

***Ab initio* расчеты электронной структуры ионов U, Pu и минорных актиноидов в ксенотиме YPO_4 и монаците CePO_4**

© Ю.В. Ломачук¹ Д.А. Мальцев¹ В.М. Шахова¹ А.В. Титов^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра
„Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lomachuk_yv@pnpi.nrcki.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2026 г.

В окончательной редакции 23 июня 2026 г.

Принята к публикации 23 июня 2026 г.

Для фрагментов идеальных кристаллов YPO_4 (структура ксенотима) и CePO_4 (структура монацита) построены кластерные модели с использованием „подстраиваемого под соединение“ потенциала внедрения кластера в кристалл. Эти модели использованы для изучения электронной структуры и свойств примесных ионов минорных актиноидов Am, Cm, Np, а также ионов U и Pu в кристаллах, являющихся аналогами природных ортофосфатов со структурами ксенотима и монацита. Вычислены значения длин связей $M-O$ в кристаллах (M — примесный актиноид). Для ионных состояний +3, +4 всех рассматриваемых примесных актиноидов в ксенотиме и монаците исследована зависимость длин связи от ионного состояния атома M . Результаты качественно согласуются со значениями соответствующих ионных радиусов. Вычислены значения химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров ионов в кристаллах относительно свободного атома. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что ионы Am, Cm, Pu, Np могут встраиваться в ортофосфаты со структурами ксенотима и монацита с типичными для них степенями окисления +3 и +4 аналогично урану в природных ортофосфатах.

Ключевые слова: потенциал внедрения, кластерные модели, f -элементы, ионно-ковалентные кристаллы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.09.63918.10239

1. Введение

Природные ортофосфаты иттрия и редкоземельных элементов — такие минералы, как ксенотим (с основной формулой YPO_4) и монацит (CePO_4) — характеризуются высокой химической и радиационной стойкостью [1] и рассматриваются как природные аналоги перспективных матриц для долговременной иммобилизации актиноидов [2–4].

Методы высокотемпературного синтеза керамики на основе этих ортофосфатов детально разработаны; также найдены условия стабилизации актиноидов в трёх- и/или четырёхвалентном состоянии [5–7] (высшие степени окисления актиноидов в этом случае не образуются [8]). Предполагается, что полученные композиты будут захоронены в глубоких геологических формациях на период не менее 10 000 лет [9]. Однако понимание иммобилизующих свойств таких матриц на атомарном уровне может быть надёжно достигнуто только на основе квантово-химического моделирования электронной структуры рассматриваемых материалов, содержащих актиноиды.

Прямые *ab initio* расчёты периодических структур соединений, содержащих f -элементы, с требуемой точностью (лучше, чем 0.1 eV для энергетических характе-

ристик) в настоящее время в общем случае невозможны, и на практике для соединений с периодической структурой используются различные полуэмпирические методы, даже в случае замещений тяжёлыми p -элементами [10]. Более того, возникают дополнительные проблемы в расчетах материалов с примесными актиноидами, когда, например, степени окисления исходного и замещающего атомов различаются, т.е. замещение изменяет исходный (нулевой) заряд элементарной ячейки (в таких случаях обычно рассматривается расширенная элементарная ячейка с введением „компенсирующих зарядов“). Нужно отметить, что результаты, полученные с использованием теории функционала плотности (DFT) для структурных параметров основных электронных состояний соединений актиноидов в их высших степенях окисления, в целом, вполне надёжны (см. обзор [11], более поздние работы [12–14] и ссылки в них).

Методы же, основанные на теории волновой функции (WFT), до недавнего времени практически не могли быть использованы в таких расчетах даже для молекул среднего размера (~ 10 атомов). Применение же разработанных на сегодняшний день методов WFT с периодическими граничными условиями [15] для расчётов электронной структуры кристаллов нельзя назвать успешным, так что для исследования электронно-

возбужденных состояний кристалла на практике применяются методы теории функций Грина [16,17], причем исходное приближение для собственно-энергетической части в данных методах обычно извлекается из предварительного DFT-расчета.

Недавние достижения в теории связанных кластеров [18–22] показывают перспективность применения методов на основе WFT к содержащим актиноиды соединениям не только малого [18,20], но и среднего размера [19,22]. Это также означает их потенциальную применимость к расчетам небольших фрагментов кристаллов [23,24] с использованием недавно разработанного метода „подстраиваемого-под-соединение“ потенциала внедрения (СТЕР, compound-tunable embedding potential) [25–28]. Метод СТЕР к настоящему моменту был применен к ряду соединений ниобатов, ортофосфатов и галогенидов различных металлов. Точность построенных СТЕР была оценена путём сравнения электронных плотностей, рассчитанных во фрагменте со СТЕР и в кристалле с периодическими граничными условиями при использовании одинаковых функционалов DFT и атомных базисов (в обоих случаях использовались атомные базисы гауссовых функций). Отметим, что в рамках последующих кластерных расчетов фрагмента со СТЕР возможно не только увеличение размера базиса и использование прецизионных вариантов псевдопотенциалов для тяжелых атомов, но и эффективное использование обсуждаемых выше методов WFT.

