Фотоиндуцированный двойной пик 60÷65° K (рис. 1, *в*) наблюдался у флюорита с Ce, Sm, Dy, Ho, Er и Tm. Его отсутствие в случае остальных ионов-активаторов, по-видимому, связано с недостаточной чувствительностью фотоприемника. Положение этого пика не зависит от иона-активатора. Дефекты, соответствующие этому пику, также принадлежат к семейству V_K-центра [1]. Сравнение кривых *б—г* (рис. 1) показывает, что эти дефекты образуются при фотовозбуждении в основном не V_K-центров, а центров, рекомбинации которых соответствует пик 180÷200° K.[2] При тепловом возбуждении этих центров дефекты, соответствующие пику 60÷65° K, также образуются с гораздо большей вероятностью (кривая *в*, рис. 2), чем при тепловом возбуждении V_K-центров (рис. 2, кривая *б*). При этом пик 60÷65° K всегда сопровождается равным (с точностью около 20%) с ним по светосумме пиком 85÷140° K (кривые *в* на рис. 1 и *в* на рис. 2). Этот факт получает естественное объяснение, если предположить, что пик 60÷65° K связан с движением и рекомбинацией парных V_K-центров; второй V_K-центр, оставшийся после рекомбинации парного центра, неподвижен при 60÷65° K и рекомбинирует как одиночный V_K-центр, т. е. дает вклад в пик 85÷140° K.

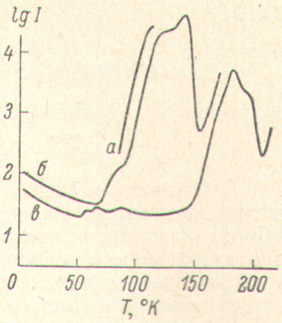

Рис. 2. Кривые ТЛ кристалла CaF_2-Tm.

а — облученного при 77° K, *б* — облученного при 77° K, нагретого до 120° K и резко охлажденного до 4.2° K, *в* — облученного при 77° K, нагретого до 170° K и резко охлажденного до 4.2° K.

Кроме пиков 60÷65 и 85° K при световом и тепловом возбуждении кристалла наблюдается также свечение при температуре 4.2° K, спадающее после окончания возбуждения. Это свечение дает спадающий фон на кривых *б÷г* (рис. 1) и *б*, *в* (рис. 2). Светосумма этого свечения значительно превосходит светосумму пика 85° K в случае ионов-активаторов с малым сродством к электрону (Ce, Pr и особенно Tb, у которого пик 85° K, не различим на фоне этого свечения) и сравнима с ней в случае ионов-активаторов с большим сродством к электрону (Sm и Tm). По-видимому, это свечение вызвано туннельной рекомбинацией V_K-центров, попавших после возбуждения в ближайшие координационные сферы центра рекомбинации — двухвалентного иона примеси.

Авторы благодарят А. О. Рыбалтовского за предоставление данных по ЭПР центров, соответствующих пику 85° K, и В. И. Назарова за помощь в проведении экспериментов.

Литература

[1] Н. Е. Каск, Л. С. Корниенко, А. А. Ложников, П. В. Чернов. ФТТ, *12*, 3437, 1970.
[2] J. H. Beaumont, W. Hayes, D. L. Kirk, G. P. Summers. Proc. Roy. Soc. Lond., *A315*, 69, 1970.
[3] R. W. Ward, P. W. Whippey. Canad. J. Phys., *50*, 1409, 1972.

Поступило в Редакцию 27 марта 1973 г.

УДК 539.194

ЗАВИСИМОСТЬ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ПОСТОЯННЫХ ОТ ПАРАМЕТРОВ УНИТАРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

В. И. Толмачев

В задаче определения центробежных постоянных молекул из наблюдаемых вращательных уровней энергии возникает вопрос о выделении определяемых центробежных постоянных [2]. Это связано с тем фактом, что собственные значения гамильтониана неизменны при проведении унитарных преобразований, в то время как центробежные постоянные меняют свои значения. Настоящее сообщение посвящено расчету зависимости центробежных постоянных от параметров унитарного преобразования.

