

推广的等效自旋哈密顿^{* 1)}

林福成 祝繼康²⁾ 黄武漢
(中国科学院)

提 要

本文用羣論的方法提出一种推广的等效自旋哈密頓 $\mathcal{H}_{SG}$, 用它来描述晶体中过渡族离子的順磁共振性質. $\mathcal{H}_{SG}$ 严格地考虑了空間和時間的对称性質. 在一阶微扰計算的近似上, 証明自旋空間的不可約張量組 $T_{LM}(L=0, 1, \dots, 2S)$ 可以完全描述基态有 $2S+1$ 个能級的順磁离子的行为. 本文給出了某些常見点羣对称度的不可約張量的形式. 这样求出的 $\mathcal{H}_{SG}$ 和 Koster-Statz 矩陣完全等价.

一、引 言

目前用来描述电子順磁共振的等效自旋哈密頓, 可以由普通的微扰理論推算出来. 很久以来就发现这样一个事实, 即由实验定出其参数的等效自旋哈密頓, 在大多数的情况下, 能很好地描述順磁离子的能級分布, 但是这些参数(特别是零場分裂)与由理論計算的結果有很大出入. 例如, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (紅宝石)的参数目前最好的結果是 Sugano 和 Peter^[1] 計算出来的, 其中零場分裂参数 $2D$ 的实验值为 0.38 厘米^{-1} , 計算結果等于 0.24 厘米^{-1} . 产生这种情况的原因是推导等效自旋哈密頓時应用了 Wigner-Eckart 定理, 写出依赖于对称性的部分之后, 把約化矩陣元留待实验决定. 由于对称性知道得相当准确, 所以能很好地和实验相符合. 但是如果由理論上来算出这些参数, 則因为难免要采用比实际情况簡單的模型(例如沒有考虑組态之間的相互作用, 共价鍵等等, 或虽考虑了这些作用, 但仍比实际情况要簡單), 以便計算能够实际进行, 因此算不准确.

1958年, Koster^[2] 証明了有限羣的 Wigner-Eckart 定理. 利用它, Koster 和 Statz^[3] 提出一种新的描述順磁离子塞曼能級的新形式, 本文簡称之为 K-S 矩陣. 同时, 他們还对立方場中 Fe^{3+} 的等效自旋哈密頓中与磁場有关的部分添加了自旋算符的高次項, 使之和 K-S 矩陣完全等同. 但是他們並沒有指出可以这样做的理由, 也未談到对更普遍的情况能否作这样的推广.

本文的目的, 就在于証明这样的推广是可以的, 并找出在最常見的点羣对称度下推广的等效自旋哈密頓 $\mathcal{H}_{SG}$ 的形式. 这样的算符形式, 和 K-S 矩陣形式是完全平行、完全等价的.

* 1963年7月24日收到.

1) 本文曾在1963年物理学会年会上宣讀过.

2) 中国科学技术大学1963年应屆毕业生.

二、推广的等效自旋哈密顿

在大多数的过渡族离子中,特别是在顺磁量子放大器感兴趣的许多离子中,它们在晶格环境下的基态常常可以作为全旋转群某一不可约表示 $D^{(S)}$ 的基。例如最低轨道态为单态时,其多重性完全由自旋多重性决定,在未考虑自旋轨道耦合之前的本征态构成 $D^{(S)}$ 的基,其中 S 为基态的真正自旋量子数;对于大多数最低轨道态为简并态的情况,往往在晶场和自旋轨道耦合的联合作用下,最低态为 Kramers 双重态,它们必然构成 $D^{(1/2)}$ 的基。习惯上称等效自旋量子数 $S = 1/2$ 。

此外,在大多数情况下,第一激发态远离基态。例如,铁族的情况,这个能量差约为 10^3-10^4 厘米 $^{-1}$ 的数量级。比起顺磁离子在磁场中的塞曼能量

$$\mathcal{H}_1 = g\beta\mathbf{H}\cdot\mathbf{J}' \quad (1)$$

来,一般要大得多,其中 $\mathbf{J}' = \mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ 。在目前所能获得的磁场强度看来,只需计算 $\mathcal{H}_1$ 的一阶微扰,即在基态中计算 $\mathcal{H}_1$ 的矩阵就够了。二阶微扰量

$$\sum_n \frac{|\langle 0|\mathcal{H}_1|n\rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad (2)$$

