

УДК 539.19;546.6;546.78

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРВОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ КАТИОНА МЕТАЛЛА В МОНАЦИТЕ

© 2019 г. М. В. Макарова^{a,*}, С. Г. Семенов^a, М. Е. Бедрина^b, А. В. Титов^a

^a *Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Орлова роща, Гатчина, 188300 Россия
e-mail: mctury@yandex.ru

^b *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Поступило в Редакцию 13 сентября 2018 г.

После доработки 28 сентября 2018 г.

Принято к печати 1 октября 2018 г.

Предложена модель кластеров минимального размера в ортофосфатах. В случае монацита кластер включает катион церия(III) с девятью атомами кислорода первой координационной сферы от семи соседних фосфатных анионов. Его заряд складывается из заряда катиона Q_M и зарядов атомов кислорода $Q_O = -1$ а. е. Результаты квантово-химических расчетов допускают возможность замещения катиона Ce(III) на катионы актинидов Th(III), Th(IV) и U(IV). Замещение торием предпочтительнее замещения ураном.

Ключевые слова: монацит, кластерная модель, замещение торием и ураном, квантово-химические расчеты

DOI: 10.1134/S0044460X19010268

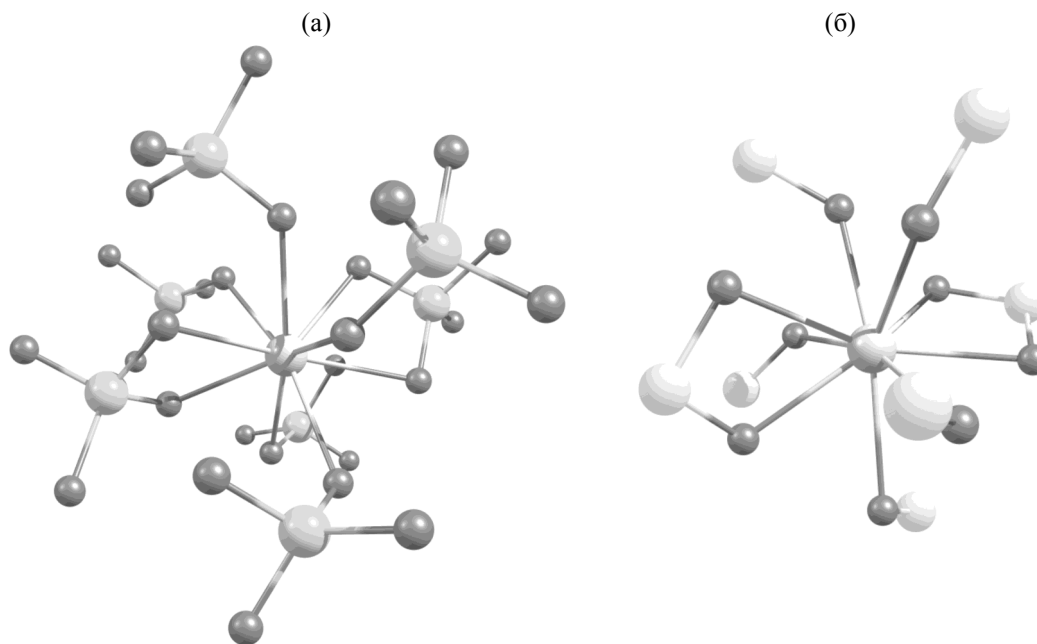
Кластерное моделирование окружения атома или иона в конденсированной среде целесообразно при исследовании точечных дефектов в кристаллах, локальных свойств твердых тел, не обладающих регулярной структурой идеального кристалла, а также при применении квантово-химических методов расчета электронной структуры, не совместимых с предположением о трансляционной симметрии безграничного кристалла. В настоящей работе мы моделируем валентное состояние катиона в ортофосфатах с учетом его взаимодействия с соседними атомами кислорода без явного включения в кластер более удаленных атомов и ионов (в том числе фосфора, ковалентно связанного с кислородом). Объектом исследования выбран минерал монацит, который наряду с некоторыми другими ортофосфатами представляет интерес как среда, в которой возможна иммобилизация высокоактивных продуктов ядерного деления [1, 2].

Ввиду наличия в монаците значительной примеси тория и в меньшей концентрации урана [2], оценена вероятность замещения доминирующих

катионов церия(III) в модельном кластере на катионы этих природных актинидов.

