

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА СОБСТВЕННОЙ ОКРАСКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СЛАБОМЕТАМИКТИЗИРОВАННОГО ЦИРКОНА (ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ)

Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, К.С. Вотяков, А.Л. Ивановский

В последнее время физические свойства цирконов с различной степенью радиационных повреждений атомной структуры интенсивно исследуются в связи перспективностью применения цирконовых керамик в технологиях утилизации радиоактивных отходов [Ewing et al., 1995]. Синтетические цирконы способны вмещать до 10 вес.% Pu или других радионуклидов [Weber et al., 1997]; они обладают значительными преимуществами (повышенными химической стабильностью, термической и радиационной устойчивостью, механической прочностью) по сравнению с боросиликатными стеклами, используемыми для иммобилизации высокоактивных отходов в настоящее время. Для прогнозирования физических свойств подобных керамик при длительном хранении радиоактивных элементов критически важно знать механизмы радиационного повреждения их структуры, накапливаемых по мере облучения. Выделяют три основных стадии радиационной деструкции циркона в зависимости от дозы облучения [Murakami T. et al., 1991; Rios S. et al., 2000]: (1) стадию зарождения аморфной (метамиктной) фазы при сохранении основной матрицей кристаллической структуры, испытывающей радиационное увеличение объема элементарной ячейки (при дозах ниже 3×10^{18} б-распадов/г); (2) стадию интенсивного роста метамиктной фазы вплоть до соединения между собой аморфизованных областей, также сопровож-

даемую увеличением объема (в диапазоне доз $(3-8) \times 10^{18}$ б-распадов/г); (3) завершающую стадию метамиктизации, на которой кристаллические области становятся изолированными друг от друга и постепенно вытесняются аморфной матрицей (при дозах выше 8×10^{18} б-распадов/г), при этом увеличение объема структуры достигает своего максимального значения – около 18%.

Целью работы является (1) исследование методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) структурных особенностей серии природных высококристаллических и слабометамиктизированных цирконов; (2) анализ данных по оптическим спектрам поглощения минерала; (3) кластерное квантовохимическое моделирование его электронного строения, выполнение расчетов энергий собственных оптических переходов (окраски минерала).

Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния циркона. Исследованиям в области ИК-спектроскопии цирконов посвящено большое число работ, в том числе в приложении к анализу радиационно-индуцированных структурных преобразований минерала (см., например, обзор [Nasdala et al., 2003]). Для кристаллического циркона фундаментальные моды колебаний регистрируются в диапазоне $250-1000 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах выделяют собственные частоты колебаний SiO_4 -тетраэдров, а именно: активные в сред-

ней ИК-области моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (антисимметричные валентные колебания) и $\nu_4(\text{SiO}_4)$ (антисимметричные деформационные колебания), а также моды решеточных колебаний в дальней ИК-области [Zhang, Salje, 2001]. Положение, ширина и интенсивность линий в спектрах чувствительны к примесному составу, содержанию ОН-групп и степени метамиктизации образцов. В частности, метамиктизация обычно приводит к ослаблению или полному исчезновению решеточных колебаний – полос 312, 384 и 433 см^{-1} (данные для природных цирконов [Woodhead et al., 1991]), что, очевидно, связано с исчезновением дальнего порядка при больших вариациях длин связей Zr-O и углов Zr-O-Si в радиационно-поврежденной матрице. Собственные колебания тетраэдров – полосы валентных (892, 973 см^{-1}) и деформационных (611 см^{-1}) колебаний [Woodhead et al., 1991] обычно сохраняются при метамиктизации, что указывает на сохранение основных особенностей ближнего порядка. Уширение и снижение интенсивности этих полос свидетельствует о снижении симметрии SiO_4 -тетраэдров и разупорядочении их ближайшего окружения.

Нами совместно с В.Н. Быковым (ИМ УрО РАН) в продолжение работы [Вотяков и др., 2000] исследованы ИК-спектры серии типичных природных цирконов с низкой и средней степенью радиационного повреждения структуры: высококристаллические разности из кимберлитовой трубки Мир (Якутия), из кимбер-

литоподобных пород северо-востока Русской платформы, из пород Салдинского массива (Урал), а также низко- и среднеметамиктные разности из пород Ильменогорского, Бердяшского и Тараташского массива (Урал). Степень метамиктизации их структуры (рис. 1) оценивалась нами химически (аналитик Н.В. Черденченко) по скорости растворения минерала в смеси кислот по методике [Полежаев, 1974]. ИК-спектры получены на спектрометре SPECORD-75 IR для поликристаллических проб, нанесенных на окна KBr в виде спиртовой суспензии.

На ИК-спектрах всех исследованных нами цирконов наблюдаются типичные для этого минерала полосы поглощения [Болдырев, 1976; Nasdala et al., 2003]; положение максимумов основных полос, а также их ширины, несколько варьируют по образцам: максимумы – в пределах 3-5 см^{-1} , ширины – в пределах 1,5-2 см^{-1} . Установлено, что интенсивности полос, связанных с деформационными (620 см^{-1}) и валентными (920 см^{-1}) колебаниями SiO_4 -тетраэдров, закономерно снижаются при метамиктизации; при этом отношение интенсивностей указанных полос практически линейно уменьшается с ростом степени метамиктности образцов, определенной химически (рис. 2). Снижение интенсивностей полос колебаний SiO_4 -тетраэдров при метамиктизации согласуется с данными [Woodhead et al., 1991]. С точки зрения структурных преобразований циркона на начальной стадии метамиктизации представляется важным тот факт, что указанное отношение варьирует в широких пределах и для слабо поврежденных образцов, степень метамиктности которых, определенная химически, близка к нулю (см. рис. 1). Можно предполагать, что эти вариации обусловлены искажениями SiO_4 -тет-

