

На правах рукописи



РЫЖКОВ МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ЛОКАЛЬНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ АКТИНИДОВ
И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург - 2015

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Анисимов Владимир Ильич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией оптики металлов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук;

Бетенеков Николай Дмитриевич, доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии и прикладной экологии, физико-технический институт Уральского федерального университета;

Мирзоев Александр Аминулаевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики, Южно-Уральского государственного университета;

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится “25” сентября 2015 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620990, г.Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН и на сайте института: www.ihim.uran.ru

Автореферат разослан “ ” июня 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дьячкова Т.В.

Общая характеристика работы

Соединения тяжелых металлов и особенно актинидов имеют важное практическое значение благодаря широкому использованию в энергетической и других областях. С другой стороны, широкое применение этих материалов, большая часть которых обладает радиационной и химической токсичностью, ставит серьезную научную и практическую проблему переработки и утилизации отходов, накапливающихся во все возрастающих объемах. Большое практическое значение также имеют процессы миграции этих элементов, оказавшихся вне специальных хранилищ – в почве, грунтовых водах и в иловых отложениях водоемов.

Актуальность темы и степень её разработанности. Разработка и применение вычислительных методов квантовой химии для моделирования и прогнозирования физико-химических свойств новых материалов является важной и актуальной задачей физической химии. Основной трудностью при теоретическом исследовании электронного строения соединений, содержащих тяжелые металлы и актиниды, является необходимость учета релятивистских эффектов, которые играют решающую роль не только для электронов внутренних оболочек, но и для валентных и вакантных состояний, то есть определяют особенности химического связывания, стабильности и химической активности таких систем. В последней четверти двадцатого века появились первые вычислительные методы квантовой теории в зонном и кластерном вариантах, включавшие в той или иной степени элементы релятивистского описания электронных систем. Даже первые, еще весьма несовершенные методы, основанные на скалярно-релятивистском или полно-релятивистском подходах, позволили значительно расширить круг объектов, доступных для исследования, включив в него соединения, содержащие атомы с достраиваемыми $6p$, $7s$, $5f$ и $6d$ оболочками. Дальнейшее расширение возможностей релятивистских вычислительных методов произошло благодаря совершенствованию процедур построения потенциала, повышению эффективности интегрирования (в методах, использующих численные базисные функции) увеличению точности вычисления энергий связи и градиентов полной энергии для поиска равновесных положений атомов в структурах любой сложности. Перечисленные достижения позволяют в настоящее время рассчитывать с высокой точностью энергии диссоциации (атомизации), проводить оптимизацию геометрии и оценивать такие важные характеристики, как стабильность структуры, равновесные геометрии, фононные частоты, распределение электронной плотности для систем, включающих сотни атомов.

В силу необходимости учета релятивистских эффектов в литературе отсутствовали систематические теоретические исследования электронного строения и химического связывания даже наиболее распространенных и практически важных твердофазных соединений актинидов: диоксидов,

фторидов, оксихлоридов, а также актинильных комплексов и комплексов с органическими и неорганическими молекулами и коллоидными частицами. Несмотря на интенсивные экспериментальные исследования, в литературе отсутствовали сведения о роли 5f состояний актинидов и природе взаимодействия с ближайшими соседями в кристаллических и молекулярных системах. После создания неэмпирических подходов для описания релятивистских взаимодействий первой задачей квантовой химии в этой области стало изучение особенностей химического связывания атомов актинидов с ближайшими соседями, распределения электронов между 5f, 6d и 7s оболочками. Сначала было необходимо объяснить наблюдаемые закономерности в свойствах в зависимости от структуры и состава ближайшего окружения, а затем исследовать влияние взаимодействия с атомами следующих координационных сфер.

При изучении сорбции ионов актинидов на поверхности и наночастицах многокомпонентных неорганических и органических соединений одна из основных проблем связана с определением участков поверхности и конкретных атомов сорбента, с которыми взаимодействуют актиниды. Теоретическое моделирование геометрической структуры и электронного строения таких комплексов должно было давать ответы на вопросы о числе ближайших соседей иона актинида, типе связей, их прочности, потенциальных барьерах, как для стабильных, так и для метастабильных структур. Получение такой информации должно давать детальное строение наиболее вероятных объектов, формирующихся при взаимодействии тяжелых элементов с различными веществами в окружающей среде. Установление таких закономерностей, в свою очередь, должно позволять прогнозировать роль различных структурных элементов сорбентов при взаимодействии с актинидами. Теоретическое моделирование процессов связывания актинидов является особенно важным в тех случаях, когда в силу сложности получения комплексов нужных ионов в определенном зарядовом состоянии или высокой токсичности используемых материалов экспериментальная информация отсутствует или ее просто невозможно получить.

Другой серьезной проблемой при изучении сорбции актинидов различными материалами является тот факт, что эти процессы происходят, как правило, в растворах либо кислотных (HNO_3 , HCl), либо близких к нейтральным (в грунтовых водах или водоемах). Существовавшие ранее подходы к моделированию молекулярных процессов в растворах использовали либо потенциал сплошной среды, окружающей исследуемый объект ("solution boundary conditions"), либо непосредственно добавляли к комплексу несколько молекул воды и NO_3^- . Однако, первый способ является принципиально неприемлемым в случаях, когда происходит гидролиз и гидратирование поверхности сорбента. С другой стороны второй способ моделирования растворов требует включения в рассматриваемую систему нескольких десятков молекул воды и HNO_3 . Наличие в ней атомов актинидов требует

релятивистского описания, а решение двухкомпонентного скалярно-релятивистского уравнения или четырех-компонентного уравнения Дирака для такой электронной системы становится очень трудоемкой задачей. Не случайно, в литературе имелись только примеры моделирования растворов тремя – четырьмя молекулами воды и NO_3^- . Для надежного описания молекулярных процессов при получении ядерных материалов и при переработке жидких ядерных отходов требовался переход от примитивных моделей к современным неэмпирическим релятивистским методам квантовой химии. Поэтому разработка подходов для моделирования электронного строения комплексов актинидов с одновременным учетом релятивистских эффектов и влияния растворителя (с сопутствующими процессами окисления, гидратации и т.д.) в рамках кластерных методов является очень актуальной задачей.

Цели и задачи. Общей целью работы является установление роли локальных межатомных взаимодействий в формировании электронного строения твердофазных и молекулярных систем с актинидами и тяжелыми металлами на основе единого релятивистского неэмпирического подхода. Для достижения общей цели в работе необходимо было решить следующие конкретные задачи:

- для широкого класса объектов изучить возможности в рамках единого подхода описать свойства внешних (валентных) и более глубоких электронных состояний, определить роль взаимодействия атома тяжелого элемента с ближайшим окружением в формировании рентгеноспектральных характеристик в широком диапазоне энергий (от 0 до -50 эВ);
- в рамках релятивистского подхода разработать новый метод расчета больших фрагментов кристаллических решеток, учитывающий точечную и трансляционную симметрии и обеспечивающий для атомов центральной части кластера условия максимально близкие к объему кристалла и апробировать его для широкого круга соединений различного типа;
- с использованием нового подхода оценить роль релятивистских эффектов в соединениях с небольшой долей тяжелых элементов, провести исследование примесей актинидов в минералах, получить детальную картину химического связывания и оценить перспективность использования этих минералов для долговременного хранения ядерных отходов;
- рассмотреть конечные фрагменты кристаллической решетки гцк-фазы металлического плутония различных размеров и с различными граничными условиями (свободная частица и кластер в кристалле), определить роль фактора размерности в электронном строении таких нано-объектов и установить связь с объемными характеристиками кристалла;
- Изучить возможность связывания актинидов, как первой, так и второй половины ряда от тория до менделеевия фуллеренами различного размера, сравнить эндоэдральные формы этих кластеров с другими возможными

положениями атомов металла, оценить влияние ионизации на стабильность таких систем;

- объяснить различную эффективность молекул диамидов с бициклической и нециклической структурой в процессах экстракции ионов плутония из растворов азотной кислоты, оценить возможности связывания ионов актинидов в различных степенях окисления.

Научная новизна, теоретическое и практическое значение работы. Научная новизна, теоретическое и практическое значение диссертационной работы определяется тем, что в результате исследований:

- впервые с использованием релятивистского подхода установлены закономерности формирования электронного строения, химического связывания и рентгеноспектральных свойств молекулярных и твердофазных соединений актинидов и тяжелых металлов. Исследованы механизмы сорбции актинидов различными неорганическими и органическими соединениями.
- Впервые предсказан характер смещения рентгеновских спектров внутренних уровней атомов плутония в зависимости от их расположения на поверхности и в глубине наночастиц металлического плутония.
- Впервые получены данные об относительной стабильности различных форм фуллеренов, содержащих актиниды от Th до Md. Полученные результаты позволили объяснить на микроскопическом уровне свойства широкого круга материалов и предсказать пути их целенаправленного регулирования.
- предложенный новый метод моделирования граничных условий кластера в кристалле позволяет в едином подходе исследовать локальные межатомные взаимодействия при одновременном обеспечении для изучаемых атомов условий, близких к объему кристалла. Разработанный в диссертации новый подход к теоретической оценке энергии взаимодействия между любыми двумя атомами или группами атомов в многоатомных системах может быть использован для предсказания состава и структуры объектов, обладающих более высокой избирательностью при связывании актинидов, чем используемые в настоящее время.

Методология и методы исследования. Исследования, выполненные в диссертационной работе, направлены на разработку единого неэмпирического релятивистского подхода к моделированию свойств соединений, содержащих актиниды и тяжелые металлы, и к прогнозированию состава и структуры материалов, более эффективных, чем ныне существующие для решения практических задач: избирательного извлечения актинидов из растворов, надежного связывания для долговременного хранения, управления процессами комплексообразования таких ионов в высоких зарядовых состояниях. Для решения этих задач в диссертации, использовались методы теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) в рамках

приближений локальной электронной плотности (LDA – Local Density Approximation), локальной спиновой плотности (LSDA – Local Spin Density Approximation), с учетом градиента электронной плотности (GGA – General Gradient Approximation).

При решении различных задач в расчетах использовались следующие пакеты программ: РДВ – релятивистский метод дискретного варьирования (оригинальная версия метода, разработанная автором), DMol³ (разработан Б.Дэлли в институте Поля Шеррера, г.Цюрих, Швейцария), Wien2k (разработан в Техническом Венском университете, г.Вена, Австрия).

Основные положения, выносимые на защиту.

- метод моделирования граничных условий для кластера в кристалле, учитывающий точечную и трансляционную симметрию, обеспечивающий для центральной части кластера условия близкие к объему кристалла и одновременно позволяющий рассматривать локальные взаимодействия между атомами;
- особенности химического связывания актинидов и более тяжелых элементов с ближайшим окружением в актинильных соединениях, оксидах, фторидах и хлоридах, эффекты гибридизации более глубоких электронных состояний (An6p, O2s, F2s, Cl3s) и ее влияние на форму рентгеновских спектров;
- модель электронного переноса в диоксидах урана и плутония, являющихся так называемыми “Моттовскими полупроводниками”;
- размерные эффекты в электронном строении свободных наночастиц и кристаллических кластеров в гцк-фазе металлического плутония;
- модели взаимодействия атомов и ионов актинидов с фуллеренами, теоретическое обоснование более высокой стабильности эндоэдральных форм по сравнению с экзоэдральными и “net-worked” структурами;
- неэмпирический подход к моделированию связывания ионов плутония молекулами диамидов в растворах азотной и соляной кислот, микроскопическое объяснение более высокой эффективности бициклических молекул по сравнению с нециклическими - в процессах экстракции плутония;

Степень достоверности. Достоверность выводов диссертационной работы обеспечивается использованием широко апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов и подходов и подтверждается согласием с экспериментальными и теоретическими исследованиями других авторов. Основные идеи и результаты работы цитировались более чем в 100 научных публикациях других авторов.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на Всесоюзной конференции “Квантовая химия и спектроскопия твердого тела” (Свердловск, 1989); Международной конференции по квантовой химии твердого тела, (Рига, 1990); Всероссийской конференции “Химия твердого тела

и новые материалы” (Екатеринбург, 1996 - 2012), Втором семинаре СО РАН - УрО РАН ”Новые неорганические материалы и химическая термодинамика” (Екатеринбург, 2002), Международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах – ОМА» (Ростов-на-Дону, 2006 – 2015), Международных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2006 – 2015), Международных симпозиумах «Физика низкоразмерных систем - LDS» (Ростов-на-Дону, 2008 – 2012), XI European Workshop on quantum systems in chemistry and physics – QSCP (St. Petersburg, 2006), XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2010), XI, XIII Международных семинарах «Фундаментальные свойства плутония» (Снежинск, 2011, Саров, 2013), VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012» (Димитровград, 2012), AVS International Simposium (Тампа, 2012), American Conference on Neutron Scattering (Knoxville, 2014).

Кроме того, материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинарах теоретической группы, возглавляемых проф. А. Д. Фрименом (Северозападный университет, США, 1998) и Ливерморской национальной лаборатории (США, 2011).

Личный вклад автора. Представляемая диссертационная работа является частью комплексных исследований электронной структуры и свойств твердофазных и наноструктурированных соединений, проводимых в Институте химии твердого тела УрО РАН. Выбор объектов исследования, постановка задачи, все расчеты и формулировка основных выводов выполнены автором диссертационной работы. Основная часть экспериментальных спектров, используемых для сравнения с результатами расчетов, предоставлена Ю.А.Тетериным, совместно с ним проведена их интерпретация и сформулированы вытекающие из неё выводы. Некоторые экспериментальные спектры предоставлены Д.Г.Тобиным, совместно с ним проведена их интерпретация и сформулированы вытекающие из неё выводы. Запуск программы Wien2k и обсуждение результатов расчетов димеров актинидов проведены совместно с И.Р. Шеиным и В.В. Банниковым.

Публикации. Материал, представленный в диссертации, изложен в 44 статьях, опубликованных в журналах, входящих в список ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Она изложена на 315 страницах, включает 73 таблицы, 93 рисунка и библиографический список из 228 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, сформулированы цели, задачи работы и положения, выносимые на защиту; отмечены научная новизна, практическая значимость и методология, дается краткое содержание диссертации по главам.

В первой главе рассматриваются неэмпирические методы расчета электронного строения, использованные в работе. Дан обзор как коммерческих пакетов (Dmol³, FP-LAPW – Wien2k), так и оригинальных компьютерных программ, разработанных автором (RDV, DSYM). При анализе различных подходов основное внимание уделено степени учета релятивистских эффектов.