Кластер минимального размера состоит из центрального катиона церия(III) и девяти атомов кислорода первой координационной сферы от семи соседних фосфатных групп (см. рисунок). Заряд модельного 10-атомного кластера $[Ce@O_9]^{6-}$ складывается из заряда катиона церия (+3 а. е.) и зарядов атомов кислорода первой координационной сферы (-1 а. е.). Отметим, что такой способ определения общего заряда отличается от использованного при построении модельного кластера $[Ce_7P_7O_{56}]^{56-}$ в работе [3], где вклады в электрический заряд от кислорода и фосфора предельно контрастны: $Q_O = -2$ и $Q_P = +5$ а. е.

Вместе с зарядом $Q_O = -1$ а. е. каждый атом кислорода вносит в кластер единичную свободную валентность, образующуюся при разрыве ковалентной σ -связи фосфор–кислород в фосфатном анионе $[PO_4]^{3-}$. Катион церия(III) также вносит единичную свободную валентность.



Кластеры $[\text{Ce}(\text{PO}_4)_7]^{18-}$ (а) и $[\text{Ce}@\text{O}_9]^{6-}$ (б). Центральный катион церия окружен атомами кислорода, которые представлены меньшими кружками, чем атомы фосфора (слева) или точки центрирования его орбиталей (бледным цветом справа).

Электрическое поле ионно-кристаллической среды, в которую встроен многозарядный кластер, учитывается как статическое реактивное поле поляризованного континуума с диэлектрической проницаемостью ϵ . Предельный переход $\epsilon \rightarrow \infty$ обеспечивает отсутствие электростатической силы, действующей на мысленно внесенный в кристалл пробный электрический заряд со стороны выбранного нами заряженного кластера в направлении любого другого такого же кластера в кристалле. Чтобы убедиться в корректности такого подхода к квантово-химическому исследованию структуры многозарядного аниона, мы применили его к гексаниобатному кластеру $[\text{O}@\text{Nb}_6\text{O}_{18}]^{8-}$, существующему в кристаллогидратах и в щелочном водном растворе. В результате расчета были получены равновесные межъядерные расстояния $\text{O} \cdots \text{Nb}$ 239, $\text{Nb}-\text{O}$ 201, $\text{Nb}=\text{O}$ 182 и $\text{Nb} \cdots \text{Nb}$ 338 пм, близкие к рентгеноструктурным значениям 238, 200 ± 5 , 177 ± 2 и 337 ± 5 пм [4].

Кластер $[\text{Ce}@\text{O}_9]^{6-}$ занимает полость, поверхность которой состоит преимущественно из фрагментов сфер радиуса 192 пм, центрированных на ядрах кислорода. Дополнительные сферы радиуса 228 пм центрированы в точках расположения исключенных ядер фосфора.¹ Еще одна сфера центрирована на ядре металла. Ее радиус 390

пм подобран так, чтобы не допустить проникновения растворителя внутрь кластера.² Координаты атомных ядер в кластере отождествляются с экспериментально определяемыми координатами в кристалле [9].

При разрыве каждой фосфор–кислородной связи исключаются ядро Р и принадлежащие фосфору электроны, но не его орбитали, сохранение которых способствует более точному представлению несвязывающих гибридных орбиталей кислорода и электронной плотности в отрицательно заряженном модельном кластере. Заряды, соответствующие таким экстра-орбиталям, могут быть отнесены к кислороду. Величина атомного заряда Q определяется как треть следа атомного полярного тензора, то есть как результат усреднения производных трех компонент вектора дипольного момента кластера по соответствующим декартовым координатам атомного ядра [10].

Квантово-химические расчеты выполняются «неограниченным» методом (U)DFT с гибридным

¹ Алгоритм расчета реактивного поля C-PCM [5] и радиусы сфер содержатся в используемой нами компьютерной программе Gaussian-09 [6].

² Аналогичный прием был использован нами при квантово-химическом исследовании эндокомплексов и органических производных бакминстерфуллера [7, 8].

Спиновые характеристики M_S , D и n^s , заряды Q и максимальные силы $|f|$ (а. е.) модельного кластера

Кластер	M_S	D	$ n^s_M $	$ n^s_O $	Q_M	$-Q_O$	$\max Q_{\text{extra}} $	$\max f $
$[\text{Ce(III)O}_9]^{6-}$	5.0	10.30	0.42	1.04–1.21	1.228	0.742–0.854	0.037	0.020
$[\text{Th(III)O}_9]^{6-}$	5.0	10.16	0.46	1.01–1.16	1.219	0.753–0.884	0.044	0.018
$[\text{Th(IV)O}_9]^{5-}$	4.5	9.17	0.55	1.01–1.16	2.526	0.780–0.912	0.033	0.018
$[\text{U(IV)O}_9]^{5-}$	5.5	11.15	1.56	1.01–1.18	3.430	0.861–1.005	0.041	0.022

функционалом PBE0 [11, 12] при заданных проекциях многоэлектронного спина M_S . Для вектора спина S соблюдается неравенство $\langle S^4 \rangle > \langle S^2 \rangle^2$, которое в «ограниченных» методах заменяется равенством $\langle S^4 \rangle = \langle S^2 \rangle^2$.

