

- [1] В. А. Барачевский. В сб.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах, 182. «Наука», Л., 1977.
 [2] Н. Л. Белаиц, Г. Д. Платонова. Опт. и спектр., 35, 218, 1973.
 [3] Ю. П. Строкач, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский, Н. Д. Дмитриева, Р. М. Либберзон. Опт. и спектр., 47, 997, 1979.
 [4] J. V. Birks. Photophysics of Aromatic Molecules, 496. Wiley—Interscience, London, 1970.
 [5] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafirio. Org. Photochem., 3, 1, 1973.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1979 г.

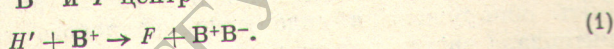
УДК 535.37 : 548.0

РАДИАЦИОННО-ТУННЕЛЬНЫЙ РАСПАД H' -ЦЕНТРА

Г. А. Розман

Известно [1], что при освещении кристалла F - или даже белым светом интенсивность F -полосы ослабевает, а в длинноволновой части спектра появляются новые полосы, одной из которых нами был сопоставлен новый центр окраски — H' -центр, состоящий из диполона (нейтральной пары вакансий V^+V^-), захватившего электрон [2].

Учитывая, что основной уровень H' -центра располагается значительно выше основного уровня F -центра (в кристалле KCl $E_{H'} = -1.2$ эВ [3, 4], $E_F = -3$ эВ [6]), можно ожидать, что относительно слабо связанный электрон H' -центра в результате радиационно-туннельного перехода может захватываться свободной галоидной вакансией V^+ и при этом снова восстанавливается диполон V^+V^- и F -центр



Аналогичная ситуация возникает и в других системах, например в системе F' -центр + галоидная вакансия [6]. Поэтому представляет интерес провести теоретическое рассмотрение реакции (1). Будем рассматривать исходные дефекты $H' + V^+$ (диполон + электрон + галоидная вакансия) как систему, находящуюся в возбужденном состоянии, а продукты реакции $V^+V^- + F$ (диполон + галоидная вакансия + электрон) как ту же систему в основном энергетическом состоянии.

Вероятность радиационного перехода рассматриваемой двухцентральной системы найдем по формуле [7]

$$\tau_{\text{рад}}^{-1} = \frac{4}{3} \alpha (\Delta E)^3 \hbar^{-3} c^{-2} |\langle \psi | \mathbf{r} | \varphi \rangle|^2 \quad (2)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры, ΔE — энергия перехода, определяемая разностью энергий начального и конечного состояния системы

$$\Delta E = (J_{H'} + W_{e^+V^+} + W) - (J_F + W_{e^+V^+V^-} + W), \quad (3)$$

где $J_{H'}$ и J_F — энергии основного состояния H' - и F -центров, $W_{e^+V^+}$ и $W_{e^+V^+V^-}$ — энергии взаимодействия свободной галоидной вакансии с электроном H' -центра и диполона с электроном F -центра, W — энергия кулоновского взаимодействия галоидной вакансии с диполоном; величина ΔE составляется в нулевом приближении (пренебрегаются релаксационные процессы, возникающие из-за перехода электрона с H' -центра на F -центр).

При подсчете матричного элемента $|\langle \psi | \mathbf{r} | \varphi \rangle|$ используются волновые функции H' - [4] и F -центров [8]

$$\psi(r) = (4\sqrt{a_0^3})^{-1} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{4a_0}\right), \quad (4)$$

$$\varphi(r) = \sqrt{4a_0^3} \exp(-\alpha_0 r), \quad (5)$$

где $\alpha_0 = 0.337/a_0$, $a_0 = 0.5 \cdot 10^{-8}$ см.

Волновые функции основного состояния (4) и (5) имеют достаточно хорошее асимптотическое поведение, что позволяет провести оценочные расчеты по формуле (2).

Для матричного элемента в выражении для вероятности перехода (2) получаем следующее асимптотическое выражение (начало координатной системы помещено в галоидную вакансию H' -центра)

$$|\langle \psi | r | \varphi \rangle| = 14.1 \cdot 10^{-8} \exp(-\alpha_0 R_0) \text{ см}^2, \quad (6)$$

где R_0 — расстояние между галоидными вакансиями H' - и F -центров. Это расстояние играет роль параметра и влияет на величину вероятности перехода, т. е. в определенной степени определяет, произойдет ли рассматриваемый процесс (1) или распад H' -центра пойдет по другому каналу, например, через термическую диссоциацию. Если для вероятности теплового распада H' -центра взять известную формулу для вероятности термической ионизации [5]: $\tau_{\text{терм}}^{-1} = C \exp(-E_{\text{терм}}/kT)$, где $C \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{терм}} = 1.05 \text{ эВ}$ [3], то можно определить такое R_0 , при котором вероятности $\tau_{\text{рад}}^{-1}$ и $\tau_{\text{терм}}^{-1}$ окажутся одинаковыми (для определенности температура процесса взята равной 100 К, при которой H' -центр стабилен [9]). Для величины R_0 получаем значение $30a$, где a — постоянная решетки. При более низких температурах на том же расстоянии R_0 более вероятен радиационно-туннельный переход электрона с H' -центра на свободную галоидную вакансию.

Энергия, высвобождающаяся в рассматриваемой реакции (1), может быть обнаружена в виде длинноволнового высвечивания в некотором интервале частоты из-за различного расстояния компонент исходных систем $H' + B^+$. В силу отсутствия корреляции между исходными системами высвечивание может продолжаться длительное время. Должно также обнаруживаться усиление F -полосы и увеличение диэлектрических потерь в результате возрастания числа релаксирующих диполей-диполонов.

Литература

- [1] S. Petroff. Zs. Phys., 127, 443, 1950.
- [2] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Опт. и спектр., 21, 178, 1966.
- [3] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. В сб.: Проблемы теоретической и экспериментальной физики, 75, Л., 1966; Уч. зап. ПГПИ им. С. М. Кирова, вып. 31, с. 87, 1966.
- [4] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Опт. и спектр., 39, 892, 1975.
- [5] А. А. Воробьев. Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. Изд. ТГУ, Томск, 1968.
- [6] А. А. Березин. Опт. и спектр., 44, 261, 1978.
- [7] А. С. Давыдов. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
- [8] Р. А. Эварестов. Опт. и спектр., 28, 712, 1970.
- [9] М. Л. Кац. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных щелочно-галоидных соединениях. Изд. Саратовского ун-ва, Саратов, 1960.

Поступило в Редакцию 19 апреля 1979 г.