

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-02-19U

І.В. Стасюк, Т.С.Мисакович, І.Р.Дулепа, В.О.Краснов

Дослідження адсорбції  $H_2$ ,  $H_2O$  та іонів уранілу на поверхні  $SiO_2$

УДК: 539.211

PACS: 52.25.Tx, 35.15.Ar, 35.15.Ct, 35.15.Ew

Дослідження адсорбції  $H_2$ ,  $H_2O$  та іонів уранілу на поверхні  $SiO_2$

І.В. Стасюк, Т.С.Мисакович, І.Р.Дулепа, В.О.Краснов

**Анотація.** За допомогою квантово-хімічних розрахунків досліджено адсорбцію  $H_2$ ,  $H_2O$  на поверхні  $SiO_2$ . Виявлено, що при адсорбції відбувається гідроліз води та розрив молекули водню на атоми. Крім цього було також досліджено адсорбцію уранілу на поверхні  $SiO_2$ . Знайдено розподіл зарядів у комплексах.

**The investigation of the adsorption of  $H_2$ ,  $H_2O$  and uranyl ions on the  $SiO_2$  surface**

I.V. Stasyuk, T.S. Mysakovich, I.R. Dulepa, V.O. Krasnov

**Abstract.** Using the quantum chemical calculations the adsorption of  $H_2$ ,  $H_2O$  and uranyl ions on the  $SiO_2$  surface was investigated. It was shown that hydrolysis of water and decomposition of hydrogen molecule into atoms take place at the adsorption. The adsorption of the uranyl ions on the  $SiO_2$  surface was the object of study too. The charge distribution in complexes was found.



## 1. Вступ

В об'єкті "Укриття" відбувається взаємодія природної, техногенної та конденсатної води з фрагментами активної зони, паливомісними масами та ядерним пилом. Зокрема, авторами [1] приведено огляд деяких досліджень по цій проблемі. Проблема осідання різних молекул (уранілу зокрема) на різних поверхнях (в тому числі на поверхні  $\text{SiO}_2$ ) є досить актуальною для даного об'єкту. Тому у даній роботі проводиться аналіз процесів адсорбції молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та іонів уранілу на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

Кількісний опис (в тому числі квантово-хімічні розрахунки) такого ефекту є досить складним (складність в основному походить від присутності атомів урану); зокрема, лише в останні роки з появою потужної обчислювальної техніки досягнуто деякого успіху у цій галузі. У роботі [2] на основі квантово-хімічних підходів було досліджено процес адсорбції уранілу на поверхні срібла. Виявилось, що для того, щоб отримати адсорбцію уранілу, необхідно брати не один атом срібла, а певну частину поверхні (коли для розрахунків брався один атом, то адсорбція не відбувалася). Тому можна припустити, що і у випадку  $\text{SiO}_2$  буде проявлятися подібний ефект. У розрахунках було досліджено також вплив гідратної оболонки уранілу: виявилось, що якісно картина адсорбції слабо міняється, лише локальний мінімум енергії є більш широким для випадку адсорбції гідратованого уранілу. Крім цього, присутність гідратної оболонки має також вплив на розподіл зарядів. Поряд із квантово-хімічними розрахунками також було проведено експеримент, на основі якого було виявлено адсорбцію уранілу на поверхні срібла та золота [3], тобто у цьому випадку розрахунки узгоджуються з експериментом.

У твердій фазі ураніл утворює багато різних сполук [4], тому можна припустити, що його адсорбція є можливою на різних поверхнях.

У якості поверхні  $\text{SiO}_2$  можна брати різні комплекси за участю іонних груп  $\text{SiO}_2$  (на жаль, великі комплекси для теоретичного вивчення адсорбції уранілу не підходять, оскільки тоді не вдається розрахувати адсорбцію уранілу на них). Адсорбцію молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  розглядатимемо як на невеликих комплексах, так і на більшому комплексі, який являє собою фрагмент кристалічної поверхні альфа-кварцу, який є однією з кристалічних форм існування  $\text{SiO}_2$ . Усіх кристалічних форм в літературі описано біля 40. В багатьох поліморфах  $\text{SiO}_2$  атоми Si оточені тетраедром з атомів кисню. Кут O-Si-O є близьким до ідеального кута зв'язку в тетраедрі  $109.28^\circ$  [5, 6].

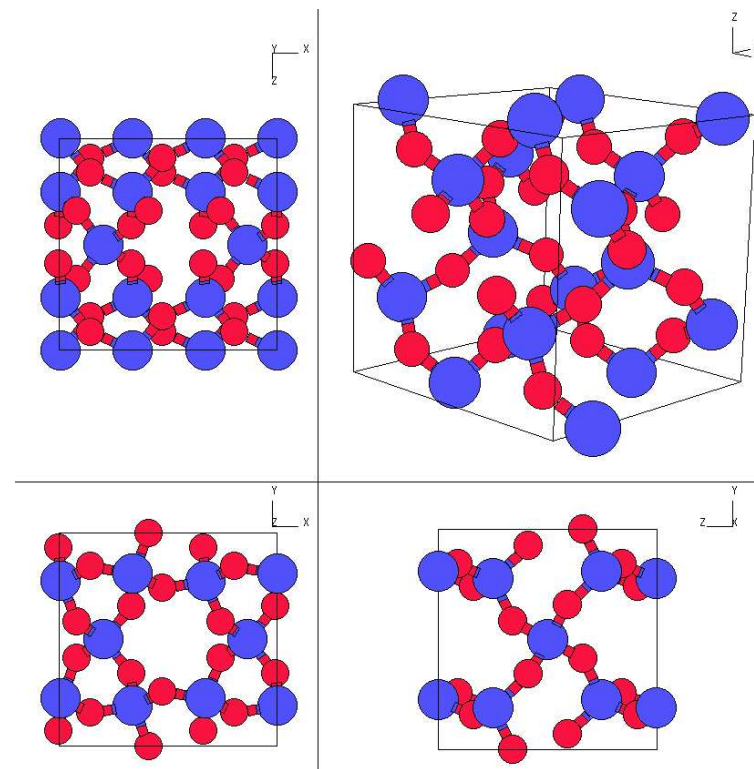


Рис. 1. Перерізи  $\alpha$ -кварцу. Більші і світліші кружечки - Si, менші і темніші - O.

Кожен атом кисню зв'язаний з двома атомами кремнію і зв'язує тетраедри між собою. Прикладом таких поліморфів може бути альфа- і бета- кварц, альфа- і бета- кристобаліт, тридиміт, коєзіт. На Рис.1 показано структуру  $\alpha$ -кварцу і наведено три основних перерізи 100, 010, 001.

Зазначимо, що у зв'язку з появою потужної обчислювальної техніки останнім часом інтенсивно проводяться розрахунки комплексів з  $\text{SiO}_2$  як квантово-хімічними методами а так і методом молекулярної динаміки. Досліджуються процеси, що відбуваються на поверхні та всередині різних форм  $\text{SiO}_2$  [9–13], також проводиться моделювання утворення наночастинок [14]. Крім цього моделюються процеси, які відбуваються в порах  $\text{SiO}_2$  [14, 15].

## 2. Адсорбція молекули $H_2$

Розрахунки проводилися за допомогою версії PC GAMESS ([16]) пакету квантово-хімічних розрахунків GAMESS (US) ([17]) з використанням методу функціоналу густини (брався базис MINI) та напівемпіричного методу AM1.

Для моделювання поверхні використовувались кластери, які готувались наступним чином: для кожного перерізу вирізалась півсфера, поблизу центру якої знаходилися атоми кисню, на які мали адсорбуватися атоми водню. При вирізанні такого кластеру виникали незамкнені зв'язки Si-, або O-, їх замикали атомами водню. Не зв'язаними залишали лише згадувані вже два атоми кисню біля центру півсфери. Розрахунок проводився наступним чином: спочатку оптимізувалося положення атомів водню, доданих для насичення зв'язків, і положення атомів кисню та кремнію (з яким були зв'язані ці атоми кисню), на які сідала молекула водню; згодом вже до такої оптимізованої конфігурації додавалась молекула водню на певній відстані від поверхні, і знову оптимізувалась геометрія. Для кожного перерізу існує декілька можливих випадків утворення поверхні в залежності від вибору центрального атома кремнію. Всі ці випадки і наведено далі. Для всіх варіантів кластера рахувались наступні величини: довжина зв'язків Si-O та O-H (для атомів, що беруть участь в реакції), величина кута  $\angle OSiO$  для цих атомів, величина зарядів на цих поверхневих атомах кисню та водню, що адсорбувався та енергія адсорбції (різниця енергій для випадків коли молекула водню далеко від поверхні та коли вона вже адсорбувалась). Розрахунки при геометричній оптимізації проводились напівемпіричним методом AM1. Після того, як було знайдено рівноважне положення, в цій точці було розраховано енергію методом функціоналу густини (DFT), базис MINI. Така процедура дозволяє уникнути великих затрат часу на розрахунки, оскільки геометрична оптимізація методом DFT є досить довгою. Виявилось, що енергія адсорбції, розрахована методом DFT не дуже відрізняється від енергії, знайденої напівемпіричним методом. Для виявлення впливу розміру поверхні на результати розрахунки було проведено також на двох невеликих кластерах  $Si_6O_7H_{12}$  та  $Si_3O_4H_6$ . Далі подано рисунки кластерів і табл. 1 з отриманими числовими результатами.

На рисунках жирними крапками вказано ті атоми водню, що брали участь в реакції. Темнішим кольором показано атоми кисню, світлішим - кремнію. Положення a, b, c відрізняються тим, що зріз у певному напрямку (100, 010 чи 001) робився на різній висоті.

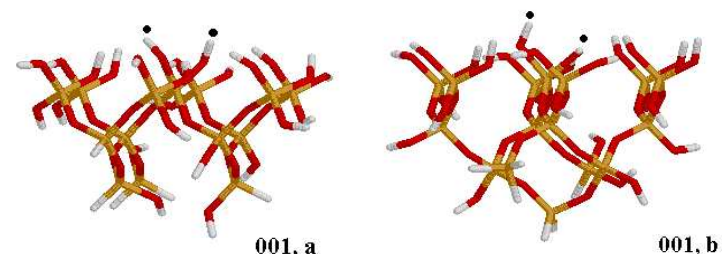


Рис. 2. Переріз 001, положення a та переріз 001, положення b

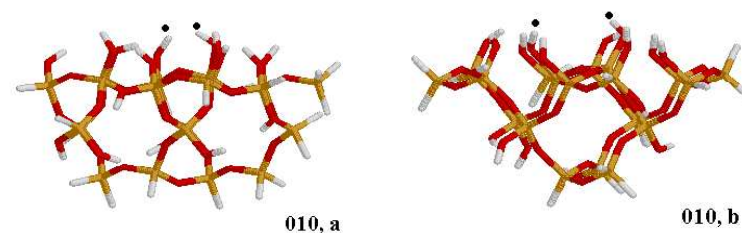


Рис. 3. Переріз 010, положення a та переріз 010, положення b

Одиниці енергії: 1 hartree = 27.2 eV = 627.5095 kcal/mol,

$$E_{ads} = E(\text{кластер} + \text{молекула}) - E(\text{кластер}) - E(\text{молекула})$$

Значок \* означає те, що атоми кисню, на які сідали водні, були зв'язані з різними атомами кремнію – див. Рис.5b. У решті випадків атоми кисню були зв'язані з одним атомом кремнію – див. Рис.6.

Приведена у табл.1 відстань SiO є відстанню між центральним кремнієм та киснем на який сідає цей водень (на рисунку відмічено водень), а відстань OH - відстанню між цим воднем та згаданим вже киснем для різних перерізів та положень. При адсорбції молекули водню на поверхні  $\alpha$ -кварцу відбувається її розрив на два атоми водню, які сідають на поверхневі атоми кисню. При цьому відбувається видовження приповерхневих зв'язків Si-O, крім того зменшуються кути  $\angle OSiO$ . Поверхнева група OH має заряд -0.45. Як видно з таблиці 1, енергія адсорбції для різних перерізів та положень досить сильно відрізняється.

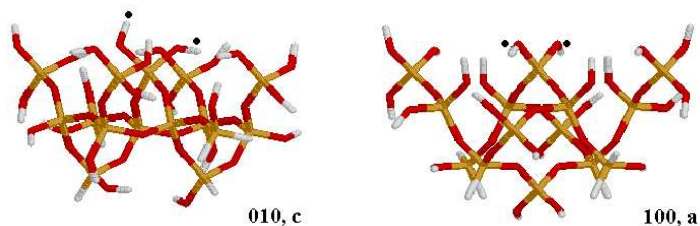
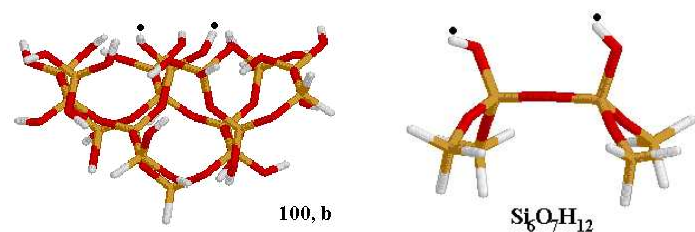


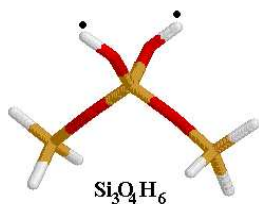
Рис. 4. Переріз 010, положення с та переріз 100, положення а

Рис. 5. Переріз 100, положення b та кластер  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{12}$ 

### 3. Адсорбція молекули $\text{H}_2$

На наступному кроці було розглянуто адсорбцію молекули води на поверхні  $\alpha$ -кварцу. Виявилось, що при адсорбції молекули води відбувається її гідроліз і на поверхневих киснях осідають H та OH. Енергія адсорбції молекули води у 2-3 рази менша ніж у попередньому випадку адсорбції молекули водню. Як і у попередньому випадку, заряди груп O-O-H та -O-H є від'ємними.

Цифрою 1 вказано атоми водню, цифрою 2 - групи OH, на які

Рис. 6. Кластер  $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_6$ 

Переріз	D(SiO), Å	D(OH), Å	$\angle\text{O-Si-O}$	Заряд OH, e	Енергія адсорбції $E_{ads}$ , hartree
100a $\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\text{H}_{26}$	1.74 1.74	0.95 0.95	106.8	-0.43 -0.43	0.207
100b $\text{Si}_{17}\text{O}_{46}\text{H}_{30}$	1.73 1.73	0.95 0.95	102.9	-0.44 -0.45	0.212
010a* $\text{Si}_{21}\text{O}_{41}\text{H}_{36}$	1.74 1.73	0.95 0.955	-	-0.46 -0.45	0.324
010b* $\text{Si}_{19}\text{O}_{40}\text{H}_{30}$	1.74 1.74	0.95 0.95	-	-0.43 -0.46	0.294
010c $\text{Si}_{15}\text{O}_{39}\text{H}_{26}$	1.73 1.73	0.95 0.95	96.8	-0.41 -0.45	0.207
001a $\text{Si}_{14}\text{O}_{38}\text{H}_{28}$	1.74 1.74	0.95 0.95	93.4	-0.46 -0.48	0.193
001b $\text{Si}_{16}\text{O}_{42}\text{H}_{30}$	1.74 1.74	0.955 0.95	92.5	-0.46 -0.44	0.196
$\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{12}$ *	1.73 1.73	0.95 0.95	-	-0.43 -0.44	0.166
$\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_6$	1.73 1.73	0.95 0.95	114.3	-0.42 -0.42	0.197

Табл. 1.

дисоціювала вода при адсорбції.

### 4. Адсорбція уранілу

Розглянемо тепер адсорбцію уранілу на поверхні  $\text{SiO}_2$ . Як було показано у попередніх параграфах, на поверхню  $\text{SiO}_2$  сідає водень, тому у якості поверхні  $\text{SiO}_2$  братимемо комплекси  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$  (зображені на Рис. 5b та 6) та комплекс  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_{10}$ .

Розглядатимемо адсорбцію уранілу без гідратної оболонки (це відповідає адсорбції уранілу з неводної фази). Врахування гідратної оболонки планується здійснити у наступних роботах. Як вже згадувалося у вступі, у роботі [2] було встановлено, що адсорбція уранілу на поверхні срібла якісно не змінюється при врахуванні гідратної оболонки уранілу.

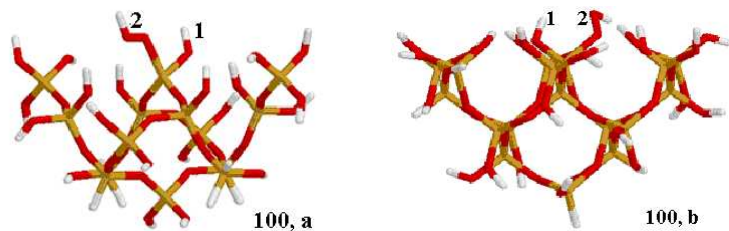
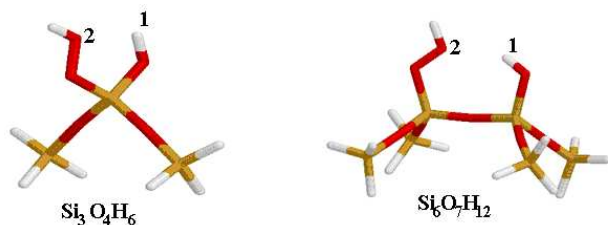


Рис. 7. Переріз 100, положення а та переріз 100, положення б

Рис. 8. Кластер  $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_6$  та кластер  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{12}$ 

В таблиці 3 приведено дані по геометрії та зарядах вільного уранілу. На рис. 9-12 показано адсорбцію уранілу на вже згадуваних кластерах для двох різних положень: в положенні 1 ураніл зв'язується з двома гідроксогрупами, в положенні 2 - з одною. У таблицях 4-7 приведено довжини зв'язків та заряди у комплексах. При адсорбції ураніл стає дещо вигнутим ( $\angle \text{O}_{ax}\text{-U- O}_{ax} \sim 174^\circ$ ), відстань між атомами урану і кисню в уранілі збільшується. Заряд на урані майже не змінюється, а заряд на киснях уранілу стає більш від'ємним, тобто заряд уранілу зменшується (у вільного уранілу  $Q(\text{UO}_2) = 2$ , адсорбований  $Q(\text{UO}_2) \sim 1.6 - 1.7$ ). При адсорбції поверхневі гідроксогрупи  $\text{OH}$  підходять ближче до уранілу (однак поверхня при цьому не руйнується, видовження зв'язків  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ), ураніл сідає на поверхню таким чином, що його вісь є приблизно паралельною до поверхні, при цьому зв'язки з гідроксогрупами утворюються в екваторіальній площині уранілу. Порівнюючи енергії адсорбції на різних кластерах, можна зробити висновок про те, що уранілу найбільш вигідно сідати на ті місця на поверхні  $\text{SiO}_2$ , де він зв'язується з двома гідроксогрупами (а не з одною) - рис. 9, 11.

Переріз	Заряди поверхневих груп, e	Енергія адсорбції, hartree	D(SiO), Å	$\angle \text{O-Si-O}$
100a	OOH -0.43 OH -0.34	-0.092	1.8 1.73	96.7
100b	OOH -0.41 OH -0.32	-0.097	1.8 1.73	101.1
Кластер $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_6$	OOH -0.44 OH -0.33	-0.066	1.8 1.73	109.7
Кластер $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{12}$	OOH -0.44 OH -0.35	-0.048	1.8 1.73	-

Табл. 2.

Вільний ураніл	
Оптимізована довжина зв'язку, Å	Заряд, e
D(U- $\text{O}_{ax}$ ) = 1.66 $\angle \text{O}_{ax}\text{-U- O}_{ax} = 180^\circ$	Q( $\text{UO}_2$ ) = 2 Q(U) = 2.22

Табл. 3.

## 5. Висновки

В даній роботі на основі квантово-хімічних розрахунків (метод функціоналу густини та напівемпіричний метод) було досліджено процес адсорбції молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхні  $\alpha$ -кварцу. Встановлено, що при адсорбції енергетично вигідною є дисоціація молекули  $\text{H}_2$  на атоми H, які осідають на поверхні; при адсорбції молекули води відбувається її гідроліз. При цьому відбувається перерозподіл заряду таким чином, що поверхневі групи атомів є негативно заряджені. Виявлено, що ураніл адсорбується на поверхні  $\text{SiO}_2$ , причому енергетично вигідним є адсорбція уранілу на тих місцях поверхні, де він зв'язується з двома гідроксогрупами, енергія адсорбції при цьому рівна 6.28 та 8.38 eV (у першому випадку обидві гідроксогрупи зв'язані зі спільним атомом кремнію, у другому кожна гідроксогрупа зв'язана зі своїм атомом кремнію); заряд адсорбованого на поверхні уранілу є додатнім. Таким чином, поверхня  $\text{SiO}_2$  досить активно адсорбує ураніл і цей факт можна використати при сепарації уранілу.

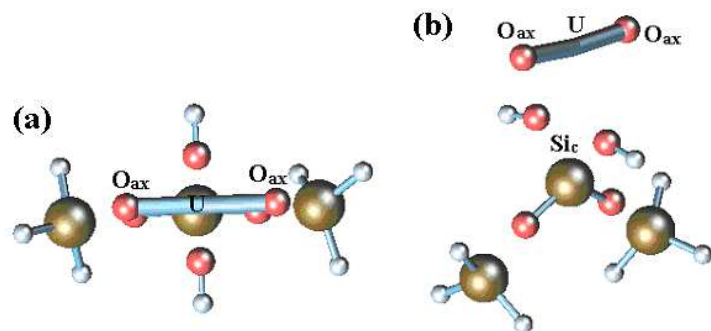


Рис. 9. Адсорбція уранілу на  $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$ . Положення 1. а) Вид зверху. б) Вид збоку.

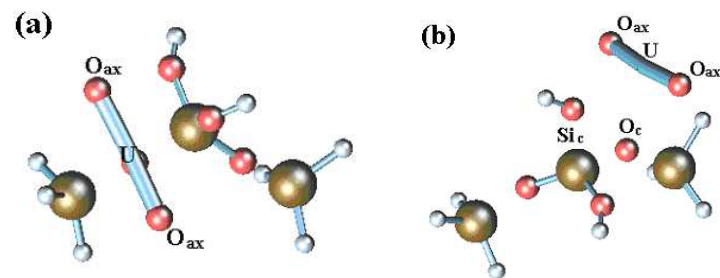


Рис. 10. Адсорбція уранілу на  $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$ . Положення 2. а) Вид зверху. б) Вид збоку.

У даному дослідженні не було враховано гідратної оболонки уранілу (це відповідає адсорбції уранілу з неводневої фази), планується у наступних дослідженнях дослідити вплив гідратної оболонки на адсорбцію уранілу.

## Література

1. I.R.Yukhnovskii, M.V.Tokarchuk, V.V.Ignatyuk, A.E.Kobryn, I.P.Omelyan, R.I.Zhelem, G.S.Dmytriv, O.L.Ivankiv, Studies on nonequilibrium physico-chemical processes in the system "fuel containing masses-aqueous solutions of radioactive elements".// Cond. Mat. Phys.- 1997-. No 12.- pp.63-96

Рівноважна геометрія і заряд атомів модельного кластера $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$	
$D(\text{Si}_c\text{-O} _{OH}) = 1.68$	$Q(\text{OH}) = -0.44$
$D(\text{O-H}) = 0.94$	$Q(\text{O} _{OH}) = -0.98$
$\angle \text{O} _{OH}\text{-Si}_c\text{-O} _{OH} = 110.6^\circ$	$Q(\text{Si}_c) = 2.21$
Адсорбція $\text{UO}_2$ на $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$ . Положення 1. (рис. 9а, 9б)	
$E_{ads} = -0.231$ hartree	
$D(\text{U-O}_{ax}) = 1.69$	$Q(\text{U}) = 2.22$
$D(\text{U-O} _{OH}) = 2.39$	$Q(\text{O}_{ax}) = -0.25$
$D(\text{U-Si}_c) = 3.38$	$Q(\text{O} _{OH}) = -1.11$
$\angle \text{O} _{OH}\text{-Si}_c\text{-O} _{OH} = 84.9^\circ$	$Q(\text{OH}) = -0.57$
$D(\text{Si}_c\text{-O} _{OH}) = 1.77$	$Q(\text{Si}_c) = 2.29$
$D(\text{O-H}) = 0.96$	
$\angle \text{O}_{ax}\text{-U-O}_{ax} = 174.1^\circ$	

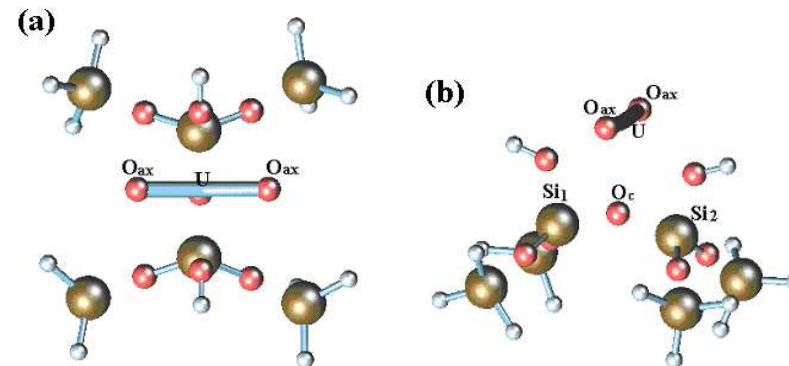
Табл. 4.

