

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА $U^{4+} \rightarrow Zr$ В ЦИРКОНЕ ПО ДАННЫМ РАСЧЕТА РЕЛЯТИВИСТСКОГО КЛАСТЕРНОГО МЕТОДА X_6 ДИСКРЕТНОГО ВАРЬИРОВАНИЯ

М.В. Рыжков, А.Л. Ивановский, А.В. Поротников, Ю.В. Шапова

Введение. Примеси радиоактивных элементов U и Th являются типичными для природного минерала циркона ($ZrSiO_4$); концентрации примесного U составляют обычно от ~10 до ~1000 ppm [Краснобаев, 1986; Hoskin, Schaltegger, 2003]. 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 соотношений концентраций урана и радиогенного свинца. В настоящее время накоплены обширные данные по спектроскопическим свойствам циркона, на основании которых предложены различные модели собственных и примесных дефектов [Краснобаев и др., 1988; Nasdala et al., 2003]. 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 [Richman, 1967]; некоторые полосы поглощения связывается с присутствием небольшого количества ионов U^{5+} [Vance, Mackey, 1974; Vance, Mackey, 1975]. Имеются данные о том, что зарядовое состояние примесных атомов урана может изменяться при радиационном воздействии и, кроме того, зависит от степени метамикности образцов [Zhang et al., 2002]. 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 [Марфунин, 1975]. 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, воз-

можны только в рамках методов, учитывающих релятивистские эффекты.

Целью данной работы является исследование электронного строения фрагмента кристаллической решетки $ZrSiO_4$ с атомом урана, замещающим цирконий в рамках полностью релятивистского кластерного метода X_6 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.

Методика расчета. В работе использовалась оригинальная программа, реализующая релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) [Rosen A., Ellis, 1975; Adachi, 1977], основанный на решении уравнения Дирака-Слэтера для 4-х компонентных волновых функций, преобразующихся по неприводимым представлениям двойных групп (в настоящих расчетах точечная группа кластера – S_4). Для получения коэффициентов симметризации использовалась оригинальная программа, реализующая метод проекционных операторов [Rosen A., Ellis, 1975] и использующая матрицы неприводимых представлений двойных групп, полученные в работе [Ruukko P., Toivonen, 1976]. Расширенный базис численных атомных 4-х компонентных орбиталей (АО), полученных в решении одноэлектронной задачи для изолированных нейтральных атомов, включал также виртуальные состояния $Zr5p^{1/2}$, $5p^{3/2}$ и $U7p^{1/2}$, $7p^{3/2}$ – типа. Численное дифференцирование при вычислении матричных элементов проводилось по набору из 298000 точек, распределенных в пространстве кластера. В работе использовался обменно-корреляционный потенциал [Gunnarsson O., Lundqvist B.I., 1976], а эффективные заряды на атомах вычислялись интегрированием зарядовой плотности в пространственных областях, заключенных между точками минимума электронной плотности [Рыжков, 1998].

Для определения релаксации структуры ближнего порядка минерала при вхождении при-

меси урана использован полуэмпирический метод атомных парных потенциалов, реализованный в программе GULP [Gale, 1996]; 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.

Кластерные модели. 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 использовалась методика «расширенного кластера», подробно описанная в [Рыжков и др., 2000]. 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 получаемый по ней 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, форма которого на каждой итерации определялась 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 Е от центрального циркония; 4Zr и 4Si следующей координационной сферы (Zr_2, Si_2); 36 ионов кислорода, относящихся к пяти кристаллографическим типам и формирующим 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 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 сместились атомы O_1 по оси z на 0,153 Е, для O_2 эта координата даже немного уменьшилась, однако сдвиги по другим осям составили 0,083 Е. Существенным также оказалось увеличение координаты z для Si_1 (0,148 Е), O_3 (0,105 Е) и O_6 (0,085 Е). Смещения атомов из второй и более дальних координационных сфер примеси по осям x и y были заметно меньше, в пределах 0,07 Е. Деформация решетки в области периферийной части кластера не учитывалась. В расчете примеси урана распределение электронной плотности и потенциалы атомов неосновной части кластера оставались неизменными – такими, как они получались для идеального кристалла $ZrSiO_4$.