完全可以忽略,其中 0 标记基能级, n 标记激发能级。下面,我们将从这两个前提出发,得到所需要的结果。

把顺磁离子的整个哈密顿记为 $\mathcal{H}$, 其中塞曼能部分记为(1)式的 $\mathcal{H}_1$, 其他部分(包括自由离子的哈密顿和在晶场环境中的能量)记为 $\mathcal{H}_0$, 则有

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1. \quad (3)$$

明显地, $\mathcal{H}_0$ 为格位群单位表示的基。 $\mathcal{H}_0$ 的基态 $|u_{ai}\rangle$, 构成格位群某一表示(不一定是不可约的) Γ_a 的基, 其中 $i = 1, 2, \dots, 2S + 1$; S 是等效自旋数。现在我们的任务就是计算 $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ 在 $|u_{ai}\rangle$ 中的能量和本征态。为此,我们必需计算象

$$\langle u_{ai}|\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1|u_{\beta j}\rangle \quad (4)$$

这样的矩阵元。

Koster 所证明的结果^[2], 可用我们更为熟悉的符号写出为

$$\begin{aligned} \langle u_{ai}|P_{rk}|u_{\beta j}\rangle &= \langle u_a||P_r||u_{\beta}\rangle_1 V_1 \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ i & j & k \end{pmatrix} + \\ &+ \langle u_a||P_r||u_{\beta}\rangle_2 V_2 \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ i & j & k \end{pmatrix} + \dots + \langle u_a||P_r||u_{\beta}\rangle_{C_r} V_{C_r} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ i & j & k \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $|u_{ai}\rangle$ 和 $|u_{\beta j}\rangle$ 分别为表示 Γ_a 的第 i 个基和 Γ_{β} 的第 j 个基; 算符 P_{rk} 为不可约表示 Γ_r 的第 k 个基。(5)式表示, 如果 $\Gamma_a^* \times \Gamma_{\beta}$ 包含不可约表示 Γ_r^* 一共 C_r 次, 则等号左边的矩阵元可分为 C_r 项之和, 每一项是两个因子的乘积: 约化矩阵元 $\langle u_a||P_r||u_{\beta}\rangle$ 只与 α, β, γ 以及具体的物理性质有关, 与 i, j, k 无关; $V \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ i & j & k \end{pmatrix}$ 只与对称性质有关, 可称为有限群的 V 系数。Koster 和 Statz^[3] 从(5)式出发, 计算了(4)式, 得到 K-S 矩阵。为了要得到我们的算符形式, 必需找出 C_r 个线性无关的算符 $Q_{rk}^{(1)}, Q_{rk}^{(2)}, \dots, Q_{rk}^{(C_r)}$, 它们在格位群中的变换性质完全和 P_{rk} 一样, 即构成 Γ_r 不可约表示的第 k 个基; 同时矩阵元 $\langle u_{ai}|Q_{rk}^{(n)}|u_{\beta j}\rangle$ 对所有的 i, j, k 不全为零。容易证明, 由(5)式可得

$$\langle u_{ai} | P_{\gamma k} | u_{\beta j} \rangle = a_1 \langle u_{ai} | Q_{\gamma k}^{(1)} | u_{\beta j} \rangle + a_2 \langle u_{ai} | Q_{\gamma k}^{(2)} | u_{\beta j} \rangle + \cdots + a_{c_\gamma} \langle u_{ai} | Q_{\gamma k}^{(c_\gamma)} | u_{\beta j} \rangle, \quad (6)$$

