中 国 科 学（A 辑）
第 28 卷 第 7 期 SCIENCE IN CHINA（Series A） 1998 年 7 月

时间反演对称性引起的自旋宇称效应 *

李伯臧
（中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心，北京 100080）

蒲富恪
（中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心，北京 100080；广州师范学院物理系，广州 510400）

摘要 推广关于由有限重轴旋转对称性导致的自旋宇称效应的纯量子力学理论，建立了源于时间反演对称性的自旋宇称效应．所涉及的量子系统既可以是单自旋的，也可以是多自旋的；所涉及的状态可以是自旋在任意轴上的投影的任意一对具有反号本征值的本征态；所涉及的自旋可以有任意的量子数．结果还清楚地表明：上述两种对称性所引起的自旋宇称效应互为补充，但并不等价．

关键词 自旋宇称效应 时间反演对称性 自旋演化 磁性宏观量子隧穿

磁性宏观量子隧穿现象是近年来国内外物理学界研究的热点之一[1~3]，其中所谓的自旋宇称效应（SPE）又受到特别的关注．1992 年 Loss，DiVincenzo 和 Grinstein[4] 以及 Von Delft 和 Henley[5] 针对单自旋系统用自旋相干态路径积分（SCSPI）方法证明，若系统（其 Hamiltonian 为 H）不含时且具有绕某轴（取为 z-轴）的 M 重旋转对称性，则当自旋量子数 S 不是 $M/2$ 的整倍数时，在任何时间间隔 t 内态 $|S\rangle$ 与态 $|-S\rangle$ 之间的跃迁被冻结：

$$S \neq 0 \pmod{M/2} \Rightarrow \langle -S | \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht} | S \rangle = 0, \tag{1}$$

此处 $|S\rangle$ 和 $|-S\rangle$ 分别是自旋算符 $\boldsymbol{S}=(S^x, S^y, S^z)$ 的 z-分量 S^z 的本征值为 S 和 $-S$ 的本征态（本文取 $\hbar=1$）．命题（1）常被称为 SPE[3]．此后又有几位作者[6~8] 研究这个效应，并计入磁场的影响，仍然采用 SCSPI 方法进行论述．

SCSPI 方法只适用于大自旋极限（$S\to\infty$），但实验中常要处理有限自旋系统，例如新近发现的分子磁体 $Mn_{12}Ac$[9]，其磁性即由 $S=10$ 的单个自旋决定．此外，由多个自旋构成的铁磁、亚铁磁和具有表面剩余磁化[10] 的反铁磁粒子，虽然当自旋间的交换作用极强时，在低温下可以近似地视为单个的大自旋，但在实际情形中，交换作用却是有限的，甚至是微弱的．一方面为了克服命题（1）的上述不足，另一方面也是为了更好地理解 SPE，我们[11] 曾对这种效应提出一种纯量子力学（PQM）理论，对命题（1）做了显著的推广，使它既适用于单自旋系统，亦适用于多自旋系统（其中的交换作用不必很强，甚至可以不存在）；既涉及自旋 z-分量的极端本征态（如 $|\pm S\rangle$），亦涉及任意本征态；而且自旋量子数可取任意值．因为后文的需要，现将我

1997-11-24 收稿，1998-01-22 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目（批准号：19677101）

们的源于有限重轴旋转对称性的广义 SPE 的 PQM 理论概述如下.

设不含时的单自旋系统具有绕 z-轴的 M 重旋转对称性，于是 Hamiltonian H，从而演化算符 $\exp(-\mathrm{i}Ht)$，与自旋-旋转算符 $\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi}{M}S^z\right)$ 对易：

$$\exp(-\mathrm{i}Ht)=\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi}{M}S^z\right)\exp(-\mathrm{i}Ht)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{M}S^z\right),\tag{2}$$

因而

$$\langle m'|\exp(-\mathrm{i}Ht)|m\rangle=\exp\left[\mathrm{i}\frac{2\pi}{M}(m-m')\right]\langle m'|\exp(-\mathrm{i}Ht)|m\rangle,\tag{3}$$

