Институт физики и астрономии АН Эстонской ССР

Н.Н.Кристофель

"Квантовомеханический расчет адиабатических потенциалов и некоторых свойств центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах".

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Научный руководитель: кандидат физико - математических наук М.И.Петрашень

Тарту, 1959 г.

Оглавление

Глава 1 Введение

Стр.

§1. Центры люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах 4
§2. Теории примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах 10
§3. О микротеории ионных кристаллов 22
§4. Цель и краткое содержание настоящей работы ... 27

Глава П Центр люминесценции при фиксированной конфигурации ионов

§1. Основные предположения в расчете 29
§2. Основные уравнения 32
§3. Учет неортогональности одноэлектронных волновых функций ионов в кристалле 38

Глава Ш Учет взаимодействия электронов активатора с локальными колебаниями и получение адиабатического потенциала

§1. Энергия активатора с учетом сдвигов окружающих ионов 45
§2. Адиабатический потенциал и общее решение задачи 48
§3. Одноосцилляторное приближение 52
§4. Адиабатический потенциал в одноосцилляторном приближении 58
§5. Учет сдвигов более далеких ионов 64
§6. Частота локального колебания типа симметрии Γ_3 71

Глава 1У Выбор конкретной модели и получение одноэлектронных функций ионов в кристалле

§1. Выбор объекта расчета 73
§2. Одноэлектронные волновые функции ионов в кристалле 74

Глава У Расчет адиабатического потенциала основного состояния центра люминесценции в фосфоре $KCl-Tl$

§1. Общие замечания 83
§2. Внутренняя энергия иона Tl^+ 84
§3. Маделунговская энергия 86
§4. Электростатическая поправка 86
§5. Обменная энергия 87
§6. S -энергия 90
§7. Энергия Ван-дер-Ваальса 94
§8. Результаты расчета основного состояния 95

Глава У1 Расчет адиабатического потенциала для возбужденного $^3P_1$ состояния центра люминесценции в $KCl-Tl$

§1. Расчет отдельных составляющих в энергии 105
§2. Результаты расчета возбужденного состояния 108

Глава УП Вычисление спектров и сравнение результатов теории с экспериментом

§1. Расчет спектральных характеристик центра люминесценции 111
§2. Вариант расчета с использованием теоретически определенного значения a 119
§3. Обзор сделанных в работе допущений 121

Глава УШ О влиянии всестороннего сжатия фосфора на адиабатические потенциалы центра люминесценции 125

Литература 133
Приложение 1 138
Приложение 2 140
Приложение 3 141

Глава 1 Введение

§1. Центры люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах

Для теории люминесценции кристаллофосфоров представляет большой интерес теоретический расчет свойств различных дефектов в кристаллах. Таковыми являются, например, "центры люминесценции", в которых происходит заключительный переход, сопровождающийся излучением света.

Сравнительно простыми образованиями являются центры люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах, изучению которых и посвящена настоящая работа.

Согласно модели, предложенной Зейтцем еще в 1938 г. [1], свечение щелочно-галоидного кристаллофосфора возникает при электронном переходе в ионе активатора, замещающем ион основного вещества в узле кристаллической решетки.

Электроны активатора взаимодействуют с колебаниями окружающих ионов. Поэтому переход, сопровождающийся излучением или поглощением /при возбуждении в полосе поглощения активатора/ света, является электронно-колебательным и происходит в центре люминесценции, состоящим из иона активатора и ионов основного вещества, участвующих в колебаниях, с которыми взаимодействует активатор.

Мы отнюдь не предполагаем, что в щелочно-галоидных кристаллофосфорах не могут существовать центры люминесценции /содержащие активатор/ иного типа, в первую очередь - отличающиеся ближайшим окружением активатора. Например, рядом с активатором может располагаться катионная вакансия /см., например, [2] /,

или второй ион активатора /парные центры/. Кроме того, ионы активатора, располагающиеся на поверхностях микроблоков мозаичной структуры кристалла [3] или в области дислокаций также способны люминесцировать.

Таким образом, мы имеем целый ряд возможных типов центров люминесценции, начиная с "регулярного" /активатор замещает ион основного вещества в узле решетки/. Преобладание определенного типа центров в данном кристаллофосфоре определяется свойствами ионов основания и активатора, а также степенью совершенства основания. Однако можно считать доказанным, что в типичных щелочно-галоидных кристаллофосфорах /например KCl-Tl/ основными центрами люминесценции являются ионы активатора, замещающие катионы основания в узле кристаллической решетки.

Экспериментальные доказательства адэкватности такой модели обсуждаются в работах [4-8], где могут быть также найдены ссылки на другие работы в этой области.

Некоторым подтверждением правильности зейтцевской модели центра можно также считать хорошее согласие с опытом результатов теоретических расчетов конкретных центров люминесценции [47,51] /см. также [60] /.

Естественно возникает вопрос, каковы колебания, с которыми взаимодействует активатор.

При наличии дефекта в кристаллической решетке /наличие активатора/ следует ожидать изменений в колебательной картине чистого кристалла* . В настоящее время имеется уже значитель-

---

* Здесь имеется аналогия с энергетическими состояниями. Общеизвестно, что введение примеси обуславливает появление локальных энергетических состояний, см. например, [9] .

ное число теоретических работ, посвященных изучению влияния дефектов на колебательный спектр кристаллов [10-21]. В большинстве случаев рассматриваются одномерные цепочки с взаимодействием лишь ближайших соседей, однако обобщение полученных результатов не представляет принципиальных трудностей.

В результате этих работ можно считать показанным, что изменения колебательного спектра кристалла, обусловленные примесным дефектом /различие в массе и взаимодействии с окружающими ионами по сравнению с замещаемым ионом/, в основном двоякого рода.

Во первых, частоты нормальных колебаний беспримесного кристалла немного смещаются /на величину порядка $O(\frac{1}{N})$, где N - число элементарных ячеек в кристалле/ в пределах колебательных зон /ветвей/. Во вторых, некоторые из частот выпадают /выталкиваются/ из колебательных ветвей в ранее запрещенную область частот. Амплитуды колебаний, соответствующих этим частотам спадают быстро с удалением от дефекта. Получаем т.н. локальные колебания.

До настоящего времени непосредственно в колебательном спектре кристалла локальные колебания /за исключением внутримолекулярных колебаний примесных молекул/ экспериментально, повидимому, не наблюдались. В работе [22] сообщается об аномальном поведении определенного участка /60-200 $см^{-1}$/ спектра комбинационного рассеяния второго порядка кристалла беспримесного $NaCl$. Авторы приписывают этот эффект снятию запрета со спектра комбинационного рассеяния 1-го порядка за счет изменения поляризуемости кристалла около дефектов, всегда имеющихся в реальном кристалле. Возможно, что в указанной области в какой-то мере наблюдается именно спектр комбина-

ционного рассеяния локальных колебаний.

Таким образом, мы имеем в кристалле с примесью "кристаллические" колебания, в которых сдвигаются все ионы решетки и локальные колебания, в которых принимает участие лишь небольшое число ионов, окружающих активатор. По отношению к операции инверсии локальные колебания могут быть симметричными и антисимметричными /т.е. относительно дефекта/. В симметричном колебании сам примесный ион покоится по отношению к окружающим ионам.

В работе [19] на примере одномерной цепочки из двух сортов ионов с примесью, в предположении о малости эффективного радиуса* /грубо говоря, меньше постоянной решетки/ примесного центра, показано, что кристаллические колебания имеют малую амплитуду вблизи примесного центра, где разыгрываются локальные колебания. Последние как бы "гасят" в этой области кристаллические**.

Поэтому можно ожидать, что электроны центра с малым эффективным радиусом в основном взаимодействуют с локальными колебаниями.

Наоборот, в случае центров с большими эффективными радиусами основную роль играют взаимодействия электронов центра с кристаллическими колебаниями.

У активаторов в щелочно-галоидных кристаллах, как известно, эффективные радиусы малы, и следовательно, мы можем предположить, что электроны активатора взаимодействуют в первую оче-

---

* Под эффективным радиусом мы понимаем среднюю протяженность электронного облака данного дефекта.

** Наличие аналогичного эффекта для локальных энергетических состояний показано в [9].

редь с локальными колебаниями. Это предположение подтверждается следующим результатом эксперимента [7].

Частота локального колебания определяется "аномальным" взаимодействием иона активатора с другими ионами. При изменении электронного состояния активатора частота локального колебания может поэтому существенно измениться. Наличие примеси в кристалле очень незначительно сказывается на частотах кристаллических колебаний. Тем меньшее влияние на них может оказать изменение электронного состояния активатора: практически частоты кристаллических колебаний не изменяются после фотоперехода.

Поэтому изменение или постоянство частоты колебаний при возбуждении активатора может служить экспериментальным критерием для выяснения, с каким типом колебаний в первую очередь взаимодействует активатор. Для центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах наблюдается значительное различие /~2 раза/ полуширин спектров поглощения и испускания, что свидетельствует о различии частот колебаний ионов при невозбужденном и возбужденном активаторе. Этот результат и позволяет сделать заключение о преимущественном взаимодействии активатора именно с локальным колебанием[7].

Результаты работ [23,2,57] позволяют заключить, что в некоторых фосфорах имеются два близко расположенных возбужденных уровня. Хотя обычно в щелочно-галоидных фосфорах не удается обнаружить структуру полосы излучения, иногда она наблюдается. Например, в $KBr-Tl$ выявляется дублет, сопоставляемый уровням $^3P_0$ и $^3P_1$ [2]. Но и в этом случае полуширина элементарных полос излучения заметно превышает полуширину полосы поглощения.

В работе [24] указано, что для различных примесных центров в одном и том же основании, температурное расширение

полосы поглощения должно начинаться при одной температуре. Для щелочно-галоидных фосфоров это не имеет места, что служит дополнительным доводом в пользу преимущественного взаимодействия активатора с локальными колебаниями.

Прямое взаимодействие активатора с кристаллическими колебаниями остается также возможным. Это взаимодействие может, например, давать свой вклад в стоксово смещение и постоянный вклад в полуширины. Но роль кристаллических колебаний в процессе люминесценции отнюдь не ограничивается возможным прямым взимодействием с активатором. Ряд экспериментальных фактов, в первую очередь независимость спектра излучения фосфора и квантового выхода от длины волны возбуждающего света свидетельствуют о том, что локальные колебания связаны с кристаллическими, так что за время жизни электрона в возбужденном состоянии активатора избыточная колебательная энергия успевает с локальных рассеяться на кристаллические колебания.* Центр, обусловленный дефектом, оказывается в своеобразном термостате, роль которого принадлежит остальному кристаллу [25,26]. Теоретически эти вопросы почти не рассматривались. Лишь в работе [27] исследуется время жизни кристаллического /оптического/ колебания, возбужденного в некой сфере вокруг дефектного центра. Поэтому [27] представляет интерес больше с точки зрения центров больших радиусов, для центров малых радиусов получается только скорость уравновешивания температуры в термостате, а не скорость попадания энергии в него.

К полученному в [27] порядку 10^9 $сек^{-1}$ для вероятности диссипации энергии в щелочно-галоидных кристаллах следует подойти с осторожностью.

Известно, что в случае отсутствия дисперсии у колебаний, с которыми взаимодействует активатор, по квантовомеханической теории спектры центра представляли бы собой набор узких полосок. Наличие сравнительно небольшой дисперсии порядка 10% сливает эти полоски в одну широкую полосу. Взаимодействие ло-

---

* Этот процесс может также включать "перекачку" колебательной энергии между различными локальными колебаниями.

кальных колебаний с кристаллическими приводит к уширению колебательных уровней первых, что соответствует наличию некоторой "эффективной дисперсии" частот каждого локального колебания. Если бы активатор взаимодействовал непосредственно даже лишь с одним локальным колебанием, его спектр имел бы вид сплошной полосы /в случае больших стоксовых потерь/.

Мы приходим таким образом к следующей модели для центра люминесценции в щелочно-галоидном кристаллофосфоре: активатор в узле решетки, взаимодействующий преимущественно с локальными колебаниями своего окружения, причем остальной кристалл играет роль термостата.

§2. Теории примесных центров в щелочно-галоидных кристаллах

Для получения различных свойств центров люминесценции, в первую очередь их спектров, необходимо знать энергетические состояния центра люминесценции.

В ионных кристаллах в большинстве случаев реализуется случай сильной связи электронов с колебаниями ионов, когда применимо адиабатическое приближение. Все электроны адиабатически следуют за движением ядер, а последние движутся в усредненном поле электронов.

В работах Буймистрова рассмотрен случай промежуточной связи, когда равновесные координаты ядер зависят от мгновенных положений электронов [28] . Случай промежуточной связи реализуется, повидимому, в ионных кристаллах с большими значениями диэлектрической постоянной $\varepsilon \sim 20\text{-}30$.

Задача об определении характеристик центров люминесценции может быть разделена на два этапа: 1/ расчет адиабатических потенциалов, т.е. энергетического спектра, 2/ определение различных свойств центра /спектров/ на основе полученных адиаба-

тических потенциалов.

Вторая часть проблемы разработана в общем значительно полнее, чем первая.

Рассмотрим кратко существующие методы теоретического изучения центров люминесценции. С.И.Пекаром была дана теория расчета адиабатических потенциалов кристалла, содержащего дефект с слабо связанными оптическими электронами, и определены виды спектров излучения и поглощения при фотопереходах электронов, локализованных на этих дефектах [29] . В работе [30] первоначальная теория была обобщена на случай произвольного числа ветвей и произвольной дисперсии колебаний, с которыми взаимодействуют электроны дефекта. Ряд результатов получается в общем виде без конкретизации модели центра. Однако теория Пекара оказывается все же ограниченной по следующей причине. При разложении в ряд по степеням координат ядер энергии взаимодействия электронов дефекта с колебаниями, пренебрегают квадратичным членом. Это приводит к неизменности частот колебаний при изменении электронного состояния центра. Как мы видели, этим эффектом нельзя пренебрегать для центров с малыми эффективными радиусами, взаимодействующих с локальными колебаниями *. Поэтому теория Пекара оказывается ограниченной случаем центров большого радиуса, взаимодействующих с кристаллическими колебаниями.

Применяемые С.И.Пекаром и его сотрудниками приближения метода эффективной массы и макроскопического расчета поляризации при расчете адиабатических потенциалов конкретных центров также

---

* В [30] учитывается сам факт наличия локальных колебаний, но при расчете спектральной полосы квантовые числа локальных колебаний в начальном и конечном состояниях фиксируются /некоторая постоянная доля из всей энергии перехода может попадать на локальные колебания/, однако сами локальные колебания не претерпевают никаких изменений после фотоперехода, т.е. по существу не взаимодействуют с электронами центра.

справедливы лишь для центров с большими радиусами.

Движение ионов предполагается гармоническим. В теории Пекара вид спектров, в предположении, что дипольный момент перехода не зависит от положений ядер, определяется точным рассмотрением перекрывания /без использования принципа Франка Кондона/ волновых функций гармонических осцилляторов с положениями равновесия, зависящими от электронного состояния центра.

Конкретно теория Пекара применялась /с расчетом адиабатических потенциалов и электронных волновых функций по вариационному методу/ к центрам с относительно большими эффективными радиусами в ионных кристаллах, как например F- [31], F'- [31] и F_2-центрам [32], когда сравнительно хорошо выполняются все критерии применимости этой теории *.

Для некоторых фосфоров следствия теории, /без расчета адиабатических потенциалов/, сравниваются с экспериментом в [33].

Теория примесных центров малых радиусов должна отличаться от теории Пекара в двух существенных пунктах 1/ микрорасчетом адиабатических потенциалов, 2/ учетом квадратичных членов в разложении по координатам ядер энергии взаимодействия электронов дефекта с колебаниями. Рассмотрим некоторые работы в этом направлении, относящиеся главным образом к определению вида спектров.

В работах А.Ф.Лубченко [34] рассматривается влияние изменения частот при фотопереходе на форму полос излучения и поглощения примесного центра.

---

* В [30] /стр.38-39/ говорится, что авторы проделали численные оценки эффекта изменения частот при фотопереходе /для центров большого радиуса/. Оказалось, что это вносит лишь несущественные поправки.

В работе Кубо и Тоедзава [35] предложена квантово-механическая теория спектров примесного центра с учетом эффекта изменения частот. Рассматривается также влияние зависимости дипольного момента перехода от координат ядер /этой же проблеме посвящена работа [36] /.

Кликом [37] был предложен метод, предполагающий определенный вид адиабатических потенциалов и определен вид спектров соответствующий им. Получаются формулы, связывающие между собой различные характеристики центра. Таким образом оказывается возможным по экспериментальным данным определить адиабатические потенциалы центра. Теория Клика является фактически "апроксимирующей" и представляет собой конкретизацию и наряду с этим упрощение "модели потенциальных кривых", предложенной Хиппелем, Зейтцем, Моттом и Герни [38,1,39].

Существенным предположением в методе Клика является возможность рассмотрения энергии взаимодействия электронов центра с колебаниями /локальными/ как функции одного параметра, характеризующего конфигурацию ядер. Колебания ионов предполагаются гармоническими, так что потенциальные кривые, представляющие зависимость полной потенциальной энергии центра от конфигурации ядер, будут в этом приближении параболами. Каждому электронному состоянию центра соответствует своя потенциальная кривая. Параметры, характеризующие потенциальную кривую /положение минимума и кривизна /частота колебаний// зависят от электронного состояния активатора.

Спектры центра определяются с помощью полуклассического принципа Франка-Кондона, т.е. предполагается, что при фотопереходе ядра не изменяют своих положений и скоростей

дипольный момент перехода считается независящим от конфигурации ядер, а вероятность осуществления определенной исходной конфигурации вычисляется по квантовой статистике. Различные варианты принципа Франка-Кондона подробно рассматриваются в работе [40] .

По методу Клика были найдены потенциальные кривые для ряда центров [41-43]. Свое дальнейшее развитие метод Клика получил в работах Ч.Б.Лущика и Н.Е.Лущик [5-7], где также проведено обстоятельное сравнение модели с экспериментом. Можно заключить, что основные черты спектров люминесценции передаются в этой схеме качественно правильно /с соблюдением значительного числа деталей/, во многих случаях хорошо и количественное согласие.

Рассмотрим некоторые приближения, на которых основан метод Клика. Они обсуждаются также в [7,44,46] .Как уже отмечалось,существенной чертой модели Клика является то,что потенциальная энергия центра представляется как функция лишь одной координаты,характеризующей смещения ядер.Этой конфигурационной координате придается различный смысл, иногда она не конкретизируется /эффективная координата/, а иногда ей приписывается непосредственное физическое значение.Следует ясно представить себе, какой из этих возможностей мы пользуемся. Как показано Лэксом [44] , принципиально всегда можно рассматривать адиабатические потенциалы как функции одного параметра, характеризующего конфигурацию ядер, и получить спектры в таком однокоординатном /правильнее сказать однопараметрическом/ приближении. Практически, однако,такое рассмотрение во многих случаях связано с большими трудностями,если конфигурационный параметр действительно заменяет собой сложный набор колебаний, с которыми взаимодействует центр, а не является одной из нормальных координат. Оно воз-

можно в случае, когда разность адиабатических потенциалов возбужденного и основного состояний является линейной функцией ядерных координат /пренебрежение изменением частот при фотопереходе/. Такое однопараметрическое описание не соответствует реальной физической системе с одной координатой /взаимодействие с одним колебанием/. Последнее обстоятельство выражается в том, что частота /или масса/ такого эффективного осциллятора оказывается зависящей от температуры.

При учете эффекта изменения частот при фотопереходе, по методу Клика в однопараметрическом рассмотрении, необоснована использование формул для гармонического осциллятора, хотя бы и все параметры считались эффективными /формула /5.17/ работы Лэкса имеет, очевидно, более сложный вид, когда конфигурационный параметр является квадратичной функцией нормальных координат/. Тем не менее, во всех работах по методу Клика используется рассмотрение на основе эффективного гармонического осциллятора, из чего следует заключить, что корректно однопараметрический подход в модели Клика еще не проводился. Возможно, что именно этим /наряду с другими причинами, как ангармонизм колебаний/ обуславливается не полное количественное согласие с экспериментом.

При однопараметрическом подходе мы можем лишь качественно следить за процессами в центре люминесценции в силу эффективности характеристик, хотя имеем возможность количественного определения одних экспериментально наблюдаемых спектральных характеристик через другие. Другое дело, если считать, что активатор взаимодействует лишь с одним локальным колебанием /с каким именно будет указано в дальнейшем/. Такое "одноосцилляторное" приближение является дополнительным допу-

щением и является менее общим, чем "однопараметрическое" рассмотрение. Конфигурационная координата приобретает здесь вполне реальный смысл - это нормальная координата соответствующего локального колебания. Теперь не возникают вышеописанные трудности, а формулы теории гармонического осциллятора применимы, и на основе экспериментальных данных могут быть сделаны конкретные качественные и количественные заключения о процессах в центре люминесценции.

Одноосцилляторный подход делается сомнительным в том случае, когда имеет место зависимость частоты от температуры. Такая зависимость означает, что активатор взаимодействует не только с одним, а с несколькими колебаниями. Очевидно, метод Клика в таком виде, как он был предложен, и в дальнейшем развитии является "одноосцилляторным".

В последнее время эта температурная зависимость обнаружена на ряде объектов [45,7]. Тем не менее одноосцилляторная модель Клика может служить неплохим нулевым приближением. Как уже говорилось, предположение о гармоническом движении ионов используется как в модели Клика, так и в теории Пекара. Такое приближение не вполне строго описывает явление, что должно быть учтено при рассмотрении более тонких вопросов. Фотопереход совершается при неизменной конфигурации ядер. После фотоперехода для возбужденного электронного состояния осцилляторы, соответствующие колебаниям ионов, с которыми взаимодействует активатор, оказываются сильно возбужденными /конфигурация ядер заметно отличается от равновесной, т.е. происходит значительное "локальное повышение температуры"/, причем электронная энергия может меняться более сложным образом с изменением конфигурации ядер, чем по квадратичному закону. Как отмечалось, важна также связь между

локальными и кристаллическими колебаниями *. Эта трудность остается и в случае взаимодействия с кристаллическими колебаниями, хотя тогда каждое отдельное нормальное колебание изменяется относительно мало, но сдвиги ионов около примеси все же значительны и под вопрос может стать само введение нормальных координат без поправок на ангармонизм. Что же касается использования полуклассического принципа Франка-Кондона в модели Клика, то согласно [44], первые три момента спектральной кривой /площадь, положение максимума и полуширина/ совпадают с соответствующими квантовомеханическими величинами /если можно пренебречь зависимостью дипольного момента от положений ядер/. Вопросы асимметрии спектров требуют квантовомеханического расчета.

В принципе может быть построена теория аналогичная теории Клика, не пользующаяся полуклассическим принципом Франка-Кондона . Преимуществами метода Клика являются его простота и наглядность, что делает его особенно ценным для экспериментаторов.

Чтобы получить теорию центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах в первую очередь необходим метод микрорасчета адиабатических потенциалов.

Вильямсом [47,48] был предложен полуэмпирический метод расчета одномерных адиабатических потенциалов центров люминесценции на примере фосфора $KCl-Tl$. Предполагалось, что активатор взаимодействует с локальным колебанием, в котором

---

* Возможно, что в некоторых случаях большая вероятность "перекачки" энергии с локальных колебаний на кристаллические обуславливается тем, что частота локального колебания, "выпадающая" из определенной зоны чистого кристалла попадает в соседнюю колебательную зону.

смещаются полносимметрично шесть ближайших к Tl^+ ионов - Cl^-. Полная потенциальная энергия центра рассчитывается в зависимости от расстояния между ионами Tl^+ и Cl^- при условии минимума энергии по отношению к сдвигам равновесных положений ионов K^+ /типа /200/ /. Последнее не соответствует строгому рассмотрению взаимодействия иона активатора с наиболее симметричным колебанием названных ионов. Полная потенциальная энергия центра по Вильямсу содержит 1/электростатическую энергию взаимодействия точечных ионов; 2/ поправку к электростатической энергии точечных ионов на конечные размеры электронных облаков /"Кулоновское перекрытие"/; 3/Борн-Майеровскую энергию отталкивания; 4/энергию Ван-дер-Ваальса и 5/энергию наведенных диполей.

В теории Вильямса используются обычные экспериментальные параметры, привлекаемые в теории Борна-Майера, там же, где они неизвестны /возбужденное состояние активатора/ эти параметры определяются с помощью волновых функций свободных ионов Tl^+ и Cl^-.*

Учет взаимодействия с колебаниями проводится путем расчета потенциальной энергии для различных расстояний между ионами Tl^+ и Cl^-. Полученные потенциальные кривые апроксимировались параболами с помощью способа наименьших квадра-

---

* Вильямс определил радиальные волновые функции свободного иона Tl^+, пользуясь для внутренних электронов методом Томаса-Ферми, а для электронов внешней $6s$-оболочки решая уравнение Хартри. Позже волновые функции свободного Tl^+ были рассчитаны методом самосогласованного поля без учета обмена. в [49].

тов. Спектры поглощения и излучения центра, связанные с переходами $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в ионе таллия, определялись как с помощью полуклассического принципа Франка-Кондона [47], так и квантовомеханически по перекрыванию колебательных волновых функций [50]. Согласие теории с экспериментом сравнительно хорошее.

В частности, оказалось, что частоты /определяемые из кривизны соответствующей потенциальной кривой/ рассматриваемого локального колебания заметно отличаются для основного и возбужденного состояния центра и обе меньше / ~ 2 раза/ предельной частоты продольных оптических колебаний основного кристалла.

Введение Tl^+ в решетку KCl обуславливает увеличение, а возбуждение Tl^+ уменьшение равновесного расстояния между Tl^+ и Cl^-, по сравнению с расстоянием между K^+ и Cl^- в чистом кристалле. Опыты по всестороннему сжатию фосфоров дают возможность экспериментально определить направление относительного сдвига минимумов потенциальных кривых основного и возбужденного состояний [54,56,57].

Потехиной был проведен по методу Вильямса расчет фосфора $NaCl$-Ag [51]. В результате оказалось, что спектры поглощения и излучения центра с максимумами соответственно 5,92 eV и 4,96 eV, связаны с переходами $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в ионе Ag^+ /энергии переходов $^1S_0 \leftrightarrow {}^3D_1$ не согласуются с экспериментом/.

В своей работе Вильямс допустил, однако, ряд неточностей, отмечавшихся уже в литературе [51-53], так что хорошее количественное согласие с экспериментом, которого Вильямс

достиг дальнейшими поправками своих расчетов [48], может быть иллюзорным даже в рамках самой по существу приближенной теории Вильямса.

Так в энергию перехода включается разность энергии кулоновского перекрывания в возбужденном и основном состояниях, хотя последнее уже содержится в полуэмпирической энергии отталкивания и учитывается таким образом дважды. Квантовомеханическая поправка на несферичность возбужденного Tl^+, привлекаемая Вильямсом и дающая заметное улучшение результата, в действительности равна нулю по соображениям симметрии.

Далее, процедура определения параметров в Борн-Майеровском выражении сил отталкивания для возбужденного состояния весьма приближенна.

Адиабатический потенциал основного состояния центра определяется в теории Вильямса, повидимому, значительно точнее, чем для возбужденного Tl^+. По существу Вильямс постулирует, что его потенциальная кривая для возбужденного состояния относится к состоянию $^3P_1$. Используемые волновые функции определены без учета обмена и поэтому нет разницы между состояниями $^3P_1$ и $^1P_1$. Так как результат теоретического расчета не согласуется с экспериментальными данными для переходов $^1S_0 \leftrightarrow {}^1P_1$, считается, что рассчитано состояние $^3P_1$.

Потенциальные кривые Вильямса были позже использованы при рассмотрении эффекта всестороннего сжатия на спектры [54], а также определена энергия замещения иона K^+ ионом Tl^+ в KCl и расположение локальных уровней центра свечения отно-

сительно энергетических уровней чистого кристалла [55] /см. также [60] /.

Ноксом и Декстером были рассчитаны силы осцилляторов для переходов $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$; $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ в ионе Tl^+ для фосфора $KCl-Tl$ [52] . Несовпадение полученных значений с экспериментальными, авторы считают дополнительным доводом за неполноценность метода Вильямса. Этот аргумент, однако, не может быть признан убедительным , так как в расчете использовались волновые функции свободного иона Tl^+ , полученные к тому же без учета обмена. Известную роль может играть эффект поляризации "неоптических" электронов возбуждающей радиацией, рассмотренный Берсукером в ряде работ [59] . Свет, поглощаемый оптическими электронами является квазистатическим полем для сильно связанных электронов, и возникающее дополнительное поляризационное поле может изменить вероятность перехода /а также правила отбора/. Этот эффект должен быть особенно заметным для фосфоров, у которых анионы основного вещества обладают большой поляризуемостью (Br^-, J^-). В работах [60, 61] были полуэмпирически вычислены отношения сил осцилляторов для переходов $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ и $^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$ в фосфорах $KCl-Tl$ и $KCl-In$. Общий подход к задаче следующий. В приближении теории возмущений /где взаимодействие между электронами учитывается как возмущение/ находятся вероятности нахождения активатора в синглетном и триплетном состояниях и структура термов. Выражение для отношения сил осцилляторов содержит наряду с параметрами спин-орбитального взаимодействия энергетическое расстояние между чистыми спиновыми состояниями ^1P и ^3P /определяемое обменной энергией/. В [60, 61] это расстояние определяется

по экспериментальным данным о энергиях перехода в центре, т.е. получается расстояние между чистыми спиновыми состояниями в кристалле. Эта величина заметно отличается для иона в кристалле и свободного иона, последней пользовались Нокс и Декстер. Естественно, что учет разного взаимодействия активатора с решеткой в состояниях ^1P и ^3P привело к значительному улучшению результата по сравнению с работой Нокса и Декстера. В обоих работах использовались параметры спин-орбитального взаимодействия в свободных ионах активатора. На основе этих результатов, конечно, нельзя судить о качестве самой теории Вильямса. Петрашень и Гутман [62] отношение сил осцилляторов для KCl-Tl определялось с помощью волновых функций Tl^+ в кристалле KCl. За основу брались полуэмпирические [63, 64] функции свободного Tl^+, а деформирующее влияние поля кристалла на них учитывалось методом работы [65].

§3. О микротеории ионных кристаллов.

В свете изложенного ясна потребность в квантовомеханическом методе расчета адиабатических потенциалов центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Эта задача, конечно, не может быть решена без привлечения квантовомеханической теории сил сцепления в ионных кристаллах.

Первым шагом по квантовомеханической теории ионных кристаллов была работа Хиллерааса [66], рассчитавшего по методу Гайтлера-Лондона энергию и постоянную решетки кристалла LiH. При этом, в отличие от классической теории Борна-Май-

ера, не привлекались какие-либо экспериментально определяемые параметры. Далее Ландсгофф рассмотрел по схеме Гайтлера-Лондона кристалл NaCl [67] . В то время как Хиллераас пользовался водородоподобными радиальными волновыми функциями, Ландсгофф использовал хартри-фоковские волновые функции свободных ионов. Согласие теории с экспериментом оказалось удовлетворительным.

Центральной проблемой этих исследований было рассмотрение энергий взаимодействия с учетом перекрывания одноэлектронных функций различных ионов в кристалле. Вследствие этого перекрывания волновые функции ионов в кристалле оказываются неортогональными. Поэтому волновые функции свободных ионов для применения их к задаче кристалла должны быть ортогонализованы - следует пользоваться ортогонализованными линейными комбинациями атомных функций. Оказалось, что соответствующий энергетический эффект имеет заметную величину и для квантовомеханического рассмотрения сил отталкивания между ионами в кристалле должен обязательно учитываться в теории. Наиболее последовательно квантовомеханическая теория ионных кристаллов была разработана Левдином [68,69] . В схеме Гайтлера-Лондона с использованием ортогонализованных линейных комбинаций атомных функций /одноэлектронных функций свободных ионов по Хартри-Фоку/ Левдин получил общее выражение для энергии решетки. Весьма подробно были развиты методы численных расчетов и вычисления многоцентровых интегралов (см.также [72])

Энергия решетки ионного кристалла по Левдину состоит из следующих частей:

$$U = W_M + W_{э.п.} + W_{обм} + W_S .$$

Здесь: W_M -электростатическая энергия взаимодействия точечных ионов, а $W_{э.п.}$ поправка к ней на неточечность ионов; $W_{обм}$ - обменная энергия ионов. W_S /т.н. S - энергия/ связана с неортогональностью одноэлектронных волновых функций различных ионов в кристалле. Путь расчета энергии решетки вкратце следующий. Исходные функции ортогонализуются, и при помощи составленного из них определителя для волновой функции всего кристалла получается для полной энергии кристалла обычное выражение типа Хартри-Фока. При переходе в этом выражении обратно к волновым функциям свободных ионов в выражении для энергии, кроме членов типа Хартри-Фока, появляются члены, зависящие от интегралов перекрытия одноэлектронных функций свободных ионов. Эти члены и называются S - энергией. Оказалось, что лишь S -энергия соответствует по своему знаку силам отталкивания между ионами. Несмотря на малые значения самих интегралов перекрывания S -энергия имеет заметную величину и должна обязательно учитываться в теории *. Левдин показал, что сумма $(W_{э.п.} + W_{обм} + W_S)$ может быть представлена в виде $A e^{-a/\rho}$, причем ρ оказывается весьма близким к значению аналогичной константы в выражении для сил отталкивания в теории Борна-Майера.