При относительно низкой концентрации актиноидов в твердых телах в вычислительном плане более эффективны именно кластерные модели, а не расширенные ячейки периодической структуры. В этом случае в рамках WFT расчёт проводится только для относительно малой области, включающей атом примеси и его ближайшее окружение [23]. Оставшаяся часть кристалла моделируется потенциалом внедрения, построенным с использованием атомных псевдопотенциалов с большим остовом и дробных точечных зарядов, чтобы учесть влияние окружения на выбранный фрагмент кристалла [28]. Упомянем здесь также о других методах моделирования окружения выделенного фрагмента кристалла, представленных, в частности, в обзорах [29,30], а также о гибридных (молекулярных) методах моделирования фрагментов [31,32], которые, будучи полуэмпирическими, весьма экономичны и популярны при изучении различных физико-химических свойств содержащих актиноиды фрагментов.

В настоящем исследовании метод СТЕР применяется к кристаллам CePO_4 и YPO_4 . Электронная структура ксенотима YPO_4 ранее изучалась в пилотном применении СТЕР [25], направленном, в основном, на оценку применимости метода. В данной работе замещение атомов Y и Ce актиноидами ($A^{3+} \rightarrow M^{n+}$; $A = \text{Y, Ce}$; $M = \text{U, Np, Pu, Am, Cm}$; $n = 3, 4$) моделируется для обоих кристаллов с детальным изучением построенных фрагментов, содержащих примеси. Помимо длин связей, которые могут быть качественно описаны с помощью

ионных радиусов [33], существуют другие экспериментально измеряемые свойства, также связанные с атомными степенями окисления. К таким свойствам также относятся химические сдвиги линий рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС). Эти свойства вычисляются в настоящей работе с использованием метода расчета, подробное описание которого можно найти в статьях [24,34,35]. В более общем случае совокупность измеряемых свойств и неизмеряемых параметров эффективных гамильтонианов химических соединений, которые определяются локализованными на атомах операторами, составляют класс характеристик, описываемых эффективными состояниями „атомов в соединении“ [12,24,36,37].

2. Описание методов расчета

Все представленные расчеты выполнены в рамках DFT с использованием функционала PBE0 [38]. Для проведения расчетов кристаллов YPO_4 и CePO_4 с периодическими граничными условиями использовалась программа CRYSTAL [39]. Расчеты кластерных моделей проводились в программе NWCHEM [40]. Для атомов O и P в CePO_4 и YPO_4 использовались полноэлектронные атомные базисы, построенные в работе [41]. Атомы Y, Ce, U, Np, Pu, Am и Cm моделировались с использованием технологии гатчинских релятивистских псевдопотенциалов (GRPP) [42–45] для актиноидов с 28-ю электронами, включенными в остов [46,47], для Y, U, Np, Pu, Am, Cm и 46-ю электронами, включенными в остов, для Ce. Атомные базисы, построенные для этих GRPP, размещены в базе данных [48]. Входные файлы в формате NWCEM для расчетов кластерных моделей с примесными ионами могут быть получены по ссылке [49].

3. Описание кластерных моделей ксенотима и монацита

Внедренные кластеры для кристаллов ксенотима и монацита построены с использованием технологии СТЕР по методике, развитой в работах [23,25–28]. Ниже представлено ее краткое описание.

1. Исследование кристаллической структуры в рамках расчетов с периодическими граничными условиями с использованием различных вариантов псевдопотенциалов для описания тяжелого атома в соединении.

2. Построение внедренного кластера на основе найденных на предыдущем шаге равновесных структурных параметров. В центр фрагмента (начало координат) помещается тяжелый атом, обычно катион металла. Далее рассматривается его ближайшее окружение (координационная сфера), состоящее обычно из анионов. Этот фрагмент кристалла, называемый „основным кластером“, фактически имеет ненулевой отрицательный

заряд, так как все связи в нем дополнительно насыщаются электронами в соответствии со степенями окисления входящих в кластер ионов.

Основной задачей является воспроизведение электронной плотности в области вокруг центрального атома до его ближайшего окружения так, чтобы ее распределение было аналогичным таковому в расчетах периодической структуры.

Для построения кластерной модели ионно-ковалентного кристалла целесообразно выделить три области, различающиеся уровнем описания электронной структуры принадлежащих к ним атомов:

1. Основной кластер: электроны принадлежащих к нему атомов включены в расчет явным образом (для электронов, принадлежащих к внутренним остовам рассматриваемых атомов, возможен их учет в расчете посредством псевдопотенциалов, причем не только для тяжелых, но и для легких атомов [50] с целью учета релятивистских эффектов);

2. Область ближайшего к основной области катионного слоя: электроны, принадлежащие к атомам-катионам из этой области, учитываются введением „подстроенных под соединение“ псевдопотенциалов с большим остовом и эффективных дробных положительных зарядов на ядрах этих атомов, так что их электроны не включаются в расчет явно;

3. Область ближайшего к основной области анионного слоя: атомы-анионы моделируются отрицательными дробными точечными зарядами на позициях атомов из этой области.