式中$|m\rangle$和$|m'\rangle$分别是 S^z 的本征值为m 和m'的本征态（$m, m'=-S, -S+1, \cdots, S$）. 据此便有

$$m-m'\neq 0(\mathrm{mod}\,M)\Rightarrow\langle m'|\exp(-\mathrm{i}Ht)|m\rangle=0.\tag{4}$$

令 $m=S$, $m'=-S$，则(4)变为(1)，所以后者是前者的特例. 对于 N 自旋系统，以 $S_\alpha=\left(S_\alpha^x, S_\alpha^y, S_\alpha^z\right)$ 和S_α 分别表示第α 个自旋(算符)及其量子数；以 $|m_\alpha\rangle$表示 S_α^z 的本征值为m_α 的本征态($m_\alpha=-S_\alpha, -S_\alpha+1, \cdots, S_\alpha$)，则张量积 $|\{m_\alpha\}\rangle\equiv|m_1\rangle|m_2\rangle\cdots|m_N\rangle$ 构成总自旋 z 分量 $\sum_\alpha S_\alpha^z$ 的本征值为 $\sum_\alpha m_\alpha$ 的本征态，于是(4)式可推广为

$$\sum_\alpha(m_\alpha-m'_\alpha)\neq 0(\mathrm{mod}\,M)\Rightarrow\langle\{m'_\alpha\}|\exp(-\mathrm{i}Ht)|\{m_\alpha\}\rangle=0.\tag{5}$$

命题(4)和(5)便是以量子力学选择定则出现的源于有限重轴旋转的对称性的广义 SPE[11]，前者为后者的特例.

本工作主要研究源于时间反演对称性的 SPE. 其缘起有二：首先，我们[11] 用于导出源于有限重轴旋转对称性的 SPE 的 PQM 方法易于推广到现在的情形；其次，澄清文献上的一个误解. 不少作者[4~8] 认为当不存在磁场时，命题(1)可归结为 Kramers 简并，但未做论证. 这种说法显然是有问题的. 以不含时单自旋系统为例，Kramers 简并是指[12]：当系统具有时间反演对称性(磁场不存在仅是条件之一)且自旋量子数为半整数时，每个能量本征子空间均是偶数重简并的. 但命题(1)所涉及的$|\pm S\rangle$态是 S^z 的本征态，它们一般不是 H 的本征态.

1　源于时间反演对称性的自旋宇称效应

先考虑不含时的单自旋系统，以 T 表示时间反演算符，它是一个反幺正算符，我们这里只用其下列性质[12]：

$$\begin{gathered}T\mathrm{i}T^{-1}=-\mathrm{i},\qquad TST^{-1}=-S,\\ T^2=(-1)^{2S},\quad\langle\psi^T|\varphi^T\rangle=\langle\varphi|\psi\rangle,\end{gathered}\tag{6}$$

此处$|\psi\rangle$和$|\varphi\rangle$是任意量子态，而 $|\psi^T\rangle=T|\psi\rangle$ 和 $|\varphi^T\rangle=T|\varphi\rangle$.

设系统具有时间反演对称性，即 H 与 T 对易，从而由(6)的第 1 式，得

$$\exp(-\mathrm{i}Ht)=T\exp(\mathrm{i}Ht)T^{-1},\tag{7}$$

因此有

$$\langle m'|\exp(-\mathrm{i}Ht)|m\rangle=\langle m'|T\exp(\mathrm{i}Ht)T^{-1}|m\rangle.\tag{8}$$

令

$$|\mu\rangle=\exp(\mathrm{i}Ht)T^{-1}|m\rangle,\tag{9}$$

则据(6)式的第 3 和 4 式, 可把(8)式改写为

$$\langle m' | \exp(-\mathrm{i}Ht) | m \rangle = (-1)^{2S} \langle \mu | T | m \rangle. \tag{10}$$

现在我们暂时把各$|m\rangle$选成态空间的标准基, 即它们不仅是 S^z 的本征函数, 而且满足

$$\begin{aligned} S^z | m \rangle &= m | m \rangle, \\ S^{\pm} | m \rangle &= [(S \mp m)(S \pm m + 1)]^{1/2} | m \pm 1 \rangle \end{aligned} \tag{11}$$

以及正交归一性, 其中 $S^{\pm} = S^x \pm \mathrm{i}S^y$. 据(6)式的第 2 式, 有

$$\begin{aligned} S^z T | m \rangle &= - mT | m \rangle, \\ S^{\pm} T | m \rangle &= -[(S \pm m)(S \mp m + 1)]^{1/2} T | m \mp 1 \rangle, \end{aligned} \tag{12}$$

此处, 各 $T|m\rangle$当然还满足正交归一性.