В этой главе также представлен разработанный автором метод моделирования граничных условий для кластера в кристалле. Поскольку главной проблемой при моделировании кристаллов конечными фрагментами являются так называемые «оборванные связи» (“dangling bonds”) у внешних атомов кластера, автором был предложен способ моделирования граничных условий, названный «расширенный кластер», в котором эта проблема решается путем добавления к фрагменту решетки, представляющему интерес, (называемому «основной частью» и включающему одну или более элементарных ячеек, все кристаллографически неэквивалентные центры, примеси, дефекты и т.д.), «оболочки», состоящей из атомов одной или более следующих координационных сфер с условием, чтобы все центры основной части кластера имели комплектное окружение. Хотя размеры кластера при этом существенно возрастают, расчет электронного строения проводится для всего фрагмента в целом, но в процессе самосогласования потенциалы и зарядовые плотности центров из внешней части («оболочки») заменяются на соответствующие характеристики, полученные на каждой итерации для кристаллографически эквивалентных атомов из “ядра” кластера. Такая схема позволяет одновременно учитывать, как точечную, так и трансляционную симметрию кристалла.

Метод тестировался на различных двух- и многокомпонентных объектах, как низкосимметричных (сверхпроводник $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, минерал мурдокит $\text{Cu}_6\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_8$), так и с высокой симметрией (идеальные и дефектные BeO , CaF_2 , SrF_2 , TiN , TiC). В последнем случае были проведены расчеты серии кластеров разного размера, их структура показана на Рис. 1. Электронное строение TiC , полученное в этих расчетах, хорошо согласуется с данными зонных расчетов этого соединения и экспериментальным спектром, также приведенным на Рис. 1. Таким образом, было показано, что данный способ моделирования граничных условий позволяет исследовать взаимодействия между отдельными атомами в кристалле (что трудно сделать в рамках зонного подхода) и одновременно обеспечивает для изучаемых атомов в основной части кластера условия, максимально приближенные к регулярному кристаллу.

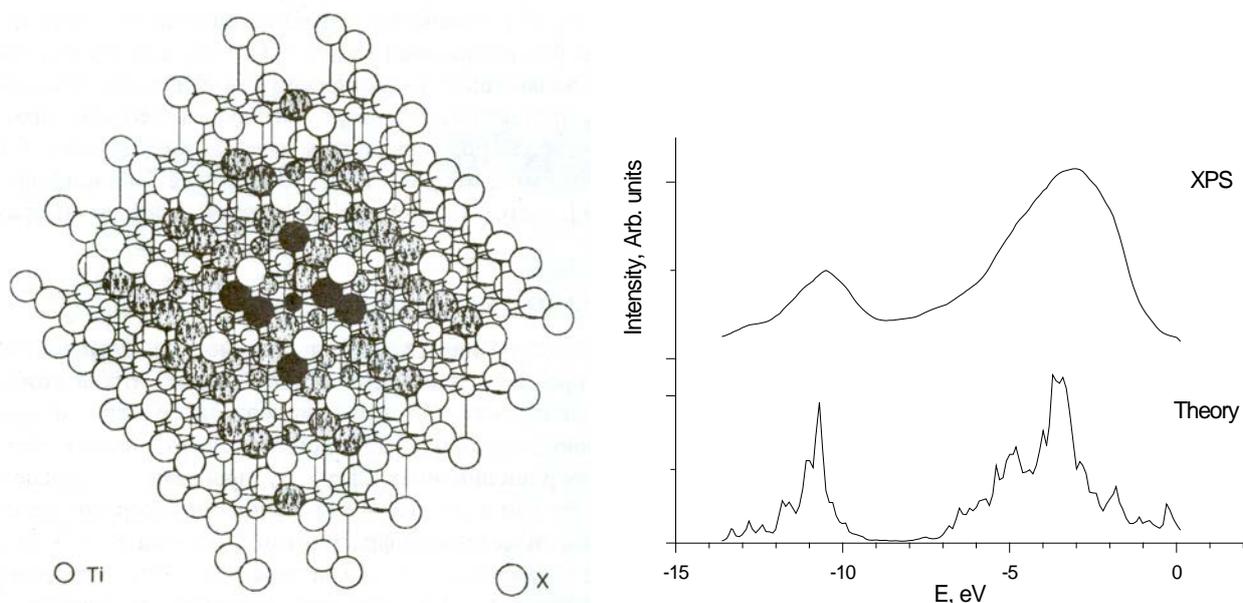


Рис. 1. Слева: структура кластеров в карбиде титана. Справа: сравнение экспериментального спектра и результатов расчета кластера $Ti_{79}C_{140}$

В первой главе также рассмотрены способы вычисления эффективных зарядов на атомах (Q_{ef}) в многоатомных системах. Знание этих величин позволяет судить о зарядовом переносе в исследуемом соединении, использовать при анализе физических свойств, оказывается полезным при рассмотрении реакционной способности, каталитических свойств и т.д. Экспериментальные оценки эффективных зарядов на атомах чаще всего делают с помощью спектроскопических методов. В настоящее время все существующие зонные и кластерные расчетные методы оснащены процедурами, позволяющими в прямой либо опосредованной форме вычислять Q_{ef} . В большинстве подходов их определение основано на процедуре Малликена, где способы деления заселенностей перекрытия между неэквивалентными центрами не имеют строгого физического обоснования. Достаточно условны и величины зарядов, получаемые в зонных методах, поскольку схема построения МТ-потенциала (особенно для неплотноупакованных структур) вносит элемент случайности в расчетные Q_{ef} .

Автором диссертации была предложена оригинальная методика вычисления Q_{ef} , основанная на идее Бэйдера о том, что естественной границей деления электронной плотности между атомами являются точки её минимума. Попытки реализации этой идеи предпринимались неоднократно, но они сталкивались с серьезной проблемой нахождения этой границы, поскольку в общем случае множество точек минимума $\rho(r)$ образует поверхности, формы которых могут быть совершенно непредсказуемыми. Автору диссертации на основе метода ДВ, использующего численное интегрирование по набору точек в трехмерном пространстве, удалось свести задачу к более простой –

определению, с какой стороны от этой поверхности находится каждая точка интегрирования и отнести электронную плотность вблизи этой точки к соответствующему атому. В итоге была разработана процедура «локально-пространственного» анализа, основанная на вычислении производных $\rho(r)$ по направлению на ядра в рассматриваемой системе.

В качестве первых тестовых объектов для проверки этого метода были выбраны TiC и TiN, являющиеся традиционными модельными объектами для оценки возможностей теоретических подходов (практически все известные расчетные схемы применялись к данным соединениям). Сравнительный анализ, проведенный в работе, показал, что предложенная методика вычисления эффективных зарядов на атомах TiC и TiN дает результаты, наиболее близкие к значениям, полученным с помощью рентгеновской дифракции. Дальнейшее тестирование метода на кластерах, моделирующих различные дефекты в карбидах титана, фторидах кальция, стронция, шпинелях и железо-углеродных наночастицах показало, что эти заряды, в отличие от широко используемых схем Малликена и Хиршфельда, не зависят от используемых базисов и воспроизводят все тенденции перераспределения электронной плотности, вытекающие из химических и физических соображений.

Возможности одноэлектронных методов, основанных на теории функционала плотности, для корректного описания металл-металл (An-An) взаимодействия в сравнении с много-конфигурационными подходами рассмотрены в последнем параграфе. Для этого в работе был выполнен комплекс расчетов двухатомных молекул (димеров) актинидов от Th₂ до Md₂. Возможность существования таких молекул была доказана экспериментально, а для димера урана U₂ была измерена энергия диссоциации. Эти объекты также представляли интерес для квантовой химии, причем, моделирование электронного строения молекул тория, протактиния и урана было выполнено наиболее точным в настоящее время много-конфигурационным методом CASSCF с учетом динамических корреляций по теории CASPT2.

Проведенные в работе расчеты всех димеров от Th₂ до Md₂ с применением как одноэлектронных DFT-методов (DMol³, FPLAPW), так и много-конфигурационного CASSCF подхода (программный пакет Firefly) с учетом динамических корреляций по теории MCQDPT показали, что использование метода FPLAPW даёт наилучшее согласие с экспериментом. Поскольку только в этом подходе решалась полно-релятивистская 4-х компонентная задача с одновременным учетом спиновой поляризации, тогда как даже в наилучших CASSCF расчетах сначала использовался скалярно-релятивистский подход, а затем учитывались поправки за счет спин-орбитального взаимодействия, был сделан вывод, что корректное описание релятивистских взаимодействий играет в моделировании электронного строения объектов с актинидами более важную роль, чем учет много-конфигурационных эффектов.

Другим важным результатом этих расчетов для решения поставленных в диссертации задач, были близкие значения межатомных расстояний для димеров первой половины ряда, найденные в различных неэмпирических подходах. Это означало, что при моделировании систем, где атомы актинидов являются ближайшими соседями, например кластеров и наночастиц гцк-Pu, геометрические параметры, найденные с использованием быстродействующего метода DMol³ – PBE, могли быть использованы для оценки характеристик электронного строения на основе более трудоемких полно-релятивистских подходов. В дополнение к расчетам димеров An₂, было также проведено моделирование An – O взаимодействия на примере двухатомной молекулы UO, показавшее, что в этом более простом, но практически важном случае методы FPLAPW и DMol³-PBE дали близкие и хорошо согласующиеся с экспериментом межатомные расстояния и энергии атомизации.

Вторая глава посвящена изучению роли локальных взаимодействий и определению тех свойств соединений актинидов и тяжелых металлов, которые определяются взаимодействием атома металла с ближайшим окружением.

На примере расчетов небольших молекул и кластеров рассмотрены возможности описания в едином подходе внешних делокализованных и более глубоких локализованных электронных состояний. В качестве критерия применимости использованных подходов к соединениям тяжелых элементов используется сравнение с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами, полученными в РНЦ Курчатовский институт.

Впервые проведенные систематические релятивистские расчеты электронной структуры кластеров в уранильных соединениях и в свободном комплексе UO₂(NO₃)₂(H₂O)₂ показали, что характеристики уранил-иона в регулярных кристаллах и наноразмерных комплексах близки. Установлено, что в актинильных системах имеет место значительная гибридизация не только валентных An5f, 6d – O(F)2p, Cl3p состояний, но и более глубоких, ранее считавшихся основными, An6p – O(F)2s, Cl3s орбиталей. Показано, что такая гибридизация имеет место и для других твердофазных соединений актинидов, как высокосимметричных (кубических диоксидов), так и низкосимметричных (тетрафторидов).

Получено, что An5f оболочки участвуют в формировании химического связывания актинильных соединений, причем в некоторых случаях, например при расстояниях An – O ~ 1.8 Å (в актинильных группах), их вклад может быть сравним с основным An6d – Lnp взаимодействием.

Впервые проведенные расчеты электронной структуры кластеров в диоксидах тория и урана показали, что учет взаимодействия атома актинида с ближайшими соседями в решетке дает энергии и структуру электронных состояний, хорошо согласующиеся с экспериментальными рентгеновскими спектрами. Сравнение результатов расчетов кластеров ThO₈ и UO₈ с экспериментальными спектрами (XPS) диоксидов тория и урана показано на

Рис. 2. На основе результатов РДВ расчетов дана также интерпретация конверсионных спектров этих соединений. Таким образом, полученные результаты позволили сделать вывод об определяющей роли локальных металл - кислород взаимодействий в формировании электронных состояний этих соединений в области от 0 до -50 эВ.

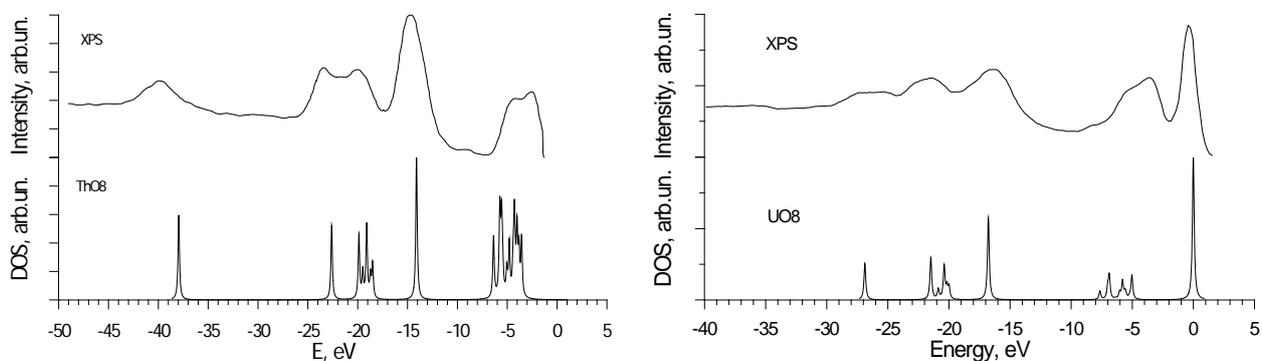


Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных рентгеноэлектронных спектров (XPS) кластеров ThO_8 (слева) и UO_8 (справа) в диоксидах актинидов

В заключительном параграфе главы рассматривается роль релятивистских эффектов в формировании электронного строения трансурановых элементов, где их влияние должно быть наибольшим. Так, в литературе неоднократно высказывалось предположение, что в начале 6d-серии (начиная с элемента 104) может начаться релятивистская стабилизация 7p-оболочек и их заполнение электронами, то есть химические характеристики резерфордия (104) могут быть ближе к свинцу, чем гафнию. В качестве объектов для проверки этой гипотезы в работе были выбраны молекулы тетрахлоридов ZrCl_4 , HfCl_4 (IVa), PbCl_4 (IVb) и RfCl_4 .

На Рис. 3 приведены диаграммы энергетических уровней и даны основные вклады базисных АО в структуру МО всех рассмотренных систем. В случае молекулы резерфордия (первоначально этот элемент назывался курчатовий Ku) показаны результаты двух расчетов: с базисными функциями, соответствующими конфигурациям металла $6d^27s^27p^0$ (I) и $6d^17s^27p^1$ (II). Сравнение левой и правой частей Рис. 3 показывает, что структура МО PbCl_4 значительно отличается от остальных исследованных молекул: 1) имеет место заметное уширение $\text{Cl}3s$ -полосы за счет гибридизации с $\text{Pb}6s$ орбиталями, 2) в тетрахлоридах d-элементов сразу под $\text{Cl}3s$ -полосой расположены 4p, 5p и 6p – уровни, тогда как в молекуле свинца аналогичную позицию занимают $\text{Pb}5d$ -МО. Анализ распределения электронной плотности показал, что в ряду тетрахлоридов элементов IVa подгруппы происходит монотонное уменьшение заполнения $(n-1)d$ -орбиталей и одновременно растет доля зарядовой плотности, которая может быть отнесена к оболочкам ns-типа. Фактически в молекулах тетрахлоридов происходит перераспределение электронной плотности с d-орбиталей, но не на p-орбиталь, а на s-состояния металла, при этом

конфигурации и эффективные заряды атомов хлора практически не меняются. Расчеты также показали, что есть существенное различие между конфигурациями атомов в тетрахлоридах d-элементов (включая Rf) и в $PbCl_4$, заключающееся в полностью заполненной $Pb5d$ -оболочке и значительной заселенности $Pb6p$ -орбиталей. Получено, что структура химического связывания тетрахлоридов циркония и гафния типична для d-металлов, в том числе это справедливо и для резерфордия. Особенностью взаимодействия с окружением именно этого элемента можно считать не стабилизацию $7p$ -оболочек, а усиление роли $7s$ -состояний за счет снижения вкладов $6d$ АО.

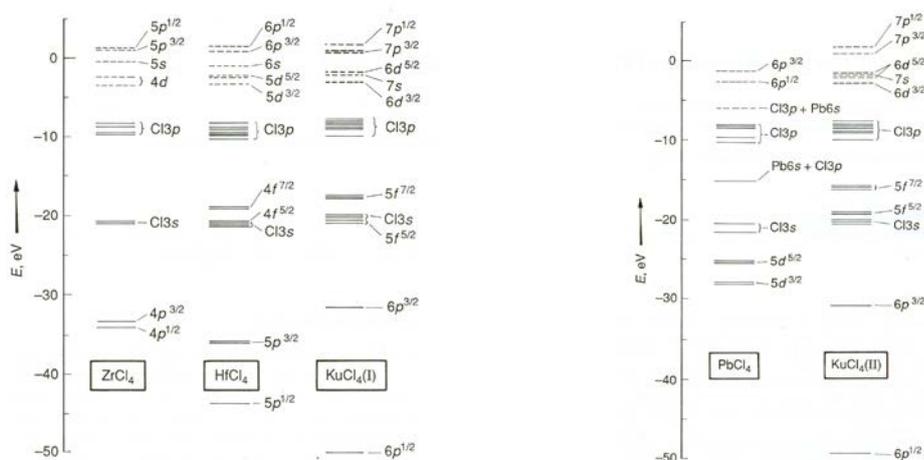


Рис. 3. Диаграммы энергетических уровней МО молекул $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $PbCl_4$ и $Rf(Ku)Cl_4$ (с двумя типами базисов), полученные в РДВ расчетах

Таким образом, исследование электронного строения молекул тетрахлоридов циркония, гафния, свинца и резерфордия показало, что несмотря на стабилизацию $Rf7p$ –оболочек в изолированном атоме за счет релятивистских эффектов, этот элемент может быть уверенно отнесен к IVa подгруппе и является продолжением ряда Ti, Zr, Hf. Сделанный вывод подтвердили эксперименты по определению характеристик молекул резерфордия в парах, показавшие, что они близки к свойствам молекул Zr и Hf и отличаются от соединений элементов IVb подгруппы

В третьей главе представлены результаты расчетов больших кластеров, включающих сотни атомов, позволяющие сделать следующий шаг в оценке роли локальных взаимодействий в гексацианоферрате свинца и твердофазных соединениях актинидов – цирконе, диоксидах и фторидах.

При рассмотрении больших кластеров и наночастиц, содержащих как тяжелые атомы, так и легкие элементы, не требующие релятивистского описания, возникает закономерный вопрос: является ли использование трудоемких релятивистских методов действительно необходимым в случаях, когда тяжелые атомы составляют только небольшую долю в соединении.

Примером такой системы является гексацианоферрат свинца с формульной единицей $Pb_2Fe(CN)_6$, в котором свинец составляет менее одной шестой части всех атомов и занимают небольшую долю объема кристалла. Впервые выполненные в работе релятивистские и нерелятивистские расчеты кластера $Pb_{12}Fe_{21}(CN)_{126}$, показали, что релятивистские эффекты могут влиять на форму валентной полосы и значительно трансформируют положения и форму более глубоких состояний. При этом, роль релятивистских взаимодействий в распределении электронной плотности невелика и локализована вблизи ионов свинца. Этот результат иллюстрируют эффективные заряды на атомах, полученные в ДВ и РДВ расчетах, приведенные в Таблице 1. Получено, что влияние релятивистских эффектов на химическую связь оказывается несущественным для всех атомов кристалла.

Таблица 1 Эффективные заряды на атомах в кластере $Pb_{12}Fe_{21}(CN)_{126}$

Q_{ef}	Pb ₁	Pb ₂	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃	C ₁	C ₂	C ₃	N ₁	N ₂	N ₃
ДВ	1.79	1.78	2.64	2.75	2.35	-0.31	-0.30	-0.25	-0.73	-0.74	-0.73
РДВ	1.68	1.69	2.64	2.72	2.36	-0.30	-0.30	-0.25	-0.70	-0.70	-0.71

С использованием 213- атомных фрагментов кристаллических решеток рассмотрены различные модели примесных центров урана и плутония в минералах и роль 5f оболочек в химическом связывании актиида с матрицей. Получено, что при замещении ураном атома циркония в $ZrSiO_4$ взаимодействие примеси с кислородным окружением имеет ряд близких черт к Zr – O связи в идеальной матрице, а химическая связь U – O является ковалентной и, как показал анализ заселенностей перекрытия, приведенных в Таблице 2, должна быть более прочной, чем Zr – O, за счет участия в ней U5f орбиталей.

Таблица 2 Заселенности перекрытия АО Zr, U, Pu, Si и O, полученные в РДВ расчетах кластеров $Zr_{23}Si_{30}O_{160}$, $AnZr_{22}Si_{30}O_{160}$ и $AnZr_{22}Si_{30}O_{159}$ ($10^{-3}e$).

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⁺ →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⁺ →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⁺ →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}) →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}) →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

При изучении примесных ионов плутония в цирконе 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. Согласно выполненным расчетам замещение атома циркония на актинид увеличивает эффективные заряды на ближайших соседях, что в свою очередь должно усиливать ионную составляющую связи актинид - кислород.

Описанные во второй главе результаты моделирования электронного строения диоксидов тория, урана и плутония на основе расчетов минимальных кластеров AnO_8 , оказались в хорошем согласии с экспериментальными рентгеновскими спектрами этих кристаллов. Однако, предположение, что структура электронных полос этих диоксидов в области энергий от 0 до -50 эВ определяется локальными взаимодействиями атома актинида с его ближайшими соседями в решетке, нуждалось в проверке на более совершенных моделях. Поэтому на втором этапе исследований электронного строения диоксидов тория, урана и плутония были рассмотрены большие фрагменты решеток, состоящие из 69 и 279 атомов: $\text{An}_{13}\text{O}_{56}$ и $\text{An}_{63}\text{O}_{216}$. Структура этих кластеров показана на Рис. 4. Сравнение полученных в расчетах теоретических и экспериментальных спектров (XPS) приведено на Рис. 4 и 5.

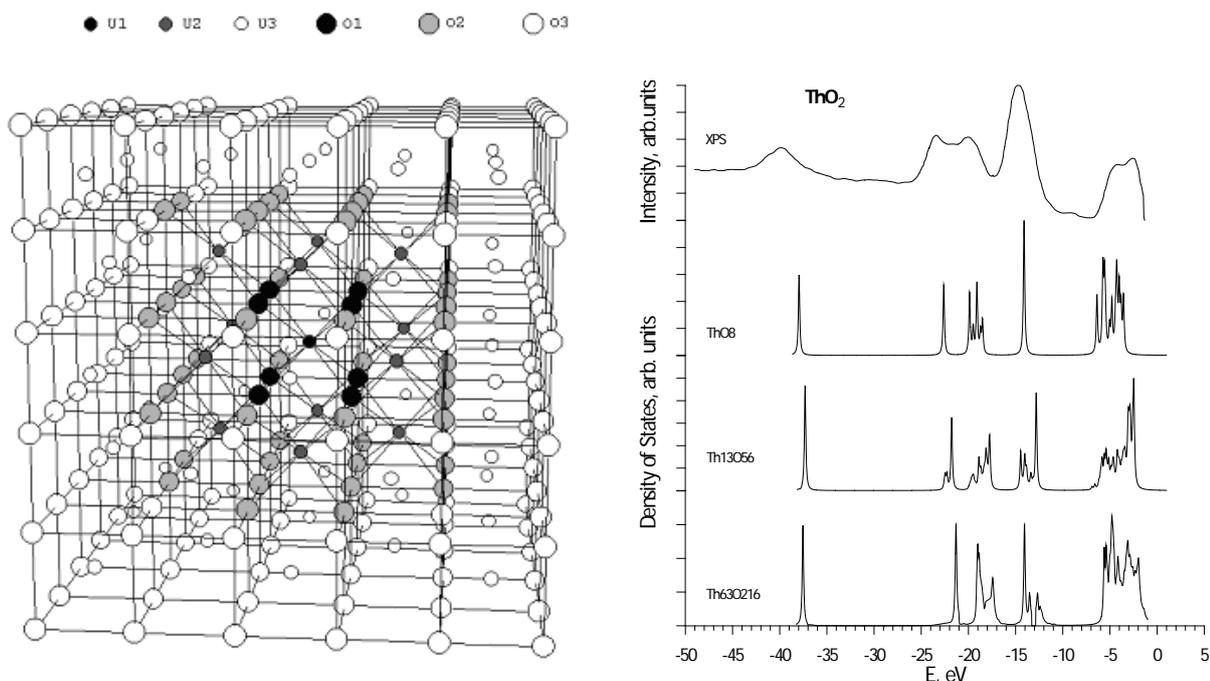


Рис. 4. Слева: структура кластеров в диоксидах актинидов. Справа: сравнение экспериментального спектра и результатов расчета кластеров тория

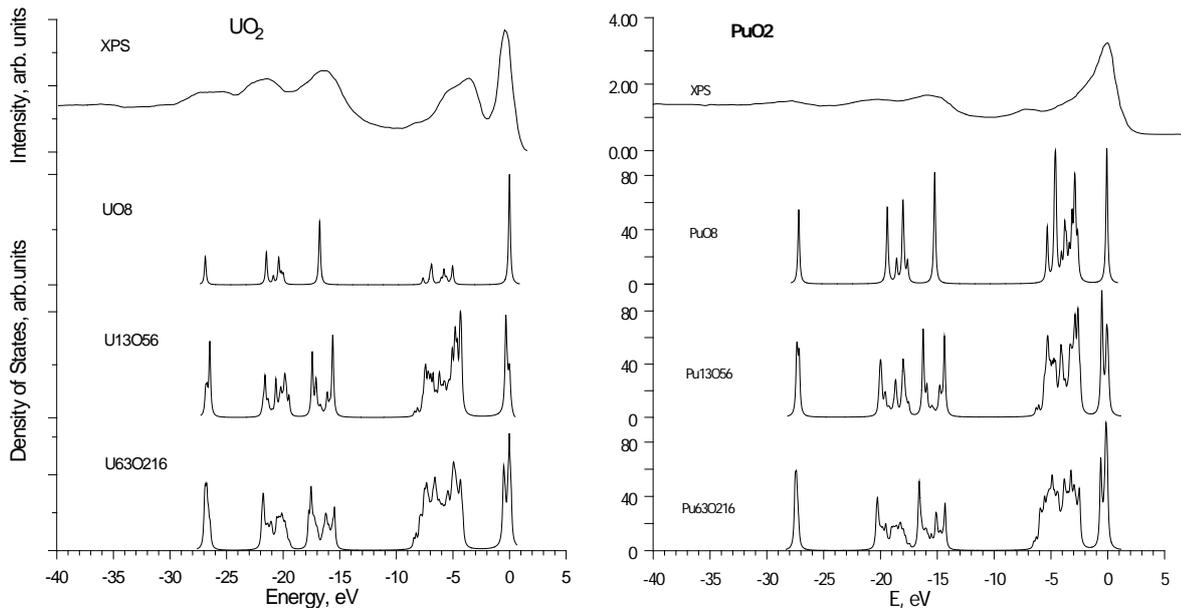


Рис. 5. Сравнение рентгеновских спектров и результатов расчетов кластеров урана и плутония

На рисунках видно, что увеличение размера кластеров в диоксидах тория, урана и плутония не вносят принципиальных изменений в энергию и структуру заполненных электронных состояний в области от -40 эВ до E_F по сравнению с минимальными фрагментами. Таким образом, подтверждено, что в твердофазных диоксидах актинидов первой половины ряда структура заполненных электронных состояний в этом интервале энергий определяется локальными взаимодействиями атома актинида с ближайшими соседями.

Для проверки корректности используемых подходов кроме спектров, полученных в РНЦ “Курчатовский институт”, также использовались экспериментальные данные, предоставленные Ливерморской национальной лабораторией (США). Сравнение экспериментальных XAS и BIS спектров с результатами кластерных расчетов, приведенное на Рис. 6, показало, что не только заполненные орбитали, но и плотности вакантных состояний находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Еще одна проблема, возникающая при моделировании электронного строения диоксидов урана и плутония, связана с объяснением их электрических свойств. Поскольку в этих соединениях $5f_{5/2}$ состояния частично заполнены, то согласно зонной теории эти диоксиды должны быть проводниками. Однако, атомы актинидов, формирующие $5f$ – зону, не являются ближайшими соседями в кристаллической решетке, и согласно экспериментальным данным эти диоксиды являются Моттовскими полупроводниками. Для преодоления этого противоречия в зонном подходе известны два способа: 1) LDA+U модель, в которой при правильном подборе параметра Хаббарда U можно получить нужную энергетическую щель между заполненной и вакантной частями $5f_{5/2}$ зоны; 2) использование гибридных функционалов для обменно-корреляционного потенциала, также дающих ненулевую запрещенную зону.

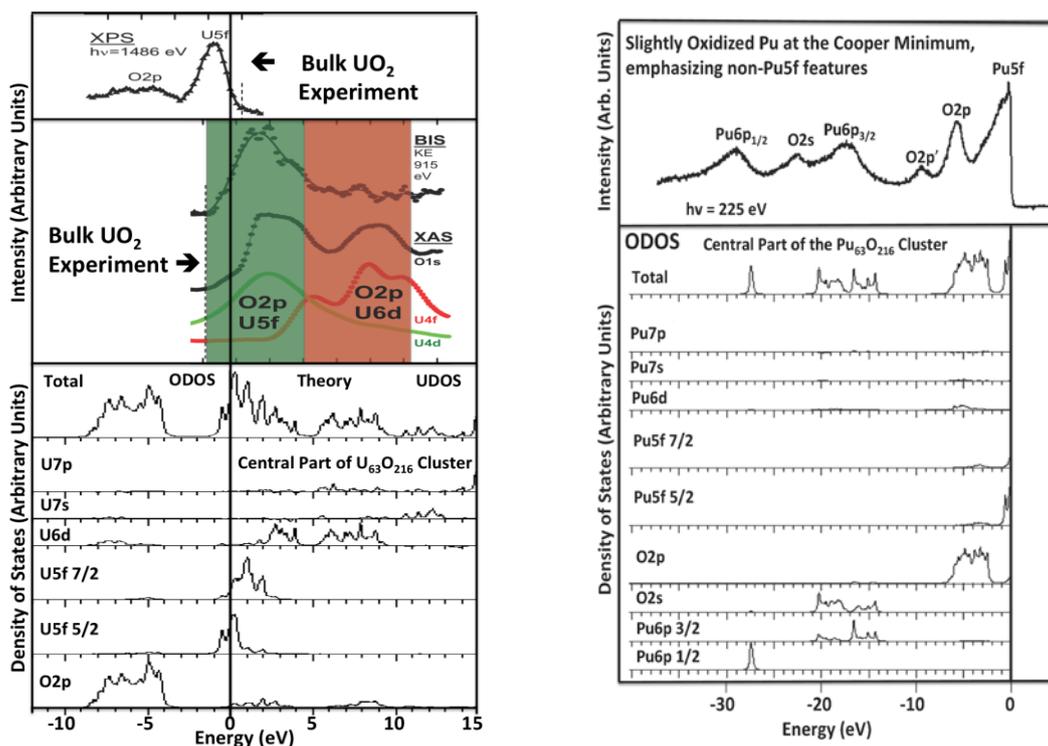


Рис. 6. Сравнение экспериментальных спектров и результатов расчетов кластеров урана и плутония

С другой стороны, при моделировании электронного строения конечными фрагментами решетки отсутствие щели между заполненными и вакантными состояниями не означает, что соединение будет проводником. Во-первых, в кластерах верхнее заполненное состояние (HOMO) и нижнее вакантное (LUMO) могут принадлежать одному атому, и переход электрона между ними не означает перенос заряда по кристаллу. Во-вторых, если атомы металла не являются ближайшими соседями, то для перехода между ними электрону придется преодолевать потенциальные барьеры, которые существенно увеличат энергию активации зарядового переноса. В-третьих, переход электрона между двумя атомами металла сопровождается трансформацией электронного строения ближайших атомов в решетке, что может повлиять на положения начального и конечного уровней, то есть изменить энергию перехода.

В применение к диоксидам, кластерный подход позволил напрямую оценить нижнюю границу энергий переходов с занятых $5f_{5/2}$ на вакантные $5f_{5/2}$ молекулярные орбитали, локализованные на различных атомах актинида. Для моделирования возбужденных состояний, соответствующих таким переходам, в работе была использована процедура “переходного состояния” Слэтера. Выполненные расчеты показали, что энергия перехода электрона с одного атома актинида на другой не может быть ниже 1.0 и 0.9 эВ в UO_2 и PuO_2 соответственно. То есть, несмотря на частично заполненную $5f_{5/2}$ зону, металлическая проводимость не может иметь места в этих соединениях.

Исследование возбужденных состояний было продолжено для низкосимметричного тетрафторида тория, где были рассмотрены эффекты ионизации

электронных состояний в широком интервале энергий от 0 до 35 эВ. Расчеты возбужденных состояний кластера Th_9F_{59} также проводились с использованием процедуры “переходного состояния” Слэтера. Моделирование эффектов релаксации электронной структуры, приводящих к полному или частичному экранированию дырок, возникающих при ионизации, показало, что сдвиги основных зон в случае экранированных и неэкранированных дырок заметно отличаются. Сравнение величин сдвигов основных полос, полученных в расчетах для двух типов дырок, с экспериментальными спектрами показало, что положения $\text{Th}6p_{1/2}$, $\text{F}2s$ и $\text{Th}6s$ пиков, с учетом сдвигов, найденных для неэкранированных дырок лучше согласуются с экспериментальными РЭС. Однако, из сравнения формы экспериментального спектра и спектров, с учетом сдвигов для экранированных и неэкранированных дырок, сделано предположение, что вероятнее всего, ионизация электронных состояний в этой энергетической области сопровождается некоторой промежуточной релаксацией электронной плотности.

Четвертая глава посвящена исследованию электронного строения кластеров и наночастиц, образующихся из гцк-решетки металлического плутония. Рассмотрены объекты четырех размеров – из 2, 19, 79 и 201 атомов плутония. Анализируется влияние граничных условий (кластер в кристалле или свободная наночастица) и размеров объекта на перераспределение электронной плотности между поверхностью и внутренней частью кластеров, а также между $5f$, $6d$, $7s$ и $7p$ состояниями неэквивалентных атомов плутония. Впервые изучена связь между межатомными расстояниями и суммарным спиновым моментом на атомах, а также между сдвигами внутренних $6s$ и $4f$ уровней и положением соответствующих атомов на поверхности и внутри частицы.

На первом этапе, на примере молекулы Pu_2 рассмотрена связь межатомного расстояния и характеристик $\text{Pu} - \text{Pu}$ взаимодействия. Установлено, что длина связи в димере плутония определяется двумя конкурирующими механизмами: при уменьшении расстояния увеличивается энергия ковалентной связи за счет участия в ней $5f$ -орбиталей, и одновременно понижается энергия магнитного взаимодействия за счет уменьшения суммарных спиновых моментов $5f$ -оболочек, а при увеличении расстояния, наоборот, уменьшается энергия связи, но увеличивается энергия магнитного взаимодействия. Сравнение полных энергий димера в двух конфигурациях показало, что высокоспиновое состояние с длиной связи 4.1 \AA является более выгодным. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными об отсутствии магнитных моментов на атомах в гцк-кристалле с короткими расстояниями Pu-Pu 3.28 \AA .

На следующем этапе были рассмотрены фрагменты кристаллической решетки гцк- Pu из 19 и 79 атомов и свободные наночастицы Pu_{19} и Pu_{79} , которые могут быть получены из кристаллических кластеров. Структура этих объектов показана на Рис. 7. В первом случае использовались фиксированные

положения атомов, соответствующие регулярному кристаллу, и граничные условия “расширенный кластер”, а во втором – моделировалась релаксация положений атомов в изолированной частице при переходе фрагмента решетки в вакуум. Оптимизация геометрии свободных наночастиц показала, что релаксация структуры уменьшает межатомные расстояния с 3.28 Å (в регулярном кристалле) до 3.13 – 3.18 Å в глубине частицы и до 3.07 - 3.20 Å на её поверхности. При этом вклад 5f состояний в химическую связь комплекса увеличивается, а числа заполнения этих орбиталей оказывается несколько меньше, чем в кристаллическом фрагменте.

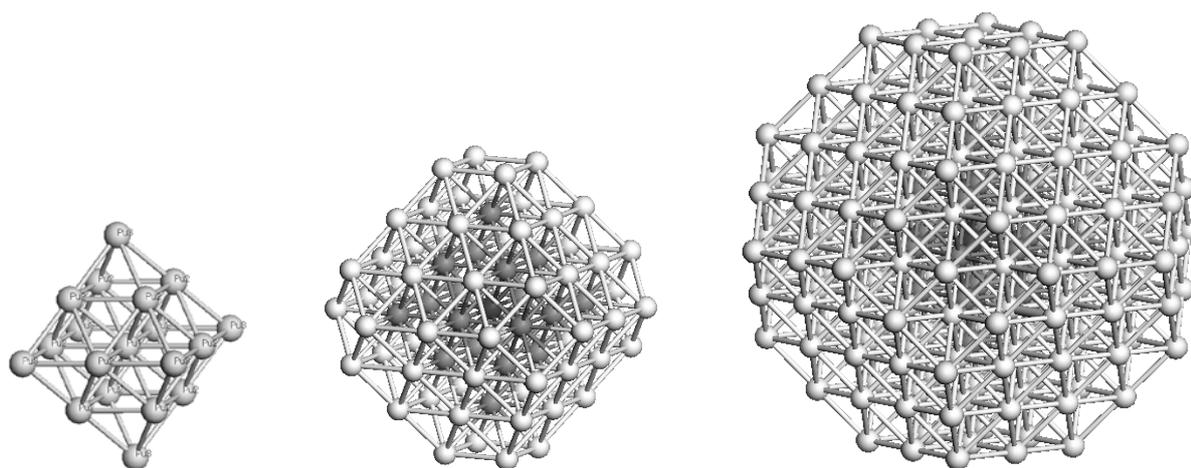


Рис. 7. Структура кластеров Pu_{19} , Pu_{79} и Pu_{201} в гцк- фазе кристаллического Pu

Расчеты свободных наночастиц Pu_{19} и Pu_{79} также показали, что наиболее стабильными будут симметричные изомеры, соответствующие точечным группам не ниже D_{4h} . При этом, характеристики систем с более высокой и менее высокой симметрией оказываются близкими.

Проведенный анализ положений внутренних уровней показал, что сдвиги энергий 6s состояний в наночастицах Pu_{19} и Pu_{79} хорошо коррелируют с величинами эффективных зарядов на атомах: у отрицательно заряженных атомов они смещаются в область высоких энергий, а у положительно заряженных атомов в область низких энергий. Напротив, внутренние уровни 4f типа атомов с комплектным окружением, независимо от знака и величины их зарядов, имеют энергию ниже, чем 4f уровни поверхностных атомов с меньшим числом ближайших соседей. Таким образом, сдвиги внутренних уровней s-типа могут служить индикатором зарядового состояния неэквивалентных атомов, а положения 4f зон связаны с наличием или отсутствием комплектного ближайшего окружения у различных атомов в системе.

Расчеты различных объектов, полученных из решетки гцк- Pu , позволили проследить эволюцию полных плотностей состояний центрального атома $Pu1$ при увеличении размеров частицы. На Рисунке 8 (слева) собраны результаты всех расчетов и экспериментальные спектры, полученные с использованием

резонансной фотоэмиссионной спектроскопии (RESPES). Во всех случаях имеет место хорошее согласие теоретических $6p$, $5f$ и $6d$ зон с экспериментальными пиками, а при увеличении размеров объекта теоретические результаты становятся ближе к экспериментальным данным, соответствующим объему регулярного кристалла.

Найденные в расчетах кристаллических фрагментов и наночастиц плотности $4f$ состояний были сопоставлены с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами δ - и α -Pu (Рис. 8 в центре). Получено, что расчетное значение спин-орбитального расщепления находится в хорошем согласии с экспериментом, при этом, наилучшее совпадение имеет место для кристаллического фрагмента Pu_{79} с использованием граничных условий “расширенного кластера”.

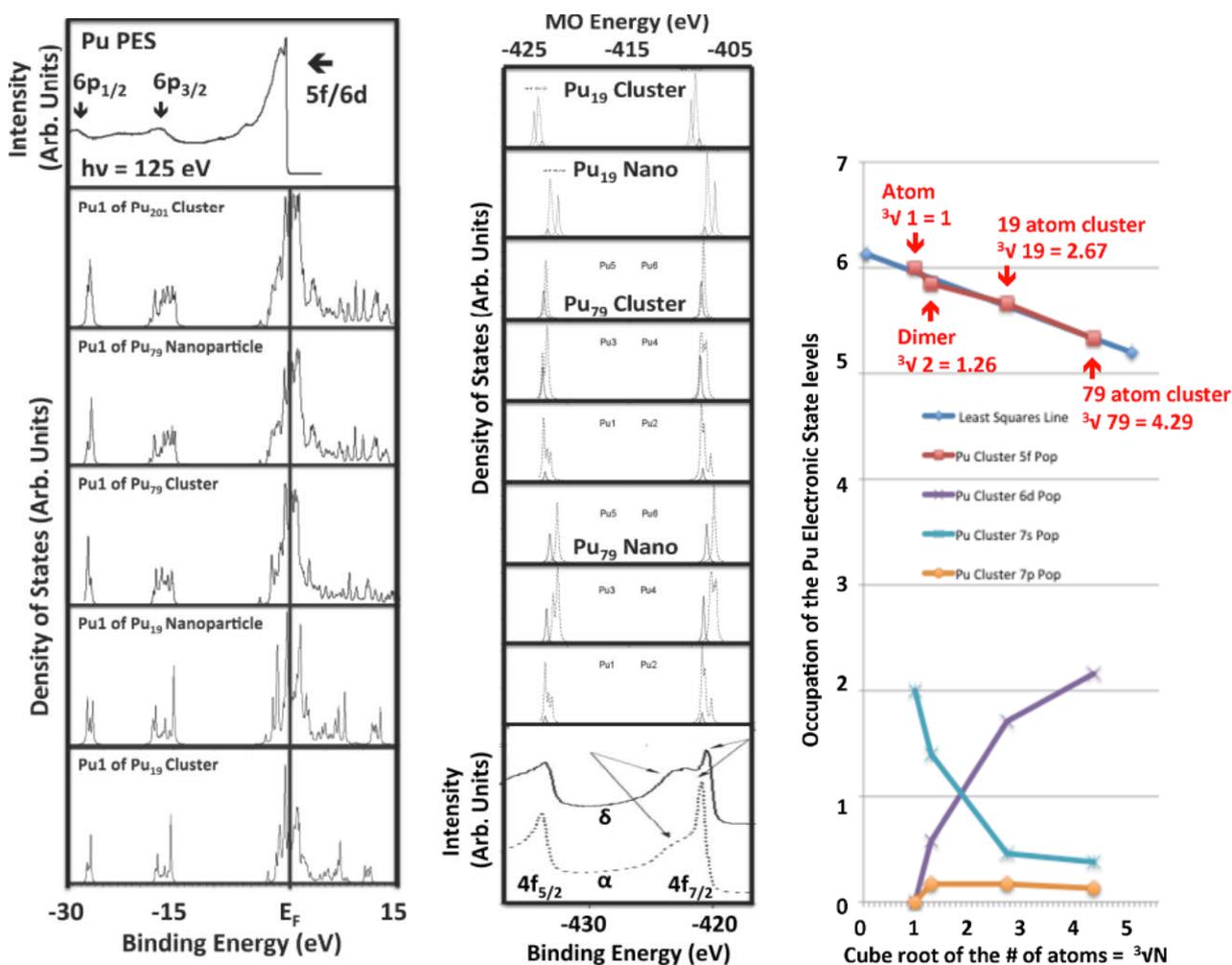


Рис. 8. Слева: сравнение экспериментального спектра с плотностями состояний центрального атома PuI в кластерах и наночастицах различного размера. В центре: сравнение фотоэмиссионных спектров δ - и α -Pu с парциальными плотностями $4f$ -состояний в кластерах и наночастицах. Справа: зависимость средних заселенностей $5f$, $6d$, $7s$ и $7p$ состояний от кубического корня числа атомов в кластере

Наибольший интерес для понимания свойств металлического плутония, в частности δ фазы, представляет число $5f$ электронов на атомах (n_{5f}). В последнее время в литературе общепринятой оценкой n_{5f} в кристаллах металлического плутония на основе как теоретических, так и экспериментальных данных стал интервал от 5.2 до 5.4. Кроме того, появляется все больше данных о присутствии смешанной валентности в основном состоянии этих материалов, которая предполагает флуктуации между тремя целочисленными конфигурациями $5f^4$, $5f^5$ и $5f^6$. Однако, по какому пути происходит изменение n_{5f} при переходе от отдельного атома к основному состоянию регулярного кристалла было неясно.

