

## АСИМПТОТИКА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ СЛАБО СВЯЗАННОГО ЭЛЕКТРОНА И СЕЧЕНИЕ ФОТОРАСПАДА $F'$ -ЦЕНТРА ОКРАСКИ

А. А. Березин

В приближении потенциала Хюльтена для описания поля нейтрального  $F$ -центра найдена волновая функция слабо связанного электрона отрицательно заряженного  $F'$ -центра окраски в кристаллах NaCl, KCl и KBr. При полуэмпирическом определении подгоночных параметров модели наряду с энергией связи  $F'$ -центра используется экспериментальное значение энергии перехода  $F$ -центра. Это позволяет получить не только правильный характер затухания волновой функции слабо связанного электрона с расстоянием, но и нормировочный множитель при асимптотике. Найденная волновая функция используется для расчета сечения фотораспада  $F'$ -центра в борновском приближении. Сравнение абсолютной величины максимального сечения фотоионизации с экспериментом указывает на значительно лучшее качество используемой волновой функции по сравнению с волновой функцией более грубой модели нулевого радиуса действия сил.

Известно, что ряд характерных свойств отрицательно заряженных систем (высокая поляризуемость, широкая фотоионизационная полоса и др.) связаны с наличием внешнего электрона с малой энергией связи, движущегося в короткодействующем поле нейтральной системы [1]. Так, например, полосы поглощения  $F'$ -,  $M'$ - и  $R'$ -центров окраски в щелочно-галогенидных кристаллах обусловлены энергетическими переходами внешнего электрона, находящегося в поле соответствующего (нейтрального) нейтрального центра [2]. Поскольку одноэлектронная волновая функция слабо связанного электрона достаточно размазана, то для расчета многих величин необходимо правильно определить асимптотическое поведение этой функции. Как известно, вариационные методы расчета связанных состояний не обеспечивают правильного асимптотического хода волновых функций. Это приводит к необходимости использования полуэмпирических методов нахождения формы хвоста волновых функций внешних электронов как в атомных расчетах [3, 4], так и в теории центров окраски в кристаллах [2, 5, 6].

Существующие варианты полуэмпирических расчетов [2-6] позволяют правильно найти ход волновой функции только в области достаточно больших  $r$  ( $r$  — расстояние электрона от ядра в случае атома или от центра анионной вакансии в случае  $F$ -центра) и, следовательно, оставляют неопределенным нормировочный коэффициент при асимптотике. Для определения последнего можно, например, сшить полуэмпирическую волновую функцию с вариационной при некотором значении  $r=R$  [7]. Подобная процедура обладает тем недостатком, что приводит к волновой функции с разным аналитическим заданием при  $r < R$  и  $r > R$ , а также к необходимости проведения дополнительного вариационного расчета, который в случае электронных центров малого радиуса требует использования микроскопических моделей кристаллического поля и является чрезвычайно затруднительным [8]. Однако для случая отрицательно заряженной системы с выделенным внешним слабо связанным электроном можно найти волновую функцию этого электрона, обладающую удовлетворительным

поведением во всем интервале изменения  $r$ , оставаясь целиком в рамках простого полуэмпирического метода расчета. Для этого наряду с экспериментальными данными по самой рассматриваемой отрицательно заряженной системе надо использовать экспериментальные величины, относящиеся к нейтральной системе (остову). Подобный подход имеет некоторое сходство с полуэмпирическим методом Петрашень и Абаренкова для двухвалентных атомов [9], в котором в качестве экспериментальных величин используются как первый, так и второй потенциалы ионизации атома.

Ниже мы рассмотрим полуэмпирический метод определения волновой функции слабо связанного электрона штрихованного центра окраски в ионных кристаллах, в котором используются экспериментальные данные по рассматриваемому отрицательно заряженному центру и по соответствующему нейтральному центру (остову). Рассмотрим проведем на конкретном примере  $F'$ -центра окраски в щелочно-галоидных кристаллах. Мы получим волновую функцию внешнего электрона  $F'$ -центра, имеющую достаточно хорошую асимптотику (с правильной нормировкой), а также удовлетворительное поведение при средних значениях  $r$ , т. е. в области распределения основной электронной плотности. Такая волновая функция нужна, в частности, для расчета сечения фотоотрыва слабо связанного электрона от  $F'$ -центра.

