

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-01-33U

І.В.Стасюк, Р.Я.Стеців, І.Р.Дулепа, Ю.В.Сизоненко

АДСОРБЦІЯ КИСНЮ, ВОДНЮ, АЗОТУ ТА  
ГІДРОКСОГРУПИ  $OH^-$  НА ПОВЕРХНІ ЗАЛІЗА, ОКИСЛІВ  
ЗАЛІЗА  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  ТА ОКИСЛУ КРЕМНІЮ  $SiO_2$

ЛЬВІВ

УДК: 539.211

PACS: 82.65.Mu, 34.50.D

**Адсорбція кисню, водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні заліза, окислів заліза  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  та окислу кремнію  $SiO_2$ .**

І.В.Стасюк, Стеців Р.Я., Дулепа І.Р., Сизоненко Ю. В.

**Анотація.** З метою вивчення природи явищ, що протікають на поверхні лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ), досліджено взаємодію атомів і молекул з газового середовища в об'єкті "Укриття" з поверхнею компонент, що формують ЛПВМ. З використанням квантово-хімічних методів виконані розрахунки потенціальних енергій атомів кисню, водню, азоту та гідроксогрупи  $OH^-$  на поверхні заліза, окислів заліза  $FeO$  і  $Fe_2O_3$ , а також  $SiO_2$ , які є важливими компонентами ЛПВМ. Розраховано енергії адсорбції і зміну заряду таких атомів та молекул в процесі їх адсорбції на поверхні, а також зарядів власних поверхневих атомів, що може бути використано при електричній сепарації ЛПВМ.

**Adsorption of oxygen, hydrogen, nitrogen, and  $OH^-$  group on Fe,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  and  $SiO_2$  surfaces.**

I.V.Stasyuk, R.Ya.Stetsiv, I.R.Dulepa, Yu.V.Sizonenko

**Abstract.** In order to investigate the nature of phenomena taking place on a surface of lava-like fuel-containing materials (LFCM), we study interactions between atoms and molecules of gas media in the "Shelter" object with a surface of LFCM components. Using quantum chemistry methods, we calculate the potential energies of oxygen, hydrogen, nitrogen atoms and  $OH^-$  groups on surfaces of iron, iron oxides  $FeO$  and  $Fe_2O_3$ , and of  $SiO_2$ , which are important components of LFCM. Adsorption energies and changes in charges of such atoms and molecules during their adsorption on the studied surfaces as well as in charges of surface atoms are found; the obtained results are relevant to electric separation of LFCM.

**Подається в** Condensed Matter Physics  
**Submitted to** Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2001  
Institute for Condensed Matter Physics 2001

## 1. Вступ

Лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ) в об'єкті "Укриття" знаходяться під постійним впливом різноманітних факторів, що приводять до зміни властивостей ЛПВМ, їх руйнування, вививання і переносу різних компонент. Не виясненими до кінця залишаються зміни властивостей ЛПВМ при взаємодії з водою та газовим середовищем об'єкту. З метою вивчення природи явищ, що протікають на поверхні ЛПВМ поставлена задача про квантово-хімічні розрахунки поведінки водню, кисню, вуглекислого газу, молекул води і т.д. на поверхні компонент, що формують ЛПВМ. Можлива адсорбція згаданих молекул на поверхні з подальшою їх дисоціацією. Заряджені іони (зокрема,  $H^+$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ , ...) в адсорбованому стані викликають утворення на поверхні областей просторового заряду різних знаків в залежності від складу компонент ЛПВМ. Зокрема, кисень бере на себе додатковий електрон, тим самим поверхня збіднюється на електрони і знижується електронна провідність. Це слід враховувати, зокрема, при електричній сепарації ЛПВМ [1]. Важливо є визначити чи проникає  $H^+$  вглиб середовища і проходить при цьому руйнування ЛПВМ; чи можлива для певних компонент ЛПВМ протонна провідність. Згідно з літературними даними [2-4] як основні компоненти ЛПВМ будемо розглядати  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $CaCO_3$ ,  $UO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $U_2O_5$ ,  $U_3O_8$  і т. д.

Як перший крок нами були вивчені процеси адсорбції і дисоціації водню, азоту та гідроксильної групи  $OH^-$  на поверхні перехідних металів і зокрема заліза, що міститься в ЛПВМ [5]. Проте реально атоми заліза знаходяться в ЛПВМ у складі окислів. Як випливає з експериментальних досліджень, електричне поле поблизу поверхні окислів металів, утворене іонами ґратки, не лише напружує дипольні моменти молекул води, але і сприяє дисоціації  $H_2$ . На даний час відомі дослідження кластерів кристалів різних окислів металів з адсорбованими на них молекулами води і продуктами її іонної дисоціації:  $H^+$  і  $OH^-$ . Зокрема в роботах [6, 7] з використанням квантово-хімічних методів були досліджені гідратовані кластери  $MgO$ ,  $CaO$ . При гідратації окислів утворюється поверхнева гідроксильна плівка внаслідок іонної дисоціації молекул  $H_2$ . Однак структура гідроксильного покриву для різних окислів суттєво відрізняється, що підтверджують спектроскопічні дослідження. Різниця можуть бути і центри локалізації адсорбованих частинок що проникають вглиб адсорбента. Показано [8], що найглибші адсорбційні потенціали ( $\approx 200 \frac{kcal}{mol}$ ) на поверхнях  $MgO$  (001),  $MgO$  (110) мають

іони  $H^+$ , які на обох гранях утворюють валентний зв'язок з аніонами кисню. Адсорбовані іони  $H^+$  служать подальшими центрами адсорбції для  $OH^-$  і  $H_2$  з утворенням комплексів з великою енергією зв'язку: сильнодеформованої молекули  $H_2$  і катіона  $H^+$ .

Процеси адсорбції молекул води на поверхні  $SiO_2(0001)$  вивчалися у роботі [7]. Значення для енергії адсорбції на одну молекулу води, знайдені в [7], на даній поверхні становить 6.69 eV, в той час як зміна числа електронів на гідроксогрупі дорівнює -0.75 e. Встановлено, що утворення повного гідроксильного шару на поверхні  $SiO_2(0001)$  веде до пониження енергії адсорбції, у цьому випадку енергія адсорбції на одну молекулу рівна 5.8 eV. Ці результати узгоджуються з ультрафіолетовими фотоemisійними експериментами [9]. У ряді поверхонь окислів, у тому числі на поверхнях  $MgO$ ,  $CaO$  енергія адсорбції є негативною (відповідно, -1.89 eV, -2.14 eV), це означає, що не має спонтанної дисоціації молекул води на таких поверхнях [7, 8, 10, 11].

З метою вивчення природи явищ, що протікають на поверхні ЛПВМ, зміни їх властивостей, нами, з використанням квантово-хімічних методів, проведені розрахунки потенціальних енергій кисню, водню, азоту та гідроксильної групи  $OH^-$  на поверхні заліза, окислів заліза  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ , а також  $SiO_2$ , які є важливими компонентами ЛПВМ. Розраховано енергії адсорбції, зміну заряду таких атомів та молекул в процесі їх адсорбції, а також зарядів власних поверхневих атомів, що може бути використане при електричній сепарації ЛПВМ.

## 2. Дослідження процесу адсорбції атомів водню та групи OH на поверхні заліза

В даному параграфі досліджені адіабатичні потенціали атомів водню та групи OH на поверхні заліза.

