

64-69

# KF 中 $F_B(Na^+)$ 的吸收 和辐射光谱及其热转换机理

A Study of the Absorption and Emission Spectra and  
the Thermal Conversion Mechanism of  $F_B(Na^+)$  Defect in KF

孔春阳<sup>①</sup>  
Kong Chunyang

温志渝<sup>②</sup>  
Wen Zhiyu

向永寿<sup>②</sup>  
Xiang Yongshou

0773  
0734.1

(<sup>①</sup> 重庆师范学院物理系, 重庆, 630047; <sup>②</sup> 重庆大学光电精密仪器系, 第一作者 39 岁, 男, 讲师)

**摘要** 在单电子 Hartree-Fock 近似及扩展离子处理方法(SLC 方法)的基础上, 提出了激发态等效偶极子模型, 计算了 KF 中  $F_B(Na^+)$  的吸收和辐射光谱, 研究了产生强 Stokes 位移辐射及激发态热转换现象的可能机制。

**关键词** 偶极子; 热转换 / 扩展离子;  $F_B$  心  
中国图书资料分类法分类号 O482.31

晶体缺陷中心 辐射光谱

**ABSTRACT** On the basis of the single electron Hartree-Fock approximation and the SLC extended method we present the model of dipole of excited state, and calculate the absorption and emission spectra of  $F_B(Na^+)$  in KF. The possible mechanism of the strong Stokes shifted emission and the thermal conversion phenomenon of excited states have been studied.

**KEYWORDS** dipoles; heat transformation / extended ion;  $F_B$  centers

## 0 引言

多年来, 碱卤晶体中缺陷中心的发光学问题一直受到人们广泛的重视。这是由于对不同的碱卤晶体和杂质离子, 材料的发光性能会表现出很多奇特的性质, 具有重要的应用价值。KF 中的  $F_B(Na^+)$  心是一个 F 心(一个负离子空位束缚一个电子)和两个最近邻的杂质  $Na^+$  离子构成的系统, 目前为人们接受的模型如图 1 所示。文献[1]在实验上研究了它的吸收和辐射光谱。结果表明,  $F_B(1)$  构形具有类 F 心的吸收和辐射光谱, 吸收峰和辐射峰的能量分别为 2.54 eV 和 1.72 eV。  $F_B(2)$  构形的光谱随温度的升高出现热转换现象。低温情况下光谱(记为  $F_B(2)(I)$ )的吸收和辐射能量分别为 2.54 eV 和 2.07 eV, 当温度升高时, 2.07 eV 辐射峰的强度越来越小, 在 75~100 K 之间强度趋于零, 当温度继续升高时, 出现  $F_B(2)(II)$  光谱, 吸收和辐射光谱的能量分别为 2.42 eV 和 0.69 eV。且辐射峰具有很大的 Stokes 位移, 其强度随温度的上升而增加, 类似的热转换现在其它碱卤晶体中也存在<sup>[2,3]</sup>。目前人们假设这

种热转换现象的产生是由于存在两类不同的弛豫激发态,然而到目前为止尚没见到对其进行理论和实验研究的报道,对上述强 Stokes 位移辐射的产生及热转换现象的机制仍不清楚。

