ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 225-229

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 225-229

УДК:539.211

ISSN 1729-4428

Р.Я. Стеців[1], І.М. Кріп[2], Т.В. Шимчук[2], В.О. Краснов[1]

Адсорбція іонів цезію та стронцію на поверхні наноструктур алюмосилікатів і в порах силікатів

[1]Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свєнціцького 1, 79011 Львів, Україна, тел. 761054, E-mail: stetsiv@icmp.lviv.ua
[2]Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Бандери 12, 79013 Львів, Україна. тел. 582286

За допомогою квантово-хімічних розрахунків (метод ab-initio) досліджено процес адсорбції цезію та стронцію на поверхні алюмосилікатів. Оптимізовано структуру системи адсорбат-адсорбент, встановлені місця локалізації радіонуклідів, отримано детальну інформацію про розподіл зарядів та відстаней між атомами адсорбату та сорбента, розраховано сили зв'язку. Отримано, що для заходження всередину пори силікату іони радіонуклідів мають подолати потенціальний бар'єр, який для цезію є суттєво більший ніж для стронцію.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, адсорбція, радіонукліди, алюмосилікати.

Стаття поступила до редакції 07.11.2005; прийнята до друку 15.03.2006

Вступ

З метою пошуку ефективних сорбентів для радіонуклідів в даній роботі проводиться вивчення на мікроскопічному рівні природи взаємодії радіонуклідів з поверхнею різних сорбентів, зокрема силікатів і алюмосилікатів. Як відомо, силікати і алюмосилікати є добрими сорбентами для радіаційних відходів [1-3]. Основою структури алюмосилікатів є кварц SiO_2 . Алюмосилікати – це кристали, де в матриці силікату деякі атоми кремнію заміщуються алюмінієм Al^{3+} , який подібно до Si^{4+} , знаходиться в четвірному (тетраедричному) оточенні іонів кисню. Саме таким чином нами моделювалися алюмосилікати для квантово-хімічних розрахунків. Поверхня моделювалася наноструктурами (кластерами), розмір яких визначається можливостями сучасних комп'ютерів [4]. Взаємодія різноманітних іонів та молекул з кремнеземом та іншими сполуками на основі кремнезему останнім часом широко досліджується. Зокрема досліджується взаємодія води з кластерами кремнезему, розраховується енергія гідратації [5,6], досліджуються механізми руйнування наноструктур кремнезему різноманітними молекулами [7]. Механізми іонного обміну на кремнеземі, цеолітах та алюмосилікатах вивчаються як теоретично так і експериментально [8-14].

Використовуючи квантово-хімічні програми в даній роботі досліджено адсорбцію стронцію і цезію на поверхні алюмосилікатів і в порах силікатів. Оптимізовано структуру системи адсорбат-адсорбент, встановлені місця локалізації радіонуклідів, розраховані заряди на них а також заряди на власних атомах поверхні. Знайдено енергії звя'зку Cs^{+}, Sr^{2+}, розраховані сили ковалентних зв'язків у системі радіонуклід-сорбент. Системне проведення таких досліджень на різноманітних структурах і отримані результати дадуть можливість прогнозувати напрями модифікації природних сорбційних матеріалів з метою підвищення ефективності поглинання ними радіоактивних іонів.

Теоретичні розрахунки адсорбції проводилися за допомогою версії PC GAMESS [15] пакету квантово-хімічних розрахунків GAMESS (US) [16] (General Atomic and Molecular Structure System) на основі методу ab-initio. Використовувався метод ефективного потенціалу ядра (ECP)- в цьому методі електрони внутрішніх оболонок виключаються з розрахунків а їх вплив на валентні електрони замінюється ECP, параметризованим таким чином, щоб відтворювалися спостережувані атомні властивості. Це дає змогу врахувати найбільш важливі внески від релятивістських ефектів і разом з цим зменшує час комп'ютерних розрахунків, оскільки базисні функції описують тепер лише валентні орбіталі. При розрахунках використовувався RHF(restricted Hartree-Fock) метод.