Согласно модели Пика [10],  $F'$ -центр образуется при захвате электрона  $F$ -центром. В щелочно-галоидных кристаллах он отрицательно заряжен и является аналогом иона  $H^-$ . Подобно иону  $H^-$ ,  $F'$ -центр в щелочно-галоидных кристаллах не имеет связанного возбужденного состояния<sup>1</sup> и испытывает при поглощении светового кванта фотодиссоциацию на  $F$ -центр и зонный электрон. Сходство между  $F'$ -центром и ионом  $H^-$  является не только качественным, но и количественным, поскольку энергия связи  $F'$ -центра в большинстве щелочно-галоидных кристаллов (около 1 эв) близка к энергии связи иона  $H^-$  (0,75 эв [11]). В рамках модели поляризующейся точечной решетки  $F'$ -центр в щелочно-галоидных кристаллах был рассчитан вариационным методом с хартриевской пробной функцией в работе [12].

Для построения приближенной полуэмпирической волновой функции слабо связанного электрона  $F'$ -центра примем во внимание отмеченную аналогию  $F'$ -центра с ионом  $H^-$ . Потенциальная энергия взаимодействия внешнего электрона отрицательного атомного иона с остовом качественно правильно при всех расстояниях может быть аппроксимирована потенциалом Хюльтена [13, 14].

$$V(r) = -\frac{be^{-ar}}{1 - e^{-ar}}, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — соответствующим образом подобранные параметры. При надлежащем выборе параметров  $a$  и  $b$  степень законности аппроксимации (1) определяется ролью мгновенной корреляции внешнего электрона с электронами остова (т. е. относительной величиной энергии собственно электронной корреляции, равной разности между хартри-фоковской и точной энергиями), которая невелика в силу разной пространственной локализации этих электронов.

Легко проверить, что волновая функция

$$\psi(r) = N \frac{e^{-\gamma r}}{r} (1 - e^{-ar}) \quad (2)$$

является точным решением уравнения Шредингера с потенциалом (1) и с собственным значением  $E = -\gamma^2/2$ , причем параметры  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$  связаны соотношением  $b = \gamma a + a^2/2$ , а нормировка равна

$$N = B \sqrt{\gamma/2\pi}, \quad \text{где } B = \sqrt{1 + 3 \frac{\gamma}{a} + 2 \left(\frac{\gamma}{a}\right)^2}. \quad (3)$$

<sup>1</sup> В кристаллах типа  $CaO$   $F'$ -центр является аналогом нейтрального атома  $He$  и имеет дискретное возбужденное состояние  $p$ -типа [11].

Асимптотика функции (2) отличается множителем  $B$  от волновой функции

$$\varphi(r) = \sqrt{\gamma/2\pi} \frac{e^{-\gamma r}}{r} \quad (4)$$

частицы в поле дельтаобразной ямы с энергией связи, равной  $|E|$  [2].

При описании внешнего электрона  $F'$ -центра волновой функцией (2) параметр  $\gamma$  выберем из условия равенства энергии связи электрона в потенциале (1) ( $|E| = \gamma^2/2$ ) экспериментальному значению энергии связи  $F'$ -центра, т. е., действуя в духе полуэмпирического метода [5, 6], определим параметр  $\gamma$  соотношением

$$\gamma = \sqrt{2\hbar\omega_0}, \quad (5)$$

где  $\hbar\omega_0$  — экспериментальное положение длинноволновой границы полосы фотоионизационного поглощения  $F'$ -центра [10].

Для определения параметра  $a$  заметим следующее. Потенциал нейтрального остова (в данном случае —  $F'$ -центра) при больших  $r$  ведет себя как  $\exp(-zr)$ , где  $z$  определяется энергией связи оптического электрона  $F'$ -центра. Поскольку глубина залегания уровня  $F'$ -центра под дном зоны проводимости не является (в силу заметных поляризационных эффектов) хорошо измеряемой экспериментальной величиной [15], то для определения  $z$  мы должны воспользоваться водородоподобной моделью  $F'$ -центра [16], приводящей к соотношению

$$z = \sqrt{\frac{8}{3} E_{abs}^F}, \quad (6)$$

которое определяет энергию ионизации  $F'$ -центра ( $z^2/2$ ) из условия совпадения энергии  $1s \rightarrow 2p$ -перехода водородоподобной системы с экспериментальным значением энергии в максимуме  $F'$ -полосы поглощения  $E_{abs}^F$ . Замечая далее, что при больших  $r$  потенциал (1) ведет себя как  $\exp(-ar)$ , видим, что следует положить  $a = z$ . Параметры полуэмпирической волновой функции внешнего электрона  $F'$ -центра определены в табл. 1. Численные значения  $E_{abs}^F$  взяты из работы [17].

