

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ H' -ЦЕНТРА ПО МЕТОДУ МО ЛКАО

С. В. Измайлов и Г. А. Розман

Проведен расчет энергетических состояний H' -центра (диполон + электрон) в кристалле KCl методом МО ЛКАО, исходя из базиса атомных функций только 5 катионов ближайшего окружения.

Найдено два энергетических состояния H' -центра: основное с энергией $E = -1.2$ эВ и возбужденное с энергией $E = -0.2$ эВ.

Обесцвечивание аддитивно окрашенных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) [1] F - или белым светом приводит к возникновению в длинноволновой части спектра новых полос [2], обусловленных не примесями, а комплексами точечных дефектов кристаллической решетки [3]. Одной из полос — G -полосе — авторы данного сообщения сопоставили центр окраски [4, 5] — H' -центр (диполон + электрон). Имеются работы, в которых рассматривается роль H' -центров в ряде процессов, происходящих в ЩГК. Так, в работе [6] появление послесвечения объясняется рекомбинацией высвободившихся при распаде H' -центров электронов с U -центрами. Авторы [7] указывают на возможность участия H' -центров в ионных процессах, сопровождающих релаксационную люминесценцию в ЩГК фосфорах.

В работе [8] был произведен расчет энергии основного состояния кристалла KCl с H' -центром. Задача решалась вариационным методом, в качестве аппроксимирующей функции была использована волновая функция основного состояния полярона. Было получено значение энергии $E_{H'} = -(1.1 \div 1.2)$ эВ.

В настоящем сообщении та же задача решается с применением метода МО ЛКАО, исходя из базиса атомных функций только катионов ближайшего окружения диполона, ионной модели кристалла и предположения об ортогональности атомных функций разных катионов.

С учетом симметрии H' -центра (симметрия группы C_{4v}) [8] методом проекционного оператора были получены волновые функции неприводимых представлений, соотносимых состояниям H' -центра.

$$\left. \begin{aligned} \psi_{A_1}^{(1)} &= \varphi_1, & \psi_E^{(1)} &= \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5); \\ \psi_{A_1}^{(2)} &= \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5), & \psi_E^{(2)} &= \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5); \\ \psi_{B_1} &= \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_5), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где φ_i — базисные волновые функции пяти ближайших ионов калия, A_1 , B_1 и E — индексы неприводимых представлений, два состояния относятся к одномерному представлению A_1 , одно — к одномерному представлению B_1 , два — к двукратно вырожденному состоянию 2-го порядка E .

Энергии различных состояний H' -центра, определяемых системой волновых функций (1), могут быть получены в результате решения волнового уравнения пятого порядка, составляемого по обычной схеме решения по-

добных квантовомеханических задач^[9]. На основании теоремы по отбору матричных элементов^[8], ортогональности волновых функций (1) и отсутствия перекрывания атомных орбиталей тех ионов, которые не участвуют в создании непосредственной химической связи, удалось существенно упростить задачу.

Гамильтониан H' -центра можно представить в виде

$$H = H_0 + H', \quad (2)$$

где $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$ — гамильтониан валентного электрона калия,

$$H' = H_{B^+} + H_{B^-} + \frac{e^2}{a} - \frac{e^2}{l} - \frac{e^2}{a} + E_0, \quad (3)$$

где a — расстояние между соседними ионами решетки. Первое и второе слагаемые в (3) определяют энергии взаимодействия электрона с вакан-

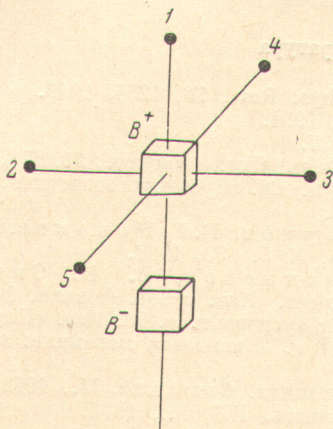


Рис. 1. B^+ — вакансия галоида, B^- — вакансия щелочного металла.