I. Адсорбція Sr^{2+} та Cs^{+} на поверхні алюмосилікату

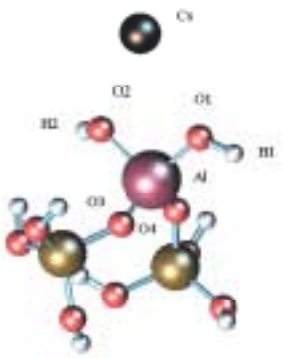

Рис. 1. Іон Cs^{+} зв'язаний з комплексом $AlSi_2O_2(OH)_8$

D(Al-O1)=1.769 A D(Al-O2)=1.786 A
D(O1-Cs)=2.889 A D(O2-Cs)=2.919 A
∠O1-Al-O2=100.43° Q(H1)=0.22 e
Q(O1)=-0.80 e Q(H2)=0.20 e
Q(O2)=-0.81 e Q(Al)=1.38 e
Q(Cs)=0.96 e
сила зв'язку (Al-O1)=0.62 сила зв'язку(Al-O2)=0.58

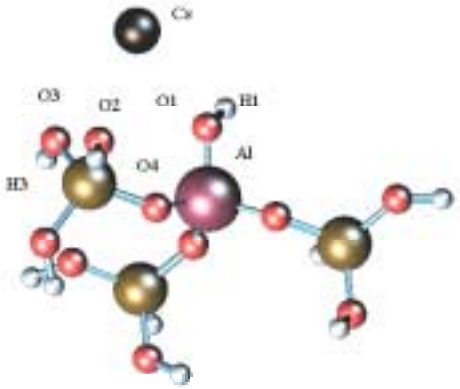

Рис.2. Іон Cs^{+} зв'язаний з комплексом $AlSi_3O_3(OH)_{10}$

D(Cs-O1)=3.204 A
D(Cs-O2)=3.062 A
D(Cs-O3)=2.930 A
Q(O1)=-0.84e Q(H1)=0.23e
Q(O2)=-0.80e Q(H2)=0.31e
Q(O3)=-0.80e Q(H3)=0.30e
Q(Cs)=0.97e Q(Al)=1.48e
сила зв'язку(O1-H1)=0.94
сила зв'язку(Al-O1)=0.60
сила зв'язку(Al-O4)=0.59

Для моделювання алюмосилікату використовувався кластер, де за основу брався кристалічний α-кварц. Центральний атом кремнію в цьому початковому кластері замінювався на атом алюмінію [17]. Для компенсації вільних зв'язків киснів до них в оптимальному положенні додавались атоми водню. Розглядались дві можливих побудови кластера – з однією зовнішньою групою OH та трьома об'ємними зв'язками алюмінію , та випадок де є дві групи OH та два об'ємні зв'язки. Хімічні формули таких утворень можна записати як: $AlSi_3O_3(OH)_{10}$ в першому випадку, та $AlSi_2O_2(OH)_8$– другому. Для квантово-хімічних розрахунків адсорбції Cs^{+}, Sr^{2+} достатньо використовувати MINI базис. Загальний спін системи брався рівним нулю, сумарний заряд у випадку взаємодії зі стронцієм брався +1, у випадку цезію система розглядалась як електронейтральна.

При взаємодії іонів цезію та стронцію з модельними кластерами $AlSi_3O_3(OH)_{10}$ та $AlSi_2O_2(OH)_8$ в системі відбуваються наступні зміни геометрії та зарядів:

- незначне видовження зовнішніх зв'язків між алюмінієм та приповерхневими атомами кисню.
- суттєве звуження кута ∠O1-Al-O2 (у випадку $AlSi_2O_2(OH)_8$)
- перерозподіл заряду взаємодіючих з адсорбатом зв'язків O-H (збільшення заряду за абсолютною величиною на кисні та водні).
- послаблення зв'язків між атомом алюмінію та близьких до адсорбата атомами кисню.

Як показали розрахунки атомам стронцію та цезію вигідно зв'язуватись алюмосилікатами. Для випадку взаємодії Sr^{2+} з $AlSi_2O_2(OH)_8$ енергія реакції (виграш в енергії) становить

dE складає -0.2987 hartree = -8.1246 eV. Енергія реакції визначалася як різниця між енергіями системи, що представляє собою радіонуклід зв'язаний з кластером і системи де радіонуклід і кластер розведені на велику відстань ($R \rightarrow \infty$).

Для випадку взаємодії Sr^{2+} з $AlSi_3O_3(OH)_{10}$ енергія реакції рівна dE= -0.22392 hartree = -6.0906 eV. В цьому випадку, як видно з рисунку 4 стронцій в оптимальному положенні зв'язаний з трьома атомами кисню, один з яких належить алюмінію, а два інші зв'язані з атомом кремнію (при чому зв'язок з атомом кисню, що належить алюмінію втричі сильніший). При адсорбції Cs^{+} на $AlSi_2O_2(OH)_8$ виграш в енергії становить dE= -3.2289 eV. Зміна конфігурації (відстані та кути між атомами, що приймають участь в реакції) у випадку адсорбції цезію не такі великі як для випадку стронцію. Те саме можна сказати і про зміну розподілу заряду в системі.

Для випадку взаємодії Cs^{+} з $AlSi_3O_3(OH)_{10}$ енергія реакції становить dE= -3.6394 eV. Оптимальна позиція адсорбованого атома цезію, як і для стронцію, є між трьома атомами кисню. В цей же час, сили зв'язків є значно менші ніж для випадку стронцію.

II. Адсорбція Cs^{+} та Sr^{2+} в структурних порожнинах α-кварцу

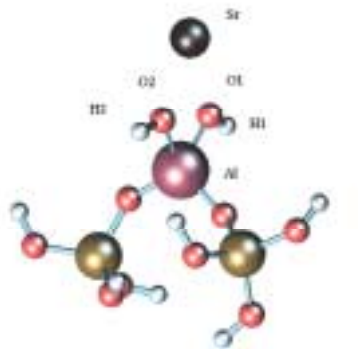

Рис. 3. Іон Sr^{2+} зв'язаний з комплексом $AlSi_2O_2(OH)_8$

D(Al-O1)=1.817 A сила зв'язку(O1-H1)=0.93
D(Al-O2)=1.811 A сила зв'язку(O2-H2)=0.93
D(O1-Sr)=2.377 A сила зв'язку(O1-Sr)=0.11
D(O2-Sr)=2.354 A сила зв'язку(Al-O1)=0.53
∠O1-Al-O2=89.73° сила зв'язку(Al-O2)=0.55
Q(H1)=0.25 e Q(O1)=-0.85 e
Q(H2)=0.26 e Q(O2)=-0.85 e
Q(Al)=1.36 e Q(Sr)=1.88 e

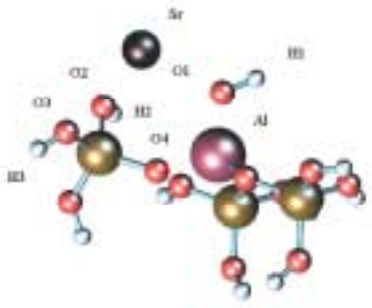

Рис. 4. Іон Sr^{2+} зв'язаний з комплексом $AlSi_3O_3(OH)_{10}$

D(Sr-O1)=2.373 A сила зв'язку(O1-H1)=0.93
D(Sr-O2)=2.590 A сила зв'язку(Al-O1)=0.5
D(Sr-O3)=2.913 A сила зв'язку(Al-O4)=0.58
D(Al-O1)=1.831 A сила зв'язку(Sr-O1)=0.13
Q(O1)=-0.85e Q(H1)=0.25e
Q(O2)=-0.84e Q(H2)=0.35e
Q(O3)=-0.82e Q(H3)=0.34e
Q(Sr)=1.87e Q(Al)=1.44e

Структурна пора моделювалась наступним чином : в кварці , у напрямку 001 вирізався циліндр діаметром ~9A та висотою ~13A , таким чином, щоб пора (а її діаметр приблизно 5A) знаходилась симетрично всередині цього кластера. При цьому кожен атом кремнію залишався зв'язаним із чотирма атомами кисню, а деякі атоми кисню мали лише один зв'язок. До таких , не місткових киснів , на деякій оптимальній відстані додавався атом водню, така процедура описана раніше [18] і використовується для заповнення зайвих валентностей. Кластер , що при цьому утворився містить 28 атомів кремнію, 76 атомів кисню та 40 – водню.

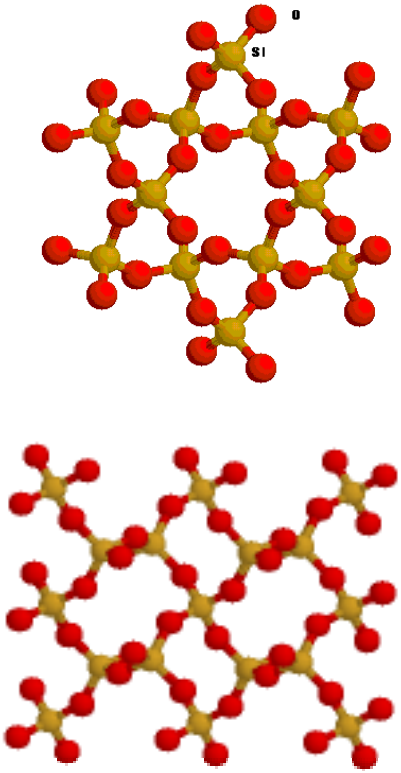

Рис. 5. Кластер $Si_{28}O_{76}H_{40}$, переріз XY -зліва, переріз по висоті вздовж осі Z-справа (атоми водню не показано).

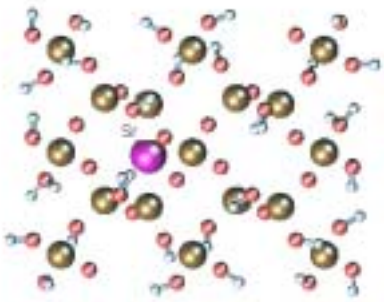

Рис.6 Іон Sr^{2+} в оптимальному положенні в середині кластера $Si_{28}O_{76}H_{40}$

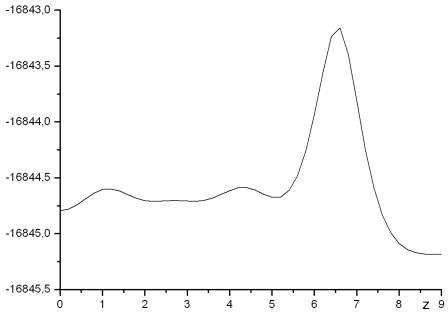

Рис.7. Потенціальний бар'єр для іона стронцію в середині кластера $Si_{28}O_{76}H_{40}$

За початок відліку бралась точка , що є центром цього циліндра , всі подальші відстані відраховувались від неї вздовж осі Z у напрямку від

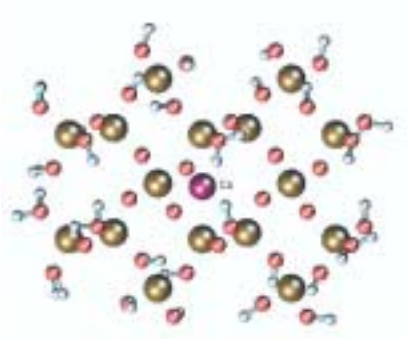

Рис.8. Іон Cs^+ в оптимальному положенні в середині кластера $Si_{28}O_{76}H_{40}$

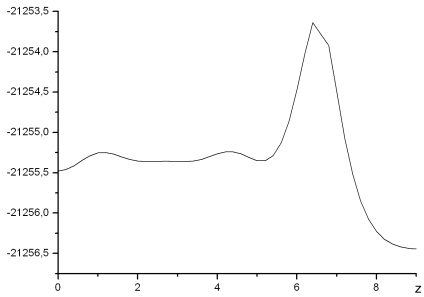

Рис. 9. Потенціальний бар'єр для іона цезію в середині кластера $Si_{28}O_{76}H_{40}$
центра.

Для іонів Cs^+, Sr^{2+} існує певна точка на поверхні в якій для них потенціальна енергія мінімальна, про подібні точку локалізації згадується і в [19]. Для заходження в середину пори, іони мають подолати певний потенціальний бар'єр який для цезію суттєво більший ніж для стронцію. І вже в середині структурної пори також можна виділити місця локалізації для іонів стронцію та цезію. Висота бар'єру на графіках подана в одиницях hartree.

Висновки

На основі квантово-хімічних розрахунків встановлено, що іони Cs^+ і Sr^{2+} адсорбуються на поверхні алюмосилікатів. Виявлено, що зміна кількості приповерхневих гідроксогруп, утворених внаслідок гідролізу води, приводить до зміни енергії зв'язку, яка суттєво відрізняється для випадків цезію і стронцію на поверхні алюмосилікату. Показано, що іони Cs^+, Sr^{2+} краще адсорбуються на поверхні алюмосилікатів ніж на поверхні силікатів, енергія зв'язку для алюмосилікатів є приблизно в 2 рази більшою (див. також [20]).

Для заходження в середину пори силікату іони мають подолати певний потенціальний бар'єр який для цезію суттєво більший ніж для стронцію. В середині структурної пори можна виділити місця локалізації для іонів стронцію та цезію.

Стеців Р.Я. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник.;
Кріп І.М. – старший науковий співробітник, керівник спільної науково-дослідної Лабораторії модифікованих дисперсних оксидів;
Шимчук Т.В. – науковий співробітник;
Краснов В.О. – інженер.

