

<https://doi.org/10.3176/phys.math.tech.1965.4.02>

Н. КРИСТОФЕЛЬ, А. ГОДКАЛНС

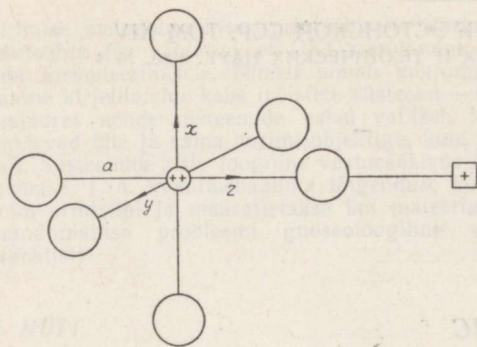
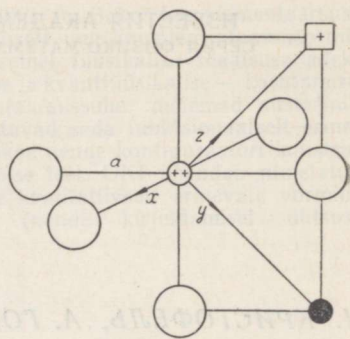
К ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. I

Рассматривается примесный центр в статической решетке типа NaCl, состоящий из двухвалентного иона активатора в узле решетки и вакансии одноименного иона решетки. Выводятся общие формулы для энергии центра с ртутеподобным активатором в основном и расщепленном возбужденном электронных состояниях и соответствующих энергий переходов для центров симметрии C_{4v} и C_{2v} в терминах волновых функций ионов с учетом влияния поля точечной решетки. Неточность ионов и возмущение со стороны вакансии учитываются по теории возмущений второго порядка.

Введение

В щелочногалогидных кристаллофосфорах с одновалентным ионом активатора основными центрами люминесценции служат ионы примеси, замещающие катион основания в узле решетки [1, 2]. Квантовомеханическая микротория таких «простых» центров развита в работах [3–24]. Если же активатор обладает избыточным (положительным) зарядом, то, согласно принципу локальной компенсации зарядов, вероятно образование центров, в состав которых наряду с примесью входит некий другой дефект решетки, несущий противоположный по знаку и равный по величине избыточному заряд. На основании спектральных и поляризационных исследований [25–28], можно предполагать наличие в щелочногалогидных кристаллах активированных двухвалентными «ртутеподобными» ионами типа Sn^{2+} «сложных» центров люминесценции, образованных примесью, расположенной по соседству с катионной вакансией. Если эта вакансия расположена на расстоянии $2a$ (a — расстояние между ближайшими разноименными ионами в идеальной решетке) от активатора по оси четвертого порядка, симметрия центра будет C_{4v} (см. рис. 1) *. В работе [26] такие центры считаются одним из основных типов центров в рассматриваемых фосфорах. При ближайшем соседстве примеси и катионной вакансии с расстоянием $\sqrt{2}a$ по оси второго порядка возникает центр симметрии C_{2v} (см. рис. 2). Вообще говоря, можно ожидать наличия в фосфоре центров обоих типов, причем, в зависимости от конкретных условий, могут преобладать те или другие.

* При достаточно больших концентрациях примеси в фосфорах с одновалентными активаторами возникают разнообразные центры [2, 32, 33], которые в ряде случаев, по-видимому, включают анионную вакансию наряду с несколькими ионами активатора. Нам хотелось бы обратить внимание на одну возможную модель такого центра, включающего вакансию и два иона активатора, обладающую симметрией D_{4h} . Это два иона активатора в узлах решетки на расстоянии $2a$ (по оси четвертого порядка) с анионной вакансией между ними. В пользу такой модели «вторых» центров в фосфоре KCl-Tl говорит то обстоятельство, что при постепенном переходе от KCl-Tl к чистому TlCl полоса поглощения вторых центров в KCl-Tl находит свой непрерывный аналог в TlCl [34].

Рис. 1. Сложный центр симметрии C_{4v} .Рис. 2. Сложный центр симметрии C_{2v} .

В истолковании оптических спектров кристаллофосфоров со сложными центрами существенную помощь может оказать теория, позволяющая рассчитать положение и вид спектральных полос и энергию связи центров. Теория сложных центров люминесценции до сих пор не разработана. Квантовомеханическая микротекория сложных центров окраски, содержащих оптический электрон, локализованный в поле нескольких точечных дефектов кристалла, получила в последнее время развитие на примере F_2 -центра [29]. Несколько напоминает сложный центр люминесценции так называемый β -центр, ответственный за β -полосу поглощения при переходе электрона с иона галогена на соседнюю вакансию. Квантовомеханическая микротекория β -центра была недавно разработана в [30, 31]. Задача сложных центров окраски и β -центра, несмотря на малое число электронов («оптических») центра весьма сложна, так как их электронная структура имеет многоцентровый «молекулярный» характер.

В случае сложных центров люминесценции, хотя число электронов примеси значительно, положение вещей несколько проще, так как по свидетельству эксперимента по крайней мере длинноволновые полосы активаторного поглощения связаны с электронными переходами внутри примесного иона [27]. Действие вакансии может тем самым в какой-то степени рассматриваться как возмущение. Поэтому в настоящей заметке предпринимается попытка построения теории сложного центра люминесценции на основании теории простого центра [3-12] с учетом особенностей задачи при наличии избыточных зарядов в составе центра [8]. Решетка при этом считается статической, т. е. не учитывается искажение решетки вокруг центра и взаимодействие оптических электронов с колебаниями решетки, что является вторым этапом в решении задачи*.

1. Энергия центрального иона в решетке с дефектами

Будем рассматривать в нерелятивистском приближении ионный кристалл, в нулевом узле решетки которого расположена примесь с избыточным над ионами основания положительным единичным зарядом, а в узле, задаваемом вектором \vec{R}_v , отсутствует ион основания с валентностью ϵ_v . Эффективный точечный заряд вакансии равен $-\epsilon\epsilon_v$, $\epsilon > 0$. Индексы g и h будем относить к ионам, расположенным в узлах решетки \vec{R}_g , начало координат находится в ядре примеси. Индексы i и j обозначают электроны, причем с узлом решетки (ионом) \vec{R}_g связаны n_g электронов, так что $\epsilon_g = Z_g - n_g$, где Z_g — заряд ядра иона g . Волновую функцию кристалла будем строить в виде определителя из одноэлектронных функций $\varphi_{gi}(\vec{r}_j)$, связанных с g -м узлом решетки, $i = 1, \dots, n_g$; (\vec{r}_j)

* Ср. с динамической задачей в случае парной вакансии [35].

включает также спиновые переменные электрона, а интегрирование по $d\tau$ будет включать суммирование по спинам. Функции φ_{gi} предполагаются ортонормированными

$$\int \varphi_{gi}^*(\vec{r}) \varphi_{hj}(\vec{r}) d\tau = \delta_{gh} \delta_{ij}. \quad (1)$$

Вычисляя с этими функциями энергию кристалла и выделяя в ней часть, относящуюся к некоторому рассматриваемому «центральному» иону (\vec{R}_c), получаем (ср. [4])

$$W_c = E_c + W_{1c}, \quad (2)$$

где E_c — внутренняя энергия иона

$$E_c = - \sum_{i=1}^{n_c} \int \varphi_{ci}^*(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{ci} \varphi_{ci}(\vec{r}) d\tau - Z_c e \int \frac{q_c(\vec{r}, r)}{|\vec{r} - \vec{R}_c|} d\tau + \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{q_c(\vec{r}, r) q_c(\vec{r}', r') - q_c(\vec{r}, r') q_c(\vec{r}', r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau d\tau', \quad (3)$$

а W_{1c} — энергия взаимодействия его с окружением

$$W_{1c} = \int U_c(\vec{r}) q_c(\vec{r}, \vec{r}) d\tau - \sum_{g \neq c} \left[\iint \frac{q_c(\vec{r}, r') q_g(\vec{r}', r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau d\tau' - \right. \\ \left. - Z_c e \int \frac{q_g(\vec{r}, r)}{|\vec{r} - \vec{R}_c|} d\tau + \frac{Z_c Z_g}{R_{cg}} \right]. \quad (4)$$

Здесь использованы обозначения

$$q_g(\vec{r}, r') = e \sum_{i=1}^{n_g} \varphi_{gi}^*(\vec{r}) \varphi_{gi}(\vec{r}'), \quad (5)$$

$$U_c(\vec{r}) = - \sum_{g \neq c} \frac{e \bar{\varepsilon}_g}{|\vec{r} - \vec{R}_g|} + \frac{e \varepsilon_v}{|\vec{r} - \vec{R}_v|} - \frac{e(1 - \delta_{c0})}{r} + \sum_{g \neq c} \left[- \frac{e n_g}{|\vec{r} - \vec{R}_g|} + \int \frac{q_g(\vec{r}', r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \right], \quad (6)$$

причем

$$\begin{cases} \bar{\varepsilon}_g = \varepsilon_g, & g \neq 0 \\ \bar{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 - 1. \end{cases} \quad (7)$$

Величина $U_c(\vec{r})$ является электростатическим потенциалом, действующим на центральный ион. Первый член в (6) — потенциал идеальной

точечной решетки кристалла, второй и третий члены — потенциалы от эффективного заряда вакансии и избыточного заряда примеси соответственно, а последний член связан с конечным распространением (неточечностью) электронных облаков ионов.

