

Н. КРИСТОФЕЛЬ

УТОЧНЕНИЕ РАСЧЕТА ЭФФЕКТА ЯНА—ТЕЛЛЕРА ДЛЯ ${}^3F_{1u}$ -СОСТОЯНИЯ ЦЕНТРА КСI-TI

N. KRISTOFFEL. KCI-TI-TSENTRI ${}^3F_{1u}$ -SEISUNDI JAHN—TELLERI EFEKTI
 ARVUTUSE TÄPSUSTUS

N. KRISTOFFEL. REVISION OF THE CALCULATION OF THE JAHN—TELLER EFFECT IN THE
 ${}^3F_{1u}$ -STATE OF KCI-TI CENTER

В работах [1, 2] был проведен расчет эффекта Яна—Теллера для ${}^3F_{1u}$ -состояния центра КСI-TI. Константы связи с неполносимметричными колебаниями рассчитывались при этом в электростатическом приближении. Результаты [1, 2] послужили основой для объяснения ряда свойств соответствующих А-полос поглощения и излучения [2-4] и находились в общем в неплохом согласии с экспериментальными данными. В частности, были подтверждены наличие искажения решетки симметрии D_{4h} в ${}^3F_{1u}$ -состоянии [5, 6] и значение 0,065 эв для теплового барьера температурной деполяризации люминесценции [5]. Недавно появилась работа [6], в которой тщательные измерения дихроизма А-полосы, наведенного одноосными деформациями, предоставили новую важную информацию об эффекте Яна—Теллера в рассматриваемой системе. Выяснилось, что октаэдр ближайших соседей сжат в направлении ориентации компонента ${}^3F_{1u}$ -состояния*; были определены деформационные потенциалы для взаимодействия $Tl^+({}^3F_{1u})$ с колебаниями различных симметрий.

Знак искажения, найденный в [6], не согласуется с полученным в [1], и это побудило нас провести ревизию расчета [1] в духе работы [6]. Как показывает нижеследующее, необходимые уточнения приводят расчет [1] в согласие с экспериментальными данными [6].

Дело в том, что работа [1] выполнена с одноэлектронной p -функцией и ее результаты непосредственно применимы лишь к синглетным состояниям или одноэлектронным конфигурациям. Для ${}^3F_{1u}$ -состояния волновые функции содержат существенно «переплетающиеся» координатные и спиновые функции электронов s^1p^1 -конфигурации [7]. Например, для z -компонента ${}^3F_{1u}$ -состояния

$$\Psi_z({}^3F_{1u}) = \frac{i}{\sqrt{2}} [y_-(1,2) \xi_x(1,2) - x_-(1,2) \xi_y(1,2)], \quad (1)$$

где

$$x_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_s(\vec{r}_1) \Psi_{px}(\vec{r}_2) - \Psi_{px}(\vec{r}_1) \Psi_s(\vec{r}_2) \} \quad (2)$$

(аналогично определены y_- , z_-), а триплетные спиновые функции следующие:

* Под ориентацией компонента понимается свойство его полной волновой функции преобразовываться по соответствующей строке неприводимого представления F_{1u} .

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_x(1,2) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_+(\sigma_1) \xi_+(\sigma_2) - \xi_-(\sigma_1) \xi_-(\sigma_2) \}, \\ \xi_y(1,2) = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ \xi_+(\sigma_1) \xi_+(\sigma_2) + \xi_-(\sigma_1) \xi_-(\sigma_2) \}. \end{array} \right. \quad (3)$$

В то же время

$$\Psi_z({}^1F_{1u}) = z_-(1,2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_+(\sigma_1) \xi_-(\sigma_2) - \xi_+(\sigma_2) \xi_-(\sigma_1) \}. \quad (4)$$

Из (1) и (4) следует, что в ${}^1F_{1u}$ -состоянии ориентация электронной плотности (определяемой координатной частью волновой функции) совпадает с ориентацией самих компонентов состояния, а в ${}^3F_{1u}$ -состоянии они перпендикулярны.

Использование функций типа (1) приводит в матрице электронно-колебательного взаимодействия по сравнению с [1] к замене $C(E_g) \rightarrow -\frac{C(E_g)}{2}$ и $C'(F_{2g}) \rightarrow -\frac{C(F_{2g})}{2}$ для констант взаимодействия с активными колебаниями.

