

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$ И ${}^1\tilde{E} \rightarrow {}^3A_2$ В NV^- -ЦЕНТРЕ В АЛМАЗЕ

Ю. М. Белоусов*

Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Terra Quantum AG, 9400, Rorschach, Switzerland

Поступила в редакцию 12 октября 2021 г.,
после переработки 12 октября 2021 г.
Принята к публикации 15 ноября 2021 г.

Предложен механизм безызлучательного перехода между возбужденными уровнями энергии NV^- -центра в алмазе. Безызлучательный переход между уровнями спинового триплетта и синглета возможен в результате спин-орбитального взаимодействия с одновременным возбуждением колебательных (вибронных) состояний кластера и возбуждением фононов решетки, поэтому может быть получен во втором порядке теории возмущений. Для описания процесса получены оператор спин-вибронного взаимодействия и отличные от нуля матричные элементы, обеспечивающие безызлучательные переходы. Получено, что матричные элементы пропорциональны интегралам перекрытия одночастичных электронных волновых функций. Показано, что скорости переходов ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$ и ${}^1\tilde{E} \rightarrow {}^3A_2$ определяются одинаковыми выражениями. Таким образом, рассматриваемые безызлучательные переходы объясняются не многофононным процессом, а возбуждением вибронных состояний атомов NV^- -центра. Численные оценки дают хорошее согласие с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0044451022050054

1. ВВЕДЕНИЕ

В кристаллах алмаза существует большое количество точечных (примесных) дефектов, классификация и электронные свойства которых подробно изложены в обзоре [1]. Наибольший интерес среди них вызвал отрицательно заряженный вакансионный центр окраски, образованный азотом, NV^- [2, 3], с которым связаны возможности его применения в различных областях физики квантовых технологий. Приложения в основном связаны с наблюдаемыми оптическими переходами между электронными уровнями энергии центра. В частности, реализация квантовых вентиля и ключей для квантовой криптографии [4–7]. ЭПР-исследования показали, что основное состояние центра NV^- есть триплет, в котором суммарный спин электронов $S = 1$ [1]. При этом разрешенный дипольный оптический переход из возбужденных состояний оказывается пря-

мым, т. е. происходит без испускания фонона. Оптический переход происходит в видимом диапазоне (637 нм) в соответствии с расстоянием между уровнями $\Delta E = 1.950$ эВ [2]. Именно это свойство и определяет возможности использования центров NV^- в качестве кубитов. Теоретическим расчетам спектра и состояний вакансионного центра посвящено большое количество работ, которые хорошо представлены в обзоре [8]. В настоящее время свойства центра подробно изучены экспериментально и объяснены теоретически в разных приближениях как аналитически (см., например, работы [9–18]), так и численно с использованием метода функционала плотности (см., например, [19–21]).

Структура NV^- -центра была установлена с помощью ЭПР-экспериментов [1]. Центр образуется в результате замещения одного из узлов решетки атомом азота, если в соседнем с азотом узле образуется также вакансия. Азот представляет собой донорный центр. Таким образом, свободные связи трех соседних с вакансией атомов углерода образуют с тремя электронами азота насыщенные связи относительно центра, находящегося в узле-вакансии. Поскольку

* E-mail: belousov.yum@phystech.edu

для связи азота с соседними атомами углерода требуются также три электрона, образовавшийся вакансионный центр имеет отрицательный заряд. Для описания свойств такого центра была предложена шестизлектронная модель [1]. В дальнейшем эта модель была развита в работе [9]. Симметрия вакансионного центра, который можно рассматривать как кластер из четырех связанных атомов, определяется группой C_{3v} , в соответствии с представлениями которой должны строиться электронные состояния.

Первые расчеты состояний и энергетического спектра вакансионного центра NV^- проводились путем построения слэтеровского детерминанта из молекулярных орбиталей неспаренных электронов трех атомов углерода и азота [1, 9, 16, 17]. В работе [9] рассматривались также состояния с двумя, четырьмя и шестью электронами. Расчеты вполне позволили объяснить качественно и количественно наблюдавшуюся экспериментальную картину. Однако построение состояний, инвариантных относительно соответствующих преобразований группы симметрии C_{3v} , из общего слэтеровского детерминанта было весьма громоздким и не вполне эффективным при рассмотрении более тонких эффектов, в частности, влияния эффекта Яна – Теллера и деформаций на энергетический спектр возбужденных состояний. На наш взгляд, более эффективным и физически более адекватным оказался подход построения состояний центра из одноэлектронных базисных состояний группы C_{3v} , которые представляются суперпозициями молекулярных орбиталей всех шести электронов, образующих вакансионный центр [13, 14, 18, 19].

Согласно расчетам, основному уровню энергии соответствуют состояния с суммарным спином $S = 1$ (спиновый триплет), которые преобразуются в соответствии с нечетным одномерным представлением группы A_2 . Таким образом, этот терм обозначается как 3A_2 . Существует также возбужденный уровень энергии со спином $S = 1$, состояния которого преобразуются согласно двумерному представлению группы E , и соответствующий терм обозначается как 3E . Между этими двумя уровнями энергии наблюдается оптический дипольный переход, соответствующий расстоянию $\Delta E = 1.950$ эВ, как показано на рис. 1. Остальные возбужденные уровни энергии представляют собой спиновые синглеты. Первый возбужденный уровень соответствует двумерному представлению (терм 1E) и представляет собой спиновый синглет, а следующий – четному одномерному представлению со спином $S = 0$ и имеет обозначение 1A_1 . Между этими уровнями энер-

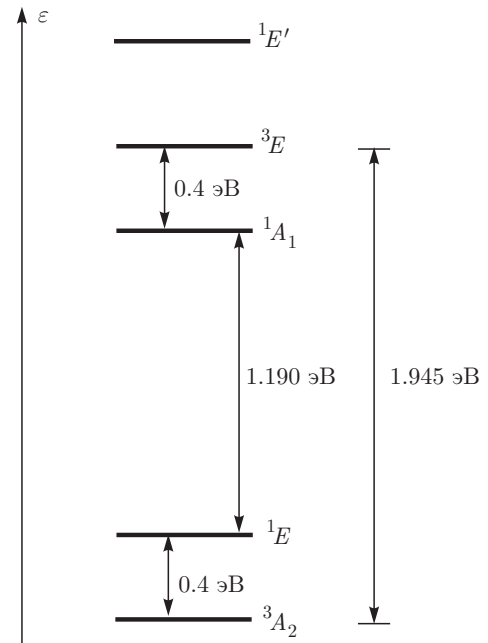


Рис. 1. Схема уровней энергии NV^- -центра

гии также наблюдается дипольный оптический переход, соответствующий расстоянию $\Delta E = 1.190$ эВ. Очевидно, что оптическими дипольными переходами невозможно возбудить из основного состояния ни более низкий терм 1E , ни более высокий терм 1A_1 . Однако с возбужденного спинового триплета 3E возможны безызлучательные переходы на более низкий уровень 1A_1 , а также переход ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$ с возбужденного синглетного уровня на основной уровень. Вероятность такого перехода рассчитывалась численно методом функционала плотности [22–24]. Однако в данных расчетах совершенно не выяснялся механизм передачи энергии, значительно превосходящей энергию возбуждения фонона. Согласно численным расчетам [22], оба перехода должны сопровождаться выделением энергии примерно 0.4 эВ. Таким образом, физика данных безызлучательных переходов остается не выясненной полностью.

В данной работе мы проведем аналитический расчет скорости безызлучательного перехода между возбужденными уровнями с изменением суммарного спина терма. В энергетическом спектре вакансионного центра NV^- должны наблюдаться два таких перехода: ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$ между возбужденными уровнями, а после излучательного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ переход ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$ на основной уровень.

2. ОДНОЧАСТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НУЛЕВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Безызлучательные переходы с изменением суммарного спина системы возможны только при наличии магнитных взаимодействий. В рассматриваемой системе имеются два типа магнитных взаимодействий: спин-орбитальное и магнитное диполь-дипольное. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие не изменяет суммарного спина электронов, но дает поправки к уровням энергии нулевого приближения, в котором учитываются только кулоновские взаимодействия. Поэтому нас будет интересовать только спин-орбитальное взаимодействие. Для построения эффективного гамильтониана взаимодействия и вычисления вероятности переходов с изменением суммарного спина необходимо прежде всего определить состояния, соответствующие уровням энергии вакансионного центра. Как отмечалось во Введении, за основу возьмем подход, в котором в качестве одноэлектронных состояний выбираются суперпозиции молекулярных орбиталей, соответствующих собственным векторам группы C_{3v} .