Базис сферических гауссовых функций, в котором представлены орбитали Кона–Шэма и электронная плотность в модельном кластере, включает SDD-орбитали валентных и субвалентных оболочек катиона металла [13] и сс-rVDZ-орбитали кислорода и фосфора [14]. Релятивистские электроны близких к ядру оболочек лантаноида учитываются посредством замены кулоновского потенциала ядра SDD-псевдопотенциалом атомного остова [13].

Нелинейные уравнения самосогласованного поля наряду с искомыми имеют физически не корректные решения, соответствующие межатомному переносу заряда и спариванию электронов в модельном кластере. Такие решения выявляются посредством сопоставления расчетных зарядов Q и спиновых заселенностей n^s с их величинами, постулированными при подсчете числа свободных валентностей и заряда кластера. Мы допускаем, однако, небольшой перенос электронной плотности от отрицательно заряженных атомов кислорода к катиону металла с сохранением положительного заряда последнего.

Уменьшение заряда катиона относительно предельной целочисленной величины +3 может сопровождаться ковалентным связыванием катиона с кислородом и уменьшением квантово-химического индекса D [15], применяемого для количественной оценки степени нарушения спаривания в многоэлектронной системе. В работе [15] этот индекс предложен как интеграл, включающий одноэлектронную матрицу плотности $\rho(r|r')$.

$$D = 2 \int \rho(r|r) dv - \iint \rho(r|r') \rho(r'|r) dv dv'.$$

В используемом нами однодетерминантном приближении он равен удвоенной дисперсии многоэлектронного спина [16, 17].

$$D = 2 (\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2).$$

Спиновые заселенности n^s определены как разности заселенностей [18, 19] атомных α - и β -спинорбиталей, соответствующих одноэлектронным квантовым числам $m_s + 1/2$ (α) и $-1/2$ (β).

$$n^s = n^\alpha - n^\beta.$$

Для катиона церия в монаците получен средний заряд $Q_{\text{Ce}} +1.23$ а. е., а для атомов кислорода средний заряд $Q_O -0.80$ а. е.; вклады экстра-орбиталей $|Q_{\text{extra}}|$ меньше 0.04 а. е. Величины спиновых заселенностей $|n^s_O|$ 1.1 ± 0.1 свидетельствуют о наличии единичной свободной валентности, обусловленной разрывом σ -связи фосфор–кислород.

Использованная нами рентгеноструктурная конфигурация ядер в кристалле не тождественна равновесной конфигурации модельного кластера. На ядро церия действует сила (модуль градиента энергии) $|f|$ 0.020 а. е. Силы, действующие на ядра кислорода меньше этой величины.

Замещение катиона Ce(III) на катион Th(III), ионный радиус которого 119 пм больше радиуса катиона Ce(III) 115 пм [20], не влечет существенного изменения электронных характеристик модельного кластера (см. таблицу). Заряд металла меняется пренебрежимо мало ($\Delta Q_M = -0.01$ а. е.). Средний заряд атомов кислорода (без учета вклада экстра-орбиталей) -0.83 а. е. отличается от среднего Q_O в исходном кластере на 0.03 а. е.

Замещение катиона Ce(III) на катион Th(IV), несмотря на различие зарядовых состояний этих катионов, не приводит к катастрофическому изменению электронных характеристик модельного кластера. Заряд металла увеличивается более чем на единицу ($\Delta Q_M = +1.30$ а. е.). Средний заряд

атомов кислорода достигает величины -0.85 а. е. Вклады экстра-орбиталей малы: $|Q_{\text{extra}}| \leq 0.03$. Независимо от заряда торийсодержащего модельного кластера средняя величина $|n_{\text{O}}^s|$ 1.07 близка к единице, а силы, действующие на ядра, не превышают 0.018 а. е.

При замещении катиона Ce(III) на катион U(III), ионный радиус которого 116 пм [20] почти не отличается от радиуса катиона Ce(III), для любых проекций спина расчетные характеристики валентных состояний атомов в модельном кластере принимают абсурдные значения. Вместе с тем, замещение Ce(III) на U(IV) при задании максимальной проекции многоэлектронного спина M_s 5.5, т. е. при неспаренных одноэлектронных спинах в валентной оболочке катиона U(IV), не приводит к существенному расхождению вычисленных и предполагаемых характеристик.