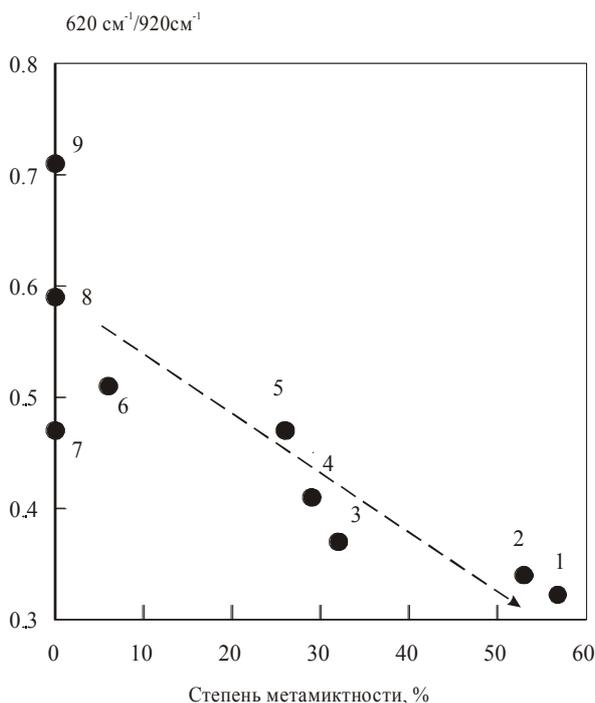


Рис. 1. Вариации соотношения интенсивностей ИК-полос поглощения 620 и 920 см^{-1} в зависимости от степени метамиктности цирконов.

1 – проба К618д (Бердяшский массив); 2 – К1110 (Тараташский массив); 3-6 – К443д, К1034г, К449д, К1033г, (Ильменогорский массив); 7 – Арх (кимберлитоподобные породы северо-востока Русской платформы); 8 – К1137 (Салдинский массив); 9 – Мир (кимберлитовая трубка Мир).

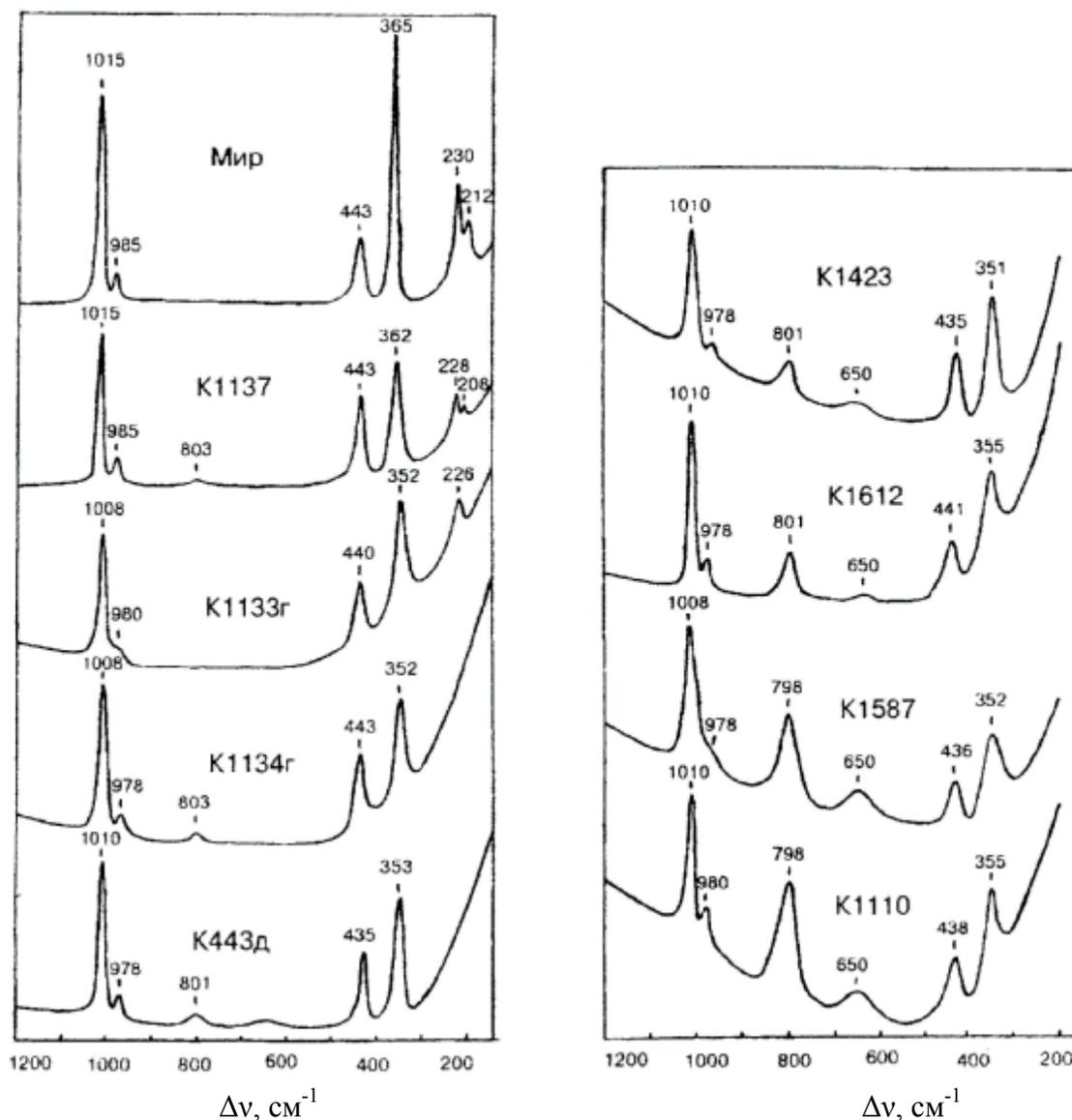


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния цирконов. Образцы K1423, K1612, K1587 Тараташского массива.

раздров при сохранении кристалличности цирконов на начальной стадии радиационной деструкции, в том числе при радиационном увеличении объема элементарной ячейки.