---

* Поэтому нам кажется мало обоснованным пренебрежение вкладом в энергию от неортогональности волновых функций в работах [78,85] с сылкой на то, что интегралы перекрывания малы.

Основываясь на своей теории, Левдин вычислил энергии решетки, постоянные решетки, сжимаемости и упругие постоянные для ряда щелочно-галоидных кристаллов в хорошем согласии с экспериментом. Позднее Левдин развил теорию многоэлектронных систем на основе обобщенной матрицы плотности. В применении к кристаллам она рассматривается в [70,73]. По этой теории удалось успешно рассчитать свойства кристалла металлического Na [71]. Теория Левдина была привлечена для расчета поверхностной энергии [74] и развития микротеории колебаний ионных решеток [75].

Недавно на основе теории Левдина была рассчитана зонная структура кристалла KCl, а также определена энергия связи [76]. Эта работа неплохо иллюстрирует возможности современной микротеории ионных кристаллов при определении зонной структуры.

Оригинальная теория колебаний ионных решеток с деформируемыми ионами была предложена К.Б.Толпыго [77]. В работе [78] была рассмотрена энергия зонного электрона в NaCl. Близко связаны с микротеорией Толпыго исследования Т.И.Кучер [79], в частности, был проведен микрорасчет дырочного F-центра.

В работах Вильямса и Левдина используются волновые функции свободных ионов. В действительности волновые функции ионов подвергаются деформирующему влиянию поля кристалла. Эта деформация отнюдь не может считаться пренебрежимо малой, так как для электронов внешних оболочек ионов энергия взаимодействия с другими ионами /хотя бы энергия Маделунга/ од-

ного порядка с энергией одноэлектронного состояния в свободном ионе. Тем не менее, внешние электроны остаются относительно сильно связанными со своим ядром. В общем это связано со спецификой электростатического поля ионного кристалла. Под влиянием маделунговского поля сравнительно "рыхлые" ионы галоидов сжимаются, а ослабление связи электрона катиона со своим ядром недостаточно для отрыва электрона от достаточно "компактного" иона катиона.

Наиболее подробно к настоящему времени изучены угловые части одноэлектронных функций в кристалле. Они являются т.н. "решеточными" гармониками, т.е. базисными функциями неприводимых представлений группы симметрии кристалла и представляют собой линейные комбинации шаровых функций [80]. Для кристаллов кубической симметрии эти "кубические" гармоники найдены в работах [81, 82].

Расчеты с учетом микроструктуры кристалла для радиальных частей волновых функций ряда дефектных центров с малым числом электронов были проведены вариационными методами, например, для $F-$, $M-$ и U -центров соответственно в работах [83, 85], [86], [84].

Ямашита применил вариационный метод для нахождения волновых функций ионов в кристалле LiF [87]. Однако вариационные методы в применении к этой задаче оказываются весьма громоздкими.

При рассмотрении ряда задач, в кристалле можно выделить некоторое образование /ион, комплекс ионов, примесь и т.д./, причем основные исследуемые явления обуславливаются процессами внутри этого образования, которое назовем условно центральным ионом. Влияние остального кристалла на центральный ион рассматривается как

возмущение [110].

В такой модели центрального иона М.И.Петрашень с соавторами был предложен простой метод, позволяющий приближенно учесть деформирующее влияние поля кристалла на радиальные волновые функции многоэлектронного иона в кристалле [62,65]. Для применения этого метода необходимо располагать соответствующими хартри-фоковскими или полуэмпирическими [63,64] функциями свободных ионов.

Абаренков проинтегрировал в различных приближениях уравнения для волновой функции электрона F -центра в $NaCl$ и $LiCl$ [88,90].

В настоящей работе мы рассмотрим модель центрального иона в применении к центрам люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. При этом мы воспользуемся некоторыми элементами теории Левдина и методом М.И.Петрашень для определения волновых функций ионов в кристалле.

§4. Цель и краткое содержание настоящей работы

Целью настоящей работы является разработка квантовомеханического метода для расчета адиабатических потенциалов центров люминесценции в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Получаемые адиабатические потенциалы могут быть использованы для исследования различных, в частности спектральных, свойств центров люминесценции. Для проверки качества теории и сравнения ее с полуэмпирическим методом Вильямса мы применили квантовомеханическую теорию к фосфору $KCl-Tl$.

В главе П настоящей работы получены общие уравнения, определяющие энергию активатора и волновые функции ионов в кристалле при неподвижных ядрах.

В главе Ш учитывается взаимодействие активатора с локальными колебаниями. Получаются формулы, определяющие частоты локальных колебаний и сдвиги равновесных положений ионов. Показано, что в основном активатор взаимодействует только с полносимметричным локальным колебанием. Получено общее выражение для адиабатического потенциала.

Результаты глав П и Ш являются общими. В качестве конкретного примера полученная теория применяется к $^1S_0$ и $^3P_1$ состояниям центра люминесценции в фосфоре $KCl-Tl$.

В главе Ш рассмотрен метод получения требуемых одноэлектронных волновых функций ионов в кристалле для системы

Глава У посвящена подробному изложению результатов для $^1S_0$, а глава У1 для $^3P_1$ -состояния центра люминесценции.

Вычисление спектров излучения и поглощения, соответствующих переходам $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в $KCl-Tl$ проведено в главе УП. Полученные спектральные характеристики сравниваются с результатами эксперимента.

Последняя глава -УШ посвящена изучению влияния всестороннего сжатия фосфора на адиабатические потенциалы центра люминесценции.

Глава П. Центр люминесценции при фиксированной конфигурации ионов

§ 1. Основные предположения в расчете

Принимаемая нами модель центра люминесценции в щелочно-галоидном кристаллофосфоре подробно обсуждалась во введении.

Мы будем предполагать, что при поглощении /излучении/ света центром люминесценции изменяется электронное состояние лишь активатора. Действительно, согласно эксперименту частота активаторного поглощения меньше частоты основного поглощения кристалла, т.е. оптические электроны примесного центра возбуждаются легче, чем электроны ионов основного вещества.

Как это следует уже из постановки задачи, расчет будет проводиться в адиабатическом приближении, которое является хорошо оправданным в случае ионных кристаллов /см.гл.1/.

Нерелятивистский гамильтониан кристаллофосфора, состоящего из N электронов и m ядер имеет вид

$$H = -\sum_{\alpha=0}^{m-1} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta=0}^{m-1}{}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k + \sum_{\alpha=0}^{m-1}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_\alpha|}\right) +$$

$$+ \frac{e^2}{2}\sum_{k,i=1}^{N}{}' \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} = -\sum_{\alpha=0}^{m-1}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + V_0(\vec{R}) + \sum_{k=1}^{N}\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k -$$

$$- V_k(\vec{r},\vec{R})\Big) + \frac{e^2}{2}\sum_{k,i=1}^{N}{}' \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} \quad . \qquad /П,\ 1/$$

Латинские индексы относятся к электронам, греческие - к ядрам. $(\vec{r})$ обозначает совокупность электронных, а $(\vec{R})$ - ядерных координат.

Иону активатора мы приписываем индекс $\alpha = 0$ и начало координат выбираем в ядре активатора /центрального иона/.

Привлекая адиабатическое приближение, представим волновую функцию всего кристалла $\phi(\vec{r}, \vec{R})$ в виде

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\,\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \qquad /\text{П, 2}/$$

Тогда вместо $H\phi = E\phi$, где E является полной энергией системы, получаем два следующих уравнения

$$\left[\sum_{k=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k - V_k(\vec{r}, \vec{R})\right) + \frac{e^2}{2}\sum_{k,i=1}{}' \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_i|} + V_0(\vec{R})\right]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = W(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \qquad /\text{П, 3}/$$

$$\left[-\sum_{\alpha=0}^{m-1}\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha + W(\vec{R})\right]\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}), \qquad /\text{П, 4}/$$

если пренебрежем малым членом "неадиабатичности" $-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}(2\nabla_\alpha\chi\cdot\nabla_\alpha\Psi + \chi\Delta_\alpha\Psi)$, определяющим влияние скоростей ядер на электронное движение.

Уравнение /П, 3/ определяет электронные состояния для различных конфигураций ядер, а /П, 4/ описывает движение ядер в усредненном поле электронов.

Собственное значение электронного уравнения $W(\vec{R})$ является полной потенциальной энергией для ядерного движения - адиабатаическим потенциалом.

Мы будем пользоваться одноэлектронным приближением, представляя электронную волновую функцию Ψ в виде определителя, составленного из одноэлектронных функций ионов

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(x_1) \dots \psi_1(x_{n_0})\psi_1(x_{n_0+1}) \dots \psi_1(x_{n_{m-1}}) \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ \psi_{n_0}(x_1) \qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{n_0}(x_{n_{m-1}}) \\ \psi_{n_0+1}(x_1) \qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{n_0+1}(x_{n_{m-1}}) \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ \psi_{n_{m-1}}(x_1) \qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{n_{m-1}}(x_{n_{m-1}}) \end{vmatrix}, \qquad /\text{П, 5}/$$

причем $\psi_k(x_i) = \psi_j(\vec{r}_i, \vec{R})\,\eta_j(\xi_i)$, где $\eta_j(\xi_i)$ спиновая функция.

Как известно, одноэлектронное приближение не учитывает корреляционной энергии электронов. Однако, при расчете энергии связи, спектров и т.п. эта погрешность в значительной степени взаимно компенсируется [73] .

В выражении для полной энергии электронной подсистемы нам представляют интерес только те члены, которые меняются при замене одного центрального иона другим, или изменении электронного состояния активатора. Поэтому в W при рассмотрении в настоящей главе мы сохраним только члены, содержащие волновые функции активатора / и энергию взаимодействия его ядра с остальными ядрами/

Постоянные члены в W опускаются, что означает выбор нового начала отсчета энергий.

В дальнейшем будет учтено изменение взаимодействий между всеми ионами при их смещениях из равновесных положений.

В явлениях люминесценции необходимо учитывать взаимодействие электронов с колебаниями ионов, т.е. надо знать адиабатический потенциал $W(\vec{R})$ для различных конфигураций ядер. Поэтому считаем, что ядра ионов не закреплены в положениях равновесия и полагаем

$$\vec{R}_\alpha = \vec{R}^\circ_\alpha + \vec{q}_\alpha , \qquad /\text{П, 6}/$$

где $\vec{q}_\alpha$ смещение ядра номер α из равновесного положения $\vec{R}^\circ_\alpha$ в идеальной решетке.

Так как ядра движутся значительно медленнее электронов, предположим, что ядро иона, смещаясь, увлекает за собой и свои электроны, так что смещается целиком весь ион.

Таким образом

$$\vec{r}_{\alpha i} = \vec{r}^\circ_{\alpha i} + \vec{q}_\alpha , \qquad /\text{П, 7}/$$

где $r^\circ_{\alpha i}$ расстояние от ядра центрального иона до электро-

на i , относящегося к иону α , когда ядро последнего находится в узле $\vec{R}^0_\alpha$.

Формально такое рассмотрение соответствует "недеформируемым ионам", однако ионы могут "проникать" друг в друга и деформационные эффекты будут нами учтены /см. выше § 3/.

Центральный ион будем считать покоящимся : $\vec{q}_0 = 0$.

§ 2. Основные уравнения.

Запишем уравнение /П, 3/ в виде

$$[H_0 + (H_q - H_0)]\Psi = W(R^0, q)\Psi, \qquad /П, 3/$$

где H_0 значение гамильтониана при положениях ядер, соответствующих конфигурации $\vec{R}^0_\alpha$.

Если $H_q = H_0$, то

$$H_0\Psi(\vec{\tau}) = W(R^0)\Psi(\vec{\tau}), \qquad /П, 9/$$

откуда после умножения на Ψ^* , интегрирования по координатам и суммирования по спинам, получаем энергию центрального иона $W(R^0)$ при фиксированных ядрах.

Рассмотрим это выражение, причем будем предполагать, что одноэлектронные волновые функции разных ионов ортогональны.

Энергию центрального иона представим в виде

$$W(R^0) = W_0 + W_1 . \qquad /П, 10/$$

W_0 имеет такой же вид как энергия свободного иона в приближении Хартри-Фока:

$$W_0 = -\sum_{\ell=1}^{n_0} \int \psi^*_\ell(\vec{\tau}) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\ell \psi_\ell(\vec{\tau})\, d\tau - Z_0 e \int \frac{\rho(\vec{\tau},\vec{\tau})}{\tau} d\tau +$$
$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^1(\vec{\tau},\vec{\tau})\rho^1(\vec{\tau}',\vec{\tau}') + \rho^2(\vec{\tau},\vec{\tau})\rho^2(\vec{\tau}',\vec{\tau}')}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} d\tau d\tau' - \frac{1}{2} \iint \frac{|\rho^1(\vec{\tau},\vec{\tau}')|^2 + |\rho^2(\vec{\tau},\vec{\tau}')|^2}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} d\tau d\tau'$$
$$+ \iint \frac{\rho^1(\vec{\tau},\vec{\tau})\rho^2(\vec{\tau}',\vec{\tau}')}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} d\tau d\tau' . \qquad /П, 11/$$

Это т.н. "внутренняя" энергия иона. Ввиду различия волновых функций ионов в кристалле и функций свободных ионов, величина W_0 может отличаться от соответствующей величины для свободного иона [89] .

$$W_1 = \int U(\vec{\tau})\rho(\vec{\tau},\vec{\tau})\,d\tau - \sum_{\alpha=1}^{m-1}\Big[\iint \frac{\rho^1(\vec{\tau}',\vec{\tau})\rho^1_\alpha(\vec{\tau},\vec{\tau}')+\rho^2(\vec{\tau}',\vec{\tau})\rho^2_\alpha(\vec{\tau},\vec{\tau}')}{|\vec{\tau}-\vec{\tau}^0_\alpha|}\,d\tau\,d\tau' +$$

$$+ Z_0 e\int \frac{\rho_\alpha(\vec{\tau},\vec{\tau})}{\tau^0_\alpha}\,d\tau - \frac{Z_0 Z_\alpha e^2}{R^0_\alpha}\Big] , \qquad /\text{П, 12}/$$

причем

$$U(\vec{\tau}) = \sum_{\alpha=1}^{m-1}\Big[-\frac{Z_\alpha e}{|\vec{\tau}-\vec{R}^0_\alpha|} + \int \frac{\rho_\alpha(\vec{\tau}',\vec{\tau}')}{|\vec{\tau}-\vec{\tau}^0_\alpha|}\,d\tau'\Big] \qquad /\text{П, 13}/$$

является потенциалом электростатического поля кристалла, в котором находится центральный ион.*

$$\rho^1(\vec{\tau},\vec{\tau}) = e\sum_{s=1}^{n_+}\psi_s(\vec{\tau})\psi_s^*(\vec{\tau}) \;;\; \rho^2(\vec{\tau},\vec{\tau}) = e\sum_{s=1}^{n_-}\psi_s(\vec{\tau})\psi_s^*(\vec{\tau}) \qquad /\text{П, 14}/$$

- смешанные плотности роев электронов центрального иона с положительными и отрицательными спинами ($n_+ + n_- = n_0$) соответственно. W_1 представляет собой энергию взаимодействия центрального иона с остальной решеткой. Первый член в /П. 12/ дает электростатическое взаимодействие электронов центрального иона с другими ионами; второй - их обменное взаимодействие с электронами ионов основания; последние два члена дают энергию взаимодействия ядра центрального иона с остальной решеткой.

Варьируя в $W(R^0)$ одноэлектронную функцию центрального иона /например, из первого роя электронов/, получаем

---

* В произведениях типа $\psi(\vec{\tau})\psi_\alpha(\vec{\tau})$, где ψ_α - функция, локализованная около точки $\vec{R}^0_\alpha$, под $\psi_\alpha(\vec{\tau})$ мы подразумеваем $\psi_\alpha(\vec{\tau}-\vec{R}^0_\alpha)$.

уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_s - \frac{Z_a e^2}{r} + e^2\int\frac{\rho^1(\vec{r},\vec{r}')+\rho^2(\vec{r}',\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\tau' + e\mathcal{U}(\vec{r})\right]\psi_s(\vec{r}) -$$

$$-e\int\frac{\rho^1(\vec{r},\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_s(\vec{r}')d\tau' - e\sum_{\alpha=1}^{m-1}\int\frac{\psi_s(\vec{r}')\rho_\alpha^1(\vec{r},\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}_\alpha'|}d\tau' = W_s(R^\circ)\psi_s(\vec{r}) \quad /\text{П, 15}/$$

Одноэлектронные волновые функции активатора являются решениями этого уравнения. Наличие четвертого и шестого члена в левой части уравнения /П, 15/ связано с влиянием остального кристалла.

Аналогичные уравнения получаются для определения волновых функций ионов основания.

Угловыми частями волновых функций являются т.н. "решеточные" гармоники, учитывающие симметрию кристалла [80].

При точном решении системы уравнений типа /П, 15/ для определения волновых функций /радиальных/ активатора и его соседей в кристалле /аналогичной является ситуация конечно и в случае чистого кристалла/ процесс следует проводить "взаимносогласованно". Т.е. мы задаемся, например, хартри-фоковскими функциями свободных ионов, находим первое приближение для функций иона одного сорта в кристалле, с этими функциями для окружения иона второго сорта вычисляются волновые функции последнего, а далее в процессе последовательных приближений уточнению подвергаются функции обоих ионов.

Проведение такой программы представляет собой крайне трудоемкую задачу /осложняющуюся наличием двухцентрового обменного интеграла в уравнениях/.

Даже в случае такого относительно простого образования как F -центр, интегрирование уравнения для волновой функции электрона, локализованного на пустом анионном узле, представляет собой достаточно сложную задачу [88, 90]. Для многоэлектронных ионов эта задача, как нам кажется,

практически невыполнима.

Поэтому представляется целесообразным получение приближенных волновых функций в кристалле. Основные изменения в волновых функциях ионов в кристалле по сравнению со свободными ионами передаются приближением, где учитывается лишь деформирующее влияние поля точечного кристалла на волновые функции.

Поэтому при определении волновых функций ионов в кристалле мы будем считать остальной кристалл, окружающий исследуемый ион, состоящим из точечных ионов. При этом в /П, 15/ отпадает член, связанный с обменным взаимодействием электронов активатора и электронов ионов основания, а $U(\vec{r})$ представляет собой потенциал точечной ионной решетки

$$U(\vec{r}) = U^*(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \frac{\varepsilon_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}^0_\alpha|}, \qquad /П, 16/$$

где

$$\varepsilon_\alpha = -(Z_\alpha - n_\alpha)e \qquad /П, 16а/$$

валентность иона α $(e < 0)$. Потенциал точечной ионной решетки подробно исследуется в работе [91].

Приближенные решения уравнений с потенциалом /П, 16/ могут быть без особого труда найдены по методу М.И.Петрашень* [65].

Соответствующую задачу предполагаем решенной. Таким образом, в отличие от предыдущих работ, например, работ Вильямса и Левдина [47, 68], мы будем пользоваться

---

* Хотя этот метод является приближенным он дает волновые функции, близкие к функциям, получаемым при численном интегрировании уравнений с потенциалом точечного кристалла /П, 16/. Указанием на это могут, например, служить результаты работ [88, 90].

приближенными функциями в кристалле, а не функциями свободных ионов.

Неточечность ионов мы будем учитывать по теории возмущений, при этом функции с учетом деформирующего влияния поля точечного кристалла будут служить нулевым приближением.

Учитывая в первом приближении теории возмущений неточечность окружающих активатор ионов, получаем для W_1 формулу /П, 12/, где, однако, под ψ -функциями надо понимать наши функции нулевого приближения.

Первое приближение теории возмущений не учитывает энергетического эффекта, связанного с деформирующим влиянием неточечных взаимодействий на волновые функции ионов, и просто ограничиться им нельзя.

Мы должны к /П, 12/ прибавить поправку второго приближения теории возмущений, точное вычисление которой, однако, представляется весьма затруднительным.

Приближенное выражение для этой поправки можно получить, считая расстояния электронов от своих ядер $(\vec{\tau}_i)$ малыми по сравнению с межядерными расстояниями. Тогда, разлагая в ряд $\tau_{\alpha\kappa}^{-1}$ и $|\vec{\tau}_i - \vec{\tau}_{\alpha\kappa}|^{-1}$, получаем для "оператора неточечности" взаимодействия типа ион-диполь, диполь-диполь, ион-квадруполь и мультипольные взаимодействия высших порядков. Во втором приближении теории возмущений, проводя общеизвестные вычисления в приближении Лондона, получаем для энергии ион-дипольного взаимодействия

$$W_I = -\frac{1}{2}\beta_0\left[\sum_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha \cos\theta_\alpha}{|\vec{R}_\alpha^0|^2}\right]^2, \qquad /П, 17/$$

где β_0 -поляризуемость центрального иона, а θ_α угол между $\vec{R}_\alpha^0$ и осью z. $\sum_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha \cos\theta_\alpha}{|\vec{R}_\alpha^0|^2}$ представляет собой напряженность электрического поля, в котором находится центральный ион. Хо-

рошо известно, что для конфигурации ионов, соответствующей совершенному основанию $(\vec{R}^0_\alpha)$, суммирование по α в /П,17/ дает $W_I = 0$. Нулю равна и энергия ион-квадруполь.

Дипольно-дипольный член дает во втором приближении теории возмущений т.н. энергию Ван-дер-Ваальса. Она имеет обычный вид, используемый в классической теории Борна-Майера

$$W_B = -\sum_{\alpha=1}^{m-1} \frac{C_\alpha}{(R^0_\alpha)^6} . \qquad /П, 18/$$

Пренебрегая высшими мультипольными взаимодействиями, к $W_1(R^0)$ от поправки второго порядка при учете неточечности ионов, прибавляется W_B .

Хотя такой путь рассмотрения поправки второго приближения почти повсеместно используется в теории твердого тела /например, в теории Борна-Майера, работах [77,78] /, он не вполне оправдан, так как относительно плохо выполняется критерий разложимости в ряд: $\tau \cong R/2$. Кроме того, при получении /П, 17/ и /П, 18/ не учитывается перекрывание электронных облаков ионов.Все-же, как показывают многочисленные применения /П, 18/, практически результаты получаются удовлетворительными.

Отметим еще раз, что разложением по степеням $\vec{\tau}_1$ мы пользуемся только при определении поправки теории возмущений второго порядка. Поправка первого порядка рассчитывается без привлечения такого разложения.

Далее необходимо учесть, что используемые нами приближенные волновые функции для различных ионов в кристалле не ортогональны. Как будет показано в следующем параграфе, учет этого обстоятельства приводит к добавлению в W_1 т.н. S -энергии W_S .

В итоге энергия взаимодействия центрального иона /активатора/ с остальной решеткой при использовании приближен -

ных волновых функций ионов в кристалле оказывается равной

$$W_1 = W_M + W_{э.п.} + W_{обм} + W_S + W_B . \qquad /П, 19/$$

Здесь мы выделили маделунговскую энергию активатора W_M и электростатическую поправку на неточечность ионов $W_{э.п.}$ /"кулоновское перекрывание" у Вильямса/. $W_{обм}$ - обменная энергия электронов активатора и ионов его окружения.

$$W_M = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\alpha}{R_\alpha^0} \qquad /П, 20/$$

$$W_{э.п.} = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{\tau},\vec{\tau})\rho_\alpha(\vec{\tau}',\vec{\tau}')}{|\vec{\tau}-\vec{\tau}_\alpha^{0\prime}|} d\tau d\tau' - Z_0 e \int \frac{\rho_\alpha(\vec{\tau}',\vec{\tau}')}{\tau_\alpha^{0\prime}} d\tau' - \right.$$

$$\left. - Z_\alpha e \int \frac{\rho(\vec{\tau},\vec{\tau})}{|\vec{\tau}-\vec{R}_\alpha^0|} d\tau - \frac{e^2}{R_\alpha^0}(n_0 n_\alpha - Z_0 n_\alpha - Z_\alpha n_0) \right\} \qquad /П, 21/$$

$$W_{обм} = -\sum_{\alpha=1}^{m-1} \iint \frac{\rho^1(\vec{\tau}',\vec{\tau})\rho_\alpha^1(\vec{\tau},\vec{\tau}') + \rho^2(\vec{\tau}',\vec{\tau})\rho_\alpha^2(\vec{\tau},\vec{\tau}')}{|\vec{\tau}-\vec{\tau}_\alpha^{0\prime}|} d\tau d\tau' . \qquad /П, 22/$$

Названия отдельных членов в /П, 19/ несколько условны /они относятся к математическому виду этих членов/. В действительности не вводится никаких новых сил, все слагаемые в /П, 19/ обусловлены электрическими силами, т.к. исходный гамильтониан /П, 1/ не содержит каких-либо других взаимодействий.

Из квантовомеханического результата /П, 19/ следует, что в полуэмпирической теории Борна-Майера за "энергию отталкивания" принимается сумма $(W_{э.п.} + W_{обм} + W_S)$. Введенная Вильямсом "энергия обменного отталкивания" в действительности равна $(W_{обм} + W_S)$.

§ 3. Учет неортогональности одноэлектронных волновых функций ионов в кристалле.

Рассмотрим добавку к энергии центрального иона, происходящую из-за неортогональности одноэлектронных волновых

функций $\psi_\kappa(x_m)$ * различных ионов в кристалле, исполь - зуемых в расчете.

При этом мы будем следовать работе [68] , где, однако, в качестве волновых функций ионов в кристалле брались функции свободных ионов.

Определим эрмитовскую матрицу $\hat{S}$ порядка $\mathcal{N}$

$$S_{\kappa\ell} = \int \psi_\kappa^*(x)\,\psi_\ell(x)\,dx - \delta_{\kappa\ell} . \qquad /\text{П, 23}/$$

$S_{\kappa\ell} \neq 0$,если ψ_κ и ψ_ℓ относятся к электронам разных ионов, но с одинаково направленными спинами.

Введем вместо функций ψ_κ функции φ_κ , определяемые следующим линейным преобразованием

$$\varphi_\kappa(x) = \sum_\ell \psi_\ell(x) \left\{ (1 + S)^{-\frac{1}{2}} \hat{B} \right\}_{\ell\kappa} . \qquad /\text{П, 24}/$$

Нетрудно убедиться, что функции φ_κ образуют ортонормированную систему, если матрица $\hat{B}$ унитарна.

$$\sum_j B^*_{\ell j} B_{\kappa j} = \delta_{\ell\kappa} . \qquad /\text{П, 25}/$$

В остальном матрица $\hat{B}$ остается произвольной.

Волновую функцию нашей системы возьмем теперь в виде определителя, составленного из ортонормированных функций φ_κ . Тогда для энергии с гамильтонианом уравнения /П,3 / получаем /опуская постоянную энергию взаимодействия ядер/ обычное выражение

$$W = \sum_\kappa [\kappa|\mathcal{H}|\kappa] + \sum_{\kappa,i} \{[\kappa i|b|\kappa i] - [\kappa i|b|i\kappa]\} , \qquad /\text{П, 26}/$$

где $b = e^2/2|\vec{r}_\kappa - \vec{r}_i|$, $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\kappa - V_\kappa(\vec{r},\vec{R})$.

Квадратные скобки означают матричные элементы с функци -

---

* x включает как пространственные, так и спиновые переменные. Интегрирование по x включает суммирование по спинам.

ями φ_κ , так, например,

$$[\kappa i|b|\kappa i] = \frac{e^2}{2}\iint \frac{\varphi_\kappa^*(x)\varphi_i^*(x')\varphi_\kappa(x)\varphi_i(x')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}dx\,dx' .$$

Круглыми скобками далее обозначаются матричные элементы с функциями ψ_κ .

Путем подстановки /П, 24/ в /П,26/ выразим энергию через функции ψ_κ .

$$W = \sum_{s,j} T_{sj}(j|\mathcal{H}|s) + \sum_{j,s,n,t} T_{sj}T_{tn}\{(jn|b|st)-(jn|b|ts)\} =$$

$$= \sum_s (s|\mathcal{H}|s) + \sum_{s,t}\{(st|b|st)-(st|b|ts)\} - \sum_{s,j} P_{sj}\{(j|\mathcal{H}|s)+$$

$$+ 2\sum_t[(jt|b|st)-(jt|b|ts)]\} + \sum_{j,s,n,t} P_{sj}P_{tn}\{(jn|b|st)-$$

$$-(jn|b|ts)\}, \qquad /П,\ 27/$$

где матрицы $\hat{T}$ и $\hat{P}$ определяются соотношением

$$\hat{T} = \left(\frac{\hat{1}}{1+S}\right) = (1-\hat{P}). \qquad /П,\ 28/$$

Мы считаем величины S_{sj} малыми первого порядка, так что $\hat{P}$ выражается через $\hat{S}$ с помощью следующего ряда с быстро убывающими членами

$$P_{sj} = S_{sj} - \sum_\kappa S_{s\kappa}S_{\kappa j} + \cdots . \qquad /П,\ 29/$$

Интегралы от функций, являющихся произведением $\psi_s^*\psi_j$ /s и j принадлежат различным ионам/ и медленно изменяющейся функции, считаем наряду с S_{sj} малыми величинами первого порядка. Величинами третьего порядка малости мы будем пренебрегать.

Энергию центрального иона мы получим выделяя в /П, 27/ в суммах члены, связанные с центральным ионом. При этом первые два члена в /П,27/, не содержащие P_{sj} дают обычное выражение для энергии центрального иона /П, 10/. Члены, содержащие P_{sj} ,представляют собой поправку к энер-

гии, происходящую от неортогональности одноэлектронных функций различных ионов т.н. S - энергию.

Учтем, что волновая функция для электрона любого иона в кристалле определяется решением уравнения /системы уравнений/

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\nu + \frac{Z_\alpha e^2}{r}\right]\psi_\nu(x) + e^2\sum_{t=1}^{n_\alpha}\left\{\int\frac{|\psi_t(x')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}dx'\,\psi_\nu(x) - \int\frac{\psi_t^*(x')\psi_\nu(x')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}dx'\,\psi_t(x)\right\}$$
$$+ e\mathcal{U}^*\psi_\nu(x) = W_\nu\psi_\nu(x) \qquad \alpha = 0,\ldots,m-1 \,, \qquad /\text{П, 30}/$$

где $\mathcal{U}^*$ /см. /П, 16// - потенциал точечной ионной решетки, т.е. мы пользуемся приближенными волновыми функциями электронов в кристалле.

Умножая это уравнение на $\psi_j^*(x)$, интегрируя его по x, умножая результат на $P_{\nu j}$ и суммируя по j, учитывая, что

$$W_\nu\sum_j P_{\nu j}(S_{j\nu} + \delta_{j\nu}) = W_\nu S_{\nu\nu} = 0 \,,$$

имеем :

$$\sum_{\nu,j} P_{\nu j}\left\{(j|\mathcal{H}|\nu) + 2\sum_t{}^{\nu}\left[(jt|b|\nu t) - (jt|b|t\nu)\right] + \right.$$
$$\left. + 2\sum_t{}'\left(jt\left|\frac{e^2}{2|\vec{r}-\vec{R}_\alpha^0|}\right|\nu t\right)\right\} = 0 \,. \qquad /\text{П, 31}/$$

Здесь $\sum_t^\nu$ означает принадлежность индексов t и ν к одному иону. Штрих у суммы по t означает, что ν и t относятся к различным ионам.

Используя соотношение /П, 31/*, с учетом /П, 29/ и опуская члены высшего порядка малости, получаем из /П, 27/ для S - энергии центрального иона.

---

* Так как решения уравнения /П, 30/ мало чувствительны к малым изменениям $\mathcal{U}^*$, этот шаг оправдан и для конфигураций ионов, близких к равновесным, хотя ψ_ν определяются для равновесной конфинурации.

$$W_S = -\sum_{\nu=1}^{n_0}\sum_{\alpha=1}^{m-1}\sum_{j=1}^{n_\alpha}\{2S_{\nu j}[\sum_t{}'(jt|\tilde{b}|\nu t)-(jj|b|j\nu)]-2S_{\nu j}S_{j\nu}\sum_t{}'(jt|\tilde{b}|jt)$$

$$+S_{\nu j}S_{j\nu}(\nu j|b|\nu j)-\sum_{\alpha=1}^{m-1}\sum_{\nu=1}^{n_\alpha}\sum_{j=1}^{n_0}\{\dots\}. \qquad /П,\ 32/$$

Выражение $\{\dots\}$ в фигурных скобках совпадает с выражением в таких скобках в первом члене; $\tilde{b}=b-\frac{e^2}{2|\vec{r}-\vec{R}^0_\alpha|}$.

Следует отметить, что S -энергия наряду с "обычными" парными центральными взаимодействиями содержит также непарные взаимодействия, т.е. взаимодействия, зависящие больше чем от двух ионов /в W_S им соответствуют члены, где индексы t и j принадлежат к разным ионам/.

Последние, как известно, обуславливают в кубических кристаллах отклонения от соотношений Коши для упругих постоянных. Мы будем пренебрегать относительно малым вкладом от (не) парных взаимодействий в W_S. Тогда в /П, 32/ $\sum_t{}' \to \sum_t{}^{j'}$, т.е. индексы t и j принадлежат одному и тому же иону, а t и ν - различным ионам.

Точность этого приближения примерно соответствует степени выполнения соотношений Коши для данного кристалла.