Как хорошо известно [25, 26], состояния четырех валентных электронов углерода $(2s2p)^4$ определяются гибридованными s - p -суперпозициями (молекулярными орбиталями), которые образуют направленные химические связи. Суперпозицию можно записать в виде

$$|\psi_C\rangle = \alpha|2s\rangle + \beta|2p\rangle. \quad (1)$$

В NV^- -центре у каждого из трех атомов углерода три электрона образуют насыщенные химические связи с атомами в соседних узлах решетки, а один электрон остается с ненасыщенной связью. Свободная, ненасыщенная связь не вполне независима, поскольку в суперпозиции (1) в каждой орбитали проекция орбитального момента m определена на направление связи (локальной оси квантования), а состояния (волновые функции) определены относительно центра, находящегося на ядре углерода. При построении одноэлектронного состояния вакансионного центра проекция момента в p -состояниях определяется на единую, общую для всех электронов центра, ось квантования. Таким образом, необходимо выразить состояния с определенной проекцией момента на направление связи через состояния с определенной проекцией на общую ось квантования. В качестве оси квантования следует выбрать ось z параллельной оси симметрии C_3 . Такой подход был успешно применен при расчете кинетики ради-

ационного дефекта, образованного отрицательными мюонами и пионами в алмазе [27–31].

У атома азота три электрона связаны по углеродным связям с соседями решетки. Ненасыщенная связь направлена по оси симметрии C_3 , поэтому гибридованные одноэлектронные состояния электронов азота, образующих вакансионный центр NV^- , должны иметь вид

$$|\psi_N\rangle = \alpha_N|2s\rangle + \beta_N|2p, 0\rangle. \quad (2)$$

Здесь в состояниях азота $|2p, 0\rangle$ представлена только проекция $m = 0$ на общую для всей системы ось $z \parallel C_3$.

Центр дефекта — вакансия в узле решетки. Следовательно, нужно построить состояния «подвешенных» электронов, которые взаимодействуют между собой без кулоновского центра. Состояния нулевого приближения — слэтеровские детерминанты, состоящие из шести одноэлектронных состояний NV^- -центра. Поскольку роль невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 играет кристаллическое поле, слэтеровские детерминанты должны быть собственными векторами (волновыми функциями) группы симметрии C_{3v} . Одночастичные состояния строятся из линейных комбинаций состояний трех ионов углерода, $|\psi_C\rangle$, и одного состояния иона азота, $|\psi_N\rangle$. Будем придерживаться обозначений, принятых в работах [13, 18, 19]. Для дальнейших вычислений необходимо записать эти результаты в удобном для нас виде.

Группа C_{3v} состоит из шести элементов, которые распределены по трем классам. В соответствии с этим у группы есть два одномерных, A_1 (четное) и A_2 (нечетное), представлений и одно двумерное представление E . Таким образом, неприводимые представления группы определяются четырьмя базисными векторами.

На оси z , параллельной оси симметрии C_3 , расположено ядро азота N, как показано на рис. 2. Три атома углерода обозначим как a , b и c . Ось x лежит в плоскости, проходящей через ось C_3 и направление связи атома углерода c , состояние которого обозначим как $|\psi_c\rangle$. Два других одночастичных состояния обозначим соответственно как $|\psi_a\rangle$ и $|\psi_b\rangle$. Заметим, что состояние иона азота $|\psi_N\rangle$ инвариантно относительно всех преобразований группы, т. е. представляет собой инвариант. При преобразованиях поворота происходит замена $a \rightarrow b \rightarrow c$, а при отражениях — замены $b \leftrightarrow c$, $a \leftrightarrow b$, $c \leftrightarrow a$. Следовательно, линейная комбинация инвариантна:

$$|v\rangle = |\psi_a\rangle + |\psi_b\rangle + |\psi_c\rangle = \text{inv.}$$

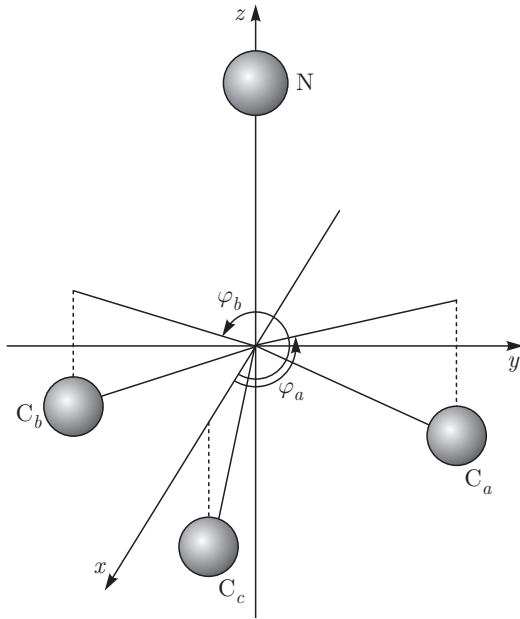


Рис. 2. Схема расположения атомов в кластере NV^- . Атом азота находится на оси $C_3 \parallel z$

Таким образом, это и есть базисный вектор четного одномерного представления: $|A_1\rangle = |v\rangle$.

Базисный вектор нечетного одномерного представления A_2 определяется линейной комбинацией в виде

$$|A_2\rangle = |\psi_N\rangle - \lambda|v\rangle \equiv |\psi_N\rangle - \lambda(|\psi_a\rangle + |\psi_b\rangle + |\psi_c\rangle). \quad (3)$$

Одночастичные углеродные состояния неортогональны, но в силу симметрии удовлетворяют соотношениям

$$\langle\psi_a|\psi_b\rangle = \langle\psi_b|\psi_c\rangle = \langle\psi_c|\psi_a\rangle = \mathcal{S}, \quad (4)$$

где \mathcal{S} — интеграл перекрытия. Таким образом, нормированный вектор $|v\rangle$ имеет вид

$$|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{3+6\mathcal{S}}} (|\psi_a\rangle + |\psi_b\rangle + |\psi_c\rangle). \quad (5)$$

Соответственно,

$$\langle A_2|A_2\rangle = 1 - 2\lambda\langle\psi_N|v\rangle + \lambda^2 = 1.$$

Получаем два решения: $\lambda = 0$ и $\lambda = 2\langle\psi_N|v\rangle$. Если в качестве базисного вектора представления A_2 выбрать решение $\lambda = 0$, то базисный вектор нечетного представления совпадает с вектором $|\psi_N\rangle$. Однако при этом $\langle A_1|\psi_N\rangle \neq 0$, следовательно, выбор $\lambda = 0$ не определяет решения задачи и необходимо выбрать второе значение $\lambda = 2\langle\psi_N|v\rangle$. Поскольку интеграл перекрытия $\langle\psi_N|v\rangle \ll 1$, при построении

собственных векторов можно приближенно считать, что $\langle A_1|A_2\rangle = 0$.

Таким образом, для одномерных представлений имеем следующие собственные векторы одночастичных состояний:

$$|A_1\rangle = |v\rangle, \quad |A_2\rangle \equiv |u\rangle = |\psi_N\rangle - \tilde{\lambda}|v\rangle, \quad (6)$$

при этом $\tilde{\lambda} = \langle\psi_N|v\rangle$.

Собственные векторы двумерного представления равны

$$|e_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{6(1-\mathcal{S})}} (2|\psi_c\rangle - |\psi_a\rangle - |\psi_b\rangle), \quad (7)$$

$$|e_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S})}} (|\psi_a\rangle - |\psi_b\rangle).$$

Эти состояния выбираются в качестве одночастичных координатных частей состояний. Следовательно, имеем, что A_1 и A_2 — двукратно вырожденные (по спину) одночастичные уровни энергии, E_x и E_y — четырехкратно вырожденные. Итого, на имеющиеся одночастичные уровни энергии можем разместить восемь электронов. Шестичастичное (электронное) состояние совпадает с двухчастичным. Для шести электронов NV^- -центра можем записать конфигурацию как $u^2v^2e_x^2e_y^2$. При этом на одночастичных «орбиталях» u и v суммарный спин электронов $S = 0$, а на одночастичных двукратно вырожденных орбиталях e суммарный спин $S = 0, 1$. Здесь, по стечению обстоятельств, оказывается справедливым первое правило Хунда, и минимальную энергию имеют состояния с $S = 1$.

3. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Во всех интересующих нас взаимодействиях будут участвовать одночастичные состояния незаполненных уровней энергии, т. е. в основной конфигурации $u^2v^2e_xe_y$ только e_x и e_y . В возбужденных конфигурациях $u^2ve_x^2e_y$ и $u^2ve_xe_y^2$ будем рассматривать состояния соответственно ve_y и ve_x . Во всех случаях возможны четыре спиновых состояния: триплет с $S = 1$ и синглет с $S = 0$.

