

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРА МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА В КСЕНОТИМЕ

© 2021 г. С. Г. Семенов^а, М. В. Макарова^{а,*}, М. Е. Бедрина^б, А. В. Титов^а

^а Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Орлова роща 1, Гатчина, 188300 Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: mctury@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 декабря 2020 г.

После доработки 3 декабря 2020 г.

Принято к печати 18 декабря 2020 г.

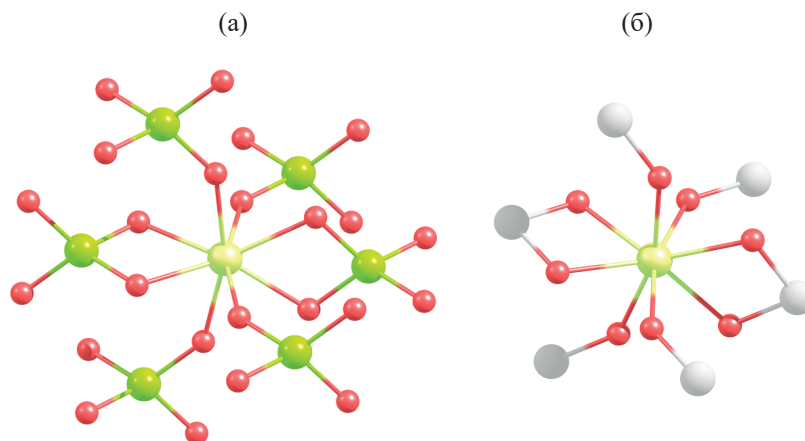
Предложена квантово-химическая модель минимального кластера в составе ксенотима с учетом потенциала ионно-кристаллической среды. Кластер $[YO_8]^{5-}$ включает атомы кислорода от шести фосфатных анионов. Вследствие разрыва ковалентных связей P–O атомы кислорода вносят в кластер по одному неспаренному электрону. Спиновое состояние характеризуется нулевым вектором $\langle \hat{S} \rangle$ и удвоенной дисперсией $D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 7.98$ а. е. Структура кластера $[YO_8]^{5-}$ не благоприятна для замещения иттрия(III) на торий(III) или уран(III). Расчеты выполнены методом DFT с использованием функционала (U)PBE0.

Ключевые слова: фосфат иттрия, ксенотим, кластерная модель, замещение актинидами, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S00444460X21030082

Ксенотим – природный ортофосфат иттрия, пригодный для иммобилизации высокоактивных продуктов ядерного деления [1, 2]. Для описания локальных свойств ксенотима применялась модель 31-атомного 15-зарядного аниона $[Y(PO_4)_6]^{15-}$ (см.

рисунок), стабилизированного линейной комбинацией внешних сферических полулокальных «безэлектронных псевдопотенциалов встраивания» и оптимизированных дробных зарядов, локализованных на атомах ближнего окружения [3]. Мы



Кластер $[Y(PO_4)_6]^{15-}$ (а) и кластер $[YO_8]^{5-}$ (б).

смоделировали химические связи иттрия в этом минерале, ограничив их соседними атомами кислорода с учетом потенциала ионно-кристаллической среды. Аналогичный подход к описанию локальных свойств минералов применялся при исследовании монацита [4]. В отличие от модели идеального кристалла кластерная модель не предполагает трансляционной симметрии.

Модельный кластер $[YO_8]^{5-}$ состоит из атома иттрия и восьми ближайших к нему атомов кислорода от шести соседних фосфатных анионов. Предполагается, что вместе с зарядом (-1 а. е.) каждый атом кислорода вносит в кластер единичную свободную валентность, образующуюся вследствие разрыва ковалентной связи P^+-O^- в анионе $[PO_4]^{3-}$.

В предлагаемой модели (см. рисунок) при разрыве фосфор–кислородных связей исключаются ядра атомов фосфора и принадлежащие им электроны, но для более точного представления электронной плотности в отрицательно заряженном 9-атомном кластере сохраняются центрированные на ядрах фосфора базисные орбитали.

Поле ионно-кристаллической среды, окружающей выделенный кластер, заменено реактивным полем модельного континуума с предельно высокой диэлектрической проницаемостью $\epsilon \rightarrow \infty$.¹ Поверхность полости, в которую заключен кластер, составляют фрагменты сфер, центрированных на ядрах кислорода внутри кластера и в точках расположения ядер фосфора вблизи кластера (с радиусами 192 и 228 пм соответственно).² Дополнительная сфера, центрированная на ядре атома металла, гарантирует связность модельного континуума и отсутствие его фрагментов внутри кластера.

Минимизация энергии кластера с варьированием координат ядер кислорода при отсутствии электронов и ядер фосфора привела бы к возникновению ковалентных связей O–O, которых в кристалле нет. Поэтому структурные параметры

¹ Возможность эффективной стабилизации многозарядного аниона реактивным полем (С-PCM [5]) подтверждена расчетом кластера $[O@Nb_6O_{18}]^{8-}$ [3, 6].

