

## О ПРОИСХОЖДЕНИИ КРАСНОГО СВЕЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ШЕЕЛИТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ УРАНОМ

Д. Е. Оюнок, Е. П. Пашнина и Н. В. Старостин

Предлагается уточненная интерпретация спектроскопических свойств уранатного центра в кристаллах шеелитов. В рамках ионной модели по методу МО выполнен расчет комплекса  $UO_4^{2-}$ . Достигнуто качественное согласие с экспериментом.

В спектрах поглощения и люминесценции некоторых кристаллов типа шеелита ( $Me^{II}Me^{VI}O_4$ ,  $Me^{II}=Ca, Sr, Ba$ ,  $Me^{VI}=Mo, W$ ), активированных ионами урана, недавно было обнаружено наличие нескольких групп линий в красной области спектра [1]. Происхождение этих линий связывается [1, 2] с уранатными комплексами  $UO_4^{2-}$ , которые образуются при замещении ионами урана шестивалентных ионов  $Mo^{+6}$  или  $W^{+6}$ . Подобные комплексы представляют из себя тетраэдры, деформированные по одной из осей четвертого порядка (группа симметрии  $D_{2d}$ ).

Кристаллы типа шеелита характеризуются ионным типом связи. В первом приближении можно считать также ионным и комплекс  $UO_4^{2-}$ , полагая, что он образован шестизарядным ионом урана и двухзарядными отрицательными ионами кислорода. Указанные ионы  $U^{+6}$  [ $1s^2 \dots 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ ] и  $O^{-2}$  [ $1s^2 2s^2 2p^6$ ] содержат только полностью заполненные электронные оболочки, вследствие чего в основном состоянии комплекса  $UO_4^{2-}$  все оболочки также будут заполнены.

Валентные электроны комплекса могут быть расположены на связывающих или разрыхляющих молекулярных орбиталях. Связывающие орбитали описываются преимущественно лигандными функциями, разрыхляющие — металлическими. В основном состоянии комплекса  $UO_4^{2-}$  разрыхляющие молекулярные орбитали не будут заполненными.

На основании всего сказанного естественно предположить, что экспериментально наблюдаемые переходы в области частот около  $15\,000\text{ см}^{-1}$  [1], которые приписываются рассматриваемому уранатному комплексу, будут соответствовать переходам с верхних заполненных связывающих состояний на нижние незаполненные разрыхляющие состояния. Такие переходы называются переходами с переносом заряда. Относительно большая частота наблюдаемых переходов является дополнительным подтверждением приведенной интерпретации.

Обнаруженные в работе [1], резонансные переходы являются переходами между соседними связывающим и разрыхляющим состояниями. В связи с этим наблюдаемая в спектрах излучения группа переходов, частота которых на  $700\text{ см}^{-1}$  и более меньше резонансной [1], может иметь только электронно-колебательное происхождение. Дальнейшие экспериментальные исследования должны, по всей вероятности, подтвердить это обстоятельство.

Впервые попытка объяснить происхождение наблюдаемого красного свечения была предпринята в работе [3]. Интерпретация была основана на рассмотрении молекулярных орбиталей, построенных из функций нейтральных атомов урана и кислорода, и отличалась существенно качествен-

ным характером. В настоящей работе основное внимание уделяется количественной стороне вопроса — метод МО используется для проверки изложенных выше уточненных представлений об электронной структуре комплекса  $UO_4^{2-}$ .

Как уже отмечалось, нижние возбужденные состояния комплекса  $UO_4^{2-}$  образуются при переходе одного связывающего электрона на разрыхляющую орбиталь. При этом шестивалентный ион урана, приобретая дополнительный электрон, переходит в пятизарядное состояние  $U^{+5}$ . Дополнительный электрон занимает самое нижнее из свободных состояний —  $5f$ -состояние иона  $U^{+5}$ . В приближении ионной модели соответствующие разрыхляющие молекулярные орбитали  $\psi(\Gamma\alpha)$  комплекса  $UO_4^{2-}$  будут иметь вид [4]

$$\psi(\Gamma\alpha) = N^{-1/2}(\Gamma) \left[ \varphi(\Gamma\alpha) - \sum_{\nu} S(\Gamma\nu) \chi(\Gamma\alpha\nu) \right], \quad (1)$$

$N^{-1/2}$  — нормировочный множитель;  $S(\Gamma\nu) = \int \varphi(\Gamma\alpha) \cdot \chi(\Gamma\alpha\nu) d\tau$ ;  $\varphi(\Gamma\alpha)$  — линейная комбинация  $5f$ -функций иона  $U^{+5}$ , соответствующая неприводимому представлению  $\Gamma$  группы симметрии  $D_{2d}$ ;  $\chi(\Gamma\alpha\nu)$  — аналогичная комбинация, составленная из функций лигандов. Параметр  $\nu$  служит для характеристики конкретной реализации данного представления  $\Gamma$  ( $\nu = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ). В указанном приближении функции  $\chi(\Gamma\alpha\nu)$  будут представлять из себя связывающие молекулярные орбитали.

