

# 三维自由边界耦合软模\*

李景德 陆夏莲 李家宝

(物理学系)

## 摘要

将二维有限晶格动力学方法推广到三维。讨论投影算符方法在大自由度有限体系问题中的应用。经群论方法化简后用数字计算解出了计及3体相互作用的 $N \times N' \times N''$ 单原子立方晶格振动模和简谐频率。给出晶格边界具有 $O_h$ ,  $D_{4h}$ 和 $D_{2h}$ 对称时的空间型相关表和不同空间型中简谐解的个数。相应于二维情况下出现的一个全对称型自由边界耦合软模,推广到三维后发现存在3个类似的软模。从模矢量图看出,  $E_g$ 型自由边界耦合软模相应于钛酸钡铁电相变时出现的声学软模。

**关键词** 晶格动力学, 软模, 钛酸钡, 投影算符, 空间型

## 1 引言

利用微扰法解出二维自由边界耦合软模<sup>[1]</sup>,从模矢量图看出它和钛酸钡铁电相变时出现的声学软模有一定联系。因此有必要进一步研究三维情况。但此时作为零级近似的通解难以求出,无法再使用微扰法。在最近邻近似下引入键长力系数 $f$ 和键角力系数 $h$ ,计及3体相互作用的 $N \times N' \times N''$ 个同类原子构成的简单立方晶体的振动方程可写为<sup>[2]</sup>

$$\begin{aligned}
m^2 x_{\alpha\beta\gamma} = & \sum_{\alpha'} a^2 f(x_{\alpha'\beta\gamma} - x_{\alpha\beta\gamma}) + \sum_{\alpha'\beta'} a^2 h(x_{\alpha\beta'\gamma} - x_{\alpha'\beta\gamma}) + \sum_{\alpha'\gamma'} a^2 h(x_{\alpha\beta\gamma'} - x_{\alpha'\beta\gamma}) \\
& + \sum_{\alpha'\beta'} a^2 h(y_{\alpha'\beta\gamma} - y_{\alpha\beta'\gamma})(\alpha' - \alpha)(\beta' - \beta) + \sum_{\alpha'\gamma'} a^2 h(z_{\alpha'\beta\gamma} - z_{\alpha\beta'\gamma})(\alpha' - \alpha)(\gamma' - \gamma) \\
m^2 y_{\alpha\beta\gamma} = & \sum_{\beta'} a^2 f(y_{\alpha\beta'\gamma} - y_{\alpha\beta\gamma}) + \sum_{\beta'\gamma'} a^2 h(y_{\alpha\beta\gamma'} - y_{\alpha\beta'\gamma}) + \sum_{\beta'\gamma'} a^2 h(y_{\alpha'\beta\gamma} - y_{\alpha\beta'\gamma}) \\
& + \sum_{\beta'\gamma'} a^2 h(z_{\alpha\beta'\gamma} - z_{\alpha\beta\gamma'})(\beta' - \beta)(\gamma' - \gamma) + \sum_{\beta'\alpha'} a^2 h(x_{\alpha\beta'\gamma} - x_{\alpha'\beta\gamma})(\beta' - \beta)(\alpha' - \alpha) \\
m^2 z_{\alpha\beta\gamma} = & \sum_{\gamma'} a^2 f(z_{\alpha\beta\gamma'} - z_{\alpha\beta\gamma}) + \sum_{\gamma'\alpha'} a^2 h(z_{\alpha'\beta\gamma} - z_{\alpha\beta\gamma'}) + \sum_{\gamma'\beta'} a^2 h(z_{\alpha\beta\gamma'} - z_{\alpha\beta\gamma'}) \\
& + \sum_{\gamma'\alpha'} a^2 h(x_{\alpha\beta\gamma'} - x_{\alpha'\beta\gamma})(\gamma' - \gamma)(\alpha' - \alpha) + \sum_{\gamma'\beta'} a^2 h(y_{\alpha\beta\gamma'} - y_{\alpha\beta'\gamma})(\gamma' - \gamma)(\beta' - \beta)
\end{aligned}
\tag{1}$$

