

## О ПРИРОДЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОСНОВАХ

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

Обсуждается люминесценция ионов шестивалентного урана в различных кристаллических основах. На основе метода МО ЛКАО в приближении ионной модели проведен расчет характеристик уранатных  $UO_2$ ,  $UO_4$ ,  $UO_6$ . Сравниваются результаты для указанных 3 типов комплексов и делается вывод, что зеленую люминесценцию ионов урана следует, по-видимому, связывать с линейной группой  $UO_2^{2+}$ .

В последнее время появилась серия работ, связанных с исследованием спектров шестивалентного урана в различных кристаллических основах. Люминесценция урана наблюдается в красной ( $15\,000\text{ см}^{-1}$ ) и зеленой ( $18\,000\text{ см}^{-1}$ ) областях спектра. Красную люминесценцию урана большинство авторов связывает с тетраэдрическими комплексами  $UO_4^{2+}$  [1-5]. Подобные комплексы образуются, например, в кристаллах типа шеелитов [1, 4, 5]. Относительно происхождения зеленого свечения кристаллов, активированных ураном, к настоящему времени нет единой точки зрения, несмотря на огромное число работ, посвященных этому вопросу.

Различными исследователями было предложено несколько моделей структуры уранового комплекса, с которым связано происхождение зеленой люминесценции [2-3, 6-15]. Эти модели отличаются одна от другой по числу и расположению атомов кислорода в ближайшей координационной сфере урана. Наиболее широкое распространение получили модели, основанные на рассмотрении линейного уранилового  $UO_2^{2+}$  [2-3, 6, 7] или октаэдрического  $UO_6^{6-}$  [9-12] комплексов.

В настоящей работе на основе метода МО ЛКАО в приближении ионной модели проведен расчет нескольких характерных комплексов урана:  $UO_4^{2+}$ ,  $UO_6^{6-}$ ,  $UO_2^{2+}$  (см. рисунок). Как и в работе [5], нами предполагалось, что и красная, и зеленая люминесценция кристаллов, активированных ураном, обусловлена переходами с нижних возбужденных разрыхляющих состояний на вакантные связывающие состояния, освободившиеся в результате предварительного возбуждения. Для примесных ионов переходы такого рода относятся к типу переходов с переносом заряда. В процессе возбуждения шестивалентный ион урана приобретает дополнительный электрон и 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 будут иметь вид

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

$$S(\Gamma\alpha\nu) = \int \overline{\varphi(\Gamma\alpha)} \chi(\Gamma\nu) d\tau,$$

$N^{-1/2}$  — нормировочный множитель;  $\varphi(\Gamma\alpha)$  — линейная комбинация  $5f$ -функций иона  $U^{+5}$ , соответствующая неприводимому представлению  $\Gamma$  группы симметрии комплекса.

Связывающие молекулярные орбитали  $\chi(\Gamma\alpha\nu)$  определяются следующим образом:

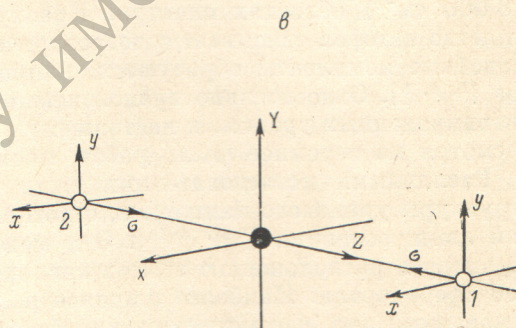
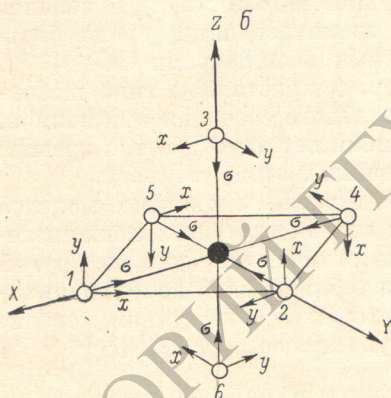
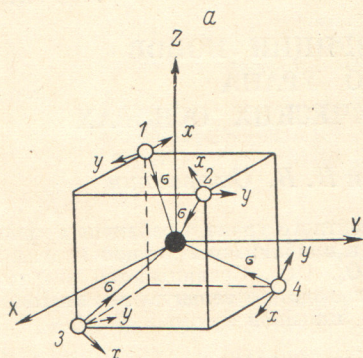
$$\chi(\Gamma\alpha\nu) = \sum_i C_i(\Gamma\alpha\nu) \chi_i(\nu),$$

