

УДК 539.2.01:541.57

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА УРАНА В ЦИРКОНЕ

© 2008 М.В. Рыжков<sup>1\*</sup>, А.Л. Ивановский<sup>1</sup>, А.В. Поротников<sup>2</sup>,  
Ю.В. Щапова<sup>2</sup>, С.Л. Вотяков<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 18 июня 2007 г.

С использованием полностью релятивистского кластерного метода ДВ исследовано электронное строение большого фрагмента кристаллической решетки циркона  $ZrSiO_4$  с примесным атомом урана, замещающим атом циркония. Результаты сопоставлены с аналогичным расчетом идеального кристалла  $ZrSiO_4$ . Анализ заселенностей перекрывания и эффективных зарядов на атомах матрицы и примеси показал, что химическое связывание урана с окружением носит ковалентный характер, а перераспределение электронной плотности при таком замещении затрагивает не только примесь и ближайшее окружение, но и атомы следующих координационных сфер.

**Ключевые слова:** кластерный расчет, релятивистские эффекты, химическая связь примеси U с матрицей  $ZrSiO_4$ .

## ВВЕДЕНИЕ

Примеси радиоактивных элементов U и Th являются типичными для природного минерала циркона  $ZrSiO_4$ ; концентрации примесного U составляют обычно от  $\sim 10$  до  $\sim 1000$  ppm [1, 2]. Благодаря высокой физико-химической стойкости и способности циркона сохранять "генетическую" информацию, он используется в геохимических исследованиях для изучения образования и эволюции горных пород; традиционное использование цирконов в геохронологии основано на определении соотношения концентрации урана и радиогенного свинца. В настоящее время накоплены обширные данные по спектроскопическим свойствам циркона, на основании которых предложены различные модели собственных и примесных дефектов [3, 4]. Присутствие примесного урана приводит к формированию дополнительных полос поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра циркона; природа части этих полос до сих пор остается дискуссионной. Известно, что основная часть примесных атомов урана входит в структуру циркона в форме  $U^{4+}$ , замещая додекаэдрическую позицию циркония [5]; некоторые полосы поглощения связываются с присутствием небольшого количества ионов  $U^{5+}$  [6, 7]. Имеются данные о том, что зарядовое состояние примесных атомов урана может изменяться при радиационном воздействии и, кроме того, зависит от степени метамиктности образцов [8]. В целом, приписывание полос поглощения *f*-элементов не является простой задачей, поскольку, в отличие от *3d*-элементов, в данном случае нельзя пренебрегать эффектами спин-орбитального взаимодействия [9]. Детальная информация об электронной структуре и спектроскопических свойствах примесных дефектов может быть получена с использованием неэмпирических квантовохимических расчетов. Корректные расчеты особенностей спектра тяжелых элементов, таких как спин-орбитальное взаимодействие, возможны только в рамках методов, учитывающих релятивистские эффекты.

\* E-mail: ryz@ihim.uran.ru

Целью данной работы является исследование электронного строения фрагмента кристаллической решетки  $ZrSiO_4$  с атомом урана, замещающим цирконий в рамках полностью релятивистского метода дискретного варьирования, анализ влияния примеси на электронный энергетический спектр, распределение зарядовой плотности и химическую связь  $U-O$ ,  $O-Zr$  и  $O-Si$  путем сравнения полученных результатов с данными расчета идеального кристалла.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В работе использована оригинальная программа, реализующая релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) [10, 11], основанный на решении уравнения Дирака—Слэтера для 4-компонентных волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных групп (в настоящих расчетах точечная группа кластера —  $S_4$ ). Для получения коэффициентов симметризации использована оригинальная программа, реализующая метод проекционных операторов [10] и использующая матрицы неприводимых представлений двойных групп, полученные в работе [12]. Расширенный базис численных атомных 4-компонентных орбиталей (АО), полученных в решении одноэлектронной задачи для изолированных нейтральных атомов, включал также виртуальные состояния типа  $Zr5p^{1/2}$ ,  $5p^{3/2}$  и  $U7p^{1/2}$ ,  $7p^{3/2}$ . Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов проводили по набору из 298 000 точек, распределенных в пространстве кластера. В работе использовали обменно-корреляционный потенциал [13], а эффективные заряды на атомах вычисляли интегрированием зарядовой плотности в пространственных областях, заключенных между точками минимума электронной плотности [14].