Варьируя в (2) одноэлектронные функции центрального иона, получаем для их определения уравнения типа Хартри-Фока

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{ic} - \frac{Z_c e^2}{r} + e \int \frac{q_c(\vec{r}', r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' + e U_c(\vec{r}) \right\} \varphi_{ci}(\vec{r}) -$$

$$- e \int \frac{q_c(\vec{r}, r') \varphi_{ci}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' - e \sum_{g \neq c} \int \frac{q_g(\vec{r}, r') \varphi_{ci}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = W_{ci} \varphi_{ci}(\vec{r}) \quad (8)$$

$$i = 1, \dots, n_c, \quad c = 0, 1, \dots, g, \dots,$$

причем недиагональные члены в правой части (8) можно опустить, если φ_{ci} выбрать так, чтобы они являлись базисными функциями группы симметрии $U_c(\vec{r})$ [36].

Точное решение уравнения (8) даже при пренебрежении всеми неточечными взаимодействиями (последний член в левой части (8) и (6)) представляет большие трудности. Поэтому выберем в качестве нулевого приближения как и в [3-5] одноэлектронные функции ионов с учетом поля идеальной точечной решетки φ_{ci} . Действие избыточных зарядов примеси и вакансии и неточечность ионов, окружающих центральный, будем учитывать по теории возмущений. Функции φ_{ci} удовлетворяют уравнению

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{ic} - \frac{Z_c e^2}{|\vec{r} - R_c|} + e \int \frac{q_c(\vec{r}', r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' - \sum_{g \neq c} \frac{e \bar{e}_g}{|\vec{r} - R_g|} \right\} \varphi_{ci}(\vec{r}) -$$

$$- e \int \frac{q_c(\vec{r}, r') \varphi_{ci}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' = W_{ci} \varphi_{ci}(\vec{r}), \quad (9)$$

где $q_g(\vec{r}, r)$ выражено через φ_{gi} аналогично (5). Методы расчета одноэлектронных функций с учетом поля идеальной точечной решетки разработаны в [37-39]. Мы будем функции φ_{ci} считать известными.

Энергия центрального иона в решетке в первом приближении теории возмущений дается формулой (2), рассчитываемой теперь при помощи φ_{ci} , плюс так называемая S -энергия, проистекающая от учета неортогональности одноэлектронных функций различных ионов. Определим матрицу перекрытия

$$S_{gi, hj} = \int \varphi_{gi}^*(\vec{r}) \varphi_{hj}(\vec{r}) d\tau - \delta_{ij} \delta_{gh}, \quad (10)$$

* Поскольку внутренняя энергия иона рассчитывается на кристаллических функциях φ_{gi} , а собственными функциями соответствующего оператора являются Хартри-Фоковские функции свободных ионов $\varphi_{gi}^{(0)}$, то в свете вариационного принципа $E_c(\varphi) > E_c(\varphi^{(0)})$.

S-энергию центрального иона $W_c(S)$ рассчитывают стандартным путем [3, 40], ср. [23]. Из функций ψ_{gi} строятся ортогонализированные комбинации, которые подставляются в полную энергию кристалла ($\Sigma E_c + \frac{1}{2}\Sigma W_{1c}$), в которой выделяются члены, зависящие от интегралов перекрытия. Для упрощения полученного выражения используется уравнение (9), после чего проводится разложение в ряд по степеням S до квадратных членов включительно, причем наряду с интегралами перекрытия малыми первого порядка считаются интегралы, содержащие произведение функций различных ионов. Выделяя в полученном выражении второго порядка малости члены, связанные с центральным ионом, получаем

$$W_c(S) = \sum_{g \neq c} W_{cg}(S) + W_{c0}(S) + \sum'_{g, h \neq c} W_{cgh}(S) + \sum_{g \neq c} [W_{cg0}(S) + W_{cgv}(S)], \quad (11)$$

где отдельные слагаемые определяются следующими формулами:

$$W_{cg}(S) = - \left(\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j, k=1}^{n_g} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j, k=1}^{n_c} \right) S_{ij} \{ [ij|p|kj] - [ij|p|jj] \} + \left(\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j, k=1}^{n_g} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j, k=1}^{n_c} \right) S_{ik} S_{ki} [ij|p|ij] - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} S_{ij} S_{ji} [ij|p|ij] + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} n_g S_{ij} [i|g|j] + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} n_c S_{ij} [i|c|j] - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} n_g S_{ij} S_{ji} [i|g|i] - \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} n_c S_{ij} S_{ji} [i|c|i], \quad (12)$$

$$W_{c0}(S) = (1 - \delta_{c0}) \left\{ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_0} S_{ij} [i|0|j] - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_0} S_{ij} S_{ji} [i|0|i] \right\}, \quad (13)$$

$$W_{cgh}(S) = - \left\{ 2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} \sum_{k=1}^{n_h} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_h} \right\} S_{ik} [ij|p|kj] + \left\{ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} \sum_{k=1}^{n_h} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} \sum_{k=1}^{n_h} + \sum_{i=1}^{n_h} \sum_{j=1}^{n_g} \sum_{k=1}^{n_c} \right\} S_{ik} S_{ki} [ij|p|ij] + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_h} n_c S_{ij} [i|c|j] + 2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} n_h S_{ij} [i|h|j] - \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_h} n_c S_{ij} S_{ji} [i|c|i] - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_h} n_g S_{ij} S_{ji} [i|g|i] - \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} n_h S_{ij} S_{ji} [i|h|i], \quad (14)$$

$$W_{cg0}(S) = 2(1 - \delta_{c0}) \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} S_{ij}[i|0|j] + \delta_{c0} \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} S_{ij}[i|0|j] -$$

$$- (1 - \delta_{c0}) \left\{ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} \right\} S_{ij} S_{ji}[i|0|i] - \delta_{c0} \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} S_{ij} S_{ji}[i|0|i], \quad (15)$$

$$W_{cgv}(S) = -2 \varepsilon_v \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} S_{ij}[i|v|j] + \varepsilon_v \left\{ \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} + \sum_{i=1}^{n_g} \sum_{j=1}^{n_c} \right\} S_{ij} S_{ji}[i|v|i]. \quad (16)$$

Здесь используются обозначения

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ |g|, |c|, |0|, |v| = \frac{e^2}{|\vec{r} - R_{g,c,0,v}|} \end{array} \right. \quad (17)$$

квадратные скобки означают матричные элементы на функциях ψ_{gi} такие, что в $[ij|p|kl]$ одинаковыми аргументами обладают ψ_i и ψ_k , а также ψ_j и ψ_l . Из формул (12) — (16) нетрудно усмотреть, что S -энергия возникает только за счет взаимодействий, которыми пренебрегают при переходе от уравнения (8) к уравнению (9). Это — поправка к электростатическому взаимодействию неточечных электронных облаков различных ионов между собой (члены, содержащие n_g и т. д., сокращаются с членами «точечно-неточечного» характера в интегралах с p «электростатического» происхождения), их обменной энергии и взаимодействия электронных облаков ионов с избыточными зарядами примеси и вакансии. Последним двум взаимодействиям соответствуют $W_{c0}(S)$, $W_{cg0}(S)$ и $W_{cgv}(S)$.

Наряду с двухцентровыми взаимодействиями ($W_{cg}(S)$, $W_{c0}(S)$, второй и четвертый члены в $W_{cg0}(S)$), $W_c(S)$ содержат и трехцентровые взаимодействия.

Далее рассмотрим поправку второго приближения теории возмущений к энергии центрального иона. Оператор возмущения, связанный с переходом от уравнения (8) к (9), следующий:

$$H'_c = H_c^{(1)} + \sum_{g \neq v} H_{cg}^{(1)}, \quad (18)$$

где

$$H_c^{(1)} = \varepsilon_v e^2 \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_v|} - \frac{1}{|\vec{R}_c - \vec{R}_v|} \right) - e^2 (1 - \delta_{c0}) \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_c} \right), \quad (19)$$

$$H_{cg}^{(1)} = e^2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{|\vec{R}_c - \vec{R}_g|} \right) - n_c e^2 \sum_{i=1}^{n_g} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_c|} - \frac{1}{|\vec{R}_g - \vec{R}_c|} \right) -$$

$$- e^2 n_g \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_g|} - \frac{1}{|\vec{R}_c - \vec{R}_g|} \right). \quad (20)$$

Величина $H_c^{(1)}$ описывает деформирующее влияние лишних зарядов вакансии и примеси на электронную оболочку центрального иона; $H_{cg}^{(1)}$ описывает деформацию электронных оболочек ионов c и g в результате их конечного распространения в пространстве.