Построение кластерных моделей ксенотима YPO_4 и монацита CePO_4 осложняется высокой прочностью химических связей атомов кислорода и фосфора, входящих в состав ортофосфатных групп. Поэтому при построении кластеров целесообразно рассматривать группу PO_4^{3-} как целое [51].

Кластерная модель ксенотима YPO_4 , используемая в работе, построена в статье [25]. Для этой кластерной модели в основную область были включены один атом Y и окружающие его шесть ортофосфатных групп PO_4 (см. рис. 1), в катионный слой — 22 атома Y, в анионный слой — 104 атома кислорода. При построении модели необходимо учесть тот факт, что каждая группа PO_4 имеет формальную степень окисления -3 , таким образом, в расчет необходимо включить 15 дополнительных электронов для обеспечения электронейтральности кластера (с учетом того, что центральный атом имеет степень окисления $+3$) и насыщения химических связей, как в исходном кристалле. Величины дополнительных зарядов на атомах катионного и анионного слоев, а также параметры псевдопотенциалов катионного слоя являются параметрами потенциала внедрения СТЕР в целом; они оптимизируются для достижения минимума среднеквадратичной силы (1), действующей на атомы основной области кластера, когда их позиции в кластере соответствуют оптимизированным положениям атомов,

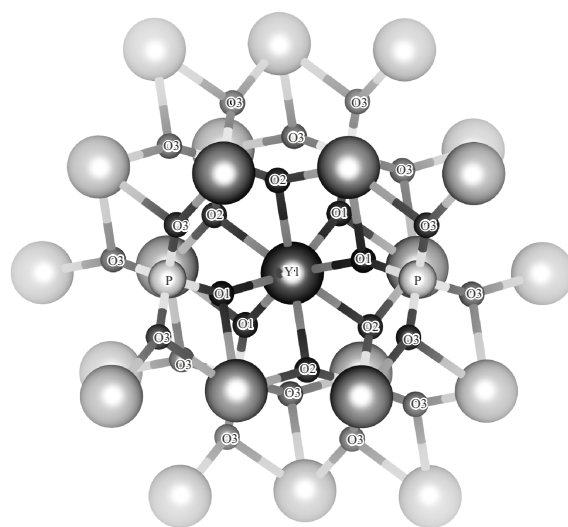


Рис. 1. Кластерная модель ксенотима YPO_4 . Структурная формула кластерной модели: $\text{Y}-(\text{PO}_4)_6-\text{Y}_{22}^+-\text{O}_{104}^{2-}$. Анионный слой O_{104}^{2-} не показан на рисунке. Псевдоатомы катионного слоя Y_{22}^+ представлены полупрозрачными сферами. На рисунке обозначены центральный атом иттрия, Y1, и атомы P, O1, O2 и O3 основного кластера (O1, O2 и O3 — три типа атомов кислорода). Длины связей Y—O между центральным атомом Y1 и атомами кислорода типов O1 и O2 отличаются друг от друга. Атомы, обозначенные как O1, принадлежат к одной ортофосфатной группе в основной области кластера, а атомы O2 принадлежат к двум соседним ортофосфатным группам. Атомы O3 основного кластера не связаны химически с центральным атомом иттрия.

полученным из расчетов кристаллического YPO_4 с периодическими граничными условиями,

$$|f| = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_{at}} (\nabla_i E)^2 / N_{at}}, \quad (1)$$

где E — полная энергия кластера; N_{at} — количество атомов в основном кластере; а ∇_i — оператор градиента по координатам i -го атома.

Значения зарядов на атомах Y из ближнего окружения основного кластера составляют приблизительно $+2.5$, а на атомах кислорода из дальнего окружения примерно равны -0.7 . Для упрощения анализа результатов расчетов также целесообразно разделить атомы O из основной области кластера на два типа: O1 — атомы кислорода, входящие в первую координационную сферу центрального атома Y, и O2 — остальные атомы кислорода из основной области кластера. Параметры построенной модели приведены в табл. 1.

Для монацита CePO_4 построена аналогичная модель (см. рис. 2). В основной кластер включены центральный атом Ce и семь групп PO_4 . Катионный слой состоит из 23 ионов Ce^{3+} . Анионный слой состоит из 104 ионов O^{2-} . Заряды на Ce из катионного слоя составляют приблизительно $+2.5 \pm 0.4$, заряды на атомах кислорода

Таблица 1. Кластерная модель ксенотима YPO_4 , длины связей и величины дополнительных зарядов

Параметр	Эксперимент	Периодическая модель	Кластерная модель
$a = b, \text{\AA}^1$	6.89	6.93	—
$c, \text{\AA}^1$	6.03	6.06	—
$Q_Y, \text{a.u.}^2$			2.612 ± 0.122^3
$Q_O, \text{a.u.}^2$			-0.408 ± 0.275^3
$ f , \text{a.u.}^4$			$3.6 \cdot 10^{-4}$
$\text{Y}-\text{O1}, \text{\AA}^5$	2.32	2.32	$2.317 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Y}-\text{O2}, \text{\AA}^5$	2.38	2.37	$2.372 \pm 4 \cdot 10^{-3}$
$\text{P}-\text{O}, \text{\AA}^5$	1.54	1.57	$1.566 \pm 0.1 \cdot 10^{-3}$

¹ Значения параметров решетки, полученные из расчета периодической структуры YPO_4 методом DFT PBE0 с использованием программы CRYSTAL [39]. Экспериментальные данные взяты из работы [52].