其中 $a_1, a_2, \cdots, a_{c_\gamma}$ 是与 i, j, k 无关的参数。我們得到的(6)式,可称为有限羣中的算符等价形式。

在我們的情况中, $\Gamma_\alpha = \Gamma_\beta$, 它們都是全旋轉羣不可約表示 $D^{(S)}$ 在格位羣下約化所得各不可約表示之和。因此,不可約张量組 $T_{LM} (L = 0, 1, \cdots, 2S)$ 在 $|u_{ai}\rangle$ 表象中的矩陣不全为零。这样的张量的数目共有

$$\sum_{S'=0}^{2S} (2S' + 1) = (2S + 1)^2 \quad (7)$$

个,它們都是綫性无关的。这些 T_{LM} 的矩陣的綫性組合,能构成任意一个 $(2S + 1) \times (2S + 1)$ 的矩陣。另一方面,

$$D^{(S)} \times D^{(S)} = \sum_{S'=0}^{2S} D^{(S')}, \quad (8)$$

故从这些 T_{LM} 中可以找出,而且仅仅可以找出 c_γ 个所需要的等价算符 $Q_{\gamma k}^{(\gamma)}$ 来。这些 Q 算符是 T_{LM} 的綫性組合,并构成格位羣不可約表示 Γ_γ 的基,即为格位羣对称度的不可約张量。

其次,記 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 是 $\mathcal{H}_0$ 的等价算符。由于在 Kramers 算符作用下有

$$K \mathcal{H}_0 K^{-1} = \mathcal{H}_0, \quad (9)$$

故 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 也应有同样的時間反演特性,即

$$K \mathcal{H}_{SG}^0 K^{-1} = \mathcal{H}_{SG}^0. \quad (10)$$

注意到 $\mathcal{H}_0$ 和 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 都应是厄密算符,故 T_{LM} 只能以下式出現:

$$AT_{LM} + (-1)^M A^* T_{L-M}. \quad (11)$$

同时, T_{LM} 在時間反演时有特性

$$KT_{LM}K^{-1} = (-1)^{L+M} T_{L-M}, \quad (12)$$

故有

$$K[AT_{LM} + (-1)^M A^* T_{L-M}]K^{-1} = (-1)^L [AT_{LM} + (-1)^M A^* T_{L-M}]. \quad (13)$$

所以 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 是由 L 为偶数并組成格位羣单位表示的 T_{LM} 綫性組合所构成。同理,因为

$$K \mathbf{J}' K^{-1} = -\mathbf{J}', \quad (14)$$

所以 $\mathcal{H}_1$ 的等价算符 $\mathcal{H}_{SG}^1$ 只能由 L 为奇数的 T_{LM} 选出,它們的变换性質和 $\mathbf{J}'$ 的变换性質相同。

很明显,由于(5)式和(6)式是完全等价的,所以我們的結果和 K-S 矩陣是完全一样的。这样得到的总的等价算符

$$\mathcal{H}_{SG} = \mathcal{H}_{SG}^0 + \mathcal{H}_{SG}^1$$

称为推广的等效自旋哈密頓,它包括了普通的等效自旋哈密頓的所有的項。在等效自旋 S 等于 $1/2, 1$ 时,普通的和推广的自旋哈密頓的形式完全一致;在 $S > 1$ 时,推广的形式比普通的形式多出了一些項,这些項一般与依赖于磁場部分有关,并且是等效自旋算符的高阶項。

三、常见的点群对称度的不可约张量

为了要得到自旋空间的不可约张量组, 可以采用下面的步骤:

$$\left. \begin{aligned} T_{LL} &= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} S_+ \right)^L, \\ [S_-, T_{LM}] &= [L(L+1) - M(M-1)]^{1/2} T_{LM-1}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

所有 $L \leq 5$ 的 T_{LM} , 在附录一中给出.