Предварительный анализ чисел заполнения внешних оболочек плутония в объектах, содержащих от 2 до 79 атомов, и их зависимость от размера объекта, приведенная в правой части Рис. 8, показали, что для всех состояний, кроме $5f$ есть признаки достижения “насыщения” или асимптотического поведения. Однако, линейная зависимость n_{5f} не позволяла провести надежную экстраполяцию этой величины для объема регулярного кристалла. Данный факт был основной мотивацией для проведения трудоемких расчетов кластера Pu_{201} , его структура показана на Рис.7. После окончания этого расчета на основе найденных заселенностей $5f$, $6d$, $7s$ и $7p$ орбиталей, показанных в Таблице 3, была построена результирующая зависимость как средних чисел заполнения, так и их значений для $Pu1$, $Pu2$, $Pu3$ от кубического корня из числа атомов в системе. Все полученные графики приведены на Рис. 9.

Таблица 3 Конфигурации атомов различных типов, полученные в РДВ расчетах кристаллических фрагментов Pu_{19} , Pu_{79} и Pu_{201} .

Объект	Pu_{19} кластер в кристалле	Pu_{79} кластер в кристалле	Pu_{201} кластер в кристалле
Pu1	$5f^{5.30} 6d^{2.15} 7s^{0.57} 7p^{-0.12}$	$5f^{5.24} 6d^{1.98} 7s^{0.75} 7p^{0.22}$	$5f^{5.30} 6d^{1.96} 7s^{0.74} 7p^{0.26}$
Pu2	$5f^{5.59} 6d^{1.47} 7s^{0.79} 7p^{0.11}$	$5f^{5.20} 6d^{2.12} 7s^{0.73} 7p^{0.16}$	$5f^{5.28} 6d^{1.98} 7s^{0.73} 7p^{0.24}$
Pu3	$5f^{6.23} 6d^{1.22} 7s^{0.55} 7p^{0.08}$	$5f^{5.18} 6d^{2.25} 7s^{0.70} 7p^{0.11}$	$5f^{5.17} 6d^{1.99} 7s^{0.70} 7p^{0.21}$
Pu4		$5f^{6.17} 6d^{1.95} 7s^{0.72} 7p^{0.14}$	$5f^{6.54} 6d^{2.33} 7s^{0.75} 7p^{0.25}$
Pu5		$5f^{5.86} 6d^{1.46} 7s^{0.65} 7p^{0.15}$	$5f^{6.67} 6d^{2.40} 7s^{0.73} 7p^{0.21}$
Pu6		$5f^{4.95} 6d^{1.10} 7s^{0.58} 7p^{0.14}$	$5f^{6.41} 6d^{2.43} 7s^{0.72} 7p^{0.17}$
Pu7			$5f^{5.00} 6d^{1.65} 7s^{0.62} 7p^{0.16}$
Pu8			$5f^{5.80} 6d^{1.74} 7s^{0.67} 7p^{0.16}$
Pu9			$5f^{6.16} 6d^{1.79} 7s^{0.68} 7p^{0.18}$
Pu10			$5f^{4.25} 6d^{1.31} 7s^{0.60} 7p^{0.13}$
Pu11			$5f^{4.08} 6d^{1.27} 7s^{0.61} 7p^{0.14}$
Pu12			$5f^{3.51} 6d^{0.96} 7s^{0.55} 7p^{0.12}$
Средние конфигурации	$5f^{5.78} 6d^{1.43} 7s^{0.70} 7p^{0.09}$	$5f^{5.52} 6d^{1.67} 7s^{0.67} 7p^{0.14}$	$5f^{5.38} 6d^{1.78} 7s^{0.67} 7p^{0.17}$

Найдено, что эффективное число $5f$ электронов на атоме уменьшается при переходе от поверхности в глубину кластера, что согласуется с результатами, полученными для тонких пленок металлического плутония. Аналогичная

тенденция имеет место и для 7s состояний. Напротив, значительное увеличение заселенностей 6d оболочек внутренних атомов показало, что они аккумулируют электронную плотность с внешних атомов частицы. Анализ эффективных зарядов на атомах показал значительный перенос электронов с поверхности в центральную область комплекса.

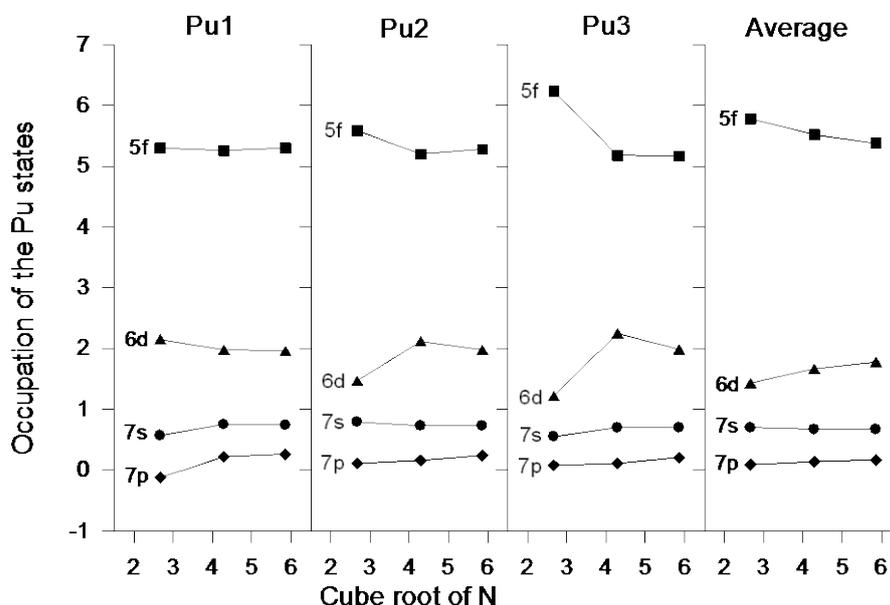


Рис. 9. Зависимость заселенностей 5f, 6d, 7s и 7p состояний атомов Pu1, Pu2, Pu3 и средних значений в кристаллических кластерах от кубического корня из числа атомов в кластере

Получено, что при увеличении размеров кластеров и наночастиц число 5f электронов уменьшается, как на центральном атоме, так и в среднем для всего кластера. При этом заполнение 5f оболочки центрального атома, находящегося в условиях, максимально близких к объему кристалла, во всех случаях ниже, чем средние значения для соответствующего кластера. Экстраполяция этой зависимости на системы еще большего размера дает величину, близкую к 5.2, которая хорошо согласуется как с заселенностью 5f оболочки центрального атома в кластерах Pu₇₉ и Pu₂₀₁, так и с экспериментальными оценками. Получено, что поведение заселенностей 7s орбиталей аналогично 5f, напротив, заполнение 6d состояний увеличивается при увеличении размеров кластера.

В пятой главе дан детальный анализ возможностей связывания атомов и ионов актинидов фуллеренами трех различных типов – C₂₈, C₄₀ и C₆₀. Особое внимание уделено эндодральной форме этих систем, как наиболее энергетически предпочтительной. Структура таких комплексов показана на Рис. 10. Для C₆₀, имеющего большой радиус оболочки, рассмотрены, как центральное положение инкапсулированного атома металла, так и вблизи стенки фуллерена. Изучено влияние ионизации на стабильность таких систем с актинидами от Th до Md.

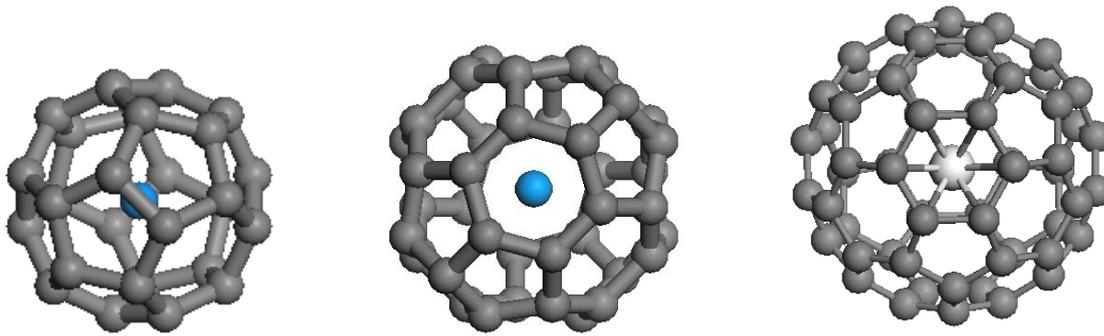


Рис. 10. Структура эндоэдральных кластеров $An@C_{28}$, $An@C_{40}$ и $An@C_{60}$

Впервые проведенное неэмпирическое моделирование энергетических характеристик нейтральных органометаллических наночастиц $An@C_{28}$, $An@C_{40}$ и $An@C_{60}$ подтвердило ранее сделанное предположение о том, что такие системы для легких актинидов могут быть очень стабильными. При этом в случае комплексов $An@C_{40}$ стабильные системы будут существовать и для актинидов второй половины ряда от $Cm@C_{40}$ до $Fm@C_{40}$, а в случае $An@C_{60}$ все рассмотренные комплексы от $Th@C_{60}$ до $Md@C_{60}$ будут энергетически более выгодными, чем суперпозиция изолированного фуллерена и атома актинида. Получено, что во всех трех типах рассмотренных систем наиболее стабильными должны быть частицы с атомом протактиния.

При изучении кластеров $An@C_{28}$, радиус которых ($\sim 2.5 \text{ \AA}$) немного меньше, чем требуется атому актинида, особый интерес представляла структура химического связывания. Анализ заселенностей перекрывания $C2p$ и $5f$, $6d$, $7s$, $7p$ АО актинидов, полученных в РДВ расчетах и приведенных в Таблице 4, показал, что в наиболее стабильных кластерах $An6d$ и $5f$ орбитали играют сравнимые роли в химическом связывании атома актинида и оболочки C_{28} .

Таблица 4 Заселенности перекрывания $An6d$, $5f$, $7s$, $7p$ и $C2p$ АО, полученные в РДВ расчетах $An@C_{28}$ (на каждую пару взаимодействующих атомов, $10^{-3}e$).

Orbitals	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
$An5f - C_{12}p$	31	42	43	32	21	15	13	9	5	2	-1	-2
$C_{22}p$	29	33	30	22	23	16	12	8	5	2	-1	-5
$C_{32}p$	33	41	41	31	22	17	14	10	6	2	-1	-4
$An6d - C_{12}p$	28	22	25	6	0	2	0	-4	-6	-10	-15	-18
$C_{22}p$	49	40	38	19	17	16	14	10	7	3	-2	-8
$C_{32}p$	45	38	40	17	12	11	11	7	3	-2	-7	-10
$An7s - C_{12}p$	-5	0	0	2	-1	-3	-4	-5	-7	-8	-9	-5
$C_{22}p$	2	7	8	10	11	11	10	11	11	12	13	14
$C_{32}p$	5	11	13	16	15	15	16	17	19	20	21	23
$An7p - C_{12}p$	3	3	4	4	4	5	6	6	7	8	8	3
$C_{22}p$	-16	-16	-14	-14	-14	-14	-12	-12	-11	-10	-9	-8
$C_{32}p$	-13	-13	-13	-14	-13	-11	-9	-9	-8	-7	-7	-5

Этот результат был отчасти прогнозируемым, поскольку в расчетах оксидов и фторидов актинидов, с примерно такими же межатомными расстояниями, было получено, что основные вклады в связь дают $An6d$ АО, а на втором месте стоит $An5f-O(F)2p$ взаимодействие, вклады которого примерно в три раза меньше, чем у $An6d-O(F)2p$. Принципиальным отличием $An@C_{28}$ от оксидов и фторидов является резкое увеличение числа ближайших соседей – почти в три раза, что и приводит к ситуации, когда вклады в связь $5f$ оболочек Pa , U , Np , Pu становятся основными. Однако, заселенности перекрывания $An5f-C2p$ состояний значительно уменьшаются от $Pa@C_{28}$ до $Sm@C_{28}$ (на $2/3$). С другой стороны, наиболее стабильные вклады в связь в рассмотренном ряду получены для $An7s$ орбиталей. Анти-связывающий характер $An7p-C2p$ взаимодействия был ожидаемым, поскольку в UO_2 и PuO_2 вклады этих АО были также отрицательными.

Сравнение характеристик эндоэдральных кластеров $An@C_{40}$ с симметрией T_d и D_2 показало, что менее стабильный T_d – изомер пустого фуллерена C_{40} лучше связывает атомы актинидов, чем системы D_2 – типа. В случае эндоэдральных комплексов $An@C_{60}$ получено, что даже для наиболее химически активных актинидов первой половины ряда изомеры с центральным положением атома металла оказываются значительно менее стабильными, чем структуры с низкой симметрией, в которых атом актинида находится вблизи стенки фуллерена и имеет только шесть ближайших соседей.

Найдено, что связывание атомов актинидов в эндоэдральных фуллеренах $An@C_{28}$, $An@C_{40}$ и $An@C_{60}$ является значительно более прочным, чем в экзоэдральных и “networked” формах таких комплексов. Оценка энтальпий реакций образования эндофуллеренов $Th@C_{28}$, $Pa@C_{28}$ и $U@C_{28}$ для $T = 298$ К подтвердила их высокую стабильность.

Получено, что во всех исследованных комплексах $An@C_{28}$, $An@C_{40}$ и $An@C_{60}$ имеет место значительная гибридизация $C2p$ и $An5f$ состояний. При этом, в отличие от кластеров $An@C_{28}$, вклады $An5f$ орбиталей легких актинидов в химическое связывание с оболочками C_{40} и C_{60} меньше, чем у основного $An6d-C2p$ взаимодействия почти в три и два раза соответственно.

Для понимания свойств таких систем и перспектив их практического применения было также важно оценить их стабильность по отношению к процессам ионизации. На данном этапе работы с использованием двух неэмпирических методов $DMol^3$ в скалярно-релятивистском приближении и полностью релятивистского метода РДВ были выполнены теоретические расчеты электронного строения заряженных эндофуллеренов $An@C_{28}^{Z+}$, $An@C_{40}^{Z+}$ и $An@C_{60}^{Z+}$ (An – актиниды от Th до Md) в различных катионных состояниях ($Z = 1, 2, 3, 4$). Интерес представляло вычисление энергий ионизации каждого из таких кластеров, оценка влияния зарядового состояния частицы на её стабильность и энергию взаимодействия актинида с оболочкой, а также определение того, в какой части комплексов $An@C_N^{Z+}$ происходит наибольшая деформация электронной плотности при ионизации.

Исследование положительно заряженных эндоэдральных фуллеренов показало, что при ионизации электроны уходят с орбиталей оболочки, что в свою очередь, приводит к дополнительному смещению электронной плотности от атомов углерода к актиниду, в результате его положительный заряд монотонно уменьшается.