对于有限晶体的自由边界,上式中各个下附标的取值限制条件为

$$\begin{aligned}
\alpha' = \alpha \pm 1, \quad \beta' = \beta \pm 1, \quad \gamma' = \gamma \pm 1, \\
\alpha, \alpha' = 1, 2, \dots, N, \quad \beta, \beta' = 1, 2, \dots, N', \quad \gamma, \gamma' = 1, 2, \dots, N''
\end{aligned}
\tag{2}$$

本文1989年2月24日收到

• 中山大学高等学术研究中心资助项目

其中 $x_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $y_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $z_{\alpha\beta\gamma}$ 为第 $(\alpha, \beta, \gamma)$ 个原子振动位移沿平行于晶轴的直角坐标分量,  $m$ 为原子质量。

下面用有限体系的标准的群论方法讨论方程(1)的解。经过对称性条件将自由度降低后, 对 $N, N', N'' \leq 6$ 作了具体的数字计算。在计算机给出的简谐模矢量图中找到了3个有实际意义的自由边界耦合软模。

## 2 投影算符方法

设晶体的结构和外形对称性均属 $r$ 阶点群 $G$ ;  $G$ 中存在一组对称面, 其中包含 $G$ 的生成元。则这组面将晶体划分为等体积的 $r$ 部份, 晶格振动本征方程可写为

$$\omega^2 V_i = \sum_j F_{ij} V_j \quad i, j = 1, 2, \dots, r \quad (3)$$

其中 $V_i$ 为由第 $i$ 区的所有振动坐标组成的列矩阵,  $F_{ij}$ 为力常数子矩阵。若 $V_i$ 是(3)的具有单态本征值 $\omega^2$ 的解, 则其空间型 $s$ 必为一维。令 $V_i = A$ , 此解可写为

$$V_i = \chi_{si} P_{si} A \quad (4)$$

其中 $\chi_{si}$ 为在一维不可约表示 $s$ 中元素 $g_i \in G$ 的特征标,  $P_{si}$ 为写成矩阵形式的投影算符。当 $V_i$ 的第 $\alpha$ 行的元素为 $V_1$ 的第 $\beta$ 行的元素的等效坐标时,  $P_{si}$ 就是置换 $\beta \rightarrow \alpha$ 的一个矩阵表示。由(3)和(4)式可得一个用来决定 $A$ 的本征方程

$$\omega^2 A = f_s A \quad (5)$$

其中 
$$f_s = \sum_j P_{sj}^{-1} \chi_{sj}^{-1} F_{ij} \chi_{si} P_{si} \quad (6)$$

因为 $F_{ij}$ 对操作 $g_i \in G$ 为不变, 故 $f_s$ 与 $i$ 无关。代替方程(3)而解方程(5), 自由度可降低到 $1/r$ 。当 $G = O_h$ 时, 对于 $s = A_{1g}, A_{2g}, A_{1u}, A_{2u}$ ,  $r = 48$ 。称 $r$ 为降低因子。

当 $\omega$ 为简并时此法仍可采用, 只要将 $\chi_{si}$ 代替为有效特征 $\chi'_{si}$ 。例如点群为 $G = C_{4v}$ 的 $N \times N$ 二维正方格子<sup>[1]</sup>, 有4个一维空间型和一个二维空间型 $s = E$ 。二重简并的 $E$ 模花样不能唯一确定, 但可用一组正交基来描述。由群 $C_{4v}$ 中含有两个元素的共轭类之一出发, 例如 $2\sigma_v(\sigma_x, \sigma_y)$ ; 用 $\sigma_x$ 和 $\sigma_y$ 为生成元得到子群 $C_{2v}$ , 其阶 $r = 4$ 为 $C_{4v}$ 的一半。将方程(3)的 $E$ 模本征矢记为 $| \pm \rangle$ , 使 $| + \rangle$ 对 $\sigma_x$ 为对称对 $\sigma_y$ 为反对称, 而 $| - \rangle$ 对 $\sigma_x$ 为反对称但对 $\sigma_y$ 为对称。容易看出 $| \pm \rangle$ 是一组正交基, 方程(3)的任一个本征值为 $\omega^2$ 的 $E$ 模均可写为

