

O_h^n 空间群 Γ 点二级结构相变的方向

陶瑞宝 虞恩溪 卢建华 陈 哲

(复旦大学物理系)

1982年7月10日收到

提 要

通过朗道二级相变理论中热力学势最小值的计算,给出了 O_h^1 至 O_h^{10} 空间群 Γ 点二级结构相变的方向,并讨论了“最大子群”条件。

朗道的二级相变理论^[1]在决定对称破缺方向上是比较成功的,但要通过比较繁的热力学势最小值的计算. Goldrich 和 Birman^[2]曾经提出一个分导的判据,可以不通过冗长的热力学势最小值的计算而得到二级相变的方向. 这种纯群论的手续的确大大简化了对称破缺方向的确定. Ascher^[3]曾等价地提出一个“最大子群”条件. 可是 Lorenc 等人^[4]最近指出这些条件或判据与原来的朗道的热力学方法是不等价的,具体地指出了用热力学方法得到的 O_h^3 空间群 x 点的相变方向与 Jarič 和 Birman^[5]用群论方法得到的不完全相同. Toledano^[6]对 $I4_1$ 空间群的计算也表明存在与“最大子群”条件不一致的相反例子.

表1 $O_h^1 \rightarrow O_h^{10}$ 空间群的结构

空间群	晶格型式	对称元素 $\sum_i \{h_i \tau_i\} \times T$
O_h^1	Γ_c	$\{h_1 \rightarrow h_{48} 0\} \times T$
O_h^2	Γ_c	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{24} 0\} + \left\{ h_{25} \rightarrow h_{48} \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\} \right] \times T$
O_h^3	Γ_c	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{12} 0\} + \left\{ h_{13} \rightarrow h_{24} \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\} + \{h_{25} \rightarrow h_{36} 0\} + \left\{ h_{37} \rightarrow h_{48} \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\} \right] \times T$
O_h^4	Γ_c	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{12} 0\} + \left\{ h_{13} \rightarrow h_{36} \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\} + \{h_{37} \rightarrow h_{48} 0\} \right] \times T$
O_h^5	Γ_c^f	$\{h_1 \rightarrow h_{48} 0\} \times T$
O_h^6	Γ_c^f	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{24} 0\} + \left\{ h_{25} \rightarrow h_{48} \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\} \right] \times T$
O_h^7	Γ_c^f	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{12} 0\} + \left\{ h_{13} \rightarrow h_{36} \left \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} + \{h_{37} \rightarrow h_{48} 0\} \right] \times T$
O_h^8	Γ_c^f	$\left[\{h_1 \rightarrow h_{12} 0\} + \left\{ h_{13} \rightarrow h_{24} \left \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} + \left\{ h_{25} \rightarrow h_{36} \left \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} + \left\{ h_{37} \rightarrow h_{48} \left \frac{1}{2} 0 0 \right. \right\} \right] \times T$
O_h^9	Γ_c^v	$\{h_1 \rightarrow h_{48} 0\} \times T$
O_h^{10}	Γ_c^v	$\left[\{h_1, h_2, h_3 0\} + \left\{ h_4, h_6, h_{10} \left 0 0 \frac{1}{2} \right. \right\} + \left\{ h_5, h_7, h_{11} \left \frac{1}{2} 0 0 \right. \right\} + \left\{ h_8, h_9, h_{12} \left 0 \frac{1}{2} 0 \right. \right\} \right.$ $+ \left\{ h_{13}, h_{17}, h_{21} \left \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} + \left\{ h_{14}, h_{18}, h_{22} \left \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} + \left\{ h_{15}, h_{19}, h_{23} \left \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \right. \right\}$ $\left. + \left\{ h_{16}, h_{20}, h_{24} \left \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right. \right\} \right] \times [\{h_{25} 0\} + \{h_1 0\}] \times T$