Из основного уровня энергии 3A_2 оптическим способом возбуждается уровень энергии 3E , который представляет собой также спиновый триплет. Экспериментальные результаты [8] показывают, что на возбужденном уровне остается только долгоживущее состояние с проекцией суммарного спина $M_S = 0$, а состояния с $M_S = \pm 1$ безызлучательно переходят в состояния с $M_S = 0$. В возбужденной конфигурации $u^2v^2e_xe_y$ возможны четыре состояния, уровень энергии 1E лежит ниже уровня 3E .

Поскольку наблюдается также оптический переход с уровня 1E на более низкий возбужденный уровень 1A_1 , должен существовать безызлучательный переход между возбужденными состояниями с изменением суммарного спина $S = 1 \rightarrow 0$. Такой переход возможен в результате спин-орбитального взаимодействия. Итак, нас интересуют запрещенные в электрическом дипольном приближении переходы ${}^3E \rightarrow {}^1E_1$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_2$ с изменением энергии примерно 0.4 эВ.

Для определения вероятности интересующих нас переходов необходимо выписать соответствующие состояния в удобном для дальнейших вычислений виде. Вначале определим состояния для основной конфигурации $u^2v^2e_xe_y$. Заметим, что при определении состояний задача о построении шести электронных состояний из гибридованных одночастичных sp -состояний эквивалентна построению состояний для двух вакансий. Поскольку во всех рассматриваемых конфигурациях одночастичное состояние u^2 полностью заполнено, суммарный спин электронов на этой «электронной оболочке» равен нулю. Поэтому при дальнейших вычислениях все матричные элементы должны быть диагональны по этим квантовым числам.

В конфигурации, соответствующей основному 3A_2 и двум первым возбужденным 1E и 1A_1 уровням энергии, электронная оболочка v также полностью заполнена, поэтому ей соответствует суммарный спин $S_{12} = 0$. Суммарный спин $S = 1$ возможен только для антисимметричных координатных частей состояния. Векторы состояний основного уровня энергии 3A_2 с учетом спинов электронов имеют вид

$$|{}^3A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|v\rangle|v\rangle(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle|e_y\rangle - |e_y\rangle|e_x\rangle)|1, M_S\rangle, \quad (8)$$

где $M_S = 0, \pm 1$.

Для $S = 0$ координатные части симметричны, и всего могут быть три линейно независимых состояния:

$$\begin{aligned} |e, e, +\rangle_1 &= |\Phi_{A_1}(ee)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle|e_x\rangle + |e_y\rangle|e_y\rangle), \\ |e, e, +\rangle_2 &= |\Phi_{E,x}(ee)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle|e_x\rangle - |e_y\rangle|e_y\rangle), \\ |e, e, +\rangle_3 &= |\Phi_{E,y}(ee)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e_x\rangle|e_y\rangle + |e_y\rangle|e_x\rangle). \end{aligned} \quad (9)$$

В соответствии с этим для возбужденных уровней энергии основной конфигурации $u^2v^2e_xe_y$ получаем следующие три состояния:

$$\begin{pmatrix} |{}^1A_1\rangle \\ |{}^1E, x\rangle \\ |{}^1E, y\rangle \end{pmatrix} = |v\rangle|v\rangle \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |e_x\rangle|e_x\rangle + |e_y\rangle|e_y\rangle \\ |e_x\rangle|e_x\rangle - |e_y\rangle|e_y\rangle \\ |e_x\rangle|e_y\rangle + |e_y\rangle|e_x\rangle \end{pmatrix} \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (10)$$

Здесь специально сохранены позиции координатных и спиновых частей для электронов в соответствующих состояниях (электронных оболочках).

Рассмотрим возбужденные состояния с конфигурацией $ve^3 \rightarrow (ve)e^2$. Запишем их, объединяя попарно, чтобы было удобно проследить за значением полного спина S в данной конфигурации. Имеем четыре возможных координатных состояния:

$$\begin{aligned} |v, e_x\rangle|e_x, e_y\rangle, & \quad |v, e_y\rangle|e_x, e_y\rangle, \\ |v, e_x\rangle|e_y, e_y\rangle, & \quad |v, e_y\rangle|e_x, e_x\rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Легко видеть, что в состояниях как $|e_x, e_x\rangle$, так и $|e_y, e_y\rangle$ суммарный спин $S = 0$, поэтому полный спин $S = 1$ формируется в состояниях $|v, e_{x,y}\rangle$. В двух первых состояниях два электрона с одинаковой орбитальной частью обязательно имеют суммарный спин равный нулю, следовательно полный спин $S = 1$ образуется из состояния $|v\rangle$ и одного из состояний $|e\rangle$. Итак, получаем следующие шесть возможных состояний 3E :

$$\begin{aligned} |E_x, S = 1\rangle &= \frac{|v\rangle|e_x\rangle - |e_x\rangle|v\rangle}{\sqrt{2}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} |+\rangle|+\rangle \\ (|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ |-\rangle|-\rangle \end{pmatrix} \times \\ &\times |e_y\rangle|e_y\rangle \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (12)$$

и, соответственно,

$$\begin{aligned} |E_y, S = 1\rangle &= \frac{|v\rangle|e_y\rangle - |e_y\rangle|v\rangle}{\sqrt{2}} \times \\ &\times \begin{pmatrix} |+\rangle|+\rangle \\ (|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ |-\rangle|-\rangle \end{pmatrix} \times \\ &\times |e_x\rangle|e_x\rangle \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Для синглетов ${}^1E'$ два состояния имеют вид

$$\begin{aligned} |E'_x, S=0\rangle &= \frac{1}{2}(|v\rangle|e_x\rangle + |e_x\rangle|v\rangle) \times \\ &\times (|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle)|e_y\rangle|e_y\rangle \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}}, \\ |E'_y, S=0\rangle &= \frac{1}{2}(|v\rangle|e_y\rangle + |e_y\rangle|v\rangle) \times \\ &\times (|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle)|e_x\rangle|e_x\rangle \frac{|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (14)$$

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАКАНСИОННОГО ЦЕНТРА С РЕШЕТКОЙ

Безызлучательный переход из спинового триплета в синглет и обратно определяется спин-орбитальным взаимодействием, но возможен благодаря передаче энергии решетке с испусканием фононов. В данном процессе следует рассматривать вакансионный центр как кластер, состоящий из четырех атомов. Таким образом, возбуждение фононов в решетке следует рассматривать как двухэтапный процесс, состоящий сперва в возбуждении колебательных состояний кластера, а затем в возбуждении колебаний решетки заряженным центром. При этом следует иметь в виду, что как колебания ядер атомов кластера, так и соответствующие деформации решетки определяются относительно центра вакансии. В результате деформации решетки изменяются волновые функции электронов вакансионного центра, что и определяет необходимое спин-вибронное взаимодействие. Для определения взаимодействия с колебаниями кластера нужно раскладывать гибридные состояния (1) по смещениям ядер относительно центра вакансии. Таким образом, поскольку весь дальнейший расчет пойдет относительно начала координат, помещенного в центр вакансии, волновые функции, входящие в гибридные состояния и определяющие линейные комбинации (6), следует записать также относительно общего начала координат. В данном разделе рассмотрим зависимость волновых функций электронов NV^- -центра от смещений, образующих его ядер относительно равновесного положения.

Будем считать, что волновые функции гибридного состояния определяются соответствующими волновыми функциями водородоподобного атома с эффективным зарядом \tilde{Z} . Такой выбор функций дает хорошее приближение, что подтверждается численными квантово-химическими расчетами [28]. Пусть \mathbf{R}_i — координата ядра i -го иона относительно центра вакансии, тогда координата элект-

рона в поле этого иона равна $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$, где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона относительно центра вакансии. Таким образом, волновые функции гибридных состояний (1) и (3) следует представлять в виде

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

здесь индекс « i » обозначает один из ионов ($i = a, b, c$ или N), образующих NV^- -центр.

Обозначим координату равновесного положения i -го ядра как \mathbf{R}_{0i} ¹⁾. Тогда в аргументах волновых функций следует подставить $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{0i} + \mathbf{u}_i$, где \mathbf{u}_i — вектор смещения соответствующего ядра. Теперь необходимо разложить выражения для волновых функций по смещениям ядер.