Залізо володіє об'ємноцентрованою кубічною ґраткою з постійною ґратки  $a(Fe)=2.866 \text{ \AA}$ .

Поверхня та приповерхнева область моделювалися кластером скінчених розмірів. Кластери містять два верхні шари атомів металу.

Розрахунки проведені квантово-хімічним методом ZINDO/1, в якому, зокрема, враховується електронна кореляція на атомі. Результати розрахунку залежності адіабатичних потенціалів атома водню від віддалі до поверхні металу при врахуванні взаємодії атомів адсорбату з двома верхніми шарами металу наведено на рисунку

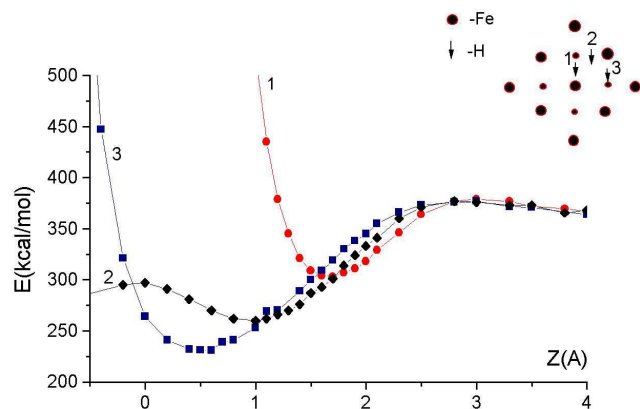


Рис. 1. Залежність адиабатичного потенціалу атома водню від віддалі до поверхні металу та його шляхів переміщення (положення 1, 2, 3). Враховано взаємодію атома водню з двома верхніми шарами заліза. Меншими кружечками позначені атоми другого шару.

1. Розглядалися переміщення атомів адсорбату в напрямі, перпендикулярному до поверхні в точках 1, 2, 3, вказаних на рисунку.

На рисунку наведені одновимірні зображення адиабатичних потенціалів. Для кожного з поданих шляхів переміщення атома адсорбату отримані мінімуми потенціалу, проте абсолютний мінімум адиабатичного потенціалу відповідає мінімуму на кривій 3, який і визначає енергію зв'язку атома адсорбату, решта є сідловими точками.

Як впливає з досліджень, при проміжних відстанях атома водню від поверхні заліза, атому адсорбату вигідно знаходитися прямо над поверхневим атомом металу (крива 1), це відстані  $Z > 1.7 \text{ \AA}$ .

При менших відстанях  $1.1 \text{ \AA} < Z < 1.7 \text{ \AA}$  для атома водню вигідно переміщатися на проміжок між найближчими сусідніми атомами заліза (крива 2).

Починаючи з відстані  $Z < 1.1 \text{ \AA}$  від поверхні металу атому адсорбату найбільш енергетично вигідно знаходитися над проміжком між чотирма поверхневими атомами заліза (крива 3) досягаючи  $Z=0.7 \text{ \AA}$ , де спостерігається абсолютний мінімум енергії системи адсорбат - адсорбент. Очевидно, тут і будуть локалізуватись атоми адсорбату,

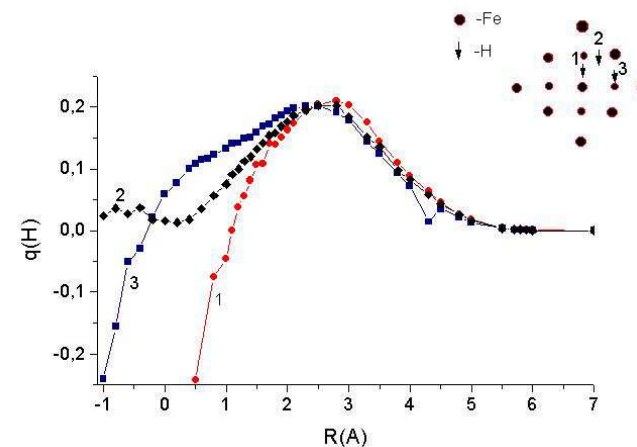


Рис. 2. Залежність заряду атома водню біля поверхні заліза від віддалі до поверхні металу та шляхів переміщення водню (положення 1, 2, 3). Враховано взаємодію атома водню з атомами двох верхніх шарів заліза.

змінюючи властивості металу.

На рисунку 2 представлено отриману зміну заряду на атомі адсорбату в залежності від його віддалі і положення відносно атомів на поверхні металу.

Для атома водню спостерігається максимальне значення заряду ( $\sim +0.200 e$ ) при відстанях від поверхні заліза  $Z \sim 2.5 \text{ \AA}$  однаково для всіх напрямів переміщення атома водню відносно атомів металу. В положенні мінімуму адиабатичного потенціалу заряд водню рівний  $q_H \sim 0.1 e$ .

Досліджувалися адиабатичні потенціали, а також поведінка групи ОН при наближенні до поверхні заліза (рис. 3). За  $Z=0 \text{ \AA}$  береться площина нижнього шару атомів заліза як вказано на рисунках.

Порівняння отриманих потенціальних енергій дає результат щодо орієнтації групи ОН: при відстанях  $Z > 4.4 \text{ \AA}$  ОН вигідно рухатися атомом водню вниз до поверхні сорбента, при  $Z < 4.4 \text{ \AA}$  група ОН орієнтується атомом кисню вниз.

Цікавою є зміна електричного заряду ОН при зміні надповерхневої віддалі (рис.4).

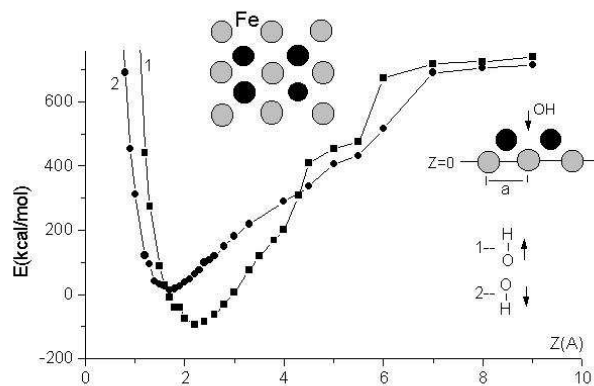


Рис. 3. Залежність адиабатичного потенціалу групи OH від віддалі до поверхні заліза. При наближенні групи OH у положенні 1, яке вказане на рисунку, отримується крива 1, у положенні 2 - крива 2.

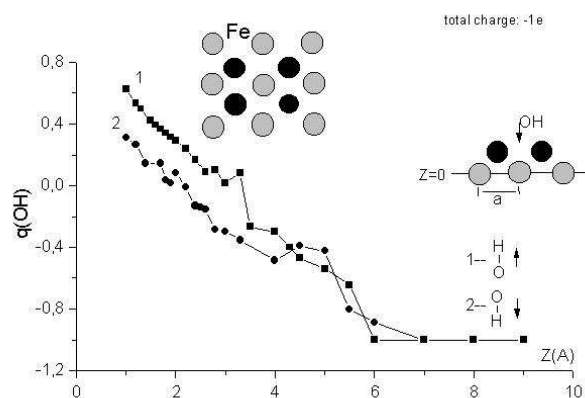


Рис. 4. Залежність заряду OH біля поверхні заліза від віддалі до поверхні металу. Враховано взаємодію групи OH з атомами двох верхніх шарів заліза.

