

## ◆特邀栏目◆

## 钠基蒙脱土对水分子吸附机理的第一性原理计算\*

方志杰<sup>1\*\*</sup>, 宋昌辉<sup>2</sup>, 李 博<sup>2</sup>, 刘美玲<sup>2</sup>, 林时锴<sup>3</sup>, 林雄三<sup>3</sup>, 莫 曼<sup>1</sup>

(1. 广西科技大学电子工程学院, 广西柳州 545006; 2. 广西科技大学土木建筑工程学院, 广西柳州 545006; 3. 田东昊润新材料科技有限公司, 广西百色 533000)

**摘要:**钠基蒙脱土吸水膨胀是造成深部巷道中软岩膨胀的主要原因。为了解决钠基蒙脱土吸水膨胀带来的工程安全问题, 本文基于量子力学的第一性原理, 利用材料模拟软件 VASP 计算模拟钠基蒙脱土对水分子吸附的机理, 并研究吸附能、弹性常数与吸附量之间的关系。计算结果表明: 钠基蒙脱土层间吸附水分子之后, 体积主要是沿着  $c$  轴方向膨胀, 体系吸附能与吸水量总体成线性正相关的关系。随着钠基蒙脱土层间水分子吸附量的增多, 弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{33}$  大于其他弹性常数, 且  $C_{33}$  明显大于  $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 。此外, 钠基蒙脱土的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  都随吸水量的增加而减小。该计算结果为解决钠基蒙脱土相关的工程安全问题提供了理论指导。

**关键词:**钠基蒙脱土; 第一性原理; 水分子; 吸附; 力学性质

中图分类号: O641.121 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2023)04-0787-07

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20230928.018

随着经济和社会的发展, 人类对矿产资源的需求日益增加, 对矿井的开采已经由浅部开采向深部开采发展。因此, 深部开采中的岩土工程安全问题引起众多学者的关注<sup>[1-3]</sup>。软岩遇水膨胀是造成巷道大变形的主要原因, 即软岩中黏土矿物具有很强的吸水膨胀特性, 吸水前后体积显著改变, 黏土的力学特性也会随之发生明显变化, 从而对岩体的承压性能产生明显影响。在巷道开挖过程中, 由于软岩暴露在空气中, 所以容易产生风化干裂、卸荷胀裂等问题, 进而导致

巷道工程安全性大幅度降低。蒙脱土作为黏土矿物的主要成分, 其具有比表面积大和吸附性良好的特点。因此, 研究蒙脱土对水分子的吸附特性有利于解决深部开采岩土工程的安全问题。

蒙脱土是一种由两层 Si-O 四面体和一层 Al-O 八面体所组成的 2:1 层状结构的物质, 其层间是吸附水分子的重要区域。近些年来有大量学者研究了蒙脱土的吸附性能<sup>[4-6]</sup>。Yang 等<sup>[7]</sup>使用经典力场进行分子模拟, 研究在 298.15 K 的温度下高电荷蒙脱

收稿日期: 2022-07-15

修回日期: 2022-08-23

\* 国家自然科学基金项目(11864005), 广西科技计划项目(桂科 AD20159079, AD21220147)和广西科技大学科学基金项目(校科自 20161323)资助。

## 【第一作者简介】

方志杰(1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事材料物理研究, E-mail: nnfang@semi.ac.cn。

## 【\*\*通信作者】

## 【引用本文】

方志杰, 宋昌辉, 李博, 等. 钠基蒙脱土对水分子吸附机理的第一性原理计算[J]. 广西科学, 2023, 30(4): 787-793.

FANG Z J, SONG C H, LI B, et al. First-Principles Calculation of the Adsorption Mechanism of Na-montmorillonite for Water Molecules [J]. Guangxi Sciences, 2023, 30(4): 787-793.