Таким образом, результаты расчетов с использованием квантово-химической модели кластера минимального размера допускают возможность замещения катионов Ce(III) в кристаллической решетке ортофосфата на катионы Th(III), Th(IV) и U(IV), но не допускают присутствия в природном монаците катионов U(III). Соотношение величин сил, действующих на остов актиноида, свидетельствует о том, что замещение церия торием предпочтительнее замещения ураном.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-31-00022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spear F.S., Pyle J.M. // Rev. Miner. Geochem. 2002. Vol. 48. N 1. P. 293. doi 10.2138/rmg.2002.48.7
2. Puchkova E.V., Bogdanov R.V., Giere R. // Am. Mineralogist. 2016. Vol. 101. N 8. P. 1884. doi 10.2138/am-2016-5475
3. Виноградова Н.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Рыжков М.В., Ивановский А.Л. // Ежегодник-2012, Труды ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 319.
4. Hegetschweiler K., Finn R.C., Rarig R.S., Jr., Sander J., Steinhauser S., Wörle M., Zubieta J. // Inorg. Chim. Acta. 2002. Vol. 337. N 1. P. 39. doi 10.1016/S0020-1693(02)00991-X
5. Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. N 7. P. 2027. doi 10.1021/cr00031a013; Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.
7. Семенов С.Г., Макарова М.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 648; Semenov S.G., Makarova M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 889. doi 10.1134/S1070363215040210
8. Макарова М.В., Семенов С.Г., Костииков П.П. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 1. С. 51. doi 10.26902/JSC20180107; Makarova M.V., Semenov S.G., Kostikov R.R. // J. Struct. Chem. 2018. Vol. 59. N 1. P. 43. doi 10.1134/S0022476618010079
9. Ni Y., Hughes J. M., Mariano A.N. // Am. Mineralogist. 1995. Vol. 80. N 1–2. P. 21.
10. Cioslowski J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. N 22. P. 8333. doi 10.1021/ja00204a001
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865; Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. N 7. P. 1396. doi 10.1103/PhysRevLett.78.1396
12. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
13. Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537; Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
14. Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 2. P. 1007. doi 10.1063/1.456153; Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. N 9. P. 6796. doi 10.1063/1.462569; Woon D.E., Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1993.

- Vol. 98. N 2. P. 1358. doi 10.1063/1.464303
15. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // *Theor. Chim. Acta* 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/BF00549017
16. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // *Оптика и спектр.* 2014. Т. 117. Вып. 4. С. 534. doi 10.7868/S0030403414100195; Semenov S.G., Bedrina M.E., Klemeshev V.A., Makarova M.V. // *Opt. & Spectrosc.* 2014. Vol. 117. N 4. P. 173. doi 10.1134/S0030400X14100191
17. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Макарова М.В., Титов А.В. // *ЖСХ.* 2017. Т. 58. № 3. С. 475. doi 10.15372/JSC20170304; Semenov S.G., Bedrina M.E., Makarova M.V., Titov A.V. // *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58. N 3. P. 447. doi 10.1134/S0022476617030040
18. McWeeny R. // *J. Chem. Phys.* 1951. Vol. 19. N 12. P. 1614. doi 10.1063/1.1748146
19. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23. N 10. P. 1833. doi 10.1063/1.1740588
20. Эльшенбройх К. *Металлоорганическая химия.* М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011; *Elschenbroich Ch. Organometallicchemie.* Wiesbaden: B.G. Teubner Verlag, 2008.

Quantum-Chemical Modeling of the First Coordination Sphere of the Metal Cation in Monazite

M. V. Makarova^{a, *}, S. G. Semenov^a, M. E. Bedrina^b, and A. V. Titov^a

^a *Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics,
National Research Center "Kurchatov Institute," Orlova Roshcha, Gatchina, 188300 Russia
e-mail: mcmury@yandex.ru

^b *St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

Received September 13, 2018
Revised September 28, 2018
Accepted October 1, 2018

A model of minimum size clusters in orthophosphates was proposed. In the case of monazite, the cluster includes a cerium(III) cation with nine oxygen atoms of the first coordination sphere of seven neighboring phosphate anions. Its charge consists of the cation charge Q_M and the charges of the oxygen atoms $Q_O = -1$ a. u. The results of quantum chemical calculations allow the substitution of the Ce(III) cation by the Th(III), Th(IV) and U(IV) actinide cations. Substitution with thorium is preferable to substitution with uranium.

Keywords: monazite, cluster model, substitution with thorium and uranium, quantum chemical calculations