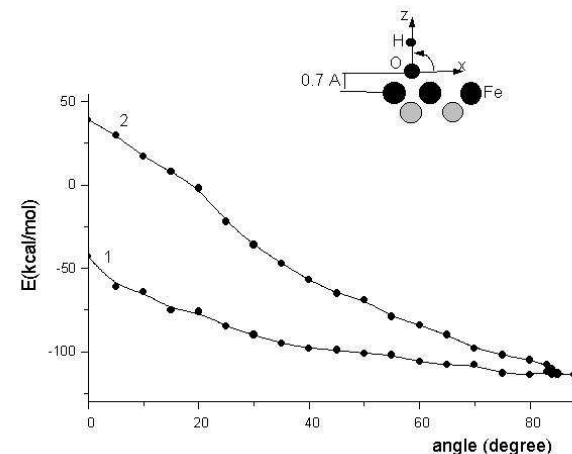


Рис. 5. Залежність адиабатичного потенціалу групи OH від кута між віссю OH і поверхнею заліза. Кривій 2 відповідає поворот OH на атом верхнього шару, кривій 1 - між атомами верхнього шару.

На відстані  $Z > 6 \text{ \AA}$  (віддаль відраховується від кисню групи OH) заряд OH рівний  $-1 e$ . У точці мінімуму адиабатичного потенціалу  $Z=2.3 \text{ \AA}$  (віддаль до поверхні групи OH рівна  $0.87 \text{ \AA}$ ) заряд OH  $\sim +0.24 e$ . Відповідно поверхня набуває заряду від'ємного знаку.

Дипольний момент системи адсорбат-адсорбент орієнтується при цьому в напрямі від поверхні. При цьому дипольний момент групи OH рівний  $1.46 \text{ D}$ .

Зміну потенціальної енергії з ростом кута між віссю групи OH і поверхнею металу зображено на рисунку 5.

Як видно з рисунку 5, у двох випадках OH орієнтується близько нормалі до поверхні заліза.

### 3. Дослідження процесу адсорбції атомів водню, кисню та гідроксогрупи $OH^-$ на поверхні $Fe_2O_3$ (001).

Оксид заліза  $Fe_2O_3$  володіє ромбодричною гексагональною структурою з постійними ґратки  $a = b = 5,034 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.747 \text{ \AA}$ . Поверхня кристалу представлялася кластером з 27 атомів. Результати розрахунку залежності адиабатичних потенціалів водню, кисню та гідро-

ксогрупи  $OH^-$  від віддалі до поверхні  $Fe_2O_3$  наведені на рисунку 6. Досліджувалися два шляхи переміщення адсорбованих частинок, які вказані на рисунку 7. Для кожного з шляхів переміщення адсорбату отримані мінімуми потенціалу, проте глибший мінімум є на кривих 1.

Отримано зміну електричного заряду адсорбатів при зміні надповерхневої віддалі (рис. 8). У точці мінімуму адсорбційного потенціалу для атома водню ( $Z = -1.9A$ ) заряд  $q_H = 0.24 e$  (рис. 8a), для кисню ( $Z = -1.7A$ ) заряд  $q = 0.023 e$  (рис. 8б) і для групи  $OH$  ( $Z = -1.746A$ ) заряд  $q = 0.25 e$  (рис. 8в).

Довжина зв'язку у гідроксогрупі змінюється із наближенням  $OH^-$  до досліджуваної поверхні. У точці мінімуму адсорбційного потенціалу довжина зв'язку у групі  $OH^-$  становить  $\approx 1.05 A$ , що практично співпадає з відповідною величиною для вільної групи  $OH^-$ . Дисоціації групи  $OH^-$  на  $Fe_2O_3$  (001) не спостерігається, як і для випадків перехідних металів, досліджених нами раніше. На основі цього можна стверджувати, що група  $OH^-$  є досить стійкою структурною одиницею.

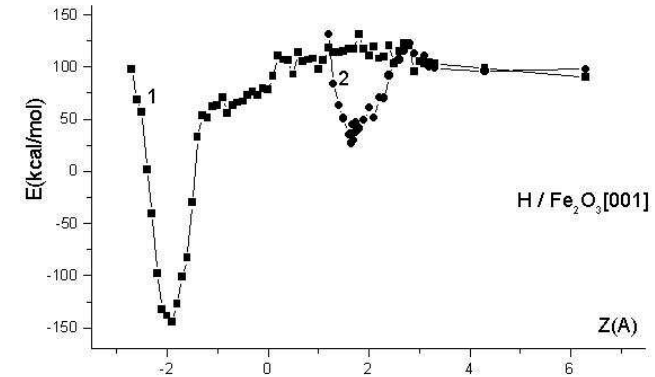
#### 4. Адсорбція атомів кисню, водню та азоту на поверхні $FeO(001)$

На основі квантовохімічних розрахунків досліджено адіабатичні потенціали іонів N, O та H на поверхні сполуки  $FeO$ .

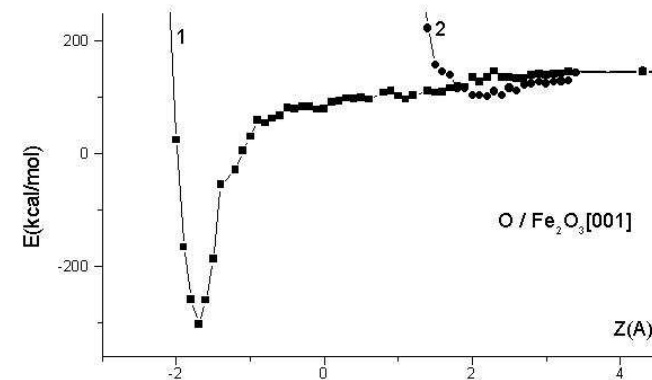
Сполука  $FeO$  має гранецентровану структуру із сталою ґратки  $a=4.35A$ . Аналізувались адіабатичні потенціали іонів при наближенні в напрямку, перпендикулярному до поверхні  $FeO$  (001) в різних точках поверхні. В якості характеристичних точок поверхні було взято іон заліза(1), іон кисню(2), середня точка на лінії, що сполучає іони Fe та O (3), та середина квадрата, утворена іонами Fe та O (4) – див. Рис. 9.

Загальною властивістю отриманих графіків (див. Рисунки 10, 11, 12) є відштовхування атомів при наближенні до іона заліза, – воно вже є суттєвим при віддалі 1.5A до поверхні і різко зростає при подальшому наближенні до поверхні сполуки.

