

# Структурная асимметрия крамерсовых кластеров как следствие симметрии относительно инверсии времени

© И.И. Жеру

Государственный университет Молдавии,  
MD 2009 Кишинев, Молдавия  
E-mail: geru@usm.md

Обсуждается асимметрия крамерсовых магнитных кластеров, обусловленная структурой четырехцветных точечных групп магнитной симметрии. Проведено разложение оператора обращения времени для крамерсовых систем.

Структурные искажения с понижением симметрии высокосимметричных многоатомных молекул, атомарных и молекулярных кластеров с орбитальным вырождением основного электронного состояния происходят вследствие эффекта Яна-Теллера [1]. Наряду с этим возможны структурные искажения многоатомных систем, имеющие другую физическую природу. Такая возможность реализуется в многочастичных системах с нечетным числом частиц со спином 1/2 (системы с крамерсовым вырождением энергетических уровней). Крамерсовы системы принадлежат к группам магнитной симметрии, которые обычно получают путем расширения точечных групп симметрии с помощью циклической группы второго порядка  $2'$ :  $\{K, K^2 = e\}$ , где  $K$  — оператор обращения времени,  $e$  — единичный элемент группы [2,3]. Число черно-белых (или младших [4]) групп магнитной симметрии равно 58. Однако в случае крамерсовых систем такое расширение не является корректным. В этом случае вместо группы  $2'$  необходимо использовать циклическую группу четвертого порядка  $4'$ :  $\{K, K^2, K^3, K^4 = e\}$ . Полученные таким способом группы магнитной симметрии являются не двухцветными, как в предыдущем случае, а четырехцветными, и их число равно не 58, а 4 [5]. При этом следует иметь в виду, что при учете спина расширению подлежат двойные классические группы симметрии.

В настоящей работе показано, что специфическая структура четырехцветных точечных групп магнитной симметрии, обусловленная наличием симметрии относительно инверсии времени, приводит к искажениям геометрической структуры крамерсовых молекул и кластеров, которая была бы в отсутствие магнитных взаимодействий между атомами (или между магнитными ядрами, если речь идет об ядерном магнитном упорядочении в конденсированных средах [6]). В последнем разделе работы обсуждается вопрос о разложении оператора обращения времени.

## 1. Группы магнитной симметрии крамерсовых систем

Неприменимость известных 58 точечных групп магнитной симметрии для описания магнитных свойств крамерсовых систем обусловлена различным поведе-

нием систем с целым и полуцелым суммарным спином относительно обращения времени. Необходимость использования группы  $4'$  вместо  $2'$  при расширении классических точечных групп симметрии до групп магнитной симметрии в случае крамерсовых систем была обсуждена в [5,7]. В [5] показано, что с помощью группы  $4'$  классические точечные группы симметрии расширяются до четырех групп четырехцветной симметрии:  $4^{(4z)}$ ,  $\bar{4}^{(4z)}$ ,  $4^{(4z)}/m^{(1)}$  и  $4^{(4z)}/m^{(2)}$ , где черта сверху означает зеркальный поворот, а штрих — антиповорот. Порождающими для первых двух групп являются соответственно группы  $4$  и  $\bar{4}$ , а для остальных двух — группа  $4/m$ . Через  $m^{(1)}$  и  $m^{(2)}$  обозначены образующие элементы групп  $4^{(4z)}/m^{(1)}$  и  $4^{(4z)}/m^{(2)}$ , которые порождают соответственно преобразования симметрии  $4_z^{l4}m = em$ ,  $4_z^{l2}m = 2_zm$  и  $4_z^{l3}m = 4_z^{l2}m$ .

Представим полную волновую функцию системы с суммарным спином  $S$  в виде разложения по спиновым базисным векторам  $\xi_\sigma^{(S)}$

$$\psi = \sum_{\sigma=-S}^S \psi_\sigma \xi_\sigma^{(S)}, \quad (1)$$

где

$$\xi_{\xi_S}^{(S)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \xi_{\xi_{S-1}}^{(S)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots,$$

$$\xi_{\xi_{-S+1}}^{(S)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \xi_{\xi_{-S}}^{(S)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Под действием оператора обращения (инверсии) времени  $K$  волновая функция (1) преобразуется следующим образом [8]:

$$K\Psi = \sum_{\sigma=-S}^S (-1)^S \psi_\sigma^* \xi_{-\sigma}^{(S)}.$$

При полуцелом  $S$  действие операторов  $K, K^2, K^3$  и  $K^4 = e$  на волновую функцию  $\Psi$  сводится к четырем