$$| \pm \rangle = k_+ | + \rangle + k_- | - \rangle \quad (7)$$

因为 
$$\begin{aligned} \sigma_x | \pm \rangle &= k_+ | + \rangle - k_- | - \rangle, & \sigma_y | \pm \rangle &= -k_+ | + \rangle + k_- | - \rangle, \\ e | \pm \rangle &= k_+ | + \rangle + k_- | - \rangle, & C_2 | \pm \rangle &= -k_+ | + \rangle - k_- | - \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

故在表示 $E$ 中群 $C_{2v}$ 的元素 $e, C_2, \sigma_x, \sigma_y$ 的特征标依次为2、-2、0、0。对个别的基 $| - \rangle$ 和 $| + \rangle$ , 定义有效特征标 $X'_{is}$ :

$$\begin{aligned} g_i &= e, C_2, \sigma_x, \sigma_y, \\ x'_{si} &= 1, -1, 1, -1 \text{ 对 } | + \rangle, \\ &= 1, -1, -1, 1 \text{ 对 } | - \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

于是 
$$x_{si} = x'_{si} \text{ 对 } | + \rangle + x'_{si} \text{ 对 } | - \rangle \quad (10)$$

群 $C_{4v}$ 的不可约表示 $E$ 的有效特征标 $x'_i$ 恰好就是子群 $C_{2v}$ 的不可约表示 $B_1$ 和 $B_2$ 的特征标。就是说，当群 $G$ 中出现非一维表示时，可以选择 $G$ 的一个子群来用投影算符法解方程(3)而使简并形式上被消除。

从群 $C_{4v}$ 的另两个共轭类 $2\sigma_d$ 、 $2C_4$ 之一出发，也可得到类似结果。实际上即使是在二维问题中使用微扰法时，对于太大的自由度也是按上述方法用了共轭类 $2\sigma_d$ 来化简的<sup>(1)</sup>。经过上面的推广，就可以用投影算符方法来直接解出方程(1)而不必再用微扰法。

### 3 空间型的相关

空间型相关曾用来描述小分子振动问题中因同位素置换而改变对称性时不同空间型之间的关系<sup>(3)</sup>。在简单立方有限晶体中，若 $N = N' = N''$ 则外形为 $O_h$ 对称。若 $N, N', N''$ 中只有两个相等则属 $D_{4h}$ ，若 3 个都不相等则为 $D_{2h}$ 。可以按不同情况来分别利用投影算符简化求解。但是在编制计算机程序时最方便的还是用一个通用程序而能适合于上述3种不同情况。注意到 $O_h \supset D_{4h} \supset D_{2h}$ ，而且 $D_{2h}$ 的不可约表示都是一维的，因此选定了利用 $D_{2h}$ 来编程而将 $N, N', N''$ 作为数据来输入。当这 3 个数中有两个相等或 3 个都相等时，这样得到的只是形式上的“非简并解”；实际上有些本征值可能相等。利用投影算符方法得到的这 3 个点群的空间型之间的关系示于图 1。