由于在 T_{LM} 中使用 $S_{\pm}$ 比使用 S_x, S_y 方便, 所以 $\mathcal{H}_1$ 的表达式写成

$$\mathcal{H}_1 = g\beta \left(\frac{1}{2} H_- J'_+ + \frac{1}{2} H_+ J'_- + H_x J'_x \right). \quad (16)$$

在 $\mathbf{J}'$ 的三个分量构成格位群二维以上的不可约表示时, 比下列的表达式

$$\mathcal{H}_1 = g\beta (H_x J'_x + H_y J'_y + H_z J'_z) \quad (17)$$

更为方便. 后者只在 $\mathbf{J}'$ 的三个分量分别构成格位群的一个一维的不可约表示时才使用.

为了要得到格位群对称度的不可约张量, 可以使用投影算符的方法. 把投影算符用产生算符来表示是方便的. 求单位表示的不可约张量还可以用更简单的方法. 例如, 为了要从 $L=4$ 的 T_{LM} 中挑出八面体群的单位表示, 可以利用 O 群的产生算符 C_4^* 和 $C_3^{(III)}$. 假定 O 群的单位表示是

$$\mathcal{H}_{SG}^0 = \sum_M A_{LM} T_{LM},$$

旋转 C_4^* 的 Euler 角 $(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{\pi}{4}, 0, 0 \right)$, 利用 $D^4(\alpha, \beta, \gamma)$ 的变换矩阵^[4], 可得

$$\mathcal{H}_{SG}^0 = A_{40} T_{40} + (A_{44} T_{44} + A_{44}^* T_{4-4}).$$

旋转 $C_3^{(III)}$ 的 Euler 角为 $(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\pi, \frac{\pi}{2}, 0 \right)$, 由 $D^4(\alpha, \beta, \gamma)$ 可得

$$A_{44} = \sqrt{\frac{5}{14}} A_{40} = A_{44}^*.$$

因此, 最后我们可得到

$$\mathcal{H}_{SG}^0 = A_{40} \left[T_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (T_{44} + T_{4-4}) \right]. \quad (18)$$

在表 1 至表 6 中, 给出 $D^{(L)}$ 的基在常见格位群中的约化, $L = 1, 2, \dots, 5$. 能描述等效自旋 $S \leq \frac{5}{2}$ 的哈密顿算符都可由这些表所给的形式很方便地构成. 为了本文的目的, 表中只给出单位表示的不可约张量和变换性质与 $\mathbf{J}'$ 相同的不可约张量. 在原则上, 这些张量都可用上述的方法求出, 但是, 在对称度较低的点群中, 可以直接与标准基比较而得出. 此外, 有时候 $D^{(L)}$ 在某一格位群中约化成几个相同的不可约表示, 表中用几行来表示. 很明显, 同一行的分量有相同的约化矩阵元, 但不同行的分量的约化矩阵元一般是不同的.

我们讨论两个例子以阐明表 1 至表 6 的用法. 第一个例子是等效自旋 $S = 3/2$ 的

表 1. O 羣和 T_d 羣

	A_1	T_1		
	J'^2	J'_z	J'_+	J'_-
$D^{(1)}$		T_{10}	$-\sqrt{2}T_{11}$	$\sqrt{2}T_{1-1}$
$D^{(8)}$		T_{30}	$\frac{\sqrt{5}}{2}T_{3-3} + \frac{\sqrt{3}}{2}T_{31}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2}T_{33} - \frac{\sqrt{3}}{2}T_{3-1}$
$D^{(4)}$	$T_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}}(T_{44} + T_{4-4})$			
$D^{(5)}$		T_{50}	$-\frac{3\sqrt{7}}{8}T_{55} - \frac{\sqrt{35}}{8}T_{5-3} - \frac{\sqrt{30}}{8}T_{51}$	$\frac{3\sqrt{7}}{8}T_{5-5} + \frac{\sqrt{35}}{8}T_{53} + \frac{\sqrt{30}}{8}T_{5-1}$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(T_{54} + T_{5-4})$	$-\frac{\sqrt{5}}{8}T_{55} + \frac{9}{8}T_{5-3} - \frac{\sqrt{42}}{8}T_{51}$	$\frac{\sqrt{5}}{8}T_{5-5} - \frac{9}{8}T_{53} + \frac{\sqrt{42}}{8}T_{5-1}$