Моделирование электронной структуры идеального кристаллического циркония. На рис. 1, 2 показаны парциальные плотности состояний (ППС) для валентных и вакантных зон $Zr_1, O_1, O_2, Zr_2, Si_1$ и U, полученные в расчетах кластеров $ZrZr_{22}Si_{30}O_{160}$ и $UZr_{22}Si_{30}O_{160}$.

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 (см. рис. 1), что естественно, поскольку 4d, 5s, 5p орбиты 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 эВ, что близко к величине 5,3 эВ, найденной в нерелятивистском ДВ расчете кластера $ZrZr_4Si_6O_{44}$ [Щапова и др., 2005], и находится в разумном согласии с положением края оптического поглощения циркония ~5,7 эВ [Краснобаев и др., 1988]. Релятивистские эффекты в электронном строении $ZrSiO_4$ становятся заметными только для более глубоких $Zr4p$ состояний, для которых спин-орбитальное

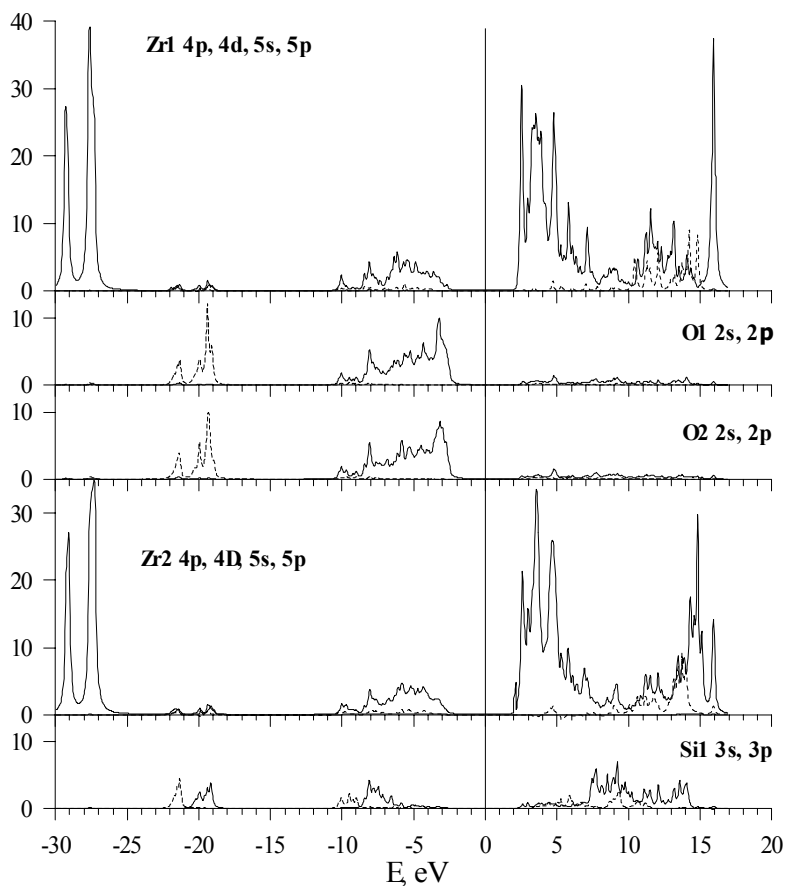
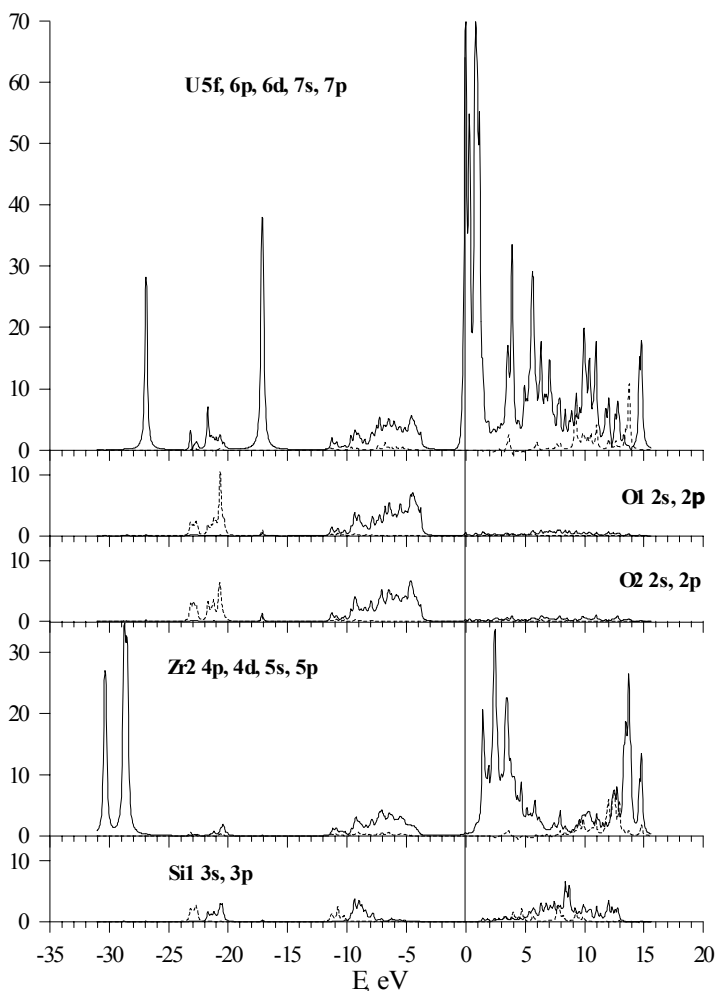


