

УДК 541.16

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ
ОРТОФОСФАТОВ LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$)****Н.С. Виноградова¹, Ю.В. Щапова¹, С.Л. Вотяков¹, М.В. Рыжков², А.Л. Ивановский²**¹Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ryz@ihim.uran.ru

Статья поступила 22 октября 2013 г.

В рамках кластерной модели *ab initio* методом дискретного варьирования исследованы особенности электронной структуры и химической связи в ортофосфатах LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$ и Sm) со структурой монацита. С использованием рассчитанных параметров электронного спектра, величин заселенностей связей и эффективных зарядов атомов обсуждается относительная радиационная стойкость этих фаз.

Ключевые слова: ортофосфаты LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$ и Sm), *ab initio* расчеты, электронное строение, химическая связь, радиационная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Монацит — ортофосфат легких РЗЭ с моноклинной структурой (простр. группа $P2_1/n$ [1]) известен как перспективный материал для иммобилизации радиоактивных отходов (обзор [2]). Важным свойством монацита является его способность сохранять кристаллическую структуру даже при высоких дозах авторадикационного воздействия при значительных концентрациях радиоактивных примесей [3—7]. Физические причины высокой радиационной стойкости монацита интенсивно обсуждаются [3—5, 8, 9].

К сегодняшнему дню предложен [10—14] ряд критериев радиационной стойкости (радиационной аморфизуемости) оксидных материалов. Так, температурный и ионно-ковалентный критерии радиационной аморфизуемости [1] основаны на эмпирических закономерностях снижения радиационной стойкости материала с ростом отношения температуры рекристаллизации к температуре плавления и с уменьшением ионности химической связи соединения. Структурно-топологический критерий аморфизуемости [11] предполагает, что стабилизация аморфного состояния возможна только в структуре, обладающей достаточной "структурной свободой" для аккомодации аперриодичности; предложен алгоритм расчета зависящего от вида и способа сочленения структурных единиц геометрического параметра "структурной свободы". Очевидное ограничение геометрического подхода состоит в игнорировании эффектов химического состава: известно, что изоструктурные соединения часто сильно различаются по радиационной стойкости. В работе [12] предложен критерий аморфизуемости с позиций стеклообразующей способности материала; в расчете параметра аморфизации использованы как геометрические характеристики структуры, так и заряды и межатомные расстояния катион—кислород и температура фазового перехода. В работах [13, 14] показано, что эффективность термовосстановления структуры и радиационная стойкость оксидов определяются конкуренцией ковалентных и ионных взаимодействий. Таким образом, важной составляющей этих критериев яв-

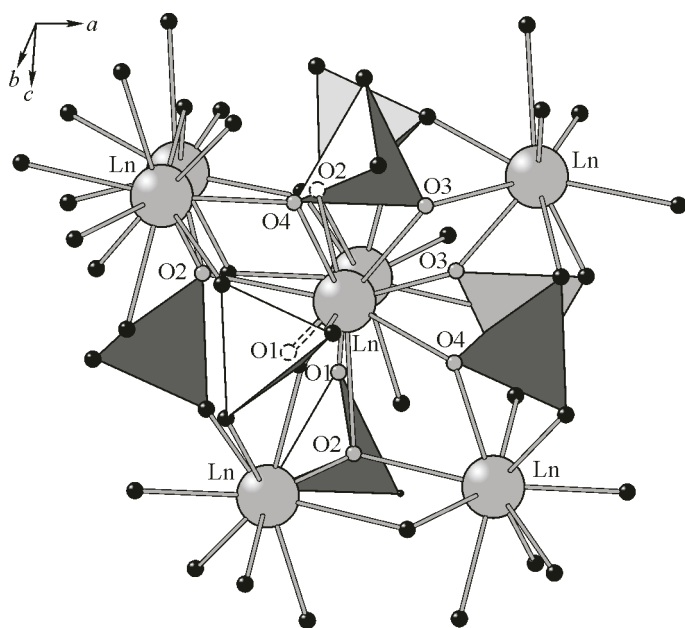
ляются сведения о параметрах электронной структуры и химической связи в оксидных материалах.