Поправку второго порядка от (18) будем вычислять, как обычно [3, 4, 8], приближенно, пренебрегая перекрыванием электронных плотностей ионов и разлагая (18) в ряд по степеням r и удерживая только члены типа ион-диполь и диполь-диполь. Тогда имеем

$$H_c^{(1)} = e^2 \sum_{i=1}^{n_c} \left[\epsilon_v \frac{\vec{R}_{cv} \vec{r}_i}{R_{cv}^3} - (1 - \delta_{c0}) \frac{\vec{R}_{c0} \vec{r}_i}{R_{c0}^3} \right], \quad (21)$$

$$H_{cg}^{(1)} = e^2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_g} \frac{1}{R_{cg}^3} \left[\vec{r}_i \vec{r}_j - \frac{3(\vec{R}_{cg} \vec{r}_i)(\vec{R}_{cg} \vec{r}_j)}{R_{cg}^2} \right]. \quad (22)$$

От (21) получаем поправку к энергии центрального иона в виде

$$W_c(p) = -\frac{e^2}{2} \alpha_c \left[(1 - \delta_{c0}) \frac{\vec{R}_{c0}}{R_{c0}^3} - \epsilon_v \frac{\vec{R}_{cv}}{R_{cv}^3} \right]^2, \quad (23)$$

представляющую собой энергию взаимодействия индуцированного избыточными зарядами на центральном ионе диполя с этими зарядами; α_c — поляризуемость центрального иона.

От (22) получаем во втором приближении теории возмущений энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия центрального иона с ионом g

$$W_{cg}(B) = -\frac{3}{2} \alpha_c \alpha_g \frac{\Delta_c \Delta_g}{\Delta_c + \Delta_g} \frac{1}{R_{cg}^6}, \quad (24)$$

где Δ — ионизационные потенциалы ионов. Формулы (23) и (24) получены в предположении замкнутости электронных оболочек ионов.

2. Энергия примесного иона с ассоциированной вакансией

Оптическая полоса поглощения в рассматриваемом центре, включающем примесь и вакансию, возникает при электронном переходе в ионе примеси. В статической решетке энергия перехода будет определяться просто разностью энергий примесного иона в возбужденном и основном электронных состояниях. Необходимую энергию примесного иона в кристалле получим из вышеприведенных формул для центрального иона*, полагая в них индекс $c = 0$, в виде

$$W_0 = E_0 + W_{10} + W_0(S) + W_0(p) + W_0(B). \quad (25)$$

Здесь E_0 — внутренняя энергия примеси; W_{10} — сумма электростатиче-

* При учете колебаний ионов, т. е. вычисления адиабатического потенциала, понадобятся также выражения для энергий взаимодействия между ионами основания, которые можно получить непосредственно из выведенных формул центрального иона.

** Различие в энергиях мультиплетов заключается в E_0 , поэтому для дальнейшего несущественно, о каком из них идет речь.

ской и обменной энергий взаимодействия примеси с окружением; $W_0(\rho)$ — поляризационная энергия примеси (типа ион-диполь), в которую на основании (23) включим также член $-\frac{e^2}{2} \sum_g \frac{\alpha_g}{R_{0g}^4}$ — энергию взаимодействия избыточного заряда примеси с диполями на окружающих ионах; $W_0(B)$ — энергия Ван-дер-Ваальса примеси.

Предполагаем, что примесью служит двухвалентный «ртутеподобный» ион, имеющий в основном состоянии замкнутую оболочку оптических электронов типа s^2 , а возбужденному состоянию соответствует конфигурация $s^1 p^1$. Начнем с рассмотрения основного состояния, в то время как для возбужденного состояния требуются еще дополнительные вычисления, связанные с анизотропией в распределении электронного облака примеси. Возбужденное электронное состояние примеси будет обозначаться звездочкой.

А. Основное состояние примеси

Электростатическая энергия примеси, входящая в W_{10} , $W_{10} = W_{10}(\text{эл}) + W_{10}(\text{обм})$, имеет вид

$$W_{10}(\text{эл}) = \int U_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}, r) d\tau - \sum_{g \neq 0} \left(Z_0 e \int \frac{\rho_g(\vec{r}, r)}{r} d\tau + e^2 \frac{Z_0 Z_g}{R_{0g}} \right), \quad (26)$$

где

$$U_0(\vec{r}) = - \sum_{g \neq 0} \left[\frac{e \bar{e}_g}{|\vec{r} - \vec{R}_g|} + \frac{e e_v}{|\vec{r} - \vec{R}_v|} + \sum_{g \neq 0} \left[- \frac{e n_g}{|\vec{r} - \vec{R}_g|} + \int \frac{\rho_g(\vec{r}', r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \right] \right]. \quad (27)$$

Применяя стандартную методику [3, 4, 37], можно $W_{10}(\text{эл})$ представить в виде

$$W_{10}(\text{эл}) = e^2 \sum_g \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_g}{R_{0g}} - \frac{e^2 \varepsilon_0 \varepsilon_v}{R_{0v}} + W_{10}(\text{эл. п.}), \quad (28)$$

где первый член — маделунговская энергия примеси, второй — энергия взаимодействия точечных зарядов примеси и вакансии, а так называемая электростатическая поправка, т. е. неточечная часть электростатического взаимодействия иона примеси с окружением, может быть представлена в виде

$$W_{10}(\text{эл. п.}) = e^2 \sum_{g \neq 0} \left\{ Z_g \frac{\Omega_0(R_{0g})}{R_{0g}} + \varepsilon_0 \frac{\Omega_g(R_{0g})}{R_{0g}} - \int \rho_g(r) \frac{\Omega_0(r_{10})}{r_{10}} dv_1 \right\}, \quad (29)$$

причем

$$\Omega_g(\vec{r}) \equiv \int_r^\infty u_g(\xi) d\xi - r \int_r^\infty \frac{u_g(\xi)}{\xi} d\xi, \quad (30)$$

$$\rho_g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} u_g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{nl} 2(2l+1) f_{nl}^2(r); \quad (31)$$

$f_{nl}(r)$ — радиальная часть одноэлектронных функций, которые могут быть выбраны в приближениях, принятых * в [3, 4], в виде

$$\psi_{nlm}(r) = \frac{f_{nl}(r)}{r} k_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

Обменная энергия примеси равна

$$W_{10}(\text{обм}) = - \sum_{g \neq 0} \iint \frac{Q_0(\vec{r}, \vec{r}') Q_g(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau d\tau' \quad (32)$$

и может быть рассчитана совершенно аналогично работам [4] по методике α -функций Левдина [37].

$$W_{10}(\text{обм}) = e^2 \sum_g \sum_{NLM} \sum_{nl}^g C(NLM/nl) \quad (33)$$

$$C(NLM/nl) = -2 \sum_{h=|M|}^{\infty} 2 \frac{2l+1}{2h+1} \frac{k_{LM}^2}{k_{hM}^2} \int_0^{\infty} \alpha_h(NLM/R_{0g}, r_1) f_{nl}(r_1) dr_1 \times \\ \times \int_0^{r_1} \alpha_h(NLM/R_{0g}, r_2) f_{nl}(r_2) r_2 G_h^{(l)}(r_2, r_1) dr_2, \quad (34)$$

где

$$\alpha_l(NLM/R, r) = \frac{2l+1}{2Rr} \frac{(l-M)!}{(l+M)!} \int_{|R-r|}^{R+r} f_{NL}(\xi) P_L^M\left(\frac{r^2 - R^2 - \xi^2}{2R\xi}\right) P_l^M\left(\frac{r^2 + R^2 - \xi^2}{2Rr}\right) d\xi, \quad (35)$$

$$G_h^{(0)} = \frac{r_2^h}{r_1^{h+1}}, \quad G_h^{(1)} = \frac{h}{2h-1} \cdot \frac{r_2^{h-1}}{r_1^h} + \frac{h+1}{2h+3} \frac{r_2^{h+1}}{r_1^{h+2}}, \dots \quad (36)$$

$$k_{lm} = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (37)$$

а P_L^M — функции Лежандра.

S -энергию примеси получаем из (11), причем пренебрежем трехцентровыми взаимодействиями из $W_{0gh}(S)$, которые заметно меньше остальных членов в S -энергии **.

$$W_0(S) = \sum_{g \neq 0} W_{0g}(S) + \sum_{g \neq 0} [W_{0g0}(S) + W_{0gv}(S)], \quad (38)$$

* Симметрия решетки учитывается в нулевом приближении, деформирующее влияние поля решетки учитывается только для внешних s и p оболочек ионов.

** Трехцентровые взаимодействия в нашей теории еще меньше, чем у Левдина [40], так как используются приближенные волновые функции в кристалле (компенсирующая роль членов $s n_g$ в (14)).