---

[2] В работе [2] пику 180÷200° K сопоставляется распад V_H-центров, т. е. дырок, локализованных на междоузельном и соседнем узельном ионах фтора. Однако сложная структура пика допускает предположение о том, что кроме V_H-центров при этой температуре рекомбинируют и другие дырочные центры, не проявляющиеся в ЭПР.

Вращательный гамильтониан молекулы типа асимметричного волчка с точностью до шестых степеней проекций оператора углового момента на оси молекулярной системы координат записывается в виде [1]

$$H = H_2 + H_4 + H_6. \tag{1}$$

Здесь

$$H_2 = t_0^{(0)} P^2 + t_1^{(0)} P_x^2 + t_2^{(0)} P_z^2, \tag{2}$$

$$H_4 = t_0^{(1)} P^4 + t_1^{(1)} P^2 P_x^2 + t_2^{(1)} P^2 P_z^2 + t_{11}^{(0)} P_x^4 + t_{12}^{(0)} (P_x^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + t_{22}^{(0)} P_z^4, \tag{3}$$

$$\begin{gathered} H_6 = t_0^{(2)} P^6 + t_1^{(2)} P^4 P_x^2 + t_2^{(2)} P^4 P_z^2 + t_{11}^{(1)} P^2 P_x^4 + t_{12}^{(1)} P^2 (P_x^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + t_{22}^{(1)} P^2 P_z^4 + \\ + t_{111} P_x^6 + t_{112} (P_x^4 P_z^2 + P_z^2 P_x^4) + t_{122} (P_x^2 P_z^4 + P_z^4 P_x^2) + t_{222} P_z^6. \end{gathered} \tag{4}$$

Как показал Уотсон [2], вращательный гамильтониан содержит больше параметров, чем можно определить из наблюдаемых уровней энергии вследствие существования такого унитарного преобразования гамильтониана, при котором параметры этого преобразования в значительной мере произвольны. Для гамильтониана (I) имеется 4 произвольных параметра S_{111}, S_{113}, S_{131}, S_{311} и из 19 центробежных постоянных определяемыми являются только 15. Можно определить 3 квадратичных, 5 квартичных и 7 секстичных постоянных. Для определения оставшихся одной квадратичной и трех секстичных постоянных необходимо наложить добавочные условия на центробежные постоянные; эти условия должны быть такими, чтобы параметры S_{111}, S_{113}, S_{131}, S_{311} были малы.

В работе Ялабанди и Паркера [3] приведена зависимость центробежных постоянных от параметров унитарного преобразования; для квадратичных центробежных постоянных учитывалась зависимость только от S_{111}. Постоянные гамильтониана работы [3] и гамильтониана (1) связаны следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
t_0^{(0)} &= B + 8\Phi_2 - 8\Phi_4 - 8\Phi_7 + 8\Phi_{10}, \\
t_1^{(0)} &= A - B - 12\Phi_2 + 8\Phi_4 + 16\Phi_7 - 8\Phi_{10}, \\
t_2^{(0)} &= C - B - 12\Phi_2 + 16\Phi_4 + 8\Phi_7 - 16\Phi_{10}, \\
t_0^{(1)} &= T_2, \\
t_1^{(1)} &= -2T_2 + 2T_6 - 4\Phi_2 + 8\Phi_4 - 8\Phi_{10}, \\
t_2^{(1)} &= -2T_2 + 2T_4 - 4\Phi_2 + 8\Phi_7, \\
t_{11}^{(0)} &= T_1 + T_2 - 2T_6 + 4\Phi_2 - 8\Phi_4 + 8\Phi_{10}, \\
t_{12}^{(0)} &= T_2 - T_4 + T_5 - T_6 + 8\Phi_2 - 8\Phi_4 - 8\Phi_7 + 8\Phi_{10}, \\
t_{22}^{(0)} &= T_2 + T_3 - 2T_4 + 4\Phi_2 - 8\Phi_7, \\
t_0^{(2)} &= \Phi_2, \\
t_1^{(2)} &= -3\Phi_2 + 2\Phi_4, \\
t_2^{(2)} &= -3\Phi_2 + 2\Phi_7, \\
t_{11}^{(1)} &= 3\Phi_2 - 4\Phi_4 + 2\Phi_5, \\
t_{12}^{(1)} &= 3\Phi_2 - 2\Phi_4 - 2\Phi_7 + \Phi_{10}, \\
t_{22}^{(1)} &= 3\Phi_2 + 2\Phi_6 - 4\Phi_7, \\
t_{111} &= \Phi_1 - \Phi_2 + 2\Phi_4 - 2\Phi_5, \\
t_{112} &= -\frac{3}{2}\Phi_2 + 2\Phi_4 - \Phi_5 + \Phi_7 + \Phi_8 - \Phi_{10}, \\
t_{122} &= -\frac{3}{2}\Phi_2 + \Phi_4 - \Phi_6 + 2\Phi_7 + \Phi_9 - \Phi_{10}, \\
t_{222} &= -\Phi_2 + \Phi_3 - 2\Phi_6 + 2\Phi_7.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Используя соотношения (25), (26) работы [3] и соотношения (5), получаем связь квартичных и секстичных исходных центробежных постоянных с постоянными, полученными после унитарного преобразования (они отмечены знаком $\sim$),