Для определения релаксации структуры ближнего порядка минерала при вхождении примеси урана использовали полуэмпирический метод атомных парных потенциалов, реализованный в программе GULP [15]. Сдвиги атомов первой и второй координационных сфер примеси, полученные сравнением рассчитанных положений атомов в идеальном цирконе и цирконе с примесью урана, были добавлены к их экспериментальным координатам в идеальном  $ZrSiO_4$ . Деформация последующих координационных сфер примеси не учитывалась.

Для изучения электронного строения  $Zr(U)SiO_4$  был выбран 213-атомный фрагмент  $Zr(U)Zr_{22}Si_{30}O_{160}$  с центром на атоме циркония, который затем замещался на уран. Для моделирования роли кристаллического окружения использовали методику "расширенного кластера", подробно описанную в [16]. В этой процедуре рассматриваемый фрагмент состоит из основной (центральной) части (или "ядра"), которая является объектом исследования, и атомов еще нескольких координационных сфер, образующих оболочку или неосновную часть кластера (при обязательном условии, чтобы каждый атом Zr и Si входил с полным числом ближайших лигандов). В процессе самосогласования электронная плотность и потенциал центров неосновной части заменялись на полученные для кристаллографически эквивалентных атомов из "ядра" кластера. Кроме того, для учета дальнедействующей составляющей потенциала окружающего кристалла кластер погружался в псевдопотенциал еще 10144 атомов, форму которого на каждой итерации определяли из результатов расчетов для атомов основной части кластера.

В настоящей работе в основную часть исследуемого кластера входили: центральная группировка  $Zr(U)O_8$  (далее эти атомы обозначены  $Zr_1$ ,  $O_1$ ,  $O_2$ ); два атома кремния ( $Si_1$ ), на расстоянии 2,991 Å от центрального циркония; 4Zr и 4Si следующей координационной сферы ( $Zr_2$ ,  $Si_2$ ); 36 ионов кислорода, относящихся к пяти кристаллографическим типам и формирующих ближайшее окружение выше перечисленных центров циркония и кремния ( $O_3$ ,  $O_4$ ,  $O_5$ ,  $O_6$ ,  $O_7$ ). Остальные атомы формировали оболочку кластера, и в процессе самосогласования их электронные плотности и потенциалы поддерживались эквивалентными  $Zr_1$ ,  $Si_1$ ,  $O_1$ .

В соответствии с результатами расчетов методом GULP при замещении ураном центрального атома циркония происходит увеличение размеров додекаэдра и искажение его формы; увеличение размеров более выражено вдоль оси  $z$  по сравнению с увеличением вдоль осей  $x$ ,  $y$ . Наиболее сильно смещаются атомы  $O_1$  по оси  $z$  на 0,153 Å, для  $O_2$  эта координата даже немного уменьшается, однако сдвиги по другим осям составляют 0,083 Å. Существенным также оказалось увеличение координаты  $z$  для  $Si_1$  (0,148 Å),  $O_3$  (0,105 Å) и  $O_6$  (0,085 Å). Смещения атомов из

Рис. 1. Парциальные плотности состояний  $Zr_1 4p, 4d, 5s, 5p, O_1 2s, 2p, O_2 2s, 2p, Zr_2 4p, 4d, 5s, 5p$  и  $Si_1 3s, 3p$  в кластере  $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$ . Состояния  $p$ - и  $d$ -типа показаны сплошными линиями,  $s$ -типа — пунктиром

второй и более дальних координационных сфер примеси по осям  $x$  и  $y$  были заметно меньше, в пределах  $0,07 \text{ \AA}$ . Деформацию решетки в области периферийной части кластера не учитывали. В расчете примеси урана распределение электронной плотности и потенциалы атомов неосновной части кластера оставались неизменными — такими, какими они получилась для идеального кристалла  $ZrSiO_4$ .

#### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ЦИРКОНА

На рис. 1 показаны парциальные плотности состояний (ППС) для валентных и вакантных зон  $Zr_1, O_1, O_2, Zr_2, Si_1$ , полученные в расчетах кластера  $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$ .