Спектроскопия КР также широко используется для изучения радиационных преобразований структуры цирконов. В КР-спектрах совершенных кристаллических образцов присутствуют полосы собственных колебаний SiO_4 -тетраэдров и решеточных колебаний [Nasdala et al., 2003]. Основными модами колебаний SiO_4 -тетраэдров являются следующие – 439 см^{-1} (A_{1g} симметричное деформационное

колебание $\text{h}_2(\text{SiO}_4)$), 974 см^{-1} (A_{1g} симметричное валентное колебание $\text{h}_1(\text{SiO}_4)$) и 1008 см^{-1} (B_{1g} антисимметричное валентное колебание $\text{h}_3(\text{SiO}_4)$). Последняя мода наиболее интенсивная в спектре. Моды 202 , 214 и 225 см^{-1} однозначно интерпретируются как решеточные. В то же время интерпретация ряда других мод (356 , 393 и 641 см^{-1}) остается дискуссионной и до настоящего времени. Радиационно-индуцированные преобразования КР-спектров в основном аналогичны таковым для ИК-спектров: наблюдается уширение и уменьшение интенсивности полос с ростом дозы альфа-облучения;

кроме того, регистрируются сдвиги полос в область низких частот, связанные с радиационно-стимулированным увеличением объема элементарной ячейки. В работе [Nasdala et al., 1998] показано, что на ранних стадиях метамиктизации ширина полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$ может служить количественной характеристикой степени повреждения структуры. Ее уширение отражает уменьшение упорядоченности на уровне ближнего порядка из-за искажения тетраэдров SiO_4 и их разориентации в решетке. При высоких степенях метамиктизации указанная полоса становится асимметричной, что может свидетельствовать о наличии неэквивалентных окружений тетраэдров, а также их частичной полимеризации.

Полученные нами совместно с В.Н. Быковым КР-спектры ряда природных цирконов приведены на рис. 2 (спектрометр ДФС-24, спектральная ширина щели 2 см^{-1} , возбуждение линией 488 нм аргонового лазера ЛГН-503 мощностью 1 Вт , регистрация методом счета фотонов). Спектр низкопримесного высококристаллического циркона из трубки Мир практически совпадает с таковым для синтетических образцов [Nasdala et al., 2003]; на нем хорошо проявлены полосы собственных $1015 (\nu_3(\text{SiO}_4))$, $985 (\nu_1(\text{SiO}_4))$, $443 (\nu_2(\text{SiO}_4))$ и решеточных колебаний ($365, 230$ и 212 см^{-1}). На КР-спектрах среднеметамиктизированных цирконов наблюдаются дополнительные полосы в области 800 и 650 см^{-1} , причем их интенсивность по отношению к характерным КР-линиям циркона (в частности $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) с ростом степени метамиктности образцов возрастает. Для образ-

цов малой степени метамиктности ширина наиболее интенсивной полосы $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ мало отличается от таковой для кристаллических разностей, что указывает на то, что вариации локального ближнего порядка в данных образцах невелики. В среднеметамиктизированных цирконах наблюдается ее уширение. С ростом степени метамиктизации также регистрируется ее небольшое смещение в сторону низких энергий, обусловленное эффектом радиационного «расширения» структуры циркона.

Таким образом, анализ литературных и оригинальных данных по ИК и КР-спектрам цирконов позволяет выделить следующие эффекты, учет которых необходим для построения структурных моделей слабо метамиктизированных цирконов: (1) преобладание кристаллической фазы над аморфной; (2) сохранение основных характеристик ближнего порядка, в частности изолированных тетраэдров SiO_4 и додекаэдрического окружения ионов Zr в кристаллической фазе [Farges, Calas, 1991]; (3) увеличение объема элементарной ячейки кристаллической фазы преимущественно за счет роста постоянной решетки в направлении оси c [Murakami T. et al., 1991; Rios S. et al., 2000].

Спектры оптического поглощения и радиационная деструкция циркона. У природных цирконов, концентраторов примесей целого ряда элементов переходных групп, в том числе U и Th , спектры оптического поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-области (в диапазоне $50.000\text{-}4.000 \text{ см}^{-1}$, рис. 3) представляют собой сложную суперпозицию электронных переходов различной физической природы [Nasdala et al., 2003]. Они складываются из соб-

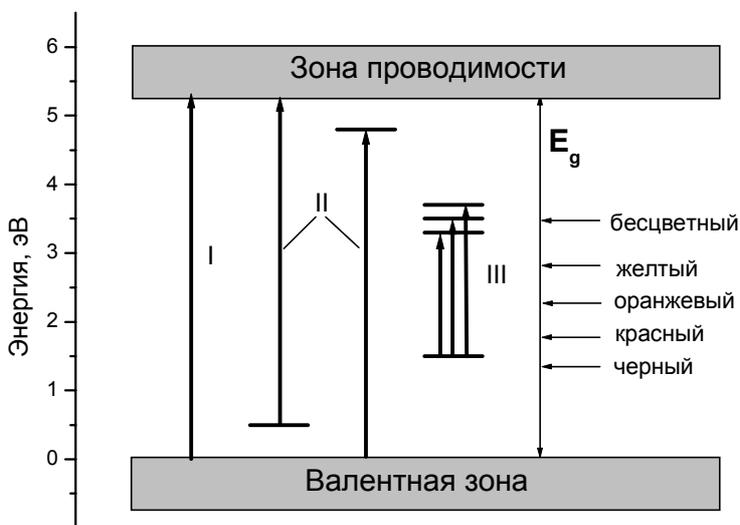


Рис. 3. Качественная схема электронных переходов при поглощении света в запрещенной зоне циркона и вариации наблюдаемой окраски минерала.

I – собственные электронные переходы из валентной зоны в зону проводимости; II – переходы с участием электронных уровней собственных дефектов, III – внутрицентровые переходы примесных ионов.

ственных электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости минерала с энергией, определяемой шириной запрещенной зоны E_g (1); из переходов между электронными уровнями собственных дефектов (2); (вакансий атомами кислорода и катионов) и примесных центров (3). Переходы в примесных центрах в свою очередь подразделяются на переходы с переносом заряда металл-кислород с энергией, как правило, более 30000 см^{-1} , на переходы металл-металл ($24.000\text{--}9.000 \text{ см}^{-1}$) и на переходы в кристаллическом поле между d- и f-состояниями примесных катионов ($30.000\text{--}4.000 \text{ см}^{-1}$). Энергия перечисленных переходов зависит от структуры окружающей катионы радиационно-поврежденной матрицы, что дополнительно усложняет вид спектров поглощения и затрудняет их однозначную интерпретацию.