причем для отдельных членов по стандартной методике получаем

$$W_{0g}(S) + W_{0g0}(S) = 2e^2 \sum_{nlm}^0 \sum_{NLM}^g S(NLM/nlm) \delta_{mM} \left\{ \frac{k_{LM}}{k_{lm}} \int_0^\infty \alpha_l(NLM/R_{0g}, r) f_{nl}(r) \times \right. \\ \left. \times [2 + \Omega_0(r) - \Omega_{nl}(r)] dr + \frac{k_{LM}}{k_{lm}} \int_0^\infty \gamma_l(NLM/R_{0g}, r) f_{nl}(r) r dr - 2 \frac{S(NLM/nlm)}{R_{0g}} \right\}, \quad (39)$$

где * Ω_{nl} — аналогичная Ω_g одноэлектронная величина, а γ_l получается

из α_l при замене $f_{NL}(\xi)$ на $f_{NL}(\xi) \frac{1 + \Omega_g(\xi) - \Omega_{NL}(\xi)}{\xi}$,

$$W_{0gv}(S) = -8\pi \varepsilon_v e^2 \sum_{nlm}^0 \sum_{NLM}^g S(NLM/nlm) \sum_{h=0}^\infty \sum_{t=|M|}^\infty k_{lm} k_{LM} \delta_{mM} \times \\ \times \Lambda_{ilh}^m P_h(\cos \Theta_{gv}) \left\{ \int_0^{R_{0v}} \alpha_l(NLM/R_{0g}, r) f_{nl}(r) \left(\frac{r}{R_{0v}} \right)^{h+1} dr + \right. \\ \left. + \int_{R_{0v}}^\infty \alpha_l(NLM/R_{0g}, r) f_{nl}(r) \left(\frac{R_{0v}}{r} \right)^h dr \right\} + 2\varepsilon_v e^2 \sum_{nlm}^0 \sum_{NLM}^g S^2(NLM/nlm) \times \\ \times \left[\frac{1 - \Omega_{nl}(R_{0v})}{R_{0v}} + \frac{1 - \Omega_{NL}(R_{gv})}{R_{gv}} \right], \quad (40)$$

где

$$\Lambda_{ilh}^m = \int_{-1}^1 P_l^m(u) P_l^m(u) P_h(u) du \quad (41)$$

и Θ_{gv} — угол между направлениями \vec{R}_{0g} и \vec{R}_{0v} .

Сами интегралы перекрывания рассчитываются по формуле

$$S(NLM/nlm) = \delta_{mM} \frac{k_{LM}}{k_{lm}} \int_0^\infty \alpha_l(NLM/R_{0g}, r) f_{nl}(r) r dr. \quad (42)$$

Поляризационная энергия примеси имеет вид

$$W_0(p) = -\frac{e^2}{2} \alpha_0 \frac{\varepsilon_v^2}{R_{0v}^4} - \frac{e^2}{2} \sum_{g \neq 0} \frac{\alpha_g}{R_{0g}^4}, \quad (43)$$

а энергия Ван-дер-Ваальса примеси

* Слагаемое $W_{0g0}(S)$ вносит слагаемое 2 вместо 1 в квадратных скобках и коэффициент 2 у последнего члена в (39).

$$W_0(B) = -\frac{3}{2} \alpha_0 \Delta_0 \sum_g \frac{\Delta_g \alpha_g}{\Delta_0 + \Delta_g} \frac{1}{R_{0g}^6}. \quad (44)$$

По сравнению с энергией одновалентной примеси в решетке без ассоциированной вакансии [3, 4] в настоящем случае появляются следующие добавочные члены: второй член в (28), $W_{0g0}(S)$, $W_{0gv}(S)$ и $W_0(p)$.

Б. Возбужденное состояние примеси

Обратимся теперь к рассмотрению возбужденного состояния примеси. Для расчета энергии остова иона и оставшегося в s -оболочке электрона применимы те же самые формулы, что и для основного состояния. Для возбужденного p -электрона имеем три возможных состояния ($\mu = 1, 2, 3$), соответствующие трем возможным ориентациям по \vec{R}_μ его электронной плотности («гантели»). В результате этого возникает анизотропия во взаимодействии примеси с окружающими ионами (даже при отсутствии вакансии).

Рассмотрим энергию взаимодействия $W(\mu/g)$ возбужденного p -электрона с ионом g . Так как сферические функции первого порядка преобразуются при вращениях подобно декартовым координатам, то угловую часть волновой функции p -электрона $F_\mu(\theta, \varphi)$ можем представить в системе координат, где ось z направлена от ядра примеси к ядру иона g , в виде

$$F_\mu(\theta, \varphi) = \cos(\vec{R}_\mu, \vec{k}) Y_{10} + \cos(\vec{R}_\mu, \vec{i}) Y_{11} + \cos(\vec{R}_\mu, \vec{j}) Y_{1-1}, \quad (45)$$

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ — орты, а Y_{1m} даны в системе координат x, y, z .

Тогда

$$W(\mu/g) = \cos^2(\vec{R}_\mu, \vec{k}) W(n'10/g) + \cos^2(\vec{R}_\mu, \vec{i}) W(n'11/g) + \\ + \cos^2(\vec{R}_\mu, \vec{j}) W(n'1-1/g), \quad (46)$$

где $W(n'1m/g)$ — энергия взаимодействия p -электрона, гантель плотности которого направлена по соответствующим координатным осям, с ионом g .

Так как окружающие примесь ионы имеют замкнутые электронные оболочки, то $W(n'11/g) = W(n'1-1/g)$

$$\text{и} \quad W(\mu/g) = \cos^2 \Theta_{0g}^\mu W(n'10/g) + \sin^2 \Theta_{0g}^\mu W(n'11/g), \quad (47)$$

где Θ_{0g}^μ — угол между направлениями \vec{R}_μ и \vec{R}_{0g} .

Для электростатической энергии возбужденной примеси в результате вычислений получаем*

$${}^\mu W_{10}(\text{эл}) = e^2 \sum_g \frac{\epsilon_0^{\mu g}}{R_{0g}} - e^2 \frac{\epsilon_0^{\mu v}}{R_{0v}} + {}^\mu W_{10}(\text{эл. п.}), \quad (48)$$

* Мы не ставим ${}^\mu W_0$ (эл) звездочку для обозначения возбужденного состояния, так как на это указывает уже индекс μ .

$$\begin{aligned}
 {}^{\mu}W_{10}(\text{эл. п}) &= W_{10}^*(\text{эл. п}) + {}^{\mu}W_{10}^{(\text{ан})}(\text{эл. п}) = \\
 &= e^2 \sum_{g \neq 0} \left\{ Z_g \frac{\Omega_0^*(R_{0g})}{R_{0g}} + \varepsilon_0 \frac{\Omega_g(R_{0g})}{R_{0g}} - \int Q_g(r) \frac{\Omega_0^*(r_{10})}{r_{10}} dv_1 \right\} + \\
 &+ \frac{e^2}{5} \sum_{g \neq 0} (J_g - Z_g I_g) \left[2 \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu} \right], \quad (49)
 \end{aligned}$$

где

$$J_g = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_{n'1}^2(r_1) \frac{r_1^2}{r_1} \alpha_2(Q_g/R_{0g}, r_2) r_2^2 dr_1 dr_2, \quad (50)$$

$$I_g = \int_0^{\infty} f_{n'1}^2(r_1) \alpha_2\left(\frac{1}{r_{1g}}/R_{0g}, r_1\right) dr_1, \quad (51)$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_2(Q_g/a, r) &= \frac{1}{16a^3 r^3} \left[(3a^4 + 2a^2 r^2 + 3r^4) \int_{|a-r|}^{a+r} \frac{u_g(R)}{R} dR - \right. \\
 &- 6(a^2 + r^2) \int_{|a-r|}^{a+r} u_g(R) R dR + 3 \int_{|a-r|}^{a+r} u_g(R) R^3 dR \left. \right], \quad (52)
 \end{aligned}$$

$$\alpha_2\left(\frac{1}{r_{1g}}/a, r\right) = \begin{cases} \frac{r^2}{a^3} & a > r \\ \frac{a^2}{r^3} & r > a. \end{cases} \quad (53)$$

Первая сумма в (49) имеет такой же вид, как при сферической (кубической) симметрии примесного иона. Вторую сумму можно назвать анизотропной частью электростатической поправки. Интеграл I_g описывает взаимодействие ядра иона g с неизотропно распределенным зарядом на примесном ионе, а J_g — взаимодействие электронов иона g с этим распределением заряда.

