

УДК 535.37 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ U (VI)  
В КРИСТАЛЛЕ NaF

Н. И. Алешкевич, В. В. Сытько, Ю. И. Красилов и Е. Ф. Титков

Проведен анализ и интерпретация электронно-колебательных спектров кристалла NaF-U (VI) с учетом данных по ИК поглощению. Выявлены три типа примесных центров, обуславливающих спектроскопические свойства кристалла, и обсуждается их природа. На основе анализа спектроскопических данных рассчитаны межатомные расстояния, силовые постоянные и кратности связей примесных центров в основном и первом возбужденном состоянии урана, а спектроскопические свойства примесных центров могут быть объяснены в рамках предположения о их «квазиуранильной» природе, являющейся промежуточной между уранильной и уранатной

Спектроскопическому исследованию кристаллов, активированных шестивалентным ураном, посвящено большое количество работ. Наиболее изучены кристаллы окислов [1-6], у большинства из которых за зеленую люминесценцию отвечает уранатная группа  $UO_6^{6-}$ . В ряде случаев люминесценцию приписывают уранилу  $UO_2^{2+}$  [2]. Исследовались люминесцентные свойства урановых центров и в щелочно-галогидных кристаллах [6-15], однако и в этом случае нет единого мнения о природе центров люминесценции. Так, в [7] считают, что она обусловлена группой  $UO_6^{6-}$ ; а в [13] люминесценцию приписывают тетраэдрическому уранату  $UO_4^{2-}$ . В работах [8-12] показано, что люминесцирующие центры U(VI) в ЩГК должны иметь симметрию  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$ . Авторы [5] считают, что в зависимости от условий роста кристаллов возможно образование центров типа  $UO_6^{6-}$ ,  $UO_5F^{5-}$  и  $UO_4F_2^{4-}$ . Характер взаимодействия примесных центров с решеткой кристалла-матрицы не анализировался.

Настоящая работа посвящена анализу вибронной структуры электронно-колебательных спектров кристалла NaF-U(VI), выяснению природы и особенностей взаимодействия примесных центров с решеткой кристалла.

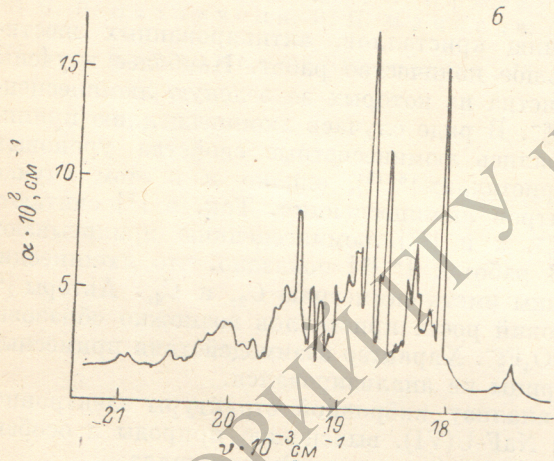
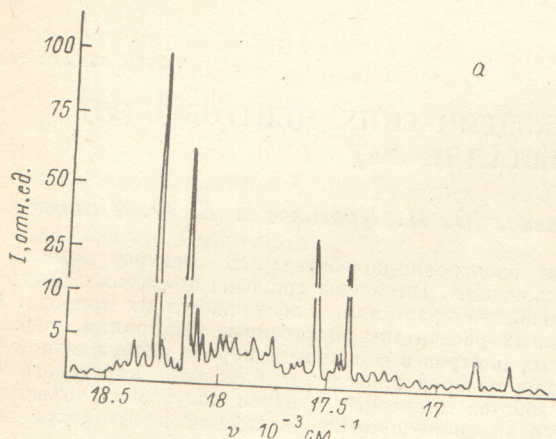
Кристаллы NaF-U(VI) были выращены в ИК АН СССР. Примесь вводилась в шихту в виде уксуснокислого уранила (0.03%), а исходная смесь выдерживалась на воздухе в течение 10 часов при температуре 40° С. Рост кристаллов проводился методом Киропулоса при  $T=1100^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере.