Критерием достаточных размеров кластера является близость ППС  $Zr_1$  и  $Zr_2$ , которые являются эквивалентными в бесконечном кристалле. Некоторые различия получены для вакантных состояний этих центров (рис. 1), что естественно, поскольку орбиты  $Zr 4d, 5s, 5p$  являются довольно протяженными и "чувствуют" конечные размеры кластера. Аналогичный вывод из ППС на рис. 1 можно сделать для  $O_1$  и  $O_2$ , имеющих различные длины связей с  $Zr_1$ , но являющихся кристаллографически эквивалентными в идеальном  $ZrSiO_4$ .

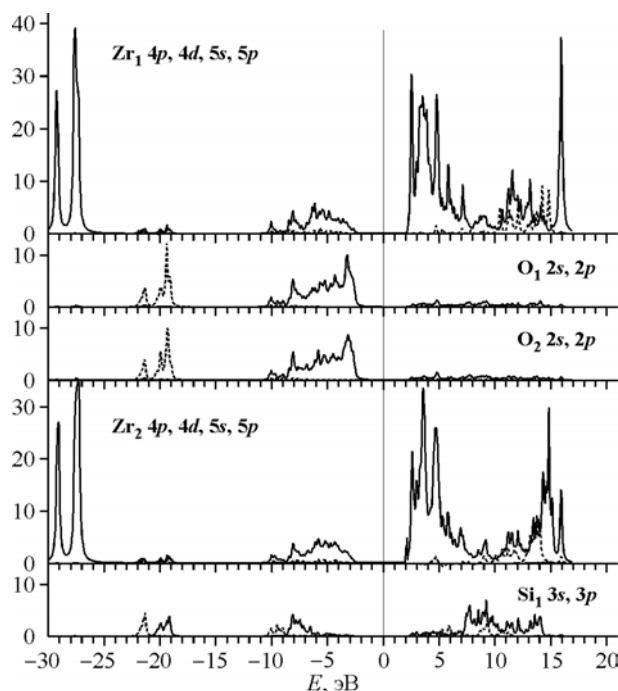
В релятивистском расчете  $ZrSiO_4$ , выполненном в настоящей работе, запрещенная зона составляет  $5,1 \text{ эВ}$ , что близко к величине  $5,3 \text{ эВ}$ , найденной в нерелятивистском ДВ расчете кластера  $ZrZr_4Si_6O_{44}$  [ 17 ], и находится в разумном согласии с положением края оптического поглощения циркона  $\sim 5,7 \text{ эВ}$  [ 3 ]. Релятивистские эффекты в электронном строении  $ZrSiO_4$  становятся заметными только для более глубоких  $Zr 4p$ -состояний, для которых спин-орбитальное расщепление составляет  $1,8 \text{ эВ}$  (рис. 1). Однако эти орбитали являются фактически основными, поэтому следует ожидать, что распределение электронной плотности между атомами и структура химических связей должны быть близкими в релятивистском и нерелятивистском подходах.

#### ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ИОНА УРАНА В ЦИРКОНЕ

На рис. 2 показаны ППС для валентных и вакантных зон  $U, O_1, O_2, Zr_2$  и  $Si_1$ , полученные в расчетах кластера  $UZr_{22}Si_{30}O_{160}$ .

Для примесного атома урана релятивистское описание имеет принципиальное значение. Спин-орбитальное расщепление для уровней  $U 6p^{1/2}$  (пик с энергией  $-27 \text{ эВ}$ ) и  $U 6p^{3/2}$  ( $-17 \text{ эВ}$ ) в  $5,5$  раз больше, чем для  $4p$ -орбиталей циркония, причем  $U 6p$ -состояния нельзя считать основными, поскольку имеет место значительная гибридизация орбит  $U 6p^{3/2}$  и  $O 2s$  (см. рис. 2). Для высокоэнергетических уровней  $U 5f, 6d, 7s, 7p$  спин-орбитальное расщепление находится в пределах  $1 \text{ эВ}$ , но релятивистские эффекты определяют энергетические и пространственные характеристики этих состояний, а также порядок связей орбиталей каждого типа с  $O 2p$ -АО ближайших соседей.