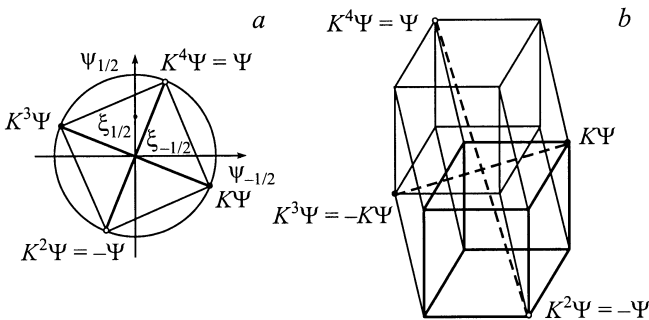
Таблица умножения элементов группы  $4'm'm$

Элементы группы	$i\sigma_y K_0$	$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$E$	$\sigma_x$	$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$-\sigma_z K_0$
$i\sigma_y K_0$	$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$e$	$i\sigma_y K_0$	$\sigma_z K_0$	$-\sigma_z K_0$	$-\sigma_x$	$\sigma_x$
$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$e$	$i\sigma_y K_0$	$-e$	$-\sigma_x$	$\sigma_x$	$-\sigma_z K_0$	$\sigma_z K_0$
$-i\sigma_y K_0$	$e$	$i\sigma_y K_0$	$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$-\sigma_z K_0$	$\sigma_z K_0$	$\sigma_x$	$-\sigma_x$
$e$	$i\sigma_y K_0$	$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$e$	$\sigma_x$	$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$-\sigma_z K_0$
$\sigma_x$	$-\sigma_z K_0$	$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$\sigma_x$	$e$	$-e$	$-i\sigma_y K_0$	$i\sigma_y K_0$
$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$\sigma_x$	$-\sigma_z K_0$	$-\sigma_x$	$-e$	$e$	$i\sigma_y K_0$	$-i\sigma_y K_0$
$\sigma_z K_0$	$\sigma_x$	$-\sigma_z K_0$	$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$i\sigma_y K_0$	$-i\sigma_y K_0$	$e$	$-e$
$-\sigma_z K_0$	$-\sigma_x$	$\sigma_z K_0$	$\sigma_x$	$-\sigma_z K_0$	$-i\sigma_y K_0$	$i\sigma_y K_0$	$-e$	$e$

последовательным антиповоротам точки, соответствующей состоянию  $\Psi$ , на угол  $90^\circ$  в функциональном пространстве с базисными векторами  $\xi_\sigma^{(S)}$  [5]. Ось антивращения проходит через начало координат перпендикулярно плоскости квадрата, вершинам которого соответствуют состояния  $K\Psi$ ,  $K^2\Psi = -\Psi$ ,  $K^3\Psi = -K\Psi$  и  $K^4\Psi = \Psi$ . Противоположные вершины квадрата попарно эквивалентны ( $\Psi$ ,  $-\Psi$  и  $K\Psi$ ,  $-K\Psi$ ), а любые соседние вершины не эквивалентны и окрашены разными цветами (см. рисунок, *a*, *b*).

В случае полуцелого спина окрашивание вершин квадрата, соответствующих функциям  $K\Psi$  и  $K^3\Psi = -K\Psi$ , является операцией антиотождествления, которая осуществляет переход от спинора  $\Psi$  к сопряженному спинору  $\Psi^+$  ( $\psi_\sigma \rightarrow \psi_\sigma^*$ ,  $\xi_\sigma^{(S)} \rightarrow (-1)^S \xi_{-\sigma}^{(S)}$ ). В случае целого спина операцией антиотождествления является только окрашивание вершины  $(2S+1)$ -мерного куба, соответствующего состоянию  $K\Psi$ .

Соответствие операторов  $K$ ,  $K^2$ ,  $K^3$  и  $K^4$  элементам симметрии  $4'_z$ ,  $4'_z{}^2$ ,  $4'_z{}^3$  и  $4'_z{}^4 = e$  квадрата с черно-белыми вершинами является наглядным в случае  $S = 1/2$  (см. рисунок, *a*). При полуцелом  $S > 1/2$  такая наглядность теряется из-за невозможности восприятия геометрических образов пространств с числом измерений больше трех. Тем не менее свойства унитарной части оператора  $K$  позволяют установить, что и в этом случае геометрическими образами элементов группы  $4'$  являются четыре антивращения типа  $4'_z$  [5].