$$\begin{gathered}
t_0^{(1)} = \tilde{t}_0^{(1)} + 6\tilde{t}_0^{(2)} S_{311} - 6\tilde{t}_1^{(0)} S_{131} + 10(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)}) S_{113} + 4(\tilde{t}_1^{(1)} - \tilde{t}_2^{(1)}) S_{111} - \\
- 8(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)}) S_{111}^2, \\
t_1^{(1)} = \tilde{t}_1^{(1)} - 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{111} + 4(-\tilde{t}_1^{(1)} + 2\tilde{t}_2^{(1)} + 10\tilde{t}_{11}^{(0)} - 10\tilde{t}_{12}^{(0)}) S_{111} + \\
+ 4(-18\tilde{t}_1^{(0)} + 17\tilde{t}_2^{(0)}) S_{113} + 44\tilde{t}_1^{(0)} S_{131} + 12(\tilde{t}_1^{(0)} - 5\tilde{t}_2^{(0)}) S_{311} + 16(\tilde{t}_1^{(0)} + 5\tilde{t}_2^{(0)}) S_{111}^2, \\
t_2^{(1)} = \tilde{t}_2^{(1)} + 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{111} + 4(-2\tilde{t}_1^{(1)} + \tilde{t}_2^{(1)} + 10\tilde{t}_{12}^{(0)} - 10\tilde{t}_{22}^{(0)}) S_{111} + \\
+ 4(-17\tilde{t}_1^{(0)} + 18\tilde{t}_2^{(0)}) S_{113} + 12(5t_1^{(0)} - 2\tilde{t}_2^{(0)}) S_{131} - 32\tilde{t}_2^{(0)} S_{311} + \\
+ 16(5\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)}) S_{111}^2,
\end{gathered}$$