Примесные  $U 5f$ -уровни оказываются в запрещенной зоне  $ZrSiO_4$ , от края валентных состояний матрицы их отделяет щель  $3,7 \text{ эВ}$ . Число электронов на этих уровнях зависит от рассматриваемой модели замещения  $Zr$  на  $U$ . В настоящей работе мы предполагали, что на место



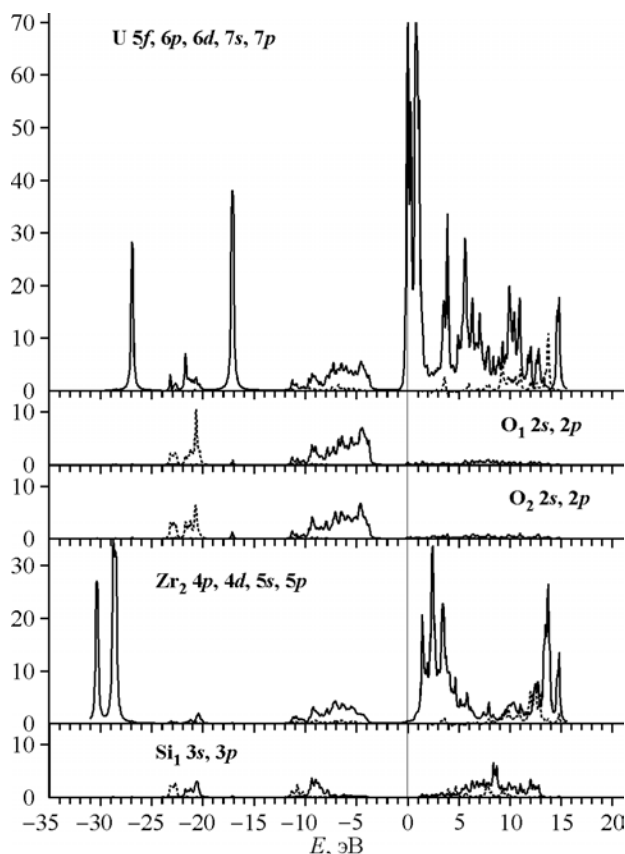


Рис. 2. Парциальные плотности состояний  $U5f$ ,  $6p$ ,  $6d$ ,  $7s$ ,  $7p$ ,  $O_1 2s$ ,  $2p$ ,  $O_2 2s$ ,  $2p$ ,  $Zr_2 4p$ ,  $4d$ ,  $5s$ ,  $5p$  и  $Si_1 3s$ ,  $3p$  в кластере  $UZr_{22}Si_{30}O_{160}$ . Состояния  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -типа показаны сплошными линиями,  $s$ -типа — пунктиром

циркония со всеми его электронами приходит уран также со всеми своими электронами, а далее электронная плотность с атома урана смещается к ближайшим соседям в соответствии с наибольшей энергетической выгодой. В результате получено, что на примесных уровнях располагаются 2 электрона, занимающие орбитали  $\Gamma_7$ - и  $\Gamma_8$ -симметрии, с близкой структурой:  $86\%U5f^{\delta/2}$ ,  $4\%U5f^{\bar{\delta}/2}$ ,  $4\%O2p$ ,  $2\%U6d^{\delta/2}$ . Самый нижний вакантный уровень  $\Gamma_5$ -типа (LUMO) имеет близкий состав и энергию всего на  $0,03$  эВ выше последнего заполненного  $\Gamma_8$ -состояния (HOMO). Число электронов на примесных уровнях может быть меньше, если считать, что цирконий покидает решетку в виде иона  $Zr^{4+}$ , а на его место приходит уран также в виде иона, но с большим зарядом, например  $U^{5+}$  или  $U^{6+}$ , при ионном обмене циркона с фторидными

комплексами урана.

Как и в идеальном  $ZrSiO_4$ , где взаимодействие  $Zr-O$  носит ковалентный характер за счет гибридизации, главным образом  $Zr4d$ - и  $O2p$ -состояний, для примесного атома урана имеет место значительное ковалентное смешивание не только орбиталей  $U6d-O2p$ , но и  $U5f-O2p$  (см. рис. 2). Таким образом, химическая связь урана с атомами кислорода в решетке циркона имеет ковалентную природу.