Следует отметить, что анизотропная часть ${}^{\mu}W_{10}(\text{эл. п})$ отличается от нуля также и в том случае, когда волновые функции ионов 0 и g не перекрываются, в отличие от симметричной части. В этом случае $r_1 < r_2$ при всех значениях r_1 и r_2 , так что мы получаем для ${}^{\mu}W_{10}^{(\text{ан})}(\text{эл. п})$ более простую формулу

$$\begin{aligned}
 {}^{\mu}W_{10}^{(\text{ан})}(\text{эл. п}) &= \frac{e^2}{5} \sum_{g \neq 0} [2 \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu}] \times \\
 &\times \int_0^{\infty} f_{n'1}^2(r) r^2 dr \left[\int_0^{\infty} \frac{1}{r_2} \alpha_2(Q_g/R_{0g}, r_2) dr_2 - \frac{Z_g}{R_{0g}^3} \right], \quad (54)
 \end{aligned}$$

откуда видно, что (54) описывает взаимодействие собственного квадрупольного момента примесного иона*, характеризующего его несферич-

* Обуславливаемого оптическим p -электроном.

ность, с окружающими зарядами. В интеграле, содержащем α_2 в (54), можно выделить точечную часть, равную $\frac{ng}{R_{0g}^3}$, после чего с учетом того обстоятельства, что сумма $-\sum_{g \neq 0} (2 \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu}) \frac{eg}{R_{0g}^3}$ по идеальной решетке равна нулю, получаем вместо (54) упрощенную формулу

$$\begin{aligned} {}^{\mu}W_{10}^{(ан)} \text{ (эл. п)} &= \frac{e^2}{5} (2 \cos \Theta_{0v}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0v}^{\mu}) \frac{e_v}{R_{0v}^3} \int_0^{\infty} f_{n'1}^2(r) r^2 dr + \\ &+ \frac{e^2}{5} \sum_{g \neq 0} [2 \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu}] \int_0^{\infty} f_{n'1}^2(r) r^2 dr \left[\int_0^{\infty} \frac{1}{r_2} \alpha_2(0g/R_{0g}, r_2) dr_2 - \frac{ng}{R_{0g}^3} \right]. \end{aligned} \quad (55)$$

Отметим сразу, что при суммировании второго члена в (55) по одинаковым ближайшим соседям примеси мы получаем ноль, так как все интегралы, содержащие функцию α_2 , одинаковы. Аналогичным образом равны нулю для ближайших соседей (с которыми практически только и есть перекрывание) и поправочные члены, появляющиеся при переходе от точного выражения из (50) и (51) к приближенному (54). Таким образом, в нашей задаче для ${}^{\mu}W_{10}^{(ан)}$ (эл. п) мы можем использовать формулу только с первым членом из (55), связанным с взаимодействием квадрупольного момента примеси с избыточным зарядом вакансии.

Выражение для обменной энергии возбужденной примеси легко записать, учитывая (33—37) и (47), в виде

$${}^{\mu}W_{10}(\text{обм}) = {}^{(ост)}W_{10}(\text{обм}) + \sum_{g \neq 0} [\cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} {}^{\parallel}W_{0g}(\text{обм}) + \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu} {}^{\perp}W_{0g}(\text{обм})], \quad (56)$$

где ${}^{(ост)}W_{10}(\text{обм})$ — обменная энергия остова примеси, рассчитываемая по (33), но без включения в сумму по nl возбужденного p -электрона ($n'1$), и, естественно, одного из $(n' - 1)$ s -электронов. Второй член в (56) обусловлен оптическим p -электроном примеси и, если в (34) оборвать ряд по h на первых двух членах, задается формулами

$$\begin{aligned} {}^{\parallel}W_{0g}(\text{обм}) &= -e^2 \sum_{NL}^g 2(2L+1) [3 \int_0^{\infty} \alpha_0(n'10/R_{0g}, r_1) f_{NL}(r_1) r_1 dr_1 \times \\ &\times \int_0^{r_1} \alpha_0(n'10/R_{0g}, r_2) f_{NL}(r_2) r_2 G_0^L(r_2; r_1) dr_2 + \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \alpha_1(n'10/R_{0g}, r_1) r_1 f_{NL}(r_1) dr_1 \times \\ &\times \int_0^{r_1} \alpha_1(n'10/R_{0g}, r_2) f_{NL}(r_2) r_2 G_1^L(r_2; r_1) dr_2], \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} {}^{\perp}W_{0g}(\text{обм}) &= -e^2 \sum_{NL}^g \frac{2(2L+1)}{3} \int_0^{\infty} \alpha_1(n'11/R_{0g}, r_1) f_{NL}(r_1) r_1 dr_1 \times \\ &\times \int_0^{r_1} \alpha_1(n'11/R_{0g}, r_2) f_{NL}(r_2) r_2 G_1^L(r_2; r_1) dr_2. \end{aligned} \quad (58)$$

Прежде чем перейти к рассмотрению S -энергии возбужденной примеси, предпримем упрощения в первом члене (40), обозначаемого $W'_{0gv}(S)$. Для соседей примеси, обладающих замкнутыми оболочками, пренебрежем угловой зависимостью волновых функций, проводя соответствующее усреднение, а ряд по h оборвем после второго члена (ср. [4]).

Тогда получаем

$$\begin{aligned}
 W'_{0gv}(S) = & -2\varepsilon_v e^2 \sum_{nlm}^0 \sum_{NLM}^g S(NLM/nlm) \delta_{mM} \sqrt{2L+1} \left\{ \delta_{m0} \times \right. \\
 & \times \left[\frac{1}{R_{0g} R_{0v}} \int_0^{R_{0v}} \bar{\alpha}_0(NL/R_{0g}, r) f_{nl}(r) dr + \frac{1}{R_{0g}} \int_{R_{0v}}^{\infty} \bar{\alpha}_0(NL/R_{0g}, r) f_{nl}(r) r^{-1} dr \right] + \\
 & + (\delta_{m0} + \delta_{m1}) \frac{\cos \Theta_{gv}}{2R_{0g}^2} \left[\frac{1}{R_{0v}^2} \int_0^{R_{0v}} \bar{\alpha}_1(NL/R_{0g}, r) f_{nl}(r) dr + \right. \\
 & \left. + R_{0v} \int_{R_{0v}}^{\infty} \bar{\alpha}_1(NL/R_{0g}, r) f_{nl}(r) r^{-3} dr \right] \left. \right\}, \quad (59)
 \end{aligned}$$

где

$$\bar{\alpha}_0(NL/a, r) = \int_{|a-r|}^{a+r} f_{NL}(R) dR, \quad (60)$$

$$\bar{\alpha}_1(NL|a, r) = (a^2 + r^2) \int_{|a-r|}^{a+r} f_{NL}(R) dR - \int_{|a-r|}^{a+r} f_{NL}(R) R^2 dR. \quad (61)$$

S -энергию возбужденной примеси можем записать (с учетом (59)) в виде

$$\begin{aligned}
 {}^{\mu}W_0(S) = & ({}^{\text{OCT}}W_0(S) + \sum_{g \neq 0} \{ \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} [{}^{\parallel}W_{0g}(S) + {}^{\parallel}W_{0gv}(S)] + \\
 & + \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu} [{}^{\perp}W_{0g}(S) + {}^{\perp}W_{0gv}(S)] \}), \quad (62)
 \end{aligned}$$

где

$${}^{\parallel}W_{0g}(S) = \sum_{NLM}^g W_{0g}^{(S)}(n'10/NLM); \quad {}^{\perp}W_{0g}(S) = \sum_{NLM}^g W_{0g}^{(S)}(n'11/NLM), \quad (63)$$

причем $W_{0g}^{(S)}(nlm/NLM)$ определяется выражением под знаками сумм в (39), а $({}^{\text{OCT}}W_0(S))$ рассчитывается по (38) — (40), с исключением вклада $n'1$ -электрона и одного из $(n'-1)$ s -электронов.

$$\begin{aligned}
 ({}^{\parallel}, \perp)W_{0gv}(S) = & ({}^{\parallel}, \perp)_1 W_{0gv}^{(S)} + \cos \Theta_{gv} ({}^{\parallel}, \perp)_2 W_{0gv}^{(S)} + \\
 & + \frac{R_{0g}}{R_{gv}} ({}^{\parallel}, \perp)_3 W_{0gv}^{(S)} + \delta_{g'g} ({}^{\parallel}, \perp)_4 W_{0gv}^{(S)}, \quad (64)
 \end{aligned}$$

где g' — один из ближайших соседей вакансии. Параллельные и перпендикулярные слагаемые определяются соответственно компонентами $(n'10)$ и $(n'11)$ в выражениях

$$\begin{aligned}
 {}_1W_{0gv}^{(S)}(nlm) = & -\varepsilon_v e^2 \sum_{NLM}^g S(nlm/NLM) \left\{ \delta_{m0} \delta_{mM} \frac{\sqrt{2L+1}}{R_{0v} R_{0g}} \times \right. \\
 & \times \int_0^\infty \bar{\alpha}_0(NL/R_{0g}, r) \bar{f}_{nl}(r) dr - S(nlm/NLM) \left(\frac{1}{R_{0v}} - \frac{\Omega_{nl}(R_{0v})}{R_{0v}} \right) \left. \right\}, \quad (65)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}_2W_{0gv}^{(S)}(nlm) = & -\varepsilon_v e^2 \sum_{NLM}^g (\delta_{m0} + \delta_{m1}) \delta_{mM} S(nlm/NLM) \frac{\sqrt{2L+1}}{2R_{0g}^2 R_{0v}^2} \times \\
 & \times \int_0^\infty \bar{\alpha}_1(NL/R_{0g}, r) \bar{f}_{nl}(r) dr, \quad (66)
 \end{aligned}$$

$${}_3W_{0gv}^{(S)}(nlm) = \frac{\varepsilon_v}{R_{0g}} e^2 \sum_{NLM}^g S^2(nlm/NLM), \quad (67)$$

$${}_4W_{0gv}^{(S)}(nlm) = -\frac{\varepsilon_v}{R_{gv}} e^2 \sum_{NLM}^g S^2(nlm/NLM) \Omega_{NL}(R_{gv}). \quad (68)$$