Действие операторов  $K$ ,  $K^2$ ,  $K^3$  и  $K^4$  на волновую функцию  $\Psi$ .  $S = 1/2$  (*a*) и  $3/2$  (*b*).

Если наряду с антиповоротами, образующими циклическую группу  $4'$ , учесть остальные четыре элемента обобщенной симметрии квадрата с неэквивалентными соседними вершинами (отражения  $m_{xy}^{(i)}$  относительно диагоналей и антиотражения  $m_x^{(i)}$  относительно прямых, проходящих через центры противоположных сторон;  $i = 1, 2$ ), то расширение классических точечных групп симметрии необходимо выполнить с помощью группы  $4'm'm$ . Из всех 32 точечных групп симметрии расширение с помощью группы  $4'm'm$  допускают только группы  $422$ ,  $4mm$  и  $42m$ . В этом более общем случае существуют также четыре точечные младшие группы обобщенной симметрии — группы четырехцветной симметрии:  $4^{(4'_z)} 2^{(m'_x)} 2^{(m'_{xy})}$ ,  $4^{(4'_z)} m^{(m'_x)} m^{(m'_{xy})}$ ,  $\bar{4}^{(4'_z)} 2^{(m'_x)} m^{(m'_{xy})}$  и  $\bar{4}^{(4'_z)} 2^{(m'_{xy})} m^{(m'_{xy})}$  [5]. Порождающими для первых двух групп магнитной симметрии являются группы  $422$  и  $4mm$ , а для остальных двух — группа  $\bar{4}2m$ . В группе симметрии  $4'm'm$  отражения  $m_{xy}^{(i)}$  и антиотражения  $m_x^{(i)}$  ( $i = 1, 2$ ) в спинорном базисе описываются операторами  $\sigma_x$ ,  $-\sigma_x$  и  $\sigma_z K_0$ ,  $-\sigma_z K_0$ , где  $K_0$  — оператор комплексного сопряжения. Таким образом, группа  $4'm'm$  образована операторами  $i\sigma_y K_0$ ,  $-e$ ,  $-i\sigma_y K_0$ ,  $e$ ,  $\sigma_x$ ,  $-\sigma_x$ ,  $\sigma_z K_0$  и  $-\sigma_z K_0$ , правила умножения которых приведены в таблице.

Структуру группы  $4'm'm$  легко выявить, если через  $g_i$  и  $g_k$  обозначить элементы подгруппы  $4'$  ( $g_i, g_k \in 4'$ ), а через  $h_i$  и  $h_k$  — оставшиеся четыре элемента группы  $4'm'm$ , которые образуют множество  $H$  ( $h_i, h_k \in H$ ). Тогда

$$g_i g_k \in 4', \quad h_i h_k = g_l \in 4'; \quad g_i h_k \in H, \quad h_i g_k \in H. \quad (2)$$

Как видно из (2), все произведения элементов множества  $H$  принадлежат подгруппе  $4'$ .

## 2. Структурные искажения крамерсовых магнитных кластеров как следствие наличия симметрии относительно инверсии времени

Среди элементов точечных групп магнитной симметрии, полученных при расширении классических точечных групп симметрии с помощью циклической груп-

пы  $4'$ , не содержатся повороты либо зеркальные повороты вокруг осей симметрии третьего, пятого и шестого порядков. Отсутствуют также и другие элементы симметрии высокосимметричных фигур. Это означает, что локальная симметрия магнитных кластеров не может быть высокой. В практически важном частном случае тримерных магнитных кластеров треугольник, в вершинах которого расположены  $3d$ - или  $4f$ -ионы с полуполным спином в основном состоянии, не может быть равносторонним. Данные рентгеноструктурного анализа, магнитной восприимчивости, ЭПР-спектроскопии, спиновой теплоемкости, мессбауэровской спектроскопии и нейтронографии, как правило, подтверждают этот вывод [9–13]. При этом во многих случаях экспериментальные данные интерпретируются с привлечением модели антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория [9]. В тех случаях, когда в пределах точности эксперимента длины сторон треугольника (или константы обменного взаимодействия между магнитными ионами) оказываются одинаковыми, неэквивалентность магнитных ионов по-прежнему существует. Однако для ее выявления необходимы более точные измерения.

Группы магнитной симметрии, полученные расширением классических групп с помощью группы  $4'm'm$  (содержащей группу  $4'$  в качестве подгруппы), также являются низкосимметричными. Среди элементов симметрии этих групп отсутствуют, в частности, повороты и зеркальные повороты вокруг осей симметрии третьего, пятого и шестого порядков. Поэтому магнитные кластеры и в этом случае являются низкосимметричными.