Таблица 1

Определение параметров полуэмпирической волновой функции слабо связанного электрона  $F'$ -центра в модели потенциала Хюльтена

Кристалл	$\hbar\omega_0$ (экспер.) [10], эв	$E_{abs}^F$ (экспер.) [17], эв	$\gamma$ , ат. ед.	$a$ , ат. ед.	$b$ , ат. ед.	$B$
NaCl	4.2	2.77	0.30	0.52	0.29	1.84
KCl	4.1	2.34	0.28	0.47	0.24	1.87
KBr	0.9	2.06	0.26	0.45	0.22	1.85

Параметр  $\gamma$  определяет характер убывания волновой функции слабо связанного электрона  $F'$ -центра при больших  $r$ , а параметр  $a$  — ее поведение при средних и малых  $r$  (в области распределения основной электронной плотности  $F'$ -центра). Заметим, что хотя при выборе параметра  $\gamma$  в виде (5) функции (2) и (4) имеют одинаковый ход асимптотик, функция (2) при выборе параметра  $a$  в виде (6) имеет более правильную нормировку хвоста. Действительно, корректный учет хода волновой функции при малых и средних  $r$  (волновая функция потенциала Хюльтена в отличие от функции дельтаобразного потенциала не имеет физически фиктивной сингулярности при  $r=0$ ) приводит к увеличению амплитуды волновой функции внешнего электрона  $F'$ -центра в асимптотической области по сравнению со случаем модели простого дельта-потенциала (для рассматриваемых кристаллов величина  $B$  порядка 1.8–1.9). К такому же выводу при-

водит и результат расчета [7], в котором используется сшивание полуэмпирической асимптотики вида (4) с вариационной волновой функцией  $F'$ -центра [12].

Применим найденную волновую функцию внешнего электрона  $F'$ -центра к расчету сечения фотоионизации  $F'$ -центра  $\sigma(\hbar\omega)$ . Известно, что для отрицательно заряженных систем, обладающих единственным связанным состоянием, зависимость  $\sigma(\hbar\omega)$  целиком определяется поведением слабо связанного электрона и, следовательно, расчет  $\sigma(\hbar\omega)$  представляет собой одноэлектронную задачу [1]. Поскольку для электрона, находящегося в поле короткодействующего потенциала, сечение фотоотрыва в пороге, согласно теореме Вигнера [18], стремится к нулю, то для расчета  $\sigma(\hbar\omega)$  во всем интервале  $\hbar\omega$  можно пользоваться борновским приближением.

Используя для волновой функции электрона в непрерывном спектре плоскую волну с единичной эффективной массой [19], получим следующие зависимости для сечения фотоионизации в дипольном приближении (в атомных единицах):

для волновой функции потенциала Хюльтена [функция (2)]

$$\sigma(\hbar\omega) = L \frac{2^{7/2}}{3} \pi \alpha \gamma B^2 \frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{b}{\hbar\omega} \right)^{-2} \right]^2, \quad (7)$$

для волновой функции дельтаобразного потенциала [функция (4)]

$$\sigma(\hbar\omega) = L \frac{2^{7/2}}{3} \pi \alpha \gamma \frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3}, \quad (8)$$

где  $\alpha = 1/137$  — постоянная тонкой структуры, а для приведенного фактора Лорентца  $L$  в случае локального центра в ионном кристалле взято значение  $(n^2 + 2)^2/9n$  [20, 21] ( $n$  — показатель преломления). В табл. 2

Таблица 2  
Энергия фотона в максимуме  $F'$ -полосы поглощения  $\hbar\omega_{\max}$  и максимальное значение сечения фотоионизации  $F'$ -центра

Кристалл	Расчет с волновой функцией потенциала Хюльтена (2)		Расчет с волновой функцией дельтаобразного потенциала (4)		Эксперимент	
	$\hbar\omega_{\max}$ , эВ	$\sigma(\hbar\omega_{\max})$ , $\text{Å}^2$	$\hbar\omega_{\max}$ , эВ	$\sigma(\hbar\omega_{\max})$ , $\text{Å}^2$	$\hbar\omega_{\max}$ [19], эВ	$\sigma_{\text{эксп.}}$ [19], $\text{Å}^2$
NaCl	2.3	0.46	2.4	0.15	2.4	1.1
KCl	2.1	0.49	2.2	0.16	1.7	1.0
KBr	1.7	0.63	1.8	0.20	1.4	1.0

приводятся вычисленные по формулам (7) и (8) значения энергии фотона в максимуме фотоионизационной полосы поглощения  $F'$ -центра и абсолютные величины  $\sigma(\hbar\omega)$ , соответствующие  $\hbar\omega = \hbar\omega_{\max}$ . Значения  $\sigma_{\text{эксп.}}$  определены из приведенных в [20] коэффициентов поглощения в максимуме  $F'$ -полосы и концентраций  $F'$ -центров. Поскольку концентрация центров окраски в кристаллах определяется со значительной погрешностью, величины  $\sigma_{\text{эксп.}}$  в табл. 2 являются лишь оценочными.