Представим волновые функции в виде

$$\psi(\mathbf{r}_i) = \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}_i) + \delta\psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (15)$$

где $\psi_i^{(0)}(\mathbf{r}_i) = \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i})$, а поправка $\delta\psi(\mathbf{r}_i)$ к невозмущенной волновой функции зависит от смещения ядер относительно равновесного положения. Оставляя только линейные по смещениям ядер члены разложения волновых функций, получаем

$$\delta\psi_i(\mathbf{r}_i) = - \left(\mathbf{u}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi_i^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i}). \quad (16)$$

Мы здесь учли, что

$$|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i} - \mathbf{u}_i| = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i}| - \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{u}_i, \quad \mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i}|}.$$

В силу центрального характера искажения решетки заряженным NV^- -центром основной вклад должны давать также радиальные колебания. Таким образом, в поправках к состояниям (16) будем считать, что основной вклад вносят радиальные смещения ядер u_r . Учитывая только радиальные смещения ядер, производную волновой функции следует брать только по радиальной переменной. Поскольку гибридные функции (1) и (3) представляют собой волновые функции электрона в центральном поле, производная берется только от радиальной части полной волновой функции. Таким образом,

$$\begin{aligned} \delta\psi_i(\mathbf{r}_i) &= -(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{n}_i) \times \\ &\times \left(\alpha \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{dR_{20}(r_i)}{dr_i} + \beta \frac{dR_{21}(r_i)}{dr_i} Y_{10}(\mathbf{n}_i) \right), \end{aligned} \quad (17)$$

¹⁾ Заметим, что для всех ионов углерода $R_{0a} = R_{0b} = R_{0c} = R_0$.

где R_{20} и R_{21} — радиальные функции, а $Y_{10}(\mathbf{n}_i)$ — сферическая функция единичного момента с проекцией на ось \mathbf{n}_i , равной нулю в соответствии с выражением (2), а параметры α и β определены в (1).

Заметим, что скалярное произведение $\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{u}_i$ при учете только радиальных смещений будет зависеть только от угла θ_i в системе координат, связанной с кластером:

$$\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{u}_i = u_r \cos \theta_i = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\mathbf{n}_i) u_r. \quad (18)$$

С учетом соотношения (18) следует, что поправка к волновой функции может быть представлена как

$$\begin{aligned} \delta\psi_i(\mathbf{r}_i) = & -u_r \left(\frac{\alpha}{\sqrt{3}} \frac{dR_{20}(r_i)}{dr_i} Y_{10}(\mathbf{n}_i) + \right. \\ & \left. + \beta \frac{dR_{21}(r_i)}{dr_i} \left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{3} Y_{20}(\mathbf{n}_i) - \frac{1}{3} \right) \right). \quad (19) \end{aligned}$$

Как видим, поправка к s -функции приобретает орбитальный момент $l = 1$, а поправка к p -функции представляется суперпозицией состояний с орбитальным моментом $l = 2$ и $l = 0$.

С учетом вида поправки (17) к гибридизованному состоянию получаем поправки к правильным одночастичным состояниям (5) и (7) в виде

$$|v\rangle = |v^{(0)}\rangle + \delta|v\rangle, \quad |e_{x,y}\rangle = |e_{x,y}^{(0)}\rangle + \delta|e_{x,y}\rangle. \quad (20)$$

Поправки $\delta|v\rangle$ и $\delta|e_{x,y}\rangle$ определяют взаимодействие вакансионного центра с колебаниями ядер кластера относительно центра вакансии.

5. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Для построения оператора, описывающего взаимодействие в NV^- -центре с колебаниями ядер, которые вызывают безызлучательные переходы в энергетическом спектре, необходимо учесть зависимость от них спин-орбитального взаимодействия. Запишем общее выражение для одночастичного оператора спин-орбитального взаимодействия (см., например, [32]):

$$\hat{V}_{so} = \frac{\hbar}{2(mc)^2} \sum_i [\nabla V(\mathbf{r}_i) \times \hat{\mathbf{p}}] \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (21)$$

где $V(\mathbf{r}_i)$ — энергия взаимодействия электрона с ближайшими соседями.

Состояния электронов NV^- -центра (1) и, соответственно, состояния (8)–(10) и (12)–(14) определяются взаимодействием с положительно заряженными ионами, обладающими эффективными зарядами \tilde{Z}_i , и соответствуют состояниям электрона в центральном поле. Поэтому в операторе (21) мы также должны понимать, что

$$V(\mathbf{r}_i) = -\frac{\tilde{Z}_i e^2}{r_i} = -\frac{\tilde{Z}_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (22)$$

Таким образом,

$$\nabla V(\mathbf{r}_i) = \frac{\tilde{Z}_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (23)$$

После простой выкладки получаем

$$[\nabla V(\mathbf{r}_i) \times \hat{\mathbf{p}}] = \frac{\tilde{Z}_i e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} \hbar \hat{\mathbf{l}}_i, \quad (24)$$

где оператор орбитального момента электрона NV^- -центра определен именно относительно узла решетки, для которого определены и состояния суперпозиций.

Теперь мы можем записать оператор спин-орбитального взаимодействия в нужной нам форме:

$$\hat{V}_{so} = \frac{\hbar^2}{2(mc)^2} \sum_i \frac{\tilde{Z}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}} = 2\mu_0^2 \hat{\Lambda} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (25)$$

где μ_0 — магнетон Бора, а также введено очевидное обозначение

$$\hat{\Lambda} = \sum_i \frac{\tilde{Z}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^3} \hat{\mathbf{l}}_i.$$

Оператор взаимодействия (25) записан для одного спина. Поскольку координатные части для каждого электрона определяются суперпозициями (6) и (7), они имеют одинаковый вид для всех электронов, образующих вакансионный центр. Заметим, что переход триплет–синглет связан с изменением суммарного спина вакансии, который определяется суммой

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{\alpha} \hat{\mathbf{s}}_{\alpha},$$

где $\hat{\mathbf{s}}_{\alpha}$ — операторы спинов электронов NV^- -центра. Всего мы должны учесть четыре электрона, участвующих в одноэлектронных возбуждениях и, соответственно, в излучательных и безызлучательных переходах.

Во всех расчетах энергетического спектра NV^- -центров в алмазе считалось, что все спектральные переходы определяются состояниями

(5) и (7), в которых ион азота эффективно «не принимает участия», поэтому в операторе (25) суммирование ведется только по узлам решетки, в которых расположены ионы углерода. Таким образом, это взаимодействие имеет аксиальную симметрию. Подчеркнем, что оператор взаимодействия (25) записан в системе координат, центр которой расположен в центре вакансии, а ось z направлена по оси третьего порядка, проходящей через узел, в котором расположен ион азота.

Поскольку оператор (25) определен в системе, связанной с решеткой, а в каждом состоянии (1), входящем в суперпозиции, определена проекция орбитального момента на «свою» ось, направленную от узла решетки к центру вакансии, необходимо определить действие оператора $\hat{\Lambda}$ на одночастичные состояния. Оператор спин-орбитального взаимодействия NV^- -центра определяется скалярными произведениями вида

$$\hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_\alpha = \hat{l}_{i,z} \hat{s}_{\alpha,z} + \frac{1}{2} (\hat{l}_{i,+} \hat{s}_{\alpha,-} + \hat{l}_{i,-} \hat{s}_{\alpha,+}). \quad (26)$$

Первое слагаемое оператора не представляет для нас интереса, поскольку не изменяет спинового состояния системы, поэтому будем рассматривать только оставшиеся члены. Обратим внимание, что оператор $\hat{\mathbf{I}}_i$ действует только на состояние суперпозиции, которое определено относительно i -го узла. Таким образом, для решения задачи следует записать операторы $\hat{l}'_{i,\pm}$ в системах координат, связанных с соответствующими узлами решетки:

$$\hat{l}'_{i,\pm} = \hat{R}_{\mathbf{n}_i} \hat{l}_{i,\pm} \hat{R}_{\mathbf{n}_i}^{-1} \propto \exp(i\varphi_i), \quad (27)$$

где $\hat{R}_{\mathbf{n}_i}$ — оператор поворота, совмещающий ось z NV^- -центра с локальной осью квантования i -го иона и зависящий от соответствующих углов θ_i , φ_i , задающих ее ориентацию. Согласно обозначениям, показанным на рис. 2, для всех $\theta_i = \pi - \theta$ имеем $\varphi_c = 0$ и, соответственно, $\varphi_a = 2\pi/3$, $\varphi_b = 4\pi/3$.

Для определения вероятностей переходов нам понадобится вычислять матричные элементы операторов взаимодействия (25) между возбужденными триплетными состояниями (12), (13) и синглетом (10), в которых координатные части одночастичных волновых функций должны быть взяты в соответствии с выражением (19), учитывающем возбуждение колебаний решетки. Поэтому необходимо определить действие оператора $\hat{l}'_{i,\pm}$ на соответствующее («свое») одночастичное состояние. Поскольку в одночастичных состояниях (19) угловые и радиальные переменные разделены, оператор момента действует только на угловую часть, представляющую со-

бой собственное состояние оператора $\mathbf{n}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}$ с проекцией на ось \mathbf{n}_i , равной нулю, которое удобно обозначить как $|1, 0\rangle_i$. В результате действия оператора (27) на состояние $|1, 0\rangle_i$ мы получим суперпозицию всех трех состояний с различными, но определенными проекциями момента на ось \mathbf{n}_i . Следовательно, матричные элементы между одночастичными состояниями, относящимися к одному и тому же узлу (иону), будут равными нулю. Таким образом, приходим к выводу, что оператор спин-орбитального взаимодействия (25) имеет отличные от нуля матричные элементы между одночастичными состояниями, относящимися к разным узлам кластера, а потому матричные элементы пропорциональны интегралам перекрытия.