Сравнение /П, 32/ с W_S в случае использования волновых функций свободных ионов /см. [68] / показывает, что некоторая часть выражения для S - энергии Левдина оказывается учтенной деформацией волновых функций ионов полем точечной ионной решетки через соответствующее изменение энергии /П, 10/. Чем ближе используемые функции к точным волновым функциям в кристалле, являющимся ортогональными решениями уравнений Хартри-Фока, тем меньше должна быть S -энергия.

В кристалле электронная плотность $\rho(\vec{r})$ уже не равна сумме плотностей свободных ионов $\rho_{св.}(\vec{r})$, разность между

ними можно условно назвать "зарядом перекрывания" :

$$\rho_{пер}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{св}(\vec{r}) = e\sum_{s,t} T_{s,t}\,\psi_t(x)\,\psi_s^*(x) - e\sum_s |\psi_s(x)|^2 =$$
$$= -e\sum_{s,t} P_{st}\,\psi_s^*(x)\,\psi_t(x) \qquad /П, 33/$$

/ ψ_s здесь волновые функции свободных ионов/. S - энергию можно толковать как взаимодействие такого заряда перекрывания с различными распределениями зарядов в кристалле [75] .

В случае волновых функций, деформированных полем точечной решетки $\rho_{пер}$ естественно меньше, чем в случае функций свободных ионов.

При точном "взаимносогласованном"решении системы /П,15/ для волновых функций ионов в кристалле, с учетом его симметрии, волновые функции окажутся ортогональными и $W_S = 0$.

Если немного изменится конфигурация ионов, ортогональность волновых функций нарушается, чему соответствует заметный энергетический эффект. Последний может быть учтен или нахождением новых точных волновых функций ионов, соответствующих данной конфигурации,или же введением S -энергии /для начальной конфигурации $W_S = 0$ /.

Особенно сильно при этом будут изменяться воздействия на волновую функцию за счет неточечности ближайших соседей исследуемого иона, т.е. связанные с наличием $(U - U^*)$ и обменного члена в /П, 15/. Именно эти члены дают основной вклад в изменение S -энергии при изменении конфигурации ионов /в нашем случае S -энергия только эти члены и содержит/.

Здесь мы считали S_{sj} малыми величинами первого порядка и пользовались разложением /П, 29/. Для ионных кристаллов это предположение хорошо оправдывается.

Левдином получена формула для W_S / для волновых функций

свободных ионов/ в общем случае и разработаны методы ре - шения задачи /в частности, учет непарных взаимодействий/, когда не выполняется $S_{ij} \ll 1$, например, в случае металлов .

Глава Ш. Учет взаимодействия электронов активатора с локальными колебаниями и получение адиабатического потенциала

§ 1. Энергия активатора с учетом сдвигов окружающих ионов

Рассмотрим взаимодействие электронов активатора с колебаниями ионов. Мы предполагаем малость смещений ионов, т.е. $q_\alpha \ll R^\circ_\alpha$.

Если ядра не закреплены в узлах идеальной решетки, то член $H_q - H_0$ в уравнении /П, 8/, уже не равный нулю, соответствует малому изменению взаимодействия центрального иона с решеткой, обусловленному малыми смещениями ионов из равновесной конфигурации.

Оператор $H_q - H_0$ в /П, 8/ будем рассматривать как возмущение. В первом приближении теории возмущений получаем

$$W(R^\circ, q) = W(R^\circ) + W(q) = W(R^\circ) + \int \Psi^*(\vec{\tau})[H_q - H_0]\Psi(\vec{\tau})\,d\tau, \qquad /Ш,\ 1/$$

где

$$W(q) = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \{ W_1^{0\alpha}(R^\circ, q) - W_1^{0\alpha}(R^\circ) \}, \qquad /Ш,\ 2/$$

причем W_1 определяется формулой /П, 19/. Индекс $(0\,\alpha)$ обозначает взаимодействие центрального иона с ионом α .

Волновые функции ионов в $W_1^{0\alpha}(R^\circ, q)$ и $W_1^{0\alpha}(R^\circ)$ по отношению к своему ядру имеют такой же вид как при равновесной конфигурации ионов, но в $W_1^{0\alpha}(R^\circ, q)$ эти функции центрированы на ионах, смещенных из равновесной конфигурации $(\vec{R}^\circ_\alpha)$.

При смещении ионов из равновесной конфигурации, изменение волновых функций ионов можно рассматривать состоящим из двух частей :

а/ они переносятся в недеформированном виде по отношению к своему ядру при смещениях последнего;
б/ происходит некоторая деформация волновых функций по отношению к своему ядру.

Эффект а/ непосредственно учитывается формулой /III, 2/, а эффект б/ вообще говоря, учитывался бы вторым приближением теории возмущений относительно сдвигов ионов. Однако, наше выражение для W_1 содержит S -энергию, которая в /III, 2/ рассчитывается для различных конфигураций ионов, т.е. для каждой конфигурации ионов волновые функции ионов ортогонализуются заново. Таким путем S -энергия, наряду с W_B учитывает основную часть энергетического эффекта, связанного с деформацией волновых функций по отношению к своему ядру / за счет изменения неточечных взаимодействий/ при сдвигах ионов. Ввиду наличия W_S и W_B в W_1, формула /III, 2/ имеет более общее значение, чем просто поправка первого приближения теории возмущений при учете сдвигов ионов. Так как для учета влияния поля точечной решетки при сдвигах ионов вполне достаточно теории возмущений первого порядка, нет нужды во введении дополнительной поправки второго приближения теории возмущений в /III, 2/.

Учитывая, что $q_\alpha \ll R^0_\alpha$, разложим $W(q)$ в ряд по степеням смещений ионов и учтем в разложении линейные и квадратичные члены. Получаем

$$W(q) = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \left(\vec{G}_{0\alpha} \vec{q}_\alpha + F_{0\alpha} \vec{q}_\alpha^{\,2} \right), \qquad /\text{III, 3}/$$

где

$$\vec{G}_{0\alpha} = \left[- \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\alpha}{(R^0_\alpha)^2} + \left(\frac{\partial (W_1 - W_M)^{0\alpha}}{\partial R_\alpha} \right)_{q_\alpha = 0} \right] \frac{\vec{R}^0_\alpha}{R^0_\alpha} \qquad /\text{III, 4}/$$

$$F_{o\alpha} = \frac{3\cos^2\phi_\alpha - 1}{2(R_\alpha^o)^3}\varepsilon_o\varepsilon_\alpha + \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{R_\alpha^o}\cdot\frac{\partial(W_1 - W_M)^{o\alpha}}{\partial R_\alpha} + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\partial^2(W_1 - W_M)^{o\alpha}}{\partial R_\alpha^2} - \frac{1}{R_\alpha^o}\cdot\frac{\partial(W_1 - W_M)^{o\alpha}}{\partial R_\alpha}\right]\cos^2\phi_\alpha\right\}_{q_\alpha = 0} . \qquad /\text{III, 5}/$$

Здесь ϕ_α - угол между $\vec{R}_\alpha^o$ и $\vec{q}_\alpha$. Мы выделили из взаимодействия между ионами маделунговскую часть, для которой можно легко получить аналитический вид разложения в ряд.* Напомним, что $W_1 - W_M = W_{э.п.} + W_{odM} + W_S + W_B$.

В гл:П мы видели, что при конфигурации ионов, соответствующей совершенному основанию, энергия взаимодействия ион-диполь $W_I(R^o) = 0$. Если ионы сдвигаются, $W_I \neq 0$, так как напряженность электрического поля от остального кристалла для сдвинувшегося иона уже не равна нулю. Но при сдвиге иона на $\vec{q}_\alpha$ из конфигурации $(\vec{R}_\alpha^o)$, эта напряженность будет содержать члены, начиная только с $\sim q^3$ [81] , которыми мы пренебрегаем. Учитывая вид полносимметричного локального колебания /см. выше/, остается еще взаимодействие ионов с диполями, индуцированными сдвигающимися анионами /активатор не смещается/ друг на друге и на остальных ионах. На активаторе индуцируемые сдвигами анионов диполи компенсируются. Ясно, что W_I будет мало по сравнению с W_B . Как мы увидим дальше, нам понадобятся производные от W_I при $q_\alpha = 0$, которые дают еще меньший вклад ввиду медленного изменения W_I . Действительно, расчеты в работах [47,51] показали, что $W_I \ll W_B$. Поэтому энергией ион-дипольного взаимодействия можно просто пренебречь.

---

* Можно получить аналитическое разложение в ряд по $\vec{q}_\alpha$ и для $W_{э.п.}$ /см. [111] /, однако оно оказывается слишком сложным для практических применений.

Пренебрежимо малый вклад дает и ион-квадрупольное взаимодействие.

Как уже отмечалось в гл.1, нам необходимо учитывать квадратичные члены в /Ш, 3/ при рассмотрении взаимодействия активатора с локальными колебаниями. Кроме того, знание вида $F_{0\alpha}$ необходимо для расчета частот локальных колебаний.

Если бы к /Ш, 2/ прибавлялась поправка от теории возмущений второго порядка /мы уже показали, что в нашем рассмотрении это не требуется/, линейный член разложения по $\vec{q}_\alpha$ этой поправки дал бы некоторую добавку к $F_{0\alpha}$. В работе [35] только такой член и рассматривался, а член типа $F_{0\alpha}$ /первое приближение теории возмущений, квадратичный член разложения относительно $\vec{q}_\alpha$ / совершенно игнорировался, что частично объясняется другим подходом к задаче. Авторам [35] не удалось притти к каким-либо конкретным результатам для самого адиабатического потенциала.

Наконец, подставляя /Ш, 3/ в /Ш, 1/ имеем

$$W(R^\circ, q) = W(R^\circ) + \sum_{\alpha=1}^{m-1} (\vec{G}_{0\alpha}\vec{q}_\alpha + F_{0\alpha}\vec{q}_\alpha^{\,2}) . \qquad /Ш, 6/$$

Полученное выражение дает энергию центрального иона в решетке для конфигураций ионов, мало отличающихся от равновесной /в идеальной решетке основания/.

§ 2. Адиабатический потенциал и общее решение задачи.

Перейдем теперь к рассмотрению ядерного уравнения /П, 4/, которое определяет полную энергию центра люминесценции.

Потенциальной энергией ядер является энергия электронного уравнения /П, 3/, в котором мы оставили лишь члены, свя-

занные с центральным ионом. Однако, при сдвигах ионов изменяется не только взаимодействие между центральным ионом и остальными ионами, но также взаимодействие остальных ионов между собой. Поэтому правильное описание колебаний ионов требует включения соответствующих членов в потенциальную энергию ядер /члены, не связанные с центральным ионом или со смещениями ионов, опускаются как постоянные/. Очевидно, что эти члены будут иметь вид аналогичный /III, 3/.

Таким образом, потенциальная энергия ядер будет состоять из $W(R^\circ)$ и суммы членов типа /III, 3/ для всех пар ионов.

Далее заметим, что в случае, когда центральный ион является невозбужденным ионом основного вещества, линейный относительно q член отсутствует в потенциальной энергии ядер, так как последняя минимальная при $q_\alpha = 0$ /положение ионов в узлах $\vec{R}^0_\alpha$ решетки является равновесным/. Но в нашем случае, когда центральный ион является активатором, в потенциальной энергии имеется линейный член, равный

$$\sum_{\alpha=1}^{m-1} (\vec{G}_\alpha^{(акт.)} - \vec{G}_\alpha^{(осн.)}) \vec{q}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{m-1} \vec{D}_\alpha \vec{q}_\alpha . \qquad /III, 7/$$

Здесь первое слагаемое в скобках вычисляется по /III, 4/, где центральным ионом является активатор, а второе - для катиона основания.

Отметим, что в /III, 7/ входит разность первых производных энергий взаимодействия только соответствующих центральных ионов с другими ионами.

Потенциальная энергия в ядерном уравнении, - адиабатический потенциал, оказывается равным

$$I = W(R^\circ) + \sum_{\alpha=1}^{m-1} \vec{D}_\alpha \vec{q}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=0}^{m-1} F_{\alpha\beta} (\vec{q}_\alpha - \vec{q}_\beta)^2 , \qquad /III, 8/$$

где $F_{\alpha\beta}$ величина, получающаяся из /III, 5/ /т.е. из $F_{o\alpha}$ / заменой индексов $0 \to \alpha$, $\alpha \to \beta$. Соответственно $\Phi_{\alpha\beta}$ будет углом между $(\vec{R}^{\circ}_{\alpha} - \vec{R}^{\circ}_{\beta})$ и $(\vec{q}_{\alpha} - \vec{q}_{\beta})$. Очевидно $F_{\alpha\beta} = F_{\beta\alpha}$.

Далее изменим несколько наши обозначения. Компоненты векторов будем теперь обозначать индексом i , а индекс ядра писать в скобках /например $(\vec{q}_{\alpha})_i = q_i(\alpha)$ /. В дальнейшем мы будем пользоваться смещениями

$$q'_i(\alpha) = \sqrt{M_\alpha}\, q_i(\alpha) \qquad \text{/III, 9/}$$

/ M_α - масса иона α /, но "штрих" опускать для простоты. Путем преобразования

$$q_i(\alpha) = \sum_{\mu} B_i(\alpha|\mu)\, y_\mu , \qquad \text{/III, 10/}$$

перейдем от смещений ионов к нормальным координатам y_μ . Матрица этого преобразования $B_i(\alpha|\mu)$ ($i = 1,2,3$; $\alpha = 0, \ldots, m-1$; $\mu = 0, \ldots, 3(m-1)$) удовлетворяет условиям /см., например, [92]/:

$$\sum_{i,\alpha} B_i(\alpha|\mu) B_i(\alpha|\nu) = \delta_{\mu\nu} \; ; \; \sum_{\mu} B_i(\alpha|\mu) B_j(\beta|\mu) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} ,$$

так что

$$y_\mu = \sum_{i,\alpha} B_i(\alpha|\mu)\, q_i(\alpha) . \qquad \text{/III, 10a/}$$

Для нахождения матрицы $B_i(\alpha|\mu)$ следует решить соотвествующие классические вековые уравнения.

Суммы, встречающиеся при подстановке /III, 10/ в /III, 8/ равны:

$$\sum_i \sum_{\alpha,\beta} F(\alpha,\beta) B_i(\alpha|\mu) \left[\frac{B_i(\alpha|\nu)}{M_\alpha} - \frac{B_i(\beta|\nu)}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \right] = 0 , \quad \mu \neq \nu$$

$$\begin{cases} \sum_i \sum_{\alpha,\beta} \dfrac{F(\alpha,\beta)}{M_\alpha} B_i(\alpha|\mu) B_i(\alpha|\mu) = C^{(1)}_\mu \\ \sum_i \sum_{\alpha,\beta} \dfrac{F(\alpha,\beta)}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} B_i(\alpha|\mu) B_i(\beta|\mu) = C^{(2)}_\mu \end{cases} . \qquad \text{/III, 11/}$$

Используя соотношение $F(\alpha,\beta) = F(\beta,\alpha)$ получаем

$$\frac{1}{2}\sum_i\sum_{\alpha,\beta} F(\alpha,\beta)[q_i(\alpha)-q_i(\beta)]^2 = \frac{1}{2}\sum_\mu 2(C_\mu^{(1)} - C_\mu^{(2)})\,y_\mu^2 = \frac{1}{2}\sum_\mu \omega_\mu^2\, y_\mu^2 .$$

Циклическая частота μ-го нормального колебания ω_μ равна

$$\omega_\mu^2 = 2(C_\mu^{(1)} - C_\mu^{(2)}) . \qquad /\text{III}, 12/$$

После перехода к нормальным координатам адиабатический потенциал /III, 8/ принимает вид

$$I = W(R^\circ) + \sum_{i,\alpha}\frac{D_i(\alpha)}{\sqrt{M_\alpha}}\sum_\mu B_i(\alpha|\mu)\,y_\mu + \frac{1}{2}\sum_\mu \omega_\mu^2\, y_\mu^2 . \qquad /\text{III}, 13/$$

Эта потенциальная энергия минимальна при $y_\mu = y_{\mu o}$ / а не при $y_\mu = 0$ как в случае чистого кристалла/, т.е. при введении иона активатора в решетку, окружающие его ионы принимают новые положения равновесия /зависящие от электронного состояния активатора/.

С изменением электронного состояния активатора изменяются как нормальные локальные колебания, так и смещения ионов.

Условие минимума $I(y_\mu)$ дает

$$y_{\mu o} = -\frac{1}{\omega_\mu^2}\sum_{i=1}^{3}\sum_{\alpha=0}^{m-1}\frac{D_i(\alpha)}{\sqrt{M_\alpha}}B_i(\alpha|\mu) \qquad /\text{III}, 14/$$

и /III, 13/ теперь может быть представлено в виде

$$I = I_o + \frac{1}{2}\sum_{\mu=0}^{3(m-1)}\omega_\mu^2\,(y_\mu - y_{\mu o})^2 , \qquad /\text{III}, 15/$$

причем минимальное значение потенциальной энергии ядер равно с учетом /III, 14/

$$I_o = I(y_{\mu o}) = W(R^\circ) - \frac{1}{2}\sum_\mu \omega_\mu^2\, y_{\mu o}^2 . \qquad /\text{III}, 16/$$

Напомним, что $W(R^\circ)$ является энергией активатора в кристалле при конфигурации ионов, соответствующей чистому

основанию.

Второй член в /III, 16/ может быть назван стоксовыми потерями при активировании. На эту величину понижается минимальное значение потенциальной энергии центра за счет принятия окружающими активатор ионами новых равновесных положений.

Ядерное уравнение /II, 4/ в нормальных координатах принимает вид

$$\left[I_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mu=0}^{3(m-1)} \left(\omega_\mu^2 (y_\mu - y_{\mu 0})^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y_\mu^2} \right) \right] \chi(y_\mu) = E \chi(y_\mu). \qquad /III, 17/$$

/III, 17/ является уравнением для гармонических осцилляторов, решение которого хорошо известно:

$$E_{r, N_\mu} = I_0^r + \sum_{\mu=0}^{3(m-1)} \hbar \omega_\mu^{(r)} \left(N_\mu + \frac{1}{2} \right) \qquad /III, 18/$$

$$\chi_{r, N_\mu}(y_\mu) = \prod_{\mu=0}^{3(m-1)} \varphi_{N_\mu}(y_\mu - y_{\mu 0}^{(r)}) =$$

$$= \prod_{\mu=0}^{3(m-1)} A_{N_\mu} \exp\left[-\frac{\omega_\mu^{(r)}}{2\hbar} (y_\mu - y_{\mu 0}^{(r)}) \right] \cdot H_{N_\mu}\left(\sqrt{\frac{\omega_\mu^{(r)}}{\hbar}} (y_\mu - y_{\mu 0}^{(r)}) \right), \qquad /III, 19/$$

где H_{N_μ} - полиномы Чебышева - Эрмита степени N_μ, а A_{N_μ} - нормирующий множитель, значек r при I_0, $y_{\mu 0}$ и ω_μ указывает, что эти величины зависят от электронного состояния активатора.

Полученные формулы дают общее решение задачи. Они могут быть в частности использованы для квантовомеханического расчета спектров центра люминесценции.

§ 3. Одноосцилляторное приближение.

Для расчета величин ω_μ и $y_{\mu 0}$ надо знать вид матрицы $B_i(\alpha|\mu)$.

Вместо точного решения вековых уравнений для определения $B_i(\alpha|\mu)$, т.е. точного решения задачи о колебаниях кристалла с примесью, мы будем поступать следующим образом. Центр люминесценции будем рассматривать как некую квазимолекулу в кристалле, имеющую определенную точечную группу симметрии. Число ионов, включаемых в эту квазимолекулу равно числу ионов, принимающих участие в локальных колебаниях.

Симметрия центра люминесценции определяется симметрией основания фосфора и симметрией внешней электронной оболочки /в поле кристалла/ иона активатора.

Таким образом, локальные нормальные колебания могут быть приближенно классифицированы по неприводимым представлениям группы симметрии центра. Это дает возможность записать выражения нормальных координат через смещения ионов. Тем самым определяется общий вид матрицы $B_i(\alpha|\mu)$.

Возможно, что некоторые из найденных таким образом колебаний /имеющих место в свободной квазимолекуле/ для квазимолекулы в кристалле не реализуются ввиду "граничных условий".

Надо отметить, что $B_i(\alpha|\mu)$ содержит "множитель затухания", определяющий локальный характер колебаний. Для его определения в нашей схеме необходимо привлечение дополнительных условий.

В главе 1 мы обсуждали возможность использования одноосциллляторного приближения, где учитывается взаимодействие активатора только с одним нормальным локальным колебанием.

Следует ожидать, что наиболее сильно активатор взаимодействует с полносимметричным /принадлежащим к идентичному представлению группы симметрии центра/ локальным колебанием. Действительно, при "трансверсальных" колебаниях /например, типа симметрии Γ_5 и Γ_5' для группы O_h - см. § 4/ в первом приближении не изменяется расстояние между активатором и его ближайшим соседом, а неполносимметричные "радиальные" колебания будут иметь тенденцию к взаимной компенсации [53] . Адиабатический потенциал /III, 13/ должен быть инвариантным по отношению ко всем преобразованиям из группы симметрии центра.

Если можно не учитывать симметрию активатора /или же она выше симметрии основания/, инвариантность /III, 13/ имеет место только в том случае, когда в члене линейном относительно y_μ остается только y_0 , нормальная координата полносимметричного локального колебания /квадратичный член в /III, 13/ является инвариантом/. В противном случае всегда имеется операция симметрии, переводящая $y_{\mu f'}$ /f нумерует строки неприводимого представления/ в линейную комбинацию $y_{\mu f}$, принадлежащих к тому же неприводимому представлению, или в $-y_{\mu f'}$.

Тогда /III, 13/ принимает вид

$$I = W(R^0) + \sum_{i,\alpha} \frac{D_i(\alpha)}{\sqrt{M_\alpha}} B_i(\alpha|0)\, y_0 + \frac{1}{2}\sum_\mu \omega_\mu^2 y_\mu^2 . \qquad /III, 20/$$

Условие минимума для /III, 20/ дает

$$y_{00} = -\frac{1}{\omega_0^2}\sum_{i,\alpha} \frac{D_i(\alpha)}{\sqrt{M_\alpha}} B_i(\alpha|0) , \quad y_{\mu 0} = 0 \quad \text{при } \mu > 0 . \qquad /III, 21/$$

Оказывается, что сдвиги равновесных положений окружающих активатор ионов обуславливаются лишь взаимодействием электронов активатора с полносимметричным локальным колебанием.

Новое равновесное положение иона α задается вектором с компонентами $R_i^\circ(\alpha) + q_i^\circ(\alpha)$. Переходя в /III, 21/ обратно к смещениям ионов с учетом /III, 9/ получаем

$$q_i^\circ(\alpha) = -\frac{B_i(\alpha|0)}{\omega_0^2}\sum_{j,\beta}\frac{D_j(\beta)}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}}B_j(\beta|0) \quad . \qquad /III,\ 22/$$

Симметрия сдвигов равновесных положений ионов определяется, конечно, симметрией полносимметричного локального колебания через $B_i(\alpha|0)$. Отметим, что /III, 22/ дает отличный от нуля сдвиг равновесного положения и для более далеких ионов α' , электронные облака которых не перекрываются с активатором, при равной валентности катиона основания и активатора /для этих ионов $D_j(\alpha') = 0$ /. Ввиду локальности колебания сдвиги равновесных положений ионов будут быстро спадать с удалением от активатора.

Если можно пренебречь изменением симметрии активатора при возбуждении, минимумы адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний оказываются смещенными только по одной координате - полносимметричного локального колебания.

Когда для возбужденного состояния необходимо учитывать электронную симметрию центра, к изменению равновесных положений ионов за счет взаимодействия с полносимметричным колебанием может добавляться эффект от взаимодействия с непрлносимметричными колебаниями.

Последний аналогичен эффекту Ян'а и Теллера [93] , показавших, что при вырожденном электронном состоянии многоатомной /нелинейной/ молекулы, атомы будут стремиться принять конфигурацию, при которой вырождение полностью

снимается.*

Математически это связано с тем, что хотя ψ_μ и $D_i(\alpha)$ /содержит электронные волновые функции/ не преобразуются по тождественному представлению, их произведение может преобразовываться по этому представлению.

Поскольку справедлив принцип Франка-Кондона, при изучении спектра поглощения можно рассматривать адиабатические потенциалы в одной проекции /по ψ_0 /, однако при получении спектра излучения следует учитывать изменение равновесной конфигурации ионов за счет взаимодействия с неполносимметричными колебаниями. Так как к началу акта излучения ионы успевают занять новые равновесные положения, в спектре излучения может наблюдаться структура и поляризация, не наблюдающиеся в поглощении.

Величина эффекта от взаимодействия с неполносимметричными колебаниями зависит от того, в какой степени участвует электрон, обуславливающий вырождение возбужденного состояния, в связях, образующих квазимолекулу центра /величина неточечных взаимодействий этого электрона/. В щелочно-галоидных кристаллофосфорах эффективные радиусы активаторов даже в возбужденном состоянии достаточно малы, а вклад от неточности валентных электронов активатора в полной энергии связи центра по сравнению с маделунговскими взаимодействиями мала. Изменение равновесных положений ионов за счет взаимодействия с неполносимметричными локальными колебаниями здесь, по-видимому, заметно меньше эффекта

---

* В первоначальной работе [1] Зейтц имел в виду подобный эффект, в последнее время на него вновь обратил внимание Декстер [53].

обусловленного полносимметричным колебанием.

Частоты всех локальных колебаний изменяются при возбуждении активатора. Наибольшей из возможных локальных частот является частота полносимметричного колебания. В этом можно убедиться , анализируя /III, 12/ с учетом вида $B_i(\alpha|\mu)$.

Считая за меру взаимодействия электронов активатора с каким-либо колебанием величину изменений, претерпеваемых этим колебанием при изменении электронного состояния активатора, можно заключить, что активатор взаимодействует намного сильнее. с полносимметричным колебанием, чем с другими локальными колебаниями. После фотоперехода сильно возбужденным оказывается полносимметричное колебание.

Поэтому в первом приближении мы считаем возможным пользоваться одноосцилляторной моделью, в которой пренебрегаем относительно слабым взаимодействием активатора с неполносимметричными колебаниями.

Теперь мы получаем одномерный адиабатический потенциал, используемый в т.н. методе потенциальных кривых.

$$\begin{cases} I = I_0 + \frac{1}{2}\omega_0^2 (y_0 - y_{00})^2 \\ I_0 = W(R^0) - \frac{1}{2}\omega_0^2 y_{00}^2 . \end{cases} \qquad \text{/III, 23/}$$

Отметим, что спектры центра в одноосцилляторном приближении могут быть получены как квантовомеханическим, так и полуклассическим путем.

Неполносимметричные локальные колебания с точки зрения вклада в спектр в основном соответствуют случаю, рассмотренному Кубо [94] . Возможна также передача энергии в процессе релаксации /после фотоперехода/ с полносимметричного колебания на другие локальные колебания.

§ 4. Адиабатический потенциал в одноосциллляторном приближении.

Предположим для определенности, что мы имеем дело с фосфором с основанием типа $NaCl$ и получим формулы для величин , определяющих адиабатический потенциал в одноосциллляторном приближении. Группа симметрии центра люминесценции - квазимолекулы - будет O_h .

В нашем рассмотрении мы будем учитывать перекрывание одноэлектронных функций ионов /т.е. неточечные взаимодействия/ только между ионами - ближайшими соседями. Такое приближение хорошо выполняется для большинства ионных кристаллов /также при наличии "ртутеподобного" активатора/.

Расстояние между ближайшими разноименными ионами в совершенной решетке основания обозначим через a .

Все ионы мы будем считать одновалентными, в частности валентность активатора равной валентности катиона основания.*

Индексами $+$, 0 , $-$ в конечных формулах будет обозначаться принадлежность величины соответственно к катиону основания, активатору и аниону основания.

Сделаем сначала предположение /сравнительно грубое/, что в локальных колебаниях участвуют лишь шесть ближайших к активатору анионов основания.

Схема соответствующей квазимолекулы и расположение координатных осей приведена на рис. 1 /показано полносимметрич-

---

* Рассмотрение случая $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_+$ не представляет принципиальных затруднений. Однако, в этом случае надо учесть деформирующее влияние "лишнего" заряда активатора на волновые функции других ионов.

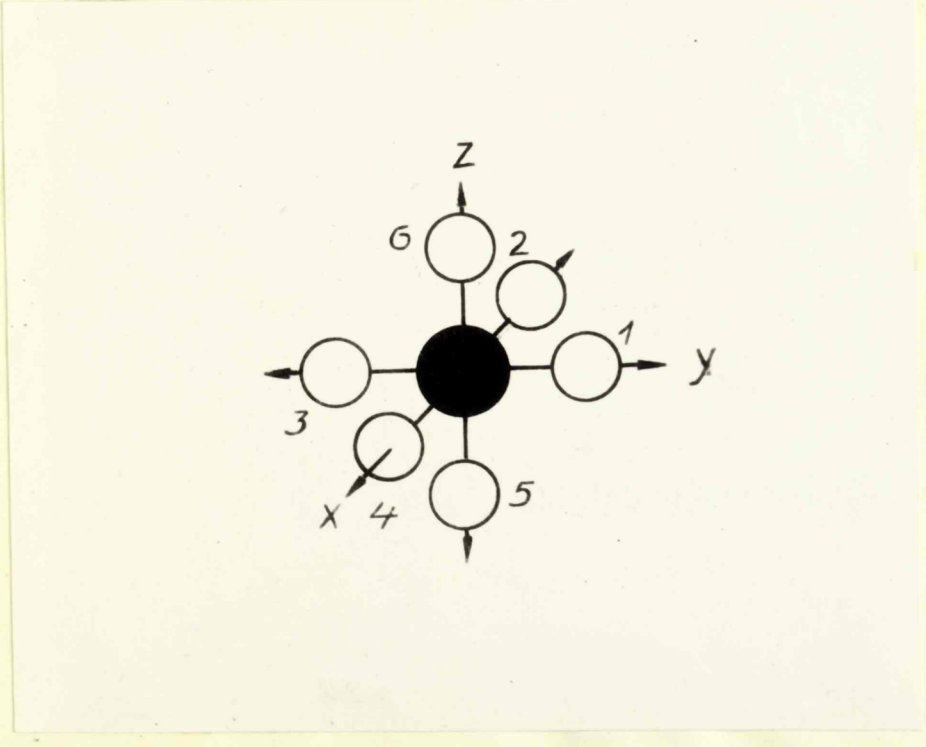

Рис. 1. Полносимметричное колебание квазимолекулы.

ное колебание центра/.

Для нормальных колебаний такой квазимолекулы теория групп дает 15 нормальных колебаний типов симметрии Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 , $2\Gamma_4'$ и Γ_5' / Γ_i - неприводимые представления группы O_h /, с кратностями вырождения соответственно 1; 2; 3; 3,3; 3 /см., например, [95] /.

В одноосцилляторном приближении учитывается взаимодействие электронов активатора только с полносимметричным колебанием, принадлежащим к идентичному представлению Γ_1 . В этом колебании шесть ближайших соседей активатора смещаются симметрично на одинаковое расстояние по линиям, соединяющим их с активатором.

Нормальная координата полносимметричного колебания выражается через величину смещений ионов следующим образом

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}[q(1) + q(2) + q(3) + q(4) + q(5) + q(6)] = \sqrt{6}\, q . \qquad /\text{III},24/$$

С помощью /III, 24/ определяется нулевая /первая/ строка матрицы преобразования $B_i(\alpha|\mu)$ согласно /III, 10а/.

$$B_i(\alpha|0) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \} \\ \\ \} \\ \\ \} \\ \\ \} \\ \\ \} \\ \\ \} \\ \\ \} \end{matrix} \begin{matrix} \text{Номер иона} \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{matrix}$$

Так как у каждого иона $\alpha = 1, \ldots, 6$ отлична от нуля только одна компонента смещения /сдвиг активатора равен нулю/, можно без недоразумений опустить нули в $B_i(\alpha|0)$, т.е. вместо индексов i , α пользоваться только индексом α .

Тогда

$$B_i(\alpha|0) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \qquad /\text{III}, 25/$$

Новое равновесное расстояние между активатором и его ближайшим соседом равно $a + q_0$. Для q_0 из /III, 22/ с учетом /III, 25/ получаем*

$$q_0 = -\frac{D_-}{M_- \omega_0^2} = -\frac{1}{M_- \omega_0^2} \left\{ \frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q} \right\}_{q=0}. \qquad /\text{III}; 26/$$

Здесь M_- – масса аниона основания. Так как в данном случае $W_M^{0-} = W_M^{+-}$, сдвиги равновесных положений ионов полностью обусловлены различием неточечных взаимодействий активатора и катиона основания с ближайшими анионами.

Согласно формулам /III, 12/ и /III, 11/ частота полносимметричного локального колебания определяется формулами

$$\omega_0^2 = 2 (C_0^{(1)} - C_0^{(2)}) \qquad /\text{III}, 27/$$

$$\begin{cases} C_0^{(1)} = \sum_i \sum_{\alpha=1}^{6} \sum_{\beta=0}^{m-1} \frac{F(\alpha,\beta)}{M_\alpha} B_i(\alpha|0) B_i(\alpha|0) \\ C_0^{(2)} = \sum_i \sum_{\alpha,\beta=1}^{6} \frac{F(\alpha,\beta)}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} B_i(\alpha|0) B_i(\beta|0) . \end{cases} \qquad /\text{III}, 28/$$

В этих суммах отсутствуют члены $\alpha = \beta$. При вычислении $C_0^{(1)}$ заметим, что $B_i(\alpha|0) B_i(\alpha|0) = \frac{1}{6}$ $(\alpha = 1 \ldots 6)$. Сумму

---

* Не следует смешивать изменение положения равновесия ближайшего соседа активатора q_0 с равным нулю сдвигом активатора /ранее обозначавшегося также q_0 /.