表 2. D_4 羣, C_{4v} 羣, D_{2d} 羣

	A_1	A_2	E	
	J'^2	J'_z	J'_+	J'_-
$D^{(1)}$		T_{10}	$-T_{11}$	T_{1-1}
$D^{(2)}$	T_{20}			
$D^{(3)}$		T_{30}	$-T_{31}$	T_{3-1}
			$-T_{3-3}$	T_{33}
$D^{(4)}$	T_{40}			
	$T_{44} + T_{4-4}$			
$D^{(5)}$		T_{50}	$-T_{51}$	T_{5-1}
		$T_{54} + T_{5-4}$	$-T_{5-3}$	T_{53}
			$-T_{55}$	T_{5-5}

表 3. D_6 羣, C_{6v} 羣, D_{3h} 羣

	A_1	A_2	E	
	J'^2	J'_z	J'_+	J'_-
$D^{(1)}$		T_{10}	$-T_{11}$	T_{1-1}
$D^{(2)}$	T_{20}			
$D^{(3)}$		T_{30}	$-T_{31}$	T_{3-1}
$D^{(4)}$	T_{40}			
$D^{(5)}$		T_{50}	$-T_{51}$	T_{5-1}
			$-T_{5-5}$	T_{55}

表 4. D_3 羣和 C_{3v} 羣

	A_1	A_2	E	
	J'^2	J'_z	J'_+	J'_-
$D^{(1)}$		T_{10}	$-T_{11}$	T_{1-1}
$D^{(2)}$	T_{20}			
$D^{(3)}$		T_{30}	$-T_{31}$	T_{3-1}
		$-T_{33} + T_{3-3}$	T_{3-2}	T_{32}
$D^{(4)}$	T_{40}			
	$T_{43} - T_{4-3}$			
$D^{(5)}$		T_{50}	$-T_{51}$	T_{5-1}
			T_{5-2}	T_{52}
		$-T_{53} + T_{5-3}$	T_{54}	T_{5-4}
			$-T_{5-5}$	T_{55}

表 5. C_3 羣

	A_1	E	
	J'^2, J_z	J'_+	J'_-
$D^{(1)}$	T_{10}	$-T_{11}$	T_{1-1}
$D^{(2)}$	T_{20}		
$D^{(3)}$	T_{30}	$-T_{31}$	T_{3-1}
	T_{33}		
	T_{3-3}	$-T_{3-2}$	T_{32}
$D^{(4)}$	T_{40}		
	T_{43}		
	T_{4-3}		
$D^{(5)}$	T_{50}	$-T_{51}$	T_{5-1}
	T_{53}	$-T_{5-2}$	T_{52}
		$-T_{54}$	T_{5-4}
	T_{5-3}	$-T_{5-5}$	T_{55}

离子在立方場中的情况, 可以由表 1 直接写出:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{SG} = & a\beta H_z T_{10} + \frac{1}{2} a\beta H_+ \sqrt{2} T_{1-1} + \frac{1}{2} a\beta H_- (-\sqrt{2} T_{11}) + \\
 & + b\beta H_z T_{30} + \frac{1}{2} b\beta H_+ \left[-\frac{\sqrt{5}}{2} T_{33} - \frac{\sqrt{3}}{2} T_{3-1} \right] + \\
 & + \frac{1}{2} b\beta H_- \left[\frac{\sqrt{5}}{2} T_{3-3} + \frac{\sqrt{3}}{2} T_{31} \right],
 \end{aligned}$$