2. S.Tsushima, Speciation of uranium at the solid-liquid interface, doctoral dissertation
3. S.Tsushima, S.Nagasaki, S.Tanaka and A.Suzuki, A Raman spectroscopic study of uranyl species adsorbed onto colloidal particles.// Journ. Phys. Chem. B.- -**102**, n 45.- pp. 9029-9032
4. Л.В.Володько, А.И.Комяк, Д.С.Умрейко. Ураниловые соединения. - Минск: изд. БГУ им. В.И.Ленина - 1981
5. R.V.Sosman. The phases of Silica.- New Brunswick: Rutgers University Press- 1965
6. A.F.Wells. Structural Inorganic Chemistry, 5<sup>th</sup> ed.-New York: Oxford University Press - 1984
7. C.Mischler, W.Kob and K.Binder. Preprint: cond-mat/0108481
8. A.H.Edwards, W.M.Shedd, R.D.Pugh, // J. Non-Crystalline Solids.- 2001.- **289**.- pp. 42-52
9. A.Yokozawa, // Phys. Rev. B.- 1997-. **55**-. pp.13783-13787
10. M.Rarivomanantsoa, P.Jund, and R.Jullien. Preprint: cond-mat/0106497
11. T.Uchino and T.Yoko, // J.Chem. Phys.-1998-. **108**.- pp.8130-8138
12. A.Roder, W.Kob, and K.Binder. Preprint: cond-mat/0011322

Рівноважна геометрія і заряд атомів модельного кластера $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8$	
$D(\text{Si}_c\text{-O} _{OH}) = 1.68$	$Q(\text{OH}) = -0.44$
$D(\text{O-H}) = 0.94$	$Q(\text{O} _{OH}) = -0.98$
$\angle\text{O} _{OH}\text{-Si}_c\text{-O}_c = 110.6^\circ$	$Q(\text{Si}_c) = 2.21$
<b>Адсорбція <math>\text{UO}_2</math> на <math>\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_8</math> . Положення 2.</b> (рис. 10a, 10b) $E_{ads} = -0.222$ hartree	
$D(\text{U-O}_{ax}) = 1.69$	$Q(\text{U}) = 2.10$
$D(\text{U-O} _{OH}) = 2.40$	$Q(\text{O}_{ax}) = -0.26; -0.25$
$D(\text{U-Si}_c) = 3.33$	$Q(\text{O} _{OH}) = -1.1$
$D(\text{U-O}_c) = 2.4$	$Q(\text{OH}) = -0.56$
$\angle\text{O} _{OH}\text{-Si}_c\text{-O}_c = 109.3^\circ$	$Q(\text{Si}_c) = 2.29$
	$Q(\text{O}_c) = -1.28$
$D(\text{Si}_c\text{-O} _{OH}) = 1.77$	
$D(\text{O-H}) = 0.96$	
$\angle\text{O}_{ax}\text{-U- O}_{ax} = 174.3^\circ$	

Табл. 5.

13. V.Khavryutchenko, J.Garapon and B.Poumellec, // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2001-. **9** .- pp. 465-483
14. M.Rovere, M.A.Ricci, D.Vellati, and F.Bruni, // J. Chem. Phys.-1998-.**108**.- pp. 9859-9867
15. C.Harting, W.Witschel, E.Spoehr, P.Gallo, M.A.Ricci, M.Rovere. Preprint: cond-mat/0002453
16. A.A.Granovsky, див на:  
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
17. Schmidt M.W., Baldrige 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

Рис. 11. Адсорбція уранілу на  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$ . Положення 1. а) Вид зверху. б) Вид збоку.

Рівноважна геометрія і заряд атомів модельного кластера $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$	
$D(\text{Si}_{1,2}\text{-O} _{OH}) = 1.68$	$Q(\text{OH}) = -0.525$
$D(\text{O-H}) = 0.94$	$Q(\text{O} _{OH}) = -0.98$
$D(\text{Si}_{1,2}\text{-O}_c) = 1.65; 1.64$	$Q(\text{Si}_{1,2}) = 2.32; 2.31$
$\angle\text{O} _{OH}\text{-Si}_{1,2}\text{-O} _{OH} = 107.8; 105.4^\circ$	$Q(\text{O}_c) = -1.23$
<b>Адсорбція <math>\text{UO}_2</math> на <math>\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}</math> . Положення 1.</b> (рис. 11a, 11b) $E_{ads} = -0.308$ hartree	
$D(\text{U-O}_{ax}) = 1.7$	$Q(\text{U}) = 2.22$
$D(\text{U-O}_c) = 2.48$	$Q(\text{O}_{ax}) = -0.3$
$D(\text{U-O} _{OH}) = 2.4$	$Q(\text{Si}_{1,2}) = 2.35$
$D(\text{Si}_{1,2}\text{-O}_c) = 1.73$	$Q(\text{O}_c) = -1.3$
$\angle\text{O} _{OH}\text{-Si}_{1,2}\text{-O}_c = 88^\circ$	$Q(\text{O} _{OH}) = -1.11$
$D(\text{O-H}) = 0.96$	$Q(\text{OH}) = -0.58$
$\angle\text{O}_{ax}\text{-U- O}_{ax} = 173.8^\circ$	

Табл. 6.



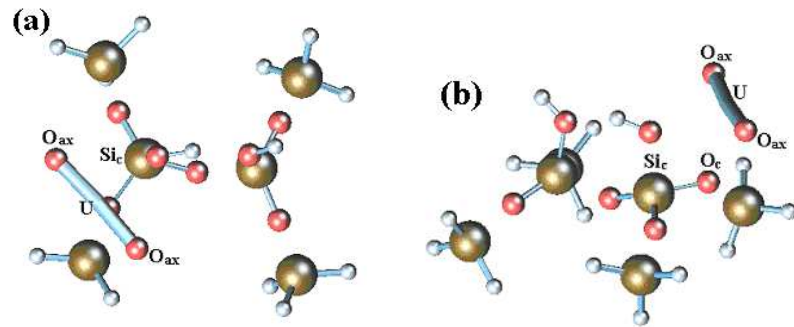


Рис. 12. Адсорбція уранілу на  $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$ . Положення 2. а) Вид зверху. б) Вид збоку.

Рівноважна геометрія і заряд атомів модельного кластера $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$	
$D(\text{Si}_c\text{-O} _{\text{OH}}) = 1.68$	$Q(\text{OH}) = -0.525$
$D(\text{O-H}) = 0.94$	$Q(\text{O} _{\text{OH}}) = -0.98$
$D(\text{Si}_c\text{-O}_c) = 1.65$	$Q(\text{Si}_c) = 2.32$
$\angle \text{O} _{\text{OH}}\text{-Si}_c\text{-O} _{\text{OH}} = 107.75^\circ$	$Q(\text{O}_c) = -1.23$
Адсорбція $\text{UO}_2$ на $\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_{14}$ . Положення 2. (рис. 12а, 12б)	
$E_{ads} = -0.242$ hartree	
$D(\text{U-O}_{ax}) = 1.695; 1.693$	$Q(\text{U}) = 2.16$
$D(\text{U-O}_c) = 2.44$	$Q(\text{O}_{ax}) = -0.26; -0.28$
$D(\text{U-O} _{\text{OH}}) = 2.3$	$Q(\text{Si}_c) = 2.32$
$\angle \text{O} _{\text{OH}}\text{-Si}_c\text{-O}_c = 102.2^\circ$	$Q(\text{O}_c) = -1.27$
$D(\text{O-H}) = 1.0$	$Q(\text{O} _{\text{OH}}) = -1.17$
$\angle \text{O}_{ax}\text{-U-O}_{ax} = 174^\circ$	$Q(\text{OH}) = -0.56$

Табл. 7.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк  
Тарас Степанович Мисакович  
Ірина Романівна Дулепа  
Володимир Олександрович Краснов

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ТА ІОНІВ УРАНІЛУ НА  
ПОВЕРХНІ  $\text{SiO}_2$

Роботу отримано 12 грудня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені