

УДК 539.2.01:541.57

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Pu<sup>3+</sup> И Pu<sup>4+</sup> В ЦИРКОНЕ© 2010 М.В. Рыжков<sup>1\*</sup>, А.Л. Ивановский<sup>1</sup>, А.В. Поротников<sup>2</sup>, Ю.В. Щапова<sup>2</sup>, С.Л. Вотяков<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 5 марта 2009 г.

С использованием полностью релятивистского кластерного метода дискретного варьирования исследовано электронное строение большого фрагмента кристаллической решетки циркона ZrSiO<sub>4</sub> с примесным атомом плутония, замещающим атом циркония Zr<sup>4+</sup>. Рассмотрены три возможных состояния примесного центра: Pu<sup>4+</sup> (изовалентное замещение), Pu<sup>3+</sup> (неизовалентное замещение) и Pu<sup>3+</sup> с кислородной вакансией в ближайшем окружении, обеспечивающей зарядовую компенсацию. Релаксацию кристаллической решетки ZrSiO<sub>4</sub> вблизи дефекта моделировали с использованием полуэмпирического метода атомных парных потенциалов (программа GULP). Анализ заселенностей перекрытия и эффективных зарядов на атомах показал, что химическое связывание плутония с матрицей носит ковалентный характер, а изовалентное замещение дает более стабильную систему, чем примесь Pu<sup>3+</sup>. Структура химического связывания в присутствии вакансий является промежуточной по отношению к замещениям Pu<sup>4+</sup> → Zr<sup>4+</sup> и Pu<sup>3+</sup> → Zr<sup>4+</sup>.

**Ключевые слова:** кластерный расчет, релятивистские эффекты, химическая связь примеси Pu с матрицей ZrSiO<sub>4</sub>.

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая изоморфная емкость минерала циркона ZrSiO<sub>4</sub> относительно редкоземельных и радиоактивных элементов определяет перспективность его использования в качестве материала для захоронения радиоактивных отходов [1], в частности, изотопов энергетического и оружейного плутония (<sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu, <sup>242</sup>Pu). Длительное безопасное хранение Pu, изоморфно замещающего додекаэдрическую позицию Zr в структуре циркона, зависит от радиационно-термической стабильности структуры синтетических керамик на основе ZrSiO<sub>4</sub> [2], подвергающихся радиационному повреждению (метамиктизации) за счет α-распада изотопов Pu и их дочерних ядер (например, <sup>235</sup>U в случае <sup>239</sup>Pu). В связи с высокой активностью циркона, содержащего Pu, экспериментальные исследования особенностей его локальной структуры и химической связи немногочисленны [3–6]. Известно, что при синтезе в восстановительных условиях плутоний входит в структуру циркона в зарядовом состоянии Pu<sup>3+</sup>; отжиг на воздухе переводит его в состояние Pu<sup>4+</sup> [4]. По аналогии с примесным ураном в цирконе, зарядовое состояние которого может принимать значения U<sup>4+</sup> и U<sup>5+</sup> в зависимости от степени метамиктности образцов [7], можно предположить, что плутоний в цирконе может находиться в различном валентном состоянии. Изменение зарядового состояния примесного катиона должны приводить к релаксации структуры его ближайшего окружения, изменениям характеристик химического связывания с матрицей, возникновению структурных напряжений. Детальную информацию об атомной и электронной структуре примесных дефектов можно получить с использованием методов компьютерного моделирования. Ранее в [8] были рассчитаны энергии образования точеч-

\* E-mail: ryz@ihim.uran.ru

ных дефектов  $\text{Pu}^{3+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  при различных способах зарядовой компенсации; показано, что наименьшими энергиями  $E$  образования характеризуются: (1)  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  ( $E = 0,26$  эВ/Pu) — изолированное замещение одного  $\text{Zr}^{4+}$  на  $\text{Pu}^{4+}$ ; (2)  $2\text{Pu}^{3+} + \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\text{Zr}^{4+}$  (1,02 эВ/Pu) — замещение двух соседних  $\text{Zr}^{4+}$  на два  $\text{Pu}^{3+}$  с компенсацией вакансией иона кислорода  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ ; и (3)  $\text{Pu}^{3+} + \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  (4,5 эВ/Pu) — изолированное замещение одного  $\text{Zr}^{4+}$  на  $\text{Pu}^{3+}$  с компенсацией вакансией кислорода  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ . Ранее с помощью полуэмпирического структурного моделирования были определены [9] характеристики структурной релаксации ближнего порядка  $\text{Pu}^{3+}$  и рассмотрен случай его локальной зарядовой компенсации примесным катионом  $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  в соседней тетраэдрической позиции. Анализ структуры ближнего порядка  $\text{Pu}^{3+}$  в случаях зарядовой компенсации кислородной вакансией ранее не проводился, неэмпирические расчеты особенностей химического связывания примесного плутония в матрице циркона не выполнялись. Подобные расчеты должны проводиться в рамках релятивистских расчетных методов, учитывающих спин-орбитальное взаимодействие; такой подход был нами применен для исследования электронного строения примесного урана в цирконе [10].

Целью данной работы является квантово-химическое моделирование электронного строения фрагмента кристаллической решетки  $\text{ZrSiO}_4$  с атомом плутония, замещающим цирконий; анализ влияния зарядового состояния примеси ( $\text{Pu}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{3+}$ ) на степень структурной релаксации позиции, электронный энергетический спектр, распределение зарядовой плотности и химическую связь  $\text{Pu}-\text{O}$ ,  $\text{Zr}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Si}$ , а также исследование влияния вакансии в ближайшем окружении примеси, выполняющей роль зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ .

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В работе использовали оригинальную программу, реализующую релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) [11, 12], основанный на решении уравнения Дирака-Слэтера для четырехкомпонентных волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных групп (в настоящих расчетах точечные группы кластеров —  $S_4$  и  $C_3$ ). Для получения коэффициентов симметризации использовали оригинальную программу, реализующую метод проекционных операторов [11] с применением матриц неприводимых представлений двойных групп, полученных в работе [13]. Расширенный базис численных атомных четырехкомпонентных орбиталей (АО), полученных в решении одноэлектронной задачи для изолированных нейтральных атомов, включал также виртуальные состояния  $\text{Zr}5p^{1/2}$ ,  $5p^{3/2}$  и  $\text{Pu}7p^{1/2}$ ,  $7p^{3/2}$ -типа. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов проводили по набору из 298 000 точек, распределенных в пространстве кластера. В работе использовали обменно-корреляционный потенциал [14], а эффективные заряды на атомах вычисляли интегрированием зарядовой плотности в пространственных областях, заключенных между точками минимума электронной плотности [15].

Для определения релаксации структуры ближнего порядка минерала при вхождении примеси плутония использовали полуэмпирический метод атомных парных потенциалов, реализованный в программе GULP [16]. Точечные дефекты моделировали в рамках подхода "вложенных сфер" Мотта-Литтлтона; внутренняя область, непосредственно примыкающая к дефекту, участвует в процедуре минимизации энергии, а внешняя область рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум. При моделировании простых точечных дефектов циркона внутренняя сфера содержала 130 атомов; при моделировании парных дефектов замещения ее размеры увеличивали до 600 атомов. Параметры расчетных потенциалов для ионов Si и O были взяты из библиотеки [17], для Zr и Pu — из [18]. Найденные в этом подходе сдвиги атомов нескольких координационных сфер примеси, полученные сравнением рассчитанных положений атомов в идеальном цирконе и цирконе с примесью плутония, были затем добавлены к их экспериментальным координатам в идеальном  $\text{ZrSiO}_4$ .

**Кластерные модели.** Для изучения электронного строения Pu в  $\text{ZrSiO}_4$  был выбран 213-атомный фрагмент  $\text{PuZr}_{22}\text{Si}_{30}\text{O}_{160}$  с центром на атоме плутония, замещающим цирконий. То-

Т а б л и ц а 1

Значения межатомных расстояний в додекаэдрах MO<sub>8</sub> (M = Zr, Pu) по данным расчетов GULP и эксперимента [ 20 ]

Связь	Эксперимент ZrSiO <sub>4</sub>	Расчет ZrSiO <sub>4</sub>	Расчет Pu <sup>4+</sup> → Zr <sup>4+</sup>	Расчет Pu <sup>3+</sup> → Zr <sup>4+</sup>	Расчет (Pu <sup>3+</sup> +V <sub>O1</sub> ) → Zr <sup>4+</sup>	Расчет (Pu <sup>3+</sup> +V <sub>O2</sub> ) → Zr <sup>4+</sup>
M—O <sub>1</sub>	2,27	2,30	2,45	2,50	—	2,39
M—O <sub>1</sub>	2,27	2,30	2,45	2,50	2,42	2,42
M—O <sub>1</sub>	2,27	2,30	2,45	2,50	2,44	2,42
M—O <sub>1</sub>	2,27	2,30	2,45	2,50	2,44	2,42
M—O <sub>2</sub>	2,13	2,10	2,15	2,30	2,22	—
M—O <sub>2</sub>	2,13	2,10	2,15	2,30	2,22	2,25
M—O <sub>2</sub>	2,13	2,10	2,15	2,30	2,25	2,26
M—O <sub>2</sub>	2,13	2,10	2,15	2,30	2,31	2,22

ческая симметрия такого кластера S<sub>4</sub>, однако при моделировании зарядовой компенсации кислородной вакансией симметрия кластера PuZr<sub>22</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>159</sub> понижалась до C<sub>s</sub>. Для учета роли кристаллического окружения использовали методику "расширенного кластера", подробно описанную в [ 19 ]. В этой процедуре рассматриваемый фрагмент состоит из основной (центральной) части (или "ядра"), которая является объектом исследования, и атомов еще нескольких координационных сфер, образующих оболочку или неосновную часть кластера (при обязательном условии, чтобы каждый периферийный атом Zr и Si входил с полным числом ближайших лигандов). В процессе самосогласования электронная плотность и получаемый по ней потенциал центров неосновной части заменяли на полученные для кристаллографически эквивалентных атомов из "ядра" кластера. Кроме того, для учета дальнедействующей составляющей потенциала окружающего кристалла кластер погружали в псевдопотенциал еще 10 144 атомов, форму которого на каждой итерации определяли из результатов расчетов для атомов основной части кластера.

В настоящей работе, как и ранее при исследовании примеси U [ 10 ], в основную часть исследуемого кластера входили: центральная группировка PuO<sub>8</sub> (далее эти лиганды обозначены O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>); два атома кремния (Si<sub>1</sub>) — ближайшие соседи O<sub>1</sub>, 4Zr и 4Si следующей координационной сферы (Zr<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>); 36 ионов кислорода, относящихся к шести кристаллографическим типам и формирующих ближайшее окружение Zr<sub>2</sub> и Si<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>5</sub>, O<sub>6</sub>, O<sub>7</sub>, O<sub>8</sub>). Остальные атомы формировали оболочку кластера, и в процессе самосогласования их электронные плотности и потенциалы оставались неизменными — такими, какими они получились для идеального кристалла ZrSiO<sub>4</sub> [ 10 ].

Моделирование структуры идеального кристаллического циркона методом GULP предсказывает для межатомных расстояний Zr—O значения 2,10 и 2,30 Å, для Si—O 1,63 Å, что согласуется с экспериментальными данными Zr—O<sub>1</sub> 2,13, Zr—O<sub>2</sub> 2,26, Si—O 1,62 Å [ 20 ] в пределах 0,6—1,4 %. В табл. 1 даны межатомные расстояния в ближайшем окружении примесного центра в рассмотренных структурных моделях. Релаксация ближайшего окружения примесного атома Pu согласно данным расчетов методом GULP имеет следующие характеристики.

**1. Изолированное изовалентное замещение Pu<sup>4+</sup> → Zr<sup>4+</sup>.** При замещении плутонием центрального атома циркония происходит увеличение размеров додекаэдра и искажение его формы. Как и в случае с примесью урана, увеличение размеров более выражено вдоль оси z по сравнению с увеличением вдоль осей x, y. Расстояние Pu—O<sub>1</sub> увеличивается относительно расчетного расстояния Zr—O для чистого кристаллического циркона на 0,15 Å, расстояние Pu—O<sub>2</sub> — на 0,05 Å.

**2. Изолированное гетеровалентное замещение Pu<sup>3+</sup> → Zr<sup>4+</sup> без локальной зарядовой компенсации.** Расчет релаксации решетки для Pu<sup>3+</sup> предсказывает более существенные иска-

жения структуры ближайшего окружения по сравнению с четырехвалентной примесью. Расстояния Pu—O<sub>1</sub> и Pu—O<sub>2</sub> увеличиваются относительно расчетного расстояния Zr—O для чистого кристаллического циркона на 0,20 Å, что совпадает с экспериментально найденным методом EXAFS [21] значением размеров додекаэдров в синтетических образцах ZrSiO<sub>4</sub>:Pu. При этом рассчитанные расстояния Pu—Zr и Pu—Si изменяются по сравнению с исходными Zr—Zr и Zr—Si значительно меньше (на 0,01 и 0,04 Å соответственно), что согласуется с данными [21], в которой получены "практически идентичные" исходным расстояния до атомов второй координационной сферы. Таким образом, встраивание Pu<sup>3+</sup> в структуру циркона сопровождается сильным локальным искажением додекаэдрической позиции, затухающим на малых расстояниях (порядка 3,6 Å). Экспериментально установленное [21] сохранение локальной структуры вокруг примесного плутония при больших дозах самооблучения α-частицами указывает на стабильность рассматриваемой группировки и в метамикном образце.

**3. Гетеровалентное замещение Pu<sup>3+</sup> → Zr<sup>4+</sup> с локальной зарядовой компенсацией кислородной вакансией.** Поскольку в кластере PuZr<sub>22</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>160</sub> ближайшее окружение примеси представляет две группы неэквивалентных лигандов: O<sub>1</sub> (более удаленные) и O<sub>2</sub> (менее удаленные), были рассмотрены две модели вакансии — в полиэдрах O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub> соответственно. Расчет релаксации решетки для V<sub>O1</sub> и V<sub>O2</sub> предсказывает более существенные искажения структуры кластера по сравнению с простым замещением циркония на плутоний. В случае V<sub>O1</sub> расстояния Pu—O<sub>2</sub> увеличиваются на 0,12—0,21, Pu—O<sub>1</sub> — на 0,12—0,14 Å. В случае V<sub>O2</sub> расстояния Pu—O<sub>2</sub> увеличиваются на 0,12—0,16, Pu—O<sub>1</sub> — на 0,09—0,12 Å. Во второй координационной сфере наиболее сильно смещаются ближайшие соседи кислородных вакансий — атомы Zr (на 0,2—0,3 Å) и Si (на 0,7—0,8 Å). В присутствии вакансии из всех операций симметрии остается только плоскость отражения, в которой находится вакансия, поэтому группа симметрии кластеров понижается до C<sub>s</sub>.

Найденные методом GULP сдвиги атомов нескольких координационных сфер примеси, полученные сравнением рассчитанных положений атомов в идеальном цирконе и цирконе с примесью плутония, затем добавлялись к их экспериментальным координатам в идеальном ZrSiO<sub>4</sub>. Полученные таким образом положения атомов далее использовались в расчетах электронного строения методом РДВ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Парциальные плотности состояний атомов Pu, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, Zr<sub>2</sub> и Si<sub>1</sub>, полученные для изовалентного замещения Pu<sup>4+</sup> → Zr<sup>4+</sup>, показаны на рис. 1. Для примесного атома плутония, как и для урана, релятивистское описание имеет принципиальное значение. Спин-орбитальное расщепление для Pu6*p*<sup>1/2</sup> (пик с энергией -27,5 эВ) и Pu6*p*<sup>3/2</sup> (-16 эВ) уровней в 6 раз больше, чем для 4*p*-орбиталей циркония (пики с энергиями -26,6 и 28,4 эВ). При этом Pu6*p*-, как и U6*p*-состояния, нельзя считать основными, поскольку имеет место заметная гибридизация Pu6*p*<sup>3/2</sup> и O2*s* орбит (см. рис. 1). Для высокоэнергетических Pu5*f*, 6*d*, 7*s*, 7*p*-уровней спин-орбитальное расщепление составляет 1 эВ, но релятивистские эффекты определяют энергетические и пространственные характеристики этих состояний, а также порядок связей орбиталей каждого типа с O2*p* АО ближайших соседей.

Примесные Pu5*f*-уровни оказываются в запрещенной зоне ZrSiO<sub>4</sub>, при этом, в отличие от урана, в данном случае щель между примесной зоной и краем валентных O2*p*-состояний составляет всего 1,2 эВ. Число электронов на этих уровнях зависит от рассматриваемой модели замещения Zr на Pu. В модели изовалентного замещения мы предполагали, что на место циркония со всеми его электронами приходит плутоний, также со всеми своими электронами, а далее электронная плотность с атома актинида смещается к ближайшим соседям в соответствии с наибольшей энергетической выгодой. В результате получено, что на примесных уровнях располагаются четыре электрона, занимающие орбитали Γ<sub>5</sub>-, Γ<sub>6</sub>-, Γ<sub>7</sub>- и Γ<sub>8</sub>-симметрии с близкой структурой: 84 % Pu5*f*, 8 % O<sub>1</sub>2*p*, 4 % O<sub>2</sub>2*p*, вклад Pu6*d* оказывается порядка 1 %, т.е. заметно меньше, чем в случае урана. Самый нижний вакантный уровень Γ<sub>6</sub>-типа (LUMO) имеет близкий состав и энергию на 0,3 эВ выше последнего заполненного Γ<sub>7</sub>-состояния (HOMO).