$$\left.\begin{aligned}
t_{11}^{(0)} &= \tilde{t}_{11}^{(0)} + 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{111} + (-40\tilde{t}_{11}^{(0)} + 48\tilde{t}_{12}^{(0)})\, S_{111} + (68\tilde{t}_1^{(0)} - 64\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} - \\
&\quad - 44\tilde{t}_1^{(0)} S_{131} + (-12\tilde{t}_1^{(0)} + 64\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} + 8\,(\tilde{t}_1^{(0)} - 10\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_{12}^{(0)} &= \tilde{t}_{12}^{(0)} + 4\,(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111} + 40\,(-\tilde{t}_{11}^{(0)} + \tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} + 82\,(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + \\
&\quad + (-58\tilde{t}_1^{(0)} + 24\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + (-12\tilde{t}_1^{(0)} + 46\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} - 72\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_{22}^{(0)} &= \tilde{t}_{22}^{(0)} - 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{111} + (-48\tilde{t}_{12}^{(0)} + 40\tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} + (64\tilde{t}_1^{(0)} - 68\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + \\
&\quad + (-64\tilde{t}_1^{(0)} + 24\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + 32\tilde{t}_2^{(0)} S_{311} + 8\,(-10\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_0^{(2)} &= \tilde{t}_0^{(2)}, \\
t_1^{(2)} &= \tilde{t}_1^{(2)} - 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{113} - 4\tilde{t}_1^{(1)} S_{111} + 8\tilde{t}_1^{(0)} S_{111}^2, \\
t_2^{(2)} &= \tilde{t}_2^{(2)} + 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{113} + 4\tilde{t}_2^{(1)} S_{111} + 8\tilde{t}_2^{(0)} S_{111}^2, \\
t_{11}^{(1)} &= \tilde{t}_{11}^{(1)} - 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{311} + 8\tilde{t}_1^{(0)} S_{113} + 4\,(\tilde{t}_1^{(1)} - 2\tilde{t}_{11}^{(0)})\, S_{111} - 24\tilde{t}_1^{(0)} S_{111}^2, \\
t_{12}^{(1)} &= \tilde{t}_{12}^{(1)} + 10\,(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} - 6\tilde{t}_1^{(0)} S_{131} + 6\tilde{t}_2^{(0)} S_{311} + \\
&\quad + 4\,(\tilde{t}_1^{(1)} - \tilde{t}_2^{(1)})\, S_{111} - 8\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_{22}^{(1)} &= \tilde{t}_{22}^{(1)} - 8\tilde{t}_2^{(0)} S_{113} + 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{113} + 4\,(-\tilde{t}_2^{(1)} + 2\tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} - 24\tilde{t}_2^{(0)} S_{111}^2, \\
t_{111} &= \tilde{t}_{111} - 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{113} + 4\tilde{t}_1^{(0)} S_{311} + 8\tilde{t}_{11}^{(0)} S_{111} + 16\tilde{t}_1^{(0)} S_{111}^2, \\
t_{112} &= \tilde{t}_{112} - (10\tilde{t}_1^{(0)} - 8\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + 6\tilde{t}_1^{(0)} S_{131} + 4\,(\tilde{t}_1^{(0)} - 2\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} + \\
&\quad + 4\,(2\tilde{t}_{11}^{(0)} - \tilde{t}_{12}^{(0)})\, S_{111} + 8\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_{122} &= \tilde{t}_{122} - (8\tilde{t}_1^{(0)} - 10\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} - 6\tilde{t}_2^{(0)} S_{311} + 4\,(2\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + \\
&\quad + 4\,(\tilde{t}_{12}^{(0)} - 2t_{22}^{(0)})\, S_{111} + 8\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_{222} &= \tilde{t}_{222} + 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{113} - 4\tilde{t}_2^{(0)} S_{132} - 8\tilde{t}_{22}^{(0)} S_{111} + 16\tilde{t}_2^{(0)} S_{111}^2.
\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Поскольку след матрицы инвариантен относительно унитарных преобразований, можно записать 12 выражений для центробежных постоянных, не зависящих от параметров S. Запишем те выражения, которые содержат квадратичные центробежные постоянные

$$\left.\begin{aligned}
&t_0^{(0)} + t_2^{(0)} + t_{12}^{(0)} - t_{22}^{(0)} + t_{122} - 3t_{122} + 3t_{222} = \tilde{t}_0^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)} + \tilde{t}_{12}^{(0)} - t_{22}^{(0)} + \tilde{t}_{112} - \\
&\qquad - 3\tilde{t}_{122} + 3\tilde{t}_{222}, \\
&t_0^{(0)} - t_{12}^{(0)} - t_{112} - t_{122} = \tilde{t}_0^{(0)} - \tilde{t}_{12}^{(0)} - \tilde{t}_{112} - \tilde{t}_{122}, \\
&t_0^{(0)} + t_1^{(0)} - t_{11}^{(0)} + t_{12}^{(0)} + 3t_{111} - 3t_{112} + t_{122} = \tilde{t}_0^{(0)} + \tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_{11}^{(0)} + \tilde{t}_{12}^{(0)} + \\
&\qquad + 3\tilde{t}_{111} - 3\tilde{t}_{112} + \tilde{t}_{122}, \\
&t_0^{(0)} + \frac{1}{3}\,(t_1^{(0)} + t_2^{(0)}) - \frac{1}{15}\,(t_{11}^{(0)} + t_{22}^{(0)} - t_{12}^{(0)}) + \frac{1}{21}\,(t_{111} - t_{112} - t_{122} + t_{222}) = \\
&\qquad = \tilde{t}_0^{(0)} + \frac{1}{3}\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)}) - \frac{1}{15}\,(\tilde{t}_{11}^{(0)} + \tilde{t}_{22}^{(0)} - \tilde{t}_{12}^{(0)}) + \frac{1}{21}\,(\tilde{t}_{111} - \tilde{t}_{112} - \tilde{t}_{122} + \tilde{t}_{222}).
\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