Спектры люминесценции монокристалла NaF-U(VI) были получены на спектрометре ДФС-12. Люминесценцию возбуждали излучением ксеноновой лампы ДКсШ-1000 через монохроматор ДМР-4. Спектральная ширина полос возбуждения была постоянной на всех длинах волн ( $\sim 200\text{ см}^{-1}$ ). Свечение регистрировалось ФЭУ-106 с последующим усилением сигнала и выдчей его либо в цифровом виде, либо с записью на самописец. Спектры поглощения в видимой и ИК области регистрировались на монокристаллах толщиной 0.1-20 мм на спектрофотометрах «Specord UV Vis» и «Specord-75 IR». Спектры в далекой ИК области получены на фурье-спектрометре «Polytek FIR-30» на поликристаллических образцах (суспензия в вазелине).

Исследование спектров поглощения и люминесценции кристалла NaF-U(VI) проводилось при 300 и 80 К. Спектры уже при 300 К имеют вибронную структуру, которая при 80 К становится достаточно четкой (рис. 1). Спектры люминесценции заметно не зависят от длины волны возбуждения, однако отсутствие зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции, а также



наличие нескольких резонансно совпадающих линий говорит в пользу много-  
центрового характера спектров. В спектрах ИК поглощения при 300 К наблю-  
дается полоса  $828\text{ см}^{-1}$ , «плечо» около  $730\text{ см}^{-1}$ , а в низкочастотной ИК об-  
ласти — широкая полоса с максимумом около  $260\text{ см}^{-1}$  и полоса  $70\text{ см}^{-1}$ .  
При низких температурах спектр ИК поглощения обнаруживает, несмотря на  
относительно большой «фон» поглощения кристалла-матрицы, значительно  
большее количество полос (рис. 2). Анализ одно- и двухфононных функций



распределения частот в кри-  
сталле NaF [16] показывает,  
что спектр поглощения кри-  
сталла NaF-U(VI) в области  
 $0 \div 500\text{ см}^{-1}$  определяется  
главным образом поглоще-  
нием матрицы.

Сопоставление низкотем-  
пературных спектров погло-  
щения и люминесценции  
кристалла NaF-U(VI) (рис. 1  
и табл. 1 и 2) позволило нам  
выделить три чисто электрон-  
ных перехода на частотах  
 $\nu_0(\text{I}) = 18084\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_0(\text{II}) =$   
 $= 18130\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_0(\text{III}) =$

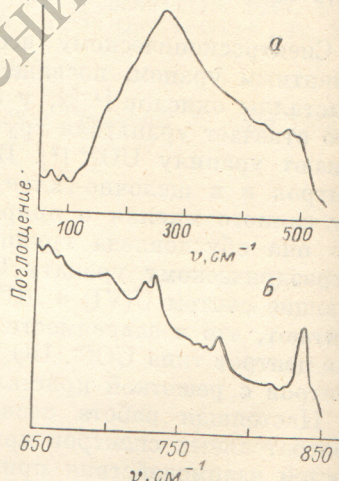


Рис. 1. Спектр люминесценции (а) и поглощения (б) кристалла NaF, активированного U(VI), при 80 К.

Рис. 2. ИК спектры поглощения кристаллов NaF, активированных U(VI), при 80 К.  
а — суспензия в вазелине, б — монокристалл.

$= 18268\text{ см}^{-1}$ , которые следует приписать примесным центрам трех различных  
типов. Сама вибронная структура электронно-колебательных спектров связана  
со спецификой электронно-колебательного взаимодействия в центре свечения и  
электрон-фононным взаимодействием этих центров с матрицей.

В спектре люминесценции кристалла NaF-U(VI) при малых концентрациях  
активатора можно выделить две серии линий с частотами

$$\nu_i(\text{II}) = \nu_0(\text{II}) - 732n - 390m - \nu_k, \quad (1)$$

$$\nu_i(\text{III}) = \nu_0(\text{III}) - 725n - 308m - \nu'_k, \quad (2)$$

$$n = 0, 1, 2; m = 0, 1, 2, 3, 4,$$

причем частоты 732 и 390, а также 725 и 308  $\text{см}^{-1}$  взаимодействуют и могут  
комбинировать друг с другом. Значения частот  $\nu_k$  и  $\nu'_k$  приведены в табл. 1.