Таким образом, структурная асимметрия магнитных кластеров с крамерсовым вырождением энергетических уровней обусловлена наличием симметрии относительно инверсии времени, приводящей в этом случае к специфической структуре четырехцветных групп магнитной симметрии.

### 3. О разложении оператора обращения времени

Оператор обращения времени  $K$  как элемент симметрии неабелевой группы  $4'm'm$  ( $K \in 4'm'm$ ) может быть представлен в виде произведения элементов  $\sigma_z K_0$  и  $\sigma_x$

$$K = i\sigma_y K_0 = \sigma_z K_0 \sigma_x,$$

которое является разложением оператора  $K$  по операторам  $K_1 = \sigma_z K_0$  и  $K_2 = \sigma_x$ ,

$$K = K_1 K_2. \quad (3)$$

Поскольку операторы  $K_1$  и  $K_2$  (которые, так же как и оператор  $K$ , определены с точностью до несущественного постоянного множителя) сами являются элементами симметрии группы  $4'm'm$  ( $K_1, K_2 \in 4'm'm$ ), они коммутируют по отдельности с гамильтонианом  $H$  системы.

Поэтому справедливы следующие соотношения инвариантности:

$$KHK^{-1} = H, \quad K_1HK_1^{-1} = H, \quad K_2HK_2^{-1} = H.$$

Операторы проекций спина  $S_x, S_y, S_z$  ( $\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}$ ) при обращении времени, как известно, меняют знак. Одновременное обращение знаков у всех операторов  $S_x, S_y, S_z$  под действием оператора  $K$  назовем полным обращением движения, а оператор  $K$  — оператором полного обращения времени. В отличие от этого, как следует из соотношений

$$K_1S_xK_1^{-1} = -S_x, \quad K_1S_yK_1^{-1} = S_y, \quad K_1S_zK_1^{-1} = S_z, \quad (4)$$

$$K_2S_xK_2^{-1} = S_x, \quad K_2S_yK_2^{-1} = -S_y, \quad K_2S_zK_2^{-1} = -S_z, \quad (5)$$

оператор  $K_1$  обращает знак только у  $S_x$ , а оператор  $K_2$  — только у  $S_y$  и  $S_z$ . Поэтому  $K_1$  и  $K_2$  являются операторами „частичного“ обращения времени, удовлетворяющими соотношениям  $(K_1K_2)^2 = -e$ ,  $K_1^2 = K_2^2 = e$ .

При наличии внешнего магнитного поля инвариантность гамильтониана относительно операторов  $K_1$  и  $K_2$  из (4) и (5) сохраняется, если изменить знаки  $x$ - и соответственно  $y$ - и  $z$ -проекций вектора напряженности магнитного поля. Однако вопрос о  $K_1$ - и  $K_2$ -инвариантности требует отдельного рассмотрения.

### Список литературы

- [1] Н.А. Jahn, E. Teller. Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937); Н.А. Jahn. Proc. Roy. Soc. **A164**, 117 (1938).
- [2] Б.А. Тавгер, В.Н. Зайцев. ЖЭТФ **30**, 3, 564 (1956).
- [3] М. Хамермеш. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. Мир, М. (1966). 587 с.
- [4] А.М. Заморзаев. Кристаллография **2**, 1, 15 (1957).
- [5] И.И. Жеру. ДАН СССР **268**, 6, 1392 (1983).
- [6] А. Абрагам, М. Гольдман. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. Мир, М. (1984). Т. 1. 300 с.
- [7] И.И. Жеру. В кн.: Всесоюз. симп. по теории симметрии и ее обобщениям. Тез. докл. Кишинев (1980). С. 42.
- [8] Е. Вингер. Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров. ИЛ, М. (1971). 443 с.
- [9] Б.С. Цукерблат, М.И. Белинский. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Штиинца, Кишинев (1983). 279 с.
- [10] Tagano Mikio. J. Phys. Soc. Jap. **33**, 5, 1312 (1972).
- [11] J.F. Duncan, C.R. Kanekar, K.F. Mok. J. Chem. Phys. Soc. (A) **480** (1969).
- [12] J.J. Long, W.T. Robinson, W.P. Tappmeyer, D.L. Bridges. J. Chem. Phys. Soc. Dalton Trans. **6**, 573 (1973).
- [13] K.I. Turta, A.O. Solonenko, I.I. Bulgak, F.K. Jovmir, M. Rosenberg, P. Stelmasyk, G. Filoti. J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. **190**, 2, 347 (1995).