第 38 卷 第 10 期　　物 理 学 报　　Vol. 38, No. 10
1989 年 10 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Oct., 1989

$R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物中游标卡尺结构对称性表示的两种途径

赵志波　马如璋
北京科技大学材料物理系

1988 年 9 月12日收到；1988 年 12 月 25 日收到修改稿

本文从 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4(\varepsilon \doteq 0.1)$ 的两个亚结构各自的对称性出发，由两种途径对该化合物的游标卡尺结构对称性进行了描述．结果表明：通过建立公度的长周期超结构模型，可以恢复 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 三维空间对称性，并和 p，q 的奇偶性组合有关．在 p，q 同为奇数，p 为偶数而 q 为奇数和 p 为奇数而 q 为偶数的情况下，其对称性分别由 $P4_2/n$，$Pccn$ 和 $Ccca$ 表示．在超空间群途径下，所有的 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的对称性均可在超空间得到统一，由一个正交对称的超空间群 $\underset{ss1}{PCmma}$ 表示．在超空间中对消光规律进行了讨论、并和已有的衍射数据进行了比较．

一、引　　言

对稀土-过渡族金属和硼三元相图的研究[1]，发现了成份为 RT_4B_4 的硼化物的存在．不同的稀土和过渡族金属结合形成的硼化物可有多种稳定结构，但成份仍维持在 RT_4B_4 附近．目前人们已发现的 RT_4B_4 化合物至少有五种不同类型的结构[2]．其中 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物(和 $Y_{1+x}Os_4B_4$) 的结构特性是在 R-Fe-B 永磁合金被开发后认识到的．它们作为一种微相存在于 Nd-Fe-B 合金中，并通过对显微结构的影响而对合金的磁性能起重要作用．

$R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的 X 射线衍射研究表明[3,4]：其整个结构可以看作是由具有四方对称的 Fe-B 亚结构和 R 亚结构套插而形成的．两者在四方基面上有相同的晶格参数．但沿 c 方向各自的周期不同，且没有简单的倍数关系，形成特殊的双周期结构，称之为游标卡尺结构．由 c_{Fe-B}/c_R 随成份的变化关系[1,3]和我们的实验观察[5-7]，$R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物形成一维的成份变化型无公度结构[8]．固体材料中的许多无公度结构被发现，但类似于 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$，整个晶体结构由几个非公度的亚结构在空间的套插而形成的成份变化型无公度结构却不多见，已知的体系主要有：和 $MnSi_{2-x}$ 化合物相关的 Nowotny 相[9]，$Ba_{1+x}Fe_2S_4$[10]，$YO_{1-x}F_{2x+1}$[11]，$(TTF)_7I_{5-x}$[12]，$Hg_{3-\delta}AsF_6$[13] 和 $A_{1-p}Cr_2X_{4-p}$ 等[14]．

无公度结构点阵平移周期性的丧失，使其不再具有三维空间群对称性．为描述无公度结构的对称性而发展的途径主要有：超空间途径[8,15-17]、以 Landau 相变理论为基础，采用基本结构空间群的不可约表示途径[18]和二元途径[19]等．其中超空间途径已应用到许

多体系上[8,20]，且 Yamamoto 等人得到的在超空间的结构振幅公式，使得无公度结构的直接确定成为可能[21]. 本文将从套插 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的两个亚结构各自的对称性出发，分别采用公度模型下的三维空间群途径和超空间群两种途径对 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 的游标卡尺结构对称性进行了描述. 文中的空间群操作表示可参阅国际晶体学表[22].

二、公度模型 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 的空间群对称表示

目前对成份变化型无公度结构的结构测定只能在三维空间进行，所以需建立和实际结构尽可能接近的公度模型. 显然对于一定的 c_{Fe-B}/c_R，总可以找到一对较大的整数 p 和 q，使之在一定的误差范围内满足 $p/q = c_{Fe-B}/c_R$. 由此两个亚结构的周期错配在 $c = pc_R = qc_{Fe-B}$ 处克服，使得 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 的点阵平移周期性在三维空间恢复，并由三维空间群描述其公度模型 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 的对称性.

Buerger 曾从几何学的角度讨论了衍生结构和其母结构对称性间的关系，指出衍生结构的对称群是其母结构对称群的子群[23]. $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物中有 Fe-B 和 R 亚结构两个母结构，公度模型 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 可认为是它们的衍生结构，其对称群应同时为 Fe-B 亚结构和 R 亚结构各自对称群的子群. 换言之，$R_p(Fe_4B_4)_q$ 的最高对称性是两个亚结构对称群的公共子群，这里系指广义子群，其单胞可以是基本结构单胞的整数倍. Johnson 和 Watson, Jr 曾从空间群的一般等效位置出发，讨论了 $(TTF)_7I_{5-x}$ 的结构对称性[12]. 本文将采用类似的方法. 鉴于两个亚结构空间群均为中心对称群，可假定 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 的最高对称性也具有反演中心. 以距 $\bar{4}(1/4, \bar{1}/4, 1/4)$ 的 $2/m$ 为 $P4_2/ncm$ 的原点，相应的平移周期矢量和一般等效位置分别为

$$(1, 0, 0);\ (0, 1, 0);\ (0, 0, 1/q). \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
&x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{2}-y, x, \frac{1}{2q}+z;\ y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2q}+z;\\
&\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2q}-z;\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2q}-z;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \bar{z};\\
&\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};\ \frac{1}{2}+y, \bar{x}, \frac{1}{2q}-z,\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2q}-z;\\
&x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2q}+z;\ \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2q}+z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z;\ y, x, z.
\end{aligned} \tag{2}$$

对于 R 亚结构的空间群，选取相对于 $4/mmm$ 在 $(1/4, \bar{1}/4, 1/4)$ 的 $2/m$ 为原点，并将非初基平移 $(1/2, 1/2, 1/2p)$ 归入正交变换中，其平移周期矢量为

$$(1, 0, 0);\ (0, 1, 0);\ (0, 0, 1/p). \tag{3}$$

相应的正交变换可表示为

$$\begin{aligned}
&x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x, z;\ \frac{1}{2}+y, \bar{x}, z;\ \frac{1}{2}-x, y,\\
&\frac{1}{2p}-z;\ x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2p}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2p}-z;
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2p}-z;\ x,\ y,\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{x},\ \frac{1}{2p}-z;\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+x,$$
$$\frac{1}{2p}-z;\ x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ z;\ \bar{y},\ \bar{x},\ z;\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x,\ z;$$
$$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2p}+z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2p}+z;\ y,\ \frac{1}{2}-x,$$
$$\frac{1}{2p}+z;\ \bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \bar{z};\ y,\ x,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{z};$$
$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ y,\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},$$
$$\frac{1}{2p}+z;\ \bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2p}+z\ \ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2p}+z;\ y,\ x,\ \frac{1}{2p}+z. \tag{4}$$

显然两个空间群操作的公共部分需设法消去(1)—(4)式中的 p 和 q 比较得到，$(0,\ 0,\ 1/q)$ 和 $(0,\ 0,\ 1/p)$ 平移的连续操作及其与正交变换的结合，具有这种作用.

经 $(0,\ 0,\ 1/q)$ 平移的 q 次操作，$P4_2/ncm$ 的平移周期矢量成为

$$(1,\ 0,\ 0);\ (0,\ 1,\ 0);\ (0,\ 0,\ 1). \tag{5}$$

(2)式中不含 $1/2q$ 的等效位置经 $(0,\ 0,\ 1/q)$ 的 q 次平移，不管 q 的奇偶性如何均有如

$$(0,\ 0,\ 1/q)^q(x,\ y,\ z)\rightarrow(x,\ y,\ z) \tag{6}$$

q 为偶数时，还可施加 $(0,\ 0,\ 1/q)$ 的 $q/2$ 次平移，如

$$(0,\ 0,\ 1/q)^{q/2}\left(\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z\right)\rightarrow\left(\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z\right). \tag{7}$$

若 q 为奇数，再考虑含 $1/2q$ 的等效位置，施加 $(0,\ 0,\ 1/q)$ 平移的 $(q-1)/2$ 次操作，例如

$$(0,0,1/q)^{(q-1)/2}\left(\frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2q}+z\right)\rightarrow\left(\frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2}+z\right). \tag{8}$$

对(2)式中的等效位置施加所有与(6),(7),(8)式类似对称操作，得到

1) 当 q 为奇数时

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2}+z;\ y,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+z;$$
$$\bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{z};\ \bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z};$$
$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{x},\ \frac{1}{2}-z;\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-z;$$
$$x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}-x,\ z;\ y,\ x,\ z,. \tag{9}$$

2) 当 q 为偶数时

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-z;\ \bar{y},\ \bar{x},\ \frac{1}{2}-z;$$
$$\text{———};\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{z};\ \bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z};$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;\ y, x, \frac{1}{2}+z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z;\ y, x, z. \tag{10}$$

对于 q（或 p）为偶数的情况，类似于(7)式的操作有些不属于空间群的正常的正交变换，例如 $(x, y, z)\to\left(x, y, \frac{1}{2}+z\right)$ 等，故(10)式(和(13)式)中不再列出，相应位置由水平线段标出.

对于 $I4/mmm$，由完全类似的过程可知，平移周期矢量为

$$(1, 0, 0);\ (0, 1, 0);\ (0, 0, 1). \tag{11}$$

正交变换和 p 的奇偶性有关，分别有

1）当 p 为奇数时

$$x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x, z;\ \frac{1}{2}+y, \bar{x}, z;\ \frac{1}{2}-x,$$
$$y, \frac{1}{2}-z;\ x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$$
$$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ x, y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x,$$
$$\frac{1}{2}-z;\ x, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{2}-x, y, z;\ \bar{y}, \bar{x}, z;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z;$$
$$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z;\ \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-y, x, \frac{1}{2}+z;\ y, \frac{1}{2}-x,$$
$$\frac{1}{2}+z;\ \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z};\ y, x, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \bar{z};$$
$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \bar{z};\ y, \frac{1}{2}-x, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, x, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \bar{y},$$
$$\frac{1}{2}+z;\ \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z;\ y, x, \frac{1}{2}+z. \tag{12}$$

2）当 p 为偶数时

$$x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x, z;\ \frac{1}{2}+y, \bar{x}, z;$$
$$\text{———};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+y, \bar{x},$$
$$\frac{1}{2}+z;\ x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z;\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+y,$$
$$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;\ x, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{2}-x, y, z;\ \bar{y}, \bar{x}, z;\ \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z,$$
$$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ y, x, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x,$$
$$\frac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z};\ y, x, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \bar{z};\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$$

$$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ y,\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \bar{z};\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,$$

$$\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z;\ y,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2}-z. \tag{13}$$

由(5),(11)式易知，两个空间群共同的平移周期矢量为

$$(1,0,0);\ (0,1,0);\ (0,0,1). \tag{14}$$

正交变换的公共部分与 p，q 的奇偶性组合有关.

1）p，q 均为奇数时，公共部分为

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ \frac{1}{2}-y,\ x,\ \frac{1}{2}+z;\ y,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+z;$$

$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{x},\ \frac{1}{2}-z;\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-z. \tag{15}$$

对应的空间群为 $P4_2/n$，例子主要有 $Sm_{17}(Fe_4B_4)_{15}$，$Pr_{21}(Fe_4B_4)_{19}$ 和 $Tb_{31}(Fe_4B_4)_{27}$ 等[1,3]，实际的结构测定即按此对称性进行.

2）p 为偶数，q 为奇数时，公共部分为

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ \bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;$$

$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z. \tag{16}$$

其对称性操作构成了正交空间群 $Pccn$，例子有 $Nd_{10}(Fe_4B_4)_9$，$Pr_{10}(Fe_4B_4)_9$ 和 $Gd_{10}(Fe_4B_4)_9$ 等[1,4,24].

3）p 为奇数，q 为偶数时，两个空间群有公共的正交变换

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ z;\ y,\ x,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-z;$$

$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z};\ \bar{y},\ \bar{x},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+z. \tag{17}$$

(17)式给出的正交变换构不成四方空间群中的任何一个，但却包含着多个对称操作，如反演中心、沿对角线(即(110)或($\bar{1}$10))的二次轴以及 c 滑移面和 n 滑移面等，可以扩大单胞来考虑正交对称群，处理方法是选取 $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{c}$ 的新单胞，显然 $P4_2/ncm$ 成为 $C4_2/nmc$，$I4/mmm$ 成为 $F4/mmm$，采用与 1) 2)两种情况相同的原点(即在新坐标系下相对于 $\bar{4}$ 或 $4/mmm$ $(0,\ \bar{1}/4,\ 1/4)$ 的 $2/m$) 则 $C4_2/nmc$ 的平移矢量为

$$(1,0,0);\ (0,1,0);\ (0,0,1/q);\ (1/2,1/2,0). \tag{18}$$

正交变换为

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \bar{z};\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{2q}-z;\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{3}{4}-x,\ \frac{1}{2q}+z;$$

$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2q}+z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{3}{4}+x,\ \frac{1}{2q}-z;$$

$$x,\ \bar{y},\ z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{2q}-z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{3}{4}-x,\ \frac{1}{2q}+z;$$

$$\bar{x},\ y,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ z;\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2q}+z;\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{3}{4}+x,\ \frac{1}{2q}-z. \tag{19}$$

这时 q 为偶数，含 $1/2q$ 的等效位置可不考虑，进行类似于(5)—(7)式的操作，有 $C4_2/nmc$ 的平移矢量为

$$(1,\ 0,\ 0);\ (0,\ 1,\ 0);\ (0,\ 0,\ 1);\ (1/2,\ 1/2,\ 0). \tag{20}$$

正交变换为

$$\begin{aligned}
&x,\ y,\ z;\ \text{————};\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \frac{1}{2}-z;\\
&\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\\
&x,\ \bar{y},\ z;\ x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\\
&\bar{x},\ y,\ \bar{z};\ \bar{x},\ y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z.
\end{aligned} \tag{21}$$

对于 $F4/mmm$，将 $(1/2,\ 0,\ 1/2p)$ 和 $(0,\ 1/2,\ 1/2p)$ 的非初基平移归入正交变换，则其平移矢量为

$$(1,\ 0,\ 0);\ (0,\ 1,\ 0);\ (0,\ 0,\ 1);\ (1/2,\ 1/2,\ 0). \tag{22}$$

相应的正交变换部分为

$$\begin{aligned}
&x,\ y,\ z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}+x,\ z;\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{2p}+z;\\
&\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ x,\ y,\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x,\ \bar{z};\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2p}-z;\\
&\bar{x},\ y,\ z;\ x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}-x,\ z;\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2p}+z;\\
&x,\ \bar{y},\ \bar{z};\ \bar{x},\ y,\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x,\ \bar{z};\ \frac{1}{4}-y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{2p}-z;\\
&\frac{1}{2}+x,\ y,\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{3}{4}+y,\\
&\frac{1}{4}-x,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \bar{z};\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{2p}-z;\\
&\frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}+x,\ \bar{z};\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2p}+z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}-x,\\
&\frac{1}{2p}+z;\ \frac{3}{4}+y,\ \frac{1}{4}+x,\ z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \bar{z};\ \frac{3}{4}+y,\\
&\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{2p}-z;\ \frac{3}{4}-y,\ \frac{1}{4}-x,\ \bar{z}.
\end{aligned} \tag{23}$$

此时 p 为奇数，由类似于(5)，(6)，(8)式的操作可知，$F4/mmm$ 的平移矢量亦可由(20)式表示，且有可能成为公共部分的正交变换为

$$x,\ y,\ z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z;$$

$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ x,\ y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \bar{z};$$
$$\bar{x},\ y,\ z;\ x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ z;$$
$$x,\ \bar{y},\ \bar{z};\ \bar{x},\ y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ \bar{z}. \tag{24}$$

与(21)式比较，可知公共正交变换为

$$x,\ y,\ z;\ \frac{1}{2}-x,\ \bar{y},\ z;\ \bar{x},\ y,\ \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}+x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z;$$
$$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \frac{1}{2}+x,\ y,\ \bar{z};\ x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z;\ \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z. \tag{25}$$

因为平移矢量中还有非初基平移 (1/2, 1/2, 0)，可知这种情况下的空间群为 $Ccca$.

三、超空间群途径

建立公度模型可进行结构分析，但只是实际情况的一个近似，有些对称元素是人为引入的. 即使增大 p 和 q 使 p/q 不断地接近 c_{Fe-B}/c_R，但对于一定的衍射数据需确定越来越多的原子参数，有其局限性. 此外，三维空间群不能解释游标卡尺结构的某些系统消光.

作者早期工作[25]曾探讨了超空间群对 $Ba_{1+x}Fe_2S_4$ 和 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 两种体系的应用，没有考虑 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 失去四方对称而成为正交结构的情况. 本文将从统一的观点进一步对其超对称性进行研究.

关于超空间群理论的数学基础可参阅文献 [15, 17]，主要结论可在文献 [26, 27] 中找到. 本文将用的基础已在文献[25]中详细给出，这里只作简单的说明，并采用和文献[25]一致的符号. 对于由 N 个亚结构套插形成的成份变化型无公度结构，用 $\boldsymbol{n}_\nu+\boldsymbol{r}_{\nu j}$ 表示第 ν 个亚结构（其点阵由 Λ_ν 表示）中第 j 个原子处在 $\boldsymbol{n}_\nu$ 单胞中的位置，如果 $g=(\{R_E|\boldsymbol{v}_E\},\{R_I|\boldsymbol{v}_I\})$ 是超空间群的元素，成份变化型无公度结构的对称性条件为

$$R_E\Lambda_\nu=\Lambda_{\nu'}, \tag{26}$$
$$R_E(\boldsymbol{n}_\nu+\boldsymbol{r}_{\nu j})+\boldsymbol{v}_E+\pi_{\nu'}\boldsymbol{v}_I=\boldsymbol{n}_{\nu'}+\boldsymbol{r}_{\nu' j'}, \tag{27}$$
$$R_E\pi_\nu\boldsymbol{t}=\pi_{\nu'}R_I\boldsymbol{t}, \tag{28}$$

其中 π_ν 为联系内、外空间矢量的线性映射

$$\pi_\nu\boldsymbol{b}_j=\sum_{i=1}^{3}Z^\nu_{i3+j}\boldsymbol{a}_{\nu i}\quad \nu=1,2,\cdots,N;\ j=1,2,\cdots,d. \tag{29}$$

内空间的正交变换 R_I 只能为 1 或 -1，由(28)式决定.

对于 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物，两个亚结构分别由不同的原子组成，显然有 $\nu=\nu'$，(27) 式可分解成以下二式

$$R_E(\boldsymbol{n}_1+\boldsymbol{r}_{1i})+\boldsymbol{v}_E+\pi_1\boldsymbol{v}_I=\boldsymbol{n}_1+\boldsymbol{r}_{1i'}, \tag{30}$$
$$R_E(\boldsymbol{n}_2+\boldsymbol{r}_{2i})+\boldsymbol{v}_E+\pi_2\boldsymbol{v}_I=\boldsymbol{n}_2+\boldsymbol{r}_{2i'}. \tag{31}$$

采用 Fe-B 亚点阵 (Λ_1) 和 R 亚点阵 (Λ_2) 的结晶学惯用基矢 ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}_{\text{Fe-B}}$) 和 ($\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}_{\text{R}}$)，由与文献[25]类似的过程易知

$\pi_1\boldsymbol{b}_1 = 0$，$\pi_2\boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{c}_{\text{R}}$ 和联系矩阵 $\sigma = (0, 0, \gamma)$，这里 $\gamma = p/q$. 超空间群 G 的布喇非点阵 Σ 的基矢可表示为

$$(\boldsymbol{a}, 0);\ (\boldsymbol{b}, 0);\ (\boldsymbol{c}_{\text{Fe-B}}, -\gamma\boldsymbol{b}_1);\ (0, \boldsymbol{b}_1). \tag{32}$$

尽管其布喇非点阵和四方对称是相容的，但简单的分析可知超空间群 G 不再具有四方对称. 例如考虑 $P4_2/ncm$ 的 $\bar{4}$ 作为超空间群的 $R_E|v_E$，由于 $\pi_1\boldsymbol{v}_I = 0$，显然(30)式成立. 但 $\boldsymbol{v}_I$ 取任何值均不能满足(31)式. 同样，其它和四方对称相关的对称操作均不可能作为超空间群在外空间的操作元素. 仍采用重新选择单胞的方法，即 $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}, \boldsymbol{B} = \boldsymbol{b} - \boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{c}$，可以证明：线性映射仍有 $\pi_1\boldsymbol{b}_1 = 0$ 和 $\pi_2\boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{c}_{\text{R}}$，联系矩阵也保持不变. 超空间群 G 的布喇非点阵基矢为

$$a_1 = (\boldsymbol{A}, 0);\ a_2 = (\boldsymbol{B}, 0);\ a_3 = (\boldsymbol{c}, -\gamma\boldsymbol{b}_1);\ a_4 = (0, \boldsymbol{b}_1), \tag{33}$$

其符号表示为 $PC\underset{1}{m}\underset{1}{m}\underset{\bar{1}}{m}$ (外空间的 c 心可由下面容易地得出)，它表明 Σ 的全对称性由下列元素产生:

$$\mathrm{R}_1 = (m_x, 1);\ \mathrm{R}_2 = (2_x\bar{1});\ \mathrm{R}_3 = (m_y, 1);\ \mathrm{R}_4 = (2_y, \bar{1});$$
$$\mathrm{R}_5 = (m_z, \bar{1});\ \mathrm{R}_6 = (2_z, 1). \tag{34}$$

(34)式中的 R_I 由(28)式确定. 由 $\nu = \nu'$ 知(26)式成立是显然的，所以只需考虑对称关系(30)，(31)式. 以 $\mathrm{R}_1 = (m_x, 1)$ 为例，取 $\boldsymbol{v}_E = (1/2, 0, 0)$ 和 $\boldsymbol{v}_I = \frac{1}{2}\boldsymbol{b}_1$，因为 $m_x|(1/2,0,0)$ 是 $C4_2/nmc$ 的一个对称操作，且有 $\pi_1\boldsymbol{v}_I = 0$，(30)式可成立. 由 $\pi_2\boldsymbol{v}_I = \frac{1}{2}\boldsymbol{c}_{\text{R}}$ 可知 $\{(m_x, 1)|(1/2, 0, 0, 1/2)\}$ 实际上和 $F4/mmm$ 的对称操作 $(x, y, z) \to \left(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z\right)$ 是等价的，即(31)式可满足. 由此得到超空间群 G 的一个对称操作元素为 $g_1 = \{(m_x, 1)|(1/2, 0, 0, 1/2)\}$. 由类似的方法可以得到 G 的其它操作元素分别为

$$g_2 = \left\{(2_x, \bar{1})\middle|\left(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}\right)\right\},$$
$$g_3 = \left\{(m_y, 1)\middle|\left(0, 0, 0, \frac{1}{2}\right)\right\},$$
$$g_4 = \left\{(2_y, \bar{1})\middle|\left(0, 0, 0, \frac{1}{2}\right)\right\},$$
$$g_5 = \left\{(m_z, \bar{1})\middle|\left(\frac{1}{2}, 0, 0, 0\right)\right\},$$
$$g_6 = \left\{(2_z, 1)\middle|\left(\frac{1}{2}, 0, 0, 0\right)\right\}. \tag{35}$$

Λ_1 和 Λ_2 均为有心点阵，有共同的平移矢量 (1/2, 1/2, 0)，所以 $g_i(i = 1, \cdots, 6)$ 加上平移矢量 (1/2, 1/2, 0, 0) 后仍为超空间群的对称操作元素. $\{R_E|\boldsymbol{v}_E\}$ 给出的一般等效位置为

$$x, y, z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z;\ \bar{x}, y, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z};$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};\ \frac{1}{2}+x, y, \bar{z};\ x, \bar{y}, z;\ \frac{1}{2}-x, y, z. \tag{36}$$

同时还有平移矢量 (1/2, 1/2, 0)，可知 $\{R_E|v_E\}$ 形成的三维空间群为 $Cmma$. 超空间群的符号表示为 $P_{ss\bar{1}}^{Cmma}$，其平移矢量可以表示为

$$(1, 0, 0, 0);\ (0, 1, 0, 0);\ (0, 0, 1, -\gamma);\ (0, 0, 0, 1);\ (1/2, 1/2, 0, 0). \tag{37}$$

相应的正交变换给出的一般等效位置为

$$x, y, z, t;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z, t;\ \bar{x}, y, \bar{z}, \frac{1}{2}-t;\ \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \bar{z}, \frac{1}{2}-t;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{t};\ \frac{1}{2}+x, y, \bar{z}, \bar{t};\ x, \bar{y}, z, \frac{1}{2}+t;\ \frac{1}{2}-x, y, z, \frac{1}{2}+t. \tag{38}$$

其中 t 为内空间的坐标.

显然，超空间群 $P_{ss\bar{1}}^{Cmma}$ 为中心对称群.

对于公度模型 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 的 (HKL) 衍射，有选择定则[25]

$$L = qf + pj\ (f, j \text{ 为整数}). \tag{39}$$

可进一步考虑 $P_{ss\bar{1}}^{Cmma}$ 的某些操作元素给出的系统消光. 外空间中的 c 心点阵对 ($HKfj$) 衍射要求为

$$H + K = 2n\quad (n \text{ 为整数}). \tag{40}$$

沿 $\boldsymbol{c}$ 的对称操作 $\left(\frac{a}{1}\right)$ 对 ($HK00$) 的衍射条件为

$$H = 2n\quad (n \text{ 为整数}). \tag{41}$$

沿 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的两个对称操作 $\binom{m}{s}$ 分别给出

$$0Kfj\quad j = 2n\ (n \text{ 为整数}), \tag{42}$$

$$H0fj\quad j = 2n\ (n \text{ 为整数}). \tag{43}$$

(40), (41)式给出的系统消光是由单胞基矢的重新选择引起的.

显然，当 $f = 0$ 时，即 ($HK0j$) 衍射实际上完全是 R 亚结构单独的贡献，此时(40), (42), (43)式结合，意味着 $H \cdot K \cdot j$ 均须为偶数，这同 R 亚结构 ($F4/mmm$) 的面心点阵对衍射指数的相同奇偶性要求是一致的.

四、结　束　语

对无公度结构对称性的描述，是进行结构分析的基础. 现有的各种途径，较为成熟的还是公度近似和超空间群理论. 在多维空间已建立的结构振幅公式[21]，对成份变化型无公度结构还不适用，所以目前的结构分析只能在公度近似下进行. 对于 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$，公度模型 $R_p(Fe_4B_4)_q$ 的对称性与选取的 p, q 的奇偶性有关. 超空间群的推导不需对 p, q 作任何限制，所有的 $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ 化合物的对称性均可在超空间得到统一，并可有效地解释那些和三维空间群无关的系统消光规律[25]. 特别是无公度结构点阵平移周期性在超空间的

恢复，使得那些和对称性相关的物理性质能在不采用公度近似的情况下进行描述成为可能。

感谢 T. Janssen 博士提供了有价值的参考资料。

[1] P. Rogl, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earths". edited by K. A. Gschneidner. Jr and L. Eyring. Elsevier Science Publishers B. V., Vol. 6(1984), Ch. 48, p. 249; Ch. 49, p. 335.
[2] P. Rogl, *Monatshefte fur Chemie*, **111**(1980), 517.
[3] A. Bezinge, H. F. Braun, J. Muller and K. Yvon, *Sol. Stat. Commun.*, **55**(1985), 131.
[4] D. Givord, J. M. Moreau and P. Tenaud, *Sol. Stat. Commun.*, **55**(1985), 303.
[5] Zhao Zhibo, Ma Ruzhang and Miao Baihe, *Scripta of Metallurgica*, (1989), to appear.
[6] Ma Ruzhang, Zhao Zhibo and Miao Baihe. in "Proc. 3rd Sino-Japan Symposium on Physical Metallurgy", Shanghai, Sept, (1988), p. 308.
[7] Ma Ruzhang, Zhao Zhibo and Feng Yongrong, *ibid.*, p. 201.
[8] A. Janner and T. Janssen, *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 408.
[9] G. Zwilling and H. Nowotny, *Monatshefte fur Chemie*. **102**(1971), 672.
[10] I. E. Grey, *J. Sol. Stat. Chem.*, **11**(1974), 128.
[11] A. W. Mann and D. J. M. Bevan, *J. Sol. Stat. Chem.*, **7**(1973), 277.
[12] C. K. Johnson and C. R. Watson, Jr. *J. Chem. Phys.* **64**(1976), 2271.
[13] I. D Brown. B. D. Cutforth, C. G. Davies, R. J, Gillespie, P. R. Ireland and J. E. Vekris, *Can. J. Chem.*, **52**(1974), 791.
[14] R. Brouwer and F. Jellinek, *J. Physique*, **C7**(1977), 36.
[15] A. Janner and T. Janssen, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 643.
[16] T. Janssen, *Phys. Rep.*, to appear.
[17] A. Janner and T. Janssen, *Physica*, **A99**(1979), 47.
[18] J. M. Peréz-Mato, G. Madariaga and M. J. Tello, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 1534.
[19] P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, **A40**(1984), 34.
[20] A. Janner and T. Janssen, *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 399.
[21] A. Yamamoto, *Acta Cryst.*, **A38**(1982), 87.
[22] International tablefor crystallography Vol. A, Space group symmetry, edited by Theo-Hahn (D. Reidel Publishing Company), (1983).
[23] M. J. Buerger, *J. Chem. Phys.*, **15**(1947), 1.
[24] D. Givord, P. Tenaud and J. M. Moreau, *J. Less-Common. Metals*. **123**(1986), 109.
[25] 赵志波、马如璋，物理学报，**37**(1988)，1940.
[26] A. Janner, T. Janssen and P. M. de Wolff, *Am. Inst. Phys. Conf.*, 53(1979), 81.
[27] P. M. de Wolff, T. Janssen and A. Janner, *Acta Cryst.*, **A37**(1981), 625.

TWO APPROACHES TO SYMMETRY REPRESENTATION OF VERNIER STRUCTURE IN $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ COMPOUNDS

ZHAO ZHI-BO MA RU-ZHANG

Department of Materials Physics, Beijing University of Science and Technology

(Received 12 September 1988; revised manuscript received 25 December 1988)

ABSTRACT

The crystal structures of all $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ compounds are composed of two intepenetrating tetragonal substructures, and form the Vernier structures. The symmetries of $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ are characterized by two approaches, those of the space group under the commensurate model $R_p(Fe_4B_4)_q$ and the superspace group. The results indicate that the space group symmetry can be applied to $R_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$ by constructing a long period superstructure $R_p(Fe_4B_4)_q$, whose symmetries have been shown to be dependent on the parity of p and q. Space groups $P4_2/n$, $Pccn$, and $Ccca$(in a revised supercell) can cover the symmetry of $R_p(Fe_4B_4)_q$ for the different parity combinations of p and q, which is in agreement with the experimental results. The supersymmetry of all these compounds can be represented by an orthogonal superspace group $P^{Cmma}_{ss\bar{1}}$. The related systematic extinctions are discussed, and the selection rules of Vernier structures, those can not be explained by three-dimensional space group, are obtained.