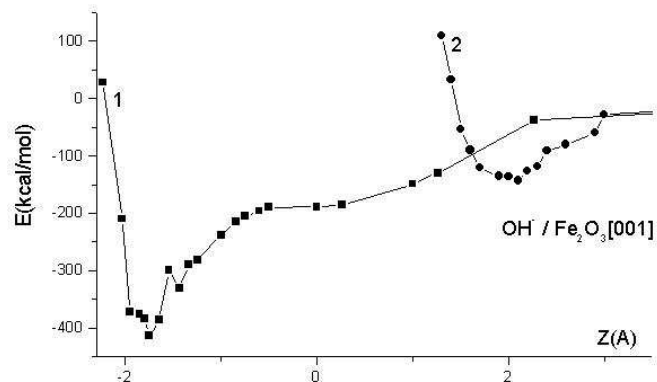
При наближенні адсорбату до іона кисню на поверхні  $FeO$  на графіках адіабатичних потенціалів (криві 2) спостерігається мінімум. Адсорбату енергетично вигідно локалізуватись навпроти іонів кисню на певній віддалі. Для атома водню ця віддаль складає 1.02 A (глибина мінімуму – 160 ккал/моль), для азоту – 1.29A (глибина мінімуму – 340 ккал/моль), для кисню – 1.26A (глибина мінімуму –



(a)



(б)



(в)

Рис. 6. Потенціальні криві вздовж нормалі до поверхні  $Fe_2O_3(001)$  для двох шляхів переміщення адсорбованих частинок. Враховано взаємодію атома водню (а), кисню (б) та гідроксогрупи  $OH^-$  (в) з трьома шарами окисла заліза.

190 ккал/моль).

При наближенні атомів до точки (3) отримано мінімум адіабатичного потенціалу на віддалі 0.61 Å від поверхні для водню, 1.35 Å для азоту та на віддалі 1.09 Å для кисню. Глибина мінімуму складає 20 ккал/моль для водню, 140 ккал/моль для азоту та 70 ккал/моль для випадку атома кисню. При подальшому русі атома потенціал зростає і стає максимальним на поверхні сполуки (висота бар'єру складає 130 ккал/моль для водню, 490 ккал/моль для азоту та 600 ккал/моль для кисню), після цього при подальшому русі атома всередину сполуки спостерігається спадання потенціалу аж до точки з віддалю -1.05 Å (ця віддаль відповідає половині віддалі між шарами сполуки). В цій точці спостерігається мінімум потенціалу, після чого йде його наростання. Якщо для адіабатичного потенціалу отримано максимуми при знаходженні атомів адсорбату на поверхні сполуки і, аналогічно, на рівні другого шару атомів FeO, то розрахунок зарядного стану атомів водню, азоту та кисню на поверхні FeO в цих положеннях(3) дає (див. Рисунки 13, 14, 15): для випад-

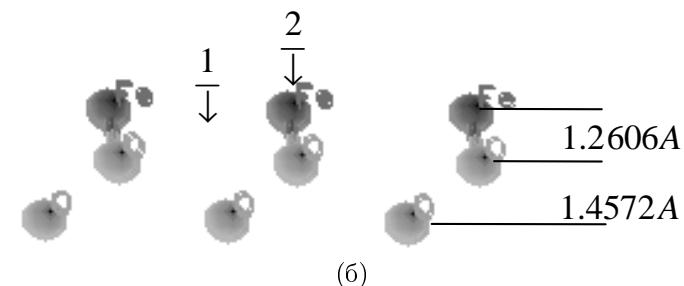
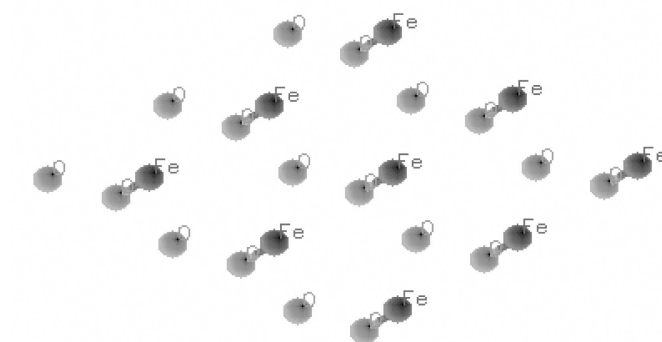
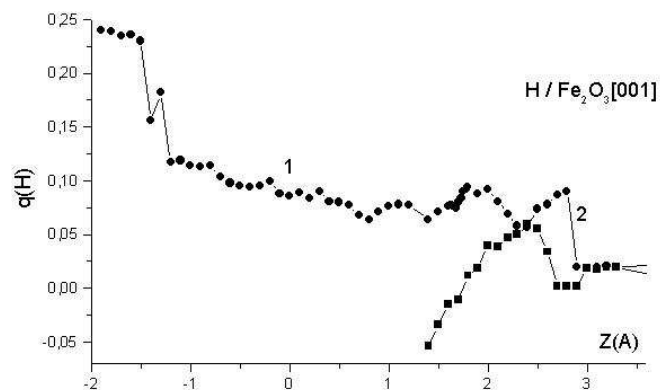
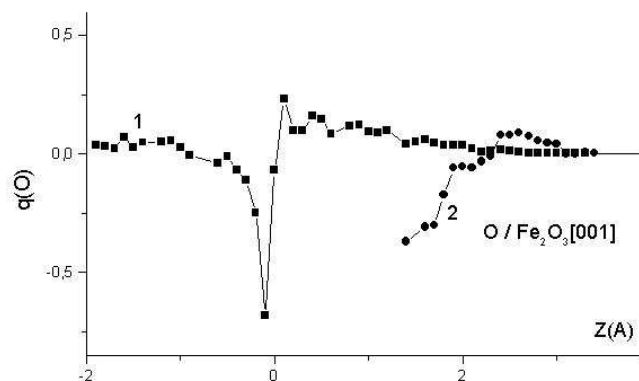


Рис. 7. Геометрична структура поверхні  $Fe_2O_3(001)$  (а) та напрями переміщення адсорбованих частинок до поверхні  $Fe_2O_3(001)$  (положення 1, 2) (б)



(a)



(б)

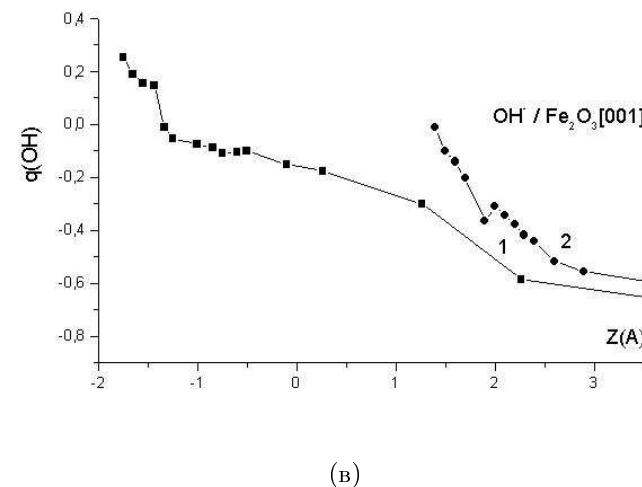


Рис. 8. Залежність заряду атома водню (а), кисню (б) та гідроксильної групи (в) від віддалі до поверхні  $Fe_2O_3(001)$  та шляху переміщення адсорбату (положення 1, 2, вказані на рисунку 7).

ку водню – локальні мінімуми заряду ( $+0,22e$ ), для азоту і кисню – максимуми із значенням заряду відповідно  $+0,18e$ ,  $+0,21e$ . Слід відзначити, що у випадку атома водню значення заряду є близьким до того, що і в положенні мінімуму адіабатичного потенціалу при знаходженні водню на віддалі  $0,61\text{Å}$  від поверхні  $FeO$ , тоді як для випадку азоту значення заряду безпосередньо на поверхні є протилежного знаку, ніж в положенні мінімуму адіабатичного потенціалу при віддалі  $1,35\text{Å}$  атома азоту від поверхні. При переміщенні атомів адсорбату далі в цьому ж напрямку (крива 3) на середню площину між шарами атомів  $FeO$  (де спостерігався мінімум адіабатичного потенціалу системи), для заряду водню отримано абсолютний максимум на кривій 3,  $+0,32e$ .