$C_i(\Gamma\alpha\nu)$  — постоянные коэффициенты,  $\chi_i(\nu)$  — атомные функции лигандов. Параметр  $\nu$  служит для характеристики конкретной реализации данного представления  $\Gamma$  ( $\nu=2s, 2p\sigma, 2px, 2py$ ). Изменение энергии комплекса  $\Delta E(\Gamma_1, \Gamma_2\nu_2)$ , обусловленное переходом одного электрона со связывающей на разрыхляющую орбиталь,

$$\Delta E(\Gamma_1, \Gamma_2\nu_2) = \langle \Psi(\Gamma_1\alpha_1) | h^a | \Psi(\Gamma_2\nu_2) \rangle - \langle \chi(\Gamma_2\nu_2) | h^b | \chi(\Gamma_1\alpha_1) \rangle,$$

можно выразить через усредненные по термам значения энергии соответствующих многоэлектронных конфигураций

$h^a$  — 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 рассматриваемых комплексов расположе-



Общая и локальные системы координат.

$a$  — для тетраэдрического комплекса,  $b$  — для октаэдрического комплекса,  $в$  — для линейного комплекса.

ние ядер образующих его ионов предполагается фиксированным. Методика вычисления матричных элементов гамильтонианов  $h^a$  и  $h^b$  приводится в работе [5]. Результаты расчета комплексов приводятся в табл. 1—6.

### Тетраэдрический комплекс

В кристаллах типа швелита  $Me^{II}Me^{VI}O_4$  ( $Me^{II} = Ca, Sr, Ba$ ;  $Me^{VI} = W, Mo$ ) тетраэдрические комплексы образуются при замещении ионами урана шестивалентных ионов  $W^{+6}$  или  $Mo^{+6}$ . При расчете комплекса  $UO_2^{2-}$  в качестве кристаллической основы рассматривался кристалл  $SrMoO_4$  ( $R = 3.55$  ат. ед.). Влияние окружающей кристаллической решетки на выделенный комплекс учитывалось с помощью потенциала Маделунга. В первую очередь учет потенциала Маделунга необходим для расчета ионов  $O^{2-}$ . Расположение ионов комплекса и выбор координатных осей для центрального атома и лигандов приведено на рисунке. Указанные комплексы  $UO_2^{2-}$  деформированы по одной из осей четвертого порядка (группа сим-

Таблица 1

Интегралы перекрывания  $S(\Gamma\alpha\nu)$  для комплекса  $UO_4^{2-}$  в кристалле  $SrMgO_4$ 

$\Gamma$	$\nu$			
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2s$
$A_1$	-0.00645	—	-0.1011	0.07922
$A_2$	—	-0.07298	—	—
$[B_2^7]$	-0.02601	—	0.05585	-0.04375
$E^7$	-0.02642	0.04816	0.04449	-0.03485
$E''$	0.00898	-0.06329	-0.024891	-0.01949

метрии  $D_{2d}$ ). В приближении симметрии  $D_{2d}$  состояния  $f$ -электрона расщепляются на следующие неприводимые представления:

$$D_3 = A_1 + A_2 + B_2 + 2E.$$

Расчет рассматриваемого комплекса  $UO_4^{2-}$  описан в предыдущей работе [8]. Здесь приводятся только окончательные результаты расчета (табл. 1, 2). Минимальная энергия (табл. 2) одноэлектронного возбуждения  $\Delta E = 0.115$  ат. ед. ( $25\,000\text{ см}^{-1}$ ) соответствует переходу между одним из связывающих состояний с  $\nu = 2p_x$ , или  $\nu = 2p_y$  и разрыхляющим состоянием  $A_1$ . Отличие приведенных результатов (табл. 2) от результатов работы [5] связано с более точным учетом потенциала Маделунга (учетом влияния более далеких координационных сфер). Для уранатного комплекса  $UO_4^{2-}$  по методике, аналогичной использованной в работе [17], был проведен дополнительный расчет, позволяющий оценить влияние ковалентности. Полученные поправки для основного и возбужденного состояний комплекса  $UO_4^{2-}$  оказались весьма незначительными.

