УДК 539.124.143

ПРИРОДА НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ОБОБЩЕННОГО СПИНОВОГО ГАМИЛЬТОНИАНА И СПОСОБЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

А. Б. Ройцин

Разработан способ максимального сокращения числа параметров в методе матрицы возмущений (ММВ). Получены точные выражения для параметров соответствующих матриц унитарного преобразования. Установлена связь между параметрами исходной матрицы возмущения (МВ) и сокращенной. Рассчитано и приведено общее число сокращаемых параметров. Предложена процедура микрорасчета параметров сокращенной МВ. Установлена причина неоднозначности обобщенного спинового гамильтониана (ОСГ) и подтверждена правильность ОСГ и ММВ. Рассмотрения приведены для произвольной локальной симметрии и величины спина S парамагнитного центра (ПЦ), а результаты расчетов приведены для всех точечных групп и значений полуцелого спина вплоть до $S=7/2$.

1. Трудности при использовании ОСГ [1-3] в радиоспектроскопии твердого тела и физике магнетизма связаны с его переполнением: наблюдаемые характеристики спектра (например, резонансные значения магнитного поля) выражаются через комбинации параметров, число которых меньше общего числа параметров ОСГ. Возникла, таким образом, проблема «лишних» слагаемых ОСГ, которые в принципе не могут быть определены из эксперимента, а для описания последнего оказалось возможным их не учитывать. Появились в связи с этим и сомнения в правильности ОСГ. Для изучения этого вопроса и выяснения возможности адекватного описания экспериментальных данных проведен ряд работ. Так, было найдено [4] унитарное преобразование, позволяющее значительно сократить число лишних параметров и одновременно установить, что ММВ [5] также содержит лишние параметры, но число их меньше, чем у ОСГ. В [6] рассмотрен вопрос о максимальном сокращении числа слагаемых ОСГ и предложено для этой цели отбрасывать в операторе зеемановской энергии часть его слагаемых.[1]

Для обоснования необходимости и процедуры сокращения параметров ОСГ следует убедиться в его правильности. Если правильность установлена, необходимо понять, почему ОСГ содержит лишние слагаемые и почему их именно столько для данных S и точечной группы. Последнее важно, в частности, для приложений.

Существенным в теории ОСГ является вопрос о микрорасчете его констант. Методика этого расчета сама по себе нетривиальна. При отбрасывании же ряда слагаемых процедура вычисления оставшихся параметров резко меняется и сильно усложняется, так как «простое отбрасывание» неявно предполагает реализацию некоего унитарного преобразования. При таком преобразовании необходимо знать его матрицу и связь нового набора параметров с исходным. Трудности при нахождении этих соотношений на базе метода ОСГ резко возрастают с увеличением S. Поэтому фактически были рассмотрены лишь ситуации с $S=1/2$.

Для решения упомянутых выше проблем и, в частности, для установления простых аналитических соотношений (при произвольных S) между

[1] Ссылки на другие работы можно найти в [4, 6].

исходными и преобразованными параметрами теории, а также между параметрами теории и матричными элементами (МЭ) матриц унитарных преобразований в данной статье использован более общий, чем метод ОСГ, подход — ММВ [5, 7]. Рассмотрен наиболее актуальный и сложный случай полуцелого спина. Результаты кратко сформулированы в аннотации и обсуждаются в конце статьи.

2. В наиболее общем случае симметрии C_1 имеется только одно двузначное неприводимое представление (НП) и все энергетические уровни ПЦ с любым S характеризуются лишь им. Пусть φ_1 и φ_2 — базис этого НП.[2] Для него матрица m зеемановского оператора возмущения $-\mu\mathbf{H}$, представляющего диагональные блоки всей МВ, имеет вид

$$m_{22}=-m_{11}=\sum_{k=x,\,y,\,z} g_{zk}H_k,\quad m_{12}=m_{21}^*=\sum_{k=x,\,y,\,z}(g_{xk}+ig_{yk})\,H_k, \tag{1}$$

$g_{k'k}$ — параметры теории.