При наближенні атомів до точки (4) спостерігається поява мінімуму біля поверхні сполуки  $FeO$  – віддаль  $0,48\text{Å}$  для водню,  $0,87$  – для азоту та  $1,1\text{Å}$  для атома кисню. При подальшому наближенні на самій поверхні спостерігається максимум для атомів кисню та азоту і далі поява локальних мінімумів – для азоту на віддалі  $-0,47\text{Å}$

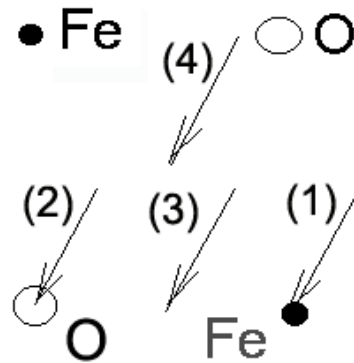


Рис. 9. Гранецентрована структура сполука FeO

всередину поверхні (глибина цього мінімуму – 35 ккал/моль), а для кисню на віддалі  $-0.55\text{\AA}$  (глибина мінімуму – 10 ккал/моль). Для атома водню поява такого локального мінімуму не спостерігається. При подальшому русі атома всередину кристала ми спостерігаємо максимум, що відповідає середині віддалі між шарами. На графіках зарядів водню і азоту в цьому положенні маємо також максимуми (рисунки 13, 14).

З проведених досліджень адиабатичних потенціалів водню, азоту та кисню на поверхні FeO отримано, що абсолютні мінімуми потенціалів спостерігаються при знаходженні даних атомів навпроти поверхневих атомів кисню, відповідно, на віддальх  $1.02\text{\AA}$  (H),  $1.29\text{\AA}$  (N),  $1.26\text{\AA}$  (O). Для цих положень заряди на атомах рівні  $+0,25e$  (H),  $-0,05e$  (N), і  $-0,32e$  (O). Тому слід очікувати, що при взаємодії водню з поверхнею FeO остання заряджається негативно, для випадку кисню - позитивно, тоді як для випадку азоту суттєвих зарядів на поверхні спостерігатися не повинно; при цьому частинки газового середовища, і водень, і кисень, і азот локалізуються навпроти поверхневого атома кисню сполуки FeO. При цьому поверхня окислу може набувати великого дипольного моменту.

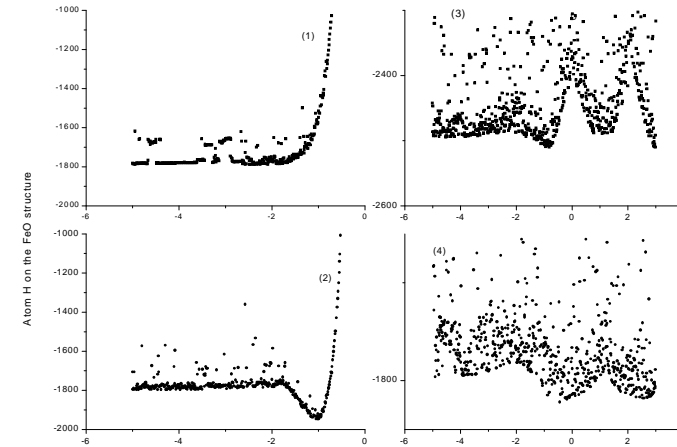


Рис. 10. Залежність адиабатичного потенціалу атома водню від віддалі до поверхні FeO (001) для різних напрямків його переміщення, вказаних на рис.9.

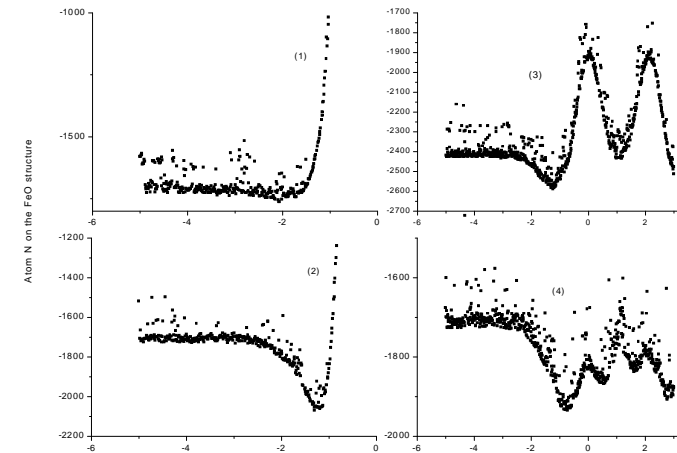


Рис. 11. Залежність адиабатичного потенціалу атома азоту від віддалі до поверхні FeO (001) для різних напрямків його переміщення, вказаних на рис.9.



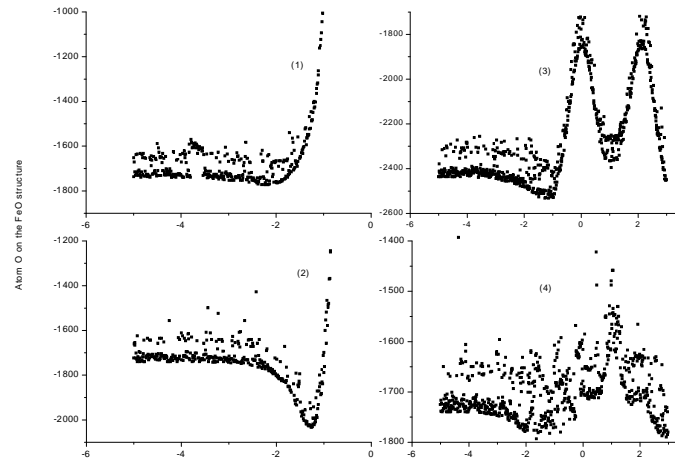


Рис. 12. Залежність адиабатичного потенціалу атома кисню від віддалі до поверхні FeO (001) для різних напрямків його переміщення, вказаних на рис.9.

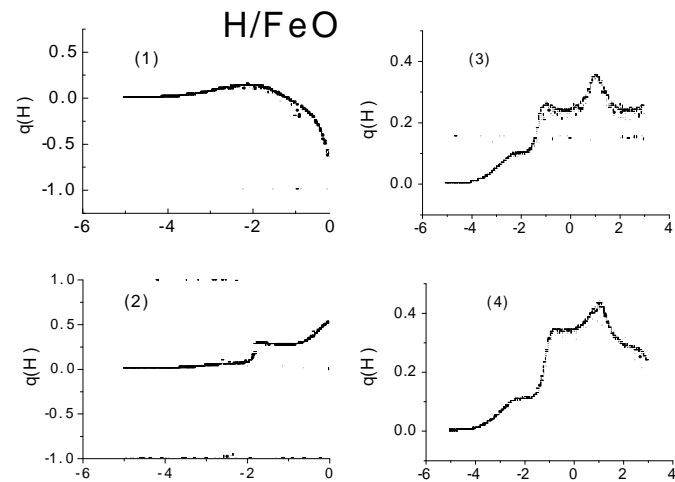


Рис. 13. Залежність заряду атома водню від віддалі до поверхні FeO (001) для різних напрямків його переміщення, вказаних на рис.9.