Более детальную структуру вкладов в химическую связь различных состояний дают заселенности перекрывания ( $n_{ij}$ ) орбиталей  $Zr$ ,  $U$ ,  $Si$  с окружающими атомами кислорода. В табл. 1 приведены значения  $n_{ij}$  для внешних орбиталей  $Zr_1(U)-O_1$ ,  $O_2$ ,  $Zr_2-O_1$ ,  $O_2$ ,  $Si_1-O_1$ ,  $O_2$ ,  $Si_2-O_1$ ,  $O_2$ . Для удобства сравнения они разделены на число связей каждого типа, то есть даны в расчете на каждую пару взаимодействующих атомов (для всех рассмотренных типов центров число связей равно 4). Структура химического связывания  $Zr_1$  с ближайшими соседями в РДВ расчете  $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$  в настоящей работе оказалась близкой к полученной ранее в нерелятивистском расчете кластера  $ZrZr_4Si_6O_{44}$  [17], что подтверждает слабое влияние релятивистских эффектов на химическую связь в  $ZrSiO_4$ . Заселенности перекрывания  $Zr_2-O_1$  и  $Zr_1-O_2$ ,  $Zr_2-O_2$  и  $Zr_1-O_1$  соответственно оказываются близкими (см. табл. 1), поскольку эти атомы имеют одинаковые межатомные расстояния в идеальном кристалле. Для  $Si_1$  лиганды  $O_2$  не являются ближайшими соседями, так же как  $Si_2$  и  $O_1$ , поэтому связи между ними отсутствуют (см. табл. 1).

Замещение циркония атомом урана не только приводит к изменениям в структуре химического связывания центрального атома кластера с ближайшими соседями, но за счет деформации решетки, а также отличий в зарядовых состояниях атомов вблизи дефекта происходит некоторое сближение связей  $Zr_2$  с двумя типами ближайших соседей. С другой стороны, взаимодействия  $Si_1-O_1$  и  $Si_2-O_2$ , эквивалентные в идеальном цирконе, отличаются в присутствии  $U$  (см. табл. 1). Как видно из табл. 1, заселенности перекрывания АО  $U6d$  и  $U7s$  с  $O_1 2p$ ,  $O_2 2p$  оказываются близкими к соответствующим величинам для  $Zr4d$  и  $Zr5s$ , однако самые делокализо-

Т а б л и ц а 1

Заселенности перекрытия АО  $Zr_1$ , U,  $Zr_2$ ,  $Si_1$ ,  $Si_2$  и  $O_1$ ,  $O_2$  полученные в РДВ расчетах кластеров  $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$  и  $UZr_{22}Si_{30}O_{160}$  (в расчете на каждую пару взаимодействующих атомов)

Орбиталь	ZrSiO <sub>4</sub>		U-ZrSiO <sub>4</sub>	
	O <sub>1</sub> 2p	O <sub>2</sub> 2p	O <sub>1</sub> 2p	O <sub>2</sub> 2p
Zr <sub>1</sub> 4d	0,144	0,208	–	–
Zr <sub>1</sub> 5s	0,054	0,055	–	–
Zr <sub>1</sub> 5p	0,012	0,058	–	–
Zr <sub>1</sub> 5f	–	–	0,049	0,079
U 6d	–	–	0,153	0,202
U 7s	–	–	0,050	0,044
U 7p	–	–	–0,023	0,020
Zr <sub>2</sub> 4d	0,208	0,134	0,196	0,142
Zr <sub>2</sub> 5s	0,064	0,047	0,060	0,051
Zr <sub>2</sub> 5p	0,072	0,005	0,073	–0,006
Si <sub>1</sub> 3s	0,214	0,002	0,220	0,001
Si <sub>1</sub> 3p	0,394	–0,001	0,402	–0,001
Si <sub>2</sub> 3s	0,001	0,212	–0,002	0,211
Si <sub>2</sub> 3p	–0,005	0,392	–0,006	0,381

Т а б л и ц а 2

Эффективные заряды на атомах в ZrSiO<sub>4</sub> и U-ZrSiO<sub>4</sub> (в единицах e)

Соединение	Zr <sub>1</sub>	U	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	Zr <sub>2</sub>	Si <sub>1</sub>	Si <sub>2</sub>
ZrSiO <sub>4</sub>	2,70	–	–1,26	–1,25	2,74	2,30	2,30
U-ZrSiO <sub>4</sub>	–	3,07	–1,29	–1,35	2,74	2,30	2,32

ванные U7p-состояния дают заметно меньший вклад в связывание, по сравнению с Zr5p-АО. В отличие от циркония, для примесного атома урана существенным является также взаимодействие орбиталей U5f—O2p, стоящее на втором месте после основного.