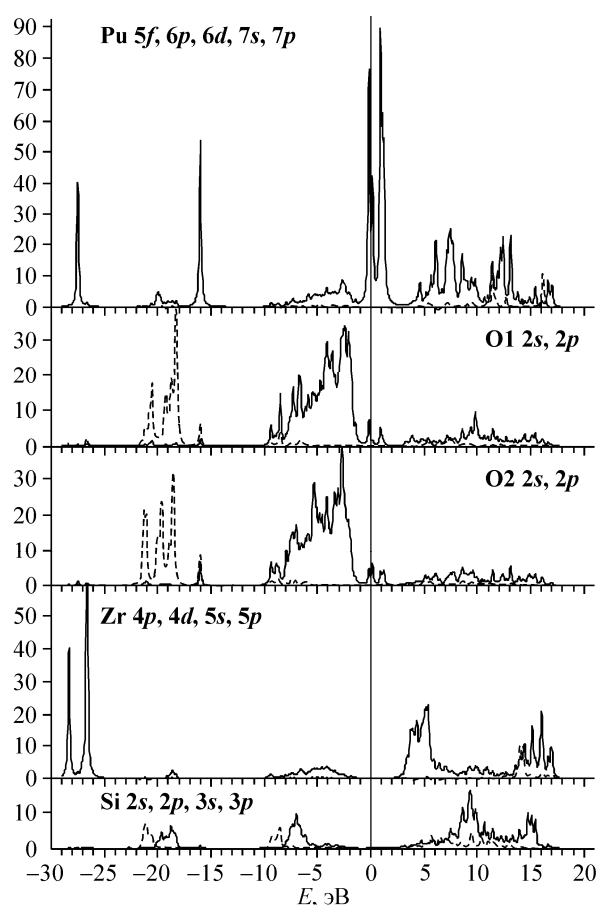


Рис. 1. Парциальные плотности состояний  $\text{Pu}5f$ ,  $6p, 6d, 7s, 7p$ ,  $\text{O}_1 2s, 2p$ ,  $\text{O}_2 2s, 2p$ ,  $\text{Zr} 4p, 4d, 5s, 5p$  и  $\text{Si} 2s, 2p, 3s, 3p$  в кластере  $\text{PuZr}_{22}\text{Si}_{30}\text{O}_{160}$  ( $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$ ). Состояния  $p$ ,  $d$  и  $f$  показаны сплошными линиями,  $s$ -типа — пунктиром

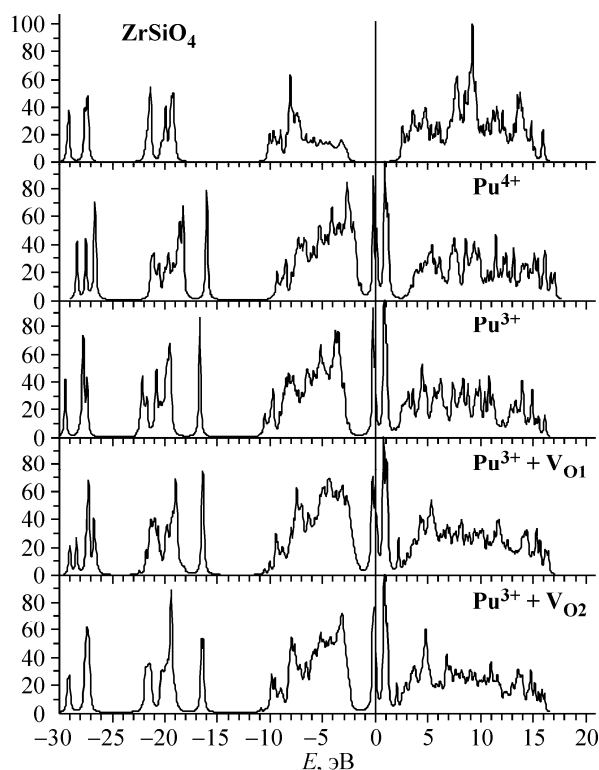


Рис. 2. Полные плотности состояний идеального циркония и циркония с примесью плутония с различными степенями окисления и вакансиями в ближайшем окружении

Число электронов на примесных уровнях может быть меньше, если на место  $\text{Zr}^{4+}$  приходит плутоний с большим зарядом (гипотетически, например,  $\text{Pu}^{5+}$ ), или больше, если приходит  $\text{Pu}^{3+}$ . В последнем случае появляется еще одна заполненная орбиталь  $\Gamma_5$ -типа, которая содержит основной вклад  $\text{Pu}5f$ -АО (90 %) и примеси  $\text{O}_1 2p$  (1 %) и  $\text{O}_2 2p$  (5 %). В случае простого замещения  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  разность энергий НОМО и LUMO оказывается менее 0,01 эВ. В расчетах с кислородными вакансиями на примесных  $5f$ -уровнях также находятся 5 электронов, но в валентной  $\text{O}_2 2p$ -зоне на 6 орбиталей меньше. В этих расчетах МО соответствуют неприводимым представлениям  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  двойной группы  $C_s$ . Получено, что четыре более глубоких примесных состояния содержат 87—90 %  $\text{Pu}5f$ -АО, пятая орбиталь (НОМО) — 80—82 %  $\text{Pu}5f$ , а в нижней вакантной МО вклад  $\text{Pu}5f$ -АО только 77—79 %. На рис. 2 приведены полные плотности состояний для всех четырех моделей замещения циркония на плутоний, для сравнения также показаны результаты расчета идеального циркония. Кроме отличий в деталях формы линий можно отметить относительные сдвиги основных зон. Как уже отмечалось выше, расщепление между  $\text{O}_2 2p$ - и  $\text{Pu}5f$ -состояниями в случае  $\text{Pu}^{4+}$  составляет 1,2 эВ, для  $\text{Pu}^{3+}$  эта щель заметно увеличивается до 2,2 эВ, для  $\text{V}_{\text{O}1}$  расщепление этих зон уменьшается до 1,1 эВ, а для вакансии в  $\text{O}_2$ -окружении — снова достигает 2,1 эВ. Тем не менее во всех случаях эта величина заметно меньше, чем для примеси урана (3,7 эВ) [10]. Зарядовое состояние примеси проявляется главным образом в увеличении разности энергий  $\text{Pu}5f^{5/2}$  (по ним проходит  $E_F$ , взятый за нуль энергетической шкалы) и  $\text{Pu}6p^{3/2}$ -состояний, которые на 0,5 эВ глубже во всех расчетах с  $\text{Pu}^{3+}$ . Отметим также, что