Существует эквивалентный базис Ψ_1 и Ψ_2, связанный с исходным соотношением [8, 9]

$$\Psi_i=\sum_j p_{ji}\varphi_j, \tag{2}$$

где

$$p_{11}=p_{22}^*=a,\quad p_{21}=-p_{12}^*=b,\quad |a|^2+|b|^2=1,$$

т. е. унитарная матрица p содержит в общем случае три произвольных параметра. В базисе Ψ_i МВ M имеет вид (1), в котором осуществлена замена $m\to M$, $g\to G$. При этом параметры G и g связаны соотношениями

$$G_{\substack{x\\y}k}=r_k\left[\pm\cos\tau_k\sin\beta\,{\cos \atop \sin}\,\mu+\sin\tau_k\left(\pm\cos\beta\cos\nu_k\,{\cos \atop \sin}\,\mu+\sin\nu_k\,{\sin \atop \cos}\,\mu\right)\right],$$

$$G_{zk}=r_k\,(\cos\tau_k\cos\beta-\sin\beta\sin\tau_k\cos\nu_k), \tag{3}$$

где

$$g_{\substack{x\\y}k}=r_k\sin\tau_k\,{\cos \atop \sin}\,\varphi_k,\quad g_{zk}=r_k\cos\tau_k,\quad k=x,\ y,\ z,\quad \mu=\alpha+\delta,$$

$$\nu_k=\varphi_k+\delta-\alpha,\quad a=\cos(\beta/2)\exp(i\alpha),\quad b=\sin(\beta/2)\exp(i\delta).$$

Геометрический смысл соотношений (3) состоит в том, что два набора векторов $\mathbf{g}_x(g_{xx},\ g_{yx},\ g_{zx})$, $\mathbf{g}_y$, $\mathbf{g}_z$ и $\mathbf{G}_x$, $\mathbf{G}_y$, $\mathbf{G}_z$ заданы в двух разных системах координат, повернутых относительно друг друга на углы типа Эйлера β, $\alpha-\delta$ и μ. Осуществим такой поворот, при котором ось z новой системы координат совпадает с направлением g_z. В этом случае $\beta=-\tau_z$, $\alpha-\delta=\varphi_z$ и $G_{xz}=G_{yz}=0$, $G_{zz}=r_z$. Осуществляя далее поворот в плоскости xy новой системы координат на угол

$$\mu=\operatorname{arc\,tg}\{\sin\tau_x\sin(\varphi_x-\varphi_z)/[\sin\tau_x\cos\tau_z\cos(\varphi_x-\varphi_z)-\cos\tau_x\sin\tau_z]\},$$

получим $G_{yx}=0$. Таким образом, произвол в выборе параметров матрицы P можно полностью исключить, используя лишь диагональные блоки, в которых остается по 6 параметров G. При этом в недиагональных блоках остается их по-прежнему 12. Из изложенного видно, что расчет общего числа параметров K_1 сводится к нахождению числа энергетических зазоров, числа диагональных и недиагональных блоков. В результате $K_1=(S+1)\times\times(6S+1)$, а общее число сокращенных параметров $K_2=3\,(S+1/2)$.

3. В случае других групп элементы симметрии двояко влияют на общее число параметров: непосредственно сокращают число параметров МВ [5, 7] и меняют структуру матрицы p. Пусть c — генерирующий элемент группы симметрии. Тогда

[2] Здесь и ниже индекс, отличающий однотипные НП, будем для простоты опускать.

$$c\Psi_i = \sum_j c_{ji}\Psi_j = \sum_j c_{ji} \sum_{j'} p_{j'j}\varphi_{j'}. \qquad (4)$$

С другой стороны,

$$c\Psi_i = \sum_j p_j c\varphi_j = \sum_j p_{ji} \sum_{j'} c_{j'j}\varphi_{j'}. \qquad (5)$$

Приравнивая правые части равенств (4) и (5), получим дополнительные к (2) соотношения для элементов матрицы p

$$\sum_j (c_{ji}p_{j'j} - p_{ji}c_{j'j}) = 0.$$

Проиллюстрируем сказанное для группы C_2. Матрица c единственного НП имеет вид [7] $c_{11}=c_{22}^*=i$, $c_{12}=c_{21}=0$. В результате $b=0$, $|a|=1$ и произвольным параметром остается лишь α. Исходная МВ для диагонального блока имеет вид (1), в котором [7] $g_{xz}=g_{yz}=g_{zx}=g_{zy}=0$, т. е. остается 5 параметров. Подставляя эти значения в (3), получим

$$G_{xz} = G_{yz} = G_{zx} = G_{zy} = 0, \quad G_{zz} = r_z, \quad G_{xx} = r_x \cos(\varphi_x - 2\alpha),$$
$$G_{yx} = r_x \sin(\varphi_x - 2\alpha), \quad G_{xy} = r_y \cos(\varphi_y - 2\alpha), \quad G_{yy} = r_y \sin(\varphi_y - 2\alpha).$$

Выбирая α в виде $\alpha=\varphi_x/2$, получим $G_{yx}=0$, $G_{xx}=r_x$, т. е., ориентируя и вектор $\mathbf{G}$ вдоль оси x новой системы координат, можно сократить число параметров в диагональном блоке на единицу. В результате $K_1=(3S+ +1/2)(S+3/2)$, $K_2=S+1/2$.

В ряде групп (например, C_{2v}, C_{4v}) из-за наличия нескольких генерирующих элементов параметры матрицы p фиксируются и нет произвола для сокращения параметров МВ. Остается лишь знаковый произвол типа $\sin\alpha=0$, который сказывается только в недиагональных блоках, но к сокращению параметров не приводит. Наоборот, в других группах (таких, как C_3, C_6) из-за специфичности вида генерирующих элементов для некоторых НП произвол в выборе параметров p-матрицы таков, что он не исключается полностью даже в диагональных блоках, и его следует использовать для сокращения параметров в недиагональных блоках МВ.

Результаты расчетов K_1 и K_2 для всех точечных групп и значений спина вплоть до $S=7/2$ приведены в таблице. Полученные цифры совпадают с данными [6] для рассмотренных там некоторых групп и спинов, кроме случая $S=3/2$ для группы C_3.[3] В [5, 7] для этого же случая приводится цифра 9. Отличие связано с тем, что в [5, 7] учитывался лишь произвол в фазовом множителе каждой функции, т. е., имея в виду (2), полагалось $b=0$. Это оправдано для НП Γ_4 (обозначения по [7]), где симметрия автоматически дает $b=0$. В случае же НП Γ_5 симметрия не налагает условий на матричные элементы (МЭ) матрицы p, поэтому общее число произвольных параметров в волновых функциях (ВФ) НП Γ_4 и Γ_5 равно 4, а не 2. При сопоставлении наших результатов с [6] мы учли, что в ММВ «по определению» уже проведено предварительное сокращение числа слагаемых ОСГ — опущены слагаемые, описывающие взаимодействие с внутрикристаллическим электрическим полем и содержащие операторы с отличными от нуля недиагональными МЭ. Поэтому число сокращенных параметров в ММВ будет меньше или равно числу K_2 для ОСГ, но общее число оставшихся независимых параметров K_1 должно совпадать.

4. Хотя проведенное выше рассмотрение касается наиболее актуального случая возмущения — зеемановского взаимодействия, — оно может быть непосредственно перенесено и на другие виды возмущения (сверхтонкие и обменные взаимодействия, влияние электрического поля, давления и т. д.). При одновременном их учете с оператором $-\mu\mathbf{H}$ (что обычно

---

[3] В [6] содержится опечатка: цифру 6 в разделе «Заключение» следует исправить на 7 (согласовано с автором).

Общее число независимых K_1 и сокращенных K_2 параметров матрицы оператора зеемановской энергии

S	Совокупности групп [2, 3]																					
	σ_1		σ_2		σ_3		σ_4		σ_5		σ_6		σ_7		σ_8		σ_9		σ_{10}		σ_{11}	
	C_1 C_i		C_2 C_s C_{2h}		C_{2v} D_2 D_{2h}		C_4 S_4 C_{4h}		C_{4v} D_4 D_{2d} D_{4h}		C_3 S_6		C_{3v} D_3 D_{3d}		C_6 C_{3h} C_{6h}		C_{6v} D_6 D_{3h} D_{6h}		T T_h		O T_d O_h	
	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
1/2	6	3	4	1	3	0	2	1	2	0	2	1	2	0	2	1	2	0	1	0	1	0
3/2	25	6	15	2	10	0	7	2	6	0	7	4	6	1	5	2	5	0	3	0	2	0
5/2	56	9	32	3	20	0	16	3	12	0	18	5	13	1	10	3	9	0	7	0	5	0
7/2	99	12	55	4	33	0	27	4	19	0	33	6	22	1	18	4	14	0	12	0	8	0

соответствует условиям эксперимента) следует учитывать, в какой степени последний уже исключил произвол в выборе Ψ-функций, а также характер многочастичности задачи.

Остановимся подробней на операторе гайзенберговского обменного взаимодействия трех электронов, который в форме спинового гамильтониана имеет вид

$$\mathbf{W} = A\,(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2) + B\,(\mathbf{S}_2\mathbf{S}_3) + C\,(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3). \qquad (6)$$

Его собственные значения известны⁴ [8]

$$\mathcal{E}_1^{(4)} = l, \quad \mathcal{E}_{2,3}^{(2)} = -l \pm (1/2)\,(A^2 + B^2 + C^2 - AB - AC - BC)^{1/2}, \; l = (A + B + C)/4,$$