Вследствие многообразия физических причин поглощения света окраска природных цирконов варьирует в широких пределах: встречаются прозрачные, голубые, зеленые, желтые, оранжевые, коричневые и почти черные образцы. Наиболее изучены вопросы зависимости окраски циркона от его примесного состава, хотя и эти данные зачастую противоречивы (обзор соответствующих работ приведен в [Краснобаев и др., 1988; Nasdala et al., 2003]). Собственное поглощение в ультрафиолетовой области спектра исследовано в значительно меньшей степени, что связано в первую очередь с неизбежным наличием примесей в природных образцах и сложностью получения беспримесных синтетических аналогов. Энергия края собственного поглощения циркона E_0 , оцененная в [Краснобаев и др., 1988] по точке перегиба спектральной кривой поглощения для наиболее чистых природных образцов из кимберлитов, составляет 46.000 см^{-1} (5.70 эВ). Полоса 38.000 см^{-1} (4.71 эВ), наложенная в спектре на собственный край поглощения, в соответствии с [Fielding, 1970] приписана переходам с переносом заряда в примесных комплексах урана. Заметим, что в [Таран, 1979] указанная полоса, напротив, связывалась с дырочными центрами на собственных дефектах SiO_4^{3-} . В [Demiray et al., 1970] по измерениям спектров отражения порошковых синтетических цирконов было определено значение $E_0 = 48.000 \text{ см}^{-1}$ (5.95 эВ); при этом поглощение в полосе 37.500 см^{-1} (4.65 эВ) приписывалось d-d переходам иона ванадия в кристаллическом поле. Указанные значения E_0 противоречат

приведенным в [Richman et al., 1967] и [Nasdala et al., 2003] существенно меньшим величинам края собственного поглощения циркона $E_0 = 33.000 \text{ см}^{-1}$ (4.09 эВ) и $E_0 = 35.000 \text{ см}^{-1}$ (4.34 эВ) соответственно.

Данные о влиянии структуры радиационно-поврежденной матрицы на энергии оптических переходов практически отсутствуют. Для собственных электронных переходов указанные эффекты отмечались в [Краснобаев и др., 1988; Таран и др., 1990], но детально не исследовались. В [Nasdala et al., 2003] высказано предположение о том, что при радиационном повреждении структуры циркона следует ожидать сдвига края поглощения из ближней ультрафиолетовой в видимую область спектра.

Информация об энергии электронных переходов, природе начального и конечного состояний и влиянии на эти характеристики атомной структуры радиационно-поврежденного циркона может быть получена на основе компьютерного квантовохимического *ab initio* моделирования его электронной структуры. Противоречивая интерпретация экспериментальных спектроскопических результатов указывает на необходимость расчетов в первую очередь собственного оптического поглощения циркона (переходы I на рис. 3). Последующими этапами построения общей энергетической схемы процессов возбуждения-релаксации энергии в запрещенной зоне должны стать расчеты переходов в собственных и примесных дефектных центрах различной природы (переходы II, III на рис. 3).

Расчеты электронного строения циркона. Ранее неэмпирические расчеты электронного строения кристаллического циркона с использованием теории функционала плотности в приближении локальной плотности (DFT LDA) выполнялись в [Crocobette, Ghaleb, 1998; Guittet et al., 2001; Rignanese et al., 2001]: были рассчитаны идеализированные равновесные атомные структуры [Crocobette, Ghaleb, 1998], эффективные заряды атомов [Guittet et al., 2001], спектры плотности электронных состояний, фононные частоты и тензоры диэлектрической проницаемости [Rignanese et al., 2001]; однако энергии оптических переходов не рассчитывались в связи с ограничениями метода. В [Lucovsky et al., 2001] в рамках представлений о локализованных молекулярных орбиталях было качественно показано, что в неупорядоченных силикатных матрицах, содержащих

переходные металлы (в частности в системе ZrO_2-SiO_2), край поглощения связан с переходами с переносом заряда металл-кислород. Ранее нами [Щапова и др., 2004] были выполнены расчеты электронной структуры циркона на основе модельного кластера $[Si_{11}Si_4Zr_6O_{44}]^{4+}$ (где Si_{11} – центральный атом кластера) и в первом приближении оценены энергии электронных переходов с $O2p$ - на $4d$ -состояния циркония. Более строгие расчеты требуют использования моделей, в которых исследуемые взаимодействия сосредоточены в центральной области кластера, то есть требуют использования кластеров с центральным атомом Zr.

В настоящей работе использовался кластерный МО ЛКАО метод Ха-дискретного варьирования в нерелятивистском спин-поляризованном варианте, основы которого приведены в [Averill, Ellis, 1977]. Детали расчетной процедуры для циркона описаны нами в работе [Щапова и др., 2004]. Энергии одноэлектронных оптических переходов рассчитывались в модели переходного состояния Слэтера [Slater, 1971] как разности энергий начального и конечного состояний. Указанный метод, в котором электрон рассчитывается в промежуточном между

начальным и конечным состоянием, позволяет корректно оценивать энергии переходов с учетом релаксации электронной подсистемы кластера и хорошо воспроизводит экспериментальные данные [Немошкаленко, Кучеренко, 1986].

Кластерные модели представляли собой 55-атомные фрагменты $[Zr_{11}Zr_4Si_6O_{44}]^{4+}$ (рис. 4) идеальной ($a=6.607 \text{ \AA}$, $c=5.983 \text{ \AA}$) и деформированной (c с увеличенной постоянной решетки c) структуры циркона. Для детального исследования электронных переходов с участием атомов циркония и определения влияния на них искажений структуры минерала в качестве центральных атомов кластеров выбраны атомы Zr. Их кислородное окружение – додекаэдрическое, с межатомными расстояниями Zr-O, равными 2.130 \AA (для четырех атомов O) и 2.269 \AA (для остальных четырех атомов O) [Finch, Hanchar, 2003]. Заметим, что по отношению к центральному атому Zr окружающие восемь атомов O неэквивалентны: циркониевый додекаэдр можно представить в виде двух вставленных друг в друга тетраэдров ZrO_4 , один из которых вытянут, а другой сжат вдоль оси c (далее в соответствии с [Rios et al., 20006]; этот тетраэдр обозначен как ZrO_4^e – вытянутый, «elongated» и