表 6. D_2 羣和 C_{2v} 羣

D_2	A_1	B_1	B_2	B_3
C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
	J'^2	J'_z	J'_x	J'_y
$D^{(1)}$		T_{10}	$T_{1-1} - T_{11}$	$T_{11} + T_{1-1}$
$D^{(2)}$	T_{20}			
	$T_{22} + T_{2-2}$			
$D^{(3)}$		T_{30}	$-T_{31} + T_{3-1}$	$T_{31} + T_{3-1}$
		$T_{32} + T_{3-2}$	$-T_{33} + T_{3-3}$	$T_{33} + T_{3-3}$
$D^{(4)}$	T_{40}			
	$T_{42} + T_{4-2}$			
	$T_{44} + T_{4-4}$			
$D^{(5)}$		T_{50}	$-T_{55} + T_{5-5}$	$T_{55} + T_{5-5}$
		$T_{52} + T_{5-2}$	$-T_{53} + T_{5-3}$	$T_{53} + T_{5-3}$
		$T_{54} + T_{5-4}$	$-T_{51} + T_{5-1}$	$T_{51} + T_{5-1}$

由(14)式, a 和 b 是实数. 令 $g = a - \frac{b}{\sqrt{10}}[3S(S+1) - 1]$, $f = \sqrt{\frac{5}{2}}b$, 则

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SG} = & g\beta H_x S_x + f\beta H_x S_x^3 + \beta \left\{ \frac{1}{2}g + \frac{1}{8}f[3S(S+1) - 2] \right\} (H_- S_+ + H_+ S_-) + \\ & + \frac{1}{8}f\beta (H_+ S_+^3 + H_- S_-^3) - \frac{3}{8}f\beta S_x (H_- S_+ + H_+ S_-) S_x. \end{aligned} \quad (19)$$

这就是 Bleaney^[5] 所谓 U' 綫(或称 Γ_8 綫)的等效自旋哈密頓. 处在立方晶場中的某些希土族离子,可能具有这样形式的哈密頓. 第二个例子是 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (紅宝石)的情况,这时格位羣为 C_3 羣,利用表 5,考虑到(13)和(14)式,经过适当的运算后可得

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SG} = & D \left[S_x^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + C_1\beta H_x S_x + C_2\beta H_+ S_- + C_3\beta H_- S_+ + C_4\beta H_x S_x^3 + \\ & + C_5\beta H_x S_x^3 + C_6\beta H_x S_x^3 + C_7\beta H_+ S_+^2(1 + S_x) + C_8\beta H_- S_-^2(1 - S_x) + \\ & + C_9\beta H_+ S_-(-S_x + S_x^2) + C_{10}\beta H_- S_+(S_x + S_x^2), \end{aligned} \quad (20)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} & D, C_1, C_6 \text{ 为实数,} \\ & C_2 = C_3^*, C_4 = C_5^*, C_7 = -C_8^*, C_9 = C_{10}^*. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

适当地调节矩陣元的相位,(20)式对应的矩陣可以和 K-S 形式完全一样^[6].

四、討 論

上述討論还可以推广到順磁共振的其他方面. 由电子磁矩和核磁矩相互作用引起的

哈密顿 $\mathcal{H}_N$ 可写为

$$\mathcal{H}_N = \mathbf{J}'' \cdot \mathbf{I}, \quad (22)$$

其中 $\mathbf{I}$ 为核自旋, $\mathbf{J}''$ 为

$$\mathbf{J}'' = 2g_N\beta\beta_N \sum_k \left[\left\{ \frac{(\mathbf{l}_k - \mathbf{s}_k)}{r_k^3} + \frac{3(\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{s}_k)\mathbf{r}_k}{r_k^5} \right\} + \frac{8\pi}{3} \delta(r_k)\mathbf{s}_k \right]. \quad (23)$$

$\mathbf{J}''$ 的分量构成全旋转群 $D^{(1)}$ 不可约表示, 这时 r 空间和 s 空间同时旋转, 容易推导出与 $\mathcal{H}_N$ 对应的等效自旋哈密顿 $\mathcal{H}_{SG}^N$. 其次, 高频场能引起本征态间的跃迁, 它的哈密顿也可写成推广的等价算符的形式. 最后, 利用求共振线的矩的方法计算线型时, 也要考虑到 $\mathcal{H}_{SG}$ 中附加项的影响. 实验表明^[7], 在许多顺磁晶体中, $\mathcal{H}_{SG}$ 中塞曼能量部分的附加项和核超精细结构中的附加项可以测量出来. 我们估计, 由于线型的起因比较复杂, 跃迁几率的测量还是很粗糙的, 所以后两种效应可以忽略不计.