Расчет поправок к энергии примеси второго порядка теории возмущений ($W_0(p)$, $W_0(B)$) сводится по существу к расчету угловой зависимости поляризуемости примесного иона, обусловленной $n'p$ -электроном. Поляризуемость примесного иона можем представить в виде

$$\alpha_0(\vartheta, \varphi) = \alpha_0(\text{ост}) + \cos^2 \vartheta \alpha_{\parallel} + \sin^2 \vartheta \alpha_{\perp}, \quad (69)$$

где ϑ — угол между направлением электрического поля и направлением оси электронной плотности. Вклады в поляризуемость от $n'p$ -электрона, т. е. величины α_{\parallel} и α_{\perp} , могут быть вычислены по вариационному методу [41], привлекая требование ортогональности поправки к волновой функции под действием поля к функции основного состояния.

Для поляризационной энергии возбужденной примеси, с учетом (69), имеем

$${}^u W_0(p) = W_0(p; \text{ост}) + \cos^2 \Theta_{0v}^u \alpha_{\parallel} W_0(p) + \sin^2 \Theta_{0v}^u \alpha_{\perp} W_0(p) - \frac{e^2}{2} \sum_{g \neq 0} \frac{\alpha_g}{R_{0g}^4}, \quad (70)$$

причем

$$\begin{cases} W_0(p, \text{ост}) = -\frac{e^2}{2} \alpha_0(\text{ост}) \frac{\varepsilon_v^2}{R_{0v}^4} \\ (\parallel, \perp) W_0(p) = -\frac{e^2}{2} \alpha_{\parallel, \perp} \frac{\varepsilon_v^2}{R_{0v}^4}. \end{cases} \quad (71)$$

Энергию Ван-дер-Ваальса возбужденной примеси получаем в виде

$${}^u W_0(B) = W_0^*(B) + \sum_{g \neq 0} \{ \cos^2 \Theta_{0g}^u \alpha_{0g} W_{0g}(B) + \sin^2 \Theta_{0g}^u \alpha_{0g}^{\perp} W_{0g}(B) \}, \quad (72)$$

где

$$W_0^*(B) = -\frac{3}{2} \alpha_0 (\text{ост}) \sum_g \frac{\Delta_g \Delta_0}{\Delta_0 + \Delta_g} \frac{\alpha_g}{R_{0g}^6} - \frac{1}{4} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \sum_g \frac{\Delta_g \Delta_0^*}{\Delta_0^* + \Delta_g} \frac{\alpha_g}{R_{0g}^6}, \quad (73)$$

$$(\parallel, \perp) W_{0g}(B) = -\frac{3}{4} \alpha_{\parallel, \perp} \frac{\Delta_g \Delta_0^*}{\Delta_0^* + \Delta_g} \frac{\alpha_g}{R_{0g}^6} = \frac{C_{0g}^{\parallel, \perp}}{R_{0g}^6}. \quad (74)$$

3. Энергия оптического поглощения

Рассмотрим теперь энергию поглощения, связанную с электронным переходом $n' - 1, s^2 \rightarrow n' - 1, s; n' p_{\mu}$ внутри примеси. На основании формул (25), (28), (29), (33), (38), (43), (44), (48), (49), (56), (62), (70), (72) получаем ее в виде

$$\Delta W_0^{\mu} = \Delta E_0 + \Delta W_0 + {}^{\mu}W_0. \quad (75)$$

Поскольку рассматривается электронный переход в статической решетке, то ΔW_0^{μ} может сопоставляться максимуму полосы поглощения, причем приближенно, ввиду неучета статического искажения решетки около центра. ΔW_0^{μ} — энергия перехода при конфигурации ионов, соответствующей идеальной решетке.

В (75) $\Delta E_0 = E_0^* - E_0$ — разность внутренних энергий примеси в обоих состояниях, а последние два члена связаны с изменением энергии взаимодействия примеси с остальным кристаллом. Члены, зависящие от ориентации волновой функции возбужденного электрона, выделены в последнее слагаемое. Имеем

$$\begin{aligned} \Delta W_0 = & W_{10}^* (\text{эл.п}) - W_{10} (\text{эл.п}) + (\text{ост}) W_{10} (\text{обм}) - W_{10} (\text{обм}) + \\ & + (\text{ост}) W_0 (S) - W_0 (S) + (\text{ост}) W_0 (p) - W_0 (p) + W_0^* (B) - W_0 (B). \end{aligned} \quad (76)$$

Отметим, что в (76) разности типа $(\text{ост})W - W$ содержат только слагаемое, соответствующее взаимодействию $n's$ -электрона с решеткой, в то время, как $W_{10}^* (\text{эл.п})$ и $W_0^* (B)$ содержат симметричную часть от взаимодействия $n'p$ -электрона с остальной решеткой. Для анизотропной части энергии перехода имеем

$$\begin{aligned} {}^{\mu}W_0 = & \frac{e^2}{5} \sum_{g \neq 0} (J_g - Z_g J_g) [2 \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} - \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu}] + \\ & + \sum_{g \neq 0} \{ \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} [\parallel W_{0g} (\text{обм}) + \parallel W_{0g} (S) + \parallel W_{0gv} (S) + \parallel W_{0g} (B)] + \\ & + \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu} [\perp W_{0g} (\text{обм}) + \perp W_{0g} (S) + \perp W_{0gv} (S) + \perp W_{0g} (B)] \} + \\ & + \cos^2 \Theta_{0v}^{\mu} \parallel W_0 (p) + \sin^2 \Theta_{0v}^{\mu} \perp W_0 (p) + \\ & + \sum_{g \neq 0} \{ \cos^2 \Theta_{0g}^{\mu} [\cos \Theta_{gv} \frac{1}{2} W_{0gv} (S) + \frac{R_{0g}}{R_{gv}} \frac{1}{3} W_{0gv} (S) + \delta_{gg'} \frac{1}{4} W_{0gv} (S)] + \\ & + \sin^2 \Theta_{0g}^{\mu} [\cos \Theta_{gv} \frac{1}{2} W_{0gv} (S) + \frac{R_{0g}}{R_{gv}} \frac{1}{3} W_{0gv} (S) + \delta_{gg'} \frac{1}{4} W_{0gv} (S)] \}. \end{aligned} \quad (77)$$

При расположении ионов в узлах идеальной решетки и в пренебреже-

нии перекрываний волновых функций всех ионов, кроме ближайших соседей, это выражение упрощается*:

$$\begin{aligned}
 {}^n W_0 = & \frac{e^2}{5} (2 \cos^2 \Theta_{0v}^\mu - \sin^2 \Theta_{0v}^\mu) \frac{\epsilon_v}{R_{0v}^3} r_{n1}^2 - \frac{e^2}{2} a_{\parallel} \frac{\epsilon_v^2}{R_{0v}^4} \cos^2 \Theta_{0v}^\mu - \\
 & - \frac{e^2}{2} a_{\perp} \frac{\epsilon_v^2}{R_{0v}^4} \sin^2 \Theta_{0v}^\mu + \parallel \bar{W} \sum_{g=1}^6 \cos^2 \Theta_{0g}^\mu + \perp \bar{W} \sum_{g=1}^6 \sin^2 \Theta_{0g}^\mu + \\
 & + \sum_{g \neq 0} \cos^2 \Theta_{0g}^\mu \frac{C_{0g}^{\parallel}}{R_{0g}^6} + \sum_{g \neq 0} \sin^2 \Theta_{0g}^\mu \frac{C_{0g}^{\perp}}{R_{0g}^6} + \frac{1}{2} W(S) \sum_{g=1}^6 \cos^2 \Theta_{0g}^\mu \cos \Theta_{gv} + \\
 & + \frac{1}{2} W(S) \sum_{g=1}^6 \sin^2 \Theta_{0g}^\mu \cos \Theta_{gv} + \frac{1}{3} W(S) \sum_{g=1}^6 \frac{a}{R_{gv}} \cos^2 \Theta_{0g}^\mu + \\
 & + \frac{1}{3} W(S) \sum_{g=1}^6 \frac{a}{R_{gv}} \sin^2 \Theta_{0g}^\mu + \frac{1}{4} W(S) \sum_{g=1}^6 \delta_{gg'} \cos^2 \Theta_{0g}^\mu + \frac{1}{4} W(S) \sum_{g=1}^6 \delta_{gg'} \sin \Theta_{0g}^\mu,
 \end{aligned} \tag{78}$$

где $\bar{W} = W(\text{обм}) + W(S) + \perp W(S)$, а за знаки сумм по g вынесены величины, соответствующие взаимодействию $n\rho$ -электрона примеси с одним из ближайших соседей.