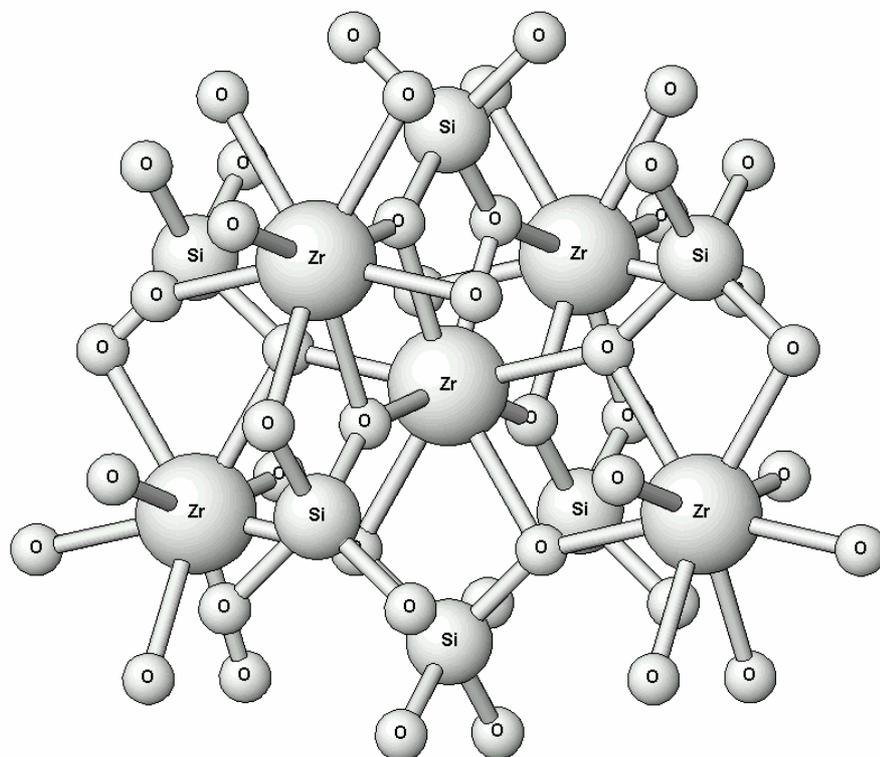


Рис. 4. Кластерная модель $[Zr_{11}Zr_4Si_6O_{44}]^{4+}$ для расчета электронного строения и энергий собственных оптических переходов циркона.

ZrO₄^c – сжатый, «compressed»). Атомы кислорода из разных тетраэдров обозначаются далее O^c (Zr-O^c=2.269 Å) и O^c (Zr-O^c=2.130 Å). При этом каждый из восьми атомов кислорода центрального додекаэдра в кластере имеет тройную

координацию $\begin{matrix} \text{Zr} \\ \text{O} \\ \text{Si} \\ \text{Zr} \end{matrix}$, типичную для ре-

шетки циркона. По оси z кластера тетраэдры ZrO₄^c связаны общими ребрами с тетраэдрами SiO₄, моделируя смешанные цепи полиэдров вдоль оси c (в направлении [001]) минерала. В направлениях x и y кластера тетраэдры ZrO₄^c связаны с тетраэдрами SiO₄ общими вершинами, моделируя разветвленный тетраэдрический каркас циркона в направлениях [100] [Nyman et al., 1984].

Деформированные кластеры [Zr_цZr₄Si₆O₄₄]⁴⁴⁺ соответствовали структуре циркона с постоянной решетки c, увеличенной от идеального значения c=5.98 Å на 1%, 3% и 5% (до c=6.04, 6.16 и 6.28 Å, соответственно). Для деформированных кластеров значение постоянной решетки a в первом приближении сохранено неизменным, что моделирует эффект подавления расширения структуры циркона в направлениях, перпендикулярных оси c.

Электронная структура кластера идеального кристаллического циркона. Спектры парциальных плотностей электронных состояний атомов циркония и кислорода идеального кристаллического циркона приведены на рис. 5. Верхняя часть валентной полосы минерала образована 2s, 2p-состояниями

атомов кислорода, что типично для большинства оксидов. К указанным состояниям примешиваются 3s, 3p-состояния кремния и 4d-состояния циркония. Ширина E₁ O2s-подзоны в цирконе составляет 1.6 эВ для кислорода O^c и ~1.0 эВ для O^c, ширина E₂ O2p-подзоны – 6.5 эВ и 6.3 эВ для O^c и O^c соответственно; общая ширина полосы кислородных состояний E₃ =18.8 эВ. Полученные значения согласуются с величинами E₁=1.8 эВ, E₂=6.0 эВ, E₃=18.1 эВ, рассчитанными нами ранее для кластера [Si_цSi₄Zr₆O₄₄]⁴⁴⁺ [Щапова и др., 2004] и с результатами расчета циркона методом DFT-LDA [Rignanese et al., 2001]: E₁=1.8 эВ, E₂=8.0 эВ, E₃=18.0 эВ. В то же время расчеты кластера [Zr_цZr₄Si₆O₄₄]⁴⁴⁺ дают дополнительную информацию: они указывают на энергетическую неэквивалентность атомов кислорода вытянутых и сжатых тетраэдров ZrO₄ относительно центрального атома циркония. В частности, E₁ для O^c больше, чем E₁ для O^c; верхние занятые O2p состояния атомов кислорода O^c лежат на ~0.2 эВ выше O2p состояний атомов O^c.

