Delta U}{2\kappa\ell}. \quad (1)$$

Выражение (1) соответствует пересечению потенциальных функций гармонических осцилляторов $U_1(x)$ и $U_2(x)$, имеющих вид

$$U_1(x) = \frac{1}{2}\kappa(x+\ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa x_1^2; \quad (2)$$

$$U_2(x) = \frac{1}{2}\kappa(x-\ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa x_2^2. \quad (3)$$

Высота промежуточного барьера, разделяющего потенциальные ямы, определяется выражением

$$U(x=x^*) = \frac{1}{2}\kappa(x^*+\ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\Delta U}{2\kappa\ell} + \ell\right)^2 \quad (4)$$

$$\text{или} \quad U^* = \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\Delta U}{2\kappa\ell} + \ell\right)^2. \quad (5)$$

Локализация протона, связанного с одним из атомов кислорода, определяется его волновой функцией $\psi(x)$, а её квадрат даёт значение плотности вероятности нахождения частицы в заданной области её движения. Вероятность обнаружения микрочастицы вблизи второго атома кислорода мала. Однако наличие второго потенциального барьера, несомненно, меняет данную вероятность. Также понятно, что при увеличении энергии протона (т.е. при его переходе в возбуждённое состояние) растёт прозрачность среднего барьера вследствие туннельного эффекта. Изменение вероятности нахождения протона вблизи второго потенциального источника соответствует процессу дегидроксидации рассматриваемой системы. Следует отметить, что туннельный эффект может существенно менять делокализацию микрочастицы только при её энергии не превышающей высоту барьера, и, следовательно, не является определяющим процессом. Более важным механизмом наблюдаемых изменений является смешивание волновых функций и смещение энергетических уровней при сближении двух атомов. Поведение микрочастицы соответствует волновому уравнению Шрёдингера, полностью определяющему её движение.

В квантовой механике движение частицы не может быть точно задано и определяется только вероятностью её локализации в пространстве при помощи волновой функции $\psi(x)$.

Для первого изолированного атома с потенциальной энергией $U_1(x)$ запишем

$$\hat{H}_1 \psi_1^0 = E_1^0 \psi_1^0. \quad (6)$$

Здесь волновая функция ψ является решением стационарного уравнения Шрёдингера. Также запишем и для второго атома:

$$\hat{H}_2 \psi_2^0 = E_2^0 \psi_2^0. \quad (7)$$

Функции ψ_1^0 и ψ_2^0 – волновые функции, которые соответствуют двум близко расположенным изолированным потенциальным источникам с невозмущёнными энергетическими уровнями.

При сближении двух источников их волновые функции и энергетический спектр взаимно нарушаются. Прделав в дальнейшем соответствующие квантово-механические расчеты, можно найти положение энергетических уровней, степень их локализации, выявить основные черты и понять механизм дегидроксиляции слюды.

Таким образом, в работе предлагается модель процесса дегидроксиляции минералов, в частности слюды, при их нагреве. Предполагается возможность перехода атома водорода гидроксильной группы к соседнему атому кислорода.

В дальнейшем, проведя соответствующие квантово-механические расчеты, можно подтвердить предложенную модель дегидроксиляции слюды.

Список литературы

1. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Б.В. Полужемпирические расчётные методы квантовой химии. – Самара: Универс-групп, 2005. – 32 с.
2. Мецик М.С. Физика расщепления слюды. – Иркутск: В-С. кн. изд-во, 1967. – 208 с.
3. Новосадов В.К. Методы решения уравнений квантовой химии. – М.: Наука, 1985. – 183 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика и химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.
6. Фларри Р. Квантовая химия. Введение. – М.: Мир, 1985. – 472 с.
7. Шишелова Т.И. Вода в минералах: монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – 112 с.
8. Шишелова Т.И. Слюдосодержащие композиционные материалы: дис. ... д-ра техн. наук. – Л., 1990. – 350 с.
9. Шишелова Т.И., Мецик М.С., Соколов К.Я. Изменение ИК-спектров слюды при нагревании // Журнал прикладной спектроскопии. – 1974. – Т. 20. – Вып. 6. – С. 1042–1044.

10. Шишелова Т.И., Мецик М.С., Соколов К.Я. Исследование дегидратации слюды и слюдопластовых материалов методом ИК-спектроскопии // Тр. ИПИ. – Иркутск: Изд-во ИПИ, 1972. – Вып. 7. – С. 15–17.

11. Физико-химические основы производства слюдокомпозиатов / Т.И. Шишелова, Н.Г. Тюрин, Е.А. Чайкина, С.Б. Леонов. – Екатеринбург: Изд-во «Ладъ», 1993. – 212 с.

12. Eberhart J.-P. Etude des transformation du mica muscovite par chauffage entre 100 et 1200°C // Bull. Soc. franc. Miner. et Crist. – 1963. – Т. 86. – Р. 213–351.

References

1. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Peresypkina B.V. Polужемпирические raschjotnye metody kvantovoj himii. Samara: Univers-grupp, 2005. 32 s.
2. Mecik M.S. Fizika rasshheplenija sljud. Irkutsk: V-S. kn. izd-vo, 1967. 208 p.
3. Novosadov V.K. Metody reshenija uravnenij kvantovoj himii. M.: Nauka, 1985. 83 p.
4. Stepanov N.F. Kvantovaja mehanika i kvantovaja himija. M.: Mir, 2001. 519 p.
5. Stepanov N.F., Pupyshev V.I. Kvantovaja mehanika i himija. M.: Izd-vo MGU, 1991. 384 p.
6. Flarri R. Kvantovaja himija. Vvedenie. M.: Mir, 1985. 472 p.
7. Shishelova T.I. Voda v mineralah: monografija. Irkutsk: Izd-vo IrGTU, 2011. 112 p.
8. Shishelova T.I. Slyudosoderzhashchiye kompozitsionnye materialy. Diss. d.t.n., Leningrad, 1990, 350 p.
9. Shishelova T.I., Mecik M.S., Sokolov K.Ja. Izmenenie IK-spektrov sljud pri nagrevanii // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. 1974. T. 20. Vyp. 6. pp. 1042–1044.
10. Shishelova T.I., Mecik M.S., Sokolov K.Ja. Issledovanie degidratacii sljud i sljudoplastovyh materialov metodom IK-spektroskopii: tr. IPI. Irkutsk: Izd-vo IPI, 1972. Vyp.7. pp. 15–17.
11. Fiziko-himicheskie osnovy proizvodstva sljudokompozitov / T.I. Shishelova, N.G. Tjurin, E.A. Chajkina, S.B. Leonov. Ekaterenbourg : Izd-vo «Lad», 1993. 212 p.
12. Eberhart J.-P. Etude des transformation du mica muscovite par chauffage entre 100 et 1200°C // Bull. Soc. franc. Miner. et Crist. 1963. T. 86. pp. 213–351.

Рецензенты:

Воронов В.К., д.х.н., профессор, Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск;

Чупин В.Р., д.т.н., профессор, директор института архитектуры и строительства, Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск.