

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
Ігор Михайлович Кріп
Роман Ярославович Стеців
Тарас Степанович Мисакович
Володимир Олександрович Краснов

АДСОРБЦІЯ РАДІОНУКЛІДІВ НА ФЕРОЦІАНІДАХ: КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Роботу отримано 15 березня 2006 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-06-04U

І.В.Стасюк, І.М.Кріп*, Р.Я.Стеців, Т.С.Мисакович, В.О.Краснов

АДСОРБЦІЯ РАДІОНУКЛІДІВ НА ФЕРОЦІАНІДАХ:
КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

*Національний Університет "Львівська Політехніка", 79013, Львів, вул. С.Бандери, 12

ЛЬВІВ

УДК: 533.583.2

PACS: 31.15.Ar, 68.43.Bc

Адсорбція радіонуклідів на фероціанідах: квантово-хімічні розрахунки

I.V.Stasyuk, I.M.Krip, R.Ya.Stetsiv, T.S.Mysakovych, V.O.Krasnov

Анотація. На основі квантово-хімічних розрахунків (метод ab-initio) досліджено процес адсорбції UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} на фероціанідах. Досліджено структуру комплексу $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ а також її зміни при адсорбції радіонуклідів. Одержано детальну інформацію про розподіл зарядів та відстаней між атомами адсорбату та сорбента. Проаналізовано вплив присутності гідратної оболонки на процес адсорбції.

Adsorption of radionuclides on ferrocyanides: quantum-chemical calculations

I.V.Stasyuk, I.M.Krip, R.Ya.Stetsiv, T.S.Mysakovych, V.O.Krasnov

Abstract. Using quantum-chemical calculations (method ab-initio) the process of adsorption of UO_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} on ferrocyanides was investigated. The structure of the complex $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ and its changes at the adsorption of radionuclides was investigated. The detail information about charge and distance distribution between atoms of adsorbate and sorbent was obtained. The influence of the presence of the hydration shell on the process of adsorption was analysed.

1. Вступ

Однією з головних екологічних проблем у 30-кілометровій зоні відчуження Чорнобильської АЕС є процеси переносу (міграції) радіонуклідів ґрунтовими та підземними водами. Активним джерелом радіоактивних елементів у ґрунтових водах Чорнобильської зони (цезію, стронцію, уранілу, плутонію та америцію) є пункти тимчасової локалізації радіоактивних відходів (ПТЛРВ) - могильники частин будівель, металоконструкцій, радіоактивного ґрунту, лісу тощо. Одними із ефективних матеріалів для створення протифільтраційних бар'єрів за технологією "стіна в ґрунті" є глинисті мінерали класу бентонітів. Відомо, що природні глинисті мінерали можуть бути використані як ефективні сорбенти широкого призначення, зокрема для сорбції радіонуклідів. З урахуванням значних запасів наявної сировини перспективним є їх використання для створення водозапирних земляних конструкцій - радіоекологічних бар'єрів - для запобігання забрудненню водоносних шарів, річок, водоймищ та ґрунту в районах радіоактивного забруднення Чорнобильської зони. Серед природних мінералів найчастіше для сорбції радіонуклідів використовувалися кліноптилоліт, вермикуліт та монтморилоніт, але основним їх недоліком є порівняно низька сорбційна ємність.

Сорбційні властивості природних мінералів можна суттєво покращити хімічним модифікуванням їх поверхні, коли глинисті матеріали є матрицею для нанесення синтетичних матеріалів високої ефективності. Найбільш ефективними сорбентами для сорбції радіоізотопів цезію та стронцію, котрі є основним джерелом забруднення в Чорнобильській зоні, є фероціанідні сорбенти [1] (синтетичні матеріали на основі фероціанідів заліза (III), нікелю (II), міді (II) та інших металів). За сорбційними параметрами вони багатократно переважають відомі синтетичні сорбенти на основі силікагелю та кремнезему. Дослідженню адсорбції на таких матеріалах і присвячена дана робота.

Поява в останні роки потужної обчислювальної техніки і відповідних квантово-хімічних програм дають змогу з "перших принципів" досліджувати взаємодію радіонуклідів з поверхнею сорбентів. Проведення таких досліджень дасть можливість обґрунтованого відбору сорбентів а також можливість прогнозувати напрями їх модифікування з метою підвищення ефективності поглинання ними радіоактивних іонів. Використовуючи такі квантово-хімічні програми, в даній роботі досліджено адсорбцію стронцію, цезію, уранілу з гідратною оболонкою на фероціанідах і фероціанідах міді. Оптимізовано структуру системи адсорбат-адсорбент, встановлено місця локаліза-

ції радіонуклідів, розраховано заряди на них, а також заряди на власних атомах поверхні. Знайдено енергії адсорбції Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , розраховано сили ковалентних зв'язків у системі радіонуклід – сорбент.

