

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

©1993

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АГРЕГАТНОГО ЦЕНТРА ОКРАСКИ F_2^+ В КРИСТАЛЛЕ LiF

А.М.Леушин, Н.В.Бородин

Теоретически исследуется энергетический спектр одноэлектронного центра окраски F_2^+ в кристалле LiF. Показано, что в рамках модели поляризующейся точечной решетки можно вполне удовлетворительно объяснить обусловленную этим центром полосу поглощения, если для волновых функций вакансионного электрона несколько расширить (по сравнению с другими щелочно-галогидными кристаллами) базисный набор используемых орбиталей.

В последние годы широкое применение получили перестраиваемые по частоте лазеры, активными элементами которых являются радиационно или аддитивно окрашенные щелочно-галогидные кристаллы (ШГК). Среди них наибольший интерес представляют кристаллы LiF с люминесцирующими электронными агрегатными центрами окраски F_2^+ , F_2 , F_2^- вследствие высокой даже при комнатной температуре стабильности центров и их способности не разрушаться под действием довольно интенсивной оптической накачки.

Вместе с тем кристаллы фтористого лития все еще остаются недостаточно изученной системой по сравнению с другими ШГК как в экспериментальном, так и особенно в теоретическом отношении. До сих пор нет удовлетворительного решения даже самой простой с теоретической точки зрения проблемы объяснения спектра поглощения одноэлектронного F_2^+ -центра. Несмотря на то что общие положения теории, пригодной для рассмотрения электронной структуры центров окраски в ионных кристаллах, были разработаны уже давно (см., например, [1-3]), проведенные конкретные вычисления разности энергий возбужденного b_{1u} и основного a_g состояний F_2^+ -центра обнаружили существенное отклонение ее от экспериментально наблюдаемой частоты максимума соответствующей полосы поглощения. В частности, в работе [4] в модели жесткой поляризующейся точечной решетки при рассмотрении в качестве центральной молекулы одного электрона,двигающегося в поле двух соседних анионных вакансий, расчеты привели к разности энергий $E_{b_{1u}} - E_{a_g} = \Delta = 2.33$ эВ, значительно превышающей экспериментальную величину. $\Delta_0 = 1.92$ эВ [5]. Выполненные же на основе оптимизированных параметров одиноч-

ного F -центра [6] кластерные полуэмпирические вычисления [3] дали для Δ , наоборот, слишком малое (1.47 эВ) значение.¹

Цель настоящей работы — показать, что можно получить лучшее согласие теории с экспериментом, если в рамках подхода, использованного в [4], для описания поведения оптического электрона несколько расширить базисный набор. Дело в том, что в работе [4] пробные волновые функции электрона составлялись в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и в качестве атомных орбиталей использовались орбитали только s -типа. Такой комбинации, по-видимому, достаточно для более или менее правильного воспроизведения свойств основного a_g -состояния, однако для обеспечения качественно правильной зависимости энергии возбужденного b_{1u} -терма от межвакансионного расстояния R его минимальный базисный набор атомных орбиталей должен содержать по крайней мере s - и p -орбитали [8]. Отсутствие p -орбитали, вероятно, не сказывается заметным образом, пока величины R достаточно велики [4] (KI, KBr, KCl, NaCl), но по мере уменьшения R может себя существенно проявить.

Поскольку электрон центра движется в кристаллическом поле с симметрией группы D_{2h} , нужные ЛКАО записывались в виде

$$\Psi_{a_g} = a_1[|s_1\rangle + |s_2\rangle] + a_2[|p_{1z}\rangle - |p_{2z}\rangle],$$

$$\Psi_{b_{1u}} = b_1[|s_1\rangle - |s_2\rangle] + b_2[|p_{1z}\rangle + |p_{2z}\rangle] \quad (1)$$

симметричных орбиталей, преобразующихся по неприводимым представлениям, где $|s_i\rangle$, $|p_{iz}\rangle$ — волновые функции s - и p -состояний, центрированных на i -й вакансии. Номера вакансий и ориентация общих для них координатных осей указаны на рис. 1. В качестве вакансионных $|s\rangle$ и $|p_z\rangle$ состояний использовались $2s$ и $2p$ слетеровские функции

$$|s\rangle = \sqrt{\frac{\alpha^5}{3\pi}} r \exp(-\alpha r), \quad |p_z\rangle = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}} z \exp(-\beta r) \quad (2)$$

с первоначальными значениями параметров $\alpha = 0.75$ и $\beta = 0.526$, служившими для описания поведения основного [6] и возбужденного [9] уровней F -центра в LiF. Молекулярные орбитали (1) и соответствующие им энергии находились из решения секулярного уравнения с гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{PI}, \quad (3)$$

где первый член представляет собой кинетическую энергию электрона; $V_{PI} = -\sum_{\alpha} Q_{\alpha}/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|$ — оператор энергии взаимодействия электрона с идеальной точечной кристаллической решеткой, из которой удалены два

¹ Более или менее приемлемую величину $\Delta = 1.7$ эВ удалось получить лишь в сильно упрощенной полуэмпирической молекулярной модели [7].