Разности одноэлектронных энергий  $\Delta E(\Gamma_1, \Gamma_2\nu_2)$  между связывающим и разрыхляющим состояниями комплекса  $UO_4^{2-}$  можно выразить через усредненные по термам значения энергий соответствующих многоэлектронных конфигураций. В ионном приближении будем иметь

$$\Delta E(\Gamma_1, \Gamma_2\nu_2) = \langle \psi(\Gamma_1\nu_1) | h^a | \psi(\Gamma_2\nu_2) \rangle - \langle \chi(\Gamma_2\nu_2) | h^b | \chi(\Gamma_2\nu_2) \rangle, \quad (2)$$

$h^a$  — одноэлектронный гамильтониан Хартри—Фока для разрыхляющего электрона в возбужденной конфигурации;  $h^b$  — одноэлектронный гамильтониан для связывающего электрона в основной конфигурации. Для основного и возбужденного состояний рассматриваемого комплекса расположение ядер образующих его ионов предполагается неизменяющимся.

Операторы  $h^a$  и  $h^b$  включают в себя кинетическую энергию электрона, потенциальную энергию взаимодействия электрона с ядрными остовами ионов комплекса, энергию кулоновского и обменного взаимодействия со всеми остальными электронами комплекса, а также энергию кулоновского взаимодействия с ионами окружающей кристаллической решетки. Конкретный вид соответствующих операторов приводится в работах [4, 5].

Разрыхляющие молекулярные орбитали определяются выражением (1) только для тех неприводимых представлений  $\Gamma$  группы симметрии комплекса, которые встречаются один раз в разложении представления  $D^3$  группы вращения. В противном случае приходится решать соответствующую секкулярную задачу.

Для расчета величины  $\Delta E(\Gamma_1, \Gamma_2\nu_2)$  по формуле (2) необходимо рассчитать значение матричных элементов гамильтонианов  $h^a$  и  $h^b$  между функциями  $\varphi(\Gamma\alpha)$  и  $\chi(\Gamma\alpha\nu)$ . Для вычисления возникающих при этом различного вида многоцентровых интегралов нами была использована методика Левдина [6]. В рассмотрение были включены двухцентровые и наиболее существенные из трехцентровых интегралов. Перекрывание функций различных лигандов не учитывалось. Потенциал Маделунга рассчитывался с помощью метода Эвальда.

Радиальные функции ионов  $O^{2-}$  были взяты из работы [5], радиальные функции ионов  $U^{+6}$  и  $U^{+5}$  были получены нами с помощью программы, составленной Богдановичем и Каразней [7]. Эта программа позволяет получить решение уравнений Хартри—Фока для атома или иона в случае усредненной по термам конфигурации.

Результаты расчета комплекса  $UO_4^{2-}$  приводятся в таблице. Для состояний возбужденной конфигурации комплекса существенно, с какой именно связывающей орбитали  $\chi(\Gamma\alpha\nu)$  возбужден электрон. Однако

вследствие пренебрежения перекрыванием функций различных лигандов остается зависимость лишь от параметра  $\nu$ , т. е. от вида комбинирующих функций отдельных лигандов. Указанное обстоятельство является также причиной случайного вырождения связывающих орбиталей (таблица).

Значения одноэлектронных энергий ( $-E$ , ат. ед.) для комплекса  $UO_4^{2-}$  в кристаллах  $SrMoO_4$

$\Gamma$	$\nu$			
	$2px$	$2py$	$2pz$	$2s$
$E'$	0.459	0.458	0.491	0.449
$A_2$	0.489	0.487	0.516	0.499
$B_2'$	0.512	0.511	0.537	0.521
$E''$	0.516	0.517	0.542	0.548
$A_1$	0.546	0.546	0.572	0.556
$A_1, B_2, E$	0.680		0.851	1.252
$A_2, B_1, E$		0.680		

Примечание. В основном состоянии комплекса заполнены только связывающие орбитали — две нижних строки таблицы.

Заслуживает внимания тот факт, что в данной работе и в работе [3], основанной на иных предположениях о свойствах комплекса  $UO_4^{2-}$ , получен одинаковый порядок возбужденных электронных уровней ( $A, E''$ ).

Минимальная энергия одноэлектронного возбуждения  $\Delta E = -0.134$  ат. ед. (таблица) соответствует переходу между связывающими состояниями с  $\nu = 2px$  или  $\nu = 2py$  и разрыхляющим состоянием  $A_1$ . Внутри этого промежутка электронные уровни отсутствуют. Таким образом, ближайшие возбужденные электронные состояния оказываются отделенными от основного состояния весьма значительным энергетическим интервалом. Это обстоятельство может служить качественным подтверждением правильности предложенной интерпретации рассматриваемого красного свечения. Однако количественное согласие, достигнутое на данном этапе, является весьма посредственным, полученная величина  $\Delta E$  почти в два раза превосходит экспериментальное значение [1]. Такое расхождение может быть обусловлено неучитываемым влиянием эффектов ковалентности, пренебрежением неортогональностью функций различных лигандов, влиянием внешних заполненных  $6s$ -,  $6p$ -оболочек иона  $U$ , а также релативистскими эффектами.

#### Литература

- [1] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, П. П. Феофилов. *Опт. и спектр.*, 32, 100, 1972.
- [2] H. Gobrecht, W. Weiss. *Zs. Physik*, 140, 139, 1955.
- [3] H. В. Старостин. *Опт. и спектр.*, 32, 820, 1972.
- [4] S. Sugano, R. G. Schulman. *Phys. Rev.*, 130, 517, 1963.
- [5] А. Л. Натадзе, Д. Е. Онопко. *Опт. и спектр.*, 32, 356, 1972.
- [6] P. K. Löwdin. *Arkiv Mat. Astr. Fys.*, 35, A, № 9, 1948.
- [7] П. О. Богданович, Р. И. Каразия. Численное решение уравнений Хартри—Фока. Всесоюзный фонд алгоритмов и программы — 000033, 1972.

Поступило в Редакцию 3 июня 1974 г.