2. Взаємодія уранілу з фероціанідом.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, присутній у сорбційно-бар'єрних матеріалах на глинистій основі, є досить стійкий. Такий комплекс досліджувався за допомогою квантово-хімічних методів розрахунку з використанням пакету GAMESS [2, 3]. За допомогою методу функціоналу густини V3LYP та з використанням двох базисів 6-31G (метод *ab-initio*) та 6-31G** знайдено геометричні характеристики фероціаніду $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рис. 1, таб. 1, одиниця відстані – Å, заряд вимірюється в одиницях заряду електрона). Для цього проведено геометричну оптимізацію без нав'язування зовнішніх обмежень на геометрію. Встановлено, що комплекс має симетричну структуру, причому геометричні характеристики для обох згаданих базисів відрізняються несуттєво. Одержані нами результати подібні до даних, опублікованих в роботі [4], де за допомогою методу функціоналу густини розраховано геометричні характеристики та вібраційні частоти згаданого комплексу та досліджено відповідні силові константи.

Для моделювання взаємодії уранілу (UO_2^{2+}) із комплексом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ми зафіксували два атоми азоту (N1 та N2, рис. 2), що дозволяло врахувати ймовірне оточення, в тому числі і при розміщенні фероціаніду на поверхні глинистої матриці (силікату чи алюмосилікату). Розрахунки проводили за допомогою методу RHF, для урану використано базис LANL2DZ ECP, для решти атомів використано базис 6-31G.

Видно, що деякі атоми вуглецю та азоту зміщені до уранілу, відбувається руйнування фероціаніду (рис.2). При цьому відстань між атомами вуглецю та азоту практично не змінилася (величина зміни ~ 0.01 Å). Відстань між уранілом та атомами азоту в екваторіальній площині того ж порядку, що і відстань між уранілом та молекулами води при врахуванні можливості існування гідратної оболонки (~ 2.4 Å).

Можна зробити такі висновки: відстань між атомами вуглецю комплексу та атомом заліза зменшилася; відбувся перерозподіл заряду в комплексі, зокрема збільшилася величина заряду на атомі заліза; порівняно із вільним іоном уранілу, заряд на атомі урану змінився слабо, хоча на атомах кисню іону уранілу заряд збільшився за

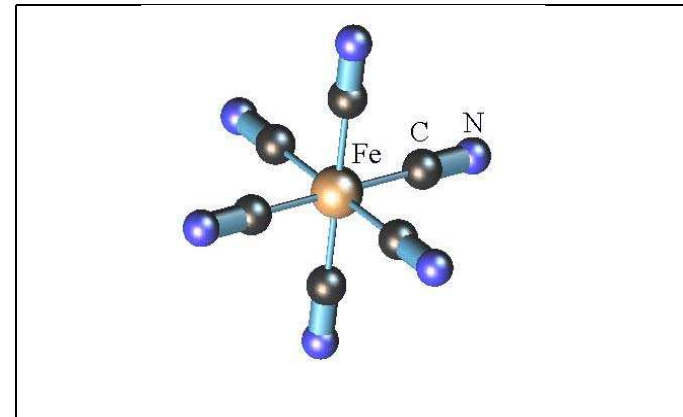


Рис.1. Комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Таб.1. Рівноважна геометрія та заряди $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, розраховані з використанням методу функціоналу густини V3LYP з базисом 6-31G**

D(Fe-C)=2.008	Q(Fe)=0.34
D(C-N)=1.184	Q(C)=0.08
	Q(N)=-0.8
Метод функціоналу густини V3LYP з базисом 6-31G	
D(Fe-C)=2.012	Q(Fe)=0.02
D(C-N)=1.198	Q(C)=0.05
	Q(N)=-0.72
Метод <i>ab-initio</i> з базисом 6-31G	
D(Fe-C)=2.33	Q(Fe)=0.63
D(C-N)=1.17	Q(C)=0.00
	Q(N)=-0.77

модулем, в результаті чого ефективний заряд іону уранілу зменшився з 2 до 1.36; відстань між атомом урану та аксіальними атомами кисню дещо зросла.

На рис. 3 зображено комплекс уранілу з фероціанідом при врахуванні присутності кількох молекул води (враховано присутність гідратної оболонки [5–7]). Порівнюючи дані таб. 2, 3, ми бачимо, що відбувається незначний перерозподіл зарядів та відстаней у всьому комплексі.

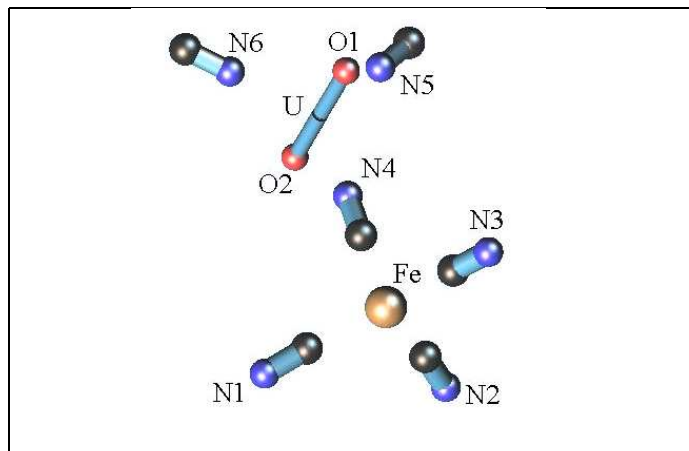


Рис.2. Комплекс уранілу з фероціанідом.

Таб. 2. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 2.

$D(\text{Fe-C} _{N3,N4})=2.12$	$Q(\text{U})=2.24$
$D(\text{Fe-C} _{N1})=2.11$	$Q(\text{O})=-0.44$
$D(\text{Fe-C} _{N2})=2.07$	$Q(\text{Fe})=1.05$
$D(\text{U-N5,6})=2.36$	$Q(\text{N2})=-0.6$
$D(\text{U-N4})=2.4$	$Q(\text{N1})=-0.57$
$D(\text{U-O})=1.73$	$Q(\text{N3})=-0.57$
$D(\text{U-Fe})=5.68$	$Q(\text{N4})=-0.82$
$D(\text{C-N1,N2,N3,N4})=1.16$	$Q(\text{N5,N6})=-0.77$
$D(\text{C-N5,N6})=1.17$	
$\angle \text{O-U-O}=179.5$	

3. Взаємодія стронцію та цезію з комплексом фероціаніду міді

Як перший крок було проведено квантово-хімічний розрахунок комплексу фероціаніду міді (рис. 4, таб. 4), використано метод *ab-initio* та базис MINI. Тепер ми досліджуємо взаємодію атома стронцію та двох іонів стронцію Sr^{2+} з модельним комплексом фероціаніду міді $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 4, таб. 4). Для атома стронцію розрахунки показали вигравш в енергії при зв'язуванні з комплексом фероціаніду $dE=-9.12$ eV. Взаємодія зі стронцієм спричиняє наступні зміни геометрії та зарядів у комплексі $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 5, таб. 5) : має місце

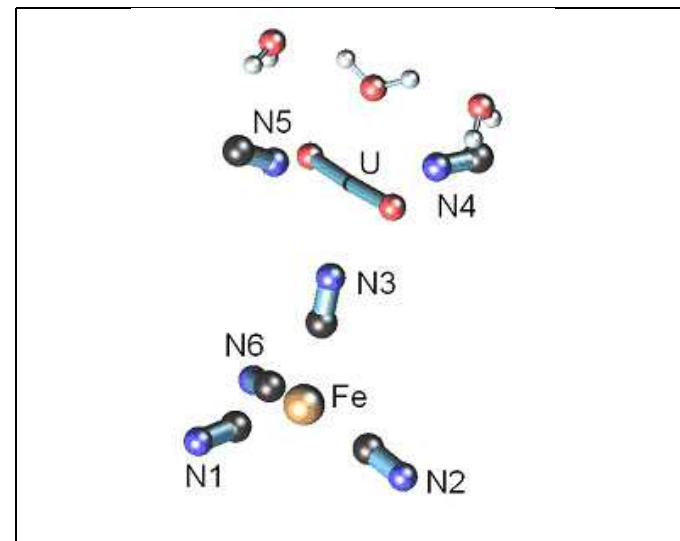
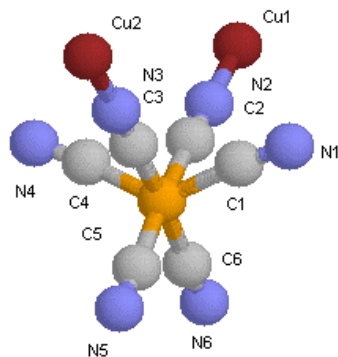


Рис. 3. Комплекс уранілу з фероціанідом з водою

Таб. 3. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 3.

$D(\text{U-O} _U)=1.74$	$Q(\text{U})=2.32$
$D(\text{U-O} _{\text{H}_2\text{O}})=2.45, 3.87, 3.87$	$Q(\text{Fe})=1.05$
$D(\text{U-Fe})=5.69$	$Q(\text{O} _U)=-0.5$
$D(\text{U-N3})=2.41$	$Q(\text{N3})=-0.81$
$D(\text{U-N4})=2.43$	$Q(\text{N4})=-0.74$
$D(\text{U-N5})=2.42$	$Q(\text{N5})=-0.74$
$D(\text{Fe-C} _{N2})=2.11$	$Q(\text{N1})=-0.6$
$D(\text{Fe-C} _{N3})=2.12$	$Q(\text{N2})=-0.58$
$D(\text{Fe-C} _{N1})=2.07$	$Q(\text{N6})=-0.57$
$D(\text{Fe-C} _{N6})=2.13$	
$D(\text{C-N1,N2,N3,N6})=1.16$	
$D(\text{C-N4,N5})=1.17$	
$\angle \text{O-U-O}=176.5$	

суттєве видовження зв'язків Fe-C та незначне видовження C-N. Також слід зазначити, що відбувається перерозподіл сили зв'язку між парами Fe-C таким чином – зменшення для пар взаємодіючих з атомом стронцію (Fe-C1, Fe-C2, Fe-C3) та збільшення для інших пар. З-поміж решти змін слід відзначити зміну величини зв'язку між тими парами C-N, які взаємодіють з Cu , цей факт викликає заціка-

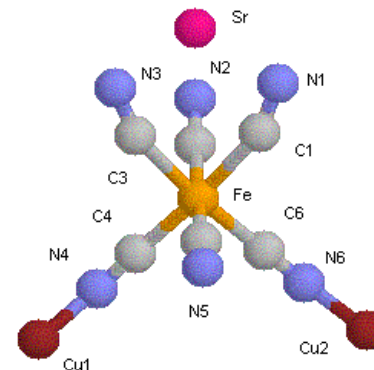
Рис.4 Комплекс $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Таб. 4. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 4.

$D(\text{Fe}-\text{C})=1.84, 1.89, 1.89, 1.84,$ $1.86, 1.86$	$Q(\text{Fe})=1.49$
$D(\text{C}-\text{N})=1.17$	$Q(\text{Cu})=0.78$
$D(\text{Cu}-\text{N})=1.78$	$Q(\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4, \text{N}_5,$ $\text{N}_6) = -0.27, -0.49,$ $-0.49, -0.27,$ $-0.29, -0.29$

влення, враховуючи те, що зв'язок C-N вважається дуже міцним в комплексі $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Стосовно розподілу зарядів в комплексі можна сказати наступне – при взаємодії з атомом стронцію найбільше сумарний заряд змінюється на атомах азоту, а отже можна сказати, що комплекс $\text{Fe}(\text{CN})_6$ стає більш поляризованим в напрямку Fe-C-N. При розрахунках взаємодії двох іонів стронцію з комплексом фероціаніду міді (рис. 6, таб. 6) ми отримуємо вигреш в енергії $dE=-4.29$ eV. При аналізі зміни геометрії та величини зв'язків ми бачимо, що найбільших змін зазнали пари N-Cu, де видовження становить від 1.78 Å (без взаємодії) до 1.86 Å, та зміна величини зв'язку від 0.41 (без взаємодії) до 0.14.

Таким чином можна стверджувати, що взаємодія з іонами стронцію спричиняє послаблення та видовження зв'язків між комплексом $\text{Fe}(\text{CN})_6$ та атомами міді. Також, на відміну від попереднього випадку

Рис. 5 Атом стронцію зв'язаний з комплексом фероціаніду міді $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Таб. 5. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 5.

$D(\text{Fe}-\text{C})= 2.10, 2.19, 2.10, 2.01,$ $1.95, 2.01$	$Q(\text{Fe})=1.25$
$D(\text{C}-\text{N})=1.18$	$Q(\text{Cu})=0.68$
$D(\text{Cu}-\text{N})=1.75$	$Q(\text{Sr})=1.73$
$D(\text{Sr}-\text{N})=2.50$	$Q(\text{N}_4, \text{N}_6) = -0.55$
	$Q(\text{N}_5) = -0.44$
	$Q(\text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3) =$ -0.57

з одним атомом стронцію, довжина та величина зв'язків C-N майже не змінюється для всіх пар. При взаємодії в комплексі $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ відбувається зміна зарядів на атомах, а саме : на атомах заліза та міді незначне збільшення а для зв'язків C-N сумарне незначне зменшення при вирівнюванні зарядів на атомах вуглецю. Для випадку взаємодії комплексу фероціаніду міді з двома іонами стронцію пороховано можливість заміни адсорбованих іонів калію іонами стронцію, зроблено це наступним чином – порівнюється енергія у випадках коли до адсорбованих на комплексі фероціаніду міді іонів стронцію додається на деякій великій відстані два іони калію та навпаки, коли два іони стронцію додаються до комплексу $2\text{K}^+ + \text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Такі розрахунки показали вигідність взаємодії з стронцієм в порівнянні ніж з калієм, вигреш в енергії при цьому становить $dE=-4.693$ eV.