Сохранение кристаллической структуры монацитов при радиационном воздействии связывают [3—5] с процессами термического "залечивания" повреждений при температурах, близких к критической температуре аморфизации T_c , выше которой аморфизация становится невозможной. Согласно экспериментальным данным [3—5], для моноклинных ортофосфатов La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd температура T_c составляет 60, 146, 145, 199, 206 и 212 °С; для тетрагональных фосфатов Sc, Y, Tb, Tm, Yb и Lu — 204, 239, 272, 290, 297 и 304 °С соответственно. Эти различия T_c интерпретированы [3—5] в рамках структурно-топологического критерия, однако причины заметных вариаций T_c в пределах одного структурного типа не ясны.

В настоящей работе с использованием кластерной модели *ab initio* методом дискретного варьирования исследованы особенности электронной структуры и химической связи в ортофосфатах LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$ и Sm) со структурой монацита; полученные параметры электронного спектра, величин заселенностей связей и эффективных зарядов атомов использованы для обсуждения относительной радиационной стойкости этих материалов.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Выбор кластеров, моделирующих ортофосфаты LnPO_4 , проведен на примере CePO_4 с использованием 70-атомного и 137-атомного фрагментов решеток $(\text{Ce}_n\text{Ce}_6\text{P}_7\text{O}_{56})^{56-}$ (рис. 1) и $(\text{Ce}_n\text{Ce}_6\text{P}_{19}\text{O}_{111})^{111-}$ с граничными условиями в форме "расширенного кластера" [15]. В этом подходе изучаемый фрагмент решетки состоит из центральной части и атомов еще нескольких координационных сфер, образующих оболочку, потенциалы и электронные плотности которых на каждой итерации заменяются на полученные для эквивалентных атомов центральной части кластера. Рассмотренные фрагменты различаются числом координационных сфер центрального атома (3 и 5 соответственно). В кластере $(\text{Ce}_n\text{Ce}_6\text{P}_7\text{O}_{56})^{56-}$ заряды и конфигурации граничных атомов кислорода задавались такими же, как у кристаллографически эквивалентных атомов в центральном полиэдре. В обоих кластерах учтены основные особенности структуры монацита: наличие четырех O1—O4 структурно-неэквивалентных типов кислорода (O1, O3, O4 координированы тремя и O2 — четырьмя катионами), полиэдров CeO_9 , связанных общими ребрами в цепи в направлении оси b , в каждом из которых содержится по два атома O1, O3, O4 и по три O2, и изолированных полиэдров CeO_9 , имеющих общие ребра с полиэдрами соседних цепей, а также наличие тетраэдров PO_4 , в каждом из которых содержатся атомы O1—O4; наличие связи



полиэдра LnO_9 с семью тетраэдрами PO_4 .

Расчеты проводились кластерным МО ЛКАО методом дискретного варьирования [16] с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона—Лундквиста [17]. В качестве базисных использованы орбитали нейтральных атомов O {1s, ... 2p}, P {1s, ... 3p}, Ln {1s, ... 4f, 5d, 6s, 6p}. Эффективные интегральные заряды атомов рассчитывали пространственным интегрирова-

Рис. 1. 70-атомный кластер $(\text{Ln}_n\text{Ln}_6\text{P}_7\text{O}_{56})^{56-}$, использованный для расчетов ортофосфатов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) со структурой монацита.

Полиэдры PO_4 изображены в виде тетраэдров, LnO_9 — в виде соединенных между собой атомов

МОВ

нием электронной плотности по методике [18]. Поскольку известно, что многие LnPO_4 являются магнетиками, расчеты проводились в спин-поляризованном варианте.