Дальнейшая детализация формул невозможна без привлечения конкретной модели центра, т. е. указания места расположения катионной вакансии.

Центр симметрии C_{4v} . Если катионная вакансия расположена на расстоянии $R_{0v} = 2a$ от примеси по направлению оси симметрии 4-го порядка, симметрия центра будет C_{4v} (см. рис. 1). Кубические гармоники p -электрона будут образовывать базис неприводимых представлений A_1 и E этой группы. Если направить ось z по направлению от примеси к вакансии, то по этому же направлению будет ориентирована полносимметричная функция z -типа, принадлежащая к A_1 , а x - и y -типа функции, ориентированные ортогонально двум другим осям 4-го порядка, принадлежат к двукратно вырожденному E -состоянию. Соответственно этому под действием дипольного возмущения имеем два разрешенных перехода $A_1 \rightarrow A_1$ и $A_1 \rightarrow E$ на компоненты расщепленного возбужденного уровня.

Вычисляем в (78) суммы по g с учетом конкретной геометрии центра, выделяя в суммах, соответствующих ван-дер-ваальсовскому взаимодействию, член, соответствующий отсутствию вакансии, так, чтобы суммирование по g в формулах

$$\begin{cases} \parallel \bar{W}(B) = \sum_{g \neq 0} \cos^2 \Theta_{0g}^\mu \frac{C_{0g}^{\parallel}}{R_{0g}^6} \\ \perp \bar{W}(B) = \sum_{g \neq 0} \sin^2 \Theta_{0g}^\mu \frac{C_{0g}^{\perp}}{R_{0g}^6} \end{cases} \tag{79}$$

происходило по идеальной решетке. Тогда (79) не зависит от индекса** μ и получаем ($\parallel \bar{W}(B) + \perp \bar{W}(B) = \bar{W}(B)$)

* Величины $W(\text{эл. п.})$, $W(\text{обм})$ и $W(S)$ в ΔW_0 (76) будут при этом шестикратными соответствующих W_{0g} , где индекс 0 принадлежит примеси, а g — одному из ее ближайших соседей.

** $\bar{W}(B)$ равно обычной сумме для энергии Ван-дер-Ваальса, но с коэффициентом взаимодействия $\bar{C}_{0g} = -\frac{\alpha_g}{4} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \Delta_g \Delta_0^* (\Delta_0^* + \Delta_g)^{-1}$.

$$\Delta W_0^z = \Delta E_0 + \Delta W_0 + \frac{2e^2}{5} \frac{r_{n'1}^2}{8a^3} - \frac{e^2 \alpha_{\parallel}}{16a^4} + 2\parallel\bar{W} + 4\perp\bar{W} +$$

$$+ \frac{4}{3}\parallel\bar{W}(S) + \frac{4}{\sqrt{5}}\frac{\perp}{3}\bar{W}(S) + \frac{1}{4}\bar{W}(S) + \bar{W}(B) + \frac{C_{0\pm}^{\parallel}}{64a^6}, \quad (80)$$

$$\Delta W_0^{x,y} = \Delta E_0 + \Delta W_0 - \frac{e^2}{5} \frac{r_{n',1}^2}{8a^3} - e^2 \frac{\alpha_{\perp}}{16a^4} + 2\parallel\bar{W} + 4\perp\bar{W} +$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{5}}\parallel\bar{W}(S) + \left(\frac{4}{3} + \frac{2}{\sqrt{5}}\right)\frac{\perp}{3}\bar{W}(S) + \frac{1}{4}\bar{W}(S) + \bar{W}(B) + \frac{C_{0\pm}^{\perp}}{64a^6}. \quad (81)$$

Относительная величина расщепления возбужденного уровня с учетом (67), (68) на основании (80) и (81) равна*

$$\Delta W_0^z - \Delta W_0^{x,y} = \frac{3e^2}{40a^3} \frac{r_{n'1}^2}{8a^3} - e^2 \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{32a^4} + \frac{e^2}{a} \sum_{NL} \left[\frac{4}{3} - \frac{2}{\sqrt{5}} - \Omega_{NL}(a) \right] \times$$

$$\times [S^2(n' 10/NL) - S^2(n' 11/NL)] + \frac{C_{0\pm}^{\parallel} - C_{0\pm}^{\perp}}{64a^6}. \quad (82)$$

Как видно из (82), в расщепление возбужденного уровня вносят свой вклад взаимодействия квадрупольного момента примеси с избыточным зарядом вакансии, избыточного заряда вакансии с дипольным моментом примеси, трехцентровая часть S -энергии и энергия Ван-дер-Ваальса, причем первые два фактора действуют в противоположную сторону ($\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$). Взаимодействие эффективного заряда катионной вакансии с квадрупольным моментом примеси смещает невырожденный уровень A_1 в сторону больших энергий по сравнению с вырожденным уровнем E .

Центр симметрии C_{2v} . Если катионная вакансия расположена на расстоянии $R_{0v} = \sqrt{2}a$ от примеси в направлении оси второго порядка, симметрия центра будет C_{2v} (см. рис. 2). Кубические гармоники p -электрона образуют базисы неприводимых представлений A_1, B_1, B_2 группы C_{2v} . При направлении оси z от примеси на вакансию, полносимметричная z -функция ориентирована по оси второго порядка (состояние A_1), функция x -типа (состояние B_1) — по оси четвертого порядка**, а y -типа функция (состояние B_2) — по оси второго порядка. Возбужденное состояние расщепляется полностью, и дипольные переходы из основного полносимметричного состояния разрешены на каждый из трех возбужденных уровней.

Проводя вычисления, аналогичные случаю C_{4v} , на основании (78), получаем для энергий переходов

$$\Delta W_0^z = \Delta E_0 + \Delta W_0 + \frac{2e^2}{5} \frac{r_{n'1}^2}{2\sqrt{2}a^3} - e^2 \frac{\alpha_{\parallel}}{8a^4} + 2\parallel\bar{W} + 4\perp\bar{W} +$$

$$+ \left(1 + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)\parallel\bar{W}(S) + \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)\frac{\perp}{3}\bar{W}(S) +$$

$$+ \frac{1}{4}\bar{W}(S) + \frac{1}{4}\bar{W}(S) + \bar{W}(B) + \frac{C_{0\pm}^{\parallel}}{8a^6}, \quad (83)$$

* Катион и анион основания обозначаем индексами «+» и «-» соответственно.

** В терминологии идеального кристалла.

$$\Delta W_0^x = \Delta E_0 + \Delta W_0 - \frac{e^2}{5} \frac{\bar{r}_{n'1}^2}{\sqrt{2}a^3} - e^2 \frac{\alpha_{\perp}}{8a^4} + 2^{\parallel} \bar{W} + 4^{\perp} \bar{W} +$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\parallel}{3} W(S) + 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{\perp} \frac{3}{3} W(S) + 2^{\perp} W(S) + \bar{W}(B) + \frac{C_{0+}^{\perp}}{8a^6}, \quad (84)$$

$$\Delta W_0^y = \Delta E_0 + \Delta W_0 - \frac{e^2}{5} \frac{\bar{r}_{n'1}^2}{\sqrt{2}a^3} - e^2 \frac{\alpha_{\perp}}{8a^4} + 2^{\parallel} \bar{W} + 4^{\perp} \bar{W} + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{\parallel} \frac{3}{3} W(S) +$$

$$+ \left(1 + \frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{\perp} \frac{3}{3} W(S) + \frac{\parallel}{4} W(S) + \bar{W}(B) + \frac{C_{0+}^{\perp}}{8a^6}. \quad (85)$$