[1] Ю.И. Тарасевич. *Природные сорбенты в процессах очистки воды*, Киев, Наукова думка, (1981).
[2] Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетковский, А.Г. Трусов, *Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений*, Москва, атомиздат, (1974).
[3] Р.Е. Грим, *Минералогия глин*, Москва: изд.-во иностр. лит., (1959).
[4] I.M. Krip, T.V. Shymchuk, R.Ya. Stetsiv, V.O. Krasnov. Adsorption of Cs^+, Sr^{2+} on aluminosilicate surface. Lviv. (Preprint of the Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine; ICMP-04-15E) 11p. (2004).
[5] M.H. Du, L.L. Wang, A. Kolchin, and H.P. Cheng // *Eur. Phys. J. D.,* **24**(1-3), pp.323-326. (2003).
[6] K.T. Giji // *J. Mol. Struct. (Theochem)*., **592**(1-3), pp. 53-63 (2002).
[7] T. Hoshino, Y. Nishioka // *J. Chem. Phys.*, **111** (5), pp. 2109-2114 (1999).
[8] A.M. Ferrari, K.M. Neyman, S. Huber, H. Knözinger, N. Rösch. Density functional study of methane interaction with alkali and alkaline-earth metal cations in zeolites // *Langmuir,* **14(**19), pp.5559-5567 (1998).
[9] А.Г. Гребенюк, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко. Механизмы ионного обмена на поверхности кремнезема: квантово-химическое рассмотрение // *Химия, физика и технология поверхности,* (2), сс. 20-26 (1997).
[10] А.Г. Гребенюк, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко. Механизмы ионного обмена на поверхности кремнезема // *Химия поверхности кремнезема:* в 2-х ч. / Под. Ред. акад. НАН Украины А.А. Чуйко. Киев, Ч. 1., сс. 409-421 (2001).
[11] D.G. Hall. Thermodynamics of ion exchange. An alternative methodology // *J. Phys. Chem.,* **100**(38), pp. 15599-15604 (1996).
[12] Ф.М. Бобонич, Е.Е. Князева, В.Г. Ильин, В.Н. Соломаха, В.Г. Волошинец. Синтез поглотителей ионов стронция на основе природных алюмосиликатов // *Журн. прикл. химии.,* **71**(4), сс. 588-591 (1998).
[13] А.Н. Дунаева, М.В. Мироненко. Сорбция цезия некоторыми глинистыми минералами // *Геохимия*, № 2., сс. 213-221 (2000).
[14] Ю.И. Тарасевич. Обращенный ряд избирательности сорбции катионов щелочных металлов на боковых гранях кристаллов слоистых алюмосиликатов // *Теор. и эксперим. химия.* **34**(1), сс. 32-35 (1998).
[15] A.A. Granovsky, www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.

[16] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., // J.Comput.Chem. – 1993. - **14**, No.11. - pp.1347-1363.
[17] Danhong Zhou, Ding Ma, Xianchum Liu, and Xinhe Bao. Study with density funcitonal theory method on methane dehydro-aromatyzation over Mo/HZSM-5 catalysts I: Optimization of active Mo species bonded to ZSM-5 zeolite // *J. Chem. Phys*. pp. 114. pp. 9125-9129 (2001).
[18] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема*, Київ, Наукова Думка, (1992).
[19] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J.-P. Lu. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. // *Nanotechnology*. **13**, p.195 (2002).
[20] I.M. Krip, T.V. Shymchuk, I.V. Stasyuk, T.S. Mysakovych. Adsorption of uranyl, cesium, strontium on SiO_2 surface. Lviv. 16 p. (Preprint of the Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine; ICMP-04-14E) (2004).

R.Ya. Stetsiv[1], I.M. Krip[2], T.V. Shymchuk[2], V.O. Krasnov[1]

Adsorption of Cesium and Strontium on Aluminosilicate Nanostructures Surfaces and in Silicate Pores

[1] Institute for Condensed Matter Physics of NAS of Ukraine,
Svientsitskii Str., UA 79011 Lviv, Ukraine ,tel. 761054, E-mail: stetsiv@icmp.lviv.ua
[2] State University "Lvivska Politekhnika",12 Bandera Str., UA 79013 Lviv, Ukraine, tel.582286

Using quantum-chemical calculations (ab-initio method) process of adsorption of caesium, strontium on aluminosilicate surfaces was investigated. It is optimized a structure of a system an adsorbate – adsorbent, places of localization of radionuclides set and detail information about charge and distance distribution between atoms obtained. There is a potential barrier for adsorption Cs^+, Sr^{2+} inside silicate pores, and in the case of strontium potential barrier is smaller than for caesium.