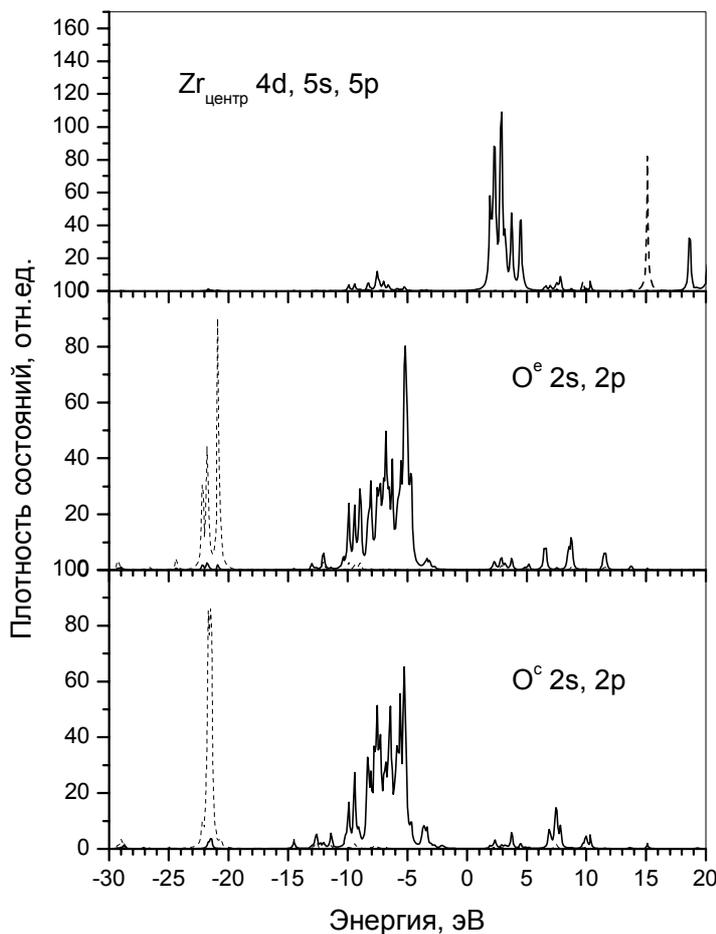


Рис. 5. Парциальные спектры плотности 5s, 5p, 4d - и 2s, 2p-электронных состояний циркония и кислорода в кристаллическом цирконе.

Пунктиром показаны s-состояния атомов.

Заселенности перекрытия орбиталей цирконий-кислород по данным расчета кластера $[Zr_{11}Zr_4Si_6O_{44}]^{44-}$, моделирующего циркон с разной степенью деформации структуры

Орбитали цирконий-кислород	Заселенности перекрытия			
	O ^e		O ^c	
	Идеальная структура	Структура, деформированная на 5%	Идеальная структура	Структура, деформированная на 5%
Zr5s-O2p	0.0356	0.0368	0.0212	0.0292
Zr5p-O2p	0.0224	0.0310	-0.0094	0.0048
Zr4d-O2p	0.1916	0.1588	0.2364	0.2592

Неэквивалентность кислородных атомов проявляется и в характеристиках их химической связи с центральным атомом Zr, в частности в заселенностях перекрытия орбиталей (табл.), характеризующих степень ковалентности связи. Заселенности перекрытия O^c2p-Zr4d понижены по сравнению с O^e2p-Zr4d, что позволяет сделать вывод о более высокой степени ионности связи атомов циркония с кислородами общих ребер (в направлении оси z кластера) по сравнению с атомами кислорода общих вершин (в направлениях x, y кластера). Это заключение согласуется с результатами расчетов в модели кластера $[Si_{11}Si_4Zr_6O_{44}]^{44-}$ и указывает на различие параметров химической связи атомов в цирконе в различных кристаллографических направлениях. Этот эффект может быть ответственным за наблюдаемую экспериментально анизотропию оптических, радиационных и химических свойств циркона.

Нижние вакантные состояния в цирконе образованы 4d-орбиталями иона Zr, отстоящими от верхних занятых валентных состояний на 5.1 эВ (энергетический интервал O^e2p-Zr4d) и 5.3 эВ (энергетический интервал O^c2p-Zr4d). Полоса Zr 4d-состояний имеет ширину 2.7 эВ, общая ширина 4d-, 5s-состояний Zr составляет 13.2 эВ. Рассчитанная структура вакантных состояний в цирконе качественно согласуется с данными рентгеновских спектров поглощения сплавов $(ZrO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ [Lucovsky et al., 2001].

Путем пространственного интегрирования распределения электронной плотности кластера по методике [Рыжков, Губанов, 1998] были вычислены значения эффективных зарядов атомов. Получены следующие значения: 2.927 ед. зар. эл. для центрального атома Zr, -1.262 и -1.250 ед. зар. эл. для атомов O^e и O^c, 2.477 и 2.360 ед. зар. эл. для периферийных атомов кремния. Для атомов кремния ранее нами

было получено значение эффективного заряда 2.509 ед. зар. эл., которое следует считать более корректным, поскольку оно рассчитано в модели $[Si_{11}Si_4Zr_6O_{44}]^{44-}$, содержащей атом кремния в качестве центрального. Полученное для кластера $[Zr_{11}Zr_4Si_6O_{44}]^{44-}$ несколько более высокое значение эффективного заряда атомов кислорода общих ребер по сравнению с кислородами общих вершин согласуется с высказанным выше предположением о более ионной связи O^c-Zr.

На основе полученных данных в модели переходного состояния [Slater, 1971] рассчитаны энергии оптических переходов зона-зона, для которых получены следующие значения: 5.3 эВ для O^c2p→Zr4d и 5.5 эВ для O^e2p→Zr4d. Не рассматривая зависимости энергии состояний в зонах от волнового вектора и не учитывая электрон-фононные взаимодействия в процессах оптического возбуждения, можно принять расчетную ширину запрещенной зоны E_g циркона равной 5.3 эВ. Подобное приближенное определение величины E_g на основе спектров плотности состояний обычно справедливо для аморфных полупроводников, особенностью процессов оптического поглощения в которых является отмена некоторых правил отбора (в частности, закона сохранения волнового вектора) [Меден, Шо, 1991]. В связи с этим данное определение представляется разумным и для радиационно-разупорядоченного частично аморфизованного циркона. Таким образом, край поглощения циркона при энергиях выше 5.3 эВ формируется переходами из состояний O^c2p, а при энергиях выше 5.5 эВ – переходами с уровней O^e2p на 4d-состояния циркония. В соответствии с диаграммой зависимости окраски минерала от величины E_g (рис. 3) беспримесные цирконы с низкой степенью радиационной метамиктности должны быть оптически прозрачны. Из обзора экспериментальных данных по оптическому поглощению цирконов следует, что получен-

ные расчетные значения наиболее близки к величине энергии края собственного поглощения 5.70 эВ, приведенной в работе [Краснобаев и др., 1988]. Заметим, что данная экспериментальная величина является лишь оценочной и требует уточнения с использованием специальных методик определения E_g в кристаллах и неупорядоченных материалах [Мотт, Дэвис, 1974], включающих измерения температурных зависимостей оптического поглощения.