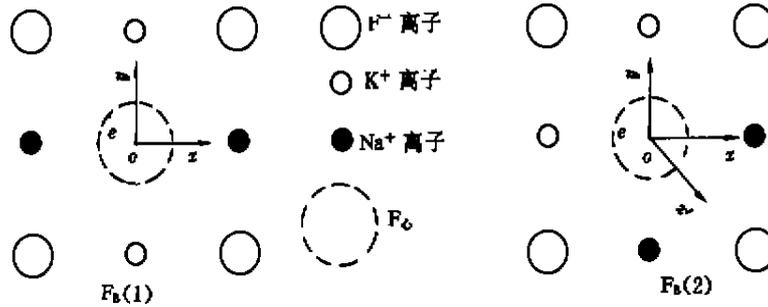


图1 KF中F<sub>2</sub>(Na<sup>+</sup>)的两种可能位形

笔者在单电子 Hartree-Fock 近似及 Song, Long, Chen 等人采用的扩展离子处理方法的基础上<sup>[4~6]</sup>,提出了激发态等效偶极子模型,考虑了由激发态 F 心电子云分布的不对称性而引起的偶极作用,计算了 KF 中 F<sub>2</sub>(Na<sup>+</sup>)的吸收和辐射光谱的能量,研究了偶极作用对激发态弛豫过程的重要影响及强 Stokes 位移辐射峰的产生,给出了 F<sub>2</sub>(2)构形时 F<sub>2</sub>(2)(I)和 F<sub>2</sub>(2)(II)辐射谱之间的热转换现象的可能机理,计算结果和实验值符合得很好。

## 1 理论计算方法

在 KF 中取出以 F<sub>2</sub>(Na<sup>+</sup>)为中心的含有 619 个离子的足够大的离子团,根据计算精度的要求,在计算中取 F<sub>2</sub>(Na<sup>+</sup>)周围两层离子可以移动。在单电子 Hartree-Fock 近似及扩展离子方法的基础上,用变分法求系统总能量极小,并由全自治迭代计算同时确定 F 心电子波函数及晶格离子位移场。总能量  $E_{\text{TOT}}$  可写为:

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{con}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{pot}} + E_e \quad (1)$$

总能量  $E_{\text{TOT}}$  包括了由于 F<sub>2</sub>(Na<sup>+</sup>)的存在而引起的晶格畸变及极化等所有物理效应。(1)式中各部分能量的计算简述如下:

### 1.1 晶格库仑能 $E_{\text{con}}$

对处于完整晶格点上的离子,马德隆势可简单地表示成马德隆常数除以离子间的最近邻距离,对那些偏离完整晶格点上的离子,马德隆势可展为如下级数<sup>[7]</sup>:

$$V(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{e}{d} b_l y_l(r) \left(\frac{r}{d}\right)^l \quad (2)$$

式中  $d$  是最近邻距离,  $y_l(r)$  为球谐函数,  $b_l$  为展开系数,对立方晶体取前十阶就足以达到所需

的  $10^{-3}$  eV 的精度。

此外,当系统处于激发态时,由于受晶格畸变的影响,F心电子云分布对原点对称的。因此,我们在计算中引入如下等效偶极子模型:如系统处于  $P_i$  态,在电子云分布的两端及相邻的两个正离子位置上分别放上电荷  $\pm q_1$  和  $\pm q_2$ ,构成两个等效偶极子,它们在空间某点的电势为:

$$V_p = q_1 \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + q_2 \left( \frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4} \right) \quad (3)$$

式中  $r_1 \sim r_4$  为等效电荷到该点的距离。如系统处于  $P_i$  激发态,则取等效偶极子的电势为:

$$V_p = P \cdot R/R^3 \quad (4)$$

式中  $P$  为沿  $x'$  方向的等效偶极矩。 $R$  为从原点(偶极子中心)到空间某点的距离。式中的等效电荷和等效偶极矩在优化激发态高斯基的过程中确定。

### 1.2 Born-Mayer 排斥能 $E_{rep}$

由最近邻离子的电子云重叠引起的排斥能可表示成 Born-Mayer 形式:

$$V_{ij} = A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} \quad (5)$$

式中  $r_{ij}$  为离子  $i$  和  $j$  之间的距离,  $A_{ij}$  和  $\rho_{ij}$  为每对离子间的特性常数。

### 1.3 极化能 $E_{pol}$

在计算极化能时,略去偶极-偶极相互作用,采用最低阶的 Mott-Littleton 方法<sup>[4]</sup>,将极化能表示成:

$$E_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} \alpha_{\gamma} |E_{loc}(R_{\gamma})|^2 \quad (6)$$

式中  $\alpha_{\gamma}$  为  $\gamma$  离子的极化率,  $E_{loc}(R_{\gamma})$  为除  $R_{\gamma}$  处的离子外的所有其它离子和 F 心电子在  $R_{\gamma}$  处产生的局域电场。