由于 S^z 的每个本征值均是非简并的, 故由(11)及(12)式的第 1 式知 $T|m\rangle = \theta_m|-m\rangle$, 此处 θ_m 是可能依赖于m 的相因子(幺模复数). 代之入(12)式的第2 式, 知 $\theta_m = (-1)^{S-m}\theta$, 此处 $\theta \equiv \theta_{-S}$. 于是得到

$$T | m \rangle = (-1)^{S-m} \theta | -m \rangle. \tag{13}$$

再由(6)式的第 3 式, 知

$$\theta^2 = 1, \tag{14}$$

亦即 θ 为 1 或-1, 我们将在第 3 节中证明 $\theta=1$. 不过, 若仅从导出 SPE 考虑, 则只用上式就够了. 另一方面, 由 $|-m\rangle = T^{-1}T|-m\rangle$ 以及(13)式, 有

$$T^{-1} | m \rangle = (-1)^{-S-m} \theta | -m \rangle. \tag{15}$$

由(7)~(9)式以及(13)~(15)式, 得到

$$\langle m' | \exp(-\mathrm{i}Ht) | m \rangle = (-1)^{2S-m-m'} \langle -m | \exp(-\mathrm{i}Ht) | -m' \rangle, \tag{16}$$

从而有

$$\langle -m | \exp(-\mathrm{i}Ht) | m \rangle = (-1)^{2S} \langle -m | \exp(-\mathrm{i}Ht) | m \rangle. \tag{17}$$

由(17)式立即得到

$$S = \text{半整数} \Rightarrow \langle -m | \exp(-\mathrm{i}Ht) | m \rangle = 0. \tag{18}$$

它容易推广到多自旋系统:

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} = \text{半整数} \Rightarrow \langle \{-m_{\alpha}\} | \exp(-\mathrm{i}Ht) | \{m_{\alpha}\} \rangle = 0. \tag{19}$$

命题(18)和(19)即是源于时间反演对称性的广义 SPE.

现在我们可以放弃$|m\rangle$是标准基矢的要求了, 只要求它是 S^z 的本征值为m 的本征态即可. 这是因为作为 S^z 的任意本征态的$|m\rangle$与作为标准基矢的$|m\rangle$之间仅差一个复数因子, 这不影响(18)式中"$\Rightarrow$"右端等式的成立. 此外, 在推导(18)时并未限定自旋量子轴的选择, 因此, (18)式所涉及的状态可以是 S^x, S^y, S^z, 甚至 S^{ξ} 的任意本征态, 此外 S^{ξ} 为S 在(任意的)ξ-轴上的投影. 以上讨论同样适用于 $|\{m_{\alpha}\}\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \cdots |m_N\rangle$ 中的 $|m_{\alpha}\rangle$.

2 两种自旋宇称效应的关系

先考虑单自旋系统. 命题(4)涉及的状态是 S^z 的任意两个本征态, 而命题(18)所涉及的状态是 S^{ξ}(S 在任意轴上的投影)的具有相反本征值的本征态. 因此, 即使系统同时具有绕 z-轴的有限重旋转对称性和时间反演对称性, 源于这两种对称性的 SPE 一般也是互相独立的,

只能说是互相补充的.

但在 M 为偶数和 S 为半整数的特殊情况，由于 S^z 的本征值也均为半整数，从而 $m-(-m)=2m$ 为奇数. 在这种特殊情况，命题(18)才成为(4)的特例.

不过当 $M=2$ 时，命题(4)的特殊情形，即命题(1)，倒是可以看成命题(18)的特例. 换言之，仅当 $M=2$ 时，命题(1)才可归结为是时间反演对称性的结果. 但正如前文已经论证的，仍不可归结为 Kramers 简并.