по β разделим на две части: 1/ взаимодействие сдвигающихся ионов между собой ($\beta = 0 \ldots 6$) * 2/ взаимодействие сдвигающихся ионов с неподвижной решеткой ($\beta = 7 \ldots m-1$).

$F(\alpha, \beta)$ /см. /III, 5// содержит точечную /маделунговскую/ и неточечную части.

Точечные члены, соответствующие взаимодействию сдвигающихся ионов между собой дают вклад в $C_0^{(1)}$, равный $\frac{e^2}{M_-}\left(-\frac{1}{a^3} + \frac{4}{2\sqrt{2}a^3} + \frac{1}{8a^3}\right)$ /на один ион/.

Взаимодействие сдвигающихся ионов с неподвижной решеткой может быть легко найдено, учитывая, что

$$-\sum_{l_1, l_2, l_3} (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cdot \frac{1}{2a^3} \cdot \frac{l_1^2 - 2l_2^2 + l_3^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{5/2}} = 0 ,$$

где l_1, l_2 и l_3 пробегают все целые положительные и отрицательные значения, исключая $l_1 = l_2 = l_3 = 0$. Искомый вклад равен части этой суммы с обратным знаком по ионам, входящим в состав центра /начало координат находится здесь в положении равновесия в идеальной решетке одного из сдвигающихся шести анионов/, именно $\frac{e^2}{M_-}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{2\sqrt{2}a^3} - \frac{1}{8a^3}\right)$.

Точечная часть $C_0^{(1)}$ оказывается равной

$$\frac{e^2}{M_-} \cdot \frac{3}{2\sqrt{2}a^3} .$$

Как мы уже отмечали, неточечные члены мы будем учитывать только для ближайших соседей. От взаимодействия сдвигающихся ионов между собой мы получаем в $C_0^{(1)}$ $\frac{1}{2M_-} \cdot \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2}\Big|_{q=0}$. Взаимодействие сдвигающихся ионов с неподвижной решеткой дает вклад** $\frac{1}{2M_-}\left[\frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{4}{a}\frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\right]_{q=0}$ в $C_0^{(1)}$.

---

* Сюда включено также взаимодействие с неподвижным акктиватором.

** Здесь во втором члене q означает изменение расстояния между соответствующими ионами.

В последнем выражении, образно говоря, первый член учитывает наличие "стенки" вокруг центра, а второй - "трение" при сдвиге аниона.

В итоге $C_0^{(1)}$ оказывается равным

$$C_0^{(1)} = \frac{1}{M_-}\left(\frac{3e^2}{2\sqrt{2}a^3} + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2(W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2(W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{4}{a}\frac{\partial(W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\right]_{q=0}\right). \quad /\text{III, } 29/$$

Перейдем к вычислению $C_0^{(2)}$. При помощи /III, 25/ находим следующий вид матрицы $B_i(\alpha|0)\,B_i(\beta|0)$, $\alpha,\beta = 1,\ldots,6$

$$\frac{1}{6}\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица $F(\alpha,\beta)$ $(\alpha,\beta = 1,\ldots,6)$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & A & B & A & A & A \\ A & 0 & A & B & A & A \\ B & A & 0 & A & A & A \\ A & B & A & 0 & A & A \\ A & A & A & A & 0 & B \\ A & A & A & A & B & 0 \end{pmatrix},$$

где $A = F(1,2)$, $B = F(1,3)$ /см. рис. 1/. След произведения этих матриц равен $-B$, т.е. члену, соответствующему взаимодействию между ближайшими соседями центрального иона, расстояние между которыми $2a$. Неточечной частью взаимодействия между этими ионами мы пре -

небрегаем, так что

$$C_0^{(2)} = -\frac{1}{M_-}\cdot\frac{e^2}{8a^3} \,. \qquad /\text{III, 29a}/$$

Окончательно получаем для определения частоты полносимметричного локального колебания согласно /III, 27/ следующую формулу

$$\omega_0^2 = \frac{1}{M_-}\left\{\frac{e^2}{a^3}\left(\frac{3}{\sqrt{2}}+\frac{1}{4}\right)+\left[\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{0-}}{\partial q^2}+\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}+\frac{4}{a}\frac{\partial(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q}\right]_{q=0}\right\} /\text{III, 30}/$$

Зависимость от электронного состояния активатора заключается здесь во втором члене. Остальные члены не зависят от состояния активатора.

При выводе /III, 30/ предполагалось, что в полносимметричном локальном колебании принимают участие лишь шесть ближайших к активатору ионов. Учет сдвига более далеких ионов должен привести к уменьшению ω_0 .

Согласно /III, 23/ и /III, 24/ для адиабатического потенциала центра люминесценции в одноосцилляторном приближении получаем

$$I = I_0 + \tfrac{1}{2}M\omega_0^2(q-q_0)^2 \qquad /\text{III, 31}/$$

$$I_0 = W(R^0) - \tfrac{1}{2}M\omega_0^2 q_0^2 \,, \qquad /\text{III, 32}/$$

где $M = 6M_-$ - масса колеблющейся системы; q -сдвиг из равновесного положения ближайшего соседа активатора.

Смысл "стоксовых потерь при активировании" $-\frac{1}{2}M\omega_0^2 q_0^2$. наглядно показан на рис. 2.

Ввиду отсутствия опущенных постоянных членов в I_0 ,

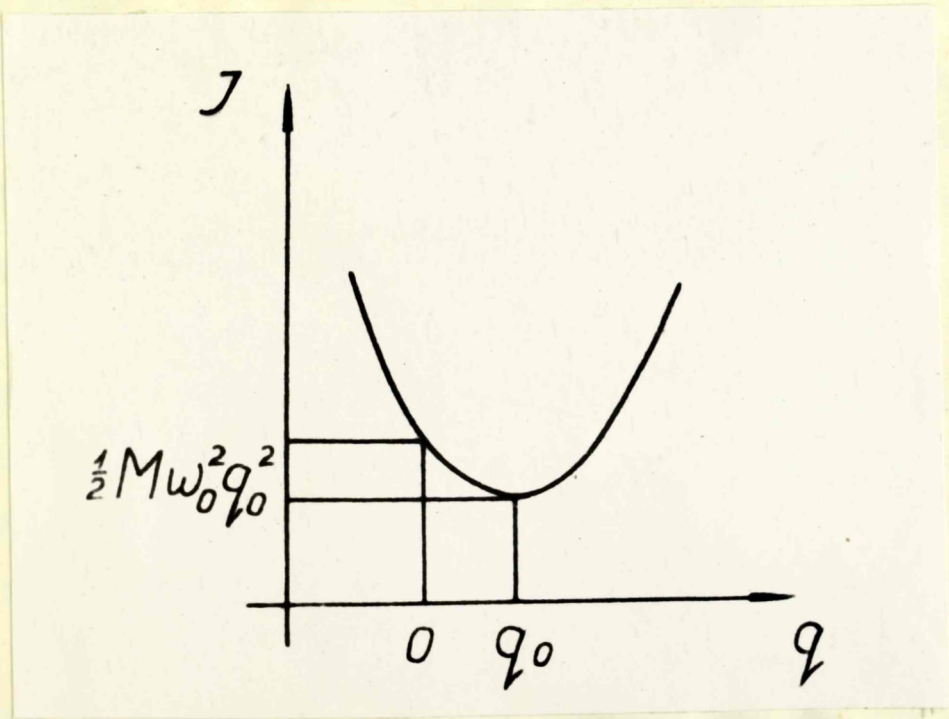

Рис. 2. К понятию "стоксовых потерь при активировании"

/Ш, 31/ сдвинуто по оси энергий от "истинного" положения, однако относительное расположение потенциальных кривых /для различных состояний активатора/ должно передаваться правильно.

Величинами, зависящими от электронного состояния активатора в формулах /Ш, 31/ и /Ш, 32/ являются $W(R^0)$, q_0 и ω_0.

§ 5. Учет сдвигов более далеких ионов.

В предыдущем параграфе предполагалось, что в полносимметричном локальном колебании участвуют лишь шесть ближайших соседей активатора. Учтем теперь еще и сдвиги шести катионов основания, находящихся на расстоянии $2a$ от активатора, т.е. ионов типа /200/.

В первую очередь должны быть учтены сдвиги именно этих ионов, так как после взаимодействия "активатор - его ближайший сосед", в окружении активатора самым сильным для полносимметричного колебания является взаимодействие ионов основания типа /100/ и /200/.

Наша квазимолекула, представляющая центр люминесценции, состоит теперь из тринадцати ионов, имея по-прежнему точечную группу симметрии O_h /см. рис. 3/.

Теория групп дает для этой квазимолекулы следующие типы нормальных колебаний $2\Gamma_1$, $2\Gamma_3$, Γ_4, Γ_5, $4\Gamma_4'$, $2\Gamma_5'$.

В отличие от предыдущего случая здесь возможны два типа полносимметричных колебаний /с разными частотами/. В первом из них /см. рис. 3/ анион /типа /100// и катион /типа /200// смещаются в одном направлении, а при втором типе полносимметричного колебания названные ионы сдвигаются в противоположных направлениях.

Нормальную координату для полносимметричных локальных колебаний мы берем в виде

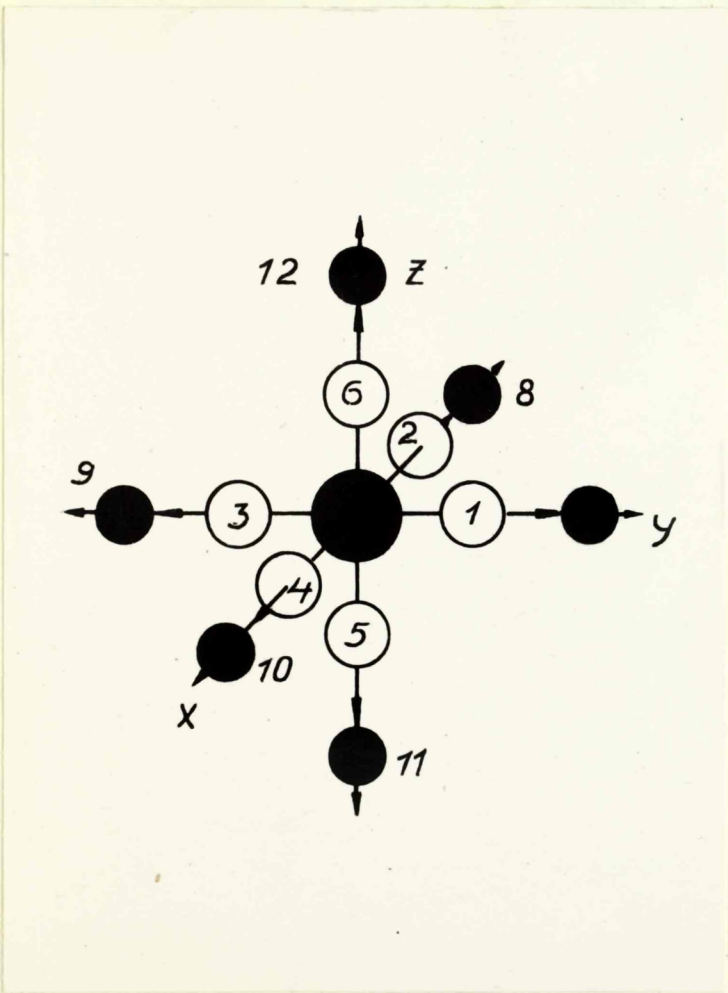

Рис. 3. Строение центра люминесценции при учете сдвигов катионов типа /200/. Показано полносимметричное колебание первого типа.

$$y_0 = \frac{1}{\sqrt{6(1+\alpha^2)}}(6q + 6\alpha^2 q) = \sqrt{6}\frac{1+\alpha^2}{\sqrt{1+\alpha^2}}q \; ; = \sqrt{6}\sqrt{1+\alpha^2}\,q \qquad /\text{III}, 33/$$

где q -сдвиг аниона /ближайшего соседа активатора/. Сдвиг катиона в этом нормальном колебании равен αq, где $\alpha = const$. Это является дополнительным предположением о характере локального колебания, по-видимому, хорошо выполняющимся для малых сдвигов ионов в полносимметричном локальном колебании. α учитывает локальный характер колебания $|\alpha| < 1$. Полносимметричному локальному колебанию первого типа соответствует $\alpha > 0$, а второму $\alpha < 0$. Поэтому эти два случая могут быть рассмотрены совместно. При помощи /III, 10a/ аналогично предыдущему параграфу получаем

$$B_i(\beta|0) = \frac{1}{\sqrt{6(1+\alpha^2)}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ \alpha \\ -\alpha \\ -\alpha \\ \alpha \\ -\alpha \\ \alpha \end{pmatrix} \qquad /\text{III}, 34/$$

, где $\beta = 1, 2, \ldots, 12$.

По формуле /III, 22/, учитывая /III, 34/ получаем для сдвига равновесного положения ближайшего соседа активатора следующую формулу

$$q_0 = q_0^- = -\frac{1}{M_- \omega_0^2}\cdot\frac{1}{1+\alpha^2}\left\{\frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q}\right\}_{q=0}. \qquad /\text{III}, 35/$$

Сдвиг равновесного положения катиона типа /200/ выражается формулой

$$q_0^+ = -\frac{1}{\sqrt{M_- M_+}\,\omega_0^2}\cdot\frac{\alpha}{1+\alpha^2}\left\{\frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q}\right\}_{q=0}. \qquad /\text{III}, 36/$$

Имеет место соотношение

$$\frac{q_0^+}{q_0^-} = \alpha\sqrt{\frac{M_-}{M_+}}. \qquad /\text{III, 37}/$$

Частота полносимметричного локального колебания вычисляется так же, как в предыдущем параграфе.

Проводя суммирование по α в $C_0^{(1)}$ получаем

$$C_0^{(1)} = \sum_{\beta=0}^{12} \frac{1}{1+\alpha^2}\left[\frac{F(1,\beta)}{M_-} + \frac{\alpha^2 F(7,\beta)}{M_+}\right] + \sum_{\beta=13}^{m-1} \frac{1}{1+\alpha^2}\left[\frac{F(1,\beta)}{M_-} + \frac{\alpha^2 F(7,\beta)}{M_+}\right].$$

Здесь первая сумма соответствует взаимодействию сдвигающихся ионов между собой /включая неподвижный активатор/, а вторая - взаимодействию сдвигающихся ионов с неподвижной решеткой.

Точечная часть первой суммы равна

$$\frac{e^2}{a^3(1+\alpha^2)}\left\{\frac{1}{M_-}\left(-1+\frac{4}{2\sqrt{2}}+\frac{1}{8}\right)+\frac{1}{M_-}\left(-1-\frac{3,4}{5\sqrt{5}}-\frac{1}{27}\right)+\frac{\alpha^2}{M_+}\left(\frac{1}{8}-1-\frac{1}{27}-\frac{3,4}{5\sqrt{5}}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{\alpha^2}{M_+}\left(\frac{4}{16\sqrt{2}}+\frac{1}{64}\right)\right\}.$$

Неточечная часть первой суммы равна /мы по-прежнему учитываем перекрывание электронных плотностей только соседних ионов/

$$\frac{1}{2(1+\alpha^2)M_-}\left\{\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{0-}}{\partial q^2}+\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}\right\}_{q=0}+\frac{\alpha^2}{2(1+\alpha^2)M_+}\cdot\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}\Big|_{q=0}.$$

Взаимодействие сдвигающихся анионов с неподвижной решеткой дает вклад в точечную часть $C_0^{(1)}$

$$\frac{e^2}{(1+\alpha^2)M_-a^3}\cdot\left(1-\frac{4}{8\sqrt{2}}-\frac{1}{8}+1+\frac{1}{27}-\frac{4}{25\sqrt{5}}\right),$$

а аналогичный вклад от сдвигающихся катионов равен

$$\frac{\alpha^2 e^2}{(1+\alpha^2)M_+a^3}\left(1-\frac{1}{8}+\frac{1}{27}-\frac{1}{64}-\frac{1}{16\sqrt{2}}+\frac{14}{25\sqrt{5}}\right).$$

Неточечная часть второй суммы равна

$$\frac{4}{(1+\alpha^2)M_-2a}\cdot\frac{\partial(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q}\Big|_{q=0}+\frac{\alpha^2}{(1+\alpha^2)M_+}\left[\frac{2}{a}\cdot\frac{\partial(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q}+\frac{1}{2}\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}\right]_{q=0}.$$

В итоге для $C_0^{(1)}$ получаем следующее выражение

$$C_0^{(1)}=\frac{e^2}{(1+\alpha^2)M_-a^3}\left[\frac{3}{2\sqrt{2}}-\frac{4,2}{5\sqrt{5}}\right]+\frac{\alpha^2e^2}{(1+\alpha^2)M_+a^3}\left[\frac{3}{16\sqrt{2}}-\frac{0,6}{5\sqrt{5}}\right]+$$

$$+\frac{1}{2M_-(1+\alpha^2)}\left\{\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{0-}}{\partial q^2}+\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}\right\}_{q=0}+\frac{\alpha^2}{(1+\alpha^2)M_+}\times$$

$$\times\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}+\frac{2}{(1+\alpha^2)a}\left(\frac{1}{M_-}+\frac{\alpha^2}{M_+}\right)\frac{\partial(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q}\Big|_{q=0}.$$

/III, 33/

Перейдем к вычислению $C_0^{(2)}$.

При помощи /III, 34/ находим для матрицы $B_i(\alpha 10)B_i(\beta 10)$, где $\alpha,\beta=1,\dots,12$, следующий вид:

$$\frac{1}{6(1+\alpha^2)}\left(\begin{array}{cccccc|cc}
1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & & \\
0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & & \\
-1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \multicolumn{2}{c}{I\cdot\alpha} \\
0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & & \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & & \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & & \\
\hline
\multicolumn{6}{c|}{I\cdot\alpha} & \multicolumn{2}{c}{I\cdot\alpha^2}
\end{array}\right).$$

Через I обозначена левая верхняя часть матрицы.

Вводя обозначения $A=F(1,2)$, $B=F(1,3)$, $C=F(1,11)$, $D=F(1,7)$, $\mathcal{E}=F(1,9)$, $\mathcal{H}=F(7,8)$, $K=F(7,9)$

/см. рис. 3/ имеем следующий вид матрицы $F(\alpha,\beta)$

$$\begin{pmatrix} 0 & A & B & A & A & A \\ A & 0 & A & B & A & A \\ B & A & 0 & A & A & A \\ A & B & A & 0 & A & A \\ A & A & A & A & 0 & B \\ A & A & A & A & B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D & C & \mathcal{E} & C & C & C \\ C & D & C & \mathcal{E} & C & C \\ \mathcal{E} & C & D & C & C & C \\ C & \mathcal{E} & C & D & C & C \\ C & C & C & C & D & \mathcal{E} \\ C & C & C & C & \mathcal{E} & D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{H} & K & \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} \\ \mathcal{H} & 0 & \mathcal{H} & K & \mathcal{H} & \mathcal{H} \\ K & \mathcal{H} & 0 & \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} \\ \mathcal{H} & K & \mathcal{H} & 0 & \mathcal{H} & \mathcal{H} \\ \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} & 0 & K \\ \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} & \mathcal{H} & K & 0 \end{pmatrix}.$$

Простое вычисление дает

$$Sp[F(\alpha,\beta)B_i(\alpha|0)B_i(\beta|0)] = \frac{1}{1+\alpha^2}[-B + 2\alpha(D-\mathcal{E}) - \alpha^2 K].$$

Таким образом, мы получаем для $C_0^{(2)}$ следующее выражение

$$C_0^{(2)} = -\frac{1}{(1+\alpha^2)M_-}\cdot\frac{e^2}{8a^3} + \frac{2\alpha e^2}{(1+\alpha^2)\sqrt{M_+M_-}\,a^3}\left(-1+\frac{1}{27}\right) -$$

$$-\frac{\alpha^2}{(1+\alpha^2)M_+}\cdot\frac{e^2}{64a^3} + \frac{\alpha}{(1+\alpha^2)\sqrt{M_+M_-}}\cdot\frac{\partial^2(W_1-W_M)^{+-}}{\partial q^2}\Big|_{q=0}. \qquad /\text{III}, 39/$$

Окончательно для частоты полносимметричного локального колебания при учете сдвигов катионов типа /200/ получаем:

$$\omega_0^2 = \frac{2}{1+\alpha^2}\left\{\frac{e^2}{M_- a^3}\left[\frac{3}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{8} - \frac{4,2}{5\sqrt{5}}\right] + \frac{\alpha^2 e^2}{M_+ a^3}\left[\frac{3}{16\sqrt{2}} + \frac{1}{64} - \frac{0,6}{5\sqrt{5}}\right] + \right.$$

$$+ \frac{2\alpha e^2}{\sqrt{M_+ M_-}\, a^3}\left(1 - \frac{1}{27}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{M_-}} - \frac{\alpha}{\sqrt{M_+}}\right)^2 \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2}\Big|_0 + \frac{1}{2M_-} \cdot \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2}\Big|_0 +$$

$$\left. + \frac{\alpha^2}{2M_+} \cdot \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2}\Big|_0 + \frac{2}{a}\left(\frac{1}{M_-} + \frac{\alpha^2}{M_+}\right) \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\Big|_0 \right\}. \qquad /\text{III}, 40/$$

Адиабатический потенциал центра люминесценции принимает вид

$$I = I_0 + \frac{1}{2} M \frac{(1+\alpha^2)^2}{1+\alpha^2} \omega_0^2 (q - q_0)^2 \qquad /\text{III}, 41/$$

$$I_0 = W(R^0) - \frac{1}{2} M \frac{(1+\alpha^2)^2}{1+\alpha^2} \omega_0^2 q_0^2 . \qquad /\text{III}, 41a/$$

В этих формулах q означает сдвиг ближайшего соседа активатора, q_0 - сдвиг его равновесного положения. Формулы /III, 41/ и /III, 41a/ дают зависимость потенциальной энергии центра от нормальной координаты полносимметричного локального колебания, причем эта зависимость выражена только через сдвиги ближайших соседей активатора. Сдвиги катионов типа /200/ в такой форме записи явно не выступают в формулах, однако учитываются через изменение массы колеблющейся системы, частоты колебания и q_0 .

Эффективная масса колеблющейся системы равна

$$\bar{M} = M \frac{(1+\alpha^2)^2}{1+\alpha^2} = M(1+\alpha^2), \quad M = 6M_- . \qquad /\text{III}, 42/$$

До сих пор у нас неизвестным оставался "множитель затухания" α .

Адиабатический потенциал в виде /III, 41/ можно рассматривать как функцию параметра α . Значение $\alpha = \alpha_m$, реализующееся в локальном колебании, мы определим из требования, чтобы

адиабатический потенциал при закрепленных ядрах $q = q_0$ имел абсолютный минимум, т.е. из условия

$$\frac{\partial I_0(\alpha)}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha_m} = 0 . \qquad /\text{III}, 43/$$

Очевидно, это условие равносильно требованию максимальности стоксовых потерь при активировании. Введение активатора должно сопровождаться максимальным выигрышем энергии за счет смещения окружающих ионов в новые положения равновесия.

Наше условие /III, 43/ отличается от аналогичного условия работы Вильямса [47], где требовалось, чтобы изменение равновесных положений катионов типа /200/ приводило к минимуму адиабатического потенциала при любых q. Это означает, что для каждой конфигурации ближайших соседей активатора выбирается наивыгоднейшее расположение "стенки" из остальных ионов. Нам кажется, что такое требование является слишком "жестким" и недостаточно обоснованным.

Можно думать, что наше рассмотрение дает большие значения эффективной массы колеблющейся системы, чем подход Вильямса.

Учитывая /III, 35/, /III, 40/ и /III, 41а/ получаем для зависимости I_0 от α следующий вид

$$I_0(\alpha) \sim \frac{1}{\omega_0^2(\alpha)} \cdot \frac{(1+\alpha^2)^2}{(1+\alpha^2)^3} .$$

Условие /III, 43/ приводит к уравнению

$$\frac{2(1-3\alpha_m-2\alpha_m^2)}{1+\alpha_m^2}\omega_0^2(\alpha_m) - \frac{\partial \omega_0^2(\alpha)}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha_m}(1+\alpha_m) = 0 . \qquad /\text{III}, 44/$$

$$(1+\alpha_m^2)\frac{\partial \omega_0^2}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha_m} + 2\alpha_m \omega_0^2(\alpha_m) = 0$$

Определенное из этого уравнения α_m следует подставить вместо α в наши формулы, для величин характеризующих адиабатический потенциал.

Значение α_m зависит от электронного состояния активатора, т.е. с изменением электронного состояния активатора изменяется степень локальности колебания и эффективная масса колеблющейся системы. В [47] такой зависимости нет.

§ 6. Частота локального колебания типа симметрии Γ_3.

Выведем еще формулу для частоты дважды вырожденного локального колебания типа симметрии Γ_3 /см. рис.4/, причем считаем, что центр люминесценции как и в §4 состоит из активатора и его ближайших соседей.

Нормальная координата рассматриваемого колебания /приписываем ему номер 1/ выражается через сдвиги ионов следующим образом:

$$y_1 = \frac{1}{2}(q(1) + q(4) + q(2) + q(3)) = 2q. \qquad /\text{III}, 45/$$

Соответствующая строка в матрице преобразования к нормальным координатам имеет вид

$$B_i(\alpha|1) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \qquad /\text{III}, 46/$$

Расчет дает

$$M_- C_1^{(1)} = -\frac{5}{2}\cdot\frac{1}{2\sqrt{2}\,a^3} + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{4}{a}\frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\right]_0$$

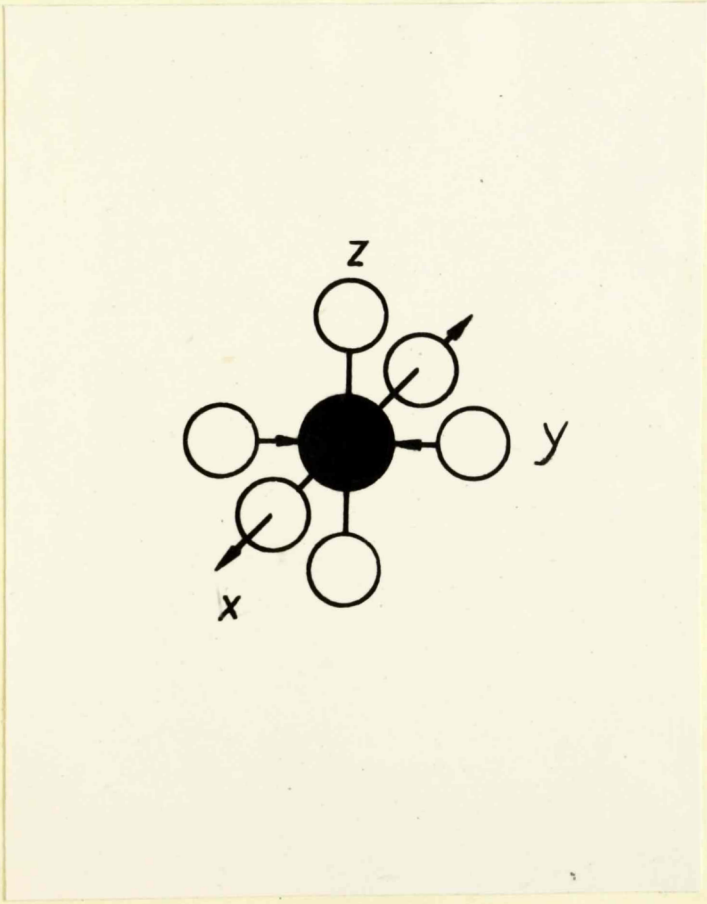

Рис. 4. Колебание типа симметрии Γ_3 .

$$M_- C_1^{(2)} = -\frac{1}{8a^3}.$$

Для частоты локального колебания типа Γ_3 получаем

$$\omega_1^2 = \frac{1}{M_-}\left\{\frac{e^2}{a^3}\left(\frac{1}{4} - \frac{5}{2\sqrt{2}}\right) + \left(\frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2} + \frac{4}{a}\frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\right)_0\right\} \quad /\text{III}, 47/$$

Из сравнения этой формулы с формулой для частоты полносимметричного локального колебания /III, 30/ следует, что $\omega_1^2 < \omega_0^2$ за счет изменения маделунговских взаимодействий между ионами. В потенциальной энергии центра такому колебанию* соответствует масса колеблющейся системы равная $M = 4M_-$.

---

* Одному из пары дважды вырожденных колебаний.

Глава 1У Выбор конкретной модели и получение одноэлектронных волновых функций ионов в кристалле.

§1. Выбор объекта расчета.

Чтобы проиллюстрировать применение настоящего метода к щелочно-галоидным кристаллофосфорам, целесообразно провести расчет адиабатических потенциалов для конкретной системы.

С теоретической точки зрения в качестве объекта расчета удобен фосфор, состоящий из возможно малоэлектронных ионов, причем активатор при равной валентности с замещаемым катионом основания имел бы простую конфигурацию внешней электронной оболочки. В таком случае заметно уменьшается объем численной работы, а сам расчет может быть проведен в наиболее "чистом" виде.

Однако всем этим требованиям в настоящее время невозможно удовлетворить. Для "легких" фосфоров, например галлиевых, не доказано убедительно принимаемое нами строение центра люминесценции [2], неизвестны волновые функции свободного иона активатора.

Нами был выбран в качестве объекта для численного примера фосфор $KCl-Tl$.

Этот фосфор наиболее полно изучен экспериментально, большинство теоретических работ, относящихся к центрам люминесценции, выполнены для этого объекта /в основном работы школы Вильямса/.

Для фосфора $KCl-Tl$ убедительно доказана принадлежность полосы поглощения с максимумом $5{,}01\ eV$ и полосы излучения с максимумом $4{,}08\ eV$ центру люминесценции, соответствующему выбранной нами модели. Названные полосы связаны с из-

менением электронного состояния иона Tl^+ $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$

Конфигурация внешней оболочки активатора Tl^+ в основном состоянии $6s^2$. В возбужденном состоянии эта конфигурация $6s6p$, причем триплетному состоянию соответствует параллельное расположение спинов обоих оптических электронов.

Волновые функции свободных ионов основания, т.е. ионов K^+ и Cl^- определены методом Хартри-Фока в работах [96] и [97].

Волновые функции свободного иона Tl^+ получены в работе [49] по методу самосогласованного поля, однако, к сожалению, без учета обмена, что, как известно, приводит к слишком "расплывчатым" функциям. Для внешней оболочки иона Tl^+ /как в основном, так и возбужденном состоянии/, получены, однако, полуэмпирические волновые функции [62], которые и могут быть использованы вместо функций Хартри. При полуэмпирическом расчете волновых функций используются экспериментальные значения потенциалов ионизации. Поэтому косвенно учитывается влияние спин-орбитального взаимодействия на волновую функцию. Такой учет отклонений от чистой $L-S$ связи для относительно тяжелого иона Tl^+ представляется весьма целесообразным.

Таким образом мы видим, что фосфор $KCl-Tl$ оказывается достаточно удобным объектом для теоретического исследования. Отрицательной чертой здесь является большое число электронов Tl^+.

§2. Одноэлектронные волновые функции ионов в кристалле

Рассмотрим теперь более подробно возможность получения волновых функций ионов в кристалле / с учетом деформиру-

ющего влияния поля точечного кристалла / по методу Петрашень [65] , т.е. решений уравнений типа /П,30/. Одноэлектронные волновые функции ионов в кристалле мы будем писать в виде

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{f_{nl}(r)}{r} \cdot K^{(m)}_{\Gamma_i, l}(\theta, \varphi) . \qquad (IV, 1)$$

Угловыми частями одноэлектронных функций являются т.н. кубические гармоники /см. [81, 82] /, образующие базисы неприводимых представлений Γ_i группы симметрии O_h. m нумерует строки Γ_i .

Симметрия поля кристалла учитывается при этом в нулевом приближении, так как в /1У, 1/ берется кубическая гармоника с нижайшим индексом l , принадлежащая к данному типу симметрии Γ_i . Это означает пренебрежение "примесью" g - состояния к s -состоянию, "примесью" f -состояния к p -состоянию в кубическом кристалле и т.д.

Угловые части одноэлектронных волновых функций в кубическом кристалле для s , p , d и f - состояний будут следующие:

$l=0$ Y_{00} ; $l=1$ Y_{10}, $\sqrt{2}\,Y_{11}$, $\sqrt{2}\,Y_{1-1}$; $l=2$ Y_{20}, $\sqrt{2}\,Y_{22}$, $\sqrt{2}\,Y_{21}$, $\sqrt{2}\,Y_{2-1}$, $\sqrt{2}\,Y_{2-2}$

$l=3$ $\sqrt{2}\,Y_{3-2}$, Y_{30}, $\sqrt{2}\left[\sqrt{\frac{5}{8}}Y_{33} - \sqrt{\frac{3}{8}}Y_{31}\right]$, $\sqrt{2}\left[\sqrt{\frac{5}{8}}Y_{3-3} + \sqrt{\frac{3}{8}}Y_{3-1}\right]$, $\sqrt{2}\,Y_{32}$, $\sqrt{2}\left[\sqrt{\frac{3}{8}}Y_{33} + \sqrt{\frac{5}{8}}Y_{31}\right]$, $\sqrt{2}\left[\sqrt{\frac{3}{8}}Y_{3-3} - \sqrt{\frac{5}{8}}Y_{3-1}\right]$,

где

$$Y_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm} \cos m\varphi \qquad Y_{l-m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{l-m} \sin m\varphi$$

$$P_{lm} = \sqrt{\frac{(l-m)!(2l+1)}{(l+m)!\ 2}} \sin^m\theta \frac{d^m}{d\cos^m\theta} P_l(\cos\theta),$$

а шаровые функции нормированы следующим образом

$$\int Y_{lm}^2(\theta,\varphi) \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \delta_m = \begin{cases} 1 & m=0 \\ 1/2 & m\neq 0 \end{cases}.$$

Используемые нами кубические гармоники нормированы на единицу.

Для полной /включая оба направления спина/ электронной плотности иона с замкнутыми оболочками /ср. /П,14/ / получаем при помощи используемых кубических гармоник сферически симметричное выражение *

$$\rho(r) = \frac{e}{4\pi r^2} \sum_{n,l} 2(2l+1) f_{nl}^2(r). \qquad (IV,2)$$

Волновую функцию $6p$ - электрона иона Jl^+ в возбужденном состоянии мы возьмем в виде линейной комбинации с равными весами соответствующих кубических гармоник

$$\Psi_{6p}(\vec{r}) = \frac{f_{6p}(r)}{r} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} (Y_{10} + \sqrt{2}\, Y_{11} + \sqrt{2}\, Y_{1-1}), \qquad /1У,3/$$

так как заполнение трех возможных состояний по индексу m равновероятно.

Плотность заряда $6p$ -электрона Jl^+ оказывается равной

$$\rho_{6p}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi r^2} f_{6p}^2(r) [1 + \Omega(\theta,\varphi)], \qquad /1У,4/$$

---

* Собственно говоря, физический смысл имеет лишь полная электронная плотность кристалла.

где

$$\Omega(\theta,\varphi) = \frac{2}{2\pi}\left[\cos\theta\sin\theta(\sin\varphi+\cos\varphi)+\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\right].$$

Отметим, что $\int_0^{2\pi}\Omega(\theta,\varphi)\,d\varphi = 0$.

Для определения радиальных частей волновых функций ионов кристалла /учет деформирующего влияния поля точечного кристалла/ привлечем метод работы [65]. Вкратце этот метод заключается в следующем. На участке $0 \le r \le r_1$, где r_1 -некоторое значение r за последним экстремумом функции $f^{\circ}_{nl}(r)$ / индекс нуль обозначает здесь свободный ион/, предполагается $f_{nl} = C_1 f^{\circ}_{nl}$. В области $r_1 \le r \le r_2$ / r_2 - значение r, при котором собственное поле исследуемого иона во всяком случае уже кулоновское/, f_{nl} задается интерполирующей функцией с тремя неизвестными параметрами. При $r \gg r_2$, $f_{nl} = C_3 f^{*}_{nl}$, f^{*}_{nl} -решение асимптотического радиального уравнения свободного иона с собственным значением $E^{\circ}_{nl} - A$, где A - потенциал Маделунга для исследуемого иона. В случае положительного иона $A < 0$, а маделунговская энергия электрона исследуемого иона равна $-A$ /мы пользуемся атомными единицами/. Пять неизвестных параметров определяются из условий гладкости функции f_{nl} и ее производной в точках r_1 и r_2 и условия нормировки. Поле кристалла существенно влияет только на функции нескольких внешних оболочек иона в кристалле. Для более внутренних оболочек $|E^{\circ}_{nl}| \gg |A|$, и деформирующим влиянием поля кристалла на них можно пренебречь.

Волновые функции $6s$ и $6p$ -электрона /последняя для триплетного состояния $^3P_1$ / иона Tl^+ в кристалле KCl, полученные этим методом на основе полуэмпирических функций

были нам любезно предоставлены Т.Л.Гутман [62] . Мы пренебрегаем небольшим поляризационным влиянием $6p$ электрона на остов иона, т.е. считаем $f_{6s}(r)$ одинаковой как для основного, так и возбужденного состояния. Радиальные части функций ψ_{6s} и ψ_{6p} иона Tl^+ приведены в конце работы в приложении 1. Для остальных волновых функций иона Tl^+ мы будем пользоваться соответствующими функциями свободного Tl^+ , полученными в работе [49] .

Для ионов основания фосфора K^+ и Cl^- , деформирующее влияние точечной решетки было нами учтено для $3p$ и $3s$ оболочек иона Cl^- и $3p$ оболочки иона K^+ .

Мы брали $r_1 = 2,0$, $r_2 = 7,4$ для f_{3p} ($E^0_{3p} = -0,1486$) и $r_1 = 1,8$, $r_2 = 7,4$ для f_{3s} ($E^0_{3s} = -0,7270$) иона Cl^- .

При расчете f_{3p} иона K^+ $r_1 = 1,6$, $r_2 = 7,4$ ($E^0_{3p} = -1,1705$) .

Кратчайшее расстояние между разноименными ионами в KCl равно $a = 3,1448\,\text{Å} = 5,944$ а.е. [98] , так что $|A| = 0,2940$ а.е. .

В результате несложного расчета получилось:

ион Cl^-

$$0 \le r \le 2,0 \qquad f_{3p}(r) = 1,071\, f^0_{3p}(r)$$

$$2,0 \le r \le 7,4 \qquad f_{3p}(r) = -4,794 \exp[-0,941 r + 2,115 r^{-1} - 4,400\, r^{-2}] \quad /1У,5/$$

$$r \ge 7,4 \qquad f_{3p}(r) = -5,148 \left(1 + \frac{1}{0,941 r}\right) \exp[-0,941 r]$$

$$0 \le r \le 1{,}8 \qquad f_{3s}(r) = 1{,}036\, f^{\circ}_{3s}(r)$$

$$1{,}8 \le r \le 7{,}4 \qquad f_{3s}(r) = 15{,}96 \exp\left[-1{,}429 r + 0{,}840 r^{-1} - 3{,}110 r^{-2}\right] \qquad /1У,6/$$

$$r \gg 7{,}4 \qquad f_{3s}(r) = 16{,}87 \exp\left[-1{,}429 r\right] ,$$

ион K^+

$$0 \le r \le 1{,}6 \qquad f_{3p}(r) = 0{,}965\, f^{\circ}_{3p}(r)$$

$$1{,}6 \le r \le 7{,}4 \qquad f_{3p}(r) = -2{,}123 \exp\left[-1{,}324 r + 1{,}511 \ln r + 0{,}435 r^{-1} + 0{,}184 r^{-2}\right] \qquad /1У,7/$$

$$r \gg 7{,}4 \qquad f_{3p}(r) = -2{,}067\left(1 + 0{,}464 r^{-1} + 0{,}197 r^{-2}\right) \exp\left[-1{,}324 r + 1{,}511 \ln r\right] .$$

Для остальных функций этих ионов мы будем пользоваться соответствующими волновыми функциями свободных ионов из работ [96] и [97] .

Графики функций f_{3p}, f_{3s} и $f^{\circ}_{3p}, f^{\circ}_{3s}$ иона Cl^- и f_{3p} вместе с f°_{3p} иона K^+ приведены на рис. 5 и рис.6. В виде численной таблицы полученные нами функции приведены в приложении 2.

Волновые функции иона хлора в кристалле убывают быстрее, чем в свободном ионе, так как под действием маделунговского поля увеличивается связь электрона аниона со своим ядром в кристалле. Наоборот, f_{3p} для K^+ убывает медленнее, чем f°_{3p} , т.к. действие маделунговского поля кристалла приводит здесь к ослаблению связи электрона со своим ядром /ср. [65] /.

Таким образом, в ионном кристалле под действием поля точечной решетки анионы оказываются "сжатыми", а катионы несколь-

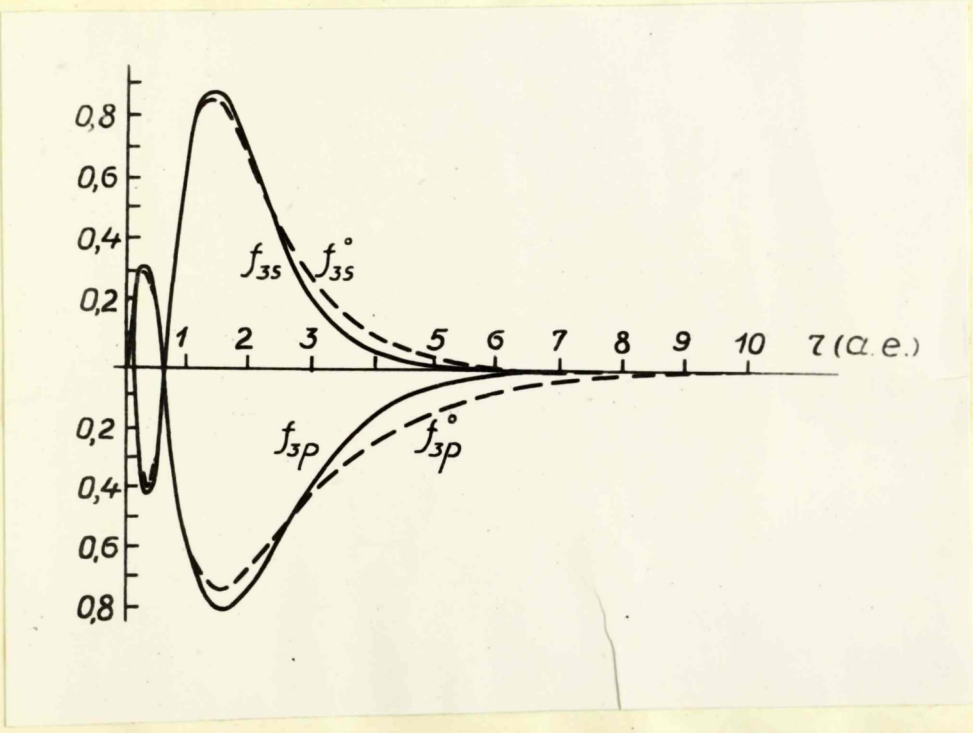

Рис. 5. Радиальные волновые функции f_{3p} и f_{3s} иона Cl^- в KCl и соответствующие функции свободного иона f°_{3p}, f°_{3s}.

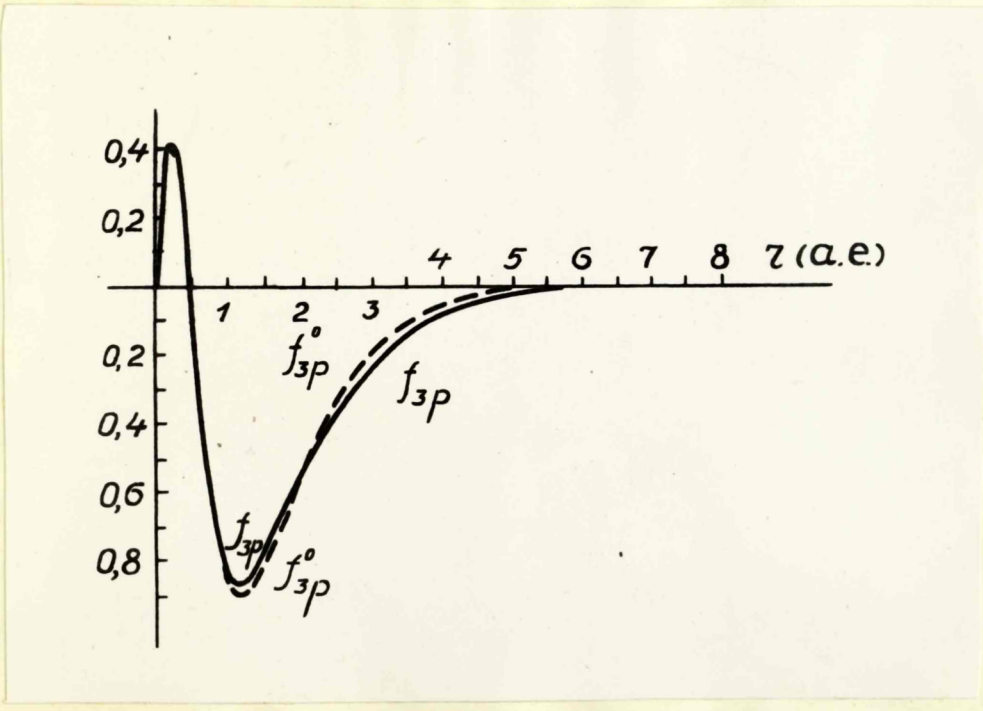

Рис. 6. Радиальная волновая функция f_{3p} иона K^{+} в KCl и функция свободного иона f^{o}_{3p}.

ко "разрыхленными" по сравнению со свободными ионами. Недавно этот эффект обнаружен рентгенографически для $NaCl$ [99]. Деформирующее влияние неточечных взаимодействий приводит, по-видимому, для ионов обоих сортов к "сжатию" волновых функций вокруг ядра. Можно получить некоторое представление о величине ионных радиусов Cl^- и K^+ в кристалле KCl, поступая следующим образом. Пусть в концах отрезка $0 \le r \le a$ находятся соответственно ядра ионов K^+ и Cl^-. Построим на этом отрезке графики радиальных плотностей внешних p-оболочек этих ионов. Тогда величину $r = r_0$, соответствующую точке пересечения этих плотностей можно условно считать равной ионному радиусу K^+, а $r = a - r_0$ - ионному радиусу Cl^-. Наши функции дают $R_{K^+} = 1{,}45$ Å и $R_{Cl^-} = 1{,}69$ Å. Такая же оценка с функциями свободных ионов дает 1,33 Å для первой и 1,81 Å для второй величины.

Интересно отметить, что приближенные волновые функции ионов в кристалле, получаемые при помощи метода центрального иона, очень незначительно меняются с изменением маделунговского поля. Это показали сравнение волновых функций Li^+, полученных при различных значениях a [62], а также сравнение функций Cl^- в разных кристаллах: KCl, $LiCl$ и $NaCl$ [100].

Этот факт нами использован в главе II.

С полученными радиальными функциями были рассчитаны диамагнитные восприимчивости ионов K^+ и Cl^- в кристалле KCl. Расчет производился на обычной формуле

$$\chi = -\frac{e^2 a_B^2}{6\mu c^2} \sum_{n\ell} 2(2\ell+1) \int_0^\infty f_{n\ell}^2(r) r^2 dr = -\frac{e^2 a_B^2}{6\mu c^2} \overline{r^2} \quad , \qquad /1У,8/$$

справедливой и для ионов в кристалле. Результаты даны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

$-\chi \cdot 10^6$ см$^{-3}$ моль

Ион	Вычисл. с $f_{n\ell}$	Вычисл. с $f^0_{n\ell}$
Cl^-	24,3	30,4
K^+	16,6	15,3

Таким образом, диамагнитная восприимчивость отрицательных ионов в кристалле уменьшается, а для положительных ионов увеличивается по сравнению со свободными ионами.

В эксперименте наблюдается сумма $\chi = \chi_{Cl^-} + \chi_{K^+}$, и для этой величины получаем

Таблица 2

	Вычисл. с $f_{n\ell}$	Вычисл. с $f^0_{n\ell}$	Эксперим. [101]
$-\chi \cdot 10^6$	40,9	45,7	38,9

Поляризуемости K^+ и Cl^- в кристалле рассчитывались по формуле Кирквуда

$$\beta = \frac{4a_B^2}{9N}\left[\overline{r^2}\right]^2 , \qquad /1У,9/$$

и оказались равными $\beta_{Cl^-} = 34{,}4 \cdot 10^{-25}\,см^3$, $\beta_{K^+} = 16{,}2 \cdot 10^{-25}\,см^3$.

Волновые функции с учетом деформирующего влияния поля точечного кристалла являются еще грубым приближением к решениям уравнений Хартри-Фока в кристалле. Однако основные эффекты влияния поля кристалла на волновые функции учитываются, и эти функции являются лучшим нулевым приближением, чем функции свободных ионов. Это подтверждается, в частности, расчетом диамагнитных восприимчивостей /табл. 2/.

Глава У. Расчет адиабатического потенциала для основного состояния центра люминесценции в фосфоре $KCl-Tl$

§ 1. Общие замечания.

Главной трудностью численного расчета является вычисление производных от энергий взаимодействия между ионами, входящих в формулы для величин, определяющих адиабатический потнециал.

Эти производные мы определяли следующим образом. Разные неточечные взаимодействия рассчитывались для ряда значений расстояния $a+q$ между ионами около равновесного расстояния $a = 3{,}1448$ Å. Полученная таким образом кривая зависимости энергии взаимодействия между ионами от их расстояния апроксимировалась параболой / q малы/ и обрабатывалась при помощи способа наименьших квадратов. В получаемой формуле вида $A + Bq + Cq^2$ постоянные коэффициенты имеют следующий смысл :

$$A = W_i(R^\circ) \quad , \quad B = \left(\frac{\partial W_i}{\partial q}\right)_0 \quad , \quad C = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_i}{\partial q^2}\right)_0 .$$

Напомним, что мы учитываем перекрывание одноэлектронных функций только для ближайших соседей. Так как волновые функции ионов известны нам лишь в виде таблиц, при расчетах использовалось численное интегрирование.

Для интегралов с переменным пределом использовалась формула трапеций,* для интегралов с постоянными пределами - формула Симпсона.

---

* В ряде случаев проводилось сравнение результатов по формуле трапеций и Симпсона.

При необходимости получения промежуточных значений различных функций, не имеющихся в таблицах, использовалась квадратичная интерполяция.

Все дальнейшие численные результаты, кроме особо огова-риваемых случаев, приводятся в атомных единицах, где $e = \hbar = m = 1$. Атомные единицы длины и энергии соответственно равны

$$1 a.e. = 0{,}5291 \text{ Å} \quad \text{и} \quad 1 a.e. = 27{,}21 eV.$$

Кратчайшее расстояние между разноименными ионами в чистом KCl равно $a = 5{,}944$.

Рассмотрим теперь в отдельности различные слагаемые в энергии.

§ 2. Внутренняя энергия иона Tl^+

Пронумеруем малые оболочки иона Tl^+ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^{10}$ и $6s^2$ последовательно индексами 1 ..... 13, 14.

В выражении для W_0 - внутренней энергии иона мы будем учитывать только члены, содержащие функцию $f_{14}(r)$, т.е. энергию двух s -электронов внешней оболочки /включающую их взаимодействие со всеми другими электронами Tl^+ /, так как при возбуждении фосфора изменяется энергия лишь этих электронов.

Как уже отмечалось, изменением поляризации остова иона оптическими электронами мы пренебрегаем.

Учитывая /1У, 1/ и вид кубических гармоник, с помощью известных интегральных формул для произведений шаровых функций /см., напр., [95] / в формуле /П, 11/ можно провести интегрирование по угловым переменным, после чего мы получаем

для энергии $6s^2$ электронов иона Tl^+ в основном состоянии следующее выражение

$$W_0(6s^2) = \int_0^\infty \left(\frac{df_{14}}{dr}\right)^2 dr - \int_0^\infty 2 f_{14}^2 \frac{81}{r} dr + \int_0^\infty F_0^{14,14} f_{14}^2 dr +$$

$$+ \int_0^\infty [4\sum_s F_0^{s,s} + 12\sum_p F_0^{p,p} + 20\sum_d F_0^{d,d} + 28 F_0^{10,10}] f_{14}^2 dr -$$

$$- \int_0^\infty [2\sum_s F_0^{s,14} f_s + 6\sum_p F_1^{p,14} f_p + 10\sum_d F_2^{d,14} f_d +$$

$$+ 14 F_3^{10,14} f_{10}] f_{14} dr , \qquad /У, 1/$$

где $s = 1, 2, 4, 7, 11$; $p = 3, 5, 8, 12$; $d = 6, 9, 13$

$$F_\ell^{iK}(r) = \frac{1}{2\ell+1}\left[r^{-\ell-1}\int_0^r r'^{\ell} f_i(r') f_K(r') dr' + r^{\ell}\int_r^\infty r'^{-\ell-1} f_i(r') f_K(r') dr'\right] \qquad /У, 2/$$

Численный расчет $W_0(6s^2)$ был проведен под руководством М.И.Петрашень дипломанткой ЛГУ Е.В.Косенковой с функциями Tl^+, соответствующими различными расстояниями между ионами /различной величине поля Маделунга/. Оказалось, что $W_0(6s^2)$ почти не зависит от вида волновых функций Tl^+ в кристалле с полем Маделунга разной величины. Этот факт связан с малыми изменениями в волновых функциях при относительно малых изменениях поля Маделунга, хотя и не очевиден. В дальнейшем нам понадобится лишь значение $W_0(6s^2) = -1{,}866$ для равновесного расстояния ионов в чистом KCl, т.е. при $a = 5{,}944$.

Волновые функции свободного иона Tl^+ приводят к значению $W_0(6s^2) = -1{,}844$. Таким образом, внутренняя энергия положительного иона в катионном узле решетки ионного кристалла понижается под действием поля Маделунга.

§ 3. Маделунговская энергия

В формуле для маделунговской энергии взаимодействия иона активатора с остальным кристаллом /П, 20/ можно считать число ионов в кристалле бесконечным. Тогда получаем

$$W_M = -\frac{\alpha e^2}{a}, \quad \alpha = 1{,}7476 . \qquad /V, 3/$$

Численное значение маделунговской энергии оказывается равным

$$W_M = -0{,}2940 . \qquad /V, 4/$$

§ 4. Электростатическая поправка

В работе [68] получена следующая простая формула. Если $F(R)$ и $f(r)$ две функции, зависящие только от расстояний R и r между переменной точкой и данными точками α и β соответственно $(R_{\alpha\beta} = a)$, то имеем

$$\int F(R) f(r)\, d\tau = \frac{2\pi}{a} \int_0^\infty f(r)\, r\, dr \int_{|a-r|}^{|a+r|} F(R) R\, dR . \qquad /V, 5/$$

Учитывая, что наши ионы имеют замкнутые оболочки и электронные плотности их даются выражением /1У,2/ при помощи формулы /У, 5/ получаем для энергии электростатической поправки /П, 21/ между ионами Jl^+ и Cl^- /на одну пару ионов/

$$W^{o-}_{э.п.} = \frac{1}{a}\left[\varepsilon_- \Omega_0(a) - Z_0 e\, \Omega_-(a) + 2\pi \int_0^\infty \rho(r)\, r\, dr \int_{|a-r|}^{|a+r|} \Omega_-(\xi)\, d\xi \right], \qquad /V, 6/$$

где

$$\Omega_\alpha(\xi) = 4\pi\xi \int_\xi^\infty \rho_\alpha(r)\, r\, dr - 4\pi \int_\xi^\infty \rho_\alpha(r)\, r^2\, dr . \qquad /V, 7/$$

$\frac{\Omega_\alpha(\xi)}{\xi}$ является экранирующим потенциалом иона α. $\Omega_\alpha(\xi)$ спадает монотонно от значения $\Omega_\alpha(0) = -n_\alpha e$ до $\Omega_\alpha(\infty) = 0$.

С классической точки зрения $W_{э.п.}$ учитывает пересечение зарядовых облаков различных ионов и возможность охвата электронным облаком ядра соседнего иона.

В результате расчета мы получили для $W^{o-}_{э.п.}$

$$W^{o-}_{э.п.} = -0{,}00795 + 0{,}0145q - 0{,}0108q^2. \qquad /У, 8/$$

Для энергии электростатической поправки на пару ионов $K^+ - Cl^-$ был получен следующий результат

$$W^{+-}_{э.п.} = -0{,}00152 + 0{,}00331q - 0{,}00250q^2. \qquad /У, 9/$$

Величина $\frac{2}{a}\left(\frac{\partial W^{+-}_{э.п.}}{\partial q}\right)_0$ равна $+0{,}00111$.

Как мы видим, энергия электростатической поправки соответствует по своему знаку силам притяжения между ионами.

§ 5. Обменная энергия.

Для обменной энергии двух ионов /см. /П,22// Левдиным в [68] получена следующая общая формула

$$W^{o\alpha}_{обм} = -2\sum_{NLM}^{-}\sum_{n\ell}^{o}\sum_{h=|M|}^{\infty} C_h(NLM|n\ell) \qquad /У, 10/$$

$$C_h(NLM|n\ell) = 2e^2\,\frac{2\ell+1}{2h+1}\cdot\frac{K^2_{\ell M}}{K^2_{hM}}\cdot\int_0^{\infty}\alpha_h(NLM|a,r_1)f_{n\ell}(r_1)r_1\,dr_1\times$$

$$\times\int_0^{r_1}\alpha_h(NLM|a,r_2)f_{n\ell}(r_2)r_2\cdot H^{(\ell)}_h(r_2,r_1)\,dr_2, \qquad /У, 11/$$

где

$$\alpha_\ell(NLM|a,r) = \frac{2\ell+1}{2ar}\frac{(\ell-M)!}{(\ell+M)!}\int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(R)P_L^M\left(\frac{r^2-a^2-R^2}{2aR}\right)P_\ell^M\left(\frac{r^2+a^2-R^2}{2ar}\right)dR \qquad /У, 12/$$

$$H^{(0)}_h = \frac{r_2^h}{r_1^{h+1}}, \quad H^{(1)}_h = \frac{h}{2h-1}\cdot\frac{r_2^{h-1}}{r_1^h} + \frac{h+1}{2h+3}\cdot\frac{r_2^{h+1}}{r_1^{h+2}}, \ldots \qquad /У, 13/$$

$$K_{\ell m} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} .$$

Здесь квантовые числа (NLM) принадлежат волновым функциям иона Cl^-, а $(n\ell m)$ иону Tl^+. Вывод формулы /У, 10/ связан с разложением в ряд шаровых функций, принадлежащих одному центру по шаровым функциям другого центра. Величины α_ℓ являются коэффициентами этого разложения. Ввиду чрезвычайной трудоемкости расчета $W_{обм}$ по приведенным точным формулам, сделаем следующее упрощающее предположение.

Будем считать все волновые функции малого замкнутого слоя не зависящими от угловых переменных, т.е. равными

$$\bar{\psi}_{n\ell}(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{f_{n\ell}(r)}{r} \eta_j , \qquad /У, 14/$$

где η_j спиновая функция.

Тем самым мы как бы "усредняем" смешанную плотность по некоторой эффективной сфере. Точность такого приближения трудно оценить без численного сравнения, однако некоторые оценки при помощи результатов работы [68] дают возможность предполагать, что погрешность при этом не превышает 10 %.

В нашем приближении /У, 14/, учитывая в ряду по h только первые два члена, получаем следующую формулу для обменной энергии

$$W_{обм}^{0-} = -\sum_{n\ell}^{0}\sum_{NL}^{-}\frac{e^2}{a^2}(2\ell+1)(2L+1)\Big[\int_0^\infty \bar{\alpha}_0(NL|a,r_1) f_{n\ell}(r_1) r_1^{-1} dr_1 \times$$

$$\times \int_0^{r_1} \bar{\alpha}_0(NL|a,r_2) f_{n\ell}(r_2) dr_2 + \frac{1}{4a^2}\int_0^\infty \bar{\alpha}_1(NL|a,r_1) f_{n\ell}(r_1) r_1^{-3} dr_1 \times$$

$$\times \int_0^{r_1} \bar{\alpha}_1(NL|a,r_2) f_{n\ell}(r_2) dr_2 \Big] , \qquad /У, 15/$$

где

$$\bar{a}_0(NL|a,r) = 2ar\,a_0(NL|a,r) = \int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(\xi)\,d\xi \qquad /У,\ 16/$$

$$\bar{a}_1(NL|a,r) = \frac{4}{3}a^2r^2a_1(NL|a,r) = (a^2+r^2)\int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(\xi)\,d\xi - \int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(\xi)\,\xi^2\,d\xi \qquad /У,\ 17/$$

При расчете обменной энергии пары ионов $Jl^+ - Cl^-$ учитывалось обменное взаимодействие между следующими оболочками: $3p$ Cl^- с $6s, 5d, 5p$ Jl^+ и $3s$ Cl^- с $6s, 5d$ Jl^+. Второй член в формуле /У, 15/ (соответствующий $h = 1$) учитывался только для $6s - 3p$ и $5d - 3p$ обменных взаимодействий. В результате мы получили:

$$W_{обм}^{o-} = -0{,}0322 + 0{,}0524q - 0{,}0410q^2. \qquad /У,\ 18/$$

В таблице 3 даны вклады от взаимодействия отдельных оболочек ионов в обменную энергию при $q = 0$.

Таблица 3.

		$-W_{обм}^{o-}\cdot a^2$		$-W_{обм}^{o-}\cdot a^2$
$6s, 3p$	$h=0$	0,4602	$5p, 3p$	0,0289
$6s, 3p$	$h=1$	0,2343	$6s, 3s$	0,0592
$5d, 3p$	$h=0$	0,2526	$5d, 3s$	0,0143
$5d, 3p$	$h=1$	0,0855		

Как мы видим из /У, 18/, обменная энергия соответствует силам притяжения между ионами. Из таблицы 8 следует, что примерно 65 % из всей обменной энергии, обусловлены взаимодействием внешней оболочки $6s^2$ иона Jl^+ с Cl^-. Поэтому можно заключить, что обменная энергия сильно зависит от детальной структуры внешних оболочек ионов. Видно также, что

вклады от членов с $h=1$ заметно меньше членов с $h=0$. Обрывание ряда по h при $h=1$ приводит к несколько заниженному численному значению обменной энергии примерно на 10 %.

При расчете обменной энергии пары ионов $K^+ - Cl^-$ учитывалось обменное взаимодействие $3p$ - оболочки Cl^- с $3p$, $3s$, $2p$ - оболочками K^+ и взаимодействие $3s$ оболочки Cl^- с $3p$ и $3s$ оболочками K^+. Член с $h=1$ учитывался только для взаимодействия оболочек $3p$, $3p$.
В результате расчета

$$W_{обм}^{+-} = -0,00874 + 0,0175q - 0,01445q^2 . \qquad /У, 19/$$

Величина $\frac{2}{a}\left(\frac{\partial W_{обм}^{+-}}{\partial q}\right)_0$ оказывается равной 0,0059.

§ 6. S -энергия

Нами была для S -энергии получена формула /П, 32/. В этой формуле во втором, третьем и четвертом членах матричные элементы могут быть взяты соответственно в следующем виде: $(\bar{j}j|b|\bar{j}s)$, $(\bar{j}t|\tilde{b}|jt)$ и $(\bar{s}\bar{j}|b|\bar{s}\bar{j})$. Для волновых функций, индекс которых покрыт черточкой следует использовать формулу /У, 14/. Такое приближение вполне оправдано, так как мы пренебрегаем величинами третьего порядка малости / ср. [68] /.

При этом третий член в /П, 32/ оказывается примерно на порядок меньше других и может быть опущен, а в четвертом члене можно считать $b = \frac{1}{2a}$. Тогда, проводя суммирование по спинам, что дает множитель 2, и применяя формулу /У, 5/ получаем для S - энергии пары ионов $Il^+ - Cl^-$ следующее выражение

$$W_S^{0-} = 2e^2 \sum_s^{0} \sum_j^{-} S_{sj} \left[\int \psi_j^*(\vec{r}_1)\, \psi_s(\vec{r}_1)\, d\tau_1 \frac{1 - \Omega_-(r_{1-}) + \Omega_j(r_{1-})}{r_{1-}} + \right.$$

$$\left. + \int \psi_s^*(\vec{r}_1)\, \psi_j(\vec{r}_1)\, d\tau_1 \frac{1 - \Omega_0(r_{1-}) + \Omega_s(r_{1-})}{r_{1-}} - \frac{S_{js}}{d} \right] . \qquad /У, 19/$$

В этой формуле

$$\Omega_j(\xi) = \xi \int_{\xi}^{\infty} \frac{f_{n\ell}^2(r)}{r}\, dr - \int_{\xi}^{\infty} f_{n\ell}^2(r)\, dr , \qquad /У, 20/$$

и имеет место соотношение*

$$\sum_j^{\alpha} \Omega_j(\xi) = \Omega_\alpha(\xi) . \qquad /У, 21/$$

Для расчета интегралов перекрывания S_{sj} и интегралов стоящих в /У, 19/ может быть использована следующая формула

$$S_{sj} = \delta_{Mm} \frac{K_{LM}}{K_{\ell m}} \int_0^{\infty} \alpha_\ell(NLM|a,r)\, f_{n\ell}(r)\, r\, dr , \qquad /У, 22/$$

где α_ℓ определяется формулой /У, 12/.

Формулы для интегралов в W_S получаются из /У, 22/, заменой f на $f \cdot \frac{1 - \Omega_- + \Omega_j}{r}$ /в одном случае соответствующую замену следует провести в α_ℓ /.

Легко видеть, что интеграл перекрывания симметричен: $S_{sj} = S_{js}$. /При $M = m$ $\psi_\mu^*(1)\, \psi_\nu(1) = \psi_\nu^*(1)\, \psi_\mu(1)$ /.