### 1.4 F 心电子的能量 $E$

在单电子 Hartree-Fock 近似下, F 心电子的波函数应满足下面方程:

$$(\hat{T} + \hat{V})|\psi(r)\rangle = E|\psi(r)\rangle \quad (7)$$

由 Phillips-Kleiman 的展势公式<sup>[9]</sup>,式中  $\hat{V}$  可以表示为:

$$\hat{V} = \hat{V}_{pt} + \hat{V}_{sc} + \hat{V}_{ex} \quad (8)$$

其中  $\hat{V}_{pt}$  为点电荷势,  $\hat{V}_{sc}$  和  $\hat{V}_{ex}$  分别为屏蔽库仑势及交换势。考虑 F 心电子波函数与所有离子壳层波函数的正交性要求,将  $|\psi(r)\rangle$  写为:

$$|\psi(r)\rangle = |\varphi\rangle - \sum_{\gamma,\lambda} |x_{\gamma,\lambda}\rangle \langle x_{\gamma,\lambda}|\varphi\rangle \quad (9)$$

式中  $x_{\gamma,\lambda}$  为第  $\gamma$  离子的  $\lambda$  轨道波函数,  $|\varphi\rangle$  为 F 心电子波函数, 用 1s 高斯函数的线性组合表示  $\varphi$ :

$$\varphi = \sum_i b_i \exp[\beta_i(r - R_i)^2] = \sum_i b_i \varphi_i \quad (10)$$

式中  $\beta_i$  和  $R_i$  均为优化参数,  $b_i$  为线性组合系数, 由下面本征方程确定:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (11)$$

其中:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \hat{V}_{el} | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \hat{V}_{sc} | \varphi_j \rangle \\ + \langle \varphi_i | \hat{V}_n | \varphi_j \rangle - \sum_{\gamma,\lambda} E_{\gamma,\lambda} \langle \varphi_i | x_{\gamma,\lambda} \rangle \langle x_{\gamma,\lambda} | \varphi_j \rangle \quad (12)$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \sum_{\gamma,\lambda} \langle \varphi_i | x_{\gamma,\lambda} \rangle \langle x_{\gamma,\lambda} | \varphi_j \rangle \quad (13)$$

式中的  $E_{\gamma,\lambda}$  为第  $\gamma$  离子的  $\lambda$  轨道的能量。

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 $F_2(\text{Na}^+)$ 的基态和激发能

当 KF 中的  $F_2(\text{Na}^+)$  处于基态时, 设 F 心电子处于球对称的 S 态, 用一组优化的高斯函数来描述。从完整晶格开始, 对系统进行全变分求极小计算, 通过三次迭代求得系统的基态能量为:  $F_2(1)$  构形为 3.75 eV,  $F_2(2)$  构形为 3.67 eV。两种构形的基态能量相差很小 (0.08 eV), 表明基态时  $F_2(\text{Na}^+)$  可处于任一构形。

当系统收到光激发时, F 心电子从 1s 态跃迁到 2p 态, 由对称性分析, 取坐标如图 1 所示。在 Frank-condon 近似下, 跃迁时将保持基态的晶格位移场不变。用一组优化的高斯瓣函数描述处于激发态的 F 心电子。在优化高斯基的过程中同时优化确定等效电荷 (等效偶极矩)。计算的激发能及相应的等效电荷 (等效偶极矩) 如表 1 所示。

表 1 KF 中  $F_2(\text{Na}^+)$  的激发能 (eV), 等效电荷 (偶极矩)

构形	基态能量	激发态能量	激发能计算值	激发能实验值	等效电荷 (偶极矩) (原子单位)
$F_2(1)$	3.75	$P_{1,1}$ 6.31	2.56	2.54	$q_1 = q_2 = \frac{1}{17}$
		$P_{r,1}$ 6.23	2.56	2.54	$\vec{P} = \frac{1}{3.7} (\hat{i} - \hat{j})$
$F_2(2)$	3.67	$P_{1,1}$ 6.13	2.46	2.42	$q_1 = \frac{1}{7.9} \quad q_2 = \frac{1}{5.9}$