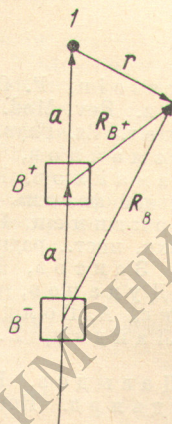


Рис. 2.

сиями галоида и щелочного металла, третье и четвертое — вакансии галоида и щелочного металла с ионом калия, пятое — энергию взаимодействия вакансий между собой, шестое — энергию образования двух изолированных вакансий. При локализации электрона на ионе 1 (рис. 1) величина $l = 2a$, при локализации его на ионах 2 — 5 $l = a\sqrt{2}$.

Для оценочных расчетов возьмем в качестве базисной волновой функции атомную волновую функцию калия^[10]

$$R_{4,0} = \frac{1}{4\sqrt{a_0^3}} \left(1 - \frac{3}{2} \rho + \frac{1}{2} \rho^2 - \frac{1}{24} \rho^3 \right) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right), \quad (4)$$

где $\rho = r/2a_0$, a_0 — радиус боровской орбиты. Расчет интегралов вида

$\int_0^\infty R_{4,0}^2 e^2 R_{B^+}^{-1} dr$ и $\int_0^\infty R_{4,0}^2 e^2 R_{B^-}^{-1} dr$ (смысл R_{B^+} и R_{B^-} ясен из рис. 2) элементарен и дал следующие результаты для решетки KCl ($a = 3.14 \cdot 10^{-8}$ см)

$$W_{B^+} = -4.03 \text{ эВ}, \quad W_{B^-} = 3.02 \text{ эВ}. \quad (5)$$

При использовании волновой функции $\psi_{A_1}^{(1)}$ расчет дал для энергии состояния H' -центра (при $E_0 = 2.08$ эВ^[11]) следующее значение:

$$E_{H'}^{A_1^{(1)}} = -1.22 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Состояния H' -центра, определяемые волновыми функциями $\psi_{A_1}^{(2)}$, ψ_{B_1} , $\psi_E^{(1)}$ и $\psi_E^{(2)}$, обладают (при отсутствии перекрывания атомных орбиталей) энергий

$$E_{H'}^{E_2^{(2)}} = -0.24 \text{ эВ}.$$

Таким образом, H' -центр обладает основным состоянием с энергией порядка -1.2 эВ и одним возбужденным состоянием с энергией -0.2 эВ. Хотя проведенный расчет носит оценочный характер, но совпадение полученного результата для энергии основного состояния H' -центра с данными работы [5], в которой задача решалась вариационным методом, говорит о том, что сделанные упрощения, по-видимому, не играют в данной задаче существенной роли.

Учет поляризации окружающих ионов, их сдвиг из равновесных положений в поле H' -центра сместит значение энергии E_n в сторону увеличения глубины потенциальной ямы. С другой стороны, включение в базис функций ближайших анионов, учет перекрывания атомных функций также может изменить полученный результат.

К сожалению, авторам не известны экспериментальные работы по определению энергетических состояний H' -центра, поэтому нет возможности провести сопоставление теории и опыта.

Литература

- [1] E. Burstein, F. Oberly. Phys. Rev., 76, 1254, 1949.
- [2] F. Seitz. Rev. Mod. Phys., 26, 7, 1954.
- [3] E. Dexter. Zs. Phys., 106, 70, 1937.
- [4] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Опт. и спектр., 21, 178, 1966.
- [5] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Сб. «Проблемы теоретической и экспериментальной физики», 75. Л., 1966.
- [6] В. П. Бригинец, Н. П. Калабухов, В. К. Ковалев. Вестн. Киевск. политехн. инст., радиоэлектроника, № 5, 133, 1968.
- [7] Ф. Н. Зайтов, Ю. П. Луканцев, В. И. Сидляренко, Е. С. Дударев, Б. А. Арапов. Изв. вузов, физика, № 2, 78, 1968.
- [8] Р. Нокс, А. Голд. Симметрия в твердом теле. 76. Изд. «Наука», М., 1970.
- [9] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
- [10] А. С. Давыдов. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1962.
- [11] А. Лидьярд. Ионная проводимость. ИЛ, М., 1962.

Поступило в Редакцию 3 июля 1974 г.