Таблица 1  
Полосы спектра люминесценции кристалла NaF-U (VI) (80 K),  
их интенсивность и отнесение

| $\nu \pm 2$ ,<br>см <sup>-1</sup> | I,<br>отн. ед. | Отнесение               | $\nu \pm 2$ ,<br>см <sup>-1</sup> | I,<br>отн. ед. | Отнесение                 |
|-----------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------|
| 18844                             | 3              |                         | 17611                             | 32             |                           |
| 18719                             | 6              |                         | 17543R                            | 300            | $\nu_0$ (III) — 658       |
| 18666                             | 16             |                         | 17482                             | 20             | $\nu_0$ (III) — 725       |
| 18618R                            | 4              | $\nu_0$ (III) + 350     | 17452R                            | 40             | $\nu_0$ (II) — 390—258    |
| 18580R                            | 7              | $\nu_0$ (II) + 450      | 17430                             | 38             | $\nu_0$ (III) — 725—91    |
| 18485                             | 12             |                         | 17398                             | 220            |                           |
| 18453                             | 23             |                         | 17394                             | 10             | $\nu_0$ (II) — 732        |
| 18418R                            | 20             | $\nu_0$ (III) + 150     | 17350                             | 20             | $\nu_0$ (III) — 308—258   |
| 18368R                            | 48             |                         | 17344                             | 12             | $\nu_0$ (II) — 2.390      |
| 18326                             | 31             |                         | 17285                             | 14             | $\nu_0$ (III) — 3.308     |
| 18268R                            | 1000           | $\nu_0$ (III)           | 17235                             | 23             | $\nu_0$ (III) — 725—258   |
| 18246R                            | 47             |                         | 17186                             | 18             | $\nu_0$ (III) — 725—308   |
| 18198                             | 26             | $\nu_0$ (III) — 70      | 17140                             | 11             | $\nu_0$ (III) — 725—357   |
| 18177R                            | 20             | $\nu_0$ (III) — 91      | 17092                             | 12             | $\nu_0$ (II) — 732—258    |
| 18130R                            | 644            | $\nu_0$ (II)            | 17086                             | 6              | $\nu_0$ (II) — 2.390—258  |
| 18108                             | 54             |                         | 17036                             | 6              | $\nu_0$ (III) — 3.308—258 |
| 18084R                            | 84             | $\nu_0$ (I)             | 17008                             | 8              | $\nu_0$ (III) — 4.308     |
| 18060                             | 55             | $\nu_0$ (II) — 70       | 16960                             | 6              | $\nu_0$ (II) — 732—390    |
| 18010R                            | 45             | $\nu_0$ (III) — 258     | 16710                             | 7              | $\nu_0$ (II) — 3.390      |
| 17982                             | 55             |                         | 16885                             | 8              | $\nu_0$ (III) — 725—633   |
| 17960                             | 54             | $\nu_0$ (III) — 308     | 16818                             | 43             | $\nu_0$ (III) — 725—658   |
| 17911                             | 53             | $\nu_0$ (III) — 357     | 16778                             | 5              | $\nu_0$ (III) — 2.725     |
| 17872                             | 35             | $\nu_0$ (II) — 258      | 16727                             | 8              | $\nu_0$ (III) — 3.308—258 |
| 17826                             | 50             | $\nu_0$ (I) — 258       | 16702                             | 6              | $\nu_0$ (III) — 2.725—91  |
| 17768                             | 32             |                         | 16666                             | 35             | $\nu_0$ (II) — 3.390—258  |
| 17740                             | 55             | $\nu_0$ (II) — 390      | 16560                             | 4              | $\nu_0$ (II) — 2.732      |
| 17702                             | 19             | $\nu_0$ (III) — 308—258 | 16510                             | 5              | $\nu_0$ (III) — 2.725—258 |
| 17652                             | 21             | $\nu_0$ (III) — 2.308   | 16461                             | 4              | $\nu_0$ (III) — 2.725—308 |
| 17635                             | 23             | $\nu_0$ (III) — 633     | 16408                             | 4              | $\nu_0$ (III) — 2.725—357 |
|                                   |                |                         |                                   | 4              | $\nu_0$ (II) — 2.732—258  |

Примечание. За 1000 принята интенсивность чисто электронной линии 18268 см<sup>-1</sup>. Буквой R обозначены резонансные линии.