Получено, что парциальные плотности электронных состояний атомов CePO_4 для двух указанных кластерных моделей очень близки и разумно согласуются с имеющимися зонными расчетами [19] и рентгеноэлектронными спектрами [19, 20], а эффективные заряды атомов совпадают в пределах $0,05 e$. В связи с этим для расчетов NdPO_4 и SmPO_4 далее использованы 70-атомные кластеры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты расчетов представлены в табл. 1, 2 и на рис. 2 и 3. Согласно рассчитанным плотностям электронных состояний CePO_4 , NdPO_4 и SmPO_4 (см. рис. 2), валентная полоса ортофосфатов образована в основном $2s$, $2p$ -состояниями атомов O с примесью $3s$, $3p$ -орбиталей P, отражая эффекты ковалентного связывания атомов P и O. Кроме того, к состояниям кислорода примешиваются орбитали Ln $5s$, $5p$, $4f$, $6s$, $6p$. Потолок валентной зоны образован $O2p$ и $\text{Ln}4f$ -орбиталями, состояния нижней части зоны проводимости — $\text{Ln}5d$ - и $P3s$, $3p$ -орбиталями. Спектры плотности электронных состояний неэквивалентных атомов кислорода $O1$ — $O4$ различны. Так, $2p$ -состояния атомов $O1, O2$ существенно перекрываются по энергии с $4f$ -состояниями Ln; $(O1, O4)2p$ -состояния — с $3p$ -орбиталями атомов P.

Установлено, что в ряду $\text{CePO}_4 \rightarrow \text{NdPO}_4 \rightarrow \text{SmPO}_4$ спиновое расщепление Ln $4f$ -состояний растет (0,55 для Ce, 2,81 для Nd и 3,72 эВ для Sm), ширина полосы $\text{Ln}5d$ -состояний также увеличивается (4,08 для Ce, 5,26 для Nd и 6,27 эВ для Sm), а энергетическая щель $O2p$ — $\text{Ln}5d$ уменьшается (5,35 для Ce, 4,81 для Nd и 4,72 эВ для Sm). Локальные магнитные моменты ато-

Т а б л и ц а 1

Заселенности перекрывания ($10^{-3} e$) орбиталей Ln—O и P—O
в ортофосфатах LnPO_4 (Ln = Ce, Nd, Sm) со структурой монацита

Соединение, орбиталь*		O1		O2		O3		O4		Средние по O_i в полиэдрах	
		2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p
CePO_4	Ce-5d	26	60	18	43	25	53	26	55	26	52
	Ce-4f	3	15	2	12	2	12	3	15	2	13
	P-3s	< 0	125	< 0	123	< 0	101	< 0	130	< 0	120
	P-3p	< 0	246	< 0	220	< 0	231	< 0	246	< 0	236
	Ce-6p	22	9	19	< 0	57	11	29	2	34	5
	Ce-6s	11	13	2	16	20	10	6	12	9	13
NdPO_4	Nd-5d	28	52	20	40	27	43	28	48	28	45
	Nd-4f	1	8	1	7	2	6	2	7	1	7
	P-3s	< 0	135	< 0	132	< 0	134	< 0	147	< 0	137
	P-3p	< 0	270	< 0	244	< 0	247	< 0	285	< 0	262
	Nd-6p	19	< 0	23	5	22	< 0	26	< 0	25	< 0
	Nd-6s	10	11	4	14	9	10	5	8	7	11
SmPO_4	Sm-5d	28	48	20	36	28	39	28	43	29	41
	Sm-4f	< 0	1	< 0	2	0	2	0	2	< 0	2
	P-3s	< 0	141	< 0	138	< 0	138	< 0	150	< 0	142
	P-3p	< 0	285	< 0	260	< 0	260	< 0	299	< 0	276
	Sm-6p	20	1	22	4	19	< 0	26	< 0	25	< 0
	Sm-6s	10	12	5	12	10	9	7	6	8	10

* Для орбиталей, значения заселенности перекрывания которых $> 0,01 e$; нормированы на одну связь.