6. СПИН-ВИБРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Спин-вибронное взаимодействие, во-первых, обеспечивает возможность перехода триплет-синглет с изменением полного спина NV^- -центра, а, во-вторых, обеспечивает безызлучательный переход между уровнями энергии возбужденных состояний.

Рассмотрим сперва переход с изменением суммарного спина системы между возбужденным термом 3E и ближайшим к нему синглетом 1A_1 , которому соответствуют состояния (12), (13) и верхняя строка состояний (10). Одночастичные операторы $\hat{\mathbf{I}}_i$ и $\hat{\mathbf{s}}_\alpha$, входящие в определение оператора спин-орбитального взаимодействия (25), действуют на соответствующие одночастичные состояния, входящие в определение состояний различных уровней энергии. Из выражений для рассматриваемых состояний видно, что интересующий нас переход возможен, если изменяется спиновое состояние одного из электронов, находящихся в одном из двух состояний первой пары состояний прямого произведения, поскольку вторая пара состояний может обладать только суммарным спином $S_{34} = 0$ как для терма 3E , так и для терма 1A_1 . Таким образом, отличные от нуля матричные элементы для переходов с изменением полного спина системы возможны только в результате действия операторов $\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1$ и $\hat{\mathbf{I}}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$, входящих в определение полного оператора спин-орбитального взаимодействия (25).

Итак, исходя из приведенных аргументов, а также выражений для состояний (12), (13) и (10), приходим к выводу, что спин-вибронное взаимодействие будет определяться эффективным оператором, который получается в результате вычисления матричных элементов вида $\langle v | \hat{V}_{so} | e_{x,y} \rangle$, где состояния $|v\rangle$

и $|e_{x,y}\rangle$ определяются выражениями (20). При этом из полного оператора спин-орбитального взаимодействия следует выделить часть, которая даст отличный от нуля результат. Иными словами, в дальнейших выкладках оператор (25) заменяется только его двумя слагаемыми²⁾:

$$\begin{aligned} \widehat{V}_{so} &\rightarrow \widehat{V}_{so}^{eff} = \\ &= 2\mu_0^2 \left(\widehat{\Lambda}_z \widehat{S}_z + \frac{\widetilde{Z}}{2r_1^3} (\hat{l}_{1,+} \hat{s}_{1,-} + \hat{l}_{1,-} \hat{s}_{1,+}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\widetilde{Z}}{2r_2^3} (\hat{l}_{2,+} \hat{s}_{2,-} + \hat{l}_{2,-} \hat{s}_{2,+}) \right). \end{aligned} \quad (28)$$

Спиновая часть оператора (28) изменяет соответствующие спиновые состояния следующим образом:

$$\hat{s}_{1,-}|+\rangle|+\rangle = |-\rangle|+\rangle, \quad \hat{s}_{2,-}|+\rangle|+\rangle = |+\rangle|-\rangle,$$

и совершенно аналогично для повышающего оператора, действующего на состояние с отрицательной проекцией $|-\rangle|-\rangle$. Таким образом, можем записать

$$\begin{aligned} \langle 0, 0 | \hat{s}_{1,\pm} | 1, \mp 1 \rangle &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ \langle 0, 0 | \hat{s}_{2,\pm} | 1, \mp 1 \rangle &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Рассмотрим теперь действие одночастичного оператора момента на одночастичные состояния $|e_{x,y}\rangle$. Как видно из выражений для состояний (20) и (2), оператор момента действует как на невозмущенное состояние, так и на поправку, вызванную взаимодействием с радиальными смещениями ядер кластера. Таким образом, можно записать

$$\begin{aligned} \hat{l}_+ |e_y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S})}} \hat{l}_+ (|\psi_a\rangle - |\psi_b\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S})}} \left(\beta (\hat{l}_+ |2, 1, 0\rangle_a - \hat{l}_+ |2, 1, 0\rangle_b) + \right. \\ &\quad \left. + \hat{l}_+ \delta |\psi_a\rangle - \hat{l}_+ \delta |\psi_b\rangle \right), \end{aligned} \quad (30)$$

где учтено, что после действия оператора момента на гибризованное состояние (2) останется только второе слагаемое.

Исходя из выражения для поправок (19), получаем, что матричные элементы могут быть отличными от нуля в первом порядке, только если учитывается поправка к s -состоянию (первое слагаемое в формуле (19)). При этом отличный от нуля результат

²⁾ Здесь первое слагаемое $\widehat{\Lambda}_z \widehat{S}_z$ не изменяет состояние, но оставлено, чтобы показать, что во взаимодействии участвуют все электроны.

получится вследствие действия как на p -состояние невозмущенной суперпозиции, так и на поправку к s -состоянию. Во втором порядке отличный от нуля результат получается для диагональных по поправкам матричных элементов.

Получим выражение для матричного элемента первого порядка по смещению ядер кластера. Для определенности рассмотрим действие повышающего оператора момента на состояние $|e_y\rangle$, при этом будем полагать $\beta_a = \beta_b = \beta_c = \beta$ и $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = \alpha$. Легко видеть также, что учет двух слагаемых в операторе (28), действующих на два электрона, дает сумму двух одинаковых слагаемых в матричном элементе. Таким образом, отличный от нуля матричный элемент можно представить в виде³⁾

$$\begin{aligned} \langle {}^1A_1 | \widehat{V}_{so} | E_y, M_S = -1 \rangle &= \frac{\mu_0^2 \widetilde{Z}}{3\sqrt{2(1+2\mathcal{S})(1-\mathcal{S})}} \times \\ &\times \left[\sum_i (\alpha \langle \psi_{200,i} | + \beta \langle \psi_{210,i} |) \right] \frac{\hat{l}_+}{r^3} (\delta |\psi_a\rangle - \delta |\psi_b\rangle) + \\ &+ \beta \left[\sum_i \delta \langle \psi_i | \right] \frac{\hat{l}_+}{r^3} [|\psi_{210,a}\rangle - |\psi_{210,b}\rangle]. \end{aligned} \quad (31)$$

В формуле (31) стоят одночастичные состояния, на которые действует одночастичный оператор. Здесь в поправках к состояниям $\delta \langle \psi_i |$ учитываются линейные по смещениям ядер члены. Суммирование ведется по всем орбиталиям: $i = a, b, c$. Матричный элемент $\langle {}^1A_1 | \widehat{V}_{so} | E_y, M_S = +1 \rangle$ оказывается равным матричному элементу (31).

В Приложении показано, что матричный элемент (31) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle {}^1A_1 | \widehat{V}_{so} | E_y, M_S = -1 \rangle &= \\ &= i \frac{\sqrt{2} \mu_0^2 \widetilde{Z}^5 \mathcal{S}}{(2a_0)^4 \sqrt{3(1+2\mathcal{S})(1-\mathcal{S})}} u_r, \end{aligned} \quad (32)$$

где a_0 — боровский радиус.

Для получения эффективного оператора спин-вибронного взаимодействия следует поставить в соответствие радиальным смещениям u_r ядер кластера оператор \hat{u}_r . Согласно принятым выше приближениям, радиальные колебания должны соответствовать симметричному одномерному представлению группы симметрии C_{3v} . В этом случае колебательная часть гамильтониана кластера может быть представлена как гамильтониан одномерного гармонического осциллятора с частотой радиальных колебаний ω_r :

³⁾ Здесь учтен матричный элемент от спинового оператора (29).

$$\widehat{H}_{vibr} = \hbar\omega_r \left(a_r^\dagger a_r + \frac{1}{2} \right), \quad (33)$$

где a_r^\dagger и a_r — соответственно повышающий и понижающий операторы гармонического осциллятора. Частоту радиальных колебаний ω_r аналитически точно не представляется возможным вычислить, однако вполне можно оценить пределы ее возможных значений. Частота колебаний системы определяется энергией связи и приведенной массой кластера относительно радиальных смещений. Для радиальных смещений упругая радиальная сила может быть определена как

$$F_r = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_0 u_r,$$

где u_r — обобщенная радиальная координата. Поскольку радиальные колебания должны соответствовать симметричному одномерному представлению группы симметрии, все смещения направлены вдоль химических связей кластера. Обратная приведенная масса равна сумме обратных масс ядер. Пренебрежем изотопическим сдвигом и будем для оценки считать все ядра одинаковыми, ${}^{12}\text{C}$, тогда приведенная масса радиальных смещений будет равна $M = M_C/4 \approx 3M_p$, где M_p — масса протона.