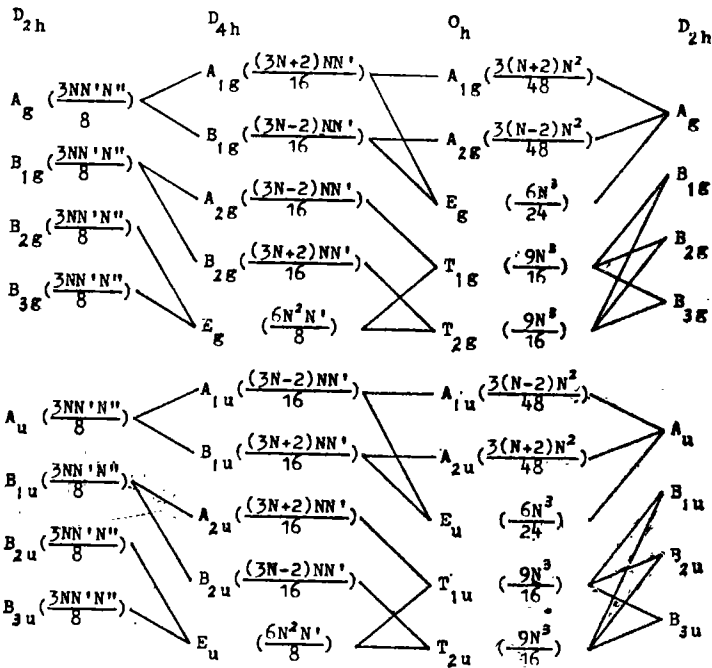


图 1 群 $D_{2h}$ 、 $O_{4h}$ 和 $O_h$ 的空间型相关

Fig. 1 The species correlation of group  $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$  and  $O_h$

图 1 中假设了 $N, N', N''$ 均为偶数，括号中给出了一个空间型中模的个数。利用 $D_{2h}$ 来简化编程时自由度的降低因子等于 8，每个空间型都有 $3NN'N''/8$ 个简谐模。当外型具有 $O_h$ 对称时， $N = N' = N''$ ； $D_{2h}$ 的 $A_g$ 模中有 $3(N+2)N^2/48$ 个实际上是 $O_h$ 的 $A_{1g}$

模, 有 $3(N-2)N^2/48$ 个为 $A_{2g}$ 模, 有 $6N^3/24$ 个模的本征值两两相等成为 $E_g$ 模. 空间型相关有助于将计算机解出的模进行正确分类, 同时还可以利用相关中的简并数目来判断计算结果是否出现错误.

特别应该指出, 即使晶体具有外形的 $D_{4h}$ 或 $O_h$ 对称, 在用 $D_{2h}$ 的空间型投影算符得到的解虽然一定是 $D_{2h}$ 的不可约表示的基, 但不一定也是 $D_{4h}$ 或 $O_h$ 的不可约表示的基, 除非这个解是真正的而不是形式上的非简并解.

### 4 自由边界耦合软模

相对本征值 $E$ 和相对键角力系数 $H$ 定义为

$$E = m\omega^2/a^2f, \quad D = h/f \tag{11}$$

编制的计算机程序使得只要输入数据 $N, N', N''$ 和 $H$ , 计算机就能自动解出本征值 $E$ 并自动描出相应的模矢量图或打印出需要的数据. 计算表明键角力系数增大时会出现负的本征值; 就是说当晶体的共价性质加强使 $H$ 增大时, 有些模将软化, 这和二维情况是类似的<sup>[1]</sup>. 而 $D_{2h}$ 的各个空间型分支中, 最先软化到出现零频率的模属于全对称型的 $A_g$ 支. 图2给出了 $4 \times 4 \times 4$ 晶格振动中最低的3个本征值随 $H$ 变化的情况. 以 $4 \times 4 \times 4$ 晶格为例讨论, 这时的外形对称为 $O_h$ .