Таблица 2

Значения одноэлектронных энергий  $-E$  (ат. ед.) для комплекса  $UO_4^{2-}$  в кристаллах  $SrMgO_4$ 

Орбитали	$\Gamma$	$\nu$			
		$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2s$
Разрыхляющие	$E'$	0.765	0.764	0.797	0.753
	$A_2$	0.795	0.793	0.821	0.804
	$B_3$	0.818	0.817	0.843	0.827
	$E''$	0.821	0.822	0.847	0.854
	$A_1$	0.852	0.852	0.878	0.861
Связывающие	$A_1B_2E$	0.967	—	1.14	1.54
	$A_2B_1E$	—	0.967	—	—

## Октаэдрический комплекс

Нами был рассчитан октаэдрический комплекс  $UO_6^{6-}$  в матрице  $Ba_2MgWO_6$  ( $R = 3.40$  ат. ед.). В перовскитах  $A_2BB'O_6$  (где  $A = Ba, Sr$ ;  $B = Mg$ ;  $B' = Te, W$ ) ион урана замещает шестивалентные ионы  $Te^{+6}$  или  $W^{+6}$ , образуя октаэдры  $UO_6^{6-}$  [9]. На рисунке показано расположение ионов комплекса и выбор основной и локальных систем координат. Состояния  $f$ -электрона в поле кубической симметрии расщепляются в соответствии с неприводимыми представлениями  $A_{2u}, t_{1u}, t_{2u}$ . В табл. 3, 4 приведены интегралы перекрывания  $S(\Gamma\alpha\nu)$  и одноэлектронные энергии для связывающих и разрыхляющих орбиталей. Приведенные результаты расчета показывают, что энергии орбиталей, предполагаемых связывающими, получились заметно больше, чем энергии орбиталей, предполагаемых

Таблица 3  
Интегралы перекрытия  $S(\Gamma\chi\nu)$  для комплекса  $\text{UO}_6^{6-}$   
в кристалле  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$

$\Gamma$	$\nu$			
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_\sigma$	$2s$
$A_1$	—	—	—	—
$t_{1u}$	0.0736	0.0736	-0.105	0.0815
$t_{2u}$	0.0950	-0.0950	—	—

рых разрыхляющими. Это явно расходится с теми физическими предположениями, которые положены в основу интерпретации рассматриваемого свечения. Отмеченное несоответствие позволяет заключить, что либо приближение ионной модели не годится для расчета октаэдрических комплексов  $\text{UO}_6^{6-}$  в кристаллах перовскитов, либо центры люминесценции, обуславливающие зеленое свечение, имеют не октаэдрическую структуру. Подобный вывод может сохранять силу и для других кристаллов, хотя в каждом конкретном случае требуется независимое рассмотрение.

Таблица 4  
Значения одноэлектронных энергий —  $E$  (ат. ед.) для комплекса  $\text{UO}_6^{6-}$   
в кристалле  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$

Орбитали	$\Gamma$	$\nu$			
		$2p_x$	$2p_y$	$2p_\sigma$	$2s$
Разрыхляющие	$t_{2u}$	0.581	0.580	0.610	0.590
	$t_{1u}$	0.527	0.528	0.562	0.537
	$A_1$	0.527	0.527	0.556	0.536
Связывающие	$t_{1u}, t_{2u}, A_1$	0.129	0.129	0.324	0.705

### Ион уранила $\text{UO}_2^{2+}$

Нами был рассчитан также линейный молекулярный комплекс  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $R=3.269$  ат. ед.). Группа симметрии комплекса  $D_{\infty h}$ . Базисные функции ионов кислорода и примесного иона для соответствующих неприводимых представлений  $\Gamma$  группы симметрии комплекса были взяты из работ [6, 7]. Выбор координатных осей для центрального атома и лигандов показан на рисунке, в. Результаты расчета комплекса  $\text{UO}_2^{2+}$  приведены в табл. 5, 6. Следует отметить, что значения одноэлектронных энергий для связывающих состояний  $E_{\text{св}}$  с  $\nu=2p_x$  и  $\nu=2p_y$  оказываются несколько более высокими, чем значение одноэлектронной энергии для разрыхляющей орбитали  $A_{2u}$ . Учитывая приближенный характер используемой ионной мо-

Таблица 5  
Интегралы перекрытия  $S(\Gamma\chi\nu)$  для иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$