Таблица 2  
Полосы спектра поглощения кристалла NaF-U (VI) (80 K),  
их коэффициенты поглощения и отнесение

| $\nu \pm 5$ ,<br>см <sup>-1</sup> | $\alpha \cdot 10^2$ ,<br>см <sup>-1</sup> | Отнесение                 | $\nu \pm 5$ ,<br>см <sup>-1</sup> | $\alpha \cdot 10^2$ ,<br>см <sup>-1</sup> | Отнесение                   |
|-----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| 17424                             | 2.41                                      |                           | 19249                             | 5.62                                      |                             |
| 17452R                            | 1.68                                      | $\nu_0$ (III) — 725—91    | 19318                             | 2.90                                      |                             |
| 17543R                            | 1.20                                      | $\nu_0$ (III) — 725       | 19404                             | 9.17                                      | $\nu_0$ (III) + 3.350       |
| 18010R                            | 2.41                                      | $\nu_0$ (III) — 258       | 19480                             | 5.49                                      | $\nu_0$ (I) + 2.660         |
| 18084R                            | 16.07                                     | $\nu_0$ (I)               | 19510                             | 4.50                                      | $\nu_0$ (II) + 3.450        |
| 18130R                            | 3.88                                      | $\nu_0$ (II)              | 19594                             | 4.36                                      | $\nu_0$ (II) + 2.690        |
| 18177R                            | 4.75                                      | $\nu_0$ (III) — 91        | 19602                             | 4.13                                      |                             |
| 18246R                            | 3.63                                      |                           | 19668                             | 1.44                                      | $\nu_0$ (III) + 2.667       |
| 18268R                            | 5.12                                      | $\nu_0$ (III)             | 19752                             | 2.65                                      | $\nu_0$ (III) + 4.350       |
| 18309                             | 7.76                                      |                           | 19770                             | 2.90                                      | $\nu_0$ (III) + 2.667 + 150 |
| 18368R                            | 5.49                                      |                           | 19850                             | 2.65                                      |                             |
| 18418R                            | 3.02                                      | $\nu_0$ (III) + 150       | 19930                             | 2.65                                      | $\nu_0$ (II) + 2.690 + 340  |
| 18470                             | 3.02                                      | $\nu_0$ (II) + 340        | 19977                             | 3.63                                      | $\nu_0$ (II) + 4.450        |
| 18580R                            | 12.04                                     | $\nu_0$ (II) + 450        | 20064                             | 3.76                                      |                             |
| 18618R                            | 6.12                                      | $\nu_0$ (III) + 350       | 20200                             | 3.14                                      | $\nu_0$ (I) + 3.660         |
| 18744                             | 17.17                                     | $\nu_0$ (I) + 660         | 20269                             | 2.65                                      | $\nu_0$ (II) + 3.690        |
| 18820                             | 7.38                                      | $\nu_0$ (II) + 690        | 20380                             | 1.92                                      | $\nu_0$ (III) + 3.667       |
| 18862                             | 7.13                                      |                           | 20419                             | 1.92                                      | $\nu_0$ (II) + 5.450        |
| 18935                             | 6.09                                      | $\nu_0$ (III) + 667       | 20540                             | 2.17                                      | $\nu_0$ (III) + 3.667 + 150 |
| 18968                             | 4.62                                      | $\nu_0$ (III) + 2.350     | 20724                             | 1.20                                      | $\nu_0$ (II) + 3.690 + 340  |
| 19030                             | 5.62                                      | $\nu_0$ (II) + 2.450      | 20890                             | 2.41                                      | $\nu_0$ (I) + 4.660         |
| 19085                             | 3.39                                      | $\nu_0$ (III) + 667 + 150 | 20936                             | 1.68                                      | $\nu_0$ (II) + 4.690        |
| 19160                             | 4.87                                      | $\nu_0$ (II) + 690 + 340  |                                   |                                           | $\nu_0$ (III) + 4.667       |



Другие колебания сильно подавлены и в спектрах люминесценции не проявляются. Колебательные моды 732, 725, 390 и 308  $\text{см}^{-1}$  без сомнения следует приписать локальным колебаниям [17] примесных урановых центров в кристалле. Наблюдаемая в спектрах люминесценции и ИК поглощения полоса 258  $\text{см}^{-1}$  принадлежит оптическим фононам решетки.