Найдено, что во всех заряженных системах $An@C_{40}^{Z+}$ и $An@C_{60}^{Z+}$ прочность связи инкапсулированного атома актинида с оболочкой монотонно растет с увеличением заряда кластера, в отличие от комплексов $An@C_{28}^{Z+}$, где энергия этого взаимодействия, показанная в Таблице 5, меняется немонотонно, достигая максимумов в $Pa@C_{28}^{1+}$, $U@C_{28}^{2+}$, $Np@C_{28}^{3+}$ и $Pu@C_{28}^{4+}$, имеющих закрытые оболочки. Эффект закрытых оболочек связан с тем, что фуллерены (как C_{28} , так и C_{40} и C_{60}) могут вести себя, как четырех-валентные супер-атомы, что в случае комплексов $An@C_{28}$ проявляется не только в экстремальных значениях E_{int} , но и в увеличении с 0.1 до 2.4 – 2.6 эВ запрещенной зоны (разности энергий НОМО и ЛУМО) в этих кластерах. Выше отмечалось, что в системах $An@C_{40}$ E_{int} меняется монотонно, однако увеличение запрещенной зоны в комплексах $Pa@C_{40}^{1+}$, $U@C_{40}^{2+}$, $Np@C_{40}^{3+}$ и $Pu@C_{40}^{4+}$ все-таки происходит (с 0.1 до 1.4, 0.4 и 0.16 эВ соответственно), В случае кластеров $An@C_{60}^{Z+}$, где актинид взаимодействует только с 6 атомами углерода, свойства фуллерена, как четырех-валентного объекта в исследованных системах не проявляются.

Таблица 5 Энергии взаимодействия актинида с оболочкой E_{int} (эВ) в эндофуллеренах $An@C_{28}^{Z+}$ в различных зарядовых состояниях ($Z = 0, +1, +2, +3, +4$)

Фуллерен	Заряд комплекса (Z)				
	0	+1	+2	+3	+4
$Th@C_{28}^{Z+}$	9.0	8.6	8.1	7.7	7.4
$Pa@C_{28}^{Z+}$	12.9	14.5	14.2	13.8	13.2
$U@C_{28}^{Z+}$	12.5	14.2	16.0	15.7	15.1
$Np@C_{28}^{Z+}$	10.4	12.1	14.1	15.9	15.4
$Pu@C_{28}^{Z+}$	6.1	8.0	9.8	11.5	13.0
$Am@C_{28}^{Z+}$	3.9	5.5	6.9	8.2	9.4
$Cm@C_{28}^{Z+}$	3.8	4.5	5.0	5.4	6.3
$Bk@C_{28}^{Z+}$	3.6	4.1	4.6	5.2	5.9
$Cf@C_{28}^{Z+}$	2.8	3.7	4.2	4.7	5.2
$Es@C_{28}^{Z+}$	1.9	2.6	3.3	3.7	4.2
$Fm@C_{28}^{Z+}$	0.5	1.1	1.8	2.4	2.8
$Md@C_{28}^{Z+}$	-0.7	-0.3	0.2	0.6	1.0

Исследование структуры химического связывания заряженных кластеров показало, что тенденции изменения вкладов 5f, 6d и 7s орбиталей в связь актинида и оболочки с ростом Z существенно отличаются в эндофуллеренах

различных типов. Во всех кластерах $An@C_{28}^{Z+}$ An6d – C2p взаимодействие монотонно ослабляется, тогда как во всех $An@C_{40}^{Z+}$ оно усиливается. В системах от $Th@C_{60}^{Z+}$ до $Bk@C_{60}^{Z+}$ (включительно) вклады An6d-C2p АО для ближайших соседей уменьшаются с ростом Z , тогда как для вторых и третьих – увеличиваются, а начиная с $Cf@C_{60}^{Z+}$ и до $Md@C_{60}^{Z+}$ – увеличиваются для всех трех соседей. Для An5f-C2p взаимодействия в $An@C_{28}^{Z+}$ имеет место сложная зависимость: от тория до урана соответствующие заселенности перекрывания либо не меняются, либо слабо уменьшаются с ростом Z , а начиная с нептуния – монотонно увеличиваются, с другой стороны, во всех исследованных $An@C_{40}^{Z+}$ n_{ij} An5f-C2p АО монотонно увеличиваются с ростом Z . В системах $An@C_{60}^{Z+}$ вклад 5f АО в связывание с ростом Z либо не меняется, либо уменьшается для всех трех типов соседей атома актинида. Общей закономерностью в химическом связывании всех трех систем является монотонное усиление связующей роли An7s состояний с ростом Z , причем в случае $An@C_{60}^{Z+}$ эта тенденция имеет место для всех трех соседей инкапсулированного атома.

В шестой главе приводятся результаты исследования комплексов плутония с двумя типами органических молекул диамидов: $C_3N_2H_2O_2(CH_3)_4$ tetramethylmalonamide (ТММА) с обычной структурой и бициклической - $C_8N_2H_{10}O_2(CH_3)_2$ dimethylbicyclicdiamide (DMDA). Кроме простейших систем, состоящих из одного иона металла и одного органического лиганда, рассмотрены комплексы, содержащие две, три и четыре молекулы диамидов, взаимодействующих с одним ионом актинида.

На первом этапе были рассмотрены различные гипотетические модели взаимодействия нейтрального атома и ионов плутония с органическими лигандами в условиях, когда другие взаимодействия отсутствуют. Проведенный в работе теоретический поиск структур нейтральных и заряженных комплексов DMDA- Pu^{n+} ($n = 1 - 6$) в газовой фазе, с одной стороны, подтвердил высокую активность атома плутония в низких степенях окисления, способную значительно деформировать структуру взаимодействующей с ним молекулы диамида, и с другой стороны, в более реальных зарядовых состояниях +3 и +4 расчеты показали возможность образования только бидентатных структур, что согласуется с существующими экспериментальными представлениями о связывании актинидов в таких системах.

Сравнение энергий диссоциации комплексов на свободные лиганды и ион актинида и энергий взаимодействия Pu^{n+} с соседними атомами в бициклических комплексах $DMDA-Pu^{n+}$, $DMDA_2Pu^{n+}$, $DMDA_3Pu^{n+}$, $DMDA_4Pu^{n+}$ и нециклических $TMMA-Pu^{n+}$, $TMMA_2Pu^{n+}$, $TMMA_3Pu^{n+}$, $TMMA_4Pu^{n+}$, - показало, что в газовой фазе системы первого типа лишь немного стабильнее, чем – второго, то есть различия в геометрической структуре органических молекул не могут объяснить значительно большую эффективность бициклических диамидов в экстракции актинидов, найденную экспериментально. Поэтому на

следующем этапе работы было проведено моделирование реальных условий процессов экстракции плутония в кислотных растворах. Для исследования взаимодействия плутония с окружающими молекулами в растворах использовались, как неявный (“implicit”) способ описания этого взаимодействия с помощью потенциала COSMO, так и подход (“explicit”), основанный на прямом включении в изучаемую систему нескольких десятков молекул воды, группировок NO_3^- (Cl^-) и ионов H^+ , моделирующих полное молекулярное окружение наноразмерных комплексов в растворах азотной и соляной кислот.

В качестве первого шага был выполнен поиск оптимальных составов и структур комплексов плутония, образующихся в системах, содержащих ион металла, 3 – 6 ионов (Cl^- или нитрат-ионов NO_3^-) и 22 – 32 молекулы воды. Поскольку в этих “много-молекулярных” системах интерес представляло взаимодействие актинида с Cl^- , NO_3^- и только теми молекулами воды, которые входили в комплекс, то для оценки прочности этих связей вычислялись энергии взаимодействия (E_i). Для этого в каждом случае после получения оптимальной структуры системы и её энергии атомизации (E_b) выполнялся дополнительный расчет модельной системы, где положения атомов O, N, Cl и H соответствовали результирующей оптимальной геометрии, а ион Pu был удален на 20 Å. Разность полных энергий, полученных в двух расчетах, давала искомую энергию взаимодействия (E_i) между металлом и молекулами (и ионами), образующими его комплекс. Результаты этих расчетов приведены на Рис. 11.

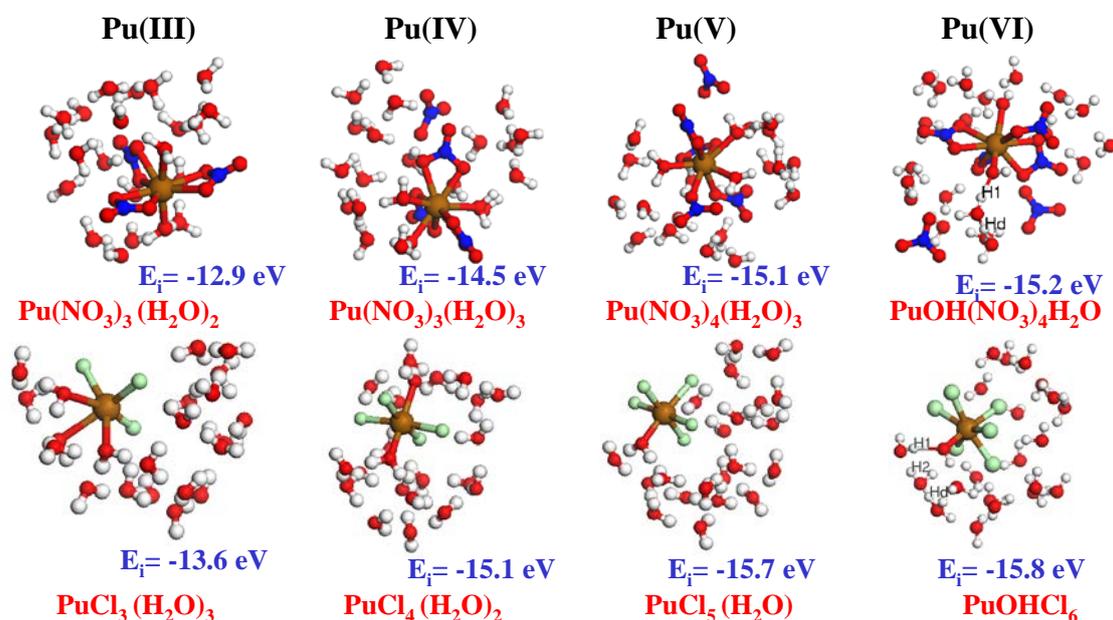


Рис. 11. Структура и энергии взаимодействия комплексов свободных ионов плутония в растворах азотной и соляной кислот

Из рисунка видно, что результаты оптимизации геометрии систем Pu(VI) существенно отличались от полученных для других степеней окисления – в обоих случаях произошел гидролиз одной молекулы воды, в результате которого образовались связи Pu – OH, с расстояниями Pu – O 2.05 и 2.19 Å (в соляной и азотной кислоте соответственно), а O – H – около 1 Å. Можно также проследить, как протекал процесс гидролиза в обеих системах: сначала освободившийся после диссоциации молекулы воды атом водорода (обозначен H₁) смещался к соседней молекуле воды с образованием оксония H₃O, далее в случае азотной кислоты один из атомов водорода этого оксония (обозначен H_d) смещался к следующей молекуле воды с образованием диоксония. В случае соляной кислоты процесс оказался длиннее: после перехода H₁ и образования оксония один из трех его атомов (обозначенный H₂) уходил на следующую молекулу воды с образованием нового оксония, и уже один из его атомов (H_d) становился общим с третьей молекулой воды, в результате также формировался диоксоний. Таким образом, моделирование процессов сольватации плутония в двух типах растворов показало, что энергетически образование комплексов с ионами Cl⁻, NO₃⁻ и водой может конкурировать с процессами связывания актинидов молекулами диаминов.

Следующим этапом исследования процессов связывания актинидов в растворах было моделирование взаимодействия плутония с одной молекулой диамида в присутствии нитрат-ионов. В отличие от газовой фазы рассматривались нейтральные системы, а степень окисления металла задавалась числом нитрат-ионов, которые в стартовых конфигурациях были бидентатными и располагались от центра металла на расстояниях, характерных для комплексов в растворах. Последние - моделировались потенциалом COSMO. Были выполнены две серии расчетов: 1) систем Pu(NO₃)_ZDMDA и 2) Pu(NO₃)_ZTMMA (Z = 3, 4, 5 и 6).

Хотя в стартовых конфигурациях Pu(NO₃)_ZL все нитрат-ионы были бидентатными, однако, только при Z = 3 они остались таковыми и в оптимизированных системах, с к.ч. металла = 8. Для Z = 4 в комплексах с DMDA все четыре нитрат-иона также остались бидентатными (к.ч. = 10), но в системе с TMMA одна группировка NO₃⁻ трансформировалась в монодентатную (к.ч. = 9). В случае Z = 5 оба типа органических лигандов формировали однотипные комплексы с плутонием и NO₃⁻, четыре из которых были бидентатными и один – монодентатный (к.ч. = 11). Принципиальные отличия в системах с DMDA и TMMA были получены для высшей степени окисления плутония. Кроме того, что в первом кластере соотношение бидентатных и монодентатных NO₃⁻ было 4:1 (к.ч. = 11), а во втором - 3:2 (по одному нитрат-иону в каждой системе стали свободными), молекула TMMA трансформировалась из бидентатной (как это было в газовой фазе) в монодентатную, в результате к.ч. металла уменьшилось до 9. Результирующие структуры комплексов Pu(VI) с диамидами показаны на Рис. 12.

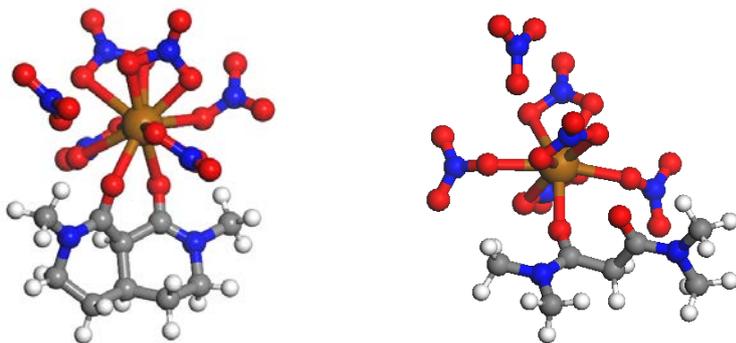


Рисунок 12 Геометрические структуры систем $Pu(NO_3)_6DMDA$ (слева) и $Pu(NO_3)_6TMMA$ (справа)

При рассмотрении объектов этого типа возник методический вопрос, связанный с тем, что энергия связи (или атомизации) оптимизированной системы E_{opt} , получаемая в расчете, включает все межатомные связи, при этом, ион актинида взаимодействует, как с нитрат-ионами, так и с молекулами диамидов. Поскольку целью работы было исследование связывания актинида именно молекулами диамидов, требовалось из всего многообразия взаимодействий “выделить” энергию только этой связи (E_{im}). Для решения данной задачи была разработана процедура, основанная на расчете трех модельных систем, показанных на Рис. 13. Сначала исключались все взаимодействия между металлом и его соседями (E_{r1}), затем – только между металлом и лигандом, а также между нитрат-ионами и лигандом (E_{r2}), в третьей системе отсутствовали взаимодействия между металлом и нитрат-ионами, а также между молекулой диамида и нитрат-ионами (E_{r3}).

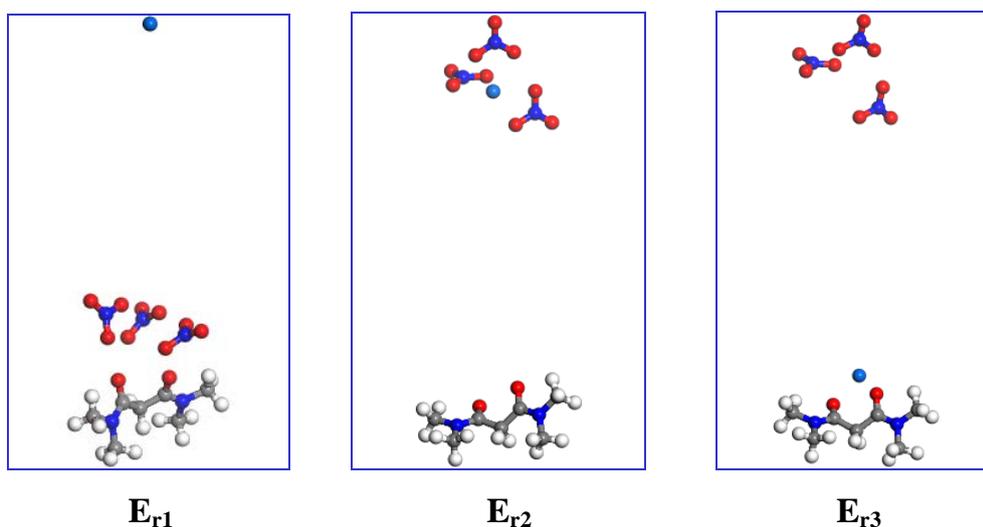


Рисунок 13 Геометрические структуры модельных систем, необходимых для вычисления энергии связи иона металла с органической молекулой

После выполнения всех расчетов и получения четырех величин E_{opt} , E_{r1} , E_{r2} и E_{r3} искомое значение E_{im} можно вычислить по формуле:

$$E_{im} = 1/2 (E_{opt} - E_{r1} - E_{r2} + E_{r3})$$

Полученное выражение легко обобщается на любую многоатомную систему, во всех случаях для выделения энергии связи иона актинида с определенным объектом или объектами требуется выполнить основной расчет (оптимизацию геометрии) и три модельных - последовательно исключая взаимодействия между отдельными частями системы. Интерес также представляла энергия взаимодействия актинида со всеми соседями в образовавшихся комплексах (E_i), как и в предыдущих разделах, она вычисляется, как разность энергий двух систем: $E_i = E_{opt} - E_{r1}$. Сравнение E_{im} и E_i позволяет оценить, какую долю в энергии взаимодействия актинида с соседними атомами составляет связь с органическими лигандами. В Таблице 6 приведены абсолютные значения E_{im} и E_i (для стабильных комплексов эти величины всегда отрицательны) для иона плутония в степенях окисления III, IV, V и VI с двумя типами молекул диамидов в присутствии нитрат-ионов и моделировании водного раствора потенциалом COSMO.

Таблица 6 Абсолютные значения энергий E_{im} и E_i (эВ), полученные для комплексов плутония с молекулами DMDA, TMMA и нитрат-ионами

Система	Энергия	Степень окисления актинида (Z)			
		III	IV	V	VI
Pu(NO ₃) _Z DMDA	E_{im}	2.68	2.83	2.68	2.54
	E_i	8.35	10.15	10.40	10.28
Pu(NO ₃) _Z TMMA	E_{im}	2.68	2.82	2.64	1.65
	E_i	8.30	9.71	10.55	9.23

Анализ Таблицы 6 показал, что в системах с одним лигандом значения E_{im} составляют менее трети от энергий всех взаимодействий актинида и примерно на 1 эВ меньше, чем E_i для Pu(III) в газовой фазе. Однако, в отличие от неё, в растворе комплексы диамидов с актинидом в степенях окисления IV, V и VI являются стабильными, причем, максимальное значение E_{im} получено для четырехвалентного плутония, хотя наибольшая величина E_i достигается для степени окисления V. Принципиальные отличия комплексов DMDA и TMMA с актинидом в высшей степени окисления привели к тому, что величины E_{im} для двух типов лигандов, которые для остальных степеней окисления практически одинаковы, в случае Pu(VI) оказались в полтора раза выше при взаимодействии с бициклической молекулой, чем с – нециклической.

На следующем этапе исследования было проведено моделирование взаимодействия плутония с двумя молекулами диамидов в присутствии нитрат-ионов. Как и в предыдущем случае, рассматривались нейтральные системы, а степень окисления металла задавалась числом нитрат-ионов. Присутствие в стартовых конфигурациях двух больших бидентатных молекул существенно сокращало свободное пространство вблизи атома металла для размещения нитрат-ионов на расстояниях, характерных для комплексов в растворах,

поэтому только в степенях окисления III и IV в стартовых конфигурациях все ионы NO_3^- были бидентатными, а в случае Pu(V) и Pu(VI) два нитрат-иона были бидентатными, а остальные - монодентатными. Водные растворы моделировались потенциалом COSMO. Были рассмотрены два типа систем: 1) $\text{Pu}(\text{NO}_3)_Z\text{DMDA}_2$ и 2) $\text{Pu}(\text{NO}_3)_Z\text{TMMA}_2$ ($Z = 3, 4, 5$ и 6).

Значительные отличия в окончательных структурах комплексов $\text{Pu}(\text{NO}_3)_Z\text{DMDA}_2$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_Z\text{TMMA}_2$ проявились уже в степени окисления III, в результате оптимизации геометрии один из лигандов TMMA трансформировался из бидентатного в монодентатный, тогда как бициклические молекулы оставались бидентатными во всех степенях окисления. Оптимизированные структуры $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3\text{DMDA}_2$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3\text{TMMA}_2$ приведены на Рис. 14. С увеличением степени окисления металла переход нециклических молекул из бидентатных в монодентатные продолжился, начиная с Pu(IV) оба лиганда стали монодентатными, и эта трансформация повторилась в присутствии пяти и шести нитрат-ионов.

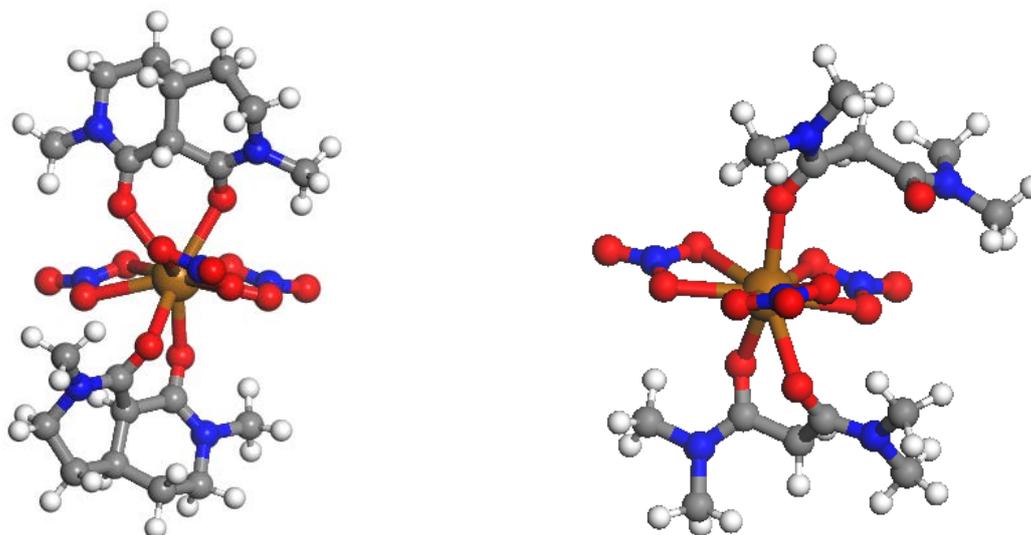


Рисунок 14 Геометрические структуры систем $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3\text{DMDA}_2$ (слева) и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3\text{TMMA}_2$ (справа)

В системах с двумя лигандами значения $|E_{\text{im}}|$, составляли около половины от энергий всех взаимодействий актиноида (E_i). В степени окисления III величина $|E_{\text{im}}|$ для бициклических систем примерно на 4 эВ меньше, чем E_i в газовой фазе, однако, для следующих степеней соотношение энергий принципиально меняется, в растворе эти комплексы являются стабильными, причем, максимальные значения $|E_{\text{im}}|$ (6.10 эВ) и $|E_i|$ (11.30 эВ) получены для четырехвалентного плутония. Поскольку в данном случае принципиальные отличия комплексов DMDA и TMMA имеют место для всех степеней окисления, то и величины $|E_{\text{im}}|$ для бициклических лигандов оказались значительно больше, чем для – нециклических.

На заключительном этапе были выполнены наиболее трудоемкие расчеты систем, содержащих кроме актинида и органического лиганда шестнадцать группировок NO_3^- и сорок молекул воды, образующих полное молекулярное окружение наноразмерных комплексов Pu-DMDA и Pu-TMMA в растворах азотной кислоты. Такое соотношение числа нитрат-ионов и молекул воды примерно соответствовали 46% раствору HNO_3 , данные нейтральные системы также содержали шестнадцать H^+ , произвольно распределенных между молекулами воды в виде ионов диоксония. В стартовых конфигурациях положения атома актинида относительно молекул DMDA и TMMA соответствовали полученным в газовой фазе, при этом, степень окисления заранее не задавалась, а зарядовое состояние металла формировалось в процессе образования комплексов, включающих органические лиганды, нитрат-группы и молекулы воды. Результирующие положения атомов, полученные в результате оптимизации геометрии систем DMDA-Pu 16HNO_3 $40\text{H}_2\text{O}$ и TMMA-Pu 16HNO_3 $40\text{H}_2\text{O}$, показаны на Рис. 15.

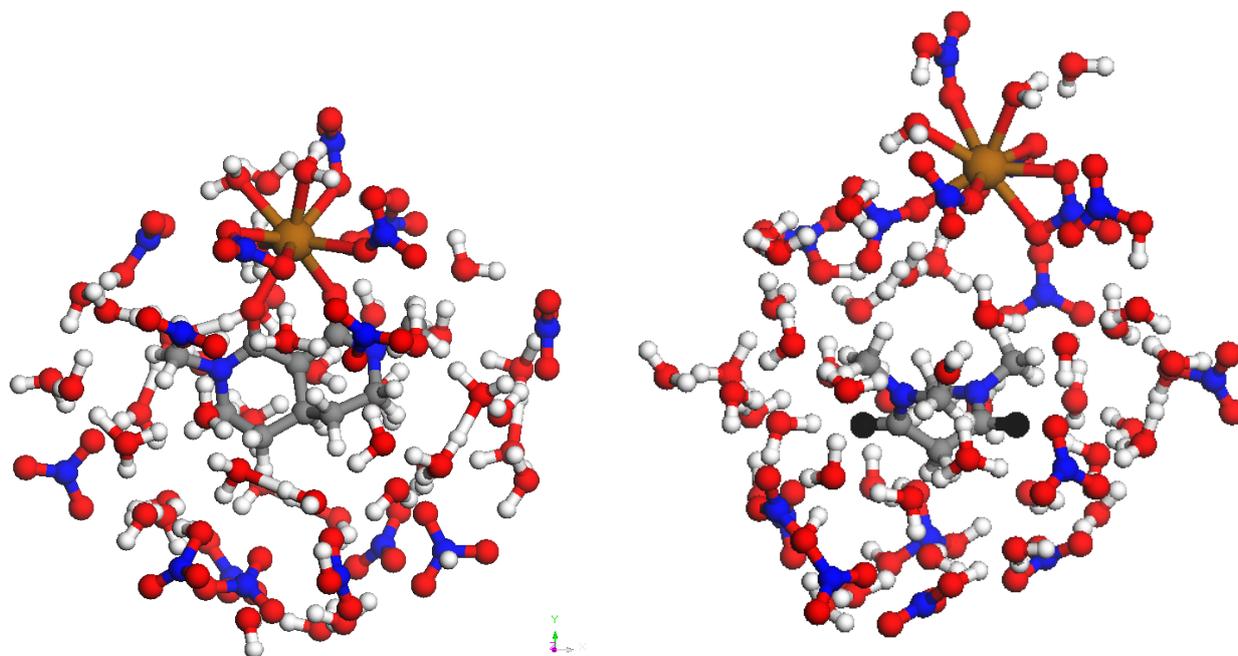


Рисунок 15 Геометрические структуры систем DMDA-Pu 16HNO_3 $40\text{H}_2\text{O}$ (слева) и TMMA-Pu 16HNO_3 $40\text{H}_2\text{O}$ (справа), черным цветом выделены атомы кислорода молекулы TMMA.

Из рисунка хорошо видно, что оптимизация геометрии двух систем дала принципиально разные результаты. В случае бициклической молекулы сформировался комплекс DMDA-Pu(NO_3)₃(H_2O)₃, образованный бидентатным лигандом DMDA, одной бидентатной и двумя монодентатными нитрат-группами и тремя молекулами воды, с к.ч. металла, равным 9. Энергия взаимодействия актинида с органическим лигандом в этой системе $E_{\text{im}} = -3.03$ эВ оказалась близкой к величинам, найденным ранее для комплексов

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_z\text{DMDA}$ с потенциалом COSMO (Таблица 6). В случае молекулы ТММА в процессе оптимизации геометрии произошла диссоциация первоначальной бидентатной структуры ТММА-Пу на невзаимодействующие комплексы ТММА с водой и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, состав которого оказался промежуточным между сольватными комплексами Пу(V) и Пу(VI) - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{PuOH}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})$ соответственно.

Полное отсутствие связывания плутония нециклическим лигандом в реальном молекулярном окружении было неожиданным результатом, поскольку более вероятной представлялась трансформация ТММА из бидентатного в монодентатный лиганд. Согласно результатам расчета системы ТММА-Пу $16\text{HCl } 40\text{H}_2\text{O}$, моделирующей аналогичный процесс в соляной кислоте, именно это и происходит – при оптимизации геометрии формируется стабильный комплекс с монодентатной молекулой ТММА и $E_{\text{im}} = -1.35$ эВ. Сравнение E_{im} для моно- и двух-лигандных комплексов ТММА в азотной кислоте позволило предположить, что при взаимодействии актинида более, чем с одной органической молекулой стабильные комплексы с ТММА все-таки будут формироваться, несмотря на негативную роль растворного окружения.

Полученное ослабление связи актинида с органическими (а также и неорганическими) молекулами и наночастицами растворным окружением было прогнозируемым, но то, что влияние этого фактора на лиганды с нежесткой структурой может быть таким сильным явилось, безусловно, новым результатом. Сравнение итогов моделирования связывания плутония молекулами диамидов в азотной и соляной кислотах позволило сделать прогноз о предпочтительности использования молекул с нежесткой структурой в растворах соляной, а не азотной кислоты.

Основные результаты и выводы

- Предложен новый универсальный неэмпирический подход к исследованию локальных взаимодействий между любыми двумя атомами или группами атомов в твердофазных соединениях, наноразмерных кластерах и свободных наночастицах в газовой фазе и растворах.
- На основе релятивистских расчетов широкого круга соединений актинидов с металлоидами получено, что имеет место значительная гибридизация не только валентных $\text{An}5f, 6d - \text{O}(\text{F}, \text{C})2p, \text{Cl}3p$ состояний но и более глубоких, ранее считавшихся основными, $\text{An}6p - \text{O}(\text{F}, \text{C})2s, \text{Cl}3s$ орбиталей.
- Доказано, что формирование детальной структуры рентгеновских спектров карбидов, оксидов, фторидов и актинильных соединений в значительной степени определяется взаимодействием актинида с ближайшими соседями.
- Получено, что $\text{An}5f$ оболочки участвуют в формировании химического связывания актинидов первой половины ряда с атомами углерода, кислорода, фтора, хлора, в результате чего примесные центры актинидов в минералах могут быть связаны с матрицей прочнее, чем замещаемый элемент, а в случаях достаточно коротких межатомных расстояний или

большого числа ближайших соседей вклад 5f орбиталей в связь может быть сравним с основным $Anbd - Ln p$ взаимодействием.

- Установлено, что в молекулах, кристаллических кластерах и наночастицах металлического плутония при уменьшении межатомных расстояний и увеличении прочности ковалентной связи за счет участия 5f-орбиталей уменьшается энергия магнитного взаимодействия за счет уменьшения спиновых моментов 5f-оболочек. Найдено, что в кластерах и наночастицах электронная плотность смещается с 5f и 7s состояний поверхностных атомов на 6d - внутренних атомов.
- Показано, что в процессах экстракции плутония органическими молекулами из растворов решающую роль играет взаимодействие с молекулами воды и нитрат-ионами.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Efyushina, N. P. Electronic structure and luminescence properties of magnesium fluoborates doped by Ce^{3+} ions / N. P. Efyushina, V. P. Dotsenko, I. V. Berezovskaya, M. V. Ryzhkov // Radiation Measurements. - 2001. - Vol. 33. - P. 755-758.
2. Ryzhkov, M. V. Electronic structure, chemical bonding and X-ray photoelectron spectra of light rare-earth oxides / M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov, Yu. A. Teterin, A. S. Baev // Z. Phys. - 1985. - Vol. 59. - P. 1-6.
3. Ryzhkov, M. V. Electronic structure, chemical bonding and X-ray photoelectron spectra of heavy rare-earth oxides / M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov, Yu. A. Teterin, A. S. Baev // Z. Phys. - 1985. - Vol. 59. - P. 7-14.
4. Teterin, Yu. A. XPS study of the $Ln5p$, 4f-electronic states of lanthanides in Ln_2O_3 / Yu. A. Teterin, A. Yu. Teterin, I. O. Utkin, M. V. Ryzhkov // J. Electron Spectr. - 2004. - Vol. 137-140. - P. 601-605.
5. Ryzhkov, M. V. Electronic structure and chemical bonding in $KTiOPO_4$ / M. V. Ryzhkov, N. I. Medvedeva, V. A. Gubanov // Physica Scripta. - 1993. - Vol. 48. - P. 629-632.
6. Ryzhkov, M. V. Substitution of Pb by Ag as a way to obtain new high temperature superconductors: a quantum chemical point of view / M. V. Ryzhkov, N. I. Medvedeva, V. A. Gubanov // J. Phys. Chem. Solids. - 1995. - Vol. 56, N 9. -. P. 1231-1237..
7. Шеин, И.Р. Намагничивание оксида бериллия в присутствии немагнитных примесей: бора, углерода и азота / И. Р. Шеин, М. В. Рыжков, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский // Письма в ЖЭТФ. - 2007. - Т.85, № 5. - С. 298-303.

8. Купряжкин, А. Я. Взаимодействие гелия с ионами в кристаллах фторида стронция / А. Я. Купряжкин, М. В. Рыжков, А. Г. Дудоров // Ж. Ф. Х. - 1998. - Т. 72, № 11. - С. 2016-2020.
9. Купряжкин, А.Я. Взаимодействие гелия с ионами и электронное строение растворов гелия в кристаллах фторида кальция / А. Я. Купряжкин, М. В. Рыжков, А. Г. Дудоров // Ж. Ф. Х. - 1997. - Т. 71, №7. - С. 1238-1243.
10. Ryzhkov, M. V. Quantum-chemical simulation of the electronic structure and chemical bonding in the new 'superstoichiometric' titanium carbonitride Ti_2CN_4 / M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii // Mendeleev Commun. - 2001. - Vol.11, N 5. - P. 184-186.
11. Рыжков, М. В. Квантовохимическое описание локальных электронных состояний в кристаллах: карбид и нитрид титана / М. В. Рыжков, А. Л. Ивановский // Ж. С. Х. - 1999. - Т.40, № 4. - С. 630-638.
12. Рыжков, М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах кластерах и твердых телах / М. В. Рыжков // Ж. С. Х. - 1998. - Т.39, № 6. - С. 1132-1140.
13. Рыжков, М. В. Электронное строение локальных дефектов в карбиде титана / М. В. Рыжков, А. Л. Ивановский // Ж. Н. Х. - 2000. - Т.45, № 12. - С. 2035-2041.
14. Рыжков, М. В. Влияние релаксации решетки на электронное строение растворов гелия в кристаллах фторида кальция / М. В. Рыжков, К. А. Некрасов, А. Я. Купряжкин // Ж. С. Х. - 2001. - Т.42, № 5. - С. 853-859.
15. Vilisov, V. A. Investigation of Cr structural positions in spinel with the use of X-ray emission spectra and cluster calculations / V. A. Vilisov, M. V. Ryzhkov, D. V. Vilisov, V. P. Moloshag // X-Ray Spectrometry. - 2002. - Vol. 31, N3. - P. 252-258.
16. Рыжков, М. В. Электронное строение и химическая связь в комплексе $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ / М. В. Рыжков, В. А. Губанов, А. М. Розен // Радиохимия. - 1990. - Т. 32, №4. - С. 14-18.
17. Ryzhkov, M. V. Uranyl compounds and complexes: electronic structure, chemical bonding and spectral properties / M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 1990. - Vol. 143, N 1. - P. 85-92.
18. Рыжков, М. В. Электронное строение и рентгеноэлектронные спектры уранильных соединений / М. В. Рыжков, В. А. Губанов, Ю. А. Тетерин, А. С. Баев // Радиохимия. - 1991. - Т. 33, № 1. - С. 22-28.
19. Рыжков, М. В. Актиноильные соединения нептуния и плутония: рентгеноэлектронные спектры, квантовохимические расчеты / М. В. Рыжков, В. А. Губанов, Ю. А. Тетерин, А. С. Баев // Радиохимия. - 1992. - Т. 34, № 1. - С. 81-88.
20. Teterin, Yu. A. The role of the $U6p,5f$ electrons in chemical bonding of uranyl and uranium fluorides: X-ray photoelectron and X-ray emission studies / Yu. A. Teterin, V. A. Terehov, M. V. Ryzhkov M.V., I. O. Utkin, K. E. Ivanov, A.

- Yu. Teterin, A. S. Nikitin // *J. Electron Spectr.* - 2001. - Vol. 114-116. - P. 915-923.
21. Тетерин, Ю. А. Рентгеноспектральное определение плотности валентных $U_{br,5f}$ -состояний в триоксиде $\gamma-UO_3$ / Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин, А. Д. Панов, А. С. Никитин, К. Е. Иванов, И. О. Уткин // *Радиохимия.* - 2002. - Т. 44, № 3. - С. 206-214.
 22. Teterin, A. Yu. Electronic structure of solid uranium tetrafluoride UF_4 / A. Yu. Teterin, Yu. A. Teterin, K. I. Maslakov, A. D. Panov, M. V. Ryzhkov, L. Vukcevic // *Phys. Rev. B.* - 2006. - Vol. 74. - P. 045101-9.
 23. Тетерин, А. Ю. Природа химической связи в ThF_4 / А. Ю. Тетерин, М. В. Рыжков, Ю. А. Тетерин, Л. Вукчевич, В. А. Терехов, К. И. Маслаков, К. Е. Иванов // *Радиохимия.* - 2009. - Т. 51, № 6. - С. 481-488.
 24. Тетерин, А. Ю. Эмиссия валентных электронов ThO_2 при возбуждении синхротронным излучением вблизи $O_{4,5}(Th)$ -порога резонансного поглощения / А. Ю. Тетерин, М. В. Рыжков, Ю. А. Тетерин, К. И. Маслаков, Т. Райх, С. Л. Молодцов // *Радиохимия.* - 2009. - Т. 51, № 6. - С. 489-494.
 25. Тетерин, А. Ю. Природа химической связи в ThO_2 / А. Ю. Тетерин, М. В. Рыжков, Ю. А. Тетерин, Л. Вукчевич, В. А. Терехов, К. И. Маслаков, К. Е. Иванов // *Инженерная физика.* - 2009. - №2. С. 30-38.
 26. Рыжков, М. В. Электронное строение тетрахлоридов циркония, гафния, курчатовия / М. В. Рыжков, В. А. Губанов // *Радиохимия.* - 1992. - Т. 34, № 2. - С. 4-10.
 27. Ryzhkov, M. V. Is element 104 a continuation of IVa subgroup? / M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov, I. Zvara // *Radiochimica Acta.* - 1992. - V.57, N 1. - P. 11-14.
 28. Рыжков, М. В. Электронное строение и химическая связь в гексацианоферрате свинца / М. В. Рыжков, Т. А. Денисова, В. Г. Зубков, Л. Г. Максимова // *Ж. С. Х.* - 2000. - Т. 41, № 6. - С. 1123-1131.
 29. Рыжков, М. В. Роль релятивистских эффектов в электронном строении и химической связи гексацианоферрата свинца / М. В. Рыжков, Т. А. Денисова // *Ж. С. Х.* - 2007. - Т. 48, № 1. С. 170-173.
 30. Рыжков, М. В. Электронное строении примесного центра урана в цирконе / М. В. Рыжков, А. Л. Ивановский, А. В. Поротников, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков // *Ж. С. Х.* - 2008. - Т. 49, № 2. - С. 215-220.
 31. Рыжков, М. В. Электронное строении примесных центров Pu^{3+} и Pu^{4+} в цирконе / М. В. Рыжков, А. Л. Ивановский, А. В. Поротников, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков // *Ж. С. Х.* - 2010. - Т. 51, № 1. - С. 7-14.
 32. Teterin, Yu. A. Electronic structure and chemical bonding in PuO_2 / Yu. A. Teterin, K. I. Maslakov, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, M. V. Ryzhkov, V. G. Petrov, D. A. Enina, S. N. Kalmykov // *Phys. Rev. B.* - 2013. - Vol. 87. - P. 245108-13.

33. Ryzhkov, M. V. First-principles study of electronic structure and insulating properties of uranium and plutonium dioxides / M. V. Ryzhkov, A. Ya. Kupryazhkin // *J. Nucl. Mater.* - 2009. - Vol. 384. - P. 226-230.
34. Tobin, J. G. Direct comparison of spectroscopic data with cluster calculations of plutonium dioxide and uranium dioxide / J. G. Tobin, S.-W. Yu, B. W. Chung, M. V. Ryzhkov, A. Mirmelstein // *J. Vac. Sci. Technol.* - 2013. – Vol. 31. - P. 013001-3.
35. Ryzhkov, M. V. Fully relativistic calculations of ThF₄ / M. V. Ryzhkov, A. Yu. Teterin, Yu. A. Teterin // *Int. J. Quant. Chem.* - 2010. - Vol. 110, N 14. - P. 2697-2704.
36. Ryzhkov, M. V. Probing actinide electronic structure through Pu cluster calculations / M. V. Ryzhkov, A. Mirmelstein, S.-W. Yu, B. W. Chung, J. G. Tobin // *Int. J. Quant. Chem.* - 2013. Vol. 113. - P. 1957-1965.
37. Ryzhkov, M. V. The effects of mesoscale confinement in Pu clusters and isolated particles / M. V. Ryzhkov, A. Mirmelstein, B. Delley, S.-W. Yu, B. W. Chung, J. G. Tobin // *J. Electron Spectrosc.* - 2014. - Vol. 194. P. 45-56.
38. Ryzhkov, M. V. Electronic structure and geometry optimization of nanoparticles Fe₂C, FeC₂, Fe₃C, FeC₃ and Fe₂C₂ / M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii, B. Delley // *Chem. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 404. - P. 400-408.
39. Ryzhkov, M. V. Geometry, electronic structure and energy barriers of all possible isomers of Fe₂C₃ nanoparticle / M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii, B. Delley // *Theor. Chem. Accounts.* - 2008. - Vol. 119, N 4. - P. 313-318.
40. Ryzhkov, M. V. Geometry, electronic structure and magnetic ordering of iron – carbon nanoparticles / M. V. Ryzhkov, B. Delley // *Theor. Chem. Accounts.* - 2012. - Vol. 131. - P. 1144-1161.
41. Ryzhkov, M. V. Electronic structure of endohedral fullerenes An@C₂₈ (An = Th – Md) / M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii, B. Delley // *Comp. Theor. Chemistry.* - 2012. - Vol. 985. P. 46-52.
42. Ryzhkov, M. V. Electronic structure of predicted endohedral fullerenes An@C₄₀ (An = Th – Md) / M. V. Ryzhkov, B. Delley // *Comp. Theor. Chemistry.* - 2013. - Vol. 1013. - P. 70-77.
43. Ryzhkov, M. V. Electronic structure and stabilization of C₆₀ fullerenes encapsulating actinide atom / M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii, B. Delley // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* - 2014. - Vol. 5, N 4. P. 1-15.
44. Teterin, Yu. A. X-ray photoelectron spectra structure and chemical bond nature in NpO₂ / Yu. A. Teterin, A. Yu. Teterin, K. E. Ivanov, M. V. Ryzhkov, K. I. Maslakov, S. N. Kalmykov, V. G. Petrov, D. A. Enina // *Phys. Rev. B.* - 2014. - Vol. 89. P. 035102-12.