² Дополнительные сферы без атомных ядер применялись при квантово-химическом исследовании монацита [3], производных бакминстерфуллера [7] и эндодральных металлофуллеренов [8].

кластера отождествлены с рентгеноструктурными параметрами кристалла [9].

Электронная плотность ρ , представленная в ортонормированном базисе спин-орбиталей эрмитовой матрицей R , строго говоря, должна обеспечивать отсутствие сил $\langle f_q \rangle$, действующих на атомные ядра в равновесной конфигурации кластера, т. е. удовлетворять равенству (1).

$$Spur(F_q R) = 0. \quad (1)$$

Здесь F_q – матрица оператора силы f_q .

Вычитая из функционала энергии кластера в поляризуемой среде произведение левой части равенства (1) на множитель Лагранжа λ_q , мы изменяем потенциальную составляющую гамильтониана: включаем в нее линейную комбинацию операторов сил с коэффициентами λ_q . Так уточняется воздействие на кластер той части кристалла, которая не вошла в его состав и рассматривается как поляризованный континуум. В случае исключения последнего из нашей модели ($\epsilon = 1$) линейная комбинация (2) матриц F_q с коэффициентами λ_q , обеспечивающими выполнение условий $\langle f_q \rangle = 0$, представляла бы матрицу оптимального потенциала встраивания модельного кластера в реальный кристалл.

$$V_{emb} = \sum_q \lambda_q F_q. \quad (2)$$

Для свободных двухатомных молекул расчеты молекулярных орбиталей с экспериментальными межъядерными расстояниями и нулевыми силами на ядрах выполнены ранее [10, 11]. Метод решения обобщенных уравнений самосогласованного поля в формализме матрицы плотности, учитывающем дополнительные условия, накладываемые на идемпотентную одноэлектронную матрицу плотности R , был предложен в работе [12].

Предложено простое и общее решение проблемы оптимизации матрицы R при сохранении натуральных электронных заселенностей [13]. Минимальная (в смысле евклидовой нормы $\|\delta R\|$) поправка δR к матрице R , не удовлетворяющей равенству (1)³, вычисляется как линейная комбинация (3) двойных матричных коммутаторов [13].

$$\delta R = \sum_p \{R, \{R, F_p\}\} C_p. \quad (3)$$

³ Минимизация евклидовой нормы $\|\delta R\|$ эквивалентна минимизации функционала энергии $E(R)$, если $\delta E(R) = 0$ и величина $\|\delta R\|$ достаточно мала.

Коэффициенты C_p определяются решением системы линейных уравнений (4) [13].

$$\sum_p \text{Spur}(\{R, F_p\} \{R, F_q\}) C_p = \text{Spur}(RF_q). \quad (4)$$

Однако, как и ранее [3], мы сохраняем небольшие силы $\langle f_q \rangle$, предполагая возможность использования их для оценки сопротивления, которое кристаллическая решетка минерала оказывает замещению иттрия на актинид.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием компьютерной программы GAUSSIAN-09 [14] «неограниченным» методом DFT с гибридным функционалом (U)PBE0 [15, 16] при квантовом числе проекции многоэлектронного спина $M_S 0.4$. Для вектора спина \hat{S} соблюдается соотношение $\langle \hat{S}^4 \rangle - \langle \hat{S}^2 \rangle^2 > 0$, которое в «ограниченных» методах заменяется равенством $\langle \hat{S}^4 \rangle = \langle \hat{S}^2 \rangle^2$. Вследствие очень слабого взаимодействия восьми одноэлектронных спинов \hat{S}_i , локализованных на атомах кислорода O_i , вычисленная в коллинеарном приближении величина $\langle \hat{S}^2 \rangle 3.99$ а. е. практически не отличается от максимального значения (5).

$$\begin{aligned} \langle (\sum_i \hat{S}_i)^2 \rangle &= \langle \sum_i \hat{S}_i \sum_j \hat{S}_j \rangle \\ &= 8 \cdot \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) + \sum_{i \neq j} m_{si} m_{sj} = 4 \text{ а. е.} \end{aligned} \quad (5)$$

Базис сферических гауссовых функций, в котором представлены спин-орбитали и электронная плотность, включает SDD-орбитали валентных и субвалентных оболочек катиона [17, 18] и cc-pVDZ-орбитали кислорода и фосфора [19–21]. Релятивистские электроны близких к ядру катиона оболочек учитываются посредством замены кулоновского потенциала ядра SDD-псевдопотенциалом атомного остова.

Величина атомного заряда определяется как треть следа атомного полярного тензора, т. е. как результат усреднения производных трех компонент вектора дипольного момента кластера по соответствующим декартовым координатам атомного ядра [22].

Нелинейные уравнения самосогласованного поля наряду с искомыми физически корректными решениями имеют ложные решения, которые выбраковываются после сопоставления расчетных величин атомных зарядов и свободных валентно-

⁴ Задание максимального квантового числа $M_S 4$ влечет ложную спиновую поляризацию связей иттрий–кислород, характеризующуюся спиновой заселенностью $|n^s_V| = 0.77$.