Також досліджено взаємодію атомів цезію з комплексом

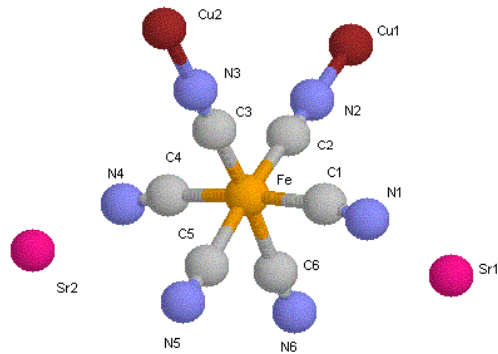


Рис. 6. Два іона стронцію Sr^{2+} зв'язані з комплексом фероціаніду міді $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Таб. 6. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 6.

$D(\text{Fe}-\text{C}) = 2.03, 2.02, 2.02,$ $2.03, 2.09, 2.09$	$Q(\text{Fe})=1.55$
$D(\text{C}-\text{N})=1.17$	$Q(\text{Cu})=0.86$
$D(\text{C}-\text{N}_{5,6})=1.18$	$Q(\text{Sr})=1.92$
$D(\text{Cu}-\text{N})=1.86$	$Q(\text{N}_{5, 6})= -0.19$
$D(\text{Sr}-\text{N})=2.51$	$Q(\text{N}_{2, 3})= -0.41$
	$Q(\text{N}_{1, 4})= -0.51$

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Як впливає з розрахунків, радіоактивний цезій сильно зв'язується фероціанідом міді. Енергія реакції (виграш в енергії) становить $dE=-9.06$ eV. Взаємодія атомів цезію з комплексом $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ призводить до суттєвих змін геометрії та розподілу заряду в фероціаніді міді (див. рис. 7, таб. 7). Сильно (на 10%) зростають відстані між центральним атомом заліза та оточуючими його атомами вуглецю. Цікавим є те, що при такому зростанні відстаней для більшості таких зв'язків зростають і сили зв'язків, винятком є $\text{Fe}-\text{C}(5)$, $\text{Fe}-\text{C}(6)$ сили зв'язків яких зменшуються. Взаємодія з цезієм приводить до вирівнювання сили зв'язків залізо-вуглець, тоді як при відсутності цезію, в комплексі $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ найміцнішими є пари $\text{Fe}-\text{C}(5)$, $\text{Fe}-\text{C}(6)$. Суттєвим є і перерозподіл заряду. При зв'язуванні фероціаніду міді з атомами цезію заряд на центральному атомі заліза зменшується, а натомість заряди на атомах вуглецю зроста-

ють. Якщо для більшості атомів вуглецю це зростання незначне, то заряди на $\text{C}(1)$, $\text{C}(4)$ збільшуються більш як в півтора рази і стають рівними -0.3 . Відстані та сили зв'язків в парах $\text{C}(i)-\text{N}(i)$ практично не міняються. Ці зв'язки є найкоротшими і найміцнішими і тому малочутливі до різних впливів. Заряди на атомах азоту стають суттєво більші (за абсолютною величиною). При зв'язуванні атомів цезію з комплексом $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ спостерігається вирівнювання заряду на різних атомах азоту, тоді як на окремому комплексі суттєво більшими є заряди на $\text{N}(2)$ і $\text{N}(3)$ і вони становлять -0.49 . Заряди на атомах міді при захопленні фероціанідом міді радіонуклідів цезію зменшуються.

Суттєвих змін зазнають і кути між атомами в структурі фероціаніду міді при взаємодії з радіонуклідами цезію. Зокрема, кути типу $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(2)$ зростають і це призводить практично до вирівнювання лінії $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(4)$. Цей кут, з атомом заліза в центрі, стає рівним 179.7° . Взаємодія з радіонуклідами цезію призводить також до відхилення атомів азоту $\text{N}(1)$, $\text{N}(4)$ в сторону адсорбованих атомів.

4. Комплекси радіонуклідів з фероціанідом з врахуванням процесів гідролізу

Як і у попередніх розрахунках, ми зафіксували два атоми азоту ($\text{N}1$, $\text{N}2$) для імітації розташування іона фероціаніду на якійсь поверхні (наприклад, силікату), до решти атомів азоту було додано водні (рис. 8, таб. 8), використано метод ab-initio та базис MINI. Спершу було досліджено адсорбцію стронцію на фероціаніді без врахування присутності молекул води, однак при цьому було враховано присутність гідроксогруп OH (рис. 9, таб. 9). При цьому енергія реакції $dE=E(\text{Sr}(\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Sr}(\text{OH}_2)) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -6.68$ eV.