因此,从热力学的最小值的计算来判断二级结构相变的方向目前还是免不了的手续.本文作者之一^[7]曾由热力学的方法判断了 O_h^3 空间群 Γ 点的所有活动表示引起的对称破缺方向.由于 O_h^n ($n = 1, 2, \dots, 10$) 类型的立方空间群在物理上占有十分重要的地位,很多高 T_c 的 A-15 材料属于 O_h^1 , C-15 材料属于 O_h^2 , 许多铁电和反铁电的 Perovskite 晶体的顺电相属于 O_h^1 , 金刚石结构材料属于 O_h^2 , 有一些反铁磁、铁磁材料属于 O_h^3 等, 这些立方对称性的许多材料显示了结构不稳定性, 低温下出现结构相变, 因此对这一大类材料的结构相变方向的预言是有意义的. 本文仅对 O_h^n 空间群原胞不变的对称破缺方向作计算, 因此只涉及 Γ 点, 当然其他对称点的计算也是十分有意义的.

空间群的坐标原点我们选用 Kovalev 表^[8]为基准, 十个立方空间群的结构如表 1.

表 1 中 Γ_c 为简单立方, 基矢为 $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$; Γ_c^f 为面心立方, 基矢为 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; Γ_c^v 为体心立方, 基矢为 $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.

O_h^n 空间群 Γ 点有十个不可约表示, 记为 $A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, E_g, E_u, T_{1g}, T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}$, 其中 A_{1g}, E_g 和 T_{2g} 为不活动表示, 不满足朗道的三次幂判据. 按文献[7], 一维表示的热力学势和密度函数为

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)C^2 + \frac{1}{2} B(P, T)C^4, \quad \rho_1(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + C\varphi(\mathbf{r}).$$

这里 $\varphi(\mathbf{r})$ 为一维表示负载的基. 二维、三维表示的热力学势和密度函数为

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + A(P, T)C_1C_2 + \frac{1}{2} B(P, T)C_1^2C_2^2, \quad \rho_2(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + C_1\varphi_1(\mathbf{r}) \\ &\quad + C_2\varphi_2(\mathbf{r}), \quad C_2 = \bar{C}_1. \\ \Phi &= \Phi_0 + A(P, T) \sum_{i=1}^3 C_i^2 + \frac{1}{2} B_1(P, T) \sum_{i=1}^3 C_i^4 + \frac{1}{2} B_2(P, T) \sum_{i < j}^3 C_i^2 C_j^2, \\ \rho_3(\mathbf{r}) &= \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^3 C_i\varphi_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

这里 $\{\varphi_i\}$ 分别为负载 Kovalev 表示的二维、三维表示之基. 按文献[7]的结果, 热力学势最小的解为

$$\text{一维表示: } C \approx 0 (T < T_c), \quad C = \sqrt{\frac{-A}{B}}, \quad \rho_1(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + C\varphi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

$$\text{二维表示: } C_1 = C_2 \approx 0, \quad \rho_2(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + C_1(\varphi_1(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r})). \quad (2)$$

$$\text{三维表示: } B_2 > B_1, \quad C_3 \approx 0, \quad C_1 = C_2 = 0, \quad \rho_3(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + C_3\varphi_3(\mathbf{r}); \quad (3)$$

$$\begin{aligned} B_2 < B_1, \quad C_1^2 = C_2^2 = C_3^2 \approx 0, \quad \rho_3'(\mathbf{r}) &= \rho_0(\mathbf{r}) + C_1(\varphi_1(\mathbf{r}) \\ &\quad + \varphi_2(\mathbf{r}) \pm \varphi_3(\mathbf{r})). \end{aligned} \quad (4)$$