表1给出的激发能的计算值和实验值符合得很好。对 $F_0(1)$ 构形的 $P_x$ 激发态,两个偶极子的等效电荷相等,对 $F_0(2)$ 构形的 $P_x$ 态,等效偶极子的方向沿 $x'$ 轴,这些结果显然和两个 $Na^+$ 离子分布的对称性相关。对 $F_0(2)$ 构形的 $P_x$ 态,两个偶极子的等效电荷不再相等,这是由于此时 $K^+$ 离子和 $Na^+$ 离子分别位于激发态F心电子的两边,从而引起电子云分布不对称的结果。

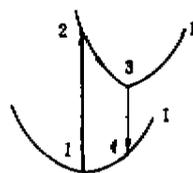


图2 吸收和辐射示意图

## 2.2 激发态弛豫过程和辐射能量

系统的吸收和辐射过程的示意图如图2所示。当系统受到光激发而跃迁到状态(2)时,将经过一个无辐射弛豫过程到达状态(3)。在保持状态(3)晶格位移场不变的情况下系统将向状态(4)跃迁而放出辐射能量。计算结果如表2所示。

表2 KF中 $F_0(Na^+)$ 的激发态弛豫及辐射能量(eV)

光谱及激发态类型	状态能			弛豫能量	辐射能量	
	(2)	(3)	(4)		计算	实验
$F_0(1), P_x$ 态	6.31	5.75	4.06	0.56	1.69	1.72
$F_0(2)(I), P_x$ 态	6.23	6.01	3.88	0.22	2.13	2.07
$F_0(2)(II), P_x$ 态	6.13	5.24	4.51	0.89	0.73	0.69

表2的结果表明:对 $F_0(2)$ 构形,当系统处于 $P_x$ 态时,弛豫能量为0.89 eV,远大于 $P_x$ 态的弛豫能量0.22 eV。对 $F_0(1)$ 构形,弛豫能量为0.56 eV,也比 $P_x$ 态的弛豫能量大得多,这表明当激发态F心电子云分布指向碱金属离子时,激发态无辐射弛豫过程就较强。再考虑表1给出的等效电荷的大小,可以认为:激发态偶极作用对无辐射弛豫过程有重要影响。对 $F_0(2)$ 构形的 $P_x$ 态,由于偶极作用最强,由此引起的弛豫能量也最大,对 $F_0(1)$ 构形的 $P_x$ 态,因为对称偶极作用较前者弱(相当于四极子作用),故弛豫能量也较小,对 $F_0(2)$ 构形的 $P_x$ 态,电子云分布指向较远的卤离子,相应的偶极作用最弱,弛豫能量也最小。

表2的结果还表明,在考虑了激发态偶极子作用时,辐射能量的计算值和实验值符合得很好,其中 $F_0(2)(I)$ 辐射谱产生了较大的Stokes位移。此外,我们在计算中发现:如不考虑激发态偶极作用,则吸收和辐射能量的计算值和实验值的误差很大,达到0.5~1.0 eV,实际上已失去了计算的意义。

## 2.3 $F_0(2)(I)$ 和 $F_0(2)(II)$ 辐射谱热转换机理的讨论

由上述结果,可以初步认为:在低温情况下,热运动对晶格离子的运动影响很小, $F_0(2)$ 构形具有对 $x'$ 轴的对称性,激发态F心电子将处于 $P_x$ 态,辐射谱为 $F_0(2)(I)$ 。当温度较高时,激发态F心电子将处于偶极作用较强的 $P_x$ 态,辐射谱为 $F_0(2)(II)$ 。

为了研究上述两种辐射谱的热转换机理,我们计算了 $F_0(2)$ 构形的 $P_x$ 激发态,结果表明:当激发态能量(状态(2))在6.2~6.40 eV范围内变化时,经过无辐射弛豫过程以后,激发态(3)的能量均低于同位形下的基态能量(状态(4))。这实际上表明此时不会有辐射产