² Q_Y и Q_O — средние значения дополнительных зарядов, соответственно, на атомах Y из катионного слоя Y_{22} и на атомах O из анионного слоя.

³ В качестве погрешностей указаны стандартные отклонения величин дополнительных зарядов. Эти значения не равны нулю из-за того, что симметрия кластерной модели ниже, чем симметрия кристалла ксенотима. В элементарной ячейке кристалла есть только один атом каждого вида (Y, O или P), в то время как в кластерной модели есть несколько неэквивалентных атомов каждого типа.

⁴ Среднеквадратичная сила, действующая на атомы основной области кластера в положениях, найденных из расчета кристалла с периодическими граничными условиями.

⁵ Длины связей Y—O и P—O для атомов в основной области кластера. Из-за пониженной симметрии кластерной модели наблюдается несколько значений каждой длины связи. В таблице приведены средние значения и стандартные отклонения для каждой из этих величин.

Таблица 2. Кластерная модель монацита CePO_4 , длины связей и величины дополнительных зарядов

Параметр	Эксперимент	Кристаллические расчеты	Кластерные расчеты
$a, \text{\AA}^1$	6.78	6.47	—
$b, \text{\AA}^1$	7.02	7.02	—
$c, \text{\AA}^1$	8.21	8.175	—
β	130	126.146726	—
$Q_Y, \text{a.u.}^2$			2.612 ± 0.122^3
$Q_O, \text{a.u.}^2$			-0.408 ± 0.275^3
$ f , \text{a.u.}^4$			10^{-2}
$\text{Ce}-\text{O}, \text{\AA}^5$	2.45	2.44	2.42
	2.46	2.44	2.43
	2.52	2.45	2.45
	2.53	2.52	2.52
	2.56	2.52	2.54
	2.58	2.56	2.55
	2.64	2.59	2.60
$\text{P}-\text{O}, \text{\AA}^5$	1.53	1.54	1.54
	1.53	1.55	1.55
	1.53	1.55	1.55
	1.55	1.57	1.56

¹ Значения постоянных решетки, полученные из DFT-расчета с функционалом PBE0 периодической структуры CePO_4 с использованием программы CRYSTAL [39]. Экспериментальные данные из работы [52]. Углы α и β равны 90 градусам для решеток с этим типом симметрии.

² Q_Y и Q_O — средние значения дополнительных зарядов на атомах Ce из катионного слоя и на атомах O из слоя анионов соответственно.

³ В качестве погрешностей указаны стандартные отклонения величин дополнительных зарядов.

⁴ Среднеквадратичная сила, действующая на атомы основной области кластера в положениях, найденных из расчета кристаллической структуры.

⁵ Длины связей Ce—O и P—O для атомов в основной области кластера. Симметрия монацита значительно более низкая по сравнению с ксенотимом, поэтому в этом случае приведены значения длин связей для каждого атома кислорода, ближайшего к Ce или P. Для значений длин связи, полученных в расчетах кластерной модели, присутствует дополнительный разброс порядка 0.01 Å, возникающий из-за пониженной симметрии кластера.

Таблица 3. Межатомные расстояния для встроенных в кристалл кластеров ксенотима с внедренными ионами минорных актиноидов, Pu³, Pu⁴ и U³, U⁴

Параметр	Am ⁴	Cm ⁴	Pu ⁴	Np ⁴	U ⁴	Cm ³	Am ³	Pu ³	Np ³	U ³
R _{ion} , Å ¹	0.85	0.85	0.86	0.87	0.89	0.97	0.98	1.00	1.01	1.03
M–O, Å	2.248	2.243	2.260	2.275	2.265	2.364	2.369	2.378	2.380	2.400
	2.248	2.243	2.260	2.275	2.268	2.364	2.369	2.378	2.382	2.400
	2.249	2.243	2.260	2.276	2.308	2.364	2.370	2.378	2.398	2.400
	2.250	2.243	2.260	2.276	2.314	2.364	2.37	2.378	2.400	2.400
	2.351	2.360	2.360	2.360	2.340	2.426	2.431	2.441	2.441	2.455
	2.352	2.360	2.360	2.361	2.378	2.426	2.431	2.441	2.442	2.455
	2.355	2.360	2.360	2.361	2.379	2.426	2.431	2.441	2.452	2.455
	2.356	2.360	2.360	2.361	2.391	2.426	2.431	2.441	2.455	2.455
P–O, Å	1.563	1.563	1.563	1.562	1.562	1.564	1.564	1.564	1.563	1.563

¹ Значения ионных радиусов, приведенные в работе [33], для координационного числа 6. Несмотря на то, что все приведенные примесные ионы в ксенотиме находятся в окружении восьми атомов кислорода, увеличение средней длины связи M–O, находится в качественном согласии с изменением значения ионного радиуса.