Энергию U однозначно невозможно определить, однако можно предположить, что $|E_{FB} + E_{CB}| = U_0 \sim |E_{2sp}|$, где E_{FB} и E_{CB} — соответственно ширины запрещенной зоны и зоны проводимости алмаза, E_{2sp} — энергия электрона для $2sp$ -состояний в атоме углерода. Таким образом, можем записать

$$\omega_r = \sqrt{\frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_0} \sim \sqrt{\frac{U_0}{3M_p R_0^2}},$$

где R_0 — равновесное расстояние ядер кластера относительно центра вакансии. Если рассматривать энергию $2sp$ -состояний как энергию водородоподобного атома с эффективным зарядом $\tilde{Z} = 2.6$ [33], мы получаем $U_0 \approx 23$ эВ. С другой стороны, квантовохимические расчеты зонной структуры алмаза показывают $U_0 \approx 30$ эВ [34–36]. Таким образом, для оценки частоты радиальных колебаний можно выбрать предел изменений $23 \text{ эВ} \lesssim U_0 \lesssim 30 \text{ эВ}$. Принимая длину химической связи в кластере равной длине связи в решетке алмаза, получаем $1.8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \lesssim \omega_r \lesssim 2.1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, что меньше необходимой энергии перехода между рассматриваемыми уровнями энергии кластера, однако это различие компенсируется возбуждением колебаний решетки,

которые будут рассмотрены в следующем разделе. Следует также учитывать значительную грубость модели для проведения более точных оценок.

Итак, эффективный оператор спин-вибронного взаимодействия, который определяет переход ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$, можно записать в виде

$$\widehat{V}_{s-v} = i \frac{\sqrt{2}\mu_0^2 \tilde{Z}^5 \mathcal{S}}{(2a_0)^4 \sqrt{3(1+2\mathcal{S})(1-\mathcal{S})}} \widehat{S}_{1 \rightarrow 0} \hat{u}_r, \quad (34)$$

где

$$\hat{u}_r = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_r}} (\hat{a}_r + \hat{a}_r^\dagger),$$

а оператор $\widehat{S}_{1 \rightarrow 0}$ переводит состояние со спином 1 в состояние со спином 0:

$$\widehat{S}_{1 \rightarrow 0} |S = 1, M_S = \pm 1\rangle = |0, 0\rangle.$$

Нетрудно убедиться, что матричные элементы оператора спин-вибронного взаимодействия, которые определяют переход ${}^1E_{x,y} \rightarrow {}^3A_2$, отличаются от матричных элементов (31) только знаком. Действительно, для дополнительных, по сравнению с рассмотренными выше переходами, интегралов перекрытия, которые возникают при вычислении отличных от нуля матричных элементов $\langle e_y | \widehat{V}_{so} | e_x \rangle$, имеем

$$\langle \psi_a | \widehat{V}_{so} | \psi_c \rangle = \langle \psi_b | \widehat{V}_{so} | \psi_c \rangle.$$

Таким образом, эффективный оператор спин-вибронного взаимодействия, определяющий переход ${}^1E_{x,y} \rightarrow {}^3A_2$, имеет вид

$$\widehat{V}_{s-v} = -i \frac{\sqrt{2}\mu_0^2 \tilde{Z}^5 \mathcal{S}}{(2a_0)^4 \sqrt{3(1+2\mathcal{S})(1-\mathcal{S})}} \widehat{S}_{0 \rightarrow 1} \hat{u}_r, \quad (35)$$

где оператор $\widehat{S}_{0 \rightarrow 1}$ переводит состояние со спином 0 в состояние со спином 1:

$$\widehat{S}_{0 \rightarrow 1} |0, 0\rangle = \pm |S = 1, M_S = \pm 1\rangle.$$

7. СКОРОСТЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА, ОБУСЛОВЛЕННОГО СПИН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

При вычислении скорости безызлучательного перехода следует иметь в виду, что рассмотренные в разд. 5 и 6 взаимодействия могут быть учтены как малые поправки к гамильтониану, описывающему электронные состояния NV^- -центра. Таким образом, гамильтониан системы, учитывающий взаимодействия с колебаниями кластера и радиальными колебаниями решетки, можно записать в виде суммы:

$$\hat{H} = \hat{H}_{NV} + \hat{H}_{vibr} + \hat{H}_{ph} + \hat{V}_{s-v} + \hat{V}_{q-ph}, \quad (36)$$

где \hat{H}_{NV} — гамильтониан изолированного кластера (NV^- -центра), \hat{H}_{vibr} — гамильтониан (33), \hat{H}_{ph} — гамильтониан радиальных колебаний решетки относительно заряженного центра, \hat{V}_{s-v} — оператор спин-вибронного взаимодействия, который определяется выражением (34) или (35) в зависимости от рассматриваемого перехода.

Определим теперь гамильтониан радиальных колебаний решетки и оператор взаимодействия с ними заряженного NV^- -центра, \hat{V}_{q-ph} .

Колебания решетки определяются оператором радиальных смещений решетки $\hat{\xi}_r$, который в кристаллах диэлектриков со структурой алмаза построен в работах [29, 30] в приближении упругой среды. Такая задача рассматривалась при описании процесса формирования акцепторного центра, образованного отрицательным муоном. Наиболее подробно вывод представлен в работе [37], где получено следующее выражение:

$$\hat{\xi}_r = \frac{1}{r} \sum_n \sqrt{\frac{2\hbar}{\rho\omega(k_n)R_D}} \sin(k_n r) (b_n^\dagger + b_n). \quad (37)$$

Здесь ρ — плотность кристалла, b_n^\dagger и b_n — операторы рождения и уничтожения радиальных фононов, $k_n = 2\pi n/R_D$, а радиус $R_D \rightarrow \infty$ и соответствует расстоянию, на котором деформации отсутствуют. Очевидно, в окончательные выражения этот параметр входить не будет.

Зависимость частоты от волнового вектора радиальных фононов определяется нелинейным соотношением

$$\omega^2 = k^2 c_{||}^2 + \Omega^2, \quad (38)$$

где $c_{||}$ — продольная скорость звука в кристалле, а частота Ω определяется формулой

$$\Omega^2 = \left(\frac{\varkappa}{\varepsilon} + \frac{3}{2\pi} \right) \frac{Q^2}{9\varepsilon\rho R_1^6}, \quad (39)$$

ε и \varkappa — соответственно диэлектрическая проницаемость и восприимчивость кристалла, Q — заряд центра, который в нашем случае равен $-e$. Параметр $R_1 > R_0$ строго не определен, но его можно считать равным радиусу первой координационной сферы.

Как получено в работе [37], оператор взаимодействия заряженного центра с радиальными колебаниями решетки имеет вид

$$\hat{V}_{q-ph} = \frac{5Q^2}{2\pi\varepsilon r^5} \hat{\xi}_r. \quad (40)$$

Для определенности сперва рассмотрим скорость безызлучательного перехода ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$, которая может быть вычислена в соответствии с «золотым правилом» Ферми во втором порядке теории возмущений:

$$dw_{E \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle i | \hat{V}_{s-v} | n \rangle \langle n | \hat{V}_{q-ph} | f \rangle \right|^2 \times \delta(E_i - E_n - \hbar\omega(k_f)) \frac{R_D dk_f}{2\pi}, \quad (41)$$

где начальное, промежуточное и конечное состояния определяются как

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |{}^3E\rangle |n_v = 0\rangle |n_{ph}\rangle, \\ |n\rangle &= |{}^1A_1\rangle |n_v = 1\rangle |n_{ph}\rangle, \\ |f\rangle &= |{}^1A_1\rangle |n_v = 1\rangle |n_{ph} + 1\rangle. \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь первый вектор в прямом произведении определяет электронное состояние NV^- -центра, второй — колебательные состояния кластера, третий — состояние радиальных колебаний решетки с числом фононов n_{ph} .