При расчете S -энергии пары ионов $Tl^+ - Cl^-$ нами учитывалось перекрывание 6s -оболочки Tl^+ с 3p и 3s оболочками иона Cl^- . Для соответствующих интегралов перекрывания по /У, 22/ имеем

$$S_{6s,3p} = \sqrt{3} \int_0^{\infty} \alpha_0(310|a,r)\, f_{6s}(r)\, r\, dr \qquad /У, 23/$$

$$S_{6s,3s} = \int_0^{\infty} \alpha_0(300|a,r)\, f_{6s}(r)\, r\, dr , \qquad /У, 24/$$

---

* Здесь $\Omega(\xi)$ не содержат e как в /У, 7/.

причем

$$\alpha_0(310|a,r)=\frac{1}{4a^2r}\left\{(r^2-a^2)\int_{|a-r|}^{|a+r|}\frac{f_{3p}(\xi)}{\xi}d\xi-\int_{|a-r|}^{|a+r|}f_{3p}(\xi)\xi\,d\xi\right\} \qquad /У,\ 25/$$

$$\alpha_0(300|a,r)=\frac{1}{2ar}\int_{|a-r|}^{|a+r|}f_{3s}(\xi)\,d\xi\ . \qquad /У,\ 26/$$

В таблице 4 приведены значения этих интегралов перекрытия для различных расстояний между Tl^+ и Cl^-.

Таблица 4.

$a+q$	$S_{6s,3p}$	$S_{6s,3s}$
5,144	0,1661	0,1234
5,544	0,1334	0,0890
5,744	0,1197	0,0771
5,944	0,1056	0,0668
6,144	0,0942	0,0581
6,344	0,0863	0,0504

Далее учитывался еще вклад от перекрывания $5d$, $5p$, $5s$ -оболочек иона Tl^+ с оболочками $3p$ и $3s$ иона Cl^-. Эту часть S -энергии мы рассчитывали в приближении /У, 14/, в таком случае

$$S_{sj}=\frac{1}{2a}\int_0^{\infty}f_{nl}(r)\,dr\int_{|a-r|}^{|a+r|}f_{NL}(\xi)\,d\xi\ . \qquad /У,\ 27/$$

В следующей таблице приведены S_{sj} по /У, 27/ для внутренних оболочек Tl^+ при $q=0$.

Таблица 5.

	S		S
5d, 3p	-0,0290	5d, 3s	0,0130
5p, 3p	0,0097	5p, 3s	-0,0026
5s, 3p	-0,0071	5s, 3s	0,0016.

Сами интегралы перекрытия оказываются достаточно малыми величинами, и наше приближение для S -энергии, где мы отбрасываем величины третьего порядка малости вполне достаточно.

Несмотря на относительно малую величину интегралов перекрывания, S -энергия ни в какой степени не оказывается пренебрежимо малой величиной. Тот факт, что S_{ij} малы, указывает на реализацию случая сильной связи и для электронов активатора в щелочно-галоидном кристаллофосфоре.

Мы получили $W_S^{0-} = 0{,}0548 - 0{,}0978q + 0{,}0738q^2$. /У,28/

S -энергия соответствует силам отталкивания между ионами.

При $q=0$ вклад в S -энергию от внешней оболочки $6s$ иона Tl^+ равен 0,0221, а внутренние оболочки Tl^+ дают 0,0327. Хотя перекрывание электронных плотностей внутренних оболочек Tl^+ с его соседями заметно меньше перекрывания внешней оболочки с другими ионами, большое число внутренних электронов приводит к тому, что больше половины S -энергии обусловлено внутренними оболочками Tl^+. Таким образом, оказывается, что S -энергия в значительной степени зависит от полной пространственной протяженности иона и не особенно чувствительна к детальной структуре внешней электронной оболочки.

При расчете S -энергии для ионов K^+-Cl^-, мы пользовались приближением /У,27/ для всех оболочек. Как и в случае обменной энергии учитывалось перекрывание $3p$ -оболочки Cl^- с $3p$, $3s$, $2p$ -оболочками K^+ и перекрывание $3s$ -оболочки Cl^- с $3p$ и $3s$ оболочками K^+. В таблице 6 приведены значения различных интегралов

перекрытия при $q = 0$.

Таблица 6,

	S
$3p, 3p$	0,0338
$3s, 3p$	- 0,0166
$2p, 3p$	- 0,0016
$3p, 3s$	- 0,0163
$3s, 3s$	0,0057

Для S -энергии пары ионов $K^+ - Cl^-$ имеем

$$W_S^{+-} = 0,0172 - 0,03775\,q + 0,0366\,q^2. \qquad /У, 29/$$

Наконец

$$\frac{2}{a}\left(\frac{\partial W_S^{+-}}{\partial q}\right)_0 = -0,0127.$$

Рассчитанные значения $W_{э.п.}$, $W_{обм}$ и W_S для пар ионов $Li^+ - Cl^-$ и $K^+ - Cl^-$ приведены в конце работы в приложении № 3.

§ 7. Энергия Ван-дер-Ваальса.

Энергию Ван-дер-Ваальса /П, 18/ мы будем рассчитывать используя результаты работ Майера [102], [103].

Энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия иона Li^+ с остальными ионами решетки равна

$$W_B = -6,595\,\frac{C_{o-}}{a^6} - 1,807\,\frac{C_{o+}}{a^6}, \qquad /У, 30/$$

причем $C_{o-} = 112,7$ $(eV\mathring{A}^6)$, $C_{o+} = 50,41$ $(eV\mathring{A}^6)$. При $q = 0$ вклад от W_B в энергию взаимодействия активатора с решеткой равен

$$W_B = -0,0317. \qquad /У, 31/$$

Для энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия заме-

щаемого таллием иона калия формула типа /У, 30/ с посто - янными $C_{+-} = 30{,}21\ (eV\mathring{A}^6)$ и $C_{++} = 15{,}29\ (eV\mathring{A}^6)$ дает

$$W_B = -0{,}0086. \qquad /У, 32/$$

При определении сдвига равновесных положений ионов и частоты полносимметричного локального колебания мы будем учитывать ван-дер-ваальсовское взаимодействие только меж - ду ближайшими соседями. Несмотря на свою заметную величи - ну, W_B изменяется сравнительно медленно с изменением расстояний между ионами и такое упрощение дает погреш - ность, остающуюся за пределами точности допущений сделан - ных при расчете $W_{обм}$ и W_S .

Для требуемых производных мы получаем следующие значения

$$\left(\frac{\partial W_B^{0-}}{\partial q}\right)_0 = 0{,}00432 \qquad \left(\frac{\partial W_B^{+-}}{\partial q}\right)_0 = 0{,}00116$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_B^{0-}}{\partial q^2}\right)_0 = -0{,}00254 \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_B^{+-}}{\partial q^2}\right)_0 = -0{,}00068 .$$

§ 8. Результаты расчета основного состояния

Мы имеем теперь все требуемые величины, входящие в формулы для параметров, определяющих адиабатический потен - циал.

В таблице 7 приводятся отдельные составляющие и энергия взаимодействия иона Tl^+ с остальной решеткой при $q = 0$.

Таблица 7.

W_M	$\frac{1}{6}W_S$	$\frac{1}{6}W_{обм}$	$\frac{1}{6}W_{э.п.}$	W_B	$W_1(R^\circ)$
- 0,2940	0,0548	-0,0322	-0,0079	-0,0317	-0,2375

Только S -энергия соответствует силам отталкивания между ионами, все остальные взаимодействия - силам притяжения. На рис. 7 приведена зависимость $W_{обм}$, W_S и $W_{э.п.}$, а также их суммы /энергии отталкивания в Борн-Майеровской терминологии/ от расстояний между парой ионов $Tl^+ - Cl^-$.

Без учета эффектов неортогональности оказывается невозможным квантовомеханический учет сил отталкивания между ионами. Учитывая результат § 2, получаем для величины

$$W(R^\circ) = W_0(R^\circ) + W_1(R^\circ) = -1,866 - 0,2375 =$$

$$= -57,23\ (eV).$$

Обращают на себя внимание большие значения энергий неточечных взаимодействий по сравнению с маделунговской энергией активатора. Лишь сумма энергий всех неточечных взаимодействий заметно меньше W_M (~ 3 раза). Это объясняется большим перекрыванием электронных плотностей Tl^+ и Cl^- при расстоянии между этими ионами, соответствующем чистому KCl.

Результаты для энергий взаимодействия иона K^+ в качестве центрального иона с остальной решеткой приведены в таблице 8.

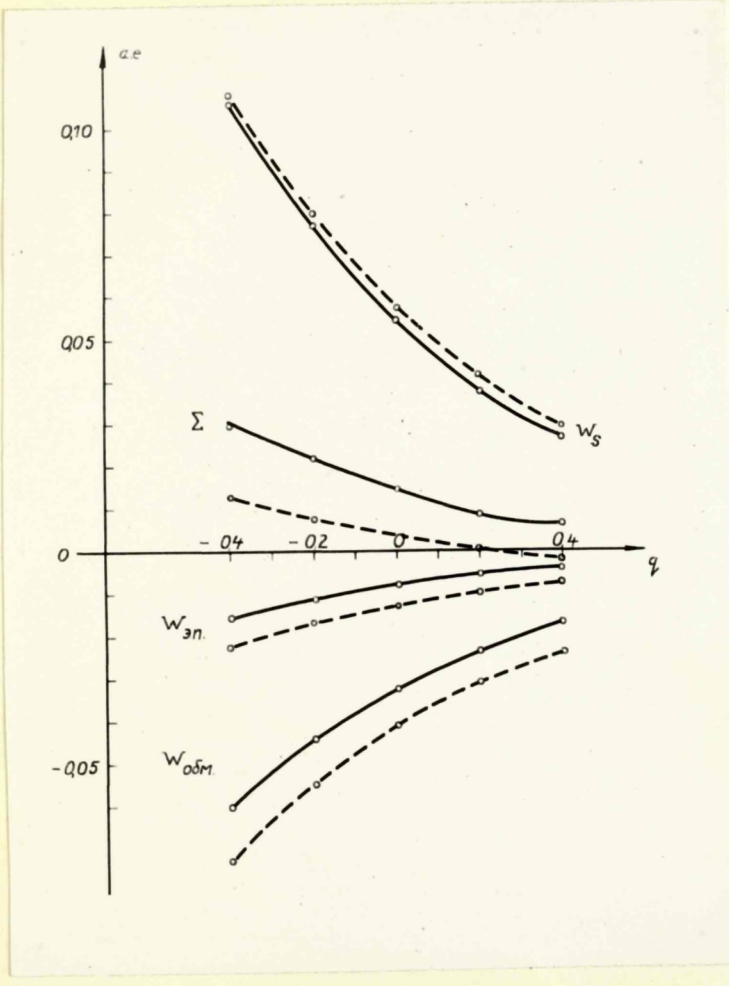

Рис. 7. Зависимость электростатической поправки, обменной -, S - энергии и их суммы (Σ) от расстояния между ионами Tl^+ и Cl^-. Сплошные кривые относятся к основному ($^1S_0$), а пунктирные кривые к возбужденному ($^3P_1$) состоянию Tl^+.

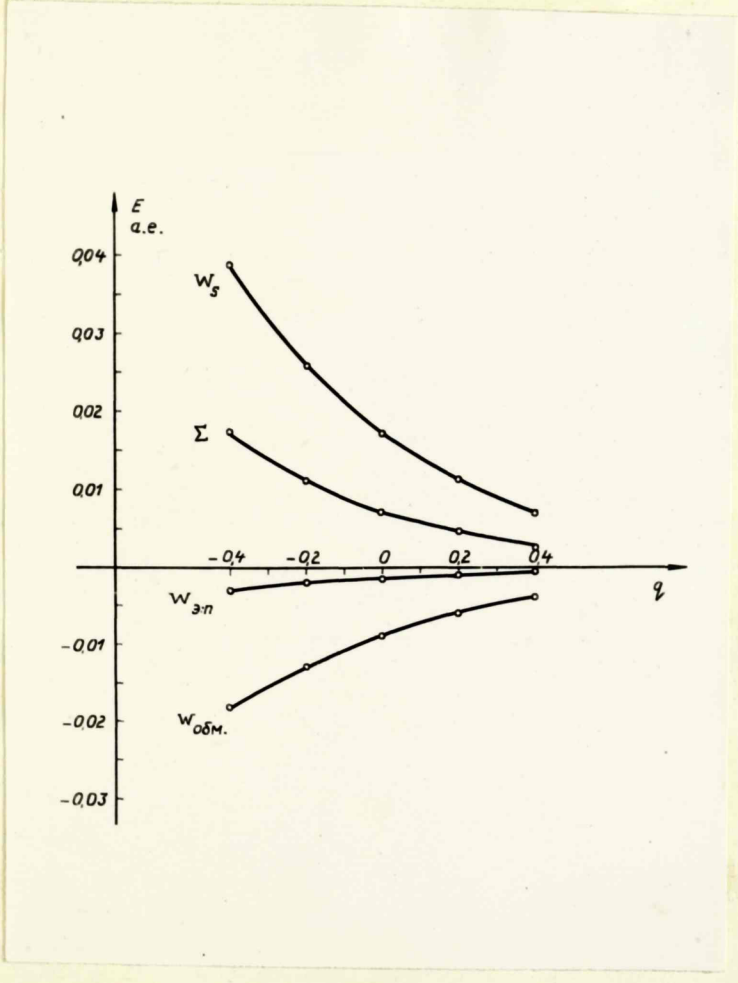

Рис. 8. Зависимость электростатической поправки, обменной –, S –энергии и их суммы от расстояния между ионами K^+ и Cl^-.

Таблица 8.

W_M	$\frac{1}{6}W_S$	$\frac{1}{6}W_{обм}$	$\frac{1}{6}W_{э.п.}$	W_B	W_1
-0,2940	0,0170	-0,00874	-0,00152	-0,00862	-0,2618
Работа [68]	0,0214	-0,0123	-0,00419		

На рис. 8 приводятся зависимости W_S, $W_{обм}$, $W_{э.п.}$ и их суммы от расстояния между парой ионов $K^+ - Cl^-$.

Полученные нами значения W_S, $W_{обм}$ и $W_{э.п.}$ можно сравнить с результатами Левдина для взаимодействий пары ионов $K^+ - Cl^-$ из [68]. Левдин пользовался волновыми функциями свободных ионов и не делал упрощающего предположения /У, 14/ при расчете $W_{обм}$ и W_S. Оказывается, что наши значения W_S, $W_{обм}$ и $W_{э.п.}$ составляют 80 %, 71 % и 36 % от соответствующих величин Левдина. Так как учет деформирующего влияния поля точечного кристалла на волновые функции ионов уменьшает перекрывание электронных плотностей ионов, естественно, что наши величины оказываются меньшими. $W_{э.п.}$ оказывается очень сильно зависящей от детальной структуры внешних оболочек ионов, что отмечает и Левдин.

Если пренебречь изменением внутренних энергий ионов в кристалле, на основе наших результатов для взаимодействия ионов основания можно найти энергию связи u кристалла KCl и равновесное расстояние между ближайшими соседями в этом кристалле.

При $a = 5,901$ а.е. мы получили значение $u = -164,6 \frac{ккал}{моль}$. Для этого значения a в работе [76] с волновыми функциями свободных ионов, с учетом энергии нецентральных

взаимодействий и перекрывания электронных плотностей соседних анионов, но без вклада от $W_в$, найдено $u = -159{,}6 \frac{ккал}{моль}$.

Учет нецентральных взаимодействий и перекрывания $Cl^- - Cl^-$ /которое у нас заметно меньше/ несколько повысило бы найденное нами значение u, однако учет изменения внутренних энергий ионов вероятно компенсирует этот вклад.

Эксперимент дает $u = -167{,}8 \frac{ккал}{моль}$ [104]. Наше значение u находится в неплохом согласии с экспериментом и результатами других теоретических работ /см. [76] /.

Для равновесного значения расстояния между ближайшими соседями в чистом KCl расчет дал $a = 3{,}25 Å$ - величину, превышающую экспериментальное значение $a = 3{,}12 Å$ при $0°K$ на 4 %.

Эти результаты являются некоторым доводом в пользу допущений, сделанных при расчете W_s^{+-} и $W_{обм}^{+-}$.

Отметим далее, что в пределах $\pm 0{,}3 Å$ /вероятно и несколько дальше/ квадратичная зависимость энергии взаимодействия ионов от их расстояния соблюдается весьма хорошо. Это обстоятельство подтверждает правомочность принятого нами гармонического приближения.

Относительно ангармонизма во взаимодействии двух ионов /наличие степеней q больших 2/ на основе полученных кривых можно заключить следующее. При сближении ионов ангармонизм обуславливается в основном более сильным ростом сил отталкивания. При удалении ионов друг от друга будут преобладать силы притяжения. Однако, учитывая наличие более далеких несмещающихся ионов в кристалле можно

думать, что отталкивательный ангармонизм будет наблюдаться и при $q > 0$ /несколько меньший, чем при $q < 0$, когда движение Cl^- происходит в сторону Tl^+/. При отсутствии "стенки" в виде остального кристалла вокруг центра, квадратичный ход потенциальной кривой для $q > 0$ имел бы место в весьма ограниченной области около минимума, как в двухатомных молекулах.

Перейдем к расчету частоты полносимметричного локального колебания. В таблице 17 даны вклады отдельных членов в ω_0^2 согласно формуле /III, 30/.

Таблица 9.

$\left(\frac{3}{\sqrt{2}} + \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{0-}}{\partial q^2}\right)_0 : \frac{e^2}{a^3}$	$\left(\frac{\partial^2 (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q^2}\right)_0 : \frac{e^2}{a^3}$	$\frac{4}{a} \frac{\partial (W_1 - W_M)^{+-}}{\partial q}\Big\|_{l_0} : \frac{e^2}{a^3}$
2,371	8,173	7,938	-2,226

Общий вклад в частоту ω_0 от маделунговских взаимодействий оказывается относительно малым по сравнению с неточечными взаимодействиями. Значительный вклад в ω_0 вносит учет неточечных взаимодействий сдвигающихся Cl^- с неподвижной решеткой.

Учитывая значение $M_- = 5{,}936 \cdot 10^{-23}$ г получаем

$$\omega_0 = 4{,}51 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}. \qquad /V, 33/$$

Для величины D_- в формуле /III, 26/, определяющей сдвиг ближайшего соседа Tl^+ в новое равновесное положение,

получаем $D_- = -\frac{e^2}{a^2} \cdot 0{,}382$, что дает следующее значение q_0

$$q_0 = +0{,}074\ \text{Å}. \qquad /У, 34/$$

Положительный знак q_0 означает, что при замещении активатором иона K^+ в узле решетки KCl , ближайшие соседи его Cl^- удаляются от него на величину q_0 , Новое равновесное расстояние между Tl^+ и Cl^- равно 3,219 Å . Для стоксовых потерь при при активировании мы находим величину $-\frac{1}{2}M\omega_0^2 q_0^2 = -0{,}125\ eV$.

Адиабатический потенциал основного состояния центра люминесценции фосфора $KCl-Tl$ оказывается равным

$$I = I_0 + 22{,}75(q - 0{,}074)^2 \qquad (eV, \text{Å})$$

$$I_0 = -57{,}36\ eV. \qquad /У, 35/$$

Если пренебречь изменениями внутренних энергий ионов в кристалле мы можем определить работу замещения иона K^+ в узле решетки KCl на ион Tl^+ как

$$\mathcal{E} = W_1(Tl^+) - W_1(K^+) - \tfrac{1}{2}M\omega_0^2 q_0^2 \ (= 0{,}54\ eV). \qquad /У, 36/$$

Для частоты колебания типа симметрии Γ_3 по формуле /Ш, 47/ мы получили значение $\omega_1 = 3{,}89 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$, т.е. частота такого колебания действительно меньше частоты полносимметричного локального колебания.

Прежде, чем перейти к обсуждению полученных результатов, рассмотрим вариант теории с учетом сдвигов шести ионов типа /200/. Такая ситуация, конечно, ближе к действительности.

Учитывая, что масса иона K^+ равна $M_+ = 6{,}541 \cdot 10^{-23}\ г$, подставляя полученные численные результаты в формулу /Ш, 40/,

мы получаем следующую зависимость квадрата частоты полно - симметричного колебания от параметра α :

$$\omega_0^2 = \frac{1{,}483 \cdot 10^{27}}{1+\alpha^2}(1{,}308 - 0{,}9648\alpha + 1{,}058\alpha^2). \qquad /У, 37/$$

Уравнение /Ш, 44/ для определения предполагаемого нами истинного значения α_m с учетом /У, 37/ принимает вид

$$-0{,}9648 + 2 \cdot 1{,}058\alpha_m = 0$$

$$2(1-2\alpha_m-\alpha_m^2)\omega_0^2(\alpha_m) = 1{,}483 \cdot 10^{27}(-0{,}9648 + 1{,}151\alpha_m + 2{,}116\alpha_m^2) \qquad /У, 38/$$

Это уравнение было решено нами графически и дало решение

Т.е. $\alpha_m = 0{,}429 \;.\; 0{,}456$ /У, 39/

Это значение близко к значению "множителя затухания", полученному в работе [47] .

Решение /У, 38/ с отрицательными α ($|\alpha|<1$) не существует, т.е. реализация полносимметричного локального колебания второго типа в кристалле энергетически невыгодно. Если бы такое колебание имело место, его частота была бы больше, а эффективная масса меньше, чем в случае рассматриваемого полносимметричного колебания первого типа. Частота полносимметричного локального колебания заметно уменьшается при учете сдвигов ионов K^+ :

$$\omega_0 = 3{,}70 \;(3{,}66) \cdot 10^{13}\ сек^{-1}. \qquad /У, 40/$$

Это значение лежит несколько ниже предельной частоты оптических колебаний в $KCl \sim 4{,}0 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$.

Для сдвигов равновесных положений ионов Cl^- и следующих за ними ионов K^+ получаем соответственно

$$q_0^- = 0{,}093\ Å$$
$$q_0^+ = 0{,}038\ Å \;.\; 0.040\ Å \qquad /У, 41/$$

Так как в данном случае ввиду сдвигов ионов K^+, ионы Cl^- могут "легче" сдвигаться, вполне естественно, что q_0^- несколько больше /У, 34/. Полученные нами значения q_0 и α_m близки к результатам работы [47].

Если считать, что сдвиги более далеких ионов в локальном колебании спадают с множителем затухания близким к /У, 39/, то на расстоянии $4a-5a$ от активатора ионы уже практически можно считать не участвующими в локальном колебании /до этих границ распространяется и изменение равновесных положений ионов/. Сдвиг ионов Cl^- на 0,093 Å приводит к равновесному расстоянию между ионами Tl^+-Cl^- $a+q_0^- = 3{,}24$ Å, близкому к величине $a' = 3{,}22$ Å в чистом кристалле $TlCl$ / a' получается пересчетом на структуру типа $NaCl$, см. [105] /. Активатор как бы "навязывает" основанию фосфора вокруг себя расстояния между ионами, характерные для галоидной соли активатора.

Эффективная масса колеблющейся системы, определяемая соотношением /III, 42/ при учете сдвигов K^+ заметно увеличивается:

$$\bar{M} = \cancel{1{,}73}\ 1{,}21 \cdot M . \qquad /У, 42/$$

Увеличиваются также стоксовы потери при активировании: $-\frac{1}{2}\bar{M}\omega_0^2 q_0^2 = -\cancel{0{,}228}\ 0{,}16\ eV$. Энергия замещения иона K^+ ионом Tl^+ понижается до $\varepsilon = 0{,}\cancel{43}\ 50\ eV$. Это значение является несколько большим, чем в предыдущих работах [55, 58] /около 0,2 ~ 0,3 eV /.

Для адиабатического потенциала основного состояния ($^1S_0$) центра люминесценции в $KCl-Tl$ имеем

$$I = I_0 + 18{,}0(q - 0{,}093)^2$$

$$I_0 = -57{,}38. \qquad /У, 43/$$

Потенциальная кривая при учете сдвигов K^+ идет несколько более круто, чем /У, 35/, несмотря на уменьшение частоты колебания. Этот эффект обусловлен заметным ростом эффективной массы колеблющейся системы.

Определение расположения основного уровня центра люминесценции в зонной схеме чистого основания является довольно сложной проблемой. Для $KCl-Tl$ в работе [55] при помощи некоторого цикла было найдено, что $^1S_0$ -состояние центра лежит на $\sim 0{,}1\ eV$ под верхней границей $3p$ -зоны Cl^-, т.е. внутри валентной зоны. Однако, этот цикл содержит несколько слагаемых, значения которых были, по-видимому, определены сравнительно неточно /сродство кристалла к электрону, энергия Tl^{++} в решетке/ и поэтому конечный результат не особенно достоверен. Позже, в работе [60], уже без использования цикла было найдено, что $^1S_0$ состояние находится на $\sim 0{,}2\ eV$ под нижней границей валентной зоны.

Наши оценки на основе одноэлектронных энергий также показали, что $^1S_0$ -уровень центра лежит в области "запрещенных" энергий, на несколько десятых eV ниже дна валентной зоны. Таким образом, для $KCl-Tl$ оказывается, что в абсолютном смысле электроны примеси в основном состоянии связаны более сильно, чем электроны внешней оболочки анионов основания. Но переходы на возбужденные состояния активатора попадают еще в область прозрачности основания - электрон-

ные состояния ионов основания при этом не изменяются /мы предполагали это уже в начале работы/.

В своей работе [29] Пекар пользуется "двойным" адиабатическим приближением: 1/ все электроны являются быстрой подсистемой по отношению к ядрам 2/ электроны остова кристалла являются быстрой подсистемой по отношению к электронам примеси. Справедливость пункта 2 для $^1S_0$ состояния $KCl-Tl$ вызвала бы поэтому весьма большие сомнения. Однако, для центров больших эффективных радиусов, для которых справедлива теория Пекара и к которым она фактически и применялась, пункт 2 выполняется.

Полученным оценкам расположения $^1S_0$ уровня центра следует придавать лишь предварительное значение и с осторожностью применять в теории рекомбинационного свечения $KCl-Tl$. Вообще же этот вопрос должне быть решен более строгой теорией, в которой учитывалось и возмущение ионов Cl^- активатором. Возможно, что и сама одноэлектронная схема здесь непригодна.

Глава У1 Расчет адиабатического потенциала для возбужденного $^3P_1$ состояния центра люминесценции в KCl-Tl

§1. Расчет отдельных составляющих в энергии

Для внутренней энергии иона Tl^+ в триплетном возбужденном состоянии $(^3P_1)$ после интегрирования по углам получаем следующую формулу

$$W_0(6s,6p) = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left[\left(\frac{df_{14}}{dr}\right)^2 + \left(\frac{df_{15}}{dr}\right)^2 + \frac{2}{r^2}f_{15}^2\right]dr + \int_0^\infty \left[-\frac{81}{r} + \right.$$

$$+ 2\sum_s F_0^{ss} + 6\sum_p F_0^{pp} + 10\sum_d F_0^{dd} + 14\,F_0^{10,10}\left.\right](f_{14}^2 + f_{15}^2)\,dr +$$

$$+ \int_0^\infty F_0^{14,14} f_{15}^2\,dr - \int_0^\infty \left\{\sum_s F_1^{s,15} f_s + \sum_p (F_0^{p,15} + 2F_2^{p,15}) f_p + \right.$$

$$+ \sum_d \left[2F_1^{d,15} + 3F_3^{d,15}\right] f_d + (3F_2^{10,15} + 4F_4^{10,15}) f_{10} + F_1^{14,15} f_{14}\left.\right\} f_{15}\,dr -$$

$$- \int_0^\infty \left\{\sum_s F_0^{s,14} f_s + 3\sum_p F_1^{p,14} f_p + 5\sum_d F_2^{d,14} f_d + 7F_3^{10,14} f_{10}\right\} f_{14}\,dr. \qquad (VI,1)$$

Учитывая выражение $f_{nl}(r) = C\, f^0_{nl}(r)$ при $r < r_1$ для волновой функции в кристалле, полученной методом Петрашень, /У1,1/ можно представить в следующем виде

$$W_0(6s,6p) = \frac{1}{2}\left[W_0(6s^2) - \int_0^\infty F_0^{14,14} f_{14}^2\, dr\right] + C^2 E^0_{6p}\left[1 - \int_{3,2}^\infty (f_{15}^0)^2\, dr\right] +$$

$$+ \int_{3,2}^\infty f_{15} H f_{15}\, dr + \int_0^{3,2} (F_0^{14,14} - \overset{0}{F}{}_0^{14,14}) f_{15}^2\, dr \,, \qquad /У1,2/$$

где $H = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r^2} - \frac{81}{r} + V(r) + F_0^{14,14} - A$,

причем $V(r) = 2\sum_s F_0^{ss} + 6\sum_p F_0^{pp} + 10\sum_d F_0^{dd} + 14 F_0^{10,10}$,

а через A обозначен интегральный оператор обмена действующий на функции $f_{15}(r)$ в /У1,1/.

При помощи выражения /У1,2/ мы можем избежать вычисления интегралов в области $0 \le r \le 3,2$, где волновые функции изменяются быстро.

Расчет привел к следующему значению: $W_0(6s,6p) = -1,633$. Волновые функции свободного иона Tl^+ дают $W_0(6s,6p) = -1,613$.

Маделунговские взаимодействия при возбуждении активатора естественно не изменяются. Энергия электростатической поправки между возбужденным* Tl^+ и Ce^- может быть рассчитана по формуле /У,6/, так как вклад от несферичной части $\rho_{6p}(\vec{r})$ равен нулю.

Мы получили

---

* Возбужденное состояние мы будем обозначать звездочкой.

$$W^{0-*}_{э.п.} = -0{,}0130 + 0{,}0188q - 0{,}0121q^2 . \qquad /У1,3/$$

Расчет обменной энергии проводился в приближении /У,14/ как и для основного состояния и привел к результату

$$W^{0-*}_{обм} = -0{,}0413 + 0{,}0604q - 0{,}0471q^2 . \qquad /У1,4/$$

При расчете вклада $6p$ -электрона Tl^+ в S -энергию мы пользовались приближением /У,14/ для иона хлора. Учитывая, что $6p$ -электрон имеет определенный спин, и что ввиду наличия множителей δ_{Mm} в W_S суммирование по M (Cl^-) означает и суммирование по m (Tl^+), получаем на основе /У,19/

$$W_S(6p) = \frac{e^2}{3}\Big[3S_{6p,3p}(I+II)_{6p,3p} + S_{6p,3s}(I+II)_{6p,3s} - \frac{1}{a}\left(3S^2_{6p,3p} + S^2_{6p,3s}\right)\Big], \qquad /У1,5/$$

где

$$S_{nl,NL} = \frac{1}{4a^2}\int_0^\infty \frac{f_{nl}(r)}{r}\,\bar{\alpha}_1(NL|a,r)\,dr, \qquad /У1,6/$$

а I и II обозначают интегралы типа $S_{nl,NL}$ с $f \to f\,\frac{1-\Omega_\alpha+\Omega_j}{r}$. При $q=0$, например, $S_{6p,3p} = -0{,}1270$, $S_{6p,3s} = 0{,}0946$.

Для полной S -энергии между возбужденным Tl^+ и ионом хлора мы получили

$$W_S^{*o-} = 0{,}0577 - 0{,}0968q + 0{,}0713q^2 . \qquad /У1{,}7/$$

Рассчитанные значения $W_{э.п}^{*o-}$, $W_{обм}^{*o-}$ и W_S^{*o-} и для различных расстояний между ионами Jl^+ и Cl^- приведены в приложении 3. На рисунке 7 ход этих величин / а также их суммы/ показан пунктиром.

В расчете энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия мы использовали значение $\beta^* = 5{,}37\ Å^3$ для поляризуемости возбужденного Jl^+ из работы [47] . Значения "потенциалов ионизации" в C_{o-} и C_{o+} мы не изменяли, так как с точки зрения усреднения при суммировании по возбужденным состояниям в обычном выводе $C_{ij} = \frac{3}{2}\frac{E_i E_j}{E_i + E_j}\beta_i\beta_j$ безразлично, какие из этих состояний в действительности заняты.

Результаты следующие:

$$W_B^*(Jl^+) = -0{,}0486\ ,\quad \left(\frac{\partial W_B^{o-}}{\partial q}\right)_0^* = 0{,}0066\ ,\quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_B^{o-}}{\partial q^2}\right)_0^* = -0{,}0039 .$$

§2. Результаты расчета возбужденного состояния.

В таблице 10 приведены отдельные слагаемые в энергии взаимодействия возбужденного Jl^+ с остальным кристаллом при $q = 0$.

Таблица 10.

W_M	$\frac{1}{6}W_S^*$	$\frac{1}{6}W_{обм}^*$	$\frac{1}{6}W_{э.п.}^*$	W_B^*	$W_1^*(R^o)$
-0,2940	0,0577	-0,0413	-0,0130	-0,0486	-0,3222

Как следует из приведенных результатов, ввиду большего роста $W^*_{обм}$, $W^*_{э.п.}$ и W_B^*, чем увеличение W_S, возбуждение Tl^+ приводит к преимущественному росту сил притяжения между активатором и его соседями. Существенную роль при этом играет увеличение обменной энергии.

В результате этого $W_1^*(R^\circ) < W_1(R^\circ)$, т.е. возбужденное состояние понижается больше, чем основное за счет "статического" взаимодействия активатора с остальным кристаллом.

В приближении, где учитываются сдвиги K^+, получаем для частоты полносимметричного локального колебания при возбужденном активаторе

$$\omega_0^{*2} = \frac{14,83\cdot 10^{26}}{1+\alpha^2}\left\{0,9077 - 0,9648\,\alpha + 1,058\,\alpha^2\right\}. \qquad /У1,8/$$

Уравнение для определения множителя затухания полносимметричного локального колебания при возбужденном активаторе отличается от соответствующего уравнения для основного состояния /У,38/ лишь заменой ω_0^2 на ω_0^{*2}.