стей с величинами, постулированными при подсчете заряда и свободной валентности модельного кластера.

Свободная валентность кластера (6), определяемая как удвоенная дисперсия спина [23–25], соответствует средней свободной валентности атома кислорода $D_O 1.00$.

$$D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 2 \langle \hat{S}^2 \rangle = 7.98 \text{ а. е.} \quad (6)$$

Заряд иттрия (3.19 а. е.), заряды кислорода (от -0.91 а. е. до -1.11 а. е., в среднем -1.04 а. е.) и вклады экстра-орбиталей (не более 0.02 а. е.) соответствуют ожидаемым величинам. При связывании атома иттрия и атома фосфора двумя атомами кислорода фосфатной группы (рис. 1) абсолютная величина заряда каждого из этих двух атомов кислорода меньше, чем при связывании одним атомом кислорода. Векторы сил, действующих на ядра кислорода O_i , удовлетворяют неравенству $|\langle f_i \rangle| < 0.023$ а. е., для ядра иттрия $|\langle f_Y \rangle| = 0.005$ а. е.

При замещении иттрия в кластере на торий(III) или уран(III) в низшей степени окисления для любых квантовых чисел проекции спина расчетные характеристики валентных состояний атомов в модельном кластере даже при учете потенциала ионно-кристаллической среды принимают абсурдные значения. Препятствием для замещения наряду с существенным различием в ионных радиусах может быть избыточное число электронов у тория(III) или урана(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spear F.S., Pyle J.M. // Rev. Mineral. 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.
3. Lomachuk Y.V., Maltsev D.A., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Bogdanov R.V., Titov A.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 17922. doi 10.1039/d0cp02277b

4. Макарова М.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 155. doi 10.1134/S0044460X19010268; Makarova M.V., Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 1. P. 165. doi 10.1134/S1070363219010316
5. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. N 8. P. 2999. doi 10.1021/cr9904009
6. Макарова М.В., Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Титов А.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 11. С. 1908. doi 10.1134/S0044460X18110288; Makarova M.V., Semenov S.G., Bedrina M.E., Titov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 11. P. 2432. doi 10.1134/S1070363218110282
7. Макарова М.В., Семенов С.Г., Костиков Р.Р. // 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
8. 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
9. Ni Y., Hughes J. M., Mariano A.N. // Am. Mineralogist. 1995. Vol. 80. N 1–2. P. 21.
10. Mukherji A., Karplus M. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. N 1. P. 44. doi 10.1063/1.1733493
11. Loeb R.J., Rasiel Y. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 10. P. 4995. doi 10.1063/1.1672735
12. Семенов С.Г. // ТЭХ. 1982. Т. 18. № 1. С. 76; Semenov S.G. // Teor. Exp. Khim. 1982. Vol. 18. N 1. P. 61.
13. Семенов С.Г. // ТЭХ. 1976. Т. 12. № 5. С. 586; Semenov S.G. // Teor. Exp. Khim. 1977. Vol. 12. N 5. P. 453.
14. 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.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
16. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
17. Andrae D., Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H. // Theor. Chim. Acta. 1990. Vol. 77. N 2. P. 123. doi 10.1007/BF01114537
18. Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. N 16. P. 7348. doi 10.1063/1.1406535
19. Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 2. P. 1007. doi 10.1063/1.456153
20. 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
21. Woon D.E., Dunning T.H., Jr. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 2. P. 1358. doi 10.1063/1.464303
22. Cioslowski J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. N 22. P. 8333. doi 10.1021/ja00204a001
23. Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K. // Theor. Chim. Acta 1978. Vol. 48. N 3. P. 175. doi 10.1007/BF00549017
24. Семенов С.Г., Бедрина М.Е., Клемешев В.А., Макарова М.В. // Оптика и спектр. 2014. Т. 117. № 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
25. 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

Quantum-Chemical Model of Minimal Cluster in Xenotime

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

^a B.P. Konstantinov Petersburg Institute of Nuclear Physics, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: mcmury@yandex.ru

Received December 3, 2020; revised December 3, 2020; accepted December 18, 2020

A quantum-chemical model of the minimal cluster in xenotime was proposed taking into account the ionic-crystal medium potential. Cluster $[\text{YO}_8]^{5-}$ includes oxygen atoms from six phosphate anions. Owing to the breaking of covalent P–O bond, oxygen atom introduces one unpaired electron into the cluster. The spin state is characterized by a zero vector $\langle \hat{S} \rangle$ and a doubled variance $D = 2 (\langle \hat{S}^2 \rangle - \langle \hat{S} \rangle^2) = 7.98$ a. u. Structure of the $[\text{YO}_8]^{5-}$ cluster is not favorable for the replacement of yttrium(III) with thorium(III) or uranium(III). The calculations were performed by the DFT method using the (U)PBE0 functional.

Keywords: yttrium phosphate, xenotime, cluster model, actinide substitution, quantum chemical calculations