Рис. 1. Парциальные плотности состояний Zr₁ 4p, 4d, 5s, 5p, O₁ 2s, 2p, O₂ 2s, 2p, Zr₂ 4p, 4d, 5s, 5p и Si₁ 3s, 3p в кластере ZrZr₂₂Si₃₀O₁₆₀. Состояния p- и d- типа показаны сплошными линиями, s-типа – пунктиром.

Рис. 2. Парциальные плотности состояний U5f, 6p, 6d, 7s, 7p, O₁ 2s, 2p, O₂ 2s, 2p, Zr₂ 4p, 4d, 5s, 5p и Si₁ 3s, 3p в кластере UZr₂₂Si₃₀O₁₆₀. Состояния p-, d- и f-типа показаны сплошными линиями, s-типа – пунктиром.



расщепление составляет 1,8 эВ (см. 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.

Моделирование электронной структуры иона урана в кристаллическом цирконе. Для примесного атома урана релятивистское описание имеет принципиальное значение. Спин-орбитальное расщепление для $U6p^{1/2}$ (пик с энергией -27 эВ) и $U6p^{3/2}$ (-17 эВ) уровней в 5,5 раз больше, чем для 4р орбиталей циркония, причем $U6p$ состояния нельзя считать основными, поскольку имеет место значительная гибридизация $U6p^{3/2}$ и $O2s$ орбит (см. рис. 2). Для высокоэнергетических $U5f$, $6d$, $7s$, $7p$ уровней спин-орбитальное расщепление находится в пределах 1 эВ, но релятивистские эффекты определяют энергетические и пространственные характеристики этих состояний, а также порядок связей орбиталей каждого типа с $O2p$ АО ближайших соседей.

Примесные $U5f$ уровни оказываются в запрещенной зоне $ZrSiO_4$, от края валентных состояний матрицы их отделяет щель 3,7 эВ. Число электронов на этих уровнях зависит от рассматриваемой модели замещения Zr на U . В настоящей работе мы предполагали, что на место 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 Γ_7 и Γ_8 - симметрии, с близкой структурой: 86 % $U5f^{5/2}$, 4 % $U5f^{7/2}$, 4 % $O2p$, 2 % $U6d^{5/2}$. Самый нижний вакантный уровень Γ_5 - типа (LUMO) имеет близкий состав и энергию всего на 0,03 эВ выше последнего заполненного Γ_8 состояния (НОМО). 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 $Zr-O$ взаимодействие носит ковалентный характер за счет гибридизации, главным образом, $Zr4d$ и

$O2p$ состояний, для примесного атома урана имеет место значительное ковалентное смешивание не только $U6d - O2p$, но и $U5f - O2p$ орбиталей (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 таблице 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 $ZrZr_4Si_6O_{44}$ [Щапова и др., 2005], 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 (табл. 1), поскольку эти атомы имеют одинаковые межатомные расстояния в идеальном кристалле. Для Si_1 лиганды O_2 не являются ближайшими соседями, также, как Si_2 и O_1 , поэтому связи между ними отсутствуют (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 таблицы 1, заселенности перекрывания $U6d$ и $U7s$ с $O_1, 2p$, $O_2, 2p$ АО оказываются близкими к соответствующим величинам для $Zr4d$ и $Zr5s$, однако, самые делокализованные $U7p$ состояния дают заметно меньший вклад в связывание, по сравнению с $Zr5p$ АО. В отличие от циркония, для примесного атома урана существенным является также взаимодействие $U5f - O2p$ орбиталей, стоящее на втором месте после основного.