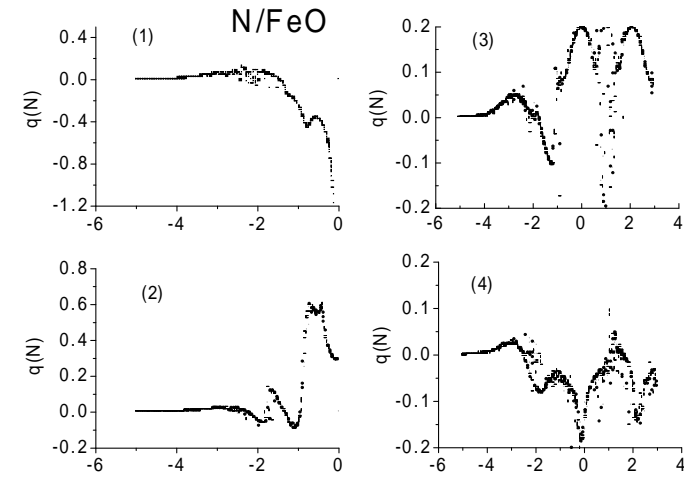


Рис. 14. Залежність заряду атома азоту від віддалі до поверхні FeO (001)

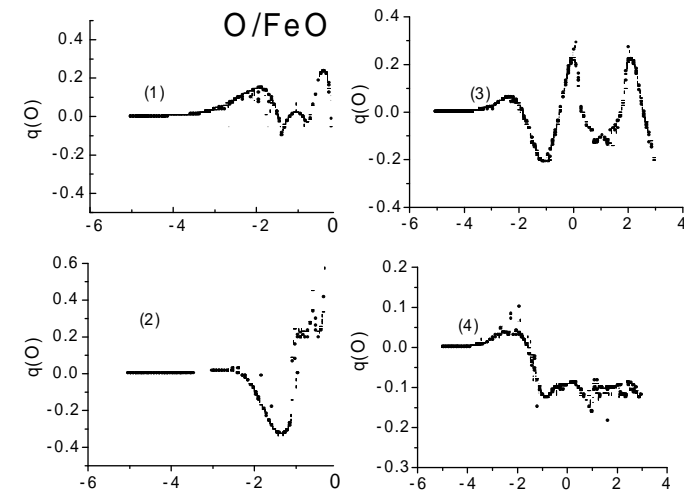


Рис. 15. Залежність заряду атома кисню від віддалі до поверхні FeO (001) для різних напрямків його переміщення, вказаних на рис.9.

## 5. Дослідження процесу адсорбції водню, кисню та групи $\text{OH}^-$ на поверхнях $\text{SiO}_2(100)$ , $\text{SiO}_2(010)$

У даному параграфі досліджується взаємодія гідроксильних груп, що утворилися у процесі дисоціації води, з поверхнею окислу кремнію  $\text{SiO}_2(100)$ , а також адсорбція водню і кисню на поверхні  $\text{SiO}_2(010)$ .

У результаті взаємодії поверхні окислу кремнію з водою може утворюватися декілька форм груп  $\text{Si-OH}$ : поверхневий атом  $\text{Si}$  зв'язаний одним зв'язком з групою  $\text{OH}$ , яка не має зв'язку з другою групою  $\text{Si-OH}$ ; дві поодинокі групи  $\text{Si-OH}$  з'єднані з різними атомами, зближаються одна з одною настільки, що утворюють водневий зв'язок; дві  $\text{OH}$ -групи, з'єднані з одним атомом  $\text{Si}$ , утворюють водневий зв'язок одна з одною, залишаючи атому  $\text{Si}$  тільки два зв'язки з об'ємною структурою.

Для  $\text{SiO}_2$  проведено дослідження кластера з 27 поверхневих атомів. Розрахунки проведені квантово-хімічним методом РМЗ. Досліджено адіабатичні потенціали груп  $\text{OH}^-$  на поверхні  $\text{SiO}_2(100)$ , а також зміну числа електронів на адсорбованих іонах.

В залежності від орієнтації гідроксильної групи та шляхів переміщення  $\text{OH}^-$  на рисунку 16 представлені криві потенціальних енергій.

Досліджуються два шляхи переміщення групи  $\text{OH}^-$ , вказані на рисунку 17 (1 – гідроксильна група рухається на поверхневий атом кисню; 2 – група  $\text{OH}^-$  рухається на поверхневий атом кремнію). Для двох шляхів переміщення береться до уваги орієнтація групи  $\text{OH}^-$  (1, 2), як вказано на графіках.

Порівняння отриманих потенціальних енергій (рис. 16) дає результат щодо орієнтації групи  $\text{OH}^-$  та її місць локалізації.

При відстанях  $Z > 1.9 \text{ \AA}$  групі  $\text{OH}^-$  вигідно рухатися атомом водню вниз на поверхневий атом кисню (рис. 16а), при чому мінімум даного адіабатичного потенціалу 1 спостерігається у точці  $Z=1.9 \text{ \AA}$ , відповідно глибина потенціалу дорівнює  $2.6 \text{ eV}$ .

При наближенні до поверхневого атома  $\text{Si}$  на відстанях  $Z > 0.9 \text{ \AA}$  гідроксильній групі енергетично вигідно орієнтуватися атомом кисню вниз (рис. 16б). Глибина адсорбційного потенціалу 2 рівна  $5.78 \text{ eV}$ . Отже, групі  $\text{OH}^-$  на поверхні  $\text{SiO}_2(100)$  енергетично вигідно зв'язуватися з поверхневими атомами кремнію і утворювати поверхневі групи  $\text{Si-OH}$ .

Цікавою є зміна електричного заряду іона  $\text{OH}^-$  при зміні надповерхневої віддалі  $Z$  (рис. 18).

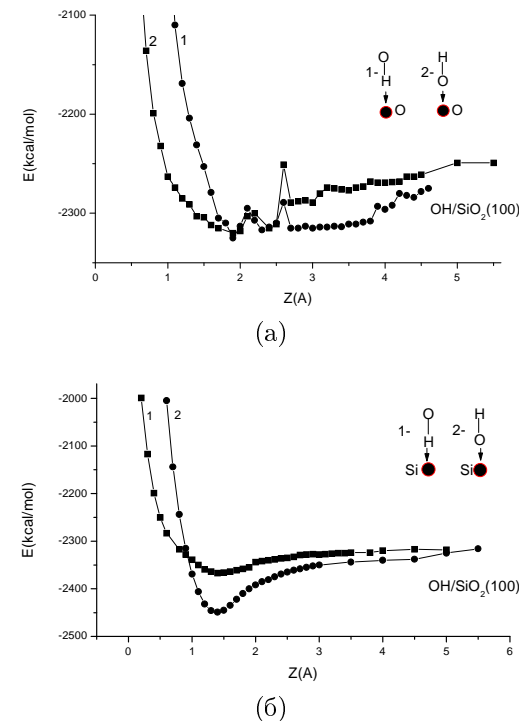


Рис. 16. Потенціальні криві вздовж нормалі до поверхні  $\text{SiO}_2(100)$  для двох шляхів переміщення гідроксогрупи:  $\text{OH}^-$  рухається на поверхневий атом кисню (а), -на поверхневий атом кремнію (б). Враховується орієнтація групи  $\text{OH}^-$  як вказано на графіках: 1- група  $\text{OH}^-$  рухається до поверхні атомом водню; 2- група  $\text{OH}^-$  рухається до поверхні атомом кисню. Береться взаємодія адсорбату з чотирма шарами кластера поверхні  $\text{SiO}_2(100)$ .