$\mathcal{H}_{SG}$ 中的自旋算符高阶项可通过高阶微扰得到. 正如普通的等效自旋哈密顿一样, 不可能由简单的理论模型求出这些参数的精确值. 但是进行这样的计算, 以估计在什么时候这些附加项才有可观测的结果, 是一件有意义的工作.

推广的等效自旋哈密顿和 K-S 形式是完全等价的. 前者要求知道格位群对称度的不可约张量形式, 后者要求知道约化 $\Gamma_a^* \times \Gamma_\beta$ 所用的矩阵形式, 两者的难易程度是相差不多的. 此外, 算符形式和长期以来应用在电子顺磁共振中的等效自旋哈密顿形式十分相象, 在习惯上可能觉得更为熟悉一些.

完成本文时曾和方励之同志进行过有益的讨论, 在此表示谢意.

附录一 T_{LM} 的表达式 ($L \leq 5$)

这个附录抄自文献[3], 原文 T_{20} 的表达式似有笔误, 为了要得到 $M < 0$ 的 T_{LM} , 可利用公式(12).

T_{11}	$-\frac{1}{\sqrt{2}} S_z$
T_{10}	S_z
T_{22}	$\frac{1}{2} S_z^2$
T_{21}	$-\frac{1}{2} S_z(2S_z + 1)$
T_{20}	$\frac{3}{\sqrt{6}} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]$
T_{33}	$-\frac{1}{\sqrt{8}} S_z^3$
T_{32}	$\frac{\sqrt{3}}{2} S_z^2(1 + S_z)$
T_{31}	$\frac{1}{\sqrt{30}} S_z \left[-3 + \frac{3}{2} S(S+1) - \frac{15}{2} S_z - \frac{15}{2} S_z^2 \right]$
T_{30}	$\frac{1}{\sqrt{10}} [5S_z^3 - 3S(S+1)S_z + S_z]$

續 上 表

T_{44}	$\frac{1}{4} S_4^4$
T_{48}	$\frac{1}{4\sqrt{2}} S_4^3 (-6 - 4S_x)$
T_{48}	$\frac{1}{2\sqrt{7}} S_4^3 [9 - S(S+1) + 14S_x + 7S_x^2]$
T_{41}	$\frac{1}{\sqrt{56}} S_4 [-6 + 3S(S+1) + 6S(S+1)S_x - 19S_x - 21S_x^2 - 14S_x^3]$
T_{40}	$\frac{1}{\sqrt{280}} [35S_4^4 + 25S_x^4 - 30S(S+1)S_x^2 + 35S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)]$
T_{56}	$-\frac{1}{4\sqrt{2}} S_4^3$
T_{54}	$\frac{1}{4\sqrt{5}} S_4^3 (10 + 5S_x)$
T_{58}	$\frac{5}{4\sqrt{90}} S_4^3 [-24 + S(S+1) - 27S_x - 9S_x^2]$
T_{52}	$\sqrt{\frac{5}{12}} S_4^3 [6 - S(S+1) - S(S+1)S_x + 12S_x + 9S_x^2 + 3S_x^3]$
T_{51}	$\sqrt{\frac{5}{336}} S_4 [-12 - S^2(S+1)^2 + 8S(S+1) + 14S(S+1)S_x + 14S(S+1)S_x^2 - 42S_x - 63S_x^2 - 42S_x^3 - 21S_x^4]$
T_{50}	$\frac{1}{3\sqrt{56}} [12S_x - 50S(S+1)S_x + 15S^2(S+1)^2S_x - 70S(S+1)S_x^2 + 105S_x^3 + 63S_x^4]$