土的吸附和扩散特性相对于湿度的变化,发现蒙脱土膨胀自由能曲线和吸水率与实验结果吻合。Zhao等<sup>[8]</sup>基于分子力学和分子动力学研究不同阳离子对蒙脱土吸水膨胀行为的影响,模拟结果表明,随着水分子吸附量的增加,蒙脱土的层间距和体积增大。马蕾等<sup>[9]</sup>研究了压力对蒙脱土/聚丙烯酸钠复合高吸水性材料的吸水膨胀能力的影响,发现蒙脱土/聚丙烯酸钠复合高吸水性材料的吸水膨胀能力随刚性压力的增加而降低。Alvim等<sup>[10]</sup>基于第一性原理对蒙脱土的(001)面进行了研究,发现蒙脱土(001)面含有的羟基对水分子有着明显的吸附作用。Peng等<sup>[11]</sup>利用密度泛函理论对蒙脱土(001)基面和(010)表面吸附水分子的情况进行了研究,结果表明水分子在(010)表面的吸附能  $E_{\text{ads}}$  (0.86 eV) 大于在(001)表面的吸附能  $E_{\text{ads}}$  (0.65 eV)。

目前虽然已经有了较多对蒙脱土吸附性能的实验研究<sup>[8-10]</sup>,但是从微观角度、原子尺度上对钠基蒙脱土层间吸附水分子机理的研究在国内外还是空白。为了更好地理解钠基蒙脱土层间吸附水分子的作用机理,本文采用基于量子力学的第一性原理<sup>[12-14]</sup>,利用材料模拟软件 VASP<sup>[15]</sup>对钠基蒙脱土层间吸附水分子进行模拟计算,从微观角度分析钠基蒙脱土层间吸附水分子后的吸附能、结构变化、态密度以及力学性质,从而揭示钠基蒙脱土对水分子的吸附机理。由于第一性原理的理想计算模型和超级计算机运算能力有限,故本文建立的理论计算模型原子数有限,对比宏观实验中的数据<sup>[16]</sup>会存在一些误差。本文的

计算结果可为解决深部开采岩土工程中的安全问题提供理论依据。

## 1 计算方法

蒙脱土是一种层状黏土矿物,是具有细小颗粒的一种含水铝硅酸盐,空间结构为  $C2/m$  单斜晶体。在对蒙脱土单晶体进行构建时,选择分子式  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_2$ ,继而建立  $2a \times 2b \times 1c$  的蒙脱土超晶胞模型,因钠基蒙脱土层间存在  $\text{Na}^+$  离子,故将模型中的一个  $\text{Al}^{3+}$  置换为  $\text{Mg}^{2+}$  来维持体系的电中性。将钠基蒙脱土结构模型优化之后在层间添加水分子进行模拟计算(图1)。本文的计算方法为第一性原理的广义梯度近似方法,并利用 VASP 软件来实现。所有原子位置都进行优化驰豫,ENCUT 大小设置成 500 eV,  $K$  点大小是  $2 \times 2 \times 1$ ,收敛标准  $EDIFF = 1E^{-5}$ ,  $EDIFFG = -1E^{-2}$ 。计算中 H 原子的 1s 电子、Si 原子和 Al 原子的 3s 和 3p 电子、Na 原子的 3s 和 2p 电子、O 原子的 2s 和 2p 电子都被视为价电子。本研究对钠基蒙脱土层间吸附水分子的吸附能定义如下:

$$\Delta E_{\text{ad}} = E(\text{adsorbate} \& \text{slab}) - E_{\text{adsorbate}} - nE_{\text{slab}}, \quad (1)$$

式中:  $E(\text{adsorbate} \& \text{slab})$  表示钠基蒙脱土层间吸附水分子的晶胞总能,  $E_{\text{adsorbate}}$  表示钠基蒙脱土层间不含水分子的晶胞总能,  $E_{\text{slab}}$  表示吸附水分子的能量,  $n$  表示吸附水分子量,  $\Delta E_{\text{ad}}$  表示钠基蒙脱土层间吸附水分子的吸附能。