т. е. характеризуются двумя зазорами (параметрами), хотя в исходном операторе (6) 3 константы. Верхний индекс у E означает кратность вырождения уровня. В рамках ММВ возмущением является электростатическое взаимодействие между электронами, а исходные ВФ являются базисом НП группы перестановок π_3, [1^3] и [21] (обозначения см., например, в [10]). МВ (4×4), соответствующая суммарному спину S=3/2, содержит лишь равные диагональные МЭ, а две одинаковые МВ (2×2), соответствующие спинам S=1/2, содержат наряду с диагональными МЭ V_{ii} недиагональные МЭ V_{ij}. Ситуация здесь аналогична отысканию в рамках ММВ МЭ потенциала внутрикристаллического электрического поля, преобразующегося по единичному НП точечной группы [7]. Поэтому по аналогии с [4] существует унитарный оператор U, диагонализирующий матрицу обменного взаимодействия, относящуюся к спинам S=1/2. В рассматриваемом случае он имеет вид

$$U_{22} = -U_{11} = d_1,\ U_{12} = U_{21} = d_2,\ t_{21} = V_{22} - V_{11},$$

$$d_{1,2} = 1/\sqrt{2} \cdot [1 \mp t_{21}\,(t_{21}^2 + 4V_{12}^2)^{-1/2}]^{1/2}.$$

Недавно обнаружено [11], что и в ОСГ обменного взаимодействия четырех спинов, включающего негайзенберговское взаимодействие, содержатся лишние параметры. Наконец, заметим, что количество лишних слагаемых в обменном взаимодействии может уменьшиться до нуля при наличии в задаче симметрии [11, 12].

5. Переходя к обсуждению результатов, прежде всего отметим, что неоднозначность ОСГ является прямым следствием неоднозначности в исходных ВФ, так как ОСГ есть не что иное, как операторная форма

⁴ В [8] на стр. 260 следует под корнем опустить множитель 9/4.

записи совокупности МЭ. Последние, являясь еще ненаблюдаемыми параметрами, полностью сохраняют произвол, принадлежавший ВФ. Поэтому ОСГ, хотя и сохраняет в несколько иной форме нефизичность, присущую ВФ, не является ошибочным (разумеется, если он получен правильно в соответствии с требованиями, связанными с величиной спина, локальной симметрией ПЦ и симметрией по отношению к инверсии времени [1-3]). Задача состоит лишь в том, чтобы увидеть эту несколько завуалированную нефизичность и не пытаться «найти фазовый множитель ВФ».

ММВ является эффективным и строгим методом анализа рассмотренной неоднозначности. Он позволяет произвольные параметры матрицы p связать с исходными МЭ и, таким образом, в простом аналитическом виде получить выражения для преобразованных МЭ независимо от величины спина. Это обстоятельство прежде всего важно для численных расчетов МЭ. Дело в том, что исходные МЭ вычисляются в некотором произвольном исходном базисе. И эти расчеты надо использовать для нахождения новой, сокращенной, совокупности МЭ. Найденные в ММВ связи между МЭ p-матрицы и МЭ МВ можно использовать и для нахождения параметров унитарного оператора Ф, непосредственно преобразующего исходный ОСГ в максимально сокращенный [6], для чего достаточно перейти от представления симметризованных функций к представлению углового момента [7]. Непосредственное нахождение параметров оператора Ф, как показано в [6], вызывает значительные трудности даже для небольших значений S. Наконец, отметим, что использование ММВ для описания обменных взаимодействий дает возможность автоматически исключать лишние параметры.

Выражаю благодарность В. Г. Грачеву за обсуждение рукописи.

Литература

[1] *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
[2] *Roitsin A. B.* Phys. St. Sol. (b), 1981, vol. 104, N 1, p. 11—35.
[3] *Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф.* и др. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. М.: Наука, 1981. 332 с.
[4] *Грехов А. М., Ройцин А. Б.* ФТТ, 1976, т. 18, № 8, с. 2470—2472.
[5] *Koster G. F., Statz H.* Phys. Rev., 1959, vol. 113, N 2, p. 445—454; vol. 115, № 6, p. 1568—1577.
[6] *Грачев В. Г.* ЖЭТФ, 1987, т. 92, № 5, с. 1834—1844.
[7] *Ройцин А. Б.* Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии. Киев: Наукова думка, 1973. 100 с.
[8] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. М., 1963. 702 с.
[9] *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973, т. 2. 349 с.
[10] *Каплан И. Г.* Симметрия многоэлектронных систем. М.: Наука, 1969. 408 с.
[11] *Артамонов Л. В., Моздор Е. В., Ройцин А. Б.* ДАН СССР, 1988, т. 148, № 1, с. 83—86.
[12] *Артамонов Л. В., Грехов А. М., Ройцин А. Б.* ДАН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1115—1119.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
25 марта 1988 г.