Влияние радиационно-стимулированной деформации структуры на электронное строение циркона. Расчеты кластеров, соответствующих деформированной (увеличенной в направлении оси c) элементарной ячейке циркона, показывают, что для них имеют место изменения спектров плотности электронных состояний. В частности, происходит закономерное сужение ширины валентных $O2p$ - (и полосы вакантных $Zr4d$ -состояний (для 5%-ного расширения структуры – на 0.4 и 0.5 эВ соответственно). Эффективные заряды всех атомов кластера закономерно уменьшаются: при 5%-ном расширении структуры получены значения 2.886 ед. зар. эл. для центрального атома Zr , -1.232 и -1.221 ед. зар. эл. для атомов O^c и O^c , 2.434 и 2.318 ед. зар. эл. для периферийных атомов кремния. Анализ показывает, что уменьшение заряда центрального атома циркония связано с ростом заселенностей его $4d$ -, $5s$ - и, особенно, $5p$ -орбиталей. При этом заселенности перекрывания $O^c2p-Zr4d$ уменьшаются, тогда как заселенности перекрывания $O^c2p-Zr4d$ незна-

чительно возрастают (см. табл.), указывая на уменьшение ковалентной составляющей связи $O-Zr$ для атомов кислорода общих ребер и ее увеличение для атомов кислорода общих вершин. Различный характер изменения химического связывания атомов кислорода с O^c и O^c с центральным атомом циркония кластера при деформации подтверждает вывод об их различной роли в формировании физико-химических свойств циркона.

За счет смещения валентных уровней вверх по энергии происходит уменьшение энергетических зазоров $O^c2p-Zr4d$ и $O^c2p-Zr4d$. Расчеты энергий оптических переходов в модели переходного состояния показывают, что при расширении структуры происходит небольшое уменьшение расчетной величины запрещенной зоны циркона; для 5%-ного расширения уменьшение E_g составляет около 0.1 эВ (рис. 6). Таким образом, расчеты предсказывают уменьшение области оптической прозрачности циркона уже на первой стадии его радиационной деструкции (при дозах ниже 3×10^{18} α -распадов/г), на которой основная матрица сохраняет кристаллическую структуру при увеличении объема элементарной ячейки. Этот результат качественно согласуется с предполагаемой в [Nasdala et al., 2001] тенденцией снижения E_g . В то же время очевидно, что более существенным фактором изменения оптических свойств должна быть радиационная аморфизация

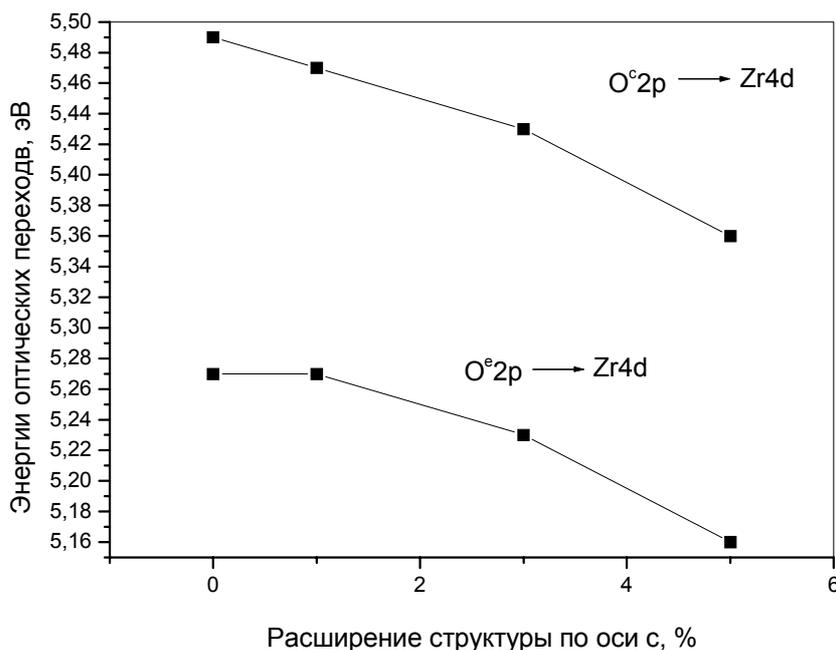


Рис. 6. Расчетные значения энергии оптических переходов $O^c2p \rightarrow Zr4d$ и $O^c2p \rightarrow Zr4d$, формирующих край собственного поглощения циркона, в зависимости от степени расширения структуры минерала вдоль оси c .

структуры на второй стадии радиационной деструкции (в диапазоне доз $(3-8) \times 10^{18}$ α -распадов/г), когда происходит интенсивный рост метамиктной фазы вплоть до соединения между собой аморфизованных областей. Потеря дальнего порядка при сохранении основных особенностей ближнего порядка должна приводить к образованию в энергетических спектрах так называемых «хвостов» плотности состояний при сохранении основных закономерностей формирования спектра и заметному уширению края поглощения [Мотт, Дэвис, 1974]. Изменение параметров ближнего порядка на второй и третьей (при дозах выше 8×10^{18} α -распадов/г) стадиях радиационной деструкции в метамиктной структуре, таких как изменение координационного числа атомов Zr до 7 и увеличение степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров [Nasdala et al., 2003], может приводить к изменению характеристик электронной структуры и, соответственно, параметров оптического поглощения. Эти вопросы требуют дополнительного самостоятельного исследования.