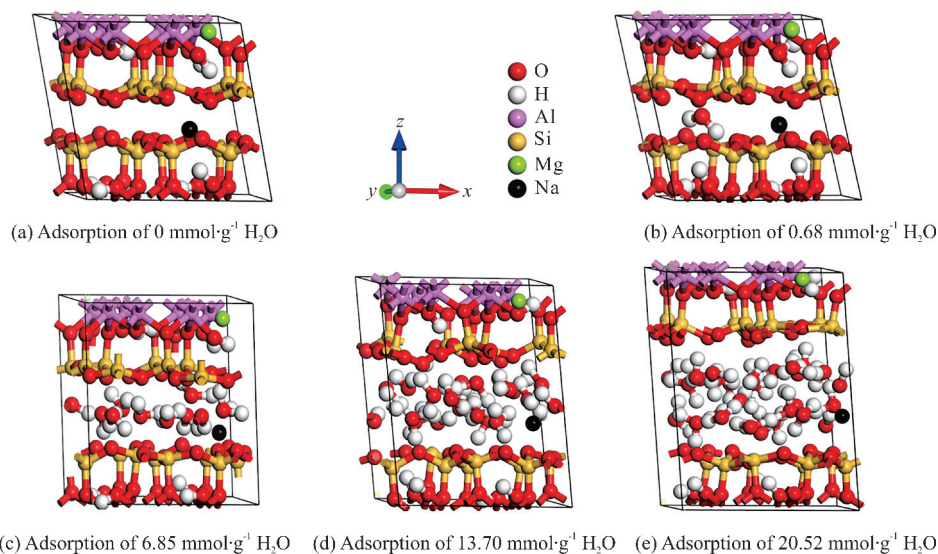


图1 钠基蒙脱土层间吸附水分子的模型

Fig. 1 Model of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption between layers of Na-montmorillonite

## 2 结果与分析

### 2.1 水分子的键长、键角变化

水分子在被钠基蒙脱土吸附前后其分子结构变化如图 2 所示。由图 2 可知,自由水分子的键长为  $0.98 \text{ \AA}$ ,键角为  $104.50^\circ$ ;当钠基蒙脱土层间对水分子的吸附量为  $6.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,聚集在蒙脱土层间  $\text{Na}^+$  近端的水分子键长为  $0.99 \text{ \AA}$ 、键角为  $104.71^\circ$ ,在  $\text{Na}^+$  远端的水分子键长和键角分别为  $0.98 \text{ \AA}$  和  $107.77^\circ$ ;钠基蒙脱土对水分子的吸附量达到  $20.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,在  $\text{Na}^+$  近端的水分子键长为  $1.01 \text{ \AA}$ 、键角为  $107.72^\circ$ ,在  $\text{Na}^+$  远端的水分子键长为  $1.03 \text{ \AA}$ 、键角为  $110.17^\circ$ 。当吸附量分别为  $6.85, 13.70, 20.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,水分子的键角在  $\text{Na}^+$  近端扩大幅度分别为  $0.21^\circ, 0.41^\circ, 3.22^\circ$ ,在  $\text{Na}^+$  远端扩大幅度分别为  $3.27^\circ, 4.96^\circ, 5.67^\circ$ 。综上所述可以得出以下结论:①水分子在被吸附后其键长和键角均变大;②水分子的键长和键角随吸附量的增加而扩大;③ $\text{Na}^+$  远端水分子的键角扩大幅度大于  $\text{Na}^+$  近端水分子的键角扩大幅度。

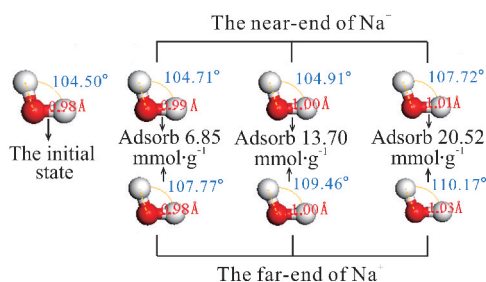


图 2  $\text{H}_2\text{O}$  分子被吸附前后变化

Fig. 2 Changes of  $\text{H}_2\text{O}$  molecular before and after adsorption

### 2.2 钠基蒙脱土的吸附能及其体积变化

在吸附性能的计算中,吸附能是一个重要的性能指标,钠基蒙脱土层间吸附水分子的吸附能变化见图 3。从图 3 可以看出,当钠基蒙脱土层间水分子吸附量为  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其吸附能为  $2.03 \text{ eV}$ ;当吸附量达到  $3.42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其吸附能降为  $-0.63 \text{ eV}$ 。随着钠基蒙脱土层间吸附的水分子增多,钠基蒙脱土的吸附能逐渐减小,这说明钠基蒙脱土层间吸附水分子效果稳定。除最初的吸附阶段外,钠基蒙脱土对水分子的吸附能与吸附量近似为线性负相关。