Результаты для величин, определяющих адиабатический потенциал приведены в таблице 11.

Таблица 11

α_m^*	q_0^*	q_0^{+*}	ω_0^*	$\bar{M}^*$	$(\frac{1}{2}\bar{M}\omega_0^2 q_0^2)^*$	$W^*(R^\circ)$
0,~~484~~ 0,456	-0,065 Å	-0,~~027~~ -0,028 Å	2,91·10^{13} сек$^{-1}$	M·1,21	0,05 eV	-53,20 eV

Для адиабатического потенциала возбужденного состояния $^3P_1$ центра люминесценции в $KCl-Tl$ имеем:

$$I^* = -53{,}25 + 11{,}4(q+0{,}065)^2 . \qquad /У1,9/$$

Таким образом, при возбуждении активатора относительное спадание локального колебания происходит немного медленнее, чем в основном состоянии. Однако увеличение α_m столь незначительно, что эффективная масса колеблющейся системы остается практически такой же, как и в основном состоянии центра.

При возбуждении Tl^+ преимущественно растут силы притяжения, поэтому равновесное расстояние между Tl^+ и Cl^- оказывается на $0{,}065$Å меньше, чем в чистом KCl. Ионы калия типа (200) в свою очередь смещаются на $0{,}027$Å в сторону активатора. Сдвиги равновесных положений ионов в основном и возбужденном состояниях имеют разные знаки.

Частота полносимметричного локального колебания оказывается заметно меньшей, чем в основном состоянии центра, причем $\left(\frac{\omega_0}{\omega_0^*}\right)^2 = 1{,}59$.

Стоксовые потери при активировании для возбужденного состояния заметно меньше,

На рис. 9 приведены вычисленные адиабатические потенциалы основного $(^1S_0)$ и возбужденного $(^3P_1)$ состояний центра люминесценции в $KCl-Tl$ (формулы /У,43/ и /У1,9/).

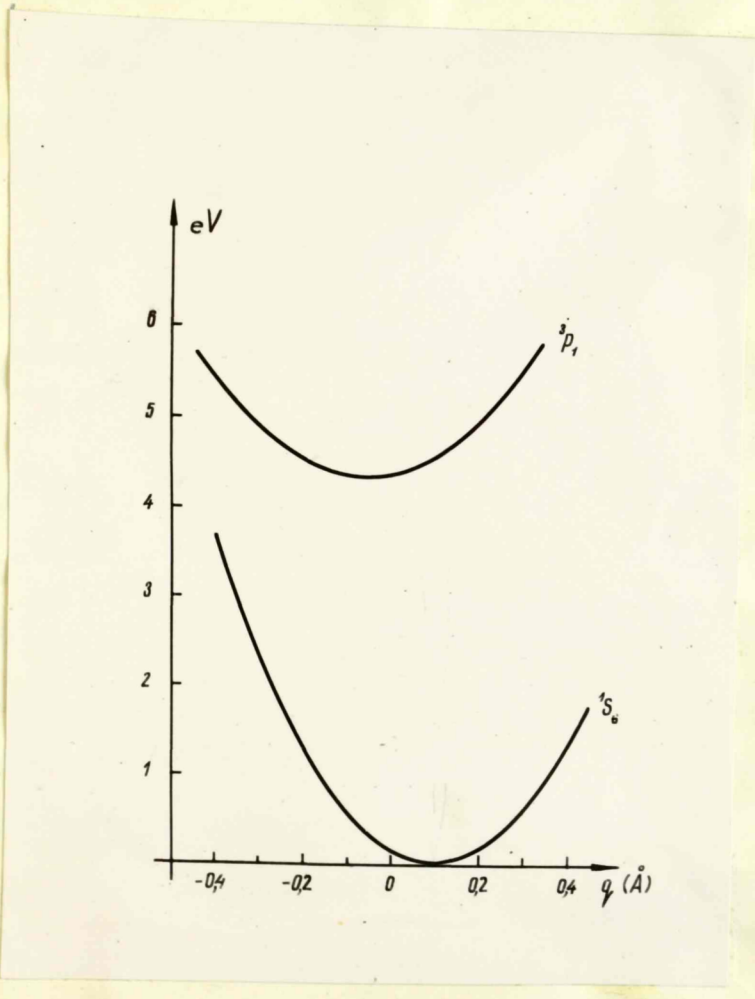

Рис. 9. Вычисленные адиабатические потенциалы для $^1S_0$ и $^3P_1$ состояний центра люминесценции в KCl-Tl.

Глава УП. Вычисление спектров и сравнение результатов теории с экспериментом.

§1. Расчет спектральных характеристик центра люминесценции

На основе полученных адиабатических потенциалов /У,43/ и /У1,9/ можно вычислить спектры активаторного поглощения и излучения ($^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$) в фосфоре $KCl-Tl$.

Энергия перехода определяется разностью адиабатических потенциалов

$$E(q) = I^*(q) - I(q). \qquad /УП,1/$$

$E(q)$ включает разность внутренних энергий иона Tl^+ . Согласно результатам глав У и У1, волновые функции свободного Tl^+ дают $W_0(6s,6p) - W_0(6s^2) = 6,29\ eV$. С используемыми нами приближенными волновыми функциями Tl^+ в кристалле эта величина оказывается равной $W_0(6s,6p) - W_0(6s^2) = 6,34\ eV$, т.е. использование кристаллических функций приводит к незначительному сдвигу разности внутренних энергий Tl^+ в коротковолновую сторону. Для энергии перехода $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в свободном ионе Tl^+ эксперимент дает $6,49\ eV$.

Чтобы не вносить дополнительной погрешности, происходящей от свободного иона, при расчете спектров мы берем разность внутренних энергий , равной $W_0(6s,6p) - W_0(6s^2) = 6,49 + 0,05 = 6,54\ eV$.

Тогда энергия перехода

$$E(q) = 4,23 + 4,83q - 6,6q^2 . \qquad /УП,2/$$

Спектры поглощения и излучения в полуклассическом приближении [44] определяются соответственно формулами

$$P_{\varkappa}(E) = A(4{,}83 - 13{,}2q)^{-1} \exp\left[-\frac{18{,}0}{kT}(q - 0{,}093)^2\right]_{|q=q(E)} \qquad /УП,3/$$

$$P_I(E) = A'(4{,}83 - 13{,}2q)^{-1} \exp\left[-\frac{11{,}4}{kT}(q + 0{,}065)^2\right]_{|q=q(E)}, \qquad /УП,4/$$

где A и A' нормировочные постоянные, так что $\int P(E)\,dE = 1$. При $T = 298°$, соответствующей значению a, для которого нами определены адиабатические потенциалы $kT = 0{,}0257$. $T = 298°$ находится уже в области "высоких температур" ($kT > \hbar\omega_0$), что экспериментально легко распознается по линейному ходу полуширин спектров с $\sqrt{T}$. Этот факт учтен при написании формул. /УП,3/, /УП,4/

Отметим, что ввиду термического расширения решетки q_0, ω_0 и I_0, вообще говоря, зависят от температуры.

На рис. 10 сплошными кривыми приведены рассчитанные по /УП,3/ и /УП,4/ спектры центра. Пунктиром даны экспериментальные спектры /при $T = 298°$/ по данным работы [7] /по оси ординат для спектра поглощения отложено $\varkappa(\nu)/\nu$, а для спектра излучения $I(\nu)/\nu^3$ /.

Как видно, теоретический спектр находится в хорошем согласии с экспериментальным.

Как спектр излучения, так и спектр поглощения спадают несколько медленнее в длинноволновую сторону. Эта асимметрия обусловлена различием частот полносимметричного локаль-

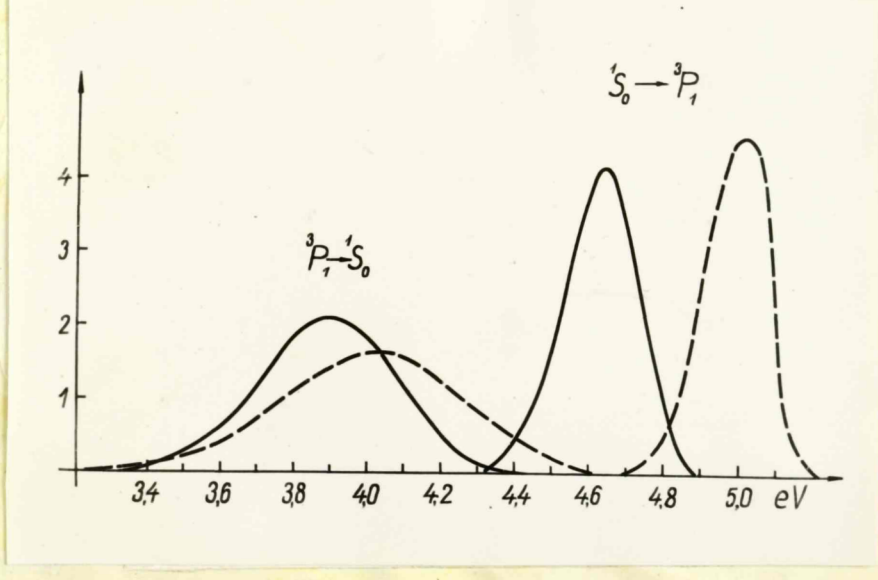

Рис.10. Сравнение вычисленных спектров поглощения и излучения ($^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$) в $KCl - Tl$ с экспериментальными /пунктирные кривые/.

ного колебания в основном и возбужденном состояниях. Экспериментальные спектры показывают такую же асимметрию. Следует отметить, что практически контуры спектров соответствуют сравнительно малым интервалам q : около $0{,}1\ \text{Å}$ по обе стороны от q_0.

Так как электронно-колебательные переходы, ответственные за спектры излучения и поглощения центра люминесценции происходят между одними и теми же адиабатическими потенциалами, эти спектры должны быть связаны.

В случае равенства частот колебаний ионов в основном и возбужденном состояниях при больших стоксовых потерях спектры имеют вид гауссовских кривых с равными полуширинами $\delta_{\text{погл}} = \delta_{\text{изл}}$ и выполняется соотношение [29] /см.также [5] /

$$P_{\text{погл}}(E_e+\varepsilon) = P_{\text{изл}}(E_e-\varepsilon)\,, \qquad \text{/УП,5/}$$

т.е. спектры зеркально симметричных по отношению к энергии чисто-электронного перехода $E_e=\frac{1}{2}(E_m^{\text{погл}}+E_m^{\text{изл}})$, а $E=E_e+\varepsilon$; $E_m^{\text{погл}}$ и $E_m^{\text{изл}}$ означают максимумы полос поглощения и излучения соответственно. Этот закон был уже ранее экспериментально установлен Левшиным. [107].

Как мы уже видели, при $\omega_0 \neq \omega_0^*$ спектры асимметричны /асимметрия имеет такой характер, что "препятствует" зеркальной симметрии/ и имеют различные полуширины. Тем не менее, при больших стоксовых потерях спектры могут быть апроксимированы гауссовыми кривыми с различными полуширинами

/ на не слишком далеких от максимума полосы участках/:

$$P_{н}(E) = A \exp\left[-\frac{4\ln 2}{\delta_{н}^2}\left[E - E_m^{н}\right]^2\right] \qquad /УП,6/$$

$$P_{I}(E) = A' \exp\left[-\frac{4\ln 2}{\delta_{I}^2}\left[E_m^{I} - E\right]^2\right], \qquad /УП,7/$$

причем $A/A' = \delta_I/\delta_{н}$ /спектры нормированы по площадям/.

Нетрудно убедиться, что в данном случае / $\omega_o \neq \omega_o^*$, $\delta_{н} \neq \delta_I$ / имеют место соотношения

$$P_{н}(E) = \frac{\delta_I}{\delta_{н}} P_I\left[E_m^{I} - \frac{\delta^{I}}{\delta_{н}}\left(E - E_m^{н}\right)\right] \qquad /УП,8/$$

$$P_{I}(E) = \frac{\delta_{н}}{\delta_I} P_{н}\left[E_m^{н} + \frac{\delta_{н}}{\delta_I}\left(E_m^{I} - E\right)\right], \qquad /УП,9/$$

представляющие собой в известном приближении обобщение /УП,5/ на случай неравных частот локального колебания в основном и возбужденном состояниях.

Справедливости соотношений /УП,8/ и /УП,9/ следует ожидать для не слишком далеких участков спектров.

Спектры /УП,6/ и /УП,8/ пересекаются в точке

$$E_{пер} = \frac{\delta_{н} E_m^{I} + \delta_I E_m^{н}}{\delta_{н} + \delta_I},$$

но для этой области наше приближение уже несправедливо.

/УП,8/ и /УП,9/ переходят в /УП,5/ при $\delta_{н} = \delta_I$.

Проверка выполнимости соотношений /УП,8/ и /УП,9/ со спектрами /УП,3/ и /УП,4/ показала, что в области $\sim \delta/2$ по обе стороны от максимума спектральной полосы наши формулы достаточно точны.

Практическую ценность этих формул снижает то обстоятельство, что они содержат величины, относящиеся к обоим спектрам.

/УП,8/ и /УП,9/ могут быть записаны и через различные другие характеристики центра люминесценции.

В таблице 12 приведены различные спектральные характеристики центра люминесценции в $KCl-Tl$, рассчитанные нами и соответствующие экспериментальные данные [5]

Таблица 12

	E_m^{∞} (eV)	E_m^I (eV)	ρ	$E_m^{\infty} - E_m^I$	δ^{∞} (eV)
Теория	4,64	3.90	1,40	0,74	0,23
Эксперимент	5,02	4,06	1,29	0,96	0,23
	δ^I (eV)	δ^I/δ^{∞}	$\ell = (\frac{\omega_0}{\omega_0^{\infty}})^2$	$I_0^* - I_0$ (eV)	
Теория	0,44	1,91	1,58	4,34	
Эксперимент	0,51	2,22	2,00 [7]	4,58	

Для всех характеристик, приведенных в таблице 12, наблюдается хорошее согласие между теорией и экспериментом.

ρ представляет собой т.н. "коэффициент сжатия" - отношение энергии перехода в свободном ионе активатора к энергии максимума полосы поглощения центра [5] . Сам факт "сжатия" ($\rho > 1$) обуславливается преимущественным ростом энергий, соответствующих силам притяжения в полной энергии взаимодействия активатора с остальным кристаллом /"статическим взаимодействием"/ при возбуждении Tl^+ .

$E_m^{\infty} - E_m^I$ представляет собой стоксовы потери, а $I_0^* - I_0$ является энергией т.н. чисто-электронного перехода. Экстраполируя полученные потенциальные кривые до пересечения, можно грубо оценить энергию активации температурного тушения $E_T = 1,8\ eV$. В работе [106] экспериментально получено

значение $E_T = 1{,}3\,eV$.

Максимуму спектра поглощения соответствует возбуждение 20-го колебательного уровня I^*, а максимум спектра излучения - переходу на 26-ой колебательный уровень адиабатического потенциала основного состояния центра.

Полуширина спектра поглощения $\delta^{\text{ж}}$ меньше полуширины спектра излучения δ^I, что обуславливается уменьшением частоты полносимметричного локального колебания в возбужденном состоянии ($\omega_0^* < \omega_0$). Полученные значения полуширин немного больше экспериментальных.

Можно думать, что рассчитанные нами значения частот полносимметричного локального колебания ω_0 и ω_0^* являются немного завышенными.

"Дебаевская температура центра", выше которой начинается зависимость $\delta_{\text{ж}} \sim \sqrt{T}$ получилась у нас равной $\Theta = \frac{\hbar\omega_0}{2k} = 141^\circ K$ ($\omega_0 = 3{,}7 \cdot 10^{13}\,сек^{-1}$).

В работе [45] по температурной зависимости полуширины спектра поглощения найдено на основе метода Клика значение $\omega_0 = 2{,}26 \cdot 10^{13}\,сек^{-1}$. Однако это значение, повидимому, представляет собой довольно грубую оценку.

Некоторое завышение ω_0 и ω_0^* может проистекать от неучета сдвигов более далеких ионов, использования волновых функций без учета обмена для внутренних оболочек Tl^+, а также от сделанных упрощений при расчете W_S и $W_{обм}$.

Следует отметить, что значение ω_0 является сравнительно чувствительным к небольшим неточностям в расчете энер -

гий взаимодействия между ионами.

Теория дает $q_0^* - q_0 < 0$, т.е. равновесное расстояние между Tl^+ и Cl^- в возбужденном состоянии меньше, чем в основном. Такое расположение потенциальных кривых подтверждается экспериментом - в работах [54,108] /см. также [56]/ обнаружен длинноволновый сдвиг спектра поглощения ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) при всестороннем сжатии фосфора $KCl-Tl$.

Как нам кажется, в пределах точности проведенных вычислений, согласие нашей теории с экспериментом вполне хорошее.

Результаты квантовомеханического расчета подтверждают принятую модель для центра люминесценции в $KCl-Tl$.

Однако полученным численным значениям не следует придавать абсолютного смысла ввиду сделанных упрощений и приближений, как в самой теории, так и в расчете по $KCl-Tl$, хотя большинство из них, повидимому, хорошо оправданы. Эти приближения будут подытожены в параграфе 3 этой главы.

Квантовомеханическая теория дает возможность детальной ориентировки в теории центра люминесценции и, как оказывается, подтверждает некоторые общие выводы полуэмпирического метода Вильямса для фосфора $KCl-Tl$.

Из результатов Вильямса следуют меньшие значения для локальных частот, чем полученные в настоящей работе. Сдвиг равновесных положений ионов в возбужденном состоянии ($q_0^* = -0{,}268$ Å), полученный Вильямсом, кажется нам неправдоподобно большим. На это указывает, повидимому, и результат работы [108] , где было показано, что рассчитанный с использованием значения $(q_0^* - q_0)$ по Вильямсу сдвиг спектра поглоще-

ния с давлением оказывается примерно вдвое больше экспериментального /см. следующую главу/,

Изложенный в настоящей работе квантовомеханический метод может быть применен для расчета адиабатических потенциалов в любом фосфоре, где справедлива принимаемая нами модель центра.

Получение качественных сведений о характере адиабатических потенциалов других центров на основе численных результатов только для $KCl-Tl$ представляется несколько затруднительным, так как, между прочим, энергия взаимодействия активатора с остальным кристаллом содержит слагаемые различных знаков.

В гомологическом ряду талливых фосфоров с основаниями KCl, KBr, KJ следует ожидать все большего относительного возрастания слагаемых в энергии, соответствующих силам притяжения при возбуждении активатора /главным образом за счет обменной энергии/. Это должно привести к длинноволновому сдвигу спектральных полос в гомологическом ряду $KCl-Tl \rightarrow KBr-Tl \rightarrow KJ-Tl$, что действительно наблюдается в эксперименте [4].

В работе [109, 110] путем аналитического представления и исследования $W_{э.п.}$ нашли объяснение ряд закономерностей в гомологических рядах кристаллофосфоров. $W_{э.п.}$, конечно, представляет собой лишь часть /и даже не главную/ энергии взаимодействия активатора с решеткой. Однако существенно, что $W_{э.п.}$ передает правильно направление общего изменения энергии взаимодействия активатора с решеткой при его возбуждении. Поэтому анализ этого относительно простого слагаемого

в энергии приводит уже к ценным результатам.

§2. Вариант расчета с использованием теоретически определенного значения a

Как мы уже видели, рассчитав энергии взаимодействия между ионами основания, легко определить значение равновесного расстояния между ближайшими соседями в совершенном основании.

Поэтому можно провести расчет и без использования экспериментального значения a.

Ниже мы вычислили $a = 3{,}25\,\text{Å} = 6{,}143$ а.е. для KCl, причем это значение следует относить к $0°\,K$. /Соответствующее экспериментальное значение $a = 3{,}12\,\text{Å}$ /. Пользуясь этим, теоретически определенным значением a, рассмотрим адиабатические потенциалы центра люминесценции в KCl-Tl при $0°K$.

Соответствующие расчеты нетрудно выполнить, следует лишь учесть, что теперь $q = 0$ при $a = 3{,}25\,\text{Å}$, и воспользоваться имеющимися зависимостями энергий взаимодействия от q. Результаты для величин, определяющих адиабатические потенциалы* приведены в таблице 13.

Таблица 13

	α_m	ω_0	q_0	$\bar{M}$	W_1	$\frac{1}{2}\bar{M}\omega_0^2 q_0^2$
$^1S_0$	0,435	$3{,}82 \cdot 10^{13}$	0,0845Å	$1{,}19 \cdot M$	-6,911 eV	0,14 eV
$^3P_1$	0,435	$3{,}11 \cdot 10^{13}$	-0,007 Å	$1{,}19 \cdot M$	-9,118 eV	0,00 eV

Как мы видим, большинство из этих величин изменяются незначи-

* С учетом сдвигов катионов основания типа /200/.

тельно по сравнению со случаем использования экспериментального значения a для 298^0. Заметно уменьшается лишь q_0^*, относительная погрешность достигает здесь ~20% ввиду близости $\left(\frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q}\right)^*$ и $\frac{\partial W_1^{1-}}{\partial q}$ при используемом a.

Энергия перехода $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в центре люминесценции оказывается равной

$$E(q) = 4{,}33 + 3{,}50q - 6{,}6q^2. \qquad /УП,10/$$

При $0^\circ K$ / в области $\hbar\omega_0 \gg kT$ / распределение вероятности исходной конфигурации и тем самым и вид спектра в полуклассическом приближении определяются множителем вида

$$\exp\left[-\frac{2}{\hbar\omega_0}\cdot\frac{\bar{M}\omega_0^2}{2}(q-q_0)^2\right].$$

Для спектров поглощения и излучения получаем соответственно

$$P_{\mathcal{A}}(E) = A(3{,}50-13{,}2q)^{-1}\exp[-1550(q-0{,}085)^2]_{|q=q(E)} \qquad /УП,11/$$

$$P_I(E) = A'(3{,}50-13{,}2q)^{-1}\exp[-1260(q-0{,}007)^2]_{|q=q(E)}. \qquad /УП,12/$$

Рассчитанные по этим формулам спектры приведены на рис. 11 сплошными кривыми. Пунктиром даны измеренные при $4^\circ K$ спектры KCl-Tl в координатах $I(\nu)/\nu^3$, $\mathcal{A}(\nu)/\nu$ и E из работы [7]. Спектральные характеристики сравниваются в таблице 14.

Таблица 14

	$E_m^{\mathcal{A}}$ (eV)	E_m^I	$\delta^{\mathcal{A}}$ (eV)	δ^I	$E_m^{\mathcal{A}} - E_m^I$
Теория	4,58	4,31	0,10	0,17	0,27
Эксперимент	5,02	4,105	0,11	0,33	0,91

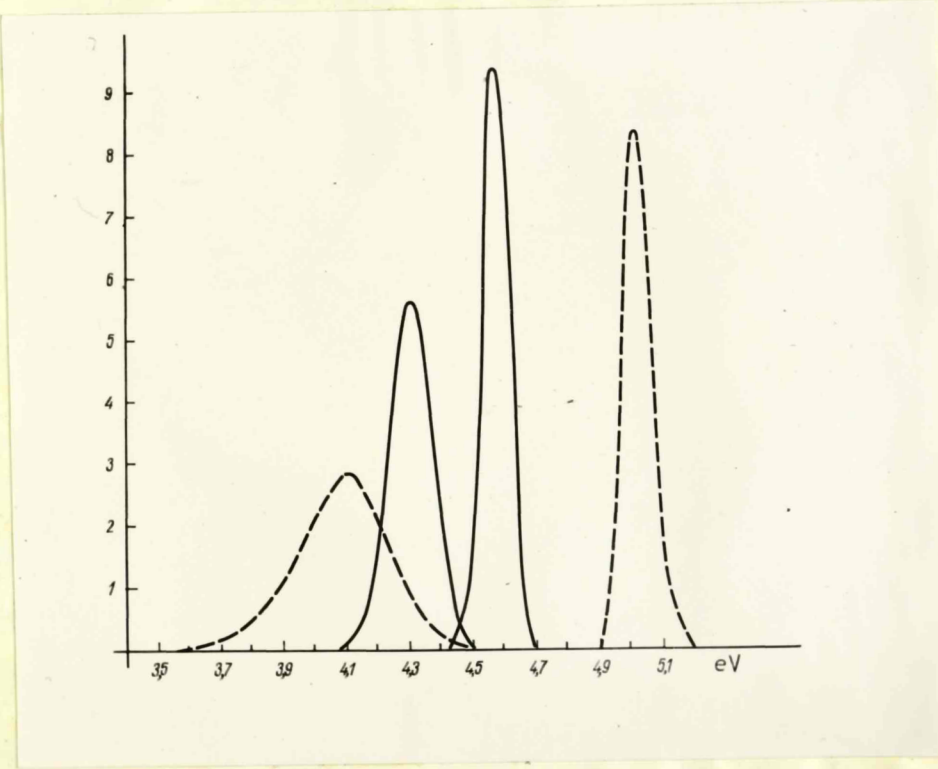

Рис.11. Спектры $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в KCl-Tl при 0°K, вычисленные с использованием теоретического значения a. Пунктиром даны экспериментальные спектры при 4°K.

Согласие с экспериментом здесь несколько хуже, чем в случае $T = 298^{\circ}$ с экспериментальным значением a, но все же достаточно хорошее. Заметно заниженное значение стоксовых потерь обуславливается, повидимому, заниженным значением q_0^*.

Для спектра поглощения небольшая асимметрия имеет разный знак для теоретического и экспериментального спектров. Это вероятно обусловлено использованием полуклассических формул для вида спектров при $T = 0$. Как известно, асимметрия спектров требует квантовомеханического рассмотрения.

Таким образом, расчет может быть проведен и без использования экспериментальных данных для равновесного расстояния между ионами в чистом основании. В общем согласие с экспериментом при этом ухудшается незначительно.

§3. Обзор сделанных в работе допущений.

Представляется целесообразным еще раз отметить основные приближения и допущения, принятые в настоящей теории. Часть из них диктуются современным состоянием теории твердого тела, однако хорошо оправданы, некоторые требовали бы дальнейших исследований. Другая часть приближений обусловлена сложностью численных расчетов.

Общими предположениями, на которых базируется теория, являются адиабатическое и одноэлектронное приближения. В данной задаче возражений они не вызывают.

Получение более точных волновых функций ионов в кристалле, чем использованные нами функции с учетом деформирующего влияния поля точечной решетки сталкивается, повидимому, с очень

большими трудностями.

Поправка второго приближения теории возмущений при учете неточечных взаимодействий учитывалась приближенно - введением энергии Ван-дер-Ваальса, для расчета которой позже использовались полуэмпирические данные Майера.

W_B является единственной частью в нашем методе, содержащей некоторый элемент полуэмпирики. Поправку второго приближения теории возмущений было бы желательно рассмотреть более точно, что в настоящее время невозможно без серьезного специального исследования.

Мы пренебрегали вкладом от нецентральных взаимодействий в W_S и учитывали перекрывание электронных плотностей только для ближайших соседей. При необходимости эти малые поправки могут быть учтены в теории.

Наш "квазимолекулярный" метод расчета частот локальных колебаний является, повидимому, одной из первых попыток прямого определения значений частот локальных колебаний для ионного кристалла с примесью.

Мы учитывали участие лишь ограниченного числа соседей активатора в локальном колебании. Это немного завышает "жесткость" системы. Учет сдвигов большего числа ионов сильно усложнил бы вычисления и вероятно не на много улучшил бы результат.

Адиабатические потенциалы $KCl-Jl$ определены нами в одноосцилляторном приближении. Возможность его применения подробно обсуждалась в гл. III .

Дальнейшие упрощения были, главным образом, обусловле-

Нбл

возможностями численного расчета и имеющимися волновыми функциями Tl^+.

Так, использованные нами волновые функции для внутренних оболочек Tl^+ из [49] определены без учета обмена. Мы пренебрегали изменением поляризации остова активатора полем валентного электрона при возбуждении Tl^+. Для KCl-Tl этот эффект мал.

Симметрия поля кристалла учитывалась для угловых частей одноэлектронных функций ионов только в нулевом приближении. С точки зрения более детального изучения распределения электронной плотности активатора в кристалле, рассмотрение высших приближений представляет интерес, но это является самостоятельной задачей, требующей сложных и громоздких численных вычислений.

При расчете энергий взаимодействия между ионами мы в ряде случаев игнорировали зависимость одноэлектронных функций от угловых переменных.

Как мы уже отмечали, большинство их этих приближений хорошо оправданы, и подчас просто необходимы. В нескольких пунктах уточнение расчета не представляет принципиальных трудностей, но это связано с заметным увеличением численной работы, а с точки зрения уточнения результатов, повидимому, малоэффективно.

Наконец, спектры центра определены нами в полуклассическом приближении. Разница между квантовомеханически и полуклассически рассчитанными спектрами находится в пределах точности наших расчетов.

Во всяком случае, результаты расчета подтверждают принятую модель центра люминесценции, а также разумность сделанных в работе допущений.

Результаты глав П и Ш являются общими, и конечные формулы могут быть применены для квантовомеханического расчета адиабатических потенциалов центров люминесценции и в других щелочно-галоидных фосфорах /имея, конечно, ввиду принятые нами предположения, например $\varepsilon_o = \varepsilon_+$ /.

Следует отметить, что полученные формулы, например /Ш,26/, /Ш,30/ и /Ш,35/, /Ш,40/ могут быть взяты за основу построения некоторой полуэмпирической теории. Для этого необходимо знать "эвристические" выражения для $(W_S + W_{обм} + W_{э.п.})$ между парами активатор-анион и катион-анион, причем параметры, входящие в "эвристическую" формулу, определяются из экспериментальных данных. Такой метод может быть непосредственно использован лишь для основного состояния центра люминесценции. Для возбужденного состояния мы не имеем требуемых для этого прямых экспериментальных данных. Полуэмпирический расчет q_o и ω_o для основного состояния представляет все же определенный интерес, так как дает возможность простой оценки нарушений решетки, вызываемых внедрением активатора и частот локальных колебаний.

Глава УШ. О влиянии всестороннего сжатия фосфора на адиабатические потенциалы центра люминесценции.

Изучение влияния всестороннего сжатия на спектральные характеристики кристаллофосфора представляет дополнительную возможность получения некоторых данных об энергетических уровнях центра люминесценции. Для щелочно-галоидных кристаллофосфоров такие исследования были проведены в работах [56, 57, 108] .

В настоящей главе мы рассмотрим на основе квантовомеханического метода влияние всестороннего сжатия фосфора на адиабатические потенциалы центра люминесценции. Конкретными объектами теоретического исследования будут $^1S_0$ и $^3P_1$ состояния центра люминесценции в $KCl-Tl$, причем мы будем пользоваться результатами гл. У1 и УП.

Мы предполагаем, что всестороннее сжатие приводит к уменьшению равновесного расстояния между ионами в чистом основании. Относительное изменение постоянной решетки $\Delta a/a$, давление p и сжимаемость основания γ /для KCl $\gamma = 55{,}2 \cdot 10^{-7} \frac{см^2}{кГ}$ / связаны формулой

$$p \cdot \gamma = -\frac{3\Delta a}{a} . \qquad /УШ, 1/$$

Для расчета адиабатического потенциала центра при активаторе в сжатом основании мы можем воспользоваться нашими общими формулами для q_0, ω_0, W_1 и т.д., заменив в них энергии и их производные при $q=0$ на значения этих величин при $q = \Delta a$. Такой пересчет нетрудно выполнить,

так как нам известны формулы для энергий взаимодействия между ионами в виде

$$W_1 = W_1(0) + \left(\frac{\partial W_1}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial q^2}\right)_0 q^2 . \qquad /\text{VIII}, 2/$$

Такой пересчет был выполнен в приближении, где учитывается участие только шести ближайших соседей активатора в полносимметричном локальном колебании.

Результаты для величин, определяющих адиабатический потенциал, приведены в таблицах 15 / $^1S_0$ состояние/ и 16 / $^3P_1$ состояние/.

Таблица 15.

$a+\Delta a$	q_0 (Å)	$a+\Delta a+q_0$ (Å)	$\omega_0 \cdot 10^{-13}$ сек	$\frac{1}{2} M\omega_0^2 q_0^2$ (eV)	$\bar{I}_0$ (eV)
3,251	0,069	3,320	4,62	0,116	-57,87
3,145	0,074	3,219	4,51	0,125	-57,46
3,092	0,076	3,168	4,45	0,128	-57,16
3,039	0,0775	3,117	4,39	0,130	-56,79
2,986	0,079	3,065	4,33	0,132	-56,37

Таблица 16.

$a+\Delta a$	q_0^*	$a+\Delta a+q_0^*$	$\omega_0^* \cdot 10^{-13}$	$\frac{1}{2} M\omega_0^{*2} q_0^{*2}$	I_0^*
3,251	-0,005	3,246	3,96		-53,55
3,145	-0,046	3,099	3,79	0,034	-53,23
3,092	-0,070	3,022	3,71	0,076	-53,11
3,039	-0,097	2,942	3,61	0,137	-52,98
2,986	-0,130	2,856	3,51	0,234	-52,87

С ростом давления относительные сдвиги равновесных положений ионов Cl^- q_0 и q_0^*, обусловленные соответственно

введением Tl^+ в основном и возбужденном состоянии, по отношению к равновесным расстояниям между ионами в сжатом основании $(a+\Delta a)$, растут по абсолютной величине. Равновесное расстояние $a + x_0$ между ионами Tl^+ и Cl^- $(x_0 = \Delta a + q_0)$ уменьшается в обоих состояниях с ростом давления.