Выводы. Выполнены исследования структурных особенностей серии природных высококристаллических и слабометамиктизированных цирконов методами ИК- и КР-спектроскопии; установлены закономерности преобразования структуры на начальной стадии радиационной деструкции. Проведен обзор и сравнительный анализ данных оптического поглощения цирконов. Выполнено квантовохимическое кластерное моделирование электронного строения и энергий электронных переходов, ответственных за собственное оптическое поглощение кристаллического и слабометамиктизированного циркона с использованием кластеров $[Zr_n Zr_4 Si_6 O_{44}]^{4+}$. Учтены следующие структурные особенности слабо метамиктизированных цирконов: (1) преобладание кристаллической фазы над аморфной; (2) сохранение основных характеристик ближнего порядка, в частности изолированных SiO_4 тетраэдров и додекаэдрического окружения ионов Zr в кристаллической фазе; (3) увеличение объема элементарной ячейки кристаллической фазы преимущественно за счет роста постоянной решетки в направлении оси *c*. Рассчитаны характеристики спектров электронных состояний, эффективные заряды атомов и особенности химической связи в цирконе, а также зависимости перечисленных свойств от степени радиационного расширения

структуры на начальной стадии метамиктизации. Установлена неэквивалентность электронного строения атомов кислорода O° (удаленных от Zr на расстояние 2.26 Å) и O° (удаленных от Zr на расстояние 2.13 Å). В модели переходного состояния Слэтера рассчитаны энергии оптических переходов $E_0=5.3$ эВ и $E_0=5.5$ эВ для $O^\circ 2p \rightarrow Zr 4d$ и $O^\circ 2p \rightarrow Zr 4d$ соответственно, формирующих край собственного поглощения циркона. Показано, что радиационная деструкция циркона приводит к сужению области его оптической прозрачности уже на ранних стадиях метамиктизации.

Авторы признательны А.А. Краснобаеву за предоставленные образцы цирконов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, код проекта 04-05-96016-p2004урал_a, а также по программе ОНЗ №10 «Экспериментальные исследования физико-химических проблем геологических процессов».

Список литературы

- Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 200 с.
- Вотьяков С.Л., Быков В.Н., Борисов Д.Р. и др.* О влиянии метамиктного состояния цирконов на их колебательные спектры, лазеро- и рентгенолюминесценцию // Урал. мин. сб. № 10. Миасс: ИмиН, 2000. С. 201-212.
- Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я.* Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
- Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- Меден А., Шо М.* Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.
- Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова Думка, 1986. 296 с.
- Таран М.Н.* Исследование природы окраски ювелирных цирконов // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наукова Думка, 1979. С. 50-56.
- Таран М.Н., Багмут Н.Н., Квасница В.Н., Харьков А.Д.* Оптические и ЭПР-спектры природных цирконов кимберлитового типа // Минералогический журнал. 1990. Т. 12. № 2. С. 44-51.
- Полежаев Ю.М.* Кричественное определение степени метамиктности цирконов // Записки ВМО. 1974. Ч. 103. Вып. 2. С. 278-281.
- Рыжков М.В., Губанов В.А.* Расчеты электронного строения NiO и CoO Ха-методом дискретного

варьирования // Ж. неорг. химии. 1981. Т. 26. N 5. С. 1202-1209.

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л. Методические аспекты квантовохимического моделирования электронного строения циркона и кварца как продукта его радиационной метамиктизации // Ежегодник-2003. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2004. С. 296-406.

Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl_4 // J. Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412-6418.

Crocobette J.P., Ghaleb D. Modelling the structure of zircon: empirical potentials, ab initio electronic structure // J. Nucl. Mat. 1998. V. 257. P. 282-286.

Demiray T., Nath D.K., Hammel F. Zircon-vanadium blue pigment // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. P. 1-4.

Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Zircon: a host-phase for the disposal of weapons plutonium // J. Mater. Res. 1995. V. 10. P. 243-246.

Farges F., Calas G. Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite: an X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner. 1991. V. 76. P. 60-73.

Fielding P.E. Colour centers in zircon containing both Eu^{3+} and U^{4+} ions // Austral. J. Chem. 1970. V. 23. P. 1513-1521.

Finch R.J., Hanchar J.M. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Editors Hanchar J.M., Hoskin P.W.O. 2003. V. 53. P. 1-25.

Guittet M.J., Crocobette J.P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : charge transfer and electrostatic effects // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125-117.

Lucovsky G., Rayner G. B., Kang Jr. D. et al. Electronic structure of noncrystalline transition metal silicate and aluminate alloys // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N. 12. P. 1775-1777.

Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C. et al. Alpha-decay event damage in zircon. // Amer. Miner. 1991. V. 76. P. 1510-1532.

Nasdala L., Pidgoen R.T., Wolf D., Irmer G. Metamictization and U-Pb isotopic discordance in single zircons: a combined Raman microprobe and SHRIMP ion probe study // Mineral. Petrol. 1998. V. 62. P. 1-27.

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.

Nyman H., Hyde B.G., Andersson S. Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisdisphenoids // Acta crystallogr. 1984. V. B. 40. P. 441-447.

Richman I., Kisliuk P., Wong E.J. Absorption spectrum of U^{4+} in zircon (ZrSiO_4) // Phys. Rev. B. 1967. V. 155. P. 262-267.

Rignanese G.-M., Gonze X., Pasquarello A. First-principles study of structural, electronic, dynamical, and dielectric properties of zircon // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 104-305.

Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys.: Condens. Matter. 2000a. V. 12. P. 2401-2412.

Rios S., Malcherek T., Salje E.K.H., Domeneghetti C. Localized defects in radiation-damaged zircon // Acta crystallogr. 2000b. V. B. 56. P. 947-952.

Slater J.C. The self-consistent-field method in band theory // Computational methods in band theory / P.M. Marcus, J.F. Janak, A.P. Williams. NY: Plenum Press, 1971. P. 447-457.

Weber W.J., Ewing R.C., Meldrum A. The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides // J. Nucl. Mater. 1997. V. 250. P. 147-155.

Woodhead J.A., Rossman G.R., Silver L.T. The metamictization of zircon: radiation dose-dependant structural characteristics // Amer. Miner. 1991. V. 76. P. 74-82.

Zhang M., Salje E.K.H. Infrared spectroscopic analysis of zircon: radiation damage and the metamict state // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 3057-3071.