Отсюда можно получить зависимость квадратичных центробежных постоянных от параметров унитарного преобразования S_{111}, S_{113}, S_{131}, S_{311}. Используя (6) и любые три из четырех соотношений (7), получаем

$$\left.\begin{aligned}
t_0^{(0)} &= \tilde{t}_0^{(0)} + 4\,(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111} + 32\,(-\tilde{t}_{11}^{(0)} + \tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} + 64\,(\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + \\
&\quad + (-44\tilde{t}_1^{(0)} + 20\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + (-8\tilde{t}_1^{(0)} + 32\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} - 56\,(\tilde{t}_1^{(0)} + \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_1^{(0)} &= \tilde{t}_1^{(0)} - 4\,(\tilde{t}_1^{(0)} - 2t_2^{(0)})\, S_{111} + 32\,(\tilde{t}_{11}^{(0)} + \tilde{t}_{12}^{(0)} - 2\tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} - \\
&\quad - 88\tilde{t}_1^{(0)} - 96\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + (68\tilde{t}_1^{(0)} - 40\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + 8\,(\tilde{t}_1^{(0)} - 4\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} + \\
&\quad + (104\tilde{t}_1^{(0)} + 64\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2, \\
t_2^{(0)} &= \tilde{t}_2^{(0)} - 4\,(2\tilde{t}_1^{(0)} - \tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111} + 32\,(2\tilde{t}_{11}^{(0)} - \tilde{t}_{12}^{(0)} - \tilde{t}_{22}^{(0)})\, S_{111} - \\
&\quad - (96\tilde{t}_1^{(0)} - 88\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{113} + (56\tilde{t}_1^{(0)} - 20\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{131} + (16\tilde{t}_1^{(0)} - 56\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{311} + \\
&\quad + (64\tilde{t}_1^{(0)} + 104\tilde{t}_2^{(0)})\, S_{111}^2.
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Если в (6) в выражениях для квадратичных постоянных игнорировать члены порядка $t^{(1)} \times S_{111}$, $t^{(0)} \times S_{111}^2$, $t^{(0)} \times S_{113}$, $t^{(0)} \times S_{131}$, $t^{(0)} \times S_{311}$, то возможно последовательное определение значений параметров S: сначала определяется значение S_{111} из квадратичных постоянных, затем определяются значения S_{113}, S_{131}, S_{311}. В этом случае можно записать соотношения вида

$$\left.\begin{aligned}
S_{111} &= \frac{\tilde{t}_1^{(1)} - t_1^{(1)}}{4\tilde{t}_1^{(0)}} = \frac{t_2^{(1)} - \tilde{t}_2^{(1)}}{4\tilde{t}_2^{(0)}}, \\
S &= \frac{\tilde{t}_1^{(2)} - t_1^{(2)} - 4\tilde{t}_1^{(1)} S_{111} + 8\tilde{t}_1^{(0)} S_{111}^2}{4\tilde{t}_1^{(0)}} \quad \text{и т. д.}
\end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Если же такое приближение не делать, возможно только одновременное получение значений всех четырех параметров. Аналитическую зависимость параметров S от центробежных постоянных, подобную (9), здесь не удается получить вследствие неоднозначности, возникающей за счет того, что параметр S_{111} в (6) имеет вторую степень в выражениях для квадратичных членов.

Рассматривая выражения (6) и (8) как уравнения относительно параметров S, можно путем отыскания минимума функции, представляющей сумму квадратов невязок девятнадцати уравнений, полученных из (6) и (8), рассчитать численные значения параметров унитарного преобразования S_{111}, S_{113}, S_{131}, S_{311}, связывающих два эквивалентных набора центробежных постоянных t и $\tilde{t}$.

В заключение автор выражает благодарность Ю. С. Макушкину за обсуждение результатов и ценные советы.

Литература

[1] Ю. С. Макушкин. Ж. прикл. спектр., *8*, 1067, 1968.
[2] J. L. Watson. J. Chem. Phys., *46*, 1935, 1967.
[3] K. K. Jallabandi, P. M. Parker. J. Chem. Phys., *49*, 410, 1968.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1973 г.