Из данных табл. 2 видно, что положение максимума  $F'$ -полосы мало меняется при переходе от модели дельтаобразного потенциала (приближение нулевого радиуса действия сил) к модели потенциала Хюльтена. Абсолютная же величина сечения фотоионизации (и, следовательно, коэффициента поглощения) меняется приблизительно в 3 раза. По-видимому, лучшее согласие  $\sigma(\hbar\omega_{\max})$  с  $\sigma_{\text{эксп.}}$  в случае потенциала Хюльтена связано с более правильной нормировкой асимптотики функции (2) по сравнению с функцией (4), поскольку основной вклад в матричный элемент диполь-

ного перехода слабо связанного электрона из дискретного состояния в состояние сплошного спектра происходит от областей, достаточно удаленных от начала координат.

Полученная полуэмпирическая волновая функция слабо связанного электрона  $F'$ -центра (2) может быть использована также для расчета характеристик ЭПР  $F'$ -центра. Поскольку эти характеристики связаны со значением  $|\psi|^2$  на ядрах окружающих ионов решетки, находящиеся в различных координационных сферах, они весьма чувствительны к величине затухания волновой функции слабо связанного электрона с расстоянием. Для  $F'$ -центра окраски соответствующие экспериментальные данные в настоящее время, к сожалению, отсутствуют.

В заключение укажем на возможность аналогичного рассмотрения многоцентровых отрицательно заряженных электронных центров окраски ( $M'$ - и  $R'$ -центры), для которых в качестве нейтральных остовов следует рассматривать  $M$ - и  $R$ -центры, а также на возможность применить рассмотренный подход к теории отрицательно заряженных примесных центров.

#### Литература

- [1] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.
- [2] А. А. Березин, В. Б. Кирий. ФТТ, *11*, 2118, 1969.
- [3] М. Г. Веселов. Вестн. ЛГУ, *8*, 181, 1953.
- [4] М. И. Петрашень, И. В. Абаренков. Вестн. ЛГУ, *5*, 141, 1954.
- [5] А. А. Березин. Опт. и спектр., *25*, 610, 1968.
- [6] А. А. Березин. ФТТ, *10*, 2882, 1968.
- [7] А. А. Березин. Семинар «Избранные проблемы теории примесного центра кристалла». Тез. докл., стр. 28, Таллин, 1970.
- [8] М. I. Petrashen, I. V. Abarenkov, A. A. Berezin, R. A. Evarestov. Phys. Status Solidi, *40*, 433, 1970.
- [9] М. И. Петрашень, И. В. Абаренков. Матер. X Всесоюзн. совещания по спектроскопии. Физич. сб. Львовского унив., *4*, 92, 1958.
- [10] H. Rick. Ann. Phys., *31*, 365, 1938.
- [11] Б. Я. Фрезинский. Вестн. ЛГУ, *10*, 66, 1966.
- [12] А. А. Березин. ФТТ, *9*, 2756, 1967.
- [13] В. Д. Обьедков. Опт. и спектр., *26*, 479, 1969.
- [14] T. Tietz. Phys. Rev., *124*, 493, 1961.
- [15] R. Wild, F. C. Brown. Phys. Rev., *121*, 1296, 1961.
- [16] А. А. Березин. Intern. J. Quantum Chemistry, *3*, 485, 1969; А. А. Березин. Вестн. ЛГУ, *4*, 38, 1970.
- [17] W. Gebhardt, H. Kühnert. Phys. Lett., *11*, 15, 1964.
- [18] E. P. Wigner. Phys. Rev., *73*, 1002, 1948.
- [19] А. А. Березин. ФТТ, *11*, 1587, 1969.
- [20] D. W. Lynch, D. A. Robinson. Phys. Rev., *174*, 1050, 1968.
- [21] D. L. Dexter. Solid State Phys., *6*, 353, 1958.

Поступило в Редакцию 19 октября 1970 г.