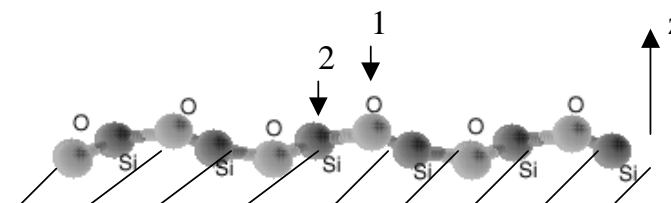


Рис. 17. Структура досліджуваного кластера окислу кремнію. 1, 2 – напрямки переміщення групи  $\text{OH}^-$ .

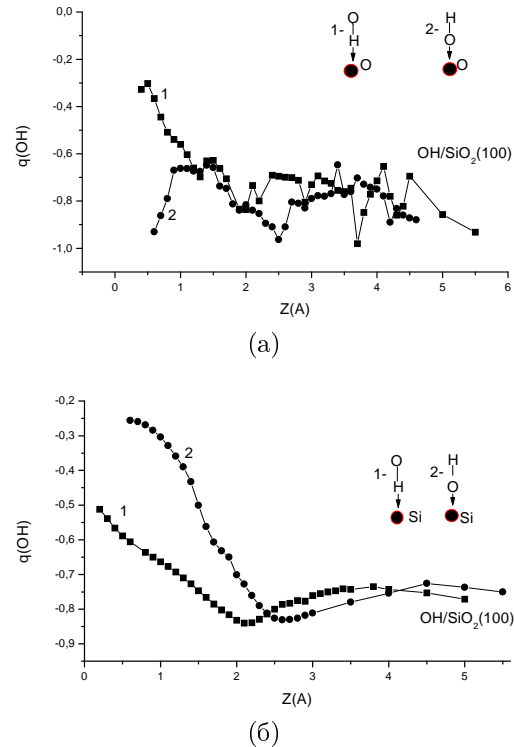


Рис. 18. Залежність заряду гідроксильної групи від віддалі до поверхні  $\text{SiO}_2(100)$  та шляху переміщення адсорбату ( $\text{OH}^-$  рухається на поверхневий атом кисню (а); -на поверхневий атом кремнію (б)).

У точці мінімуму адіабатичного потенціалу 1 (рис.16а)  $Z = 1.9\text{Å}$  заряд на гідроксогрупі  $\text{OH}^-$  рівний  $-0.82e$ ; у мінімумі адіабатичного потенціалу 2  $Z=1.4\text{Å}$  (рис. 16б) заряд групи  $\text{OH}^-$  рівний  $-0.42e$ .

Для випадку адсорбції водню та кисню на поверхні оксиду кремнію  $\text{SiO}_2(010)$  поверхня моделювалася кластером з 22 атомів оксиду. Структура досліджуваного кластера для випадку поверхні  $\text{SiO}_2(010)$  подана на рисунку 19а. Спочатку, як перший крок, досліджувалися кластери, що містили один чи два верхні шари атомів досліджуваних компонент ЛПВМ. Останньо досліджується кластер з одинадцяти верхніх шарів атомів оксиду кремнію (рис. 19б), що більш реально описує поверхню.

Отримано адіабатичні потенціали атомів водню та кисню на поверхні  $\text{SiO}_2(010)$ , а також зміну заряду на адсорбованих атомах. Розрахунки проведені квантово-хімічним методом АМ1.

Для кожного з поданих положень переміщення (1, 2) водню та кисню отримані залежності адіабатичних потенціалів від віддалі до поверхні. Результати розрахунку залежності адіабатичних потенціалів від віддалі до поверхні при врахуванні взаємодії даних атомів з одинадцятьма верхніми шарами  $\text{SiO}_2$  наведено на рисунку 20.

$Y = 0\text{Å}$  відповідає розміщенню поверхневого шару  $\text{SiO}_2(010)$  (як показано на рисунку 19б), відстані  $Y < 0\text{Å}$  – відстані до поверхні оксиду кремнію.

З отриманих залежностей адіабатичних потенціалів для водню (рис. 20а) видно, що на віддальх  $-0.6\text{Å} < Y < 0.8\text{Å}$  енергетично вигідне положення переміщення – 1. Відповідно у точці найглибшого мінімуму даного адіабатичного потенціалу  $Y = -0.1\text{Å}$  з глибиною  $0.217\text{eV}$  заряд на атомі водню близький до нейтрального  $q_H \sim 0.005e$ .

Подібні результати розрахунку залежностей адіабатичних потенціалів кисню на віддальх  $-0.9\text{Å} < Y < 0.6\text{Å}$  відносно поверхні оксиду кремнію (рис. 20б) – атому кисню енергетично вигідно перебувати у 1-му положенні переміщення. У точці найглибшого мінімуму  $Y = 0.2\text{Å}$  відповідного адіабатичного потенціалу 1 (глибина потенціалу  $1.522\text{eV}$ ) заряд на кисні рівний  $q_O \sim -0.482e$  (рис. 21).

## 6. Висновки

При взаємодії кисню, водню та гідроксогрупи  $\text{OH}^-$ , яка утворюється при дисоціації молекул води, з поверхнею окислів  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$ , які є важливими компонентами ЛПВМ, відбувається перерозподіл електричних зарядів між частинками адсорбату і повер-

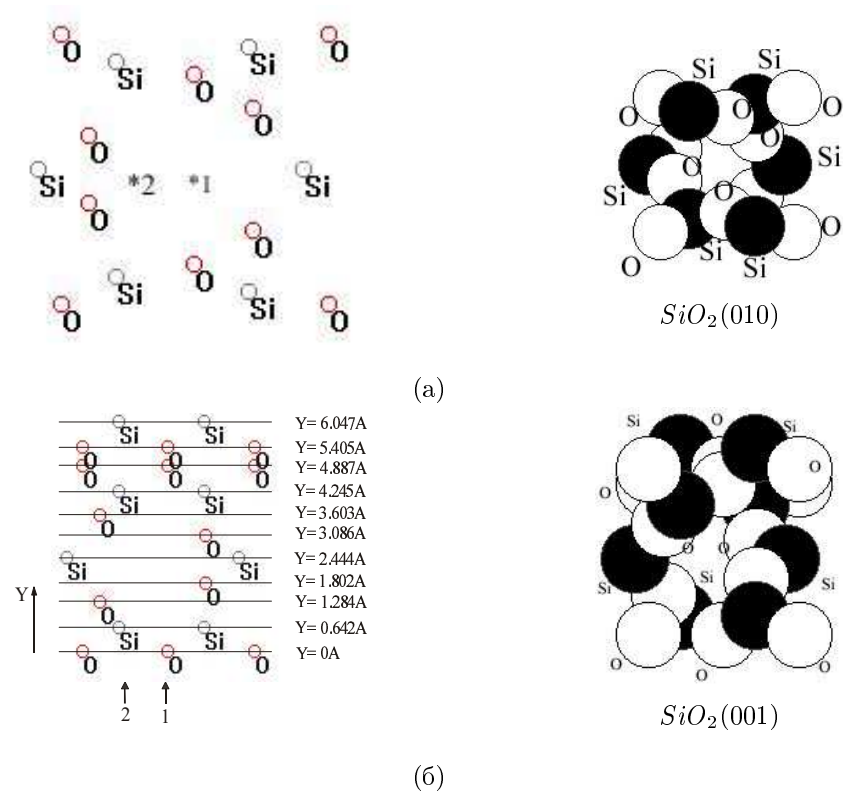


Рис. 19. Структура досліджуваного кластера окислу кремнію (а – кластер досліджуваної поверхні  $SiO_2(010)$ , б –  $SiO_2(001)$ ; 1, 2 вказують положення переміщення кисню та водню при наблизненні до поверхні). Враховується взаємодія даних атомів з одинадцятьма шарами окислу кремнію (як показано на рисунку 19.б).