Согласно (83), (84), (85) относительные расстояния между расщепленными компонентами возбужденного состояния следующие:

$$\Delta W_0^z - \Delta W_0^x = \frac{3e^2}{10\sqrt{2}a^3} \frac{\bar{r}_{n'1}^2}{r_{n'1}^2} - e^2 \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{8a^4} + \frac{C_{0+}^{\parallel} - C_{0+}^{\perp}}{8a^6} +$$

$$+ \frac{e^2}{a} \sum_{NL}^{-} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{5}} - \frac{2}{\sqrt{3}} - \Omega_{NL}(a)\right] [S^2(n'10/NL) - S^2(n'11/NL)], \quad (86)$$

$$\Delta W_0^z - \Delta W_0^y = \frac{3e^2}{10\sqrt{2}a^3} \frac{\bar{r}_{n'1}^2}{r_{n'1}^2} - e^2 \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{8a^4} + \frac{C_{0+}^{\parallel} - C_{0+}^{\perp}}{8a^6}, \quad (87)$$

$$\Delta W_0^y - \Delta W_0^x = \frac{e^2}{a} \sum_{NL}^{-} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{5}} - \frac{2}{\sqrt{3}} -$$

$$- \Omega_{NL}(a)\right] [S^2(n'10/NL) - S^2(n11/NL)]. \quad (88)$$

В полученных формулах обращает на себя внимание то обстоятельство, что расщепление уровней B_1 и B_2 вызвано только разницей в S -энергии, связанной с перекрыванием электронных облаков примеси и ближайших соседей, деформированных избыточным зарядом вакансии. Это обусловлено тем, что все ближайшие соседи примеси одинаковы, а эффективные взаимодействия p -функций, ориентированных по оси 4-го и 2-го порядка, с ними в сумме одинаковы, а в смысле прямого взаимодействия с вакансией эти ориентации также эквивалентны. Поэтому следует ожидать, что энергетические расстояния (86), (87) между A_1 - и B_1 -, B_2 -уровнями будут заметно большими по сравнению с расщеплением между B_1 - и B_2 -уровнями. Вследствие этого для достаточно низких возбужденных состояний примеси (интегралы перекрывания $f_{n'1}$ с соседями не велики), несмотря на симметрию C_{2v} -центра, в спектре может практически наблюдаться расщепление полосы поглощения только на два компонента (что формально соответствует более высокой симметрии с осью симметрии 4-го порядка). В то же время для более высоких возбужденных состояний p -типа в спектре могут проявляться уже все три компонента расщепления*.

Из полученных в этой работе формул легко получить формулы с детализованным учетом анизотропии возбужденного состояния для случая

* Возможно, что это любопытное заключение окажется полезным при детальном истолковании спектра сложных центров и выдвигении модельных представлений для них (см. [25-28]).

простого центра (одновалентный ион в узле решетки; p -функции ориентированы по осям четвертого порядка; возбужденное состояние F_{1u} трехкратно вырождено). В работе [4,7] по KCl-Tl в одноосциллятором приближении использовалась симметризованная комбинация вырожденных p -функций, а величина эффекта Яна-Теллера рассчитывалась в [6,7] с учетом только электростатических взаимодействий. Из настоящей работы при учете смещений ионов могут быть получены выражения, уточняющие смысл величины $W_1(\parallel)$ и $W_1(\perp)$, использованных в работе [13]. Для энергии перехода в простом ртутеподобном центре при конфигурации ядер, соответствующей идеальной решетке, по (75), (76) и (78) получаем

$$\Delta W_0^{x,y,z} = \Delta E_0 + \Delta W_0 + 2\bar{W}(\parallel) + 4\bar{W}(\perp), \quad (89)$$

где ΔE_0 — разность внутренних энергий ионов,

$$\Delta W_0 = W_{10}^*(\text{эл. п.}) - W_{10}(\text{эл. п.}) + (\text{ост.}) W_{10}(\text{обм.}) - W_{10}(\text{обм.}) + \sum_{g \neq 0}^{(\text{ост.})} W_{0g}(S) - \sum_{g \neq 0} W_{0g}(S) + W_0^*(B) - W_0(B) + \bar{W}(B), \quad (90)$$

$$\bar{W}(\parallel, \perp) = \parallel, \perp \bar{W}(\text{обм.}) + \parallel, \perp \bar{W}(S). \quad (91)$$

$\bar{W}(B)$ добавляет к $W_0^*(B)$ такое же слагаемое, как второй член в нем [ср. (73)], а $\bar{W}(\text{обм.})$ и $\bar{W}(S)$ соответствуют взаимодействию $n'l$ электрона с одним из ближайших анионов [ср. (64)].

После расчета необходимых волновых функций примеси (которые к настоящему времени отсутствуют даже для свободных ионов) авторы предполагают провести рассмотрение конкретных центров на основе развитой здесь теории, а также дополнить задачу учетом взаимодействия электронов примеси с колебаниями окружающих ионов. Последнее автоматически включает искажение решетки около центра [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушик Ч. Б., Лушик Н. Е., Шварц К. К., *Опт. и спектр.*, **9**, 215 (1960).
2. Клемент Ф. Д., *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **24**, 480 (1962).
3. Кристофель Н. Н., *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, № 7, 85 (1958); *Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959*, стр. 49.
4. Кристофель Н. Н., *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, № 10, 3 (1959); № 11, 180 (1960); *Опт. и спектр.*, **7**, 78 (1959).
5. Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Петрашень М. И., *Опт. и спектр.*, **10**, 487 (1961).
6. Кристофель Н. Н., *Опт. и спектр.*, **9**, 615 (1960).
7. Кристофель Н. Н., *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **25**, 533 (1961).
8. Кристофель Н. Н., *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, № 15, 3 (1961).
9. Кристофель Н. Н., *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, № 17, 3 (1961).
10. Завт Г. С., Кристофель Н. Н., *Опт. и спектр.*, **13**, 229 (1962).
11. Kristoffel N., *Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore*, II, AV Berlin, 1962, S. 5.
12. Кристофель Н. Н., Ребане К. К., *Čs. Cas. Fys.*, **13**, 241 (1963).
13. Кристофель Н. Н., *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, № 21, 3 (1962).
14. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., *Физ. тверд. тела*, **5**, 1279 (1963).
15. Кристофель Н. Н., Завт Г. С., *Опт. и спектр.*, **16**, 256 (1964).
16. Ребане К. К., Кристофель Н. Н., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., *Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук*, **13**, 87 (1964).
17. Потехина Н. Д., *Опт. и спектр.*, **8**, 832 (1960).
18. Киселев А. А., Абаренков И. В., *Опт. и спектр.*, **9**, 765 (1960).

19. Петрашень М. И., Гутман Т. Л., Баларин М., Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, 28 (1958).
20. Balarin M., Ann. Phys., 6, 120 (1960); 7, 118 (1961).
21. Кнох R., Phys. Rev., 115, 1095 (1959).
22. Gold A., J. Phys. Chem. Solids, 18, 218 (1961).
23. Gold A., Phys. Rev., 124, 1740 (1961).
24. Fowler W., Dexter D., Phys. Rev., 128, 2154 (1962).
25. Зазубович С. Г., Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 18, 3 (1962).
26. Зазубович С. Г., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 23, 38 (1963).
27. Зазубович С. Г., Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б., Опт. и спектр., 15, 381 (1963).
28. Гиндина Р. И., Вале Г. К., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 21, 30 (1962).
29. Эварестов Р. А., Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, 39; 45 (1963).
30. Ван Чжи-ган, Киселев А. А., Физ. тверд. тела, 5, 3231 (1963).
31. Киселев А. А., Физ. тверд. тела, 5, 3238 (1963).
32. Абдусадыхов Т. А., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 10, 97 (1959).
33. Лущик Н. Е., Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, № 10, 68 (1959).
34. Zinngebe H., Z. Phys., 154, 495 (1959).
35. Кристофель Н. Н., Тюрксон Э. Э., Физ. тверд. тела, 6, 1246 (1964).
36. Петрашень М. И., Кристофель Н. Н., Абаренков И. В., Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 5 (1963).
37. Петрашень М. И., Иванова А. В., Вольф Г., Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 29 (1956).
38. Петрашень М. И., Гутман Т. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 668 (1958).
39. Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, № 16, 7 (1960); Опт. и спектр., 9, 527 (1960).
40. Löwdin P.-O., A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals, Uppsala, 1948.
41. Margenau H., Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939).
42. Кристофель Н. Н., Физ. тверд. тела, 5, 2347 (1963).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/XI 1964

N. KRISTOFFEL, A. GODKALNS

LUMINESTSENTSI KOMPLEKSTSENTRITE TEORIIAST. I

Vaadeldakse kahevalentsest aktivaatoriioonist ja samamärgilise põhiaine ioonivakantsist koosnevat lisanditsentrit NaCl-tüüpi kristalli staatilises võres. Saadakse üldvalemid elavhõbedasarnase aktivaatoriga tsentri põhiseisundi ja lõhenenud ergastatud seisundite energiatega jaoks ning üleminekuenergiad tsentri C_{4v} ja C_{2v} sümmeetriate korral. Kasutatakse ionide lainefunktsioone, milles on arvestatud punktivõre välja mõju. Ioonide lõplikke mõiteid ja vakantsi mõju arvestatakse teist järku häiritusteooria abil.

N. KRISTOFFEL, A. GODKALNS

ON THE THEORY OF COMPLICATED LUMINESCENCE CENTRES. I

The impurity center which consists of a divalent activator ion at the lattice node associated with vacancy having the effective charge of an opposite sign is considered. The general formulae for the energy of the center with a mercury-like activator in ground and splitted excited states and corresponding transition energies for C_{4v} and C_{2v} symmetry type centers have been obtained in terms of wave functions in which the influence of point-charge crystalline field is taken into account. The finite size of ions and perturbation associated with vacancy are taken into account using the perturbation theory of the second order.