Таблица 4. Межатомные расстояния для встроенных в кристалл кластеров монацита с внедренными ионами минорных актиноидов, Pu³, Pu⁴ и U³, U⁴

Параметр	Am ⁴	Cm ⁴	Pu ⁴	Np ⁴	U ⁴	Cm ³	Am ³	Pu ³	Np ³	U ³
R _{ion} , Å ¹	0.85	0.85	0.86	0.87	0.89	0.97	0.98	1.00	1.01	1.03
M–O, Å [Å?]	2.283	2.318	2.286	2.306	2.313	2.399	2.388	2.416	2.415	2.419
	2.288	2.340	2.298	2.319	2.328	2.409	2.401	2.416	2.420	2.433
	2.330	2.345	2.347	2.348	2.356	2.420	2.420	2.453	2.455	2.460
	2.400	2.367	2.415	2.423	2.432	2.501	2.510	2.499	2.519	2.538
	2.404	2.394	2.417	2.428	2.437	2.516	2.542	2.533	2.545	2.562
	2.466	2.461	2.447	2.465	2.469	2.562	2.571	2.579	2.600	2.612
	2.472	2.474	2.468	2.465	2.485	2.578	2.606	2.590	2.616	2.634
	2.542	2.545	2.553	2.529	2.553	2.660	2.665	2.674	2.674	2.688
P–O, Å [Å?]	2.752 ²	2.826	2.705	2.718	2.703	2.797	2.801	2.758	2.771	2.757
	1.552	1.552	1.552	1.552	1.551	1.553	1.553	1.553	1.553	1.552

¹ Значения ионных радиусов, приведенные в работе [33], для координационного числа 6. Несмотря на то, что все приведенные примесные ионы в монаците находятся в окружении восьми атомов кислорода, увеличение средней длины связи M–O, находится в качественном согласии с изменением значения ионного радиуса.

² Расстояние до центрального атома для химически не связанного с ним атома кислорода. В отличие от остальных данных, приведенных в таблице, для указанных значений не наблюдается почти монотонной зависимости от ионного радиуса примесного атома, что свидетельствует об отсутствии химической связи.

Таблица 5. Значения химических сдвигов линий РЭС для примесных ионов актиноидов M = U, Np, Pu, Am, Cm в монаците и ксенотиме относительно свободного иона M⁴⁺ (в meV)

Примесный ион	Монацит				Ксенотим			
	K _{α2}	K _{α1}	L _{β4}	L _{β3}	K _{α2}	K _{α1}	L _{β4}	L _{β3}
Am ⁺³	200.5	261.8	106.1	141.2	177.5	247.9	–152.9	193.5
Am ⁺⁴	38.3	52.5	48.7	6.0	5.5	21.8	–259.3	12.2
Cm ⁺³	212.7	274.6	211.2	145.6	185.6	239.2	176.3	104.5
Cm ⁺⁴	73.7	96.1	29.1	18.8	0.6	2.7	–89.3	–62.9
Np ⁺³	213.5	272.1	203.0	165.7	185.8	236.7	163.5	123.5
Np ⁺⁴	13.0	16.3	19.3	48.2	–14.8	–19.3	–58.2	–93.9
Pu ⁺³	219.6	286.8	124.6	198.6	199.4	260.4	97.1	167.9
Pu ⁺⁴	29.3	42.2	81.6	0.5	5.3	11.7	–132.0	–33.2
U ⁺³	163.9	210.6	82.4	68.6	240.4	189.1	51.2	34.3
U ⁺⁴	–1.9	–3.8	–49.8	–92.2	–15.2	–10.1	–80.0	–131.2