Частота полносимметричного локального колебания ω_0 незначительно уменьшается с увеличением давления /в обоих состояниях/. Мы рассматриваем фосфор, подвергающийся давлению целиком, т.е. "сжаты" как сам центр, так и остальной кристалл. Основные вклады в ω_0 постоянны ввиду квадратичной зависимости энергии взаимодействия от расстояний между ионами. Однако, первый и последний член в формуле /III, 30/ изменяются, так как центр взаимодействует несколько иначе с остальным сжатым кристаллом, и это приводит к небольшой зависимости ω_0 от p.

Малая зависимость ω_0 от давления связана с предположением о гармоничности локального колебания. Если колебания ионов ангармоничны /наличие членов $\sim q^3$ и выше в адиабатическом потенциале/, ω_0 может заметно зависеть от давления /даже в той области потенциальной кривой около ее минимума, где учет ангармоничных членов еще не существенен/. Практически во многих случаях можно считать ω_0 не зависящей от давления, если $\Delta a(p)$ достаточно малы /например, $p \sim 9000 \frac{кГ}{см^2}$ в KCl соответствует $\Delta a = -0{,}053$ Å /.

Стоксовы потери при активировании растут в обоих состояниях с давлением. Принятие соседями активатора новых равновесных положений сопровождается все бóльшим выигрышем энергии.

С увеличением давления в выражении для энергии взаимо -

действия активатора с остальной решеткой W_1 возрастает преимущественно член, соответствующий силам отталкивания / S -энергия/, что приводит к повышению минимума адиабатического потенциала $I_0 = W_0 + W_1 - \frac{1}{2} M \omega_0^2 q_0^2$. Вообще возбуждение активатора приводит к относительно большему росту сил притяжения, поэтому повышение I_0^* , вызываемое давлением для возбуждённого состояния происходит более медленно, чем в основном состоянии.

На рис. 12 показано изменение адиабатических потенциалов $^1S_0$ и $^3P_1$ состояний центра люминесценции в $KCl-Jl$ с давлением. По оси абсцисс откладывается величина $x = \Delta a + q$, отсчитываемая от $a = 3{,}145$ Å в чистом KCl при нормальном давлении ($T = 25°C$).

Так как разность $I_0^* - I_0$ уменьшается с ростом давления, для спектров излучения и поглощения $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ при всестороннем сжатии фосфора $KCl-Jl$ должен наблюдаться длинноволновый сдвиг.

Равновесное расстояние x_0^* между Jl^+ и Cl^- при возбужденном активаторе с ростом давления уменьшается быстрее, чем в основном состоянии, ввиду большей "сжимаемости" центра люминесценции в возбужденном состоянии. Поэтому разность $x_0 - x_0^*$ увеличивается под влиянием всестороннего сжатия.

Вследствие этого в $KCl-Jl$ следует ожидать увеличения стоксовых потерь /сдвиг максимума спектра излучения больше сдвига максимума полосы поглощения/, а также увеличения полуширин полос излучения и поглощения с ростом давления. Эти положения иллюстрируются рисунком 13, где приведены рассчитанные спектры поглощения и излучения для $a = 3{,}145$, $a + \Delta a = 3{,}092$, $a + \Delta a = 3{,}039$ ($p = 1$, ~ 9000 ат, ~ 18000 ат).

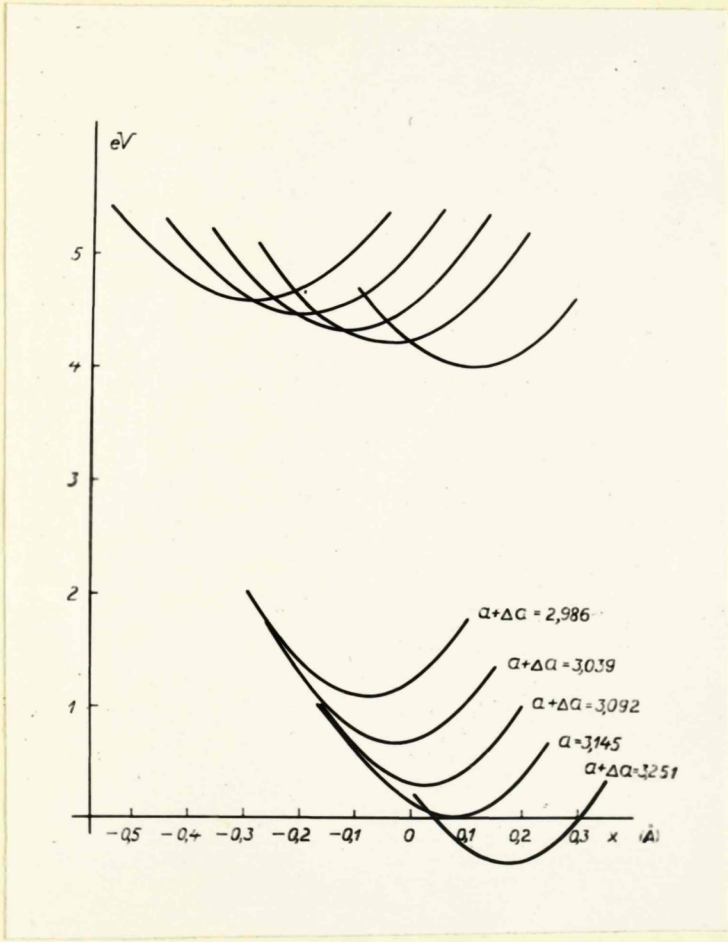

Рис.12. Потенциальные кривые $^1S_0$ и $^3P_1$ состояний центра люминесценции в KCl-Tl в зависимости от давления.

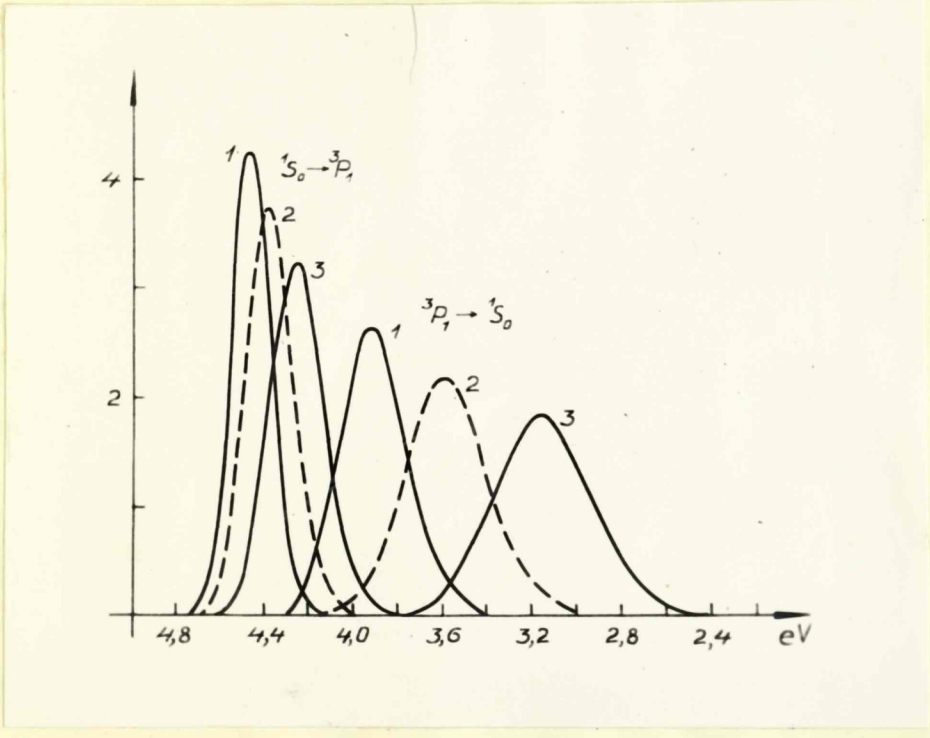

Рис. 18. Изменение спектров поглощения и излучения $^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_1$ в KCl-Jl с ростом давления / 1- $p = 1$ ат., 2- $p \sim 9000$ ат., 3- $p \sim 18000$ ат. /

Джонсоном и Вильямсом была предложена т.н. термодинамическая теория для рассмотрения влияния всестороннего сжатия на спектр центра [54] /см. также [56] /, При этом кристалл рассматривается как среда, передающая давление к центру люминесценции. В гармоническом приближении здесь влияние давления учитывается добавлением к адиабатическому потенциалу линейного потенциала вида pAx , где A -эффективная поверхность центра. Последняя считается независящей от электронного состонния активатора. Изменение равновесных положений соседей активатора будет тогда определяться формулой

$$x_0^p - x_0 = -\frac{pA}{M\omega_0^2} . \qquad /\text{УШ, 3}/$$

Наши расчеты подтверждают выводы термодинамической теории о направлениях сдвигов минимумов адиабатических потенциалов при всестороннем сжатии фосфора.

Так как термодинамическая теория не учитывает возможного изменения взаимодействия между центром люминесценции и остальным кристаллом, ω_0 в этой теории не зависит от давления. Как мы уже отмечали, микротеория дает слабую зависимость ω_0 от p .

В термодинамической теории эффективная поверхность центра по существу остается неопределенной, она принималась равной сумме поперечных сечений поверхностей ближайших соседей активатора. На основе микротеории можно,однако, получить формулу для эффективной поверхности центра люминесценции.Для этого мы используем формулу /Ш, 26/, которая дает для изменения равновесных положений соседей Δl^+ , при давлении, соответствующем Δa *

---

* Пренебрегая малой зависимостью ω_0 от p .

$$x_0' - x_0 = \Delta a - \frac{1}{M_- \omega_0^2}\left[\left(\frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q}\right)_{\Delta a} - \left(\frac{\partial W_1^{0-}}{\partial q} - \frac{\partial W_1^{+-}}{\partial q}\right)_0\right]. \qquad /\text{УШ, 4}/$$

С учетом /УШ, 1/ и /УШ, 2/ эту формулу можно переписать в виде

$$x_0' - x_0 = -\frac{\gamma a}{M_- \omega_0^2} \cdot \frac{\gamma}{3}\left[M_- \omega_0^2 - \left(\frac{\partial^2 W_1^{0-}}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 W_1^{+-}}{\partial q^2}\right)_0\right]. \qquad /\text{УШ, 5}/$$

Обозначим через $\varkappa$ "локальную сжимаемость" пары ионов при расстоянии a между ними

$$\frac{1}{\varkappa} = a\left(\frac{\partial^2 W_1}{\partial q^2}\right)_0. \qquad /\text{УШ, 6}/$$

Сравнение /УШ, 5/ с результатом термодинамической теории /УШ, 3/ дает следующую формулу для эффективной поверхности центра

$$A = 6 \cdot \frac{\gamma}{3}\left[M_- \omega_0^2 a - \left(\frac{1}{\varkappa_{0-}} - \frac{1}{\varkappa_{+-}}\right)\right]. \qquad /\text{УШ, 7}/$$

При равных локальных сжимаемостях пар ионов активатор-анион и катион-анион получаем $A = 2\gamma M_- \omega_0^2 a$.

Уменьшение сжимаемости пары активатор-анион приводит к уменьшению эффективной площади центра. A растет с ростом локальной сжимаемости пары ионов основания.

Эффективная поверхность центра оказывается через ω_0 и $\varkappa_{0-}$ зависящей от электронного состояния активатора.

Используя результаты глав У и У1, получаем: $\frac{1}{\varkappa_{0-}} = 1{,}44 \cdot 10^{-3}$ дин $> \frac{1}{\varkappa_{+-}} = 1{,}39 \cdot 10^{-3}$ дин $> \frac{1}{\varkappa_{0-}^*} = 0{,}34 \cdot 10^{-3}$ дин, т.е. при Tl^+ в основном состоянии сжимаемость пары активатор-анион немного меньше сжимаемости пары ионов основания, а при возбужденном активаторе сжимаемость пары ионов $Tl^+ - Ce^-$ заметно растет.

Если в формулу /УШ, 7/, полученную без учета сдвигов катионов типа /200/ подставить значения $\omega_0 = 3{,}7 \cdot 10^{13}$, $\omega_0^* = 2{,}9 \cdot 10^{13}$, полученные уже с учетом сдвигов катионов /иначе значения частот полносимметричного колебания заметно завышены/, находим: $A = 2{,}9 \cdot 10^{-14}\,см^2$, $A^* = 3{,}0 \cdot 10^{-14}\,см^2$. Таким образом, для возбужденного состояния эффективная поверхность центра люминесценции оказывается незначительно большей, чем для основного состояния.

Отсюда можно заключить, что предположение $A = A^*$ в термодинамической теории не вносит заметных погрешностей.

В работе [108] было проведено сравнение сдвига полосы поглощения ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$) в KCl-Jl со сдвигом, рассчитанным по термодинамической теории до 20 000 ат. Оказалось, что термодинамическая теория дает примерно вдвое больший сдвиг, чем эксперимент. Авторы [108] связывают это расхождение с независимостью A от состояния Jl^+ в термодинамической теории. Так как A и A^* различаются мало, нам кажется, что это расхождение в основном обусловлено завышенным значением $(x_0 - x_0^*)$, полученным Вильямсом в [47] /за счет слишком большого x_0^* / и использованного авторами [108].

Большинство из полученных качественных заключений основаны на численных результатах для KCl-Jl и справедливы поэтому только для этой системы, или для систем, где относительное расположение потенциальных кривых такое же, как в KCl-Jl ($x_0^* - x_0 < 0$, $\omega_0^* < \omega_0$).

Аналогично может быть рассмотрено влияние термического расширения решетки на адиабатический потенциал центра люми-

несценции. Однако, в этом случае нельзя непосредственно получить заключения о температурном поведении спектральных характеристик, ввиду прямой зависимости вероятности распределения систем по энергетическим уровням от kT .

Автор приносит глубокую благодарность Марии Ивановне Петрашень за руководство настоящей работой и постоянное внимание к ней. Автор искренне благодарен К.К.Ребане, Ч.Б.Лущику и И.В.Абаренкову за ряд полезных советов и замечаний, заведующему сектором физики ИФА АН ЭССР академику Ф.Д.Клементу за внимание к работе автора, а также всему коллективу лаборатории люминесценции ИФА АН ЭССР.

Литература

1. F.Seitz, J.Chem. Phys., 6, 150, 1938. Trans. Far.Soc., 35, 74, 1939.
2. Н.Е.Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, №7, 119, 1958.
3. Л.М.Шамовский, ОС, 2, 599, 1957.
4. Ф.Д.Клемент, Труды ИФА АН ЭССР, №1, 3, 1955.
5. Н.Е.Лущик, Ч.Б.Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, №6, 5, 1957.
6. Ч.Б.Лущик, Н.Е.Лущик, Изв. АН СССР, сер.физ., 22, 1347, 1958.
7. Ч.Б.Лущик, Н.Е.Лущик, К.К.Шварц, Труды ИФА АН ЭССР, №8, 3, 1958.
8. Ф.Д.Клемент, Доклад на УП Совещании по люминесценции, 1958.
9. G.Koster, J.Slater, Phys.Rev., 95, 1167, 1954.
10. И.М.Лифшиц, ЖЭТФ, 17, 1076, 1947. Nuovo cim., 3, Suppl. Nr.4, 716, 1956.
11. E.Montroll, R.Potts, Phys. Rev., 100, 525, 1955.
12. P.Mazur, E.Montroll, R.Potts, J.Wash.Acad.Sci., 46, 2, 1956.
13. A.Maradudin, P.Mazur, E.Montroll, H.Weiss, Rev. Mod. Phys., 30, 175, 1958.
14. E.Fues, H.Stumpf, Zs.Naturforschg., 9a, 897, 1954.
15. J.Hori, T.Asahi, Progr.Theor.Phys., 17, 523, 1957.
16. J.Hori, Progr.Theor.Phys., 18, 367, 1957.
17. H.Schmidt, Phys.Rev., 105, 425, 1957.
18. O.Litzman, Чехосл. физ.журн., 7, 410, 1957. 7, 690, 1957. 8, 633, 1958. 8, 521, 1958.
19. R.Björk, Phys. Rev., 105, 456, 1957.
20. K.Yamahuzi, T.Tanaka, Progr.Theor.Phys., 20, 327, 1958.
21. J.Mahanty, A.Maradudin, G.Weiss, Progr.Theor.Phys., 20, 369, 1958.
22. Е.Ф.Гросс, П.П.Павинский, А.И.Стеханов, УФН, 43, 536, 1951.
23. И.К.Плявинь, Диссертация, ФИАН, 1959.

24. К.К.Ребане, Тезисы докладов, Научная сессия, посвященная 40-й годовщине ВОСР, Тартуский Госуд.Унив 46, 1957.

25. Э.И.Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, ГИТТЛ, 1951.

26. М.Н.Адамов, Вестник ЛГУ, №2, 44, 1952.

27. H.Stumpf, Zs. Naturforschg., 13a, 621, 1958.

28. В.М.Буймистров, Укр.фіз.журн., 2, 12, 1957. Укр.фіз.журн., Додаток, 3, 21, 1958.

29. С.И.Пекар, ЖЭТФ, 22, 641, 1952. УФН, 50, 197, 1958.

30. М.А.Кривоглаз, С.И.Пекар, Труды ИФ АН Укр.ССР, вып. 4, 37, 1953.

31. С.И.Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, ГИТТЛ, 1951.

32. М.Ф.Дейген, ЖЭТФ, 21, 992, 1951.

33. М.А.Кривоглаз, ОС, 1, 54, 1956.

34. А.Ф.Лубченко, ОС, 2, 195, 1957. Укр. фіз.журн., 1, 265, 339, 1956.

35. R.Kubo, Y.Toyozawa, Progr.Theor.Phys., 13, 160, 1955.

36. D.Dexter, Phys.Rev., 90, 615, [illegible], 1954.

37. C.Klick, Phys.Rev., 85, 154, 723, 1952.

38. A.Hippel, Zs.Phys., 101, 680, 1936.

39. Н.Мотт, Р.Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.

40. К.К.Ребане, А.А.Рентель, О.И.Сильд, Инженерно-физический журнал, 2 , 60 , 1959.

41. C.Klick, J.Schulman, JOSA, 42, 910, 1952. Phys.Rev., 90, 363, 1953

42. G.Russel, C.Klick, Phys.Rev., 101, 1473, 1956.

43. D.Dexter, C.Klick, G.Russel, Phys.Rev., 100, 603, 1955.

44. M.Lax, J.Chem, Phys., 20, 1753, 1952.

45. D.Patterson, C.Klick, Phys.Rev., 105, 401, 1957.
46. К.К.Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, №7, 62, 1958.
47. F.Williams, J.Chem.Phys., 19, 457, 1951. Phys.Rev. 83,877,1951.
48. F.Williams,J.Phys.Chem., 57, 780, 1953.
49. A.Douglas, D.Hartree,W.Runciman,Proc.Roy.Soc.,A51, 486, 1955.
50. F.Williams, M.Hebb,Phys.Rev., 84, 1181, 1951.
51. Н.Д.Потехина, ОС, 2, 388, 1957.
52. R.Knox, D.Dexter, Phys,Rev., 104,1245, 1956.
53. D.Dexter, Nuovo cim.,7, Suppl. Nr.2, 245, 1958.
54. P.Johnson,F.Williams,Phys.Rev., 95, 69, 1954.
55. P.Johnson, F.Williams, J.Chem.Phys., 21, 125, 1953.
56. Н.Я.Кирс, Труды ИФА АН ЭССР, №4, 108, 1956.
57. Я.Я.Кирс, А.И.Лайсаар ,Труды ИФА АН ЭССР, №10, 51 ,1959.
58. P.Brauer, Zs.Naturforschg., 7a, 372,1952.Zs.Electrochem., 57, 744, 1953.
59. И.Б.Берсукер, Ученые зап.Кишиневского Госунив., 17, 119, 1955.ОС, 3, 97, 1957.
60. F.Williams, JOSA,47, 869, 1957.
61. F.Williams, B.Segall,P.Johnson,Phys.Rev., 108, 46, 1957.
62. М.И.Петрашень, Т.Л.Гутман, Изв. АН СССР, сер.физ.,22,688, 1958.
63. М.И.Петрашень, И.В.Абаренков, Вестник ЛГУ, №5, 141,1954,
64. М.И.Петрашень, И.В.Абаренков, Труды X Совещания по спектроскопии, Львов, 2, 1958.
65. М.И.Петрашень, А.В.Иванова, Г.Вольф, Вестник ЛГУ, №10,29, 1956.
66. E.Hylleraas, Zs. Phys., 63, 771, 1930.
67. R.Landshoff, Zs.Phys., 102, 201, 1936.
68. P-O.Löwlin, A.Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals, Thesis, Uppsala, 1948.

69. P-O.Löwdin, Ark.f.mat.,astr., o.fysik, 35A,Nr. 9, 1947.35A, Nr. 30, 1947.J.Chem.Phys.,18, 365, 1950.

70. P-O.Löwdin, J.Chem.Phys., 19, 1570, 1951.

71. P-O.Löwdin, J.Chem.Phys., 19, 1579, 1951.

72. S.Lundqvist, P-O.Löwdin, Ark.f.Fys., 3, 147, 1951.

73. P-O.Löwdin, Adv.in Phys., 5, Nr. 17, 1956.

74. F.van Zeggeren, G.Benson, Can.J.Phys., 34, 985,1956.

75. S.Lundqvist, Ark. f.Fys., 9, 435,1955. 12, 263, 1957.

76. L.Howland, Phys.Rev., 109, 1927, 1958.

77. К.Б.Толпыго, ЖЭТФ, 20, 497, 1950. К.Б.Толпыго, И.Г.Заславская, Труды ИФАН Укр. ССР, вып.4,71,1953. Укр.фіз.журн., 1, 226, 1956. К.Б.Толпыго, Труды ИФ АН Укр. ССР, вып.5,28,1954.Вып. 6, 102, 1955.

78. К.Б.Толпыго, О.Ф.Томасевич, Укр.фіз.журн., 3, 145,1958.

79. Т.И.Кучер, Автореферат диссертации, ИФ АН Укр. ССР,1958.

80. D.Bell, Rev.Mod.Phys., 26, 311, 1954.

81. H.Bethe, Ann.Phys., 3, 133, 1929.

82. F.van derLage, H.Bethe,Phys.Rev.,71, 612, 1947.

83. B.Gourary, F.Adrian,Phys.Rev., 105, 1180, 1957.

84. B.Gourary,Phys.,Rev.,112, 337,1958.

85. T.Kojima, J.Phys.Soc.Japan, 12, 908, 918, 1957.

86. B.Gourary, P.Luke,Phys. Rev,107, 960, 1957.

87. Y.Jamashita,J.Phys.Soc.Japan, 7, 284, 1952.

88. И.В.Абаренков, Изв.АН СССР, сер.физ., 22, 1320, 1958.

89. Г.В.Бузовкина, Дипломная работа, ЛГУ, 1956.

90. И.В.Абаренков, Вестник ЛГУ, №22 , 14 , 1958.

91. И.В.Абаренков, Вестник ЛГУ, №16, 5, 1958.

92. M.Born, K.Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices,Oxford 1954.

93. H.Jahn, E.Teller,Proc.Roy.Soc., A161, 220, 1937. U.Öpik, M.Pryce,Proc.Roy.Soc., A 238, 425, 1957.

94. R.Kubo, Phys.Rev., 86, 929, 1952.

95. Л.Ландау, Е.Лифшиц, Квантовая механика, ГИТТЛ, 1948.

96. D.Hartree,W.Hartree,Proc.Roy,Soc., A166, 450, 1938.

97. D.Hartree, W.Hartree,Proc.Roy.Soc., A156, 45, 1936.

98. Б.Ф.Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.

99. G.Schoknecht, Zs.Naturforschg., 12A, 983, 1957.

100. Н.Н.Кристофель, Т.С.Ринне, Труды ИФА АН ЭССР,№10, , 1959.

101. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I Band, 1. Teil, Springer, 1950.

102. J.Mayer, J.Chem.Phys., 1, 327, 1933.

103. J.Mayer, J.Chem.Phys., 1, 270, 1933.

104. M.Huggins,J.Chem.Phys., 5, 143, 1937.

105. Ч.Б.Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, №3, 3, 1956.

106. К.К.Шварц, Труды ИФА АН ЭССР, №7, 153, 1958.

107. В.Л.Левшин, ЖФХ, 2, 641, 1931.

108. R.Eppler, H.Drickamer, J.Phys.Chem.Solids, 6, 180, 1958.

109. М.Баларин, Дипломная работа, ЛГУ, 1958.

110. М.И.Петрашень, Т.Л.Гутман, М.Баларин, Вестник ЛГУ, №22, 28, 1958.

111. Н.Н.Кристофель, Труды ИФА АН ЭССР, №7, 85, 1958.

Приложение 1

Радиальные функции f_{6s} и $f_{6p}(^3P_1)$ иона Tl^+ в кристалле KCl.

r	f_{6s}	f_{6p}	r	f_{6s}	f_{6p}
0	0	0	0,45	-0,0065	-0,1006
0,01	-0,0168	0,0639	0,50	-0,1153	-0,1754
0,02	-0,0141	0,0814	0,55	-0,2077	-0,2284
0,03	-0,0008	0,0682	0,60	-0,2761	-0,2580
0,04	0,0133	0,0367	0,65	-0,3176	-0,2557
0,05	0,0246	-0,0021	0,70	-0,3329	-0,2546
0,06	0,o283	-0,0407	0,75	-0,3244	-0,2279
0,07	0,0284	-0,0738	0,80	-0,2969	-0,1898
0,08	-0,0186	-0,0983			
0,09	-0,0633	-0,1128	0,9	-0,1997	-0,0913
0,10	-0,1010	-o,1173	1,0	-0,0715	0,0196
0,11	-0,1231	-0,1126	1,1	0,0656	0,1289
0,12	-0,1454	-0,0999	1,2	0,1975	0,2297
0,13	-0,1510	-0,0811	1,3	0,3166	0,3180
0,14	-0,1465	-0,0578	1,4	0,4192	0,3932
0,15	-0,1331	-0,0316	1,5	0,5038	0,4555
0,16	-0,1123	-0,0040	1,6	0,5726	0,5058
0,18	-0,0561	0,0508	1,8	0,6642	0,5755
0,20	0,0095	0,0988	2,0	0,7064	0,6129
0,22	0,0740	0,1353	2,2	0,7117	0,6257
0,24	0,1300	0,1583	2,4	0,6920	0,6214
0,26	0,1730	0,1676	2,6	0,6548	0,6037
0,28	0,2010	0,1643	2,8	0,6078	0,5771
0,30	0,2138	0,1500	3,0	0,5556	0,5444
0,32	0,2122	0,1271	3,2	0,5017	0,5081
0,34	0,1981	0,0975	3,4	0,4486	0,4733
0,36	0,1736	0,0636	3,6	0,3978	0,4422
0,38	0,1411	0,0271	3,8	0,3552	0,4140
0,40	0,1025	-0,0104	4,0	0,3125	0,3874

r	f_{6s}	f_{6p}	r	f_{6s}	f_{6p}
4,2	0,2802	0,3624	8,8	0,0186	0,0492
4,4	0,2509	0,3389	9,2	0,0143	0,0399
4,6	0,2247	0,3164	9,6	0,0109	0,0321
4,8	0,2015	0,2948	10,0	0,0083	0,0253
5,0	0,1807	0,2742			
5,2	0,1618	0,2546	10,5	0,0065	0,0195
5,4	0,1447	0,2360	11,0	0,0042	0,0146
5,6	0,1295	0,2182	11,5	0,0030	0,0109
5,8	0,1158	0,2014	12,0	0,0021	0,0081
6,0	0,1033	0,1855	12,5	0,0014	0,0060
			13,0	0,0010	0,0044
6,4	0,0820	0,1565	13,5	0,0007	0,0033
6,8	0,0648	0,1311	14,0	0,0005	0,0024
7,2	0,0509	0,1091	14,5	0,0003	0,0018
7,6	0,0398	0,0902	15,0	0,0002	0,0013
8,0	0,0310	0,0741			
8,4	0,0241	0,0606	16,0	0,0001	0,0007

Приложение 2.

Радиальные функции f_{3p} и f_{3s} иона Cl^- и f_{3p} иона K^+ в кристалле KCl .

r	f_{3p}	f_{3s}	$f_{3p}^{K^+}$	r	f_{3p}	f_{3s}	$f_{3p}^{K^+}$
0	0	0	0				
0,01	0,004	0,098	0,006	1,0	-0,624	0,780	-0,830
0,02	0,014	0,164	0,021	1,1	-0,692	0,850	-0,858
0,03	0,028	0,204	0,043	1,2	-0,738	0,886	-0,861
0,04	0,047	0,222	0,069				
0,05	0,067	0,224	0,099	1,4	-0,782	0,887	-0,815
0,06	0,089	0,212	0,130	1,6	-0,779	0,830	-0,732
0,07	0,112	0,191	0,161	1,8	-0,747	0,744	-0,641
0,08	0,135	0,162	0,193	2,0	-0,700	0,642	-0,557
0,09	0,158	0,127	0,223	2,2	-0,638	0,529	-0,480
0,10	0,180	0,089	0,251	2,4	-0,564	0,428	-0,411
				2,6	-0,489	0,339	-0,358
0,12	0,221	0,007	0,302	2,8	-0,418	0,265	-0,295
0,14	0,257	-0,077	0,342	3,0	-0,354	0,205	-0,248
0,16	0,286	-0,156	0,373	3,2	-0,298	0,158	-0,207
0,18	0,310	-0,226	0,393	3,4	-0,249	0,121	-0,173
0,20	0,325	-0,286	0,402	3,6	-0,208	0,092	-0,143
0,22	0,336	-0,335	0,402	3,8	-0,173	0,070	-0,118
0,24	0,340	-0,371	0,394	4,0	-0,143	0,053	-0,097
0,26	0,338	-0,397	0,377	4,2	-0,119	0,039	-0,080
0,28	0,331	-0,412	0,354				
0,30	0,320	-0,418	0,325	4,6	-0,081	0,022	-0,054
				5,0	-0,056	0,013	-0,035
0,35	0,274	-0,395	0,234	5,4	-0,038	0,008	-0,024
0,40	0,210	-0,332	0,124	5,8	-0,025	0,004	-0,015
0,45	0,135	-0,238	0,005	6,2	-0,018	0,002	-0,009
0,50	0,054	-0,129	-0,116	6,4	-0,0145	0,001	-0,005
0,55	0,000	-0,012	-0,232	6,8	-0,010		-0,002
0,60	-0,116	0,108	-0,342	7,2	-0,007		-0,001
				7,6	-0,005		
0,7	-0,277	0,334	-0,530	8,0	-0,003		
0,8	-0,417	0,525	-0,673	9,0	-0,001		
0,9	-0,533	0,674	-0,771	10,0	-0,0005		

Рассчитанные значения электростатической поправки, обменной- и S -энергии для пар ионов $Tl^+ - Cl^-$ и $K^+ - Cl^-$. Звез - дочкой обозначено возбужденное состояние Tl^+.

$a+q$	$W^{0-}_{э.п.}$	$W^{0-}_{обм}$	W^{0-}_{S}	$W^{0-*}_{э.п.}$	$W^{0-*}_{обм}$	W^{0-*}_{S}	$W^{+-}_{э.п.}$	$W^{+-}_{обм}$	W^{+-}_{S}
5,544	-0,0154	-0,0608	0,1061	-0,0224	-0,0739	0,1083	-0,0033	-0,0183	0,0387
5,744	-0,0113	-0,0438	0,0773	-0,0173	-0,0549	0,0799	-0,0023	-0,0127	0,0257
5,944	-0,0080	-0,0321	0,0548	-0,0129	-0,0413	0,0577	-0,0015	-0,0088	0,0173
6,144	-0,0053	-0,0240	0,0382	-0,0098	-0,0316	0,0412	-0,00095	-0,0058	0,0114
6,344	-0,0039	-0,0166	0,0270	-0,0074	-0,0237	0,0298	-0,00062	-0,0039	0,0071

Рассчитанные значения электростатической поправки, обменной- и S -энергии для пар ионов $Tl^+ - Cl^-$ и $K^+ - Cl^-$. Звездочкой обозначено возбужденное состояние Tl^+.

a+q	$W^{0-}_{э.п.}$	$W^{0-}_{обм}$	W^{0-}_{S}	$W^{*0-}_{э.п.}$	$W^{*0-}_{обм}$	W^{*0-}_{S}	$W^{+-}_{э.п.}$	$W^{+-}_{обм}$	W^{+-}_{S}
5,544	-0,0154	-0,0608	0,1061	-0,0224	-0,0739	0,1083	-0,0033	-0,0183	0,0387
5,744	-0,0113	-0,0438	0,0773	-0,0173	-0,0549	0,0799	-0,0023	-0,0127	0,0257
5,944	-0,0080	-0,0321	0,0548	-0,0129	-0,0413	0,0577	-0,0015	-0,0088	0,0173
6,144	-0,0053	-0,0240	0,0382	-0,0098	-0,0316	0,0412	-0,00095	-0,0058	0,0114
6,344	-0,0039	-0,0166	0,0270	-0,0074	-0,0237	0,0298	-0,00062	-0,0039	0,0071