至此，讨论一下当单自旋系统具有绕 z-轴的 2 重旋转对称性和/或时间反演对称性时，常见不含时 Hamiltonian 的特征，是不无意义的. 若仅从 Hermite 性出发，常见不含时 Hamiltonian 是 S 的下列多项式[3]：

$$H=\sum_{n=1}^{Q}\sum_{p+q+r=n}\left\{a_{pqr}(S^x)^p(S^y)^q(S^z)^r+a_{pqr}^{*}(S^z)^r(S^y)^q(S^x)^p\right\},\tag{20}$$

其中 Q 为正整数，p，q 和 r 为非负整数，a_{pqr} 为不依赖于 t 的系数.

绕 z 轴旋转 π 角的操作，使 $S^{x,y}$ 变为 $-S^{x,y}$，而 S^z 保持不变. 因此，系统具有绕 z-轴的 2 重旋转对称性的充要条件是

$$a_{pqr}=(-1)^{p+q}a_{pqr},\tag{21}$$

即(20)式中不包括 $p+q=$ 奇数的项.

另一方面，由(6)式的第 1、2 式知，系统具有时间反演对称性的充要条件为

$$a_{pqr}^{*}=(-1)^{p+q+r}a_{pqr},\tag{22}$$

即(20)式中的 a_{pqr} 当 $p+q+r=$ 偶数时为实数；$=$ 奇数时为纯虚数. 可见不包括 Zeeman 项，因为对应于它 $p+q+r=1$ 而系数是实的.

同样，对多自旋系统，源于两种对称性的 SPE，一般也是互相独立和互为补充的.

3　一个数学补充：$\theta=1$ 的证明

现在我们来证明(13)式中的 θ 为 1，从而(13)式和(15)式可确定地写成

$$T\,|m\rangle=(-1)^{S-m}\,|-m\rangle,\quad T^{-1}\,|m\rangle=(-1)^{-S-m}\,|-m\rangle.\tag{23}$$

注意这里的 $|m\rangle(m=-S,-S+1,\cdots,S)$ 是满足(11)式和正交归一性的标准基.

最方便的证明方法是采用自旋算符的 Schwinger[13] Bose 化. 设 b_1 和 b_2 是两种 Bose 子的湮灭算符. 于是可令

$$S^{+}=b_1^{+}b_2,\quad S^{-}=b_2^{+}b_1;\quad S^z=(b_1^{+}b_1-b_2^{+}b_2),\tag{24}$$

而 Bose 子总数被限制为 $2S$（S 为正的整数或半整数）：

$$b_1^{+}b_1+b_2^{+}b_2=2S.\tag{25}$$

从上两式及 Bose 算符的对易关系，容易验证此处定义的 S 满足自旋算符的对易关系 $[S^{+},S^{-}]=2S^z$ 和 $[S^z,S^{\pm}]=\pm S^{\pm}$，以及 $S^2=S(S+1)$.

以 $\|0\rangle$ 表示两种 Bose 子的共同真空态（$b_1\|0\rangle=b_2\|0\rangle=0$），令

$$|m\rangle=[(S+m)!(S-m)!]^{-1/2}(b_1^{+})^{S+m}(b_2^{+})^{S-m}\|0\rangle,\tag{26}$$

$m=-S,-S+1,\cdots,S$，则易于证明它们构成标准基.

相对于以上的标准基，时间反演算符可以表示为[12]

$$T = \exp(-\mathrm{i}\pi S^y)K, \tag{27}$$

其中 K 代表取复共轭的操作，S^y 是 S 的 y -分量：

$$S^y = (1/2\mathrm{i})(S^+ - S^-) = (1/2\mathrm{i})(\hat{b}_1^+ \hat{b}_2 - \hat{b}_2^+ \hat{b}_1). \tag{28}$$

显然，相对于标准基，S^x 和 S^z (的矩阵表示)是实的，而 S^y 是纯虚的，故有

$$KS^{\pm}K^{-1} = S^{\pm}; \quad KS^zK^{-1} = S^z. \tag{29}$$

据(24)式与(29)式又得到

$$K\hat{b}_i^{\pm}K^{-1} = \hat{b}_i^{\pm}; \quad K\hat{b}_iK^{-1} = \hat{b}_i; \quad i = 1, 2. \tag{30}$$