利用 Kovalev 表 T 194; $A_{1g} \longleftrightarrow \hat{t}^1$, $A_{2g} \longleftrightarrow \hat{t}^2$, $E_g \longleftrightarrow \hat{t}^3$, $T_{2g} \longleftrightarrow \hat{t}^4$, $T_{1g} \longleftrightarrow \hat{t}^5 = \hat{t}^4 \times \hat{t}^2$. 这些表示属于偶表示, 所以 $h_{25} \rightarrow h_{48}$ 的表示矩阵与 $h_1 \rightarrow h_{24}$ 相同, 而所有奇表示 $h_{25} \rightarrow h_{48}$ 的矩阵是 T 194 的 $h_1 \rightarrow h_{24}$ 的负值. 由 T 194 可以逐个判断 (1)–(4) 式

中 $\rho_1(\mathbf{r})$, $\rho_2(\mathbf{r})$, $\rho_3(\mathbf{r})$ 和 $\rho'_3(\mathbf{r})$ 所服从的对称群. 仔细的计算结果列于表 2. 这样我们就可以求得十个立方空间群 Γ 点所有活动的不可约表示所诱导的二类相变方向.

现举一个例子来说明如何得到表 2 的结果. 先看 O_h^0 的 E_u 表示, 由 Kovalev 表 T194 及(2)式的 $\rho_2(\mathbf{r})$, 知道 $\rho_2(\mathbf{r})$ 不变的空间群为

$$G = \left[\{h_1|0\} + \left\{h_2|0\ 0\ \frac{1}{2}\right\} + \left\{h_3|\frac{1}{2}\ 0\ 0\right\} + \left\{h_4|0\ \frac{1}{2}\ 0\right\} + \left\{h_{13}|\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right\} \right. \\ \left. + \left\{h_{14}|\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\right\} + \left\{h_{15}|\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\right\} + \left\{h_{16}|\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right\} \right] \times T. \quad (5)$$

现在(5)式中的 T 是由三个基矢 $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 和 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ 组

成的体心型平移群. 这个空间群属于 D_4 类, 但它的原点与 Kovalev 的原点不同, 因此 Kovalev 表中的 D_4 类的 $\Gamma_q^u(a)$ (体心型) 型的两个空间群 D_4^q 和 D_4^0 没有一个与(5)式 G 的形式相同. 要判断(5)式的 G 究竟属于 D_4^q 还是 D_4^0 , 必须改变(5)式的群 G 的原点, 使 G 化成 Kovalev 的标准形式. 可以作如下变换:

$$\left\{h_1|\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{8}\right\}^{-1} G \left\{h_1|\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{8}\right\} = \left[\{h_1|0\} + \left\{h_2|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right\} \right. \\ \left. + \left\{h_3|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right\} + \{h_4|0\} + \{h_{13}|0\} + \left\{h_{14}|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right\} \right. \\ \left. + \left\{h_{15}|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right\} + \{h_{16}|0\} \right] \times T \approx D_4^0.$$

因此有 $O_h^0 \xrightarrow{\text{Eu}} D_4^0$. 对于每一个 O_h^n 群的每一个不可约表示进行考察, 有许多要作上述手续的变换, 才能化成 Kovalev 表中的形式, 从而确定它属于那一种空间群, 所有结果列于表 2 中. 对于 O_h^3 空间群的 $B_2 < B_1$ 情况, 本文订正了文献[7]中的错误.