Определим матричные элементы:

$$\langle i | \hat{V}_{s-v} | n \rangle = i \frac{\sqrt{2}\mu_0^2 \tilde{Z}^5 S}{(2a_0)^4 \sqrt{3(1+2S)(1-S)}} \times \sqrt{\frac{\hbar}{6M_p\omega_r}}. \quad (43)$$

Второй матричный элемент имеет вид

$$\langle n | \hat{V}_{q-ph} | f \rangle = \frac{5Q^2}{2\pi\varepsilon} \sqrt{\frac{2\hbar(n(k_f) + 1)}{\rho\omega(k_f)R_D}} \times 4\pi \int_{R_1}^{\infty} \exp(ik_f r) \sin k_f r \frac{dr}{r^4}. \quad (44)$$

Интеграл в формуле (44) равен

$$\frac{1}{2i} \int_{R_1}^{\infty} (1 - \exp(-2ik_f r)) \frac{dr}{r^4} \approx \frac{1}{6iR_1^3}.$$

Здесь мы пренебрегли вкладом от быстроосциллирующего слагаемого под интегралом. Таким образом, получаем

$$\langle n | \hat{V}_{q-ph} | f \rangle = \frac{5Q^2}{3i\varepsilon R_1^3} \sqrt{\frac{2\hbar(n(k_f) + 1)}{\rho\omega(k_f)R_D}}. \quad (45)$$

Учитывая дисперсионное соотношение для радиальных фононов (38), получаем следующее выражение для скорости перехода:

$$w_{E \rightarrow A} = \left(\frac{5}{9}\right)^2 \frac{\tilde{Z}^{10} S^2}{2^7 (1+2S)(1-S)} \left(\frac{\mu_0^2}{a_0^3}\right)^2 \times \\ \times \left(\frac{Q^2}{R_1}\right)^2 \frac{1}{a_0^2 R_1^4} \frac{\hbar}{M_p \omega_r \varepsilon^2 \rho c_{\parallel}} \frac{f(T)}{(\Delta - \hbar \omega_r)^3}, \quad (46)$$

где $\Delta = E_{3E} - E_{1A_1}$, а функция $f(T)$ равна⁴⁾

$$f(T) = \frac{\Delta - \hbar \omega_r}{\sqrt{(\Delta - \hbar \omega_r)^2 - \hbar^2 \Omega^2}} \times \\ \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta - \hbar \omega_r}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (47)$$

Согласно полученным выше соотношениям скорость перехода синглет–триплет ${}^1E_{x,y} \rightarrow {}^3A_2$ также будет определяться формулой (46).

8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученная формула (46) позволяет провести качественные оценки скорости безызлучательного перехода. Заметим, что выражение содержит фактически два параметра, величина которых определяется по порядку величины, но которые в рамках аналитических расчетов не поддаются более точному количественному определению: это интеграл перекрытия \mathcal{S} и частота радиальных колебаний кластера ω_r . Однако эти параметры успешно рассчитываются численно, в частности, с помощью функционала плотности. Оценка частоты радиальных колебаний кластера проведена в разд. 6, где получен диапазон ее возможных значений $1.8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \lesssim \omega_r \lesssim 2.1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Для интеграла перекрытия волновых функций, имеющих асимптотику $\exp(-r\tilde{Z}/2a_0)$, оценку можно определить как

$$\mathcal{S} \sim \left(\frac{2a_0}{\tilde{Z}R_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{\tilde{Z}R_0}{2a_0}\right) \approx 4 \cdot 10^{-4}.$$

Очевидно, для качественных оценок в знаменателе формулы (46) можно пренебречь $\mathcal{S} \ll 1$.

При проведении численных оценок примем известные данные о свойствах кристаллов алмаза (см., например, [38, 39]): плотность кристалла $\rho = 3.51 \text{ г/см}^3$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 5.75$, длина связи (расстояние между соседними

⁴⁾ Мы здесь сразу учли усреднение по равновесному состоянию фононов и заменили квантовые числа средними равновесными значениями $n(k_f) = \exp[\hbar\omega(k_f)/T] - 1$, определяемыми равновесной функцией распределения радиальных фононов, чтобы избежать формальных выкладок, поскольку в данном случае это не может привести к недоразумениям.

ядрами) $R_0 = 1.54 \text{ \AA}$, продольная скорость звука $c_{\parallel} = 1.75 \cdot 10^6 \text{ см/с}$. Радиус первой координационной сферы примем $R_1 = 2.53 \text{ \AA}$. В соответствии с приведенными параметрами получаем оценку для частоты $\Omega \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, численная оценка скорости безызлучательного перехода равна

$$w_{E \rightarrow A} [\text{с}^{-1}] \approx 5 \cdot 10^5 f(T), \quad (48)$$

что почти на порядок больше экспериментально наблюдаемых значений времени жизни синглетного состояния ${}^1\tilde{E}$: $\tau \approx 370 \text{ нс}$ при температуре $T \approx 10 \text{ К}$ и $\tau \approx 170 \text{ нс}$ при комнатной температуре [40].

Как видно, величина оценки (48) существенно зависит от частоты радиальных колебаний ω_r , которую можно уточнить в соответствии с температурной зависимостью времени жизни. Действительно, температурная зависимость скорости перехода (47) определяется разностью $\Delta - \hbar \omega_r$, в которой величина Δ хорошо определена. При любых оценках можно утверждать, что заведомо $\Delta - \hbar \omega_r > 10^{-2} \text{ эВ}$, поэтому при криогенных температурах можно считать, что функция $f(T) \approx 1$. Поскольку температурная зависимость скорости перехода полностью определяется функцией $f(T)$, получаем

$$\frac{w(T = 10 \text{ К})}{w(T = 300 \text{ К})} = \frac{f(T = 10 \text{ К})}{f(T = 300 \text{ К})} \approx 0.46,$$

т. е. различается примерно в два раза. Следовательно, можно заключить, что в качестве оценки для частоты радиальных колебаний мы должны принять $\Delta - \hbar \omega_r \approx 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$, что примерно в два раза меньше оценки, полученной в разд. 6, но не противоречит ей. Поскольку данный энергетический множитель входит в третьей степени в знаменатель формулы (46), это приводит к увеличению численного коэффициента в оценке (48) примерно в восемь раз. Получаемый результат уже хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями. Таким образом, хорошее количественное согласие полученного теоретического результата (46) с экспериментальными данными [40] достигается при выборе частоты радиальных колебаний, равной $\omega_r \approx 2.25 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная модель безызлучательных переходов ${}^3E \rightarrow {}^1A_1$ и ${}^1\tilde{E} \rightarrow {}^3A_2$ в NV^- -центре объясняет не только механизм перехода, но и дает хорошее по количеству совпадение с экспериментальными результатами. При этом исключается многофо-

нонный механизм перехода, который в данном случае не может обеспечить достаточно короткое время жизни в синглетных состояниях NV^- -центра в кристаллах алмаза. Более точное количественное значение уже может быть получено в результате численных расчетов, в частности, с применением метода функционала плотности. Заметим также, что частоты радиальных колебаний кластера могут быть успешно вычислены и более простыми, кластерными методами расчетов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Согласно выражению (31), матричный элемент $\langle {}^1A_1 | \widehat{V}_{so} | E_g, M_S = -1 \rangle$ можно представить в виде суммы четырех слагаемых, определяемых вкладами $2s$ - и $2p$ -состояний в интегралы перекрытий. Рассмотрим сперва вклад $2s$ -состояния, соответствующего иону с индексом «с», который определяется матричным элементом

$$\begin{aligned} I_{00}^1 &= \alpha \langle \psi_{200,c} | \frac{\hat{l}_+}{r^3} (\delta |\psi_a\rangle_{2s} - \delta |\psi_b\rangle_{2s}) = \\ &= \alpha^2 u_r \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{20}(r) \left[\frac{R_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_a) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{R_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_b) \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

Здесь для краткости введено обозначение

$$R_0(r_i) = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{dR_{20}(r_i)}{dr_i}.$$

Согласно определению (27), можем записать действие оператора момента следующим образом:

$$\hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_i) = \exp(i\varphi_i) \sum_m C_m(\theta_i) Y_{1,m}(\mathbf{n}_i). \quad (\text{A.2})$$

Учитывая, что $\varphi_a = 2\pi/3$, а $\varphi_b = 4\pi/3$, получаем, что матричный элемент (A.1) равен

$$I_{00}^1 = i\sqrt{3}\alpha^2 s_0. \quad (\text{A.3})$$

Параметр s_0 можно для оценок выразить через интеграл перекрытия \mathcal{S} . Действительно, представим его в виде суммы:

$$\mathcal{S} = \alpha^2 \mathcal{S}_{00} + 2\alpha\beta \mathcal{S}_{01} + \beta^2 \mathcal{S}_{11}, \quad (\text{A.4})$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{00} &= \int R_{20}(r) R_{20}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) r^2 d\mathbf{r}, \\ \mathcal{S}_{01} &= \int R_{20}(r) R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) Y_{10}(\mathbf{n}_i) \frac{d\mathbf{r}}{\sqrt{4\pi}}, \\ \mathcal{S}_{11} &= \int R_{21}(r) R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) Y_{10}^*(\mathbf{n}) Y_{10}(\mathbf{n}_i) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Здесь индекс « i » указывает направление на ионы, отличные от иона, относительно которого рассматривается интегрирование. Очевидно, если $\mathbf{n} = \mathbf{n}_c$, то в интегралах $i = a$ либо $i = b$. В обоих случаях интегралы равны. В соответствии с этим будем также полагать, что $\mathcal{S}_{01} = \mathcal{S}_{10}$.