由此知

$$0 = K\hat{b}_i \| 0\rangle = K\hat{b}_iK^{-1}K \| 0\rangle,$$

从而 $K \| 0\rangle = C \| 0\rangle$. 因 $K^2 = 1$，故 $C=1$ 或 -1. 在后一情形，我们重新把 $\mathrm{i} \| 0\rangle$ 取为两种 Bose 子的新的共同真空态. 于是我们有

$$K \| 0\rangle = \| 0\rangle. \tag{31}$$

另一方面，由(24)式易见

$$\exp(-\mathrm{i}\pi S^y)\hat{b}_1^+ \exp(\mathrm{i}\pi S^y) = \hat{b}_2^+; \quad \exp(-\mathrm{i}\pi S^y)\hat{b}_2^+ \exp(\mathrm{i}\pi S^y) = -\hat{b}_1^+. \tag{32}$$

综合(30)～(32)式，有

$$T\hat{b}_1^+ T^{-1} = \hat{b}_2^+; \quad T\hat{b}_2^+ T^{-1} = -\hat{b}_1^+ \tag{33}$$

和

$$T \| 0\rangle = \| 0\rangle. \tag{34}$$

最后，利用(26)，(33)和(34)式，便得到

$$T \mid m\rangle = [(S+m)!(S-m)!]^{-1/2}(T\hat{b}_1^+ T^{-1})^{S+m}(T\hat{b}_2^+ T^{-1})^{S-m} T \| 0\rangle =$$
$$(-1)^{S-m}[(S-m)!(S+m)!]^{-1/2}(\hat{b}_1^+)^{S-m}(\hat{b}_2^+)^{S+m} \| 0\rangle,$$

此即(23)式的第 1 式. 第 2 式则可由 $\vdash m\rangle = T^{-1}T \vdash m\rangle$ 得到.

4 结语

本文在简述用 PQM 方法导出的源于有限重轴旋转对称性的广义 SPE（命题(5)及其特例(4)）后，用 PQM 方法建立了源于时间反演对称性的广义 SPE（命题(19)及其特例(18)），指出了这两种 SPE 一般不互相等价，只能互为补充. 虽然，仅为建立后一种 SPE，第 3 节的数学补充是不必要的；但不难看出，此补充本身仍是有意义的.

参 考 文 献

1 Stamp P C E, Chudnovsky E M, Barbara B. Quantum tunneling of magnetization in solids. Int J Mod Phys, 1992, B6: 1 355

2 Li B Z, Zhong W D. Magnetic macroscopic quantum effects. In: Pu F C, et al. eds, Aspects of Modern Magnetism. Singapore: World Sci Pub, 1996. 57～71

3 Gunther L, Barbara B eds. Quantum Tunneling of Magnetization-QTM' 94. Dordrecht: Kluwer Acad Pub, 1995

4 Loss D, DiVincenzo D P, Grinstein G. Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles. Phys Rev Lett, 1992, 69: 3 232

5 Von Delft J, Henley C L. Destructive quantum interference in spin tunneling problems. Phys Rev Lett, 1992, 69：3 236
6 Chudnovsky E M, DiVincenzo D P. Quantum interference in small magnetic particles. Phys Rev, 1993, B48：10 548
7 Garg A. Dissipation and interference effects in macroscopic magnetization tunneling and coherence. Phys Rev, 1995, B51：15 161
8 Wang X B, Pu F C. An effective-Hamiltonian approach to the study of the interference effect in macroscopic magnetic coherence. J Phys：Condens Matter, 1997, 9：693
9 Friedman J R, Sarachik M P, Tejada J, et al. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. Phys Rev Lett, 1996, 76：3 830
10 Awschalom D D, Smyth J F, Grinstein G, et al. Macroscopic quantum tunneling in magnetic proteins. Phys Rev Lett, 1992, 68：3 092
11 李伯臧, 吴建华, 钟文定, 等. 自旋隧穿和演化的宇称效应的纯量子理论. 中国科学, A 辑, 1998, 28(2)：145
12 Schiff L I. Quantum Mechanics, 3rd Ed. New York：McGraw-Hill Book Com, 1968. Chap 7
13 Schwinger J. On angular momentum. In：Biedenharn L C, Van Dam H. eds. Quantum Theory of Angular Momentum. New York：Academic Press, 1965. 229～279