表 2 O_h^n 空间群 Γ 点二级结构相变的方向

群	国际符号	A_{1u}	A_{2g}	A_{1u}	E_u	$B_2 > B_1$			$B_2 < B_1$		
						T_{1g}	T_{1u}	T_{2u}	T_{1g}	T_{1u}	T_{2u}
O_h^1	P_{m3m}	O^1	T_h^1	T_d^1	D_4^1	C_{4h}^1	C_{4v}^1	D_{2d}^1	S_6^1	C_{3v}^1	D_3^1
O_h^2	P_{n3n}	O^1	T_h^2	T_d^2	D_4^1	C_{4h}^2	C_{4v}^2	D_{2d}^2	S_6^2	C_{3v}^2	D_3^1
O_h^3	P_{m3m}	O^2	T_h^3	T_d^3	D_4^2	C_{4h}^3	C_{4v}^3	D_{2d}^3	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^4	P_{n3m}	O^2	T_h^4	T_d^4	D_4^2	C_{4h}^4	C_{4v}^4	D_{2d}^4	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^5	F_{m3m}	O^3	T_h^5	T_d^5	D_4^3	C_{4h}^5	C_{4v}^5	D_{2d}^5	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^6	F_{m3c}	O^3	T_h^6	T_d^6	D_4^3	C_{4h}^6	C_{4v}^6	D_{2d}^{10}	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^7	F_{d3m}	O^4	T_h^7	T_d^7	D_4^{10}	C_{4h}^7	C_{4v}^7	D_{2d}^{12}	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^8	F_{d3c}	O^4	T_h^8	T_d^8	D_4^{10}	C_{4h}^8	C_{4v}^8	D_{2d}^{12}	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^9	I_{m3m}	O^5	T_h^9	T_d^9	D_4^4	C_{4h}^9	C_{4v}^9	D_{2d}^{11}	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1
O_h^{10}	I_{a3d}	O^8	T_h^{10}	T_d^{10}	D_4^{10}	C_{4h}^{10}	C_{4v}^{10}	D_{2d}^{10}	S_6^3	C_{3v}^3	D_3^1

对于三维表示 (T_{1g}, T_{1u}, T_{2u}) , 按“最大子群”条件, 四方相 $C_{4h}(T_{1g})$, $C_{4v}(T_{1u})$ 及 $D_{2d}(T_{2u})$ 和三角相 $S_6(T_{1g})$, $C_{3v}(T_{1u})$ 及 $D_3(T_{2u})$ 都服从 $\Gamma \downarrow G' \supset \Gamma^{(1)}(O_h^n)$ 的恒等

表示)最大子群条件(一次),因此都是同样可能发生的相变方向,单从此群论的分析无法决定一个具体的体系究竟应该向四方相还是三角相相变.从热力学的分析,可以看到当动力学系数 $B_2 > B_1$ 时,应向四方相相变,反之应向三角相相变,因此热力学的计算还是必要的.

参 考 文 献

- [1] L. D. Landau, *Phys. Z. Soviet*, **11**(1937), 545;
朗道和栗弗席兹,统计物理法,杨训恺等译,高等教育出版社,(1964);
E. M. Lifshitz, *Soviet J. Phys.*, **6**(1942), 251;
G. Ya. Lyubarski,
群论及其在物理学中的应用,数学研究所等译,科学出版社,(1958).
- [2] F. E. Goldrich and J. L. Birman, *Phys. Rev.* **167**(1968), 528.
- [3] E. Ascher, *Helv. Phys. Acta*, **39**(1966), 446; *Phys. Lett.*, **20**(1966), 352; *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **10**(1977), 1365.
- [4] J. Lorenc, J. Przystawa and A. P. Cracknell, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13**(1980), 1955.
- [5] M. V. Jariš and J. L. Birman, *Phys. Rev. B*, **16**(1977), 2564.
- [6] J. C. Toledano, *J. Phys. (France)*, **41**(1980), 189.
- [7] 陶瑞宝,低温物理, **4**(1982), 1.
- [8] O. V. Kovalev, Irreducible Representations of the space Groups, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1965).

DIRECTION OF SECOND ORDER STRUCTURAL PHASE TRANSITION AT Γ POINT OF O_h^2 SPACE GROUPS

Tao Rui-bao Yu En-xi Lu Jian-hua Chen Zhe

(Department of Physics, Fudan University)

ABSTRACT

By calculating the minimum of thermodynamic potential in Landau's theory of second order phase transition, the direction of second order structural phase transition at Γ point of O_h^2 space groups are obtained. "Maximal subgroup" condition is discussed.