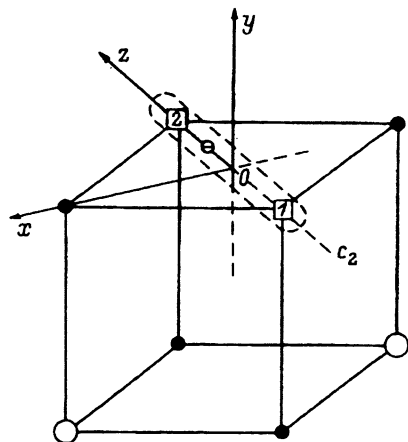


Рис. 1. Модель центра F_2^+ в кристалле LiF.

Ось x общей системы координат направлена по оси центра. Цифрами 1 и 2 обозначены номера вакансий в волновых функциях (1) и в выражении поля (4).

● — Li^+

○ — F^-

□ — вакансия

e — электрон

иона F^- ; \mathbf{r} — радиус-вектор электрона; \mathbf{R}_α — радиус-вектор α -го иона решетки, а Q_α — его заряд.

В процессе всех вычислений $2s$ и $2p$ слетеровские функции (2) переводились на гауссовский базис с использованием таблиц работы [10], интегралы перекрывания и матричные элементы гамильтониана (3) вычислялись с помощью техники Такета, Хузинага, Охата [11]. Суммирование по решетке осуществлялось методом Эвьена и прекращалось после того, когда вклады всех последующих ячеек становились меньше чем 10^{-5} .

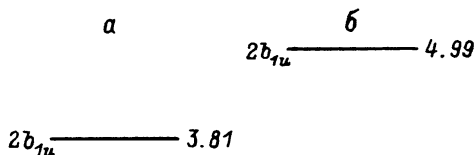
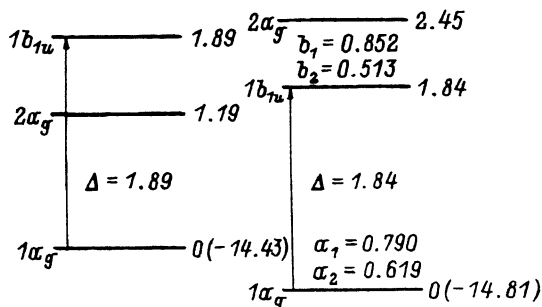


Рис. 2. Уровни энергии и волновые функции центра F_2^+ в кристалле LiF.

a — расчеты выполнены в модели жесткой точечной решетки с единым набором параметров α и β пробных функций для обоих представлений, поляризация кристалла не учитывалась; b — при вычислениях учтена безынерционная поляризация кристалла, энергии основного и возбужденного состояний минимизировались различными наборами параметров α и β . Величины энергий приведены в эВ. В круглых скобках у основных уровней указаны абсолютные значения энергии, Δ есть энергия поглощения центра, стрелка указывает происходящий при этом переход, a_1, \dots, b_2 — коэффициенты волновых функций (1).



Результатирующие уровни энергии приведены на рис. 2,а. Несмотря на то что полученная с ними энергия поглощения $\Delta = 1.89$ эВ удивительно хорошо соответствовала экспериментальному значению, проведенный расчет нас не удовлетворил. Во-первых, потому, что порядок расположения уровней ($1a_g, 2a_g, 1b_{1u}, 2b_{1u}$ по возрастанию энергии) оказался несогласующимся с тем ($1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 2\sigma_u$), который предсказывается моделью иона молекулы водорода H_2^+ , успешно используемой для интерпретации наблюдаемых оптических спектров аналогичных центров F_2^+ в других, более рыхлых ШГК [12]. И если у нас есть основания полагать, что в кристалле LiF отличие реального потенциала кристаллического поля, действующего на электрон центра F_2^+ , от осевого потенциала соответствующей модели H_2^+ не слишком велико, то схемы уровней энергии обоих подходов по крайней мере в качественном отношении должны совпадать. Во-вторых, использование секулярного уравнения эквивалентно вариационной процедуре по коэффициентам волновых функций (1) и фактически воспроизводит поправки лишь первого порядка для сдвигов уровней энергии. Для получения более точных значений далее следовало бы проварьировать функции (1) по параметрам α и β слетеровских экспонент (2) с тем, чтобы найти минимальные энергии обоих участвующих в поглощении состояний. Наконец, необходимо иметь в виду, что заряженный центр существенно поляризует ионы окружения [4] и взаимодействие поляризованного кристалла с оптическим электроном, конечно, будет отлично от того, которое было учтено гамильтонианом (3).