При врахуванні присутності молекул води (рис.10, таб. 10) енергія реакції знижується $dE=E(\text{Sr}(\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O} \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Sr}(\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -3.85$ eV.

Порівнюючи дані таб.9 та таб. 10, бачимо, що вплив води не є дуже суттєвим на розподіл зарядів та відстаней.

Для випадку адсорбції цезію (рис. 11, таб. 11) отримано таку енергію реакції $dE=E(\text{Cs}(\text{OH})5\text{H}_2\text{O} \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{Cs}(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -2.35$ eV

При адсорбції уранілу з гідратною оболонкою (рис. 12, таб. 12) енергія реакції є наступною

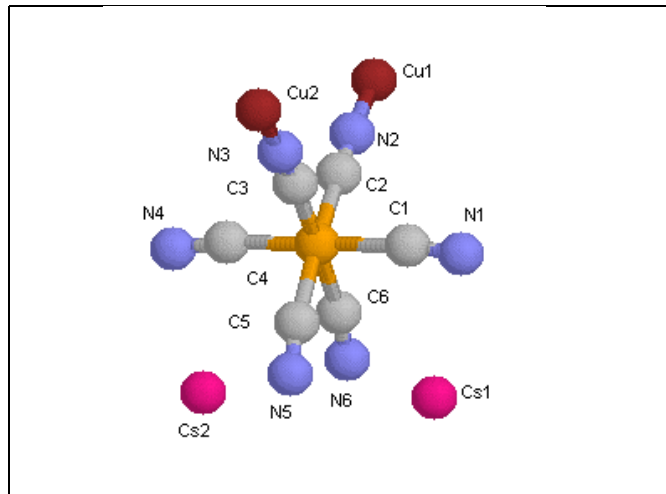


Рис.7 Два атоми цезію зв'язані з комплексом $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Таб. 7. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 7.

$D(\text{Fe}-\text{C}) = 2.04, 2.03, 2.03, 2.04, 2.07, 2.07$	$Q(\text{Cu})=0.66$
$D(\text{C}-\text{N}) = 1.17, 1.18, 1.18, 1.17, 1.18, 1.18$	$Q(\text{Cs})=0.88$
$D(\text{Cu}-\text{N})=1.75$	$Q(\text{N}_5, \text{N}_6) = -0.51$
$D(\text{Cs}-\text{N})=3.08$	$Q(\text{N}_2, \text{N}_3) = -0.56$
$Q(\text{Fe})=1.24$	$Q(\text{N}_1, \text{N}_4) = -0.48$

$$dE = E(\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) - E(\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4) = -1.25 \text{ eV}$$

Ця енергія є меншою в порівнянні з енергією зв'язку стронцію та цезію, тобто ураніл слабше зв'язується з фероціанідом.

При адсорбції фероціанід дещо деформується (однак при цьому вже не відбувається його руйнування), відбувається зменшення кута ($\text{N}_3\text{-Fe-N}_4$), заряд на атомі Fe дещо зменшується (з 1.3 до 1.26-1.28), заряд на крайніх атомах азоту (N_3, N_4) стає більш від'ємним. При адсорбції уранілу зміна відстані U-Oax є незначною, порядку 0.01 Å.

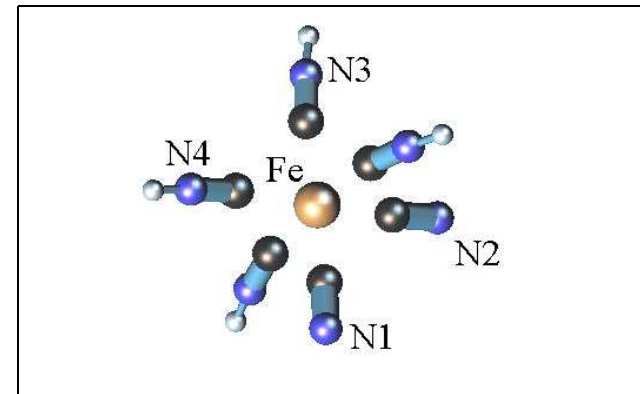


Рис. 8. Фероціанід

Таб. 8. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 8.