此外,本文给出了钠基蒙脱土层间吸附水分子的体积变化[图 4(a)]及  $c$  轴长度变化[图 4(b)]。

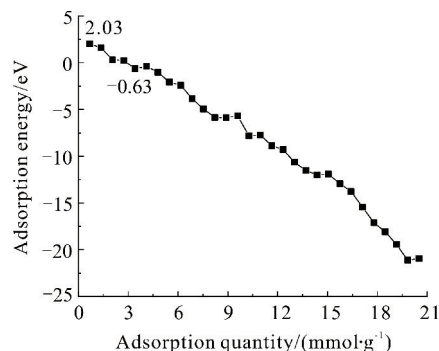


图 3 钠基蒙脱土层间吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附能变化

Fig. 3 Changes in the adsorption energy of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

从图 4(a)可以看出,钠基蒙脱土吸水后体积膨胀。值得注意的是,当钠基蒙脱土的水分子吸附量为  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其体积明显有所降低。出现这种现象的原因可能有两点:一是吸附初期水分子进入钠基蒙脱土层间时其层间距不够大,二是吸附初期水分子需要一定能量才能进入层间吸附位置。由图 4(b)可以看出,钠基蒙脱土体积变化规律和钠基蒙脱土  $c$  轴长度的变化规律相似,这表明钠基蒙脱土层间所吸附的水分子基本是沿着  $c$  轴方向扩张的,这与

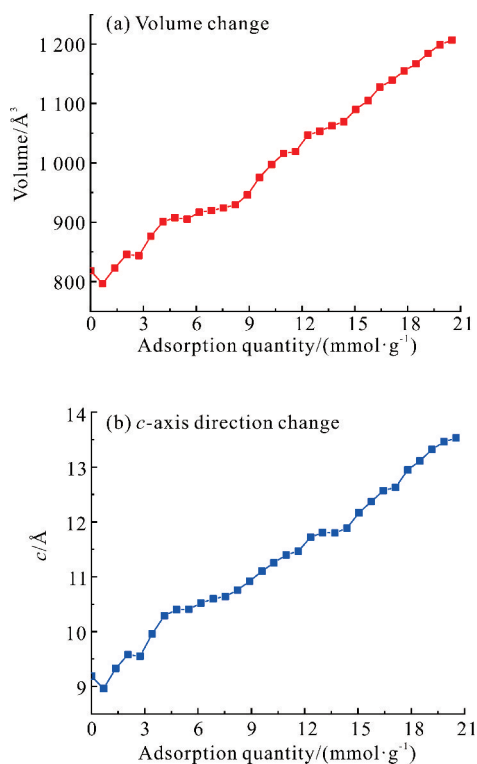


图 4 钠基蒙脱土层间吸附水分子的体积和  $c$  轴方向变化

Fig. 4 Volume change and  $c$ -axis direction change of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

Zhao 等<sup>[8]</sup>得出的蒙脱土层间距和体积的变化与水分子吸附量线性相关的结果相符。

### 2.3 态密度分析

态密度可以体现出物质结构特性,因此本文给出了钠基蒙脱土层间吸附水分子的总态密度(图5)以及分波态密度(图6),图中费米能级  $E_f$  设置为 0 eV 处。可以看出随着钠基蒙脱土水分子吸附量增加,其总态密度的峰值也增高,并且由图6可知,在价带区域 -20 eV 至 -15 eV 处,峰值主要来自 O 原子的 2s 轨道的贡献,其中也可以看到少量的 3s、2p 的 Na, 3s、2p 的 Mg, 3s、3p 的 Al, 3s、3p 的 Si。在成键区域

-10 eV 至 0 eV 处,其总态密度的杂峰随着水分子吸附量的增加而减少,由图6可知其峰值主要来自 O 原子的 2p 轨道的贡献。此外,在此区域中发现存在 Na 的 3s、2p 电子, Mg 的 3s、2p 电子, Al 的 3s、3p 电子和 Si 的 3s、3p 电子,这说明在 Na-O、Mg-O、Al-O 和 Si-O 化学键中可能会发现共价键成分。在导带区域 5 eV 至 15 eV 处,总态密度峰值分布随着水分子吸附量增加而略微向左移动,由图6可知在导带区域 5 eV 至 15 eV 处,峰值主要来自 3s、2p 的 Na, 3s、2p 的 Mg, 3s、3p 的 Al 和 3s、3p 的 Si 的贡献所形成的反键。

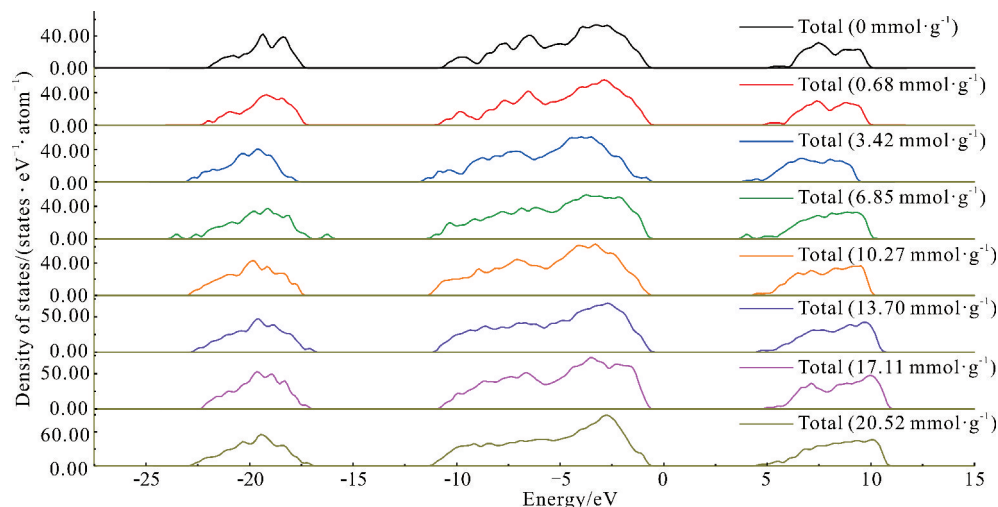


图5 钠基蒙脱土层间吸附  $H_2O$  的总态密度

Fig. 5 Total density of states of  $H_2O$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

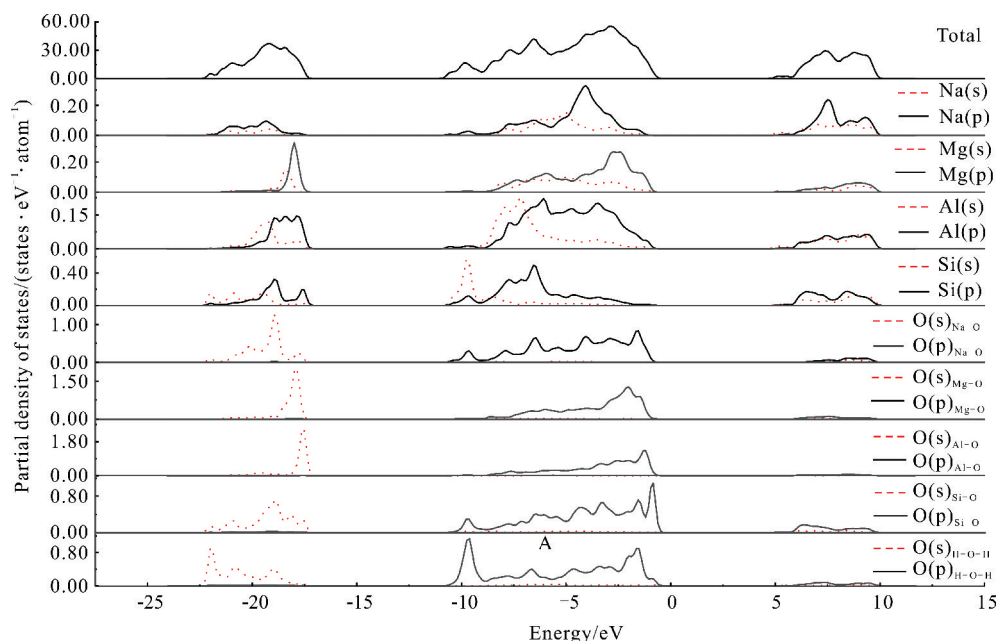
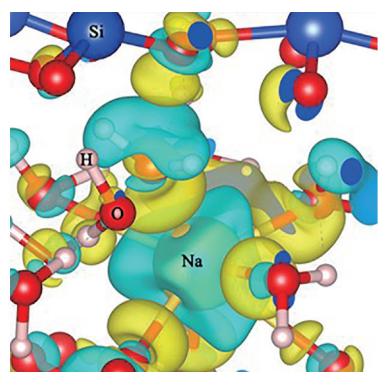