В спектре поглощения исследуемого кристалла также наблюдаются серии линий, обусловленные взаимодействием чисто электронных переходов  $\nu_0$  (I),  $\nu_0$  (II) и  $\nu_0$  (III) с локальными колебаниями первого возбужденного состояния центров

$$\nu_i \text{ (I)} = \nu_0 \text{ (I)} + 660n, \quad (3)$$

$$\nu_i \text{ (II)} = \nu_0 \text{ (II)} + 690n + 450m + 340, \quad (4)$$

$$\nu_i \text{ (III)} = \nu_0 \text{ (III)} + 667n + 350m + 150, \quad (5)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, 4; m = 0, 1, 2, 3, 4.$$

Надежность предлагаемого отнесения подтверждается данными по измерению кинетики затухания в линиях люминесценции, поляризационными измерениями, хорошим совпадением частот в спектрах люминесценции и ИК поглощения, а также расчетами безразмерных параметров Стокса [17].

Из анализа закономерностей структуры спектров люминесценции и поглощения исследуемого кристалла и данных работ [10, 11] следует, что примесные урановые центры должны иметь низкую симметрию, а сравнение спектров уранильных и уранатных групп показывает, что люминесценция кристаллов NaF-U (VI) должна быть обусловлена примесными центрами типа деформированного октаэдрического уранатного комплекса. Следует считать, что вибронная структура определяется главным образом симметрией координационной сферы примесного центра и наличием выделенной группы O—U—O с кратностью связи уран—кислород, превышающей кратности связи урана с экваториальными лигандами. Это имеет место у кристаллов ураниловых соединений [18]. Отметим, что в [5] показано, что спектры примесного комплекса  $[\text{U}^{6+}(\text{O}^{2-})_n]$  определяются типом симметрии, а не числом атомов кислорода, координированных к урану. Таким образом, наши представления о структуре центров люминесценции в кристалле NaF-U(VI) в целом согласуются с данными работ [6–15]. Однако имеется существенное отличие, которое сводится к тому, что в формировании электронных свойств наряду с атомами уранила принимают участие валентные оболочки экваториальных атомов [19, 20]. Рассматриваемые нами центры являются промежуточными между уранильными и идеальными уранатными и по своим свойствам в основном состоянии ближе к уранильным. В этом случае представляется возможным отнести наблюдаемые в спектрах люминесценции и ИК поглощения вибронные моды 732 и 725  $\text{см}^{-1}$  колебаниям U—O выделенной уранильной группы, а вибронные моды 390 и 308  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям U—Liq в экваториальной плоскости октаэдрически координированных комплексов II и III. Аналогичные отнесения можно сделать и для частот колебаний, наблюдаемых в спектре поглощения кристалла NaF-U (VI). Такой подход позволяет объяснить существующее противоречие между теоретическими и экспериментальными данными, отмечавшееся в [6].

Для объяснения существования центров различного типа, обозначенных нами I, II, III, мы предположили, что имеем дело с октаэдрически координированными комплексами с вертикальной группой O—U—O, в экваториальной плоскости которой возможно различное соотношение атомов кислорода и фтора. Замена уже одного из шести возможных атомов кислорода в октаэдрическом уранате фтором приводит к сокращению «вертикальной» связи O—U—O и увеличению ее кратности, в то время как в экваториальной плоскости наблюдается увеличение длин и уменьшение кратностей связей U—Liq [21]. Отнесение симметричным колебаниям  $\nu_1 (A_{1g})$  вибронных мод 732 и 725  $\text{см}^{-1}$  позволило нам рассчитать кратности и длины «уранильных» связей в комплексах II и III. При этом мы воспользовались формулой для силовых постоянных  $K_{\text{U-O}}$

$$\frac{K_{\text{U-O}} - K_{12}}{m_{\text{O}}} = \frac{1}{4} \pi^2 c^2 \omega_s^2, \quad (6)$$



ояв-  
едует  
кри-  
лоса

ерии  
(I),  
иния

(3)

(4)

(5)

ию  
ре-  
ло-

ло-

ые

ОВ

ОВ

АН-

ая

ры

ю

ь-

].

)<sub>n</sub>]

о-

ОВ

а-

го

т

е

и

г.