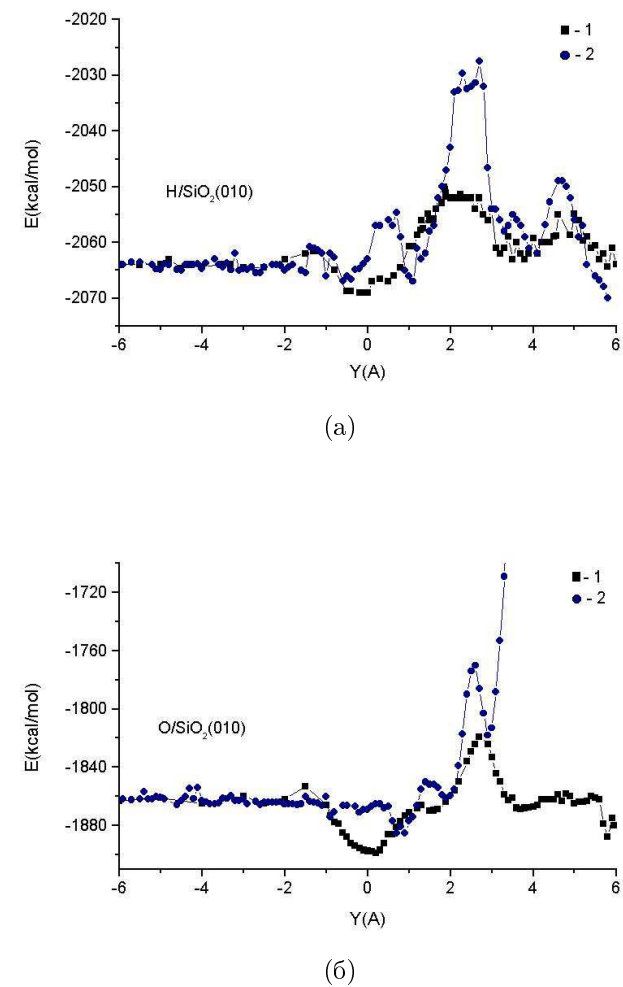


Рис. 20. Залежність адиабатичних потенціалів атомів водню (а) та кисню (б) від віддалі до поверхні  $SiO_2(010)$  (1, 2 відповідає положенням переміщення даних адсорбатів, вказаних на рис. 19а, 19б).

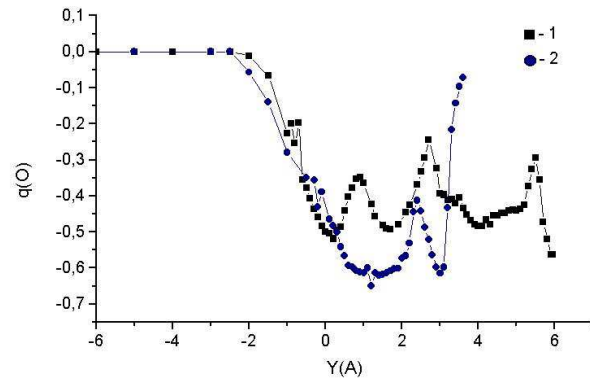


Рис. 21. Залежність заряду атома кисню від віддалі до поверхні  $SiO_2(010)$  та положення переміщення кисню (положення 1, 2, вказані на рисунку 21)

хнею окислу. При адсорбції водню та гідрогрупи  $OH^-$  поверхня заряджається негативно. При цьому групи  $OH$  розташовуються віссю перпендикулярно до поверхні. На поверхні  $SiO_2(100)$  групам  $OH$  енергетично вигідно зв'язуватись з поверхневими атомами кремнію, утворюючи кластери  $Si-OH$ . При цьому як атоми водню так і гідрогрупи служать центрами для подальшої адсорбції з утворенням різноманітних кластерів на поверхні. При великому покритті адсорбатом поверхня може набувати великого як електричного заряду так і дипольного моменту. Це приводить до суттєвих змін діелектричних властивостей на поверхні, що слід враховувати при електричній сепарації ЛПВМ.

## Література

1. Ангелов А. И., Верещагин И. П., Ершов В. С. и др. Под ред. Ревнивцева В. И., Физические основы электрической сепарации, М., Недра, (1983), 271 с.
2. Пазухин Э. М., Радиохимия, (1994), т. 36, вып. 2, с. 97-141.
3. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Ignatyuk V.V., Kobryn A.E., Omelyan I.P., Zhelem R.I., Dmytriv G.S., Ivankiv O.L., Condensed Matter Physics, (1997), N 12, p. 63-96.

4. Юхновський І.Р., Токарчук М.В., Кобрин О.Є., Дмитрів Г.С., Гуменюк Й.А., Journal of Physical Studies, 1999, v. 3, N 2, p. 224-236.
5. Стасюк І.В., Стеців Р.Я., Дулепа І.Р., Дослідження процесу адсорбції атомів водню, азоту та гідрогрупи  $OH$  на поверхні перехідних металів. Препринт Інституту фізики конденсованих систем НАН України, ICMP-01-04U, Львів, 2001, 18 с.
6. J. Goniakowski, C.Noguera, Relaxation and rumpling mechanisms on oxide surface, Surface Science, (1995), v. 323, p. 129-141.
7. J. Goniakowski, C.Noguera, Theoretical investigation of hydroxylated oxide surfaces, Surface Science, (1995), v. 330, p. 337-349.
8. В. Я. Антонченко, А. С. Давидов, В. В. Ильин, Основы физики воды, К., Наукова думка, (1991), 335 с.
9. R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Roman and J. L. De Segovia, Surface Science, (1989), v. 218, p. 337-349.
10. P. A. Thiel and T. E. Madey, Surf. Sci. Rep., (1987), v. 7, p. 211.
11. S. Bourgeois, F. Jomard and M. Perdereau, Surface Science, (1992), v. 279, p. 349.

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  
Роман Ярославович Стеців  
Ірина Романівна Дулепа  
Юрій Віталієвич Сизоненко

АДСОРБЦІЯ КИСНЮ, ВОДНЮ, АЗОТУ ТА ГІДРОКСОГРУПИ  $OH^-$  НА  
ПОВЕРХНІ ЗАЛІЗА, ОКИСЛІВ ЗАЛІЗА  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  ТА ОКИСЛУ  
КРЕМНІЮ  $SiO_2$

Роботу отримано 18 грудня 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені