

超空间群理论对“游标卡尺结构”的应用

赵志波 马如璋

(北京科学技术大学材料物理系)

1987 年 9 月 3 日收到

本文用 de Wolff 等人发展的超空间群理论,对具有“游标卡尺结构”的 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 和 $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ 化合物的对称性进行了描述,两者的超对称性分别由 $P_{1111}^{11/mmm}$ 与 $P_{1111}^{P_4/nm}$ 表示. 通过在超空间中系统消光规律的讨论,解释了“游标卡尺结构”在公度的长周期超结构模型下那些和三维空间群无关的消光规律,并和已知的衍射数据进行了比较,在进行“游标卡尺结构”的结构测定时,这些衍射选择定则有助于判断哪些位置可能存在可测的衍射强度.

一、引 言

在固体材料中,存在着—类结构特殊的晶体,如 $MnSi_{1-x}(x \approx 0.25)^{[1]}$, $Ba_{1+x}Fe_2S_4 \cdot (0.062 \leq x \leq 0.143)^{[2-5]}$, $YO_{1-x}F_{1+2x}^{[6]}$ 以及同 Nd-Fe-B 永磁合金中富硼相有关的 $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4(\epsilon \approx 0.1)$ 化合物^[7-9]等,其共同特征是—个晶体由两个空间点阵相异的亚结构穿插而成,两者在基面上有相同的晶格常数,而在 c 方向却具有不同的周期 c_1 和 c_2 ,这种双周期结构通常被形象地称为“游标卡尺结构”. 根据 c_1 和 c_2 比值的不同,这类化合物可以形成长周期的超结构或—维的成份变化型无公度结构^[10,11]. 亚结构间存在的相互作用或其它二级效应,往往使“游标卡尺结构”中的原子位置发生调制,亦可归之为位移型调制结构^[12]. 在无公度结构的情况下,“游标卡尺结构”沿 c 方向是没有平移周期性的,230 个三维空间群中的任何一个均不能描述其空间对称性. de Wolff, Janner 和 Janssen 等人证明^[13]: 这种成分变化型无公度结构同电荷密度波 (CDW), 自旋密度波 (SDW) 和占位密度波 (ODW) 等类型的无公度体系—样,其对称性可以在多维的超空间中—得到恢复. 即使是在三维空间具有平移周期性的长周期超结构,超空间群理论同样适用^[13]. 本文用超空间群理论对 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 和 $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ 晶体结构的对称性进行了描述,详细的数学基础可参考文献 [12, 13].

二、超空间群^[11-13]

正如正常晶体的空间对称性是用三维空间群表示—样, $n(n=1, 2, 3)$ 维无公度晶体的对称性是由多维 ($>n$) 的超空间群来描述. 设想在超空间存在—个周期性结构——超晶体,实际的无公度晶体是超晶体的—个三维超截面. 设 V 是 $(3+d)$ 维的欧几里得空间,它是两个正交子空间 V_E 和 V_I 的直和, V_E 为三维的位置空间,而 V_I 则是 d 维的内

空间. 如果采用标量密度函数 $\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{t})$ 来定义超晶体, 则超空间 V 中的超空间群 G 可定义为

$$G = \{g \in E(3) \times E(d) \mid \rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \rho_s(g\mathbf{r})\}, \quad (1)$$

式中 $r = (\mathbf{r}, \mathbf{t})$, $\mathbf{r} \in V_E$, $\mathbf{t} \in V_I$. 显然 G 是两个欧几里得群 $E(3)$ 和 $E(d)$ 直积群的一个子群, 其操作元素 g 可以写成成对的形式: $g = (g_E, g_I)$, g_E, g_I 分别是位置空间 V_E 及内空间 V_I 中的欧几里得变换. g 亦可由 Seitz 算符 $\{R|\nu\}$ 表示, 其中的正交变换 R 和平移矢量 ν 也可写成成对的形式: $\{R|\nu\} = (\{R_E|\nu_E\}, \{R_I|\nu_I\})$, 这里 $\nu \in V$, $\nu_E \in V_E$ 及 $\nu_I \in V_I$. de Wolff 等人推出的 (3+1) 维的 24 个布喇菲点阵以及相应的空间群已在文献 [14] 中给出. 超空间群的建立本源于对位型无公度结构衍射花样的解释^[15,16], 但它同样适合于更为复杂的成分变化型无公度结构. 考虑由 N 个空间点阵不同的亚结构套插而成的某一复合结构. 选择 $\mathbf{a}_{\nu i}$ ($\nu = 1, 2, \dots, N$; $i = 1, 2, 3$) 作为第 ν 个亚点阵 A_ν 的基矢, 相应的倒易矢为 $\mathbf{a}_{\nu i}^*$, 若存在最少矢量组成的矢量组 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ ($3 \leq 3+d \leq 3N$) 满足

$$\mathbf{a}_{\nu i}^* = \sum_{k=1}^{3+d} Z_{ik}^\nu \mathbf{a}_k^* \quad i = 1, 2, 3; \quad Z_{ik}^\nu \text{ 为整数}, \quad (2)$$

则复合结构的超空间群是 $(3+d)$ 维的, 其布喇菲点阵 Σ 的倒易点阵 Σ^* 的一组基矢为

$$\mathbf{a}_i^* = (\mathbf{a}_i^*, 0) \quad i = 1, 2, 3, \quad (3)$$

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = (\mathbf{a}_{3+j}^*, \mathbf{b}_j^*) \quad j = 1, 2, \dots, d, \quad (4)$$

则 Σ 的基矢为

$$\mathbf{a}_i = (\mathbf{a}_i, -\mathbf{b}_{d+i}) \quad i = 1, 2, 3, \quad (5)$$

$$\mathbf{a}_{3+j} = (0, \mathbf{b}_j) \quad j = 1, 2, \dots, d, \quad (6)$$

其中 \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$), \mathbf{b}_j ($j = 1, 2, \dots, d$) 分别是位置空间 V_E 和内空间 V_I 的一组基矢. 联系矩阵 σ_{ji} 确定了 (3)–(6) 各式中矢量间的关系

$$\mathbf{b}_{d+i} = \sum_{j=1}^d \sigma_{ji} \mathbf{b}_j \quad i = 1, 2, 3, \quad (7)$$

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{a}_i^* \quad j = 1, 2, \dots, d. \quad (8)$$

定义一个线性映射 π_ν

$$\pi_\nu \mathbf{b}_j = \sum_{i=1}^3 Z_{i,3+j}^\nu \mathbf{a}_{\nu i} \quad \nu = 1, 2, \dots, N_j, \quad j = 1, 2, \dots, d. \quad (9)$$

设 $\mathbf{k} = (\mathbf{k}, \mathbf{k}_I)$ 是 Σ^* 的一个格矢, 即

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3+d} Z_i \mathbf{a}_i^* \quad Z_i \text{ 为整数}, \quad (10)$$

结合 (3), (4) 式有

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3+d} Z_i \mathbf{a}_i^*, \quad \mathbf{k}_I = \sum_{j=1}^d Z_{3+j} \mathbf{b}_j^*. \quad (11)$$

可以得到^[11]

$$\exp i\mathbf{k}_I \cdot \mathbf{t} = \exp i\mathbf{k} \cdot \pi_\nu \mathbf{t}. \quad (12)$$

无公度晶体在 V_E 中的原子位置可以表示为

$$\mathbf{r}(\mathbf{n}_\nu, \nu j) = \mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j}, \quad (13)$$

式中 \mathbf{n}_ν 标记 Λ_ν 中的某一单胞, $\mathbf{r}_{\nu j}$ 表示单胞中的第 j 个原子的位置. 超空间中超晶体是由下式定义的^[13]:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{\mathbf{k} \in \Sigma^*} \rho(\mathbf{k}) \exp i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k} \in \Sigma^*} \rho(\mathbf{k}) \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k}_l \cdot \mathbf{t}), \quad (14)$$

且实际无公度晶体(原子位置为 $\mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j}$) 被看作是超晶体在 $\mathbf{t} = 0$ 时的三维超截面, 所以(12)式意味着内空间中一个 \mathbf{t} 的矢量平移需对应位置空间中一个 $\pi_\nu \mathbf{t}$ 的矢量平移, 则超晶体中的原子位置可以表示为

$$(\mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j} - \pi_\nu \mathbf{t}, \mathbf{t}), \quad \forall \mathbf{t} \in V_l, \mathbf{n}_\nu \in \Lambda_\nu. \quad (15)$$

由超晶体在超空间群 G 作用下的不变性, 即对称条件 $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_s(g^{-1}\mathbf{r})$, 对(15)式给出的原子位置有

$$(R_E(\mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j} - \pi_\nu \mathbf{t}) + \mathbf{v}_E, R_l \mathbf{t} + \mathbf{v}_l) = (\mathbf{n}_{\nu'} + \mathbf{r}_{\nu' j'} - \pi_{\nu'} \mathbf{t}', \mathbf{t}'), \quad (16)$$

亦即

$$R_E(\mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j} - \pi_\nu \mathbf{t}) + \mathbf{v}_E = \mathbf{n}_{\nu'} + \mathbf{r}_{\nu' j'} - \pi_{\nu'} \mathbf{t}', \quad (17)$$

$$R_l \mathbf{t} + \mathbf{v}_l = \mathbf{t}'. \quad (18)$$

把(18)式代入(17)式并经简单的数学变换可以得到

$$R_E(\mathbf{n}_\nu + \mathbf{r}_{\nu j}) + \mathbf{v}_E + \pi_\nu \mathbf{v}_l = \mathbf{n}_{\nu'} + \mathbf{r}_{\nu' j'}, \quad (19)$$

$$R_E \pi_\nu \mathbf{t} = \pi_{\nu'} R_l \mathbf{t}. \quad (20)$$

由(19)式可知, 如果超空间群的一个元素能把第 ν 个亚结构变换成自身, 那么元素 $\{R_E | \mathbf{v}_E + \pi_\nu \mathbf{v}_l\}$ 就属于该亚结构的超空间群 G_ν . 同时, 亚点阵在点群作用下的不变性要求有

$$R_E \Lambda_\nu = \Lambda_\nu. \quad (21)$$

(19)~(21)三式是下面对 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 和 $\text{R}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 两个体系进行超空间群讨论的基础.

三、 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 的超空间群

$\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 是具有“无限适应结构”(infinitely adaptive structure)的化合物, “无限适应结构”的概念由 Anderson 首先提出^[17,18], 其基本特征为在一定的成分范围内, 对应每一可能的成分均形成单一的、完全有序的结构, 而不存在同固溶效应有关的缺陷; 在相邻结构间, 也没有双相共存的成分范围.

结构测定表明^[3,4]: $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 的晶体结构是 Ba 亚结构和 (Fe_2S_4) 亚结构套插而成的, (Fe_2S_4) 亚结构由沿 \mathbf{c} 轴的 (FeS_4) 共棱四面体链组成, 对称性为 $I4/mcm$. 平行于 \mathbf{c} 轴的 Ba 离子链处在 (FeS_4) 共棱四面体链间的通道中形成 Ba 亚结构, 空间群为 $I4/mmm$. 两个亚结构在 \mathbf{c} 方向有各自的周期 c_B 和 c_F . Ba 离子浓度的变化会改变亚结构的周期 c_B 和 c_F 以及 c_F/c_B , 也就是双周期的相对调节实现了 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 结构对成份的“无限适应性”. 在“游标卡尺结构”模型的基础上, Grey 提出 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 的理想化学计量配比通式为 $\text{Ba}_p(\text{Fe}_2\text{S}_4)_q$ ^[2,3], 这时整个结构的周期为 $c = pc_B = qc_F$ (p, q 为整

数).

对于 Ba 亚结构 ($\nu = 1$), 单胞有两个 Ba 原子, 处在 $I4/mmm$ 的 $2a$ (Wyckoff) 位置上, 如选取 $4/mmm$ 作为原点, 由 $I4/mmm$ 的操作元素得到的一般等效位置分别为

$$\{4_z|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{y}, x, z), \{m_z|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (x, y, \bar{z}), \quad (22)$$

$$\{m_x|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, y, z), \{m_{110}|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{y}, \bar{x}, z).$$

对于 (Fe_2S_4) 亚结构 ($\nu = 2$), 单胞中有 4 个 Fe 原子和 8 个 S 原子, Wyckoff 位置分别是 4 (b) 和 8 (h), 以 $4/m$ 为原点, $I4/mcm$ 的操作元素分别得出

$$\{4_z|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{y}, x, z), \{m_z|(0, 0, 0)\}: (x, y, z) \rightarrow (x, y, \bar{z}),$$

$$\{m_x|(0, 0, 1/2)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, y, z + 1/2), \quad (23)$$

$$\{m_{110}|(0, 0, 1/2)\}: (x, y, z) \rightarrow (\bar{y}, \bar{x}, z + 1/2).$$

设 $1 + x = p/q = c_F/c_B = 1/\gamma$, p 和 q 为两个不可公约的整数时, $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 形成公度的长周期超结构, 如果 $1 + x$ 不能用两个整数比表示, $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 就成为成分变化型的无公度结构. 事实上, 该化合物的电子衍射花样常常出现“间距反常” (spacing anomaly) 和“取向反常” (orientation anomaly), 据此, Nakayama 等人认为“无公度”可能是 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 内禀的结构特性^[9], 所以这里的 p, q 不要求必须为严格的整数.

在结晶学惯用基矢下, 选取 Λ_1 和 Λ_2 点阵的倒易点阵基矢分别为

$$\mathbf{a}_1^* = (1, 0, 0) *, \mathbf{a}_2^* = (0, 1, 0) *, \mathbf{a}_3^* = (0, 0, P) *, \quad (24)$$

$$\mathbf{a}_{21}^* = (1, 0, 0) *, \mathbf{a}_{22}^* = (0, 1, 0) *, \mathbf{a}_{23}^* = (0, 0, q) *, \quad (25)$$

选取四个(最少的)矢量 $\mathbf{a}_k (k = 1, 2, 3, 4)$:

$$\mathbf{a}_1^* = (1, 0, 0) *, \mathbf{a}_2^* = (0, 1, 0) *, \mathbf{a}_3^* = (0, 0, P) *, \mathbf{a}_4^* = (0, 0, q) *, \quad (26)$$

可使所有的 $\mathbf{a}_{vi}^* (\nu = 1, 2; i = 1, 2, 3)$ 均由 \mathbf{a}_k^* 的线性整数组合表出, 因而超空间群是 $(3 + 1)$ 维的. 由 (2) 式定义的矩阵 Z^ν 分别为

$$Z^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad Z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (27)$$

线性映射 π_ν 为

$$\pi_1 \mathbf{b}_1 = 0, \quad \pi_2 \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_{23}. \quad (28)$$

由 (8) 式可得联系矩阵

$$\sigma = (0, 0, q/p) = (0, 0, \gamma). \quad (29)$$

由 (7) 式有

$$\mathbf{b}_2 = 0, \quad \mathbf{b}_3 = 0, \quad \mathbf{b}_4 = 8\mathbf{b}_1, \quad (30)$$

超空间群 G 的布喇菲点阵 Σ 的基矢为

$$\mathbf{a}_1 = (\mathbf{a}_1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = (\mathbf{a}_2, 0), \quad \mathbf{a}_3 = (\mathbf{a}_3, -8\mathbf{b}_1), \quad \mathbf{a}_4 = (0, \mathbf{b}_1), \quad (31)$$

式中 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 \mathbf{a}_3 实际上就是 Ba 亚点阵的结晶学惯用基矢. σ 矩阵的有理部分和布喇菲点阵 Σ 的类型有关^[14,19], 这里 $\sigma = (0, 0, \gamma)$ 的有理部分为 $(0, 0, 0)$, 说明 Σ 为初基点阵, 可以表示成 $P_{\Pi}^{I4/mmm}$. 有关 24 个 $(3 + 1)$ 维布喇菲点阵的符号规定和详细解释可参考文献^[14,19]. $P_{\Pi}^{I4/mmm}$ 表明 Σ 的全对称性由下列点群元素 $(R_E, R_i)_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 产生:

$$R_1 = (4_z, 1), R_2 = (m_x, \bar{1}), R_3 = (m_x, 1), R_4 = (m_{110}, 1). \quad (32)$$

超空间群 G 的操作元素是通过 (19)–(21) 式的讨论得到的. 对于 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$, 两个亚结构分别是由不同的原子组成, 显然要求有 $\nu = \nu'$. 可以注意到, (32) 式中的元素 R_E 均为空间群 $I4/mmm$ 和 $I4/mcm$ 的点群元素, 两个亚点阵在相应的 R_E 作用下是保持不变的, 因此 (21) 式能够成立. 同样 (20) 式也显然是满足的. (19) 式在 $\nu = \nu'$ 时可分为

$$R_E(\mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_{1i}) + \mathbf{v}_E + \pi_1 \mathbf{v}_l = \mathbf{n}_1 + \mathbf{r}_{1i}', \quad (33)$$

$$R_E(\mathbf{n}_2 + \mathbf{r}_{2j}) + \mathbf{v}_E + \pi_2 \mathbf{v}_l = \mathbf{n}_2 + \mathbf{r}_{2j}'. \quad (34)$$

对于 $R_1 = (4_z, 1)$, 如选取 $\mathbf{v}_E = (0, 0, 0)$ 和 $\mathbf{v}_l = 0$, 则 (33), (34) 式实质上分别和 $I4/mmm$ 及 $I4/mcm$ 在 (22), (23) 式中的 4_z 对称操作等价, 所以 $g_1 = \{(4_z, 1) | (0, 0, 0, 0)\}$ 是超空间群 G 的一个操作元素. 当 $R_3 = (m_x, 1)$ 时, 选取 $\mathbf{v}_E = (0, 0, 0)$ 和 $\mathbf{v}_l = \frac{1}{2} \mathbf{b}_1$, 因为 $\pi_1 \mathbf{b}_1 = 0$, (33) 式显然可以满足. 由 $\pi_2 \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_{23}$ 可知, 此时 (34) 式实际上与 $I4/mcm$ 在 (23) 式中的 m_x 给出的对称操作等同. 由此得到 $g_3 = \{(m_x, 1) | (0, 0, 0, 1/2)\}$. 类似的方法可以推得 $R_2(m_x, \bar{1})$ 和 $R_4 = (m_{110}, 1)$ 的平移部分分别为

$$\mathbf{v}(m_x, \bar{1}) = (0, 0, 0, 0), \quad (35)$$

$$\mathbf{v}(m_{110}, 1) = (0, 0, 0, 1/2), \quad (36)$$

$Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 的超空间群 G 可表示成 $P_{11}^{4/mmm}$, 其操作元素分别为

$$g_1 = \{(4_z, 1) | (0, 0, 0, 0)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (\bar{y}, x, z, t), \quad (37)$$

$$g_2 = \{(m_x, \bar{1}) | (0, 0, 0, 0)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (x, y, \bar{z}, \bar{t}), \quad (38)$$

$$g_3 = \{(m_x, 1) | (0, 0, 0, 1/2)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (\bar{x}, y, z, 1/2 + t), \quad (39)$$

$$g_4 = \{(m_{110}, 1) | (0, 0, 0, 1/2)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (\bar{y}, \bar{x}, z, 1/2 + t), \quad (40)$$

式中 t 是内空间 V_l 中的坐标.

在 $P_{11}^{4/mmm}$ 中, “s” 表示在内空间 V_l 中同相应点群元素相联系的非初基平移为 $1/2$, “1” 则说明不存在非初基平移, 当 $R_l = -1$ 时, 总可以通过原点的选择而使在 V_l 中的非初基平移消失, 所以超空间群中总是写作 “ $\bar{1}$ ” 的形式.

由 (11) 式以及布喇菲点阵 Σ 的倒易基矢, 衍射矢量 (选取常用符号, $hkfj$ 相当于 (11) 式中的 Z_i) 可以表示为

$$\mathbf{D} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + f\mathbf{c}_s^* + j\gamma\mathbf{c}_s^* \quad (h, k, f, j \text{ 为整数}). \quad (41)$$

下面考虑同 $P_{11}^{4/mmm}$ 相关的系统消光规律.

由布喇菲点阵 $P_{11}^{4/mmm}$ 给出的衍射条件为

$$h + k + f = 2n \quad (n \text{ 为整数}). \quad (42)$$

在 $\langle 110 \rangle$ 方向的对称元素 $\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$ 要求对于 $(hkfj)$ 衍射有

$$j = 2n \quad (n \text{ 为整数}). \quad (43)$$

在公度的长周期超结构 $Ba_p(Fe_2S_4)_q$ 模型下, 只需用三个指数 (hkl) 即可标定, 因有 $\mathbf{c}_s^* = p\mathbf{c}^*$ 及 $\mathbf{c}_f^* = p\mathbf{c}^*$, 代入 (41) 式得到

$$D = ha^* + kb^* + (fp + iq)c^* = ha^* + kb^* + lc^*, \quad (44)$$

即长周期超结构 $Ba_p(Fe_2S_4)_q$ 要求的衍射条件为

$$l = pf + qi, \quad (45)$$

式中 f 和 i 为满足 (42), (43) 式的整数. 一般情况下, 实验上观察到的结果也正如 (45) 式给出的那样, 这种衍射选择定则可能是“游标卡尺结构”以及其它相关结构的一个普遍现象, 如 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ ^[3,4], $(TTF)_7I_{5-x}$ ^[20,21] 和许多 Nowotny 相^[22-24] 均有类似问题, 但这类结构存在的这种消光规律是三维空间群所不能解释的.

作者对 Grey 收集到的 $Ba_5Fe_9S_{18}$ ($p = 10, q = 9$, 可能的空间群为 $P4/ncc$) 的单晶 X 射线衍射数据^[3]重新进行了分析, 结果发现, 观察到的衍射指数无一例外的遵从超空间群途径得到的系统消光规律 (42)–(45) 等式.

对于单晶 X 射线衍射数据已知的另外一个例子 $Ba_9(Fe_2S_4)_8$ ($p = 9, q = 8$, 可能的空间群为 $P4/mnc$)^[4], 其全部数据满足的系统消光为 $hko: h + k = 2n + 1, okl: k + l = 2n + 1$ 和 $hhl: l = 2n + 1$, 经过简单的公式变换不难发现, 上述的消光规律也和 (42), (43), (45) 式相符.

根据 Hoggins 等人的讨论^[4], $Ba_p(Fe_2S_4)_q$ 的空间群主要由 p 和 q 的奇偶组合决定, 所以上述两例实际上代表了无限适应结构 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 的 p 为偶数、 q 为奇数以及 p 为奇数、 q 为偶数的两种一般情形, 它们的系统消光规律在超空间中得到了统一. 据此我们认为, 正如失去平移周期性的“游标卡尺结构”对称性是隐藏在多维空间一样, 其系统消光规律也是隐藏在多维空间的.

四、 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的超空间群

$R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ ($R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, \varepsilon = 0.1$) 化合物的“游标卡尺结构”是由 R 亚结构及 Fe-B 亚结构形成的, 其空间群分别为 $I4/mmm$ 和 $P4_2/ncm$ ^[17]. $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的成分同两个亚结构在 c 方向的周期有关, 即 $\varepsilon = c_{Fe-B}/c_R - 1$. 在公度的长周期超结构模型下, $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 可以表示为 $R_p(Fe_4B_4)_q$ (p, q 为满足 $pc_R = qc_{Fe-B}$ 的整数), 有些 $R_m(Fe_4B_4)_n$ 失去四方对称而成为正交结构^[7], 这里不考虑这种情况.

对于 Fe-B 亚结构, 每个单胞内有 8 个 Fe 原子和 8 个 B 原子, 均处在 $8i$ 的 Wyckoff 位置上, 以 $\bar{4}$ 为原点时, 空间群 $P4_2/ncm$ 的操作元素为

$$\begin{aligned} \{4_z | (1/2, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z) &\rightarrow (1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 + z), \\ \{m_z | (1/2, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z) &\rightarrow (1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z), \\ \{m_x | (0, 0, 1/2)\}: (x, y, z) &\rightarrow (\bar{x}, y, 1/2 + z), \\ \{m_{110} | (1/2, 1/2, 0)\}: (x, y, z) &\rightarrow (1/2 - y, 1/2 - x, z). \end{aligned} \quad (46)$$

R 亚结构每个单胞有 2 个 R 原子, 处在 $I4/mmm$ 的 $2a$ 位置, 选取 $4/mmm$ 为原点, 各对称操作为

$$\begin{aligned} \{4_z | (1/2, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z) &\rightarrow (1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 + z), \\ \{m_z | (1/2, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z) &\rightarrow (1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z), \\ \{m_x | (0, 0, 0)\}: (x, y, z) &\rightarrow (\bar{x}, y, z), \end{aligned}$$

$$\{m_{110}|(1/2, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z) \rightarrow (1/2 - y, 1/2 - x, 1/2 + z). \quad (47)$$

设 $\delta = p/q = c_{\text{Fe-B}}/c_{\text{R}}$, 同 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 一样, 不要求 p, q 必须为严格的整数. 选取 Fe-B 亚点阵 (A_1) 和 R 亚点阵 (A_2) 的结晶学惯用基矢并进行和第三节类似的推导过程, 可以得到 $\text{R}_{1+\delta}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 的超空间群是 (3 + 1) 维的, 布喇菲点阵为 $P_{111}^{p4/mmm}$, 它的一组基矢为

$$a_1 = (\mathbf{a}_1, 0), a_2 = (\mathbf{a}_2, 0), a_3 = (\mathbf{a}_3, -\delta\mathbf{b}_1), a_4 = (0, \mathbf{b}_1). \quad (48)$$

这里 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 和 \mathbf{a}_3 是 Fe-B 亚点阵的惯用基矢. 通过对布喇菲点阵全对称性的分析得到

$$\begin{aligned} v(4_x, 1) &= (1/2, 1/2, 1/2, 0), v(m_x, \bar{1}) = (1/2, 1/2, 1/2, 0), \\ v(m_x, 1) &= (0, 0, 1/2, 1/2), v(m_{110}, 1) = (1/2, 1/2, 0, 1/2). \end{aligned} \quad (49)$$

所以 $\text{R}_{1+\delta}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 的超空间群可表示为 $P_{111}^{p4/mcm}$, 其操作元素为

$$g_1 = \{(4_x, 1)|(1/2, 1/2, 1/2, 0)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 + z, t), \quad (50)$$

$$g_2 = \{(m_x, \bar{1})|(1/2, 1/2, 1/2, 0)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 - z, \bar{t}), \quad (51)$$

$$g_3 = \{(m_x, 1)|(0, 0, 1/2, 1/2)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (\bar{x}, y, 1/2 + z, 1/2 + t), \quad (52)$$

$$g_4 = \{(m_{110}, 1)|(1/2, 1/2, 0, 1/2)\}: (x, y, z, t) \rightarrow (1/2 - y, 1/2 - x, z, 1/2 + t). \quad (53)$$

对于一般的指数 (hkj), 超空间群 $P_{111}^{p4/mcm}$ 不要求有系统消光, 但在 \mathbf{c} 方向的 $\begin{pmatrix} 4_2 \\ 1 \end{pmatrix}$

则要求

$$(00j): j = 2n \quad (n \text{ 为整数}), \quad (54)$$

同时 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $\begin{pmatrix} m \\ s \end{pmatrix}$ 给出

$$(hhj): j = 2n \quad (n \text{ 为整数}), \quad (55)$$

与 $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ 类似, 对于 $\text{R}_p(\text{Fe}_4\text{B}_4)_q$ 同样有

$$l = qf + pj. \quad (56)$$

文献 [9] 中的表 2 是 Givord 等人收集到的 $\text{R}_p(\text{Fe}_4\text{B}_4)_q$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) 的 X 射线衍射数据, 可以看到遵循 (56) 式是显然的. 由于给出的衍射数据有限, 还无法对 (54), (55) 两式充分的验证, 不过以 $\text{Sm}_{17}(\text{Fe}_4\text{B}_4)_{15}$ ^[8] 为例可进行简单的分析. 这时选择定则 (56) 式成为 $l = 15f + 17j$, 将 (54), (55) 式结合则对于 (00j) 有 $f = 2n$ 和 $j = 2n$, 由此得到 $l = 2n(n \text{ 为整数})$, 和 $\text{Sm}_{17}(\text{Fe}_4\text{B}_4)_{15}$ 的空间群 ($P4_2/n$) 对 (00l) 的衍射要求一致, 这从一个侧面对超空间群给出的系统消光进行了验证.

五、结 束 语

在超空间群的推导过程中, 没有对 p/q 值做什么特殊要求, 所以可以认为超空间群对“游标卡尺结构”的描述具有一般性: 即对于 p/q 值随化合物成分的微小改变而发生的变化, 只要亚结构各自的对称性保持不变, 无论“游标卡尺结构”是公度的长周期超结构, 还是一维的成分变化型无公度结构, 超空间群的描述可以将它们的对称性在超空间中统一起来, 并能够解释在公度的长周期超结构模型下, 无限适应结构中不同的超结构那些和三维空间群无关的系统消光. 利用超空间群途径研究晶体结构, 可使无公度晶体的结构分

析在不采用公度模型近似的情况下进行成为可能,如 Yamamoto 已推得多维空间中的结构振幅公式^[25]并应用到若干体系上^[26,27]。利用超空间群使无公度晶体的对称性在多维空间得到恢复,其最有意义的方面还在于有可能将那些和晶体对称性相关的物理性质在超空间进行描述。

事实上,我们对 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 和 $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ 两种情况的讨论忽略了亚结构间的相互作用,如果考虑由此引起的原子位置的调制,这些“游标卡尺结构”又成为位移型的调制结构,其超对称性有可能改变,要确定这时的超空间群,需对晶体中的调幅波函数有充分的认识。利用四维的超空间群对 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 和 $R_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ 两种体系的衍射消光规律给予了较好的解释,可以认为我们讨论的理想“游标卡尺结构”(承认亚结构间的相互作用而忽略由此产生的原子位置调制)是实际结构的一个很好的近似。

- [1] G. Zwillling and H. Nowotny, *Mh. Chem.*, **102**(1971), 672.
- [2] I. E. Grey, *J. Solid State Chem.*, **11**(1974), 128.
- [3] I. E. Grey, *Acta Crystallogr. B*, **31**(1975), 45.
- [4] J. T. Hoggins and H. Steinfink, *Acta Crystallogr. B*, **33**(1977), 673.
- [5] N. Nakayama, K. Kosuge and S. Kachi, *Chemica Scripta*, **20**(1982), 174.
- [6] A. W. Mann and D. J. M. Bevan, *J. Solid State Chem.*, **7**(1973), 277.
- [7] D. Givord, J. M. Moreau and P. Tenaud, *Sol. Stat. Commun.*, **55**(1985), 303.
- [8] A. Bezinge, H. F. Braun, J. Muller and K. Yvon, *Sol. Stat. Commun.*, **55**(1985), 131.
- [9] D. Givord and P. Tenaud, *J. Less-Common Metals*, **115**(1986), L7.
- [10] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.*, **45**(1982), 587.
- [11] A. Janner and T. Janssen, *Acta Crystallogr. A*, **36**(1980), 408.
- [12] A. Janner and T. Janssen, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 643.
- [13] A. Janner and T. Janssen, *Physica A*, **99**(1979), 47.
- [14] P. M. de Wolff, T. Janssen and A. Janner, *Acta Crystallogr. A*, **37**(1981), 525.
- [15] P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. A*, **30**(1974), 777.
- [16] P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr. A*, **33**(1977), 493.
- [17] J. S. Anderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973), 1107.
- [18] J. S. Anderson, *J. Physique C*, **7**(1977), 17.
- [19] A. Janner, T. Janssen and P. M. de Wolff, Modulated Structure-1979, Kailua-Kona, Hawaii, Am. Inst. Phys. Conf. Proc., **53**(1979), 81.
- [20] J. J. Daly and F. Sanz, *Acta Crystallogr. B*, **31**(1975), 620.
- [21] K. C. Johnson and C. R. J. Watson, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 2271.
- [22] H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny, *Mh. Chem.*, **98**(1967), 176.
- [23] G. Flicher, H. Völlenkle und H. Nowotny, *Mh. Chem.*, **98**(1967), 2173.
- [24] H. W. Knott, M. H. Mueller und L. Heaton, *Acta Crystallogr.*, **23**(1967), 549.
- [25] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. A*, **38**(1982), 87.
- [26] A. Yamamoto, *Phys. Rev.*, **BC22**(1980), 373.
- [27] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. A*, **38**(1982), 79.

THE APPLICATION OF THE SUPERSPACE GROUP ON THE VERNIER STRUCTURES

ZHAO ZHI-BO MA RU-ZHANG

(Department of Materials Physics, Beijing University of Science and Technology)

ABSTRACT

The nonstoichiometric compound $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ ($0.062 \leq x \leq 0.143$) and the rare earth-transition metal tetraborides $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ ($\varepsilon \approx 0.1$, $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$), both composed of two interpenetrating substructures, are examples of the vernier structures. In present paper, the symmetry of the crystal structure in these two systems is characterized by the superspace group approach developed by de Wolff et al. The superspace group for $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ compound is $I_{11}^{13/2}mm$ and the one for all $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ compounds is $P_1^{P_2}n/m$. The diffraction selection rules in the commensurate models for the vernier structures, those often occur and are not related to the systematic absences of the three-dimensional space groups, are explained according to the results of the systematic absences discussed in the superspace. Such diffraction selection rules are very useful to predict where the measurable intensities can be found in the case of crystal structure analysis for the vernier structures.