Т а б л и ц а 2

Заселенности перекрытия АО  $Zr_1$ , U, Pu,  $Zr_2$ ,  $Si_1$ ,  $Si_2$  и  $O_1$ ,  $O_2$ , полученные в РДВ расчетах кластеров  $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$ ,  $UZr_{22}Si_{30}O_{160}$ ,  $PuZr_{22}Si_{30}O_{160}$  и  $PuZr_{22}Si_{30}O_{159}$  (в расчете на каждую пару взаимодействующих атомов,  $10^{-3}$  e)

Система	АО	$Zr_1$			U, Pu				$Zr_2$			$Si_1$		$Si_2$	
		4d	5s	5p	5f	6d	7s	7p	4d	5s	5p	3s	3p	3s	3p
$ZrSiO_4$	$O_1 2p$	144	54	12	—	—	—	—	208	64	72	214	394	1	-5
	$O_2 2p$	208	55	58	—	—	—	—	134	47	5	2	-1	212	392
$U^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	$O_1 2p$	—	—	—	49	153	50	-23	196	60	73	220	402	-2	-6
	$O_2 2p$	—	—	—	79	202	44	20	142	51	-6	1	-1	211	381
$Pu^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$	$O_1 2p$	—	—	—	37	130	50	-22	250	66	72	203	386	-3	-8
	$O_2 2p$	—	—	—	100	221	47	16	114	46	-10	1	-2	203	375
$Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$	$O_1 2p$	—	—	—	23	128	46	-19	283	64	64	207	390	-2	-5
	$O_2 2p$	—	—	—	43	175	54	16	138	64	-18	2	-1	207	393
$(Pu^{3+} + V_{O1}) \rightarrow Zr^{4+}$	$O_1 2p$	—	—	—	49	145	51	-18	211	58	65	221	441	-1	-5
	$O_2 2p$	—	—	—	62	197	53	22	160	49	-15	2	-2	214	380
$(Pu^{3+} + V_{O2}) \rightarrow Zr^{4+}$	$O_1 2p$	—	—	—	38	154	55	-24	206	60	66	221	399	-1	-6
	$O_2 2p$	—	—	—	54	191	54	15	165	61	-10	1	-1	215	383

трансформация структуры кристалла в присутствии примеси влияет на положение орбиталей циркония, это можно заметить по трансформации  $Zr4p^{3/2}$ ,  $4p^{1/2}$ — $Pu6p^{1/2}$ -пиков с энергиями ниже  $-25$  эВ.

Как и в идеальном  $ZrSiO_4$ , где взаимодействие  $Zr$ — $O$  носит ковалентный характер за счет гибридизации главным образом  $Zr4d$ - и  $O2p$ -состояний, для примесного атома плутония во всех рассмотренных состояниях имеет место значительное ковалентное смешивание не только  $Pu6d$ — $O2p$ -, но и  $Pu5f$ — $O2p$ -орбиталей (см. рис. 1). Таким образом, химическая связь плутония и урана с атомами кислорода в решетке циркона имеет ковалентную природу.

Более детальную структуру вкладов в химическую связь различных состояний дают заселенности перекрытия ( $n_{ij}$ ) орбиталей  $Zr$ ,  $Pu$ ,  $Si$  с окружающими атомами кислорода. В табл. 2 приведены значения  $n_{ij}$  для внешних орбиталей  $Pu$  —  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $Zr_2$  —  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $Si_1$  —  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $Si_2$  —  $O_1$ ,  $O_2$ . Для удобства сравнения они разделены на число связей каждого типа, т.е. даны в расчете на каждую пару взаимодействующих атомов. Для всех рассмотренных типов центров число связей равно четырем, а для кислородных вакансий число связей с соответствующим лигандом равно трем. Для сравнения также показаны результаты, полученные для идеального  $ZrSiO_4$  и примеси урана.

Расстояние между атомом плутония и лигандами  $O_1$  увеличивается по сравнению с  $U$ — $O_1$  на  $0,04$  Å, тогда как более короткие связи  $Pu$ — $O_2$  уменьшаются на  $0,06$  Å по сравнению с  $U$ — $O_2$ . Поэтому вклады в химическое связывание взаимодействий  $Ac6d$ — $O_1 2p$  и  $Ac5f$ — $O_1 2p$  для плутония оказываются заметно меньше, чем для урана (см. табл. 2). С другой стороны, заселенности перекрытия  $Ac6d$ ,  $5f$ — $O_2 2p$ -АО для примеси  $Pu^{4+}$  оказываются больше, чем для  $U^{4+}$ . Участие в химическом связывании виртуальных  $Pu7p$ -орбиталей, как и для  $U7p$ -АО, оказывается очень чувствительным к межатомным расстояниям, увеличение последних при переходе от  $O_2$  к  $O_1$  приводит к изменению характера  $Pu7p$ — $O2p$ -взаимодействий со связывающего на антисвязывающий. Аналогичный результат получен и для виртуальных  $Zr_2 5p$ -состояний (см. табл. 2). Примесь  $Pu^{3+}$  связана с окружающими лигандами заметно слабее, чем  $Pu^{4+}$ , что согласуется с опытным фактом, что отжиг образцов переводит  $Pu^{3+}$  в состояние  $Pu^{4+}$  [4]. Сравнение простого замещения  $Pu^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$  на замещение с вакансиями показывает, что последнее приводит к увеличению заселенностей перекрытия примесного центра с окружением, и структура химического связывания в присутствии вакансий является промежуточной между систе-

Т а б л и ц а 3

Эффективные заряды на атомах в ZrSiO<sub>4</sub>, U<sup>4+</sup> — ZrSiO<sub>4</sub> и Pu — ZrSiO<sub>4</sub> в различных моделях замещения циркония на плутоний (в единицах e)

Соединение	Q <sub>Zr1</sub>	Q <sub>U, Pu</sub>	Q <sub>O1</sub>	Q <sub>O2</sub>	Q <sub>Zr2</sub>	Q <sub>Si1</sub>	Q <sub>Si2</sub>
ZrSiO <sub>4</sub>	2,70	—	-1,26	-1,25	2,74	2,30	2,30
U <sup>4+</sup> →Zr <sup>4+</sup>	—	3,07	-1,29	-1,35	2,74	2,30	2,32
Pu <sup>4+</sup> →Zr <sup>4+</sup>	—	2,67	-1,27	-1,30	2,75	2,32	2,31
Pu <sup>3+</sup> →Zr <sup>4+</sup>	—	2,37	-1,29	-1,34	2,76	2,33	2,32
(Pu <sup>3+</sup> +V <sub>O1</sub> )→Zr <sup>4+</sup>	—	2,51	-1,30	-1,34	2,74	2,35	2,30
			-1,22	-1,35	2,79	1,91*	2,34
				-1,35	2,71*		2,33
(Pu <sup>3+</sup> +V <sub>O2</sub> )→Zr <sup>4+</sup>	—	2,42	-1,35	-1,31	2,74	2,30	2,29
			-1,30	-1,35	2,76*	2,32	1,99*
			-1,31		2,74		2,30

\* Отмечены заряды атомов, ближайших к вакансиям.

мами с Pu<sup>4+</sup> и Pu<sup>3+</sup>. Таким образом, расчеты показывают, что рассмотренные вакансии могут стабилизировать примеси плутония в цирконе.

В табл. 3 приведены эффективные заряды на атомах ( $Q_{эф}$ ), полученные пространственным интегрированием электронной плотности внутри областей между точками минимума этой плотности. Для увеличения точности  $Q_{эф}$  вычисляли для всех атомов основной части кластера индивидуально, а затем для кристаллографически эквивалентных центров их усредняли. Критерием достоверности вычислений служили коэффициенты вариации (среднеквадратичные отклонения, деленные на среднюю величину заряда ионов данного типа). В настоящих расчетах они не превышали 6%. Заряды, полученные таким методом, в отличие от малликеновских и зарядов в M—T-сферах [15], являются количественными характеристиками перераспределения электронной плотности между атомами. Для расчетов с вакансиями из-за понижения симметрии приведены несколько значений зарядов, соответствующих всем неэквивалентным атомам в каждой группе.

Из данных табл. 3 следует, что зарядовое состояние плутония гораздо ближе к замещаемому иону циркона, чем для примеси урана. Несмотря на то, что в модели Pu<sup>3+</sup> → Zr<sup>4+</sup> на примесных 5f-состояниях было на один электрон больше, чем в случае Pu<sup>4+</sup> → Zr<sup>4+</sup>, заряд на ионе плутония уменьшился только на 0,3. Одновременно увеличились заряды на O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub>, однако это увеличение произошло частично и за счет смещения электронной плотности с атомов циркония и кремния, ближайших соседей данных лигандов. Появление вакансий стимулирует смещение электронной плотности с примесного центра на оставшиеся лиганды O<sub>1</sub> и O<sub>2</sub>, однако для ионов кремния и в небольшой степени для циркония в случае V<sub>O1</sub> имеет место обратная тенденция, заряды на Si<sub>1</sub> и Si<sub>2</sub> вблизи вакансий на 0,3—0,4 меньше, чем у остальных атомов этого типа. Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления указывает на ковалентный характер взаимодействия Zr—O, Si—O и Pu—O в данном соединении.

### ВЫВОДЫ

Выполненные нами расчеты показали, что замещение плутонием атома циркония в ZrSiO<sub>4</sub> является вероятным процессом, поскольку взаимодействие примеси с кислородным окружением имеет ряд близких черт к взаимодействию Zr—O в идеальной матрице. Подтверждено, что

изовалентное замещение  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  является более стабильным, чем  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ , однако в последнем случае вакансии в ближайшем окружении примеси могут играть положительную роль. Найдено, что эффективные заряды на примеси и ее связь с окружением в присутствии вакансий являются промежуточными по отношению к простым замещениям  $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ . Полученные результаты не дают основания считать, что увеличение числа  $5f$  электронов у плутония по сравнению с ураном существенно изменит характер взаимодействия примеси с матрицей.

Работа выполнена в рамках программы РАН № 14 "Научные основы рационального природопользования" и междисциплинарного проекта УрО РАН "Состав, структура и физика радиационнотермических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов", а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 06-08-00808 и 09-05-00513.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ewing R.C. // *Canad. Mineralog.* – 2001. – **39**. – P. 697 – 715.
2. Meldrum A., Boatner , Weber W.J., Ewing R.C. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1998. – **62**. – P. 2509 – 2520.
3. Weber W.J., Rodney C., Ewing R.C., Wang Lu-Min // *J. Mater. Res.* – 1994. – **9**. – P. 688 – 698.
4. Begg B.D., Hess N.J., Weber W.J. et al. // *J. Nucl. Mater.* – 2000. – **278**. – P. 212 – 224.
5. Burakov B.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V. et al. // *Material Research Society Symp. Proc.: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV.* – 2001. – **663**. – P. 307 – 313.
6. Burakov B.E., Hanchar J.M., Zamoryanskaya M.V. et al. // *Radiochim. Acta.* – 2002. – **89**. – P. 1 – 3.
7. Zhang M., Salje E.K.H, Ewing R.C. // *J. Phys.: Condes. Matter.* – 2002. – **14**. – P. 3333 – 3352.
8. Williford R.E., Begg B.D., Weber W.J., Hess N.J. // *J. Nucl. Mater.* – 2000. – **278**. – P. 207 – 211.
9. Щапова Ю.В., Вотьяков С.Л., Поротников А.В. // *Ежегодник ИГГ УрО РАН.* – 2005. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. – С. 287 – 296.
10. Рыжков М.В., Ивановский А.Л., Поротников А.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**. – С. 215 – 220.
11. Rosen A., Ellis D.E. // *J. Chem. Phys.* – 1975. – **62**. – P. 3039 – 3049.
12. Adachi H. // *Technol. Rep. Osaka Univ.* – 1977. – **27**. – P. 569 – 576.
13. Pyykko P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. *Acta Academ. Aboensis. Ser. B.* – 1983. – N 2.
14. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **13**. – P. 4274 – 4298.
15. Рыжков М.В. // *Журн. структур. химии.* – 1998. – **39**. – С. 1134 – 1139.
16. Gale J.D. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1997. – **93**(4). – P. 629 – 637.
17. Catlow C.R.A. library: [http://www.ri.ac.uk/DFRL/research\\_pages/resources/Potential\\_database/O/index.html](http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html). – 1992.
18. Lewis G.V., Catlow C.R.A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1985. – **18**. – P. 1149 – 1161.
19. Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г., Максимова Л.Г. // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**. – С. 1123 – 1131.
20. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. // *Amer. Miner.* – 1971. – **56**. – P. 782 – 790.
21. Hess N.J., Weber W.J., Conradson S.D. // *J. Alloys and Comp.* – 1998. – **271-273**. – P. 240 – 243.