图6 钠基蒙脱土层间吸附  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} H_2O$  的分波态密度

Fig. 6 Partial density of states of  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} H_2O$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

## 2.4 差分电荷密度分析

钠基蒙脱土层间吸附水分子的差分电荷密度见图 7。从图 7 可以看出,钠基蒙脱土层间吸附水分子后,Na 原子表面的电荷减少,而 O 原子与 Na 原子成键部位 Na-O 键电荷增加;水分子的 O 原子表面有黄色和蓝色区域,说明水分子在成键过程中产生电荷转移现象;硅氧四面体中的部分 O 原子与附近的水分子也产生了电荷转移现象,水分子表面失去的电荷较多。



Yellow areas represent increases in charge and blue areas represent decreases in charge

图 7 钠基蒙脱土层间吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的差分电荷密度

Fig. 7 Differential charge density of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

## 2.5 弹性常数分析

为了更好地了解钠基蒙脱土层间吸附水分子后的弹性力学性质,本文计算了在钠基蒙脱土层间不同水分子吸附量下钠基蒙脱土的弹性常数变化(图 8)。从整体来看,平行于晶面的弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{22}$  和垂直于晶面的弹性常数  $C_{33}$  在钠基蒙脱土层间吸附水分子后波动减小。当吸附量为  $0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时, $C_{11}$ 、 $C_{22}$  和  $C_{33}$  的最大值分别为 581、583 和 606 GPa。 $C_{11}$  的最小值是吸附量为  $6.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时的 500 GPa,比吸附前降低了 81 GPa; $C_{22}$  的最小值为吸附  $6.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  水分子时的 503 GPa,比吸附前降低了 80 GPa; $C_{33}$  的最小值为吸附  $17.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  水分子时的 528 GPa,比吸附前降低了 78 GPa。从图 8 可以看出, $C_{33}$  的整体波动变化幅度比  $C_{11}$  和  $C_{22}$  大,这也与前文钠基蒙脱土吸水时水分子沿  $c$  轴扩展的结论相吻合。对于与剪切变形有关的弹性常数  $C_{44}$ 、 $C_{55}$  和  $C_{66}$ , $C_{66}$  的整体波动变化幅度最大,较吸附前增加了 67 GPa; $C_{44}$ 、 $C_{55}$  整体分别降低了 26 GPa 和 12 GPa。对于  $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{23}$  波动变化规律, $C_{12}$  整体变化了 15 GPa, $C_{13}$  变化规律与  $C_{66}$  相似,整体变化了 33 GPa, $C_{12}$  整体变化了 17 GPa。以上分

析表明,钠基蒙脱土随着层间水分子吸附量的增加,平行于晶面有关的弹性常数( $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{44}$ 、 $C_{12}$ )波动变化幅度明显小于垂直于晶面有关的弹性常数( $C_{33}$ 、 $C_{55}$ 、 $C_{66}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{23}$ ),说明大量的水分子被蒙脱土层间吸附,更容易引起蒙脱土  $c$  轴方向上的弹性常数的波动变化。

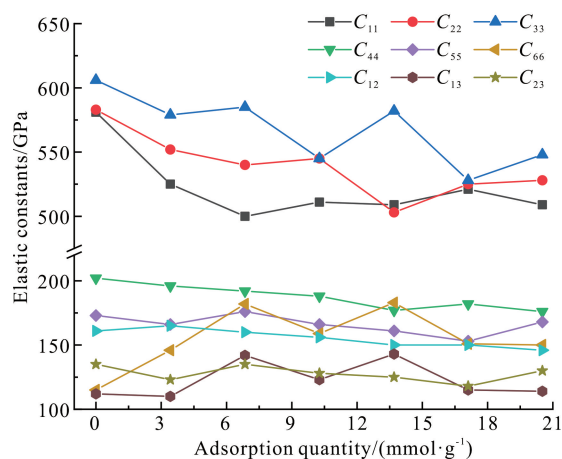


图 8 钠基蒙脱土层间吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的弹性常数变化

Fig. 8 Changes in elastic constants of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbed between Na-montmorillonite layers

## 2.6 力学性能分析

表 1 列出了钠基蒙脱土的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$  随水分子吸附量的变化的计算结果。在钠基蒙脱土层间吸附  $0.68 - 3.42$ 、 $6.85 - 10.27$ 、 $13.70 - 17.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  水分子时,钠基蒙脱土的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  减小程度较大;在钠基蒙脱土层间吸附  $3.42 - 6.85$ 、 $10.27 - 13.70$ 、 $17.11 - 20.52 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  水分子时,钠基蒙脱土的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  略有回升。从整体来看,钠基蒙脱土的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  都随钠基蒙脱土层间水分子吸附量的增加而波动减小。这说明钠基蒙脱土层间吸附水分子后钠基蒙脱土的抵抗体积变形能力、抵抗剪切变形能力和抵抗形变能力都降低,并且随着水分子吸附量增加,钠基蒙脱土的力学性能降低。由钠基蒙脱土层间吸附水分子前后的泊松比计算结果可知,泊松比  $\nu$  为  $0.22 - 0.23$ ,基本保持稳定且小于  $0.26$ ,这说明钠基蒙脱土在吸附水分子后保持了塑性。 $B/G$  为  $1.47 - 1.49$ ,基本保持稳定,这表明钠基蒙脱土在层间吸附水分子过程中仍具有脆性。

表 1 力学性能数据

Table 1 Mechanical properties data sheet of Na-montmorillonite

吸附量/(mmol · g <sup>-1</sup> ) Adsorption quantity/(mmol · g <sup>-1</sup> )	体积模量 B/GPa	剪切模量 G/GPa	杨氏模量 E/GPa	B/G	泊松比 $\nu$
0.68	287.56	195.93	479.00	1.47	0.22
3.42	274.91	183.51	450.33	1.49	0.23
6.85	278.06	188.54	461.35	1.47	0.22
10.27	268.35	181.93	445.18	1.47	0.22
13.70	269.04	182.12	445.77	1.48	0.22
17.11	259.06	175.54	429.58	1.47	0.22
20.52	262.51	177.44	434.43	1.48	0.22

### 3 结论

本文采用量子力学第一性原理计算方法分析钠基蒙脱土对水分子的吸附特性。经研究发现水分子被钠基蒙脱土吸附后键长变长,键角变大;键长、键角随水分子吸附量的增加而扩大,并且Na<sup>+</sup>远端水分子比Na<sup>+</sup>近端水分子的键角扩大幅度要大;钠基蒙脱土吸水后体积与c轴长度近似线性正相关。由总态密度图可知,总态密度峰值随着水分子吸附量增多而升高。由分波态密度图可知,在价带区域-20 eV至-15 eV处,O原子的2s轨道为峰值提供了主要贡献;在成键区域-10 eV至0 eV处,O原子的2p轨道为峰值提供了主要贡献;在导带区域5 eV至15 eV处,峰值主要来自3s、2p的Na,3s、2p的Mg,3s、3p的Al和3s、3p的Si的贡献所形成的反键。对差分电荷密度的研究表明,吸附水分子后Na原子表面的电荷减少,Na-O键电荷有所增加,电荷转移主要发生在水分子成键过程中。钠基蒙脱土的弹性常数C<sub>11</sub>、C<sub>22</sub>和C<sub>33</sub>随水分子吸附量增加而波动减小,并且C<sub>33</sub>的变化幅度比C<sub>11</sub>和C<sub>22</sub>大;在与剪切变形有关的弹性常数中,C<sub>66</sub>的整体波动变化幅度比C<sub>44</sub>和C<sub>55</sub>大;弹性常数C<sub>13</sub>波动变化幅度比C<sub>12</sub>和C<sub>23</sub>大。总体来看,钠基蒙脱土在吸附水分子后,其c轴方向上的弹性常数波动变化更剧烈。钠基蒙脱土的体积模量B、剪切模量G和杨氏模量E都随吸附水分子的增加而波动减小,钠基蒙脱土层间吸附水分子后其力学性能降低。本文的研究结果有助于广西蒙脱土的开发与应用,具有基础性的现实意义与学术意义。

#### 参考文献

[1] ADOKO A C, YAKUBOV K, KAUNDA R. Reliability

analysis of rock supports in underground mine drifts: a case study [J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2022, 40: 2101-2116.

- [2] WANG T, YAN C Z, WANG G, et al. Numerical study on the deformation and failure of soft rock roadway induced by humidity diffusion [J]. Tunnelling and Underground Space Technology Incorporating Trenchless Technology Research, 2022, 126: 104565.
- [3] JING W, LIU S X, YANG R S, et al. Mechanism of aging deformation zoning of surrounding rock in deep high stress soft rock roadway based on rock creep characteristics [J]. Journal of Applied Geophysics, 2022, 202: 104632.
- [4] 邱鸿鑫, 陈浙锐, 王光辉. 水分子在伊利石表面的吸附作用机理分析[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 197-202, 196.
- [5] 莫曼, 张敏, 方志杰. 高岭土表面吸水的第一性原理研究[J]. 科技信息, 2014(15): 368.
- [6] 冯高顺, 余飞, 戴张俊, 等. 川中红层泥岩吸水膨胀时效特征的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2022, 41(S1): 2780-2790.
- [7] YANG Y F, NARAYANAN N A K, SUN S Y. Layer charge effects on adsorption and diffusion of water and ions in interlayers and on external surfaces of montmorillonite [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3(11): 2635-2645.
- [8] ZHAO H H, LIU C, JIANG S Q, et al. Molecular dynamics simulation of water molecules absorption by different cations based montmorillonite [J]. Japanese Geotechnical Society Special Publication, 2019, 7(2): 675-679.
- [9] 马蕾, 彭昌盛, 王贤明, 等. 压力对蒙脱石/聚丙烯酸钠复合高吸水性材料吸水膨胀的影响[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2013, 43(5): 70-76.

- [10] ALVIM R S, MIRANDA C R. First principles characterization of silicate sites in clay surfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17: 4952-4960.
- [11] PENG C L, MIN F F, LIU L Y, et al. A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface [J]. *Applied Surface Science*, 2016(387): 308-316.
- [12] HE M C, ZHAO J, FANG Z J. First-principles study of atomic and electronic structures of kaolinite in soft rock [J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21(3): 039101.
- [13] 赵健. 软岩粘土矿物的掺杂机制及其吸附特性[D]. 北京: 中国矿业大学, 2013.
- [14] 陶小马, 姚佩, 刘科成, 等. Ta-C 化合物物理性质的第一性原理研究[J]. *广西科学*, 2017, 24(6): 545-550.
- [15] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [16] TSIPURSKY S I, DRITS V A. The distribution of octahedral cations in the 2 : 1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction [J]. *Clay Minerals*, 1984, 19(2): 177-193.

## First-principles Calculation of the Adsorption Mechanism of Na-montmorillonite for Water Molecules

FANG Zhijie<sup>1\* \*</sup> , SONG Changhui<sup>2</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, LIU Meiling<sup>2</sup>, LIN Shikai<sup>3</sup>, LIN Xionsan<sup>3</sup>, MO Man<sup>1</sup>

(1. School of Electronics and Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi, 545006, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi, 545006, China; 3. Tiandong Haorun New Material Technology Co., Ltd., Baise, Guangxi, 533000, China)

**Abstract:** The main cause of soft rock swelling in deep roadways is the water absorbing swelling of Na-montmorillonite. In order to solve the engineering safety problems caused by the water absorbing swelling of Na-montmorillonite, based on the first principle of quantum mechanics, this article used VASP software to calculate and simulate the mechanism of water molecule adsorption by sodium montmorillonite, and studied the relationship between adsorption energy, elastic constant and adsorption capacity. The calculation results show that after the adsorption of water molecules between the Na-montmorillonite layers, the volume mainly expands along the *c*-axis direction, and the adsorption energy of the system has a linear positive correlation with the water absorption. With the increase of the adsorption amount of water molecules in the Na-montmorillonite interlayer, the elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  and  $C_{33}$  are greater than other elastic constants, and  $C_{33}$  is significantly greater than  $C_{11}$  and  $C_{22}$ . In addition, the bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and Young's modulus  $E$  of Na-montmorillonite decreased with the increase of water absorption. The calculation results provide theoretical guidance for solving the engineering safety problems related to Na-montmorillonite.

**Key words:** Na-montmorillonite; first-principle; water molecule; adsorption; mechanical properties

责任编辑: 陆 雁, 陈少凡