Радиальные функции R_{20} и R_{21} эффективно зависят от переменной $\tilde{Z}r/2a_0$, где $a_0 = \hbar^2/2me^2$ — атомная единица длины. Поэтому стоящие в подынтегральных выражениях производные от радиальных функций имеют порядок $R_0 \sim R_{20} \tilde{Z}/2a_0$. Очевидно также, что наибольший вклад в интеграл вносит область интегрирования $r \sim R_0$, однако при этом с учетом свойств радиальных функций должно быть выполнено также условие $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \sim 2a_0/\tilde{Z}$. Таким образом, для параметра s_0 получаем приближенное выражение

$$s_0 \approx \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 \mathcal{S}_{00}. \quad (\text{A.5})$$

В исходном выражении для матричного элемента перехода для состояния $|v\rangle$ нужно вычислить еще два интеграла. При этом получаем, что вклад дают интегралы перекрытия только состояний $|\psi_a\rangle$ с $|\psi_b\rangle$ и наоборот. Таким образом, в полный матричный элемент (A.3) вклад (A.5) удваивается.

Совершенно аналогично можем записать

$$\begin{aligned} I_{10}^1 &= \beta \langle \psi_{210,c} | \frac{\hat{l}_+}{r^3} (\delta |\psi_a\rangle_{2s} - \delta |\psi_b\rangle_{2s}) = \\ &= \alpha\beta u_r \int R_{21}(r) Y_{10}^*(\mathbf{n}) \left[\frac{R_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_a) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{R_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_b) \right] d\mathbf{r}. \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

Проводя оценку интеграла перекрытия аналогично (A.5), можем записать

$$I_{10}^1 = i\sqrt{3}\alpha\beta s_1, \quad (\text{A.7})$$

где

$$s_1 \approx \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 \mathcal{S}_{10}. \quad (\text{A.8})$$

В окончательном выражении также следует учесть удвоение вклада (A.7) из-за добавления еще двух интегралов перекрытия.

Для матричного элемента

$$I_{01}^1 = \alpha\beta \langle (\delta \psi_{200,c}) | \frac{\hat{l}_+}{r^3} (|\psi_a\rangle_{210} - |\psi_b\rangle_{210})$$

получаем

$$I_{01}^1 = \int R_0(r) Y_{10}^*(\mathbf{n}) \left(\frac{R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_a) - \frac{R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_b) \right) dr.$$

С учетом равенства $\mathcal{S}_{01} = \mathcal{S}_{10}$ можем записать

$$I_{01}^1 = i\sqrt{3}\alpha\beta \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 \mathcal{S}_{10}. \quad (\text{A.9})$$

Четвертый матричный элемент определяется как

$$I_{11}^1 = \beta^2 \langle (\delta\psi_{210,c}) | \frac{\hat{l}_+}{r^3} (|\psi_a\rangle_{210} - |\psi_b\rangle_{210}) \rangle.$$

Подставим явное выражение для $\delta\langle\psi_{210,c}|$ и получим

$$I_{11}^1 = \beta^2 \int R_1(r) (2\sqrt{2\pi} Y_{20}^*(\mathbf{n}) - 1) \times \left(\frac{R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_a) - \frac{R_{21}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|^3} \hat{l}_+ Y_{10}(\mathbf{n}_b) \right) dr, \quad (\text{A.10})$$

где

$$R_1(r) = \frac{1}{3} \frac{dR_{21}(r)}{dr}.$$

Выражение (A.10) содержит два интеграла перекрытия, поэтому, в отличие от (A.3), нужно записать

$$I_{11}^1 = i\sqrt{3}\beta^2 (s_2 - s_3).$$

Оба параметра, как s_2 , так и s_3 , для проведения оценок можно аппроксимировать, учитывая оценку $R_1 \sim R_{21} \tilde{Z}/2a_0$, через интеграл перекрытия \mathcal{S}_{11} . Получаем

$$I_{11}^1 = i\sqrt{3}\beta^2 \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 \mathcal{S}_{11}. \quad (\text{A.11})$$

Складывая матричные элементы (A.3), (A.7), (A.9) и (A.11), с учетом удвоения получаем

$$I = 2i\sqrt{3}(\alpha^2 \mathcal{S}_{00} + 2\alpha\beta \mathcal{S}_{01} + \beta^2 \mathcal{S}_{11}) \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 = 2i\sqrt{3} \left(\frac{\tilde{Z}}{2a_0} \right)^4 \mathcal{S}. \quad (\text{A.12})$$

Подставляя матричный элемент (A.12) в формулу (31), получаем искомый результат

$$\langle {}^1A_1 | \hat{V}_{so} | E_y, M_S = -1 \rangle = i \frac{\sqrt{2}\mu_0^2 \tilde{Z}^5 \mathcal{S}}{(2a_0)^4 \sqrt{3(1+2\mathcal{S})(1-\mathcal{S})}} u_r.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, Rep. Progr. Phys. **41**, 1201 (1978).
2. G. Davis and M. F. Hamer, Proc. Roy. Soc. London A **348**, 285 (1976).
3. A. T. Collins, J. Phys. C **16**, 2177 (1983).
4. A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J. P. Poizat, and P. Grangier, Phys. Rev. Lett. **89**, 187901 (2002).
5. F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett. **93**, 130501 (2004).
6. M. V. G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, Science **316**, 1312 (2007).
7. T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, and J. L. O'Brien, Nature **464**, 45 (2010).
8. A. Gali, Nanooptics **8**, 1907 (2019).
9. A. Lenef and S. C. Rand, Phys. Rev. B **53**, 13441 (1996).
10. J. A. Larsson and P. Delaney, Phys. Rev. B **77**, 165201 (2002).
11. N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars, Phys. Rev. B **74**, 104303 (2006).
12. J. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, and M. Lukin, New J. Phys. **13**, 025025 (2011).
13. M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, and L. C. L. Hollenberg, New J. Phys. **13**, 025019 (2011).
14. M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, and L. C. Hollenberg, Phys. Rep. **528**, 1 (2013).
15. J. A. Larsson and P. Delaney, Phys. Rev. B **77**, 165201 (2008).
16. J. P. Goss, R. Jones, P. R. Briddon, G. Davies, A. T. Collins, A. Mainwood, J. A. van Wyk, J. M. Baker, M. E. Newton, A. M. Stoneham, and S. C. Lawson, Phys. Rev. B **56**, 16031 (1997).
17. A. Lenef and S. C. Rand, Phys. Rev. B **56**, 16033 (1997).
18. Yu. Ma, M. Rohlfing, and A. Gali, Phys. Rev. B **81**, 041204(R) (2010).

19. F. M. Hossan, M. W. Doherty, H. F. Wilson, and L. C. D. Hollenberg, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226403 (2008).
20. A. Alkauskas, Q. Yan, and Ch. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **90**, 075202 (2014).
21. A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, and Ch. G. Van de Walle, *New J. Phys.* **16**, 073026 (2014).
22. M. L. Goldman, A. Sipahigil, M. W. Doherty, N. Y. Yao, S. D. Bennett, M. Markham, D. J. Twitchen, N. B. Manson, A. Kubanek, and M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 145502 (2015).
23. T. Plakhotnik, M. W. Doherty, and N. B. Manson, *Phys. Rev. B* **92**, 081203(R) (2015).
24. G. Thiering and A. Gali, *Phys. Rev. B* **96**, 081115 (2017).
25. L. J. Polling, *Amer. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).
26. Ч. Коулсон, *Валентность*, Мир, Москва (1965), с. 1.
27. Yu. M. Belousov, *J. Phys. Conf. Ser.* **343**, 012013 (2012).
28. Yu. M. Belousov and L. P. Sukhanov, *Diam. Rel. Mater.* **58**, 10 (2015).
29. Ю. М. Белоусов, *ЖЭТФ* **123**, 1160 (2016).
30. Y. Belousov, *Crystals* **7**, 174 (2017).
31. Yu. M. Belousov, in *Newest Updates in Physical Science Research* (2021), Vol. 6, DOI: 10.9734/bpi/nupsr/v6/2117F.
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1987).
33. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
34. F. Hermann, R. Kortun, C. Kuglin, and R. A. Short, *Quantum Theory of Atoms Molecules, Solid State*, Acad. Press, New York (1966), p. 381.
35. M. Saslow, T. Bergstresser, and M. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 354 (1966).
36. T. Bergstresser and M. Cohen, *Phys. Rev.* **141**, 789 (1966).
37. Yu. M. Belousov and I. V. Chernousov, *AIP Conf. Proc.* **2362**, 040003 (2021).
38. O. Madelung, *Semiconductors. Basic Data*, Springer, Berlin–Heidelberg (2004).
39. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (2005).
40. L. Robledo, L. Childress, H. Bernien, B. Hensen, P. F. A. Alkemade, and R. Hanson, *Nature* **477**, 574 (2011).