х

м

-

н

где  $K_{12}$  — силовая постоянная взаимодействия двух связей U—O,  $m_o$  — масса атома кислорода,  $w_s = \nu_1 + 8 \text{ см}^{-1}$  [22], а также данными работы [23]. Межатомные расстояния уран — кислород кратности  $n$  оценивались по формуле

$$R_{U-O} = R_1 - A \lg n, \quad (7)$$

где  $R_1 = 2.07$  — длина связи U—O кратности 1, постоянная  $A$  для связи U—O равна единице. Кратности экваториальных связей U—Liq оценивались из соображений их независимости от соотношения экваториальных атомов кислорода и фтора в приближении равенства (6) формальной валентности урана. Более точный расчет возможен при учете вклада каждого из колебаний U—Liq в частоты 390 и 308  $\text{см}^{-1}$ . Для сравнения были проведены расчеты идеального ураната  $UO_6^{6-}$  ( $\delta$ - $UO_3$ ), примесного октаэдрического комплекса  $UO_2Cl_4^{2-}$  в кристалле [24] и «свободного» иона  $UO_2^{2+}$  (табл. 3). Здесь приведены значения безразмерных стоксовых потерь  $P_{2i}$ , характеризующих силы взаимодействия примесных центров с окружающими атомами. Аналогичные расчеты выполнены и для первого возбужденного состояния примесных комплексов типа I—III в кристалле NaF-U (VI).

Таблица 3  
Межатомные расстояния, силовые постоянные, кратности связей и параметры Стокса в октаэдрических комплексах урана

| Комплексы<br>(тип центра)       | Уранил                   |         |                               |      | Экваториальные лиганды      |       |         |                               |       | $P_{2i}$ |
|---------------------------------|--------------------------|---------|-------------------------------|------|-----------------------------|-------|---------|-------------------------------|-------|----------|
|                                 | $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ | $R$ , Å | $k \cdot 10^{-5}$ ,<br>дин/см | $n$  | $\nu$ ,<br>$\text{см}^{-1}$ | связь | $R$ , Å | $k \cdot 10^{-5}$ ,<br>дин/см | $n$   |          |
| Основное состояние              |                          |         |                               |      |                             |       |         |                               |       |          |
| $UO_6^{6-}$                     | 560                      | 2.07    | 2.62                          | 1    | —                           | —     | —       | —                             | —     | —        |
| Центр III<br>в NaF-U            | 725                      | 1.89    | 4.32                          | 1.53 | 308                         | U—O   | 2.20    | 1.8                           | 0.745 | —        |
| Центр II<br>в NaF-U             | 732                      | 1.88    | 4.40                          | 1.56 | 390                         | U—F   | —       | —                             | 0.695 | 0.30     |
| Центр I<br>в NaF-U              | 744 (ИК)                 | 1.86    | 4.55                          | 1.61 | —                           | U—O   | 2.20    | 1.8                           | 0.745 | —        |
| $UO_2Cl_4^{2-}$<br>в $CsSnCl_4$ | 820                      | 1.79    | 5.50                          | 1.90 | —                           | U—F   | —       | —                             | 0.695 | 0.34     |
| «Свобод-<br>ный» ура-<br>нил    | 1065                     | 1.59    | 9.21                          | 3    | —                           | U—Cl  | —       | —                             | 0.745 | —        |
|                                 |                          |         |                               |      |                             |       |         |                               | 0.695 | 0.75     |
|                                 |                          |         |                               |      |                             |       |         |                               | —     | —        |
| Первое возбужденное состояние   |                          |         |                               |      |                             |       |         |                               |       |          |
| Центр III<br>в NaF-U            | 667                      | 1.95    | 3.66                          | 1.32 | 350                         | —     | —       | —                             | —     | 1.5      |
| Центр II<br>в NaF-U             | 690                      | 1.92    | 3.92                          | 1.40 | 450                         | U—O   | —       | —                             | —     | 1.7      |
| Центр I<br>в NaF-U              | 660                      | 1.97    | 3.59                          | 1.27 | —                           | —     | —       | —                             | —     | 1.1      |

Проведенное выше рассмотрение закономерностей структуры спектров и оценки строения комплексов показывает, что примесные центры в кристалле NaF-U (VI) имеют вид искаженных октаэдрических координированных комплексов со слабым электрон-фононным взаимодействием, которые относительно сильно возмущают решетку матрицы. Центры I типа, несмотря на их максимальную интенсивность в поглощении, практически не люминесцируют при 80 К. Вероятно, это обусловлено тем, что они представляют собой комплексы типа  $UO_2F_4^{2-}$  с компенсацией заряда вакансиями Na в ближайших узлах кристаллической решетки. Возникновение такого дефектного центра, сильно связанного атомами F с решеткой матрицы, способствует безызлучательной дезактивации электронно-колебательных состояний комплекса. Центры II и III типа следует рассматривать как комплексы  $UO_2(O_2F_2)^{4-}$  и  $UO_2(O_3F)^{5-}$ . Понижение



симметрии координационной сферы приводит к появлению высокоинтенсивных полос валентных колебаний и более разветвленной структуры спектров.