В этой связи во втором варианте расчетов к гамильтониану (3) была добавлена энергия взаимодействия электрона с дипольными моментами P_α , наведенными на атомах окружения электрическим полем

$$E_\alpha = \frac{R_\alpha - R_1}{|R_\alpha - R_1|^3} + \frac{R_\alpha - R_2}{|R_\alpha - R_2|^3} + \nabla_r \int \frac{|\Psi(r)|^2}{|r - R_\alpha|} dr \quad (4)$$

двух галлоидных вакансий и электронного облака центра. В этом выражении R_1 и R_2 — радиусы-векторы соответствующих вакансий, а остальные величины ранее были уже определены. При нахождении дипольных моментов $P_\alpha = \beta_\alpha E_\alpha$ использовались полярности β_α ионов Li^+ и F^- в кристалле LiF [13] и все последующие вычисления опять проводились с точностью до 10^{-5} . После диагонализации матриц секулярного уравнения энергии состояний a_g и b_{1u} превращались в функционалы от параметров α и β исходных слетеровских экспонент. Нижние из энергий затем подвергались дальнейшей минимизации посредством варьирования функционалов относительно этих параметров.

В результате такой процедуры мы нашли, что минимальное значение энергии основного состояния $1a_g$ реализуется при $\alpha = 0.734$, $\beta = 0.537$, в то время как минимум энергии возбужденного состояния $1b_{1u}$ соответствует значениям $\alpha = 0.729$, $\beta = 0.546$. Полученные при этом уровни энергии и волновые функции приведены на рис. 2,б. Энергия оптического перехода $\Delta = 1.84$ эВ, хотя и становится несколько меньше, чем в случае первоначального варианта (рис. 2,а), но все же по-прежнему достаточно хорошо (с точностью до 4%) согласуется с максимумом наблюдаемой полосы. Обращает на себя внимание также тот факт, что порядок расположения уровней сейчас не противоречит модели молекулярного иона

H_2^+ . Из коэффициентов волновых функций видно, что роль p -орбиталей действительно не мала, причем не только для возбужденного, но и для основного состояния. Если иметь в виду, что интеграл перекрывания s - и p -орбиталей не так велик (составляет по модулю всего 0.0193), то можно заключить, что основное состояние на $\sim 38\%$, а возбужденное на 26% состоит из p -орбитали.

В заключение следует сказать, что в рамках рассмотренного подхода дальнейшего прогресса теории, по-видимому, удастся достичь, если еще более расширить базисный набор, что мы и намереемся в ближайшее время осуществить.

Список литературы

- [1] Petrashen M.I., Abarenkov I.V., Berezin A.A., Evarestov R.A. // Phys. St. Sol. (b). 1970. V. 40. N 1. P. 9–29; N 2. P. 443–460.
- [2] Петрашень М.И., Абаренков И.В., Березин А.А., Эварестов Р.А. // Проблемы теоретической физики. Сб. статей. Л., 1974. В. 1. С. 208–262.
- [3] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [4] Березин А.А. // Вестник ЛГУ. 1968. Т. 4. С. 47–51.
- [5] Nahum J. // Phys. Rev. 1967. V. 158. N 3. P. 814–825.
- [6] Kotomin E., Shluger A. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 109. N 1. P. 75–81.
- [7] Березин А.А. // Вестник ЛГУ. 1969. Т. 16. С. 53–57.
- [8] Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 326 с.
- [9] Gourary B.S., Adrian F.J. // Phys. Rev. 1957. V. 105. N 4. P. 1180–1192.
- [10] Stewart R.F. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N 1. P. 431–438.
- [11] Taketa H., Huzinaga S., Ohata K.O. // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. N 11. P. 2313–2324.
- [12] Aegerter M.A., Lüty F. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. N 1. P. 245–261.
- [13] Ruffa A.R. // Phys. Rev. 1963. V. 130. N 4. P. 1412–1423.

Казанский
государственный университет

Поступило в Редакцию
17 февраля 1993 г.