В действительности спин-орбитальное взаимодействие смешивает состояния ${}^1F_{1u}$ и ${}^3F_{1u}$, так что для возбужденных А- и С-уровней Tl^+ имеем волновые функции

$$\begin{cases} \Psi_l(A) = -a\Psi_l({}^1F_{1u}) + b\Psi_l({}^3F_{1u}), \\ \Psi_l(C) = b\Psi_l({}^1F_{1u}) + a\Psi_l({}^3F_{1u}), \end{cases} \quad (5)$$

причем $a^2 + b^2 = 1$. На основании (5) константы взаимодействия А- и С-состояний с колебаниями E_g и F_{2g} связаны соотношением [7]:

$$C_A = C_C \left(a^2 - \frac{b^2}{2} \right) \left(b^2 - \frac{a^2}{2} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Для галоидов калия $b^2 \sim 0,8$ [8], т. е. $C_A = -\frac{2}{7}C_C$. На основании

[1] электростатические части констант взаимодействия $C_{A_3} = -\frac{2}{7}0,394$;

$C'_{A_3} = -\frac{2}{7}0,464$. Однако для получения полных констант взаимодействия сюда следует добавить вклад S-энергии и обменного взаимодействия. Проведенная на основании численных результатов [9, 10] оценка показала, что этот вклад составляет примерно 50% от $\frac{7}{2}C_{A_3}$. Поэтому, учитывая приближенность всей процедуры, резонно, хотя и несколько спекулятивно, принять просто следующие значения констант взаимодействия для ${}^3F_{1u}$ -состояния: $C_A(E_g) = -0,394$; $C'_A(F_{2g}) = -0,464$ (эв/Å). Эти константы отличаются от использованных в [1] только знаком. Тем самым сохраняются все численные результаты [1], с той лишь разницей, что направления сдвигов ионов заменяются на противоположные (относительно ориентации электронной плотности их знак, однако, не изменяется). В результате низкосимметричное искажение решетки, накладываемое на полносимметричное [9], заключается в приближении двух ионов Cl^- на выделенной оси 4-го порядка, по которой ориентирован компонент состояния, на 0,11 Å. Остальные четыре иона Cl^- удаляются от Tl^+ на 0,055 Å, так как в этих направлениях ориентирована электронная плотность. Минимум адиабатического потенциала I_{0z} расположен в этом случае при положительных значениях колебательной

координаты $y_3(E_g)$ из работы [1], а при наличии возмущения по одному из F_{2g} -колебаний минимум потенциальной поверхности будет также расположен при положительных значениях соответствующей колебательной координаты. Такое положение согласуется с определенными в [6] знаками «деформационных потенциалов» $A_3(E_g) < 0$; $A_5(F_{2g}) > 0$.

Найденные в [6] относительно большие абсолютные значения A_3 и A_5 несколько неожиданны и могут быть связаны с использованными значениями упругих постоянных идеального кристалла. Рассчитанный на основании [9] деформационный потенциал для взаимодействия центра с полносимметричными колебаниями (относительно полосы поглощения) $A_1 = -0,57$ эв находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $A_1 = -0,52$ эв [6]. При таком теоретическом значении A_1 удастся получить основную долю стоксовых потерь, полуширин и т. д. А-полос поглощения и люминесценции в KCl-Tl [9].

На основании изложенного легко объяснить также относительное расположение расщепленных компонентов ${}^3F_{1u}$ - и ${}^1F_{1u}$ -состояний в центрах с двухвалентными активаторами типа Sn^{2+} . Это расщепление возникает благодаря действию статического поля эффективного заряда катионной вакансии, компенсирующей избыточный заряд активатора. Поляризационные измерения показывают, что для ${}^3F_{1u}$ -состояния более низким является z -компонент расщепления, а для ${}^1F_{1u}$ -состояния, наоборот, x , y -компоненты [11]. Действительно, z -компоненту ${}^3F_{1u}$ -состояния отвечает электронная плотность, ориентированная перпендикулярно выделенной оси центра (z). Это энергетически выгодно для взаимодействия электронного заряда примеси с отрицательным эффективным зарядом вакансии. Поэтому нижним компонентом расщепления является z , а верхним — x , y . Для ${}^1F_{1u}$ -уровня положение противоположное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 20 (1960); Опт. и спектр., 9, 615 (1960).
2. Кристофель Н., Изв. АН СССР, Сер. физ., 24, 533 (1961).
3. Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., 18, 798 (1965).
4. Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., 22, 74 (1967).
5. Vrehen G., Volger J., Bramanti D., Phys. Lett., 18, 246 (1965).
6. Vimberg D., Dultz W., Gebhardt W., Phys. stat. sol., 31, 661 (1969).
7. Нонна А., Sc. Light, 16, 229 (1967).
8. Yuster P., Delbecq C., J. Chem. Phys., 21, 892, 1953.
9. Кристофель Н. Н., Тр. ИФА АН ЭССР, № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960).
10. Завт Г. С., Кристофель Н. Н., Опт. и спектр., 13, 229 (1962).
11. Зазубович С. Г., Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 38 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/IV 1969