$D(\text{Fe}-\text{N}_3, \text{N}_4) = 3.24$	$Q(\text{Fe}) = 1.3$
$D(\text{Fe}-\text{N}_1, \text{N}_2) = 3.1$	$Q(\text{N}_3, \text{N}_4) = -0.41$
$D(\text{C}-\text{N}_1, \text{N}_2) = 1.17$	$Q(\text{N}_1, \text{N}_2) = -0.38$
$D(\text{C}-\text{N}_3, \text{N}_4) = 1.18$	$Q(\text{C} _{\text{N}_1, \text{N}_2}) = -0.35$
$\angle \text{N}_3\text{-Fe-N}_4 = 98.4^\circ$	$Q(\text{C} _{\text{N}_3, \text{N}_4}) = 0.1$

5. Висновки

На основі квантово-хімічних розрахунків з використанням методу ab-initio проведено аналіз процесів, що відбуваються при адсорбції стронцію, цезію та уранілу на фероціанідах при врахуванні присутності молекул води та гідроксогруп. Знайдено величини зарядів атомів в комплексах та досліджено їх структурні характеристики. Розраховано енергії реакцій та показано, що іони стронцію, цезію, уранілу адсорбуються фероціанідними сорбентами. Отримані на квантово-хімічному рівні результати можуть бути використані при проведенні досліджень адсорбції радіонуклідів на фероціанідах за допомогою методу молекулярної динаміки.

6. Подяки

Робота виконана за фінансової підтримки Науково-Технологічного центру в Україні, проект № 1706.

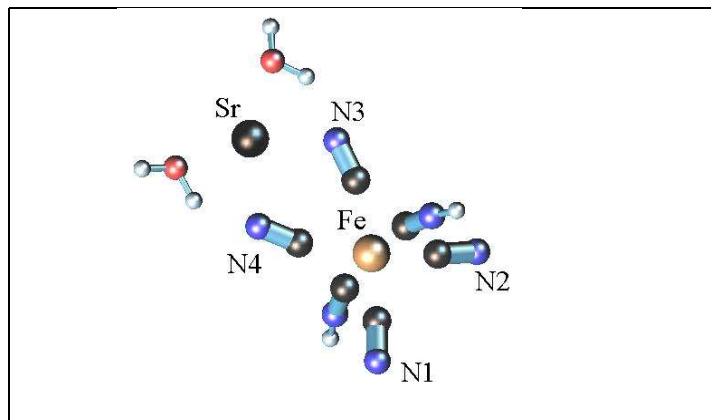


Рис. 9. Фероціанід з стронцієм

Таб. 9. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 9.

D(Sr-Fe)=4.39	Q(Sr)=1.81
D(Sr-N3,N4)=2.535	Q(Fe)=1.26
D(Sr-O _{H₂O})=2.49; 2.49	Q(N3,N4)=-0.6
D(Fe-N3,N4)=3.26	Q(N1,N2)=-0.41
D(Fe-N1,N2)=3.12	Q(C _{N3,N4})=-0.19
D(C-N1,N2)=1.17	Q(C _{N1,N2})=-0.34
D(C-N3,N4)=1.18	
<N3-Fe-N4=69.8°	

Література

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Химия ферроціанідів. - М.: Наука - 1971. - 320 с.
2. Granovsky A.A,
<http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
3. 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**, p.1347-1363.
4. Park S.-K., Lee C.-K., Lee S.-H., Lee N.-S. //Bull. Korean Chem. Soc. - 2002.- **23**, p.253-261.
5. Tsushima S., Suzuki A. // Journ. of Mol. Structure (Theochem). - 2000. - **529**, p. 21-25.

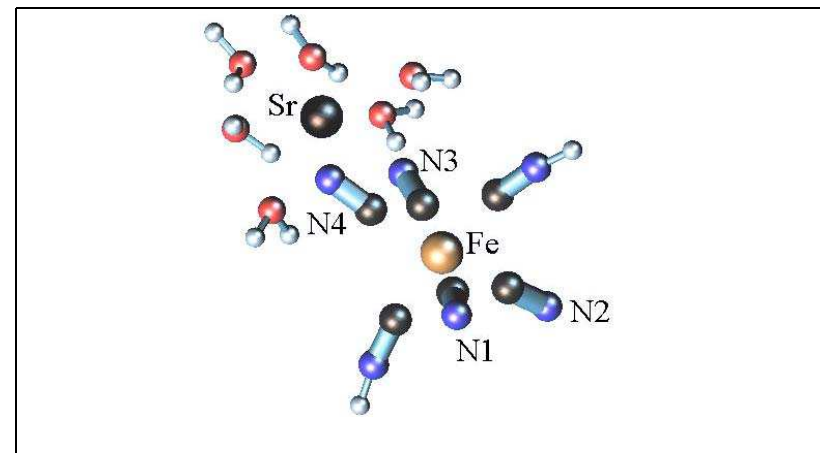


Рис. 10. Фероціанід з стронцієм з гідратною оболонкою

Таб. 10. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 10.