生。因此,笔者对 $F_b(2)(I)$ 和 $F_b(2)(II)$ 辐射谱的热转换现象给出如下可能的机理:在低温时 $F_b(2)$ 系统处于 $P_1$ 激发态,产生 $F_b(2)(I)$ 辐射谱。当温度升高时,因为 $P_1$ 激发态与 $P_2$ 态相距很小,所以在热运动的影响下,当系统受到光激发时,可能向 $P_2$ 态跃迁,从而出现 $F_b(2)(I)$ 辐射谱随温度上升而强度减弱的现象。当温度上升到75~100 K时,系统将处于 $P_2$ 态,此时没有辐射产生。当温度进一步升高时,系统将越过 $P_2$ 态而处于 $P_3$ 态,此时将产生 $F_b(2)(II)$ 辐射谱。在这种机理中, $P_2$ 态作为 $P_1$ 态与 $P_3$ 态之间的过渡态,相当于一个势垒而存在。对整个转换机制起重要作用,如果不存在这种过渡态, $F_b(2)(I)$ 辐射谱,的减弱与 $F_b(2)(II)$ 辐射谱的增强就可能出现互补的情况,这种互补情形已在其碱卤晶体的实验中发现<sup>[2]</sup>。

### 3 结 论

笔者在单电子 Hartree-Fock 近似及 SLC 扩展离子方法的基础上,提出了 KF 中 $F_b(Na^+)$ 的激发态偶极子模型,计算了 KF 中 $F_b(Na^+)$ 的激发态弛豫能量及吸收和辐射光谱的能量,和实验值符合得很好。结果还表明,偶极作用对激发态弛豫过程有重要影响,当 $F_b(2)$ 构形处于 $P_1$ 激发态时,由于不对称偶极作用的影响,其辐射谱 $F_b(2)(I)$ 产生了很大的 Stokes 位移。通过计算和分析,研究了 $F_b(2)$ 构形下 $F_b(2)(I)$ 和 $F_b(2)(II)$ 辐射谱热转换现象的可能机理,给出了在强偶极作用下出现中间态 $P_2$ ,由此造成随温度上升,系统逐步由 $P_1$ 态向 $P_2$ 态过渡,最后实现向 $P_3$ 态转换的模型。从而给出了 $F_b(2)(I)$ 和 $F_b(2)(II)$ 辐射谱热转换现象的可能解释。

### 参 考 文 献

- 1 Baldacchini G, Cremona M, Monteverdi R M, et al. Photoluminescence of  $F_b$  center in  $KF;Na^+$ . *J of Lumin*, 1994, 60~61, 548
- 2 Baldacchini G, Cremona M, Monteverdi R M, et al. Thermal conversion of  $F_b$  center relaxed excited states in  $KF;Na^+$ . *J of Lumin*, 1994, 58, 278
- 3 Baldacchini G, Giovenale E, Matteis F De, et al. New Luminescence of the  $F_b$  center in  $RbCl;Li^+$ . *Europhys Lett*, 1988, 7(7), 647
- 4 Chen L F, Leung C H, Song K S. Luminescence and F-H pair creation from Self-Trapped exciton in  $KCl, I, RbCl, I$  and  $KCl, Br$ . *J Phys Soc Japen*, 1989, 58(8), 2968
- 5 Song K S, Leung C H. A theoretical study of  $\pi$ -luminescence from self-trapped exciton in alkali halide crystals. *J Phys Condens Matter*, 1989, 1, 8425
- 6 Chen L F, Song K S. Modelling of the self-trapped exciton  $\pi$  luminescence in Alkali Halids. *J Phys Soc Japen*, 1989, 58, 3022
- 7 Loung L C, Song K S. Electrostatic potential in point-ion lattices. *Physica B*, 1982, 114, 323
- 8 Mott N F, Littleton M J. Conduction in polar crystals I, electrolytic conduction in solid salts. *Trans Faraday Soc*, 1938, 34, 485
- 9 Phillips J C, Kleinman C. New method for calculating wave functions in crystals and molecules *Phys Rev*, 1958, 116, 287