附 录 二

我們从另一种观点来考察 $\mathcal{H}_{SG}$ 的性质。把任意一个 $(2S+1) \times (2S+1)$ 的矩阵看成 $(2S+1)^2$ 维欧氏空间的一个矢量。如上所述, T_{LM} , $L \leq 2S$ 的所有不可约张量是这样空间完备的基矢。由于

$$\sum_{m,m'} \langle Sm | T_{LM} | Sm' \rangle^* \langle Sm | T_{L'M'} | Sm' \rangle = B \delta_{LL'} \delta_{MM'}, \quad (\text{A.1})$$

其中 B 是只与 S 和 L 及物理性质有关的参数, 故这 $(2S+1)^2$ 个矢量是相互正交的。 $\mathcal{H}_{SG}$ 总可以在上述的近似下用它们来表示。

现在来证明 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 只能由 L 为偶数的 T_{LM} 构成。利用 Wigner 系数的对称性, 有

$$\langle Sm | T_{2j+1,M} | Sm' \rangle = (-1)^{1-M} \langle S-m' | T_{2j+1,M} | S-m \rangle, \quad (\text{A.2})$$

利用(A.2)和时间反演算符的定义

$$\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle = \langle K\phi | K \mathcal{H} K^{-1} | K\phi \rangle^*, \quad (\text{A.3})$$

可得

$$\langle Sm | \mathcal{H}_0 | Sm' \rangle = (-1)^{2S+m+m'} \langle S-m' | \mathcal{H}_0 | S-m \rangle. \quad (\text{A.4})$$

当 $2S$ 是奇数时, $2m$ 和 $2m'$ 也都是奇数。而在内积

$$\sum_{m,m'} \langle Sm | \mathcal{H}_0 | Sm' \rangle^* \langle Sm | T_{2j+1,M} | Sm' \rangle$$

中的 (m, m') 项总有另一 $(-m, -m')$ 项与其绝对值相同, 而符号相差 $(-1)^{1-M+2S+m+m'} = (-1)^{1+2S+2m'} = (-1)$, 故内积为零。当 $2S$ 为偶数时, 内积中除了 $m = m' = 0$ 的项外,

都互相抵消; 这一项也因 Wigner 系数的对称性

$$\langle ab\alpha\beta|c\gamma\rangle = (-1)^{a+b-c}\langle ab-\alpha-\beta|c-\gamma\rangle$$

而有

$$\langle S0|T_{2j+1,0}|S0\rangle = (-1)^{2j+1}\langle S0|T_{2j+1,0}|S0\rangle = 0.$$

因而 $\mathcal{H}_{SG}^0$ 中不含 T_{2j+1M} . 同理可证 $\mathcal{H}_{SG}^1$ 中不含 T_{2jM} .

参 考 文 献

- [1] Sugano, S. and Peter, M., *Phys. Rev.*, **122** (1961), 381.
- [2] Koster, G. F., *Phys. Rev.*, **109** (1958), 227.
- [3] Koster, G. F. and Statz, H., *Phys. Rev.*, **113** (1959), 445.
- [4] Edmonds, A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, 1957.
- [5] Bleaney, B., *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959), 939.
- [6] Statz, H. and Koster, G. F., *Phys. Rev.*, **115** (1959), 1568.
- [7] Ham, F. S., Ludwig, A. W., Watkins, G. D. and Woodbury, H. H., *Phys. Rev. Letters*, **5** (1960), 468.

A GENERALIZED EFFECTIVE SPIN-HAMILTONIAN

LIN FU-CHENG ZHU JI-KANG HUANG WU-HAN

(Academia Sinica)

ABSTRACT

A generalized effective spin-Hamiltonian $\mathcal{H}_{SG}$ describing the EPR of transition group ions in crystal is proposed on the basis of group theory. In this method, $\mathcal{H}_{SG}$ is considered strictly by the space-time symmetry. In the first order perturbation, the irreducible spin tensors T_{LM} ($L = 0, 1, \dots, 2S$) describe completely the EPR of paramagnetic ions with ground state having $(2S+1)$ energy levels. Irreducible tensors in several point-group symmetries are presented for convenience of obtaining $\mathcal{H}_{SG}$ explicitly. Such a $\mathcal{H}_{SG}$ is equivalent to the Koster-Statz matrix.