В табл. 2 приведены эффективные заряды на атомах ( $Q_{эф}$ ), полученные пространственным интегрированием электронной плотности внутри областей между точками минимума этой плотности. Для увеличения точности  $Q_{эф}$  вычисляли для всех атомов основной части кластера индивидуально, а затем для однотипных центров их усредняли. Критерием достоверности вычислений служили коэффициенты вариации (среднеквадратичные отклонения, деленные на среднюю величину заряда ионов данного типа). В настоящих расчетах они не превышали 6 %. Заряды, полученные таким методом, в отличие от малликовских и зарядов в *muffin-tin* сферах [14], являются количественными характеристиками перераспределения электронной плотности между атомами.

Из данных табл. 2 видно, что с атома урана к ближайшим соседям электронная плотность смещается заметно сильнее, чем с циркония. Причем, большая часть из "дополнительных" 0,37e переходит на лиганды O<sub>2</sub> с меньшей длиной связи U—O, чем O<sub>1</sub>. Изменение зарядового состояния O<sub>2</sub>, в свою очередь, влияет на его взаимодействие со следующими соседями,  $Q_{эф}$  Si<sub>2</sub> увеличивается на 0,02, тогда как заряды на Si<sub>1</sub>, ближайших соседях O<sub>1</sub>, остаются неизменными. Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления указывают на ковалентный характер взаимодействия Zr—O, Si—O и U—O в данном соединении.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные нами расчеты показали, что замещение ураном атома циркония в ZrSiO<sub>4</sub> является очень вероятным процессом, поскольку взаимодействие примеси с кислородным окру-

жением имеет ряд близких черт к взаимодействию Zr—O в идеальной матрице, а химическая связь U—O не является менее прочной, чем Zr—O. Особенностью электронного строения U-ZrSiO<sub>4</sub> по сравнению с идеальным ZrSiO<sub>4</sub> является присутствие U5f-орбит. Согласно нашим расчетам, эти состояния делают связь U—O более прочной и увеличивают эффективные заряды на лигандах, что, в свою очередь должно усиливать ионную составляющую связи металл—кислород.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-08-00808.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. – М.: Наука, 1986.
2. Hoskin P.W.O., Schaltegger U. Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Ed. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin – 2003. – **53**. – P. 27 – 62.
3. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). – М.: Наука, 1988.
4. Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin – 2003. – **53**. – P. 427 – 467.
5. Richman I., Kisliuk P., Wong E. J. // Phys. Rev. B. – 1967. – **155**. – P. 262 – 267.
6. Vance E.R., Mackey D.J. // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1974. – **7**. – P. 1898 – 1909.
7. Vance E.R., Mackey D.J. // Ibid. – 1975. – **8**. – P. 1898 – 1909.
8. Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 3333 – 3352.
9. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – М.: Недра, 1975.
10. Rosen A., Ellis D.E. // J. Chem. Phys. – 1975. – **62**. – P. 3039 – 3049.
11. Adachi H. // Technol. Reports Osaka Univ. – 1977. – **27**. – P. 569 – 576.
12. Pyykkö P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. Acta Academiae Aboensis. Ser. B. N 2. 1983.
13. Gunnarsson O., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. B. – 1976. – **13**. – P. 4274 – 4298.
14. Рыжков М.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 1134 – 1139.
15. Gale J.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – **93**, N 4. – P. 629 – 637.
16. Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г., Максимова Л.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**. – С. 1123 – 1131.
17. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Вотяков К.С., Ивановский А.Л. // Ежегодник ИГГ УрО РАН – 2004. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. – С. 433 – 443.