Таблица 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)

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

Таблица 2

Эффективные заряды на атомах в ZrSiO₄ и U-ZrSiO₄ (в единицах e)

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

В таблице 2 приведены эффективные заряды на атомах ($Q_{эф}$), полученные пространственным интегрированием электронной плотности внутри областей между точками минимума этой плотности. Для увеличения точности $Q_{эф}$ вычислялись для всех атомов основной части кластера индивидуально, а затем для однотипных центров они усреднялись. 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 малликеновских и зарядов в М-Т сферах [Рыжков, 1998], являются количественными характеристиками перераспределения электронной плотности между атомами.

Из данных таблицы 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 O₂, с меньшей длиной U-O связи, чем O₁.

Изменение зарядового состояния O₂, в свою очередь, влияет на его взаимодействие со следующими соседями, $Q_{эф}$ Si₂ увеличивается на 0,02, тогда как заряды на Si₁, ближайших соседях O₁, остаются неизменными. Заметные отличия эффективных зарядов всех атомов от их формальных степеней окисления указывает на ковалентный характер взаимодействия Zr – O, Si – O и U – O в данном соединении.

Выводы. Выполненные нами расчеты показали, что высокая вероятность замещения ураном атома циркония в ZrSiO₄ является отражением близости характеристик взаимодействия U – O и Zr – O; химическая связь U – O не является менее прочной, чем Zr – O. Особенностью электронного строения U-ZrSiO₄ по сравнению с идеальным ZrSiO₄ является присутствие U5f орбит. Согласно нашим расчетам эти состояния делают U – O связь более прочной и увеличивают эффективные заряды на лигандах, что в свою очередь должно усиливать ионную составляющую связи металл – кислород.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04-05-96016.

Список литературы

Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 150 с.

Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.

Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.

Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Журн. структур. химии. 1998. 39. № 6. С. 1134-1139.

Рыжков М.В., Денисова Т.А., Зубков В.Г. и др. Электронное строение и химическая связь в гексацианоферрате свинца // Журн. структур. химии. 2000. 41, № 6. С. 1123-1131.

Щаплова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л. Электронная структура и природа собственной окраски цирконов с низкой степенью радиационной метамиктизации по данным квантовохимических расчетов // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. С. 433-443.

Adachi H. Relativistic molecular orbital theory in the Dirac-Slater model // Technol. Reports Osaka Univ. 1977. 27 (1364-1393). P. 569-576.

Gunnarsson O., Lundqvist B.I. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 10. P. 4274-4298.

Gale J.D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93(4) P. 629-37.

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Editors Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 27-62.

Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. Spectroscopic methods applied to zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 427-467.

Pykkö P., Toivonen H. Tables of representation and rotation matrices for the relativistic irreducible representations of 38 point groups. Acta Academiae Aboensis. Ser. B. № 2. 1983. 50 p.

Richman I., Kisliuk P., Wong E.J. Absorption spectrum of U⁴⁺ in zircon (ZrSiO₄) // Phys. Rev. B. 1967. V. 155. P. 262-267.

Rosen A., Ellis D.E. Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model // J. Chem. Phys. 1975. 62. № 8. P. 3039-3049.

Vance E.R., Mackey D.J. Optical study of U⁵⁺ in zircon. // J. Phys. Solid State Phys, 1974. V. 7. P. 1898-1909.

Vance E.R., Mackey D.J. Further studies of the optical absorption spectrum of U⁵⁺ in zircon // J. Phys. Solid State Phys, 1975. V. 8. P. 1898-1909.

Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C. IR Spectra of Si-O overtones, hydrous species and U ions in metamict zircon // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3333-3352.