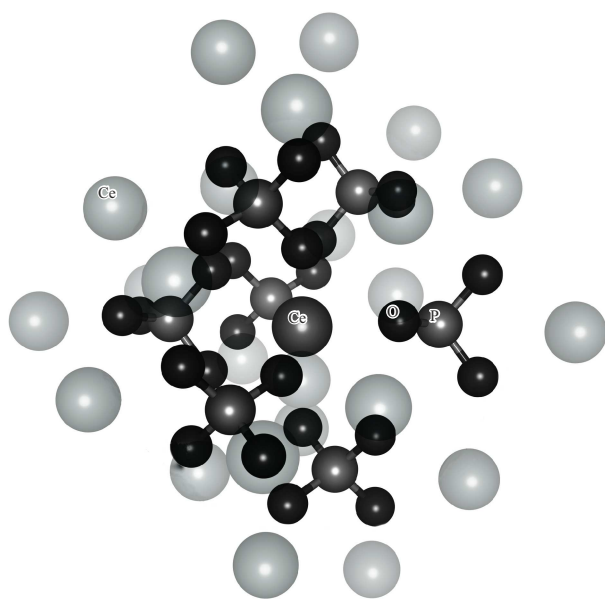


Рис. 2. Кластерная модель монацита CePO_4 . Структурная формула кластерной модели: $\text{Ce}-(\text{PO}_4)_7-\text{Ce}_{23}^+-\text{O}_{104}^*$. Анионный слой O_{104}^* не показан на рисунке. Псевдоатомы катионного слоя Ce_{22}^+ представлены полупрозрачными сферами. Обозначены центральный атом церия Ce и атомы P, O основного кластера, изображены связи P–O. Из-за гораздо более низкой симметрии по сравнению с ксенотимом в кластерной модели монацита нельзя выделить несколько типов атомов O в основной области кластера — все связи Ce–O различны в этом случае.

примерно равны -0.7 ± 0.3 . Для насыщения химических связей добавлено 18 электронов. Параметры для кластерной модели монацита приведены в табл. 2.

4. Результаты и обсуждение

Построенные кластерные модели монацита CePO_4 и ксенотима YPO_4 , использовались для последующих расчетов свойств примесных ионов актиноидов $M = \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{Cm}, \text{Am}$ в этих кристаллах. Были исследованы кластерные модели, описывающие ионы этих актиноидов в состояниях окисления +3 и +4, проведена оптимизация геометрии кластеров с примесными актиноидами в основной области кластера при фиксированных положениях псевдоатомов СТЕР. Наконец, были вычислены значения химических сдвигов РЭС относительно свободного иона M^{4+} .

В таблицах 3 и 4 (соответственно для ксенотима и монацита) приведены результаты расчетов для оптимизированных положений атомов (средняя сила, действующая на атом кластера, $< 10^{-5}$ а.е.). Представляет интерес характер зависимости длины связей $M\text{--O}$ в кластере от ионного радиуса минорного актиноида. В случае, когда значения этих величин определяются радиусами ионов актиноидов и радиусом иона O^{2-} ,

следует ожидать монотонного увеличения длин связей с ростом ионных радиусов внедренных актиноидов (см. рисунки 3 и 4).

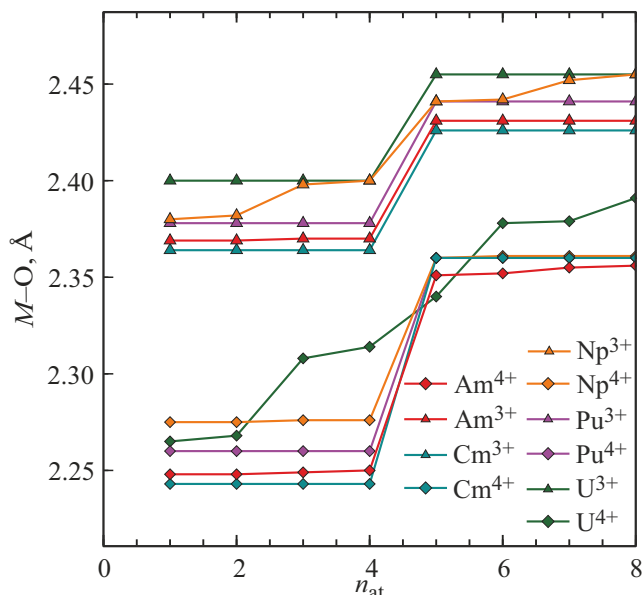


Рис. 3. Длины связей примесных ионов с кислородом $M\text{--O}$ ($M = \text{Am}^{+3}, \text{Am}^{+4}, \text{Cm}^{+3}, \text{Cm}^{+4}, \text{Np}^{+3}, \text{Np}^{+4}, \text{Pu}^{+3}, \text{Pu}^{+4}, \text{U}^{+3}, \text{U}^{+4}$) в ксенотиме. По оси x отложен номер атома в порядке возрастания длины связи. Из приведенного рисунка видно, что симметрия кластерной модели в основном сохраняется для каждого из примесных ионов, за исключением U^{+4} , — для всех остальных ионов все значения длин связей сгруппированы около двух средних значений, соответствующих $M\text{--O}1$ и $M\text{--O}2$.

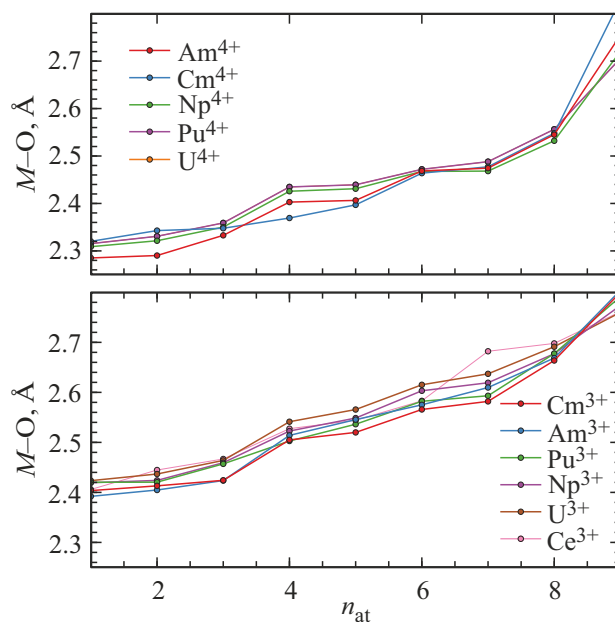


Рис. 4. Длины связей примесных ионов с кислородом $M\text{--O}$ ($M = \text{Am}^{+3}, \text{Am}^{+4}, \text{Cm}^{+3}, \text{Cm}^{+4}, \text{Np}^{+3}, \text{Np}^{+4}, \text{Pu}^{+3}, \text{Pu}^{+4}, \text{U}^{+3}, \text{U}^{+4}$) в монаците. По оси x отложен номер атома в порядке возрастания длины связи.

Значения химических сдвигов приведены в табл. 5. Из приведенных результатов расчетов следует, что ионные состояния $+3$ и $+4$ могут наблюдаться для всех перечисленных ионов. Полученные значения согласуются с доступными экспериментальными данными — химический сдвиг $K_{\alpha 1}$ -линий U в ксенотиме составляет ~ 200 meV.

5. Выводы

1. Построены кластерные модели для ксенотима UPO_4 и монацита CePO_4 с замещением центральных ионов Y^{3+} и Ce^{3+} ионами U, Pu и минорных актиноидов Am, Cm и Np в различных ионных состояниях. Потенциал внедрения, описывающий взаимодействие основного кластера с его окружением в кристаллах, моделировался на основе результатов расчета кристаллов с периодическими граничными условиями. Расположение ядер атомов, принадлежащих области основного кластера, оптимизировалось с учетом потенциала внедрения СТЕР.

2. Для ионных состояний $+3$ и $+4$ всех рассматриваемых примесных атомов в ксенотиме и монаците исследована зависимость длин связи $M\text{—O}$, (M — примесный атом) от ионного состояния M . Результаты качественно согласуются со значениями соответствующих ионных радиусов.

3. После оптимизации геометрии кластеров с примесными актиноидами вычислены значения химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров указанных примесных атомов в ксенотиме и монаците.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что не только ионы урана, но и ионы актиноидов Am, Cm, Pu и Np также могут естественным образом встраиваться в ортофосфаты со структурами ксенотима и монацита с типичными для них степенями окисления $+3$ и $+4$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Nasdala, S. Akhmalaliev, A. Artac, C. Chanmuang N., G. Habler, C. Lenz. *Phys. Chem. Miner.* **45**, 9, 855 (2018).
- [2] N. Dacheux, N. Clavier, A.-C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.-E. Lartigue, C. Guy. *C. R. Chim.* **7**, 12, 1141 (2004).
- [3] Y. Ji, G. Beridze, D. Bosbach, P.M. Kowalski. *J. Nucl. Mater.* **494**, 172 (2017).
- [4] K. Popa, M. Cologna, L. Martel, D. Staicu, A. Cambriani, M. Ernstberger, P.E. Raison, J. Somers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **36**, 16, 4115 (2016).
- [5] E.R. Vance, Y. Zhang, T. McLeod, J. Davis. *J. Nucl. Mater.* **409**, 3, 221 (2011).
- [6] Y. Arinicheva, K. Popa, A.C. Scheinost, A. Rossberg, O. Dieste-Blanco, P. Raison, A. Cambriani, J. Somers, D. Bosbach, S. Neumeier. *J. Nucl. Mater.* **493**, 404 (2017).
- [7] Y. Zhang, E.R. Vance. *J. Nucl. Mater.* **375**, 3, 311 (2008).
- [8] E.V. Puchkova, R.V. Bogdanov, R. Gieré. *Am. Mineral.* **101**, 8, 1884 (2016).
- [9] G.R. Lumpkin, T. Geisler-Wierwille. In: *Comprehensive Nuclear Materials* / Ed. R.J.M. Konings. Elsevier, Oxford (2012). C. 563.
- [10] P. Boutinaud, M.G. Brik. *J. Mater. Chem. C* **8**, 2086 (2020).
- [11] A. Kovács, R.J.M. Konings, J.K. Gibson, I. Infante, L. Gagliardi. *Chem. Rev.* **115**, 4, 1725 (2015).
- [12] A.V. Zaitsevskii, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. *Mendelev Commun.* **26**, 4, 307 (2016).
- [13] A. Kovács. *J. Phys. Chem. A* **121**, 12, 2523 (2017).
- [14] A. Nowak, P. Tecmer, K. Boguslawski. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 19039 (2019).
- [15] I.Y. Zhang, A. Grüneis. *Front. Mater.* **6**, 123 (2019).
- [16] A. Rasmussen, T. Deilmann, K.S. Thygesen. *npj Comput. Mater.* **7**, 1, 22 (2021).
- [17] E. Pavarini, E. Koch, A.I. Lichtenstein, D. Vollhardt. *Schriften des Forschungszentrums Jülich / Reihe Modeling and Simulation. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich* (2022). 448 c.
- [18] N.S. Mosyagin, A.V. Titov, E. Eliav, U. Kaldor. *J. Chem. Phys.* **115**, 5, 2007 (2001).
- [19] L. Gyevi-Nagy, M. Kallay, P.R. Nagy. *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 1, 366 (2020).
- [20] A.V. Oleynichenko, A.V. Zaitsevskii. *J. Chem. Phys.* **163**, 22, 224123 (2025).
- [21] A.V. Oleynichenko, A.S. Rumiantsev, A.V. Zaitsevskii, E. Eliav. *J. Chem. Phys.* **163**, 4, 044113 (2025).
- [22] A.C. Румянцев, A.B. Олейниченко, A.B. Зайцевский. *Оптика и спектроскопия* **134**, 3, 231 (2026).
- [23] A.V. Oleynichenko, Y.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin, V.M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A.V. Titov. *Phys. Rev. B* **109**, 125106 (2024).
- [24] P.A. Khadeeva, V.M. Shakhova, Y.V. Lomachuk, N.S. Mosyagin, A.V. Titov. *Mol. Phys.* **124**, 3–4, e2483881 (2026).
- [25] Y.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, R.V. Bogdanov, A.V. Titov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17922 (2020).
- [26] D.A. Maltsev, Yu.V. Lomachuk, V.M. Shakhova, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. *Phys. Rev. B* **103**, 205105 (2021).
- [27] V.M. Shakhova, D.A. Maltsev, Y.V. Lomachuk, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 19333 (2022).
- [28] D.A. Maltsev, Y.V. Lomachuk, V.M. Shakhova, N.S. Mosyagin, D.O. Kozina, A.V. Titov. *Sci. Rep.* **15**, 1, 10645 (2025).
- [29] L. Seijo, Z. Barandiarán. In: *Relativistic Electronic Structure Theory. Part 2. Applications* / Ed. P. Schwerdtfeger. Elsevier, Amsterdam (2004). C. 417.
- [30] I.V. Abarenkov, M.A. Boyko. *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 211 (2016).
- [31] A.L. Tchougréeff. *Hybrid Methods of Molecular Modeling*. Springer, Berlin (2008). 344 c.
- [32] S. Höfener, A. Severo Pereira Gomes, L. Visscher. *J. Chem. Phys.* **136**, 4, 044104 (2012).
- [33] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 5, 751 (1976).
- [34] Y.V. Lomachuk, A.V. Titov. *Phys. Rev. A* **88**, 062511 (2013).
- [35] Ю.В. Ломачук, Ю.А. Демидов, Л.В. Скрипников, A.B. Зайцевский, С.Г. Семенов, Н.С. Мосягин, A.B. Титов. *Оптика и спектроскопия* **124**, 4, 455 (2018).

- [36] A.V. Titov, Y.V. Lomachuk, L.V. Skripnikov. Phys. Rev. A **90**, 052522 (2014).
- [37] L.V. Skripnikov, A.V. Titov. Phys. Rev. A **91**, 042504 (2015).
- [38] C. Adamo, V. Barone. J. Chem. Phys. **110**, 13, 6158 (1999).
- [39] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **8**, 4, 1360 (2018).
- [40] E. Aprá, E.J. Bylaska, W.A. de Jong, et al. J. Chem. Phys. **152**, 18, 184102 (2020).
- [41] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow. J. Comput. Chem. **34**, 6, 451 (2013).
- [42] A.V. Titov, N.S. Mosyagin. Int. J. Quantum Chem. **71**, 5, 359 (1999).
- [43] A.V. Titov, N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, T.A. Isaev. Int. J. Quantum Chem. **104**, 2, 223 (2005).
- [44] N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, A.V. Titov, I.I. Tupitsyn. Prog. Theor. Chem. Phys. **15**, 229 (2006).
- [45] A.V. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.V. Oleynichenko, E. Eliav. Int. J. Quantum Chem. **123**, e27077 (2022).
- [46] N.S. Mosyagin, A.V. Zaitsevskii, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. Int. J. Quantum Chem. **116**, 4, 301 (2016).
- [47] N.S. Mosyagin, A.V. Titov.
URL: <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp> (дата обращения: 12.08.2026).
- [48] URL: <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/Basis> (дата обращения: 12.08.2026).
- [49] URL: <http://qchem.pnpi.spb.ru/data/Monazite.zip> (дата обращения: 12.08.2026).
- [50] N.S. Mosyagin, A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, A.V. Kudrin, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **263**, 107532 (2021).
- [51] В.М. Шахова, А.А. Лутченко, П.А. Хадеева, А.В. Титов. Журнал физической химии **100**, 5, 944 (2026).
- [52] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano. Am. Mineral. **80**, 1-2, 21 (1995).

Редактор Е.Ю. Флегонтова