Эффективные заряды атомов, суммарный заряд формульной единицы и степень ионности химической связи в ортофосфатах LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) со структурой монацита

Соединение	Эффективные заряды атомов, e						Суммарный заряд, e	Степень ионности
	Ln	P	O1	O2	O3	O4		
CePO_4	2,136	2,688	-1,238	-1,189	-1,259	-1,149	0,011	0,602
NdPO_4	2,048	2,682	-1,173	-1,183	-1,223	-1,165	-0,015	0,591
SmPO_4	1,957	2,679	-1,145	-1,139	-1,202	-1,168	0,017	0,579

мов Ln увеличиваются от 0,98 для Ce до 3,47 $\mu\text{В}$ для Sm и 5,72 $\mu\text{В}$ для Nd. Ширина полосы (O1) $2p$ -состояний составляет 7,31 для CePO_4 , 7,68 для NdPO_4 и 7,97 эВ для SmPO_4 .

Количественной мерой ковалентной составляющей химической связи является заселенность перекрывания орбиталей (ЗПО); в табл. 1 приведены расчетные значения этих величин для LnPO_4 . Видно, что максимальные вклады в ковалентную составляющую связи P—O дает перекрывание $\text{P}3p$ — $\text{O}2p$ орбиталей, тогда как для связей Ln—O вклады ЗПО $\text{Ln}5d$ — $\text{O}2p$, $\text{Ln}5d$ — $\text{O}2s$ и $\text{Ln}6p$ — $\text{O}2s$ оказываются сравнимыми. В ряду $\text{CePO}_4 \rightarrow \text{NdPO}_4 \rightarrow \text{SmPO}_4$ ЗПО

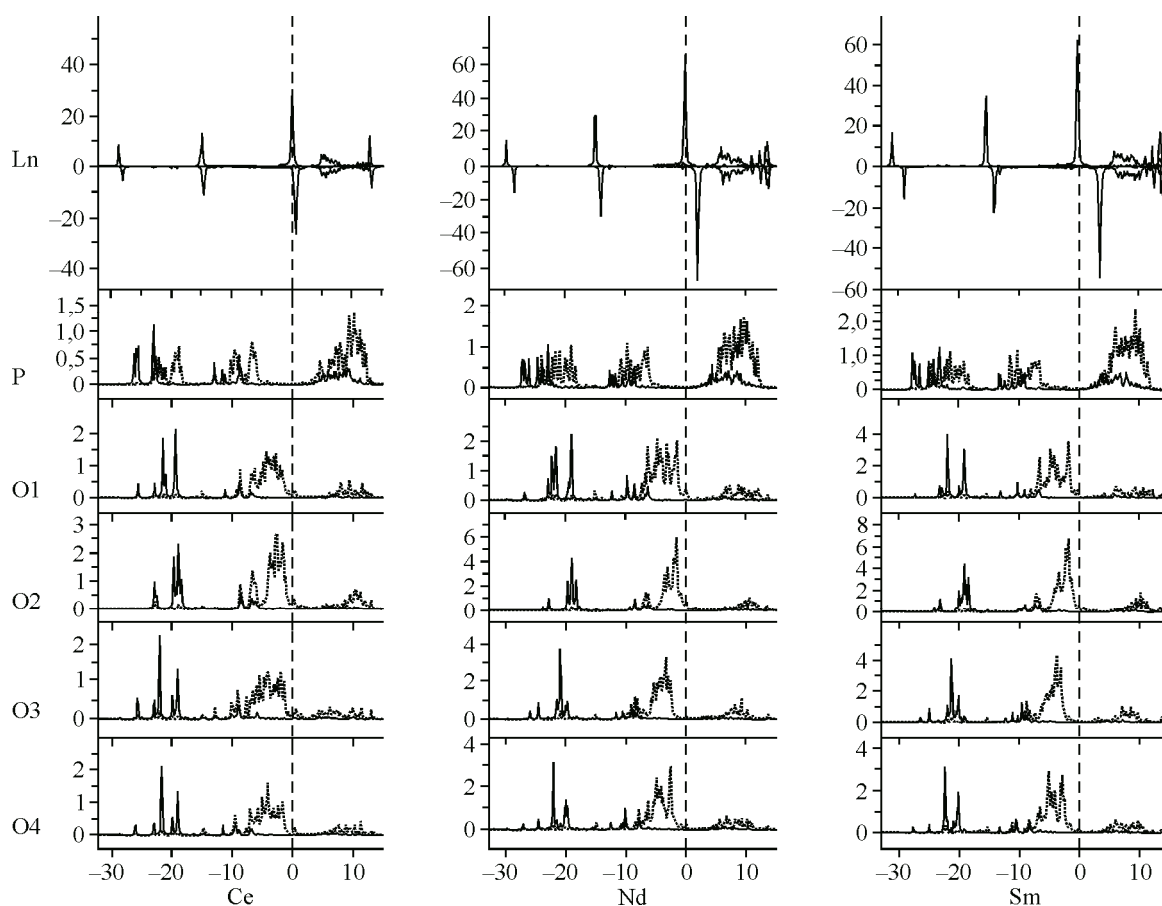


Рис. 2. Плотности электронных состояний атомов ортофосфатов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) со структурой монацита по данным расчета кластеров $(\text{Ln}_2\text{Ln}_6\text{P}_7\text{O}_{56})^{56-}$.

Пунктир — s -состояния ($\text{Ln}6s$, $\text{O}2s$, $\text{P}3s$); сплошная линия — p - и d -состояния ($\text{Ln}6p$, $\text{O}2p$, $\text{P}3p$, $\text{Ln}5d$); жирная сплошная линия — $\text{Ln}4f$ -состояния (положительные значения — спин вверх, отрицательные значения — спин вниз).
Вертикальная линия — уровень Ферми

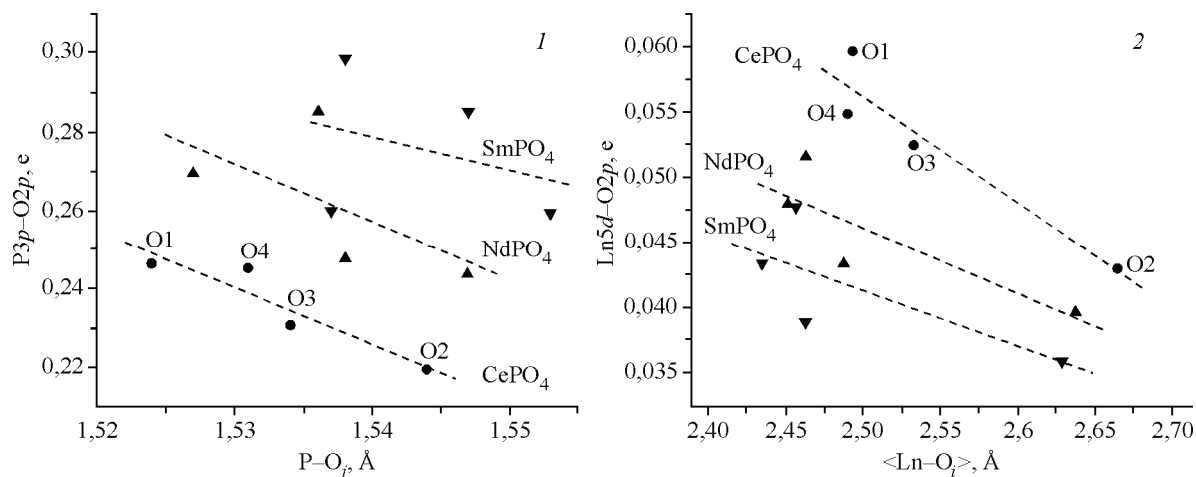


Рис. 3. Заселенности перекрытия $2p$ -орбиталей атомов O1—O4 с $3p$ -орбиталями атомов фосфора в зависимости от расстояний $P-O_i$ в тетраэдрах PO_4 (1) и с $Ln5d$ -орбиталями в зависимости от средних расстояний $\langle Ln-O_i \rangle$ в полиэдрах LnO_9 (2)

$Ln-O$ уменьшается; это согласуется, в частности, с заключением [21] об уменьшении степени участия $4f$ -состояний в химической связи с увеличением атомного номера Ln . Наоборот, в фосфорно-кислородной подрешетке происходит заметное увеличение ковалентной составляющей связи $P-O$, что проявляется в росте усредненной по типам кислорода заселенности перекрытия как $P3p-O2p$ -, так и $P3s-O2p$ -состояний.

Расчеты ЗПО катионов с неэквивалентными типами атомов кислорода воспроизводит известную тенденцию уменьшения степени ковалентности связи с увеличением межатомных расстояний; этот эффект проявляется в каждом из ортофосфатов как для связи фосфор—кислород, так и для связи Ln —кислород (см. рис. 3). В то же время изменения ЗПО связей $P-O_i$ и $Ln-O_i$ в ряду $CePO_4 \rightarrow NdPO_4 \rightarrow SmPO_4$, т.е. рост ЗПО $P-O_i$ и уменьшение ЗПО $Ln-O_i$ (см. рис. 3) не могут быть объяснены только изменением межатомных расстояний и являются, очевидно, следствием закономерных изменений электронной структуры Ln .

Вычисленные значения эффективных зарядов атомов (Q^{at}) и суммарный заряд формульной единицы для $LnPO_4$ представлены в табл. 2. Значения Q^{at} фосфора несколько уменьшаются при переходе от ортофосфата церия к ортофосфату самария; этот факт свидетельствует об уменьшении ионной составляющей связи и коррелирует с ростом ковалентной составляющей связи $P-O$. Значения Q^{at} Ln в ряду $CePO_4 \rightarrow NdPO_4 \rightarrow SmPO_4$ уменьшаются, при этом имеет место также уменьшение степени ковалентности связи $Ln-O$. Из табл. 2 также видно, что в этой последовательности уменьшается ионность ортофосфатов: степень ионности, оцениваемая как отношение суммарного заряда катионов к их суммарному формальному заряду, снижается. Заряды неэквивалентных атомов кислорода несколько различны: для всех ортофосфатов наибольшим зарядом обладают атомы O1, которые расположены наиболее близко к катионам и обладают высокой ковалентной составляющей связи с P и Ln . Отметим, что малые значения суммарного заряда формульной единицы $LnPO_4$ (порядка 0,01—0,02 e) свидетельствует о корректности проведенных расчетов.

Таким образом, наши результаты указывают, что в ряду $CePO_4 \rightarrow NdPO_4 \rightarrow SmPO_4$ происходит рост степени ковалентности связей $P-O$ с ее уменьшением для связей $Ln-O$, сопровождаемый общим уменьшением ионной составляющей химической связи. Тогда, в рамках упомянутой модели [13, 14], согласно которой радиационная стойкость оксидных материалов определяется конкуренцией короткодействующих ковалентных и далекодействующих ионных взаимодействий, для ортофосфатов со структурой монацита можно констатировать, что с ростом атомного номера Ln возрастает роль первых и уменьшается роль вторых. Это явление, по-

видимому, приводит к наблюдаемому в эксперименте росту T_c от 60 °С для LaPO_4 до 199 °С для SmPO_4 [3] и снижению радиационной стойкости этих ортофосфатов. Установлено, что увеличение роли ковалентных взаимодействий происходит исключительно за счет фосфорно-кислородной подрешетки, тогда как подрешетка РЗЭ становится менее ковалентно-связанной. Данный результат указывает на различную роль фосфорной и Ln подрешеток в формировании радиационных свойств и свидетельствует о необходимости проведения детальных исследований электронной структуры соединений для предсказания их свойств. В частности, представляется неправомерным рассматривать в ортофосфатах тетраэдры PO_4 в качестве неизменных "строительных единиц", поскольку их электронное строение претерпевает существенные изменения и может приводить к изменению свойств соединений.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе в рамках кластерной модели выполнены *ab initio* расчеты электронных свойств и параметров химической связи в ортофосфатах LnPO_4 (Ln = Ce, Nd и Sm) со структурой монацита. С использованием рассчитанных параметров электронного спектра, величин заселенностей связей и эффективных зарядов атомов обсуждается относительная радиационная стойкость этих фаз.

Установлено, что в ряду $\text{CePO}_4 \rightarrow \text{NdPO}_4 \rightarrow \text{SmPO}_4$ наблюдается рост ширины полосы Ln5*d*-состояний одновременно с уменьшением энергетической щели между O2*p*- и Ln5*d*-состояниями; в этой же последовательности увеличивается спиновое расщепление Ln4*f*-состояний и растут величины локальных магнитных моментов атомов Ln. Происходит рост заселенности перекрывания состояний фосфор—кислород и уменьшение заселенности перекрывания Ln—O_{*i*}.

Получены значения эффективных зарядов атомов LnPO_4 . Установлено, что величины $Q^{\text{at}}(\text{P})$ несколько уменьшаются при переходе от CePO_4 к SmPO_4 , что свидетельствует об уменьшении ионной составляющей связи и коррелирует с ростом ковалентной составляющей связи P—O. Значения $Q^{\text{at}}(\text{Ln})$ в ряду $\text{CePO}_4 \rightarrow \text{NdPO}_4 \rightarrow \text{SmPO}_4$ также уменьшаются.

С использованием полученных данных в рамках модели [13, 14] экспериментально наблюдаемый рост критической температуры аморфизации (снижение радиационной стойкости) для ортофосфатов LnPO_4 со структурой монацита при увеличении атомного номера Ln интерпретирован как результат роста степени ковалентности связей P—O и общего уменьшения ионной составляющей химической связи.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063 и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-05-00035 в Центре коллективного пользования "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. // Amer. Mineral. – 1995. – **80**. – P. 21 – 26.
2. Spear F.S., Pyle J.M. // Rev. Mineral. Geochim. – 2002. – **48**. – P. 293 – 335.
3. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. // Phys. Rev. – 1997. – **B56**. – P. 13805 – 13813.
4. Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1998. – **62**. – P. 2509 – 2520.
5. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. // Mineral. Mag. – 2000. – **64**. – P. 185 – 194.
6. Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2004. – **68**. – P. 2517 – 2527.
7. Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Ingrin J. // Eur. J. Min. – 2007. – **19**. – P. 7 – 14.
8. Schlenz H., Heuser J., Neumann A., Schmitz S., Bosbach D. // Z. Kristallograph.—Crystalline Mater. – 2013. – **228**. – P. 113 – 123.
9. Lu F., Shen Y., Sun X., Dong Z., Ewing R.C., Lian J. // Acta Mater. – 2013. – **61**. – P. 2984 – 2992.
10. Naguib H.M., Kelly R. // Radiat. Effects. – 1975. – **25**. – P. 1 – 12.
11. Hobbs L.W. // Nucl. Instr. Meth. – 1994. – **B91**. – P. 30 – 42.

12. Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C., Doremus R.H. // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – **238**. – P. 214 – 224.
13. Trachenko K., Dove M.T., Geisler T., Todorov I., Smith B. // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – **16**. – P. S2623 – S2627.
14. Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C. // Amer. Mineral. – 1988. – **73**. – P. 1405 – 1419.
15. Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г., Максимова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**. – С. 1123 – 1131.
16. Averill F.V., Ellis D.E. // Chem. Phys. – 1977. – **59**. – P. 6412 – 6418.
17. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. – 1976. – **B13**. – P. 4274 – 4298.
18. Рыжков М.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 1134 – 1139.
19. Adelstein N., Mun B.S., Ray H.L., Ross P.N., Neaton J.B., De Jonghe L.C. // Phys. Rev. – 2011. – **B83**, art. 205104.
20. Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В., Виноградова Н.С., Главатских С.П., Поротников А.В., Галахова О.Л., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н., Ивановский А.Л., Кузнецов М.В., Рыжков М.В., Шалаева Е.В. // Литосфера. – 2012. – № 4. – С. 158 – 172.
21. Рыжков М.В., Доценко В.П., Батезат О.Ю., Ефрюшина Н.П., Губанов В.А. // Журн. структур. химии. – 1991. – **32**. – С. 9 – 16.