D(Sr-Fe)=4.37	Q(Sr)=1.81
D(Sr-N3,N4)=2.63	Q(Fe)=1.27
D(Sr-O _{H₂O})=2.5; 2.5; 2.55; 2.55; 3.85; 3.85	Q(N3,N4)=-0.58
D(Fe-N3,N4)=3.23	Q(N1,N2)=-0.42
D(Fe-N1,N2)=3.12	Q(C _{N3,N4})=-0.2
D(C-N1,N2)=1.17	Q(C _{N1,N2})=-0.34
D(C-N3,N4)=1.18	
<N3-Fe-N4=73.2°	

6. Tsushima S., Yang T., Suzuki A. // Chem. Phys. Let. - 2001. - **334**, p.365-373.
7. Мисакович Т.С. // Проблеми Чорнобиля. - 2002. - **11**, с.111-116.

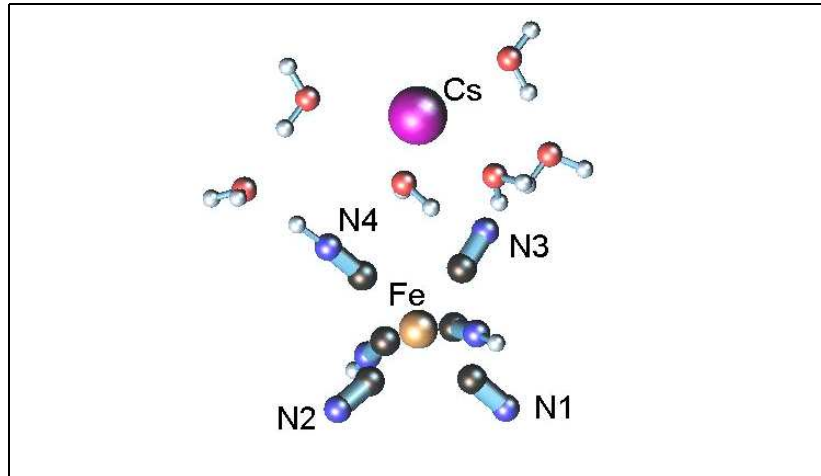


Рис. 11. Фероціанід з цезієм з гідратною оболонкою

Таб. 11. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 11.

D(Cs-Fe)=5.44	Q(Cs)=0.96
D(Cs-N3)=3.50	Q(Fe)=1.28
D(Cs-N4)=4.23	Q(N3)=-0.51
D(Cs-O _{H2O})=3.04; 3.08; 3.08; 3.16; 3.94; 5.26	Q(N4)=-0.45
D(Fe-N3)=3.20	Q(N1,N2)=-0.41
D(Fe-N4)=3.23	Q(C _{N3})=-0.22
D(Fe-N2)=3.13	Q(C _{N4})=0.08
D(Fe-N1)=3.11	Q(C _{N2})=-0.35
D(C-N1,N2)=1.17	Q(C _{N1})=-0.33
D(C-N3,N4)=1.18	
<N3-Fe-N4=88.4°	

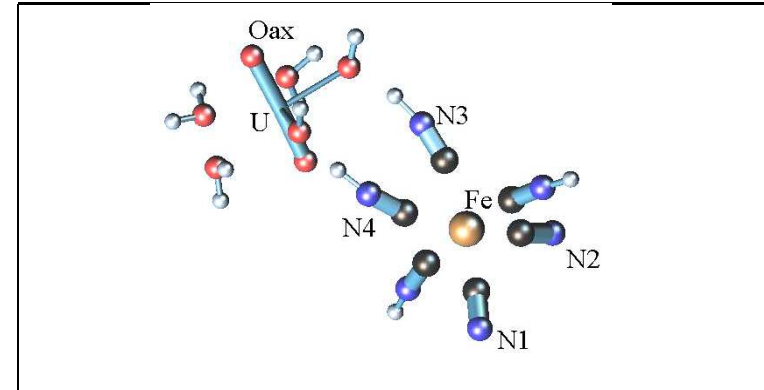


Рис. 12. Фероціанід з уранієм з гідратною оболонкою

Таб. 12. Характеристики комплексу, зображеного на рис. 12.

D(U-Fe)=6.11	Q(U)=1.28
D(U-N3,N4)=3.95	Q(Oax)=-0.38
D(U-O _{ax})=1.75; 1.75	Q(Fe)=1.28
D(U-O _{OH})=2.22; 2.22	Q(N3)=Q(N4)=-0.44
D(U-O _{H2O})=2.56; 2.51; 2.56	Q(N1,N2)=-0.4
D(Fe-N3,N4)=3.27	Q(C _{N3,N4})=0.02
D(Fe-N1,N2)=3.11	Q(C _{N1,N2})=-0.34
D(C-N1,N2)=1.17	
D(C-N3,N4)=1.18	
<N3-Fe-N4=64.6°	
<Oax-U-Oax=176.9°	

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN:

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>