Развиваемые представления коррелируют с анализом электронного строения кислородных соединений урана [19, 20]. Наши расчетные данные для октаэдрического комплекса  $\text{UO}_6^{6-}$  показывают, что в случае идеальной геометрии верхние заполненные состояния в валентной зоне образуются в результате взаимодействия трехкратно вырожденного набора  $T_{1u}$  ( $5f_x$ ,  $5f_y$ ,  $5f_z$ )  $5f$  АО урана с  $2p$  АО кислорода. Сокращение связи  $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ , вызванное заменой атома кислорода фтором, приводит к стабилизации МО, образованной при взаимодействии  $5f_z$  АО урана с  $2p_z$  АО осевых атомов кислорода. В этом случае в образовании верхних заполненных МО будут принимать участие  $5f_x$  и  $5f_y$  АО урана, взаимодействующие с  $2p_x$  АО экваториальных атомов кислорода или фтора. Таким образом, рассматриваемые нами электронные переходы в ШГК, активированных  $\text{U(VI)}$ , имеют характер внутрикомплексного переноса заряда с  $5f$  АО урана на связывающую МО комплекса, что приводит к понижению валентности урана в возбужденном состоянии, как это уже отмечалось в [6].

В целом спектрально-люминесцентные свойства кристалла  $\text{NaF-U(VI)}$  хорошо описываются в рамках теории примесных центров с локальными колебаниями [17].

В заключение авторы выражают благодарность Г. Ф. Добержанскому за выращивание кристаллов и полезное обсуждение.

#### Литература

- [1] G. Blasse. J. Electrochem. Soc., 115, 738, 1968.
- [2] M. V. Hoffman. J. Electrochem. Soc., 117, 227, 1970.
- [3] G. Blasse, G. P. M. van den Heuvel. J. Luminesc., 8, 406, 1974.
- [4] J. Th. W. de Hair, G. Blasse. J. Luminesc., 14, 307, 1976.
- [5] G. Blasse. J. Electrochem. Soc., 124, 1280, 1977.
- [6] Д. Е. Оношко, Е. П. Пашнина, Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 43, 901, 1977.
- [7] W. A. Runciman. Proc. Roy. Soc., A237, 39, 1956.
- [8] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 7, 842, 1959.
- [9] Л. М. Беляев, Г. Ф. Добержанский, П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 548, 1961.
- [10] А. А. Каплянский, П. А. Москвин. Опт. и спектр., 14, 676, 1963.
- [11] О. Д. Гаврилов, А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, Н. А. Москвин. Опт. и спектр., 27, 960, 1969.
- [12] N. B. Manson, G. A. Shah, W. A. Runciman. Sol. St. Commun., 16, 645, 1975.
- [13] W. A. Runciman, E. Y. Wong. J. Chem. Phys., 7, 103, 1969.
- [14] W. A. Runciman, E. Y. Wong. J. Chem. Phys., 71, 1838, 1979.
- [15] K. C. Bleijenberg, C. W. N. Timmermans. Phys. Stat. Sol., A47, 589, 1978.
- [16] Дж. Бирман. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел, т. 2. Мир, М., 1978.
- [17] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров в кристаллах. Наука, М., 1968.
- [18] C. G6rlller-Warland, S. de Jaegere. Spectrochim. Acta, A28, 257, 1972.
- [19] Л. В. Володько, Е. Ф. Титков. ДАН СССР, 237, 884, 1977.
- [20] Н. И. Алешкевич, Е. Ф. Титков, А. И. Комяк, В. Г. Шолох. ЖПС, 33, 1060, 1980.
- [21] А. А. Левин, А. П. Клягина, С. П. Долин. ЖНХ, 9, 2307, 1979.
- [22] М. В. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, В. А. Красильников. Радиохимия, 5, 311, 1963.
- [23] М. В. Вдовенко, Л. Г. Маширов, Д. Н. Суглобов. ДАН СССР, 167, 1299, 1966.
- [24] C. D. Flint, P. A. Tanner. J. Luminesc., 18/19, 69, 1979.

Поступило в Редакцию 18 мая 1981 г.