$\Gamma$	$\nu$			
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_\sigma$	$2s$
$A_{2u}$	—	—	-0.1118	0.0861
$E_1$	-0.0992	-0.0992	—	—

Т а б л и ц а 6

Значения одноэлектронных энергий —  $E$  (ат. ед.) для иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ 

Орбитали	$\Gamma$	$\nu$			
		$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2s$
Разрыхляющие	$A_{2u}$	1.879	1.879	1.919	1.891
	$E_1$	1.802	1.802	1.843	1.815
	$E_2$	1.697	1.697	1.729	1.707
	$E_3$	1.595	1.595	1.615	1.600
Связывающие	$A_{2u}, E_1$	1.843	1.843	2.063	2.425

дели, нами было проведено усреднение энергии разрыхляющих состояний  $E_p$  по представлениям  $\Gamma$ , в результате чего были получены следующие значения (в ат. ед.):  $E_p^{\text{ср.}} (\nu=2p_x, 2p_y) = -1.724$ ,  $E_p^{\text{ср.}} (\nu=2p_z) = -1.756$ ,  $E_p^{\text{ср.}} (\nu=2s) = -1.734$ . Минимальная энергия одноэлектронного возбуждения составляет  $\Delta E = 0.119$  ат. ед. ( $26\,000\text{ см}^{-1}$ ), что превышает экспериментальное значение ( $18\,000\text{ см}^{-1}$ ). Это расхождение, однако, не следует считать чрезмерным с учетом тех приближений, которые были использованы в расчете.

Сравнение результатов для трех типов комплексов  $\text{UO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_6^{6-}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  показывает, что в рамках ионной модели результаты для уранатного комплекса  $\text{UO}_4^{2-}$  и для иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$  согласуются с экспериментальными данными [1, 2, 6]. Однако результаты для октаэдрического комплекса  $\text{UO}_6^{6-}$  не укладываются в общую схему рассмотрения, что является, по-видимому, дополнительным подтверждением точки зрения тех исследователей, которые связывают люминесценцию в области  $18\,000\text{ см}^{-1}$  с ионом уранила, а не с октаэдрическими комплексами  $\text{UO}_6^{6-}$ .

Как уже отмечалось, рассмотренными комплексами  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{UO}_6^{6-}$  не исчерпывается все многообразие моделей, предлагавшихся для объяснения происхождения зеленого свечения кристаллов, активированных ураном [13-16]. Для окончательного выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования как экспериментального, так и теоретического характера.

Авторы благодарят П. П. Феофилова за обсуждение данной работы и А. П. Абрамова за ряд полезных советов.

## Литература

- [1] А. М. Морозов, Л. Г. Морозова, П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 32, 400, 1972.
- [2] F. A. Kröger. Some Aspects of the Luminescence of Solids. 151, 1948, N.—Y.
- [3] H. Gobrecht, W. Weiss. Zs. Physik, 140, 139, 1955.
- [4] Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 32, 820, 1972.
- [5] Д. Е. Онопко, Е. П. Пашнина, Н. В. Старостин. Опт. и спектр., 38, 1141, 1975.
- [6] S. P. McGlynn, J. K. Smith. J. Mol. Spectr., 6, 164, 1961.
- [7] М. Е. Дяткина. Основы теории молекулярных орбиталей. «Наука», М., 1975.
- [8] А. Л. Натадзе, Д. Е. Онопко. Опт. и спектр., 32, 356, 1972.
- [9] J. Th. W. de Haer, G. Blasse. J. Luminescence, 8, 97, 1973.
- [10] G. Blasse, G. P. M. van den Heuvel. J. Luminescence, 8, 406, 1974.
- [11] W. A. Runciman. Brit. J. Appl. Phys. Suppl., 4, S78, 1955.
- [12] G. Blasse. J. Electrochem. Soc., 115, 738, 1968.
- [13] П. П. Феофилов. Опт. и спектр., 7, 842, 1959.
- [14] J. V. Newman. J. Chem. Phys., 47, 85, 1967.
- [15] А. А. Каплянский, О. Д. Гаврилов, В. Н. Медведев, Н. А. Москвин. Опт. и спектр., 27, 960, 1969.
- [16] J. W. Moskowitz. J. Chem. Phys., 63, 639, 1975.
- [17] Ф. Г. Анисимов, Р. С. Дагис. Лит. физ. сб., 11, 425, 1971.

Поступило в Редакцию 6 августа 1976 г.