在所有的模中最先软化到零频率的是模 $A_{g-1}$ , 参见图2; 这个模的振动位移花样示于图3. 空间型记号用短横连结的后面的数字为计算机给出的同空间型中各个模的编号, 编号的顺序是随机的. 从打印出的本征矢数据和图3的模矢量图可以看出,  $D_{2h}$ 中的非简并模 $A_{g-1}$ 对于 $O_h$ 也是非简并和全对称的; 故它就是 $O_h$ 中的 $A_{1g}$ 模, 记为 $A_{1g-1}$ . 用 $D_{2h}$ 解出的模 $A_{g-6}$ 和 $A_{g-9}$ 具有相同本征值, 参见图2. 从图1可以看出, 这是一对二重简并的 $E_g$ 模; 只是在 $D_{2h}$ 中才形式上表现为单态. 这对模的位移花样类似于在晶体中发生的面位错.

值得指出的是全对称软模 $A_{1g-1}$ 和二维的自由边界耦合软模完全类似, 表现为整体的膨胀收缩振动. 但是当二维问题推广到三维时还有另一种情况, 即在振动中 $xy$ 平面收缩时 $z$ 方向不是像 $A_{1g-1}$ 模那样同时收缩而是膨胀. 图2中模 $A_{g-17}$ 和 $A_{g-19}$ 的振动花样恰好就是这样; 这两个模的本征值

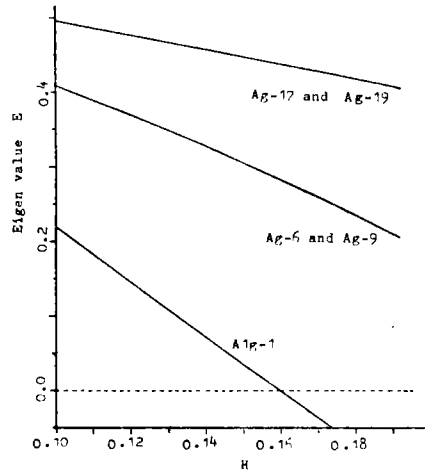


图2  $4 \times 4 \times 4$ 晶格振动中较低三个本征值

Fig. 2 Three lower eigen values of  $4 \times 4 \times 4$  lattice in vibration

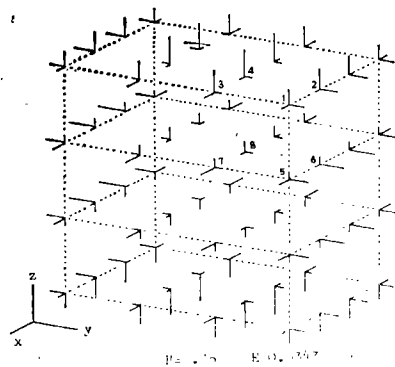


图3  $4 \times 4 \times 4$ 晶格中的 $A_{1g}$ 模  
Fig. 3 The mode  $A_{1g-1}$  of a  $4 \times 4 \times 4$  lattice

是相等的，根据空间型相关它们应是 $O_h$  的一对  $E_g$  模。为了将 $D_{2h}$ 的不可约表示的基 $A_g-17$ 和 $A_g-19$ 化为 $O_h$ 的不可约表示的基  $E_g-17$ 和  $E_g-19$ ，应进行正交变换。不难找到这个变换为

$$\begin{aligned} |E_g-17\rangle &= 0.4886|A_g-17\rangle + 0.8725|A_g-19\rangle \\ |E_g-19\rangle &= 0.8725|A_g-17\rangle - 0.4886|A_g-19\rangle \end{aligned} \tag{12}$$

经过变换后模 $E_g-17$ 和 $E_g-19$ 同时是群 $D_{2h}$ 和 $O_h$ 的不可约表示的基，相应的二重简并本征值不变。图 4 是相应的模矢量图，可以看出两个模矢量均表现为某两个方向的收缩和其余一个方向的膨胀。表 1 给出了有关的模矢量分量值。

表 1 模 $E_g-17$ 和 $E_g-19$ 的本征矢

Tab. 1 Eigen vectors of the  $E_g-17$  and  $E_g-19$  modes

位	分量	$A_g-17$	$A_g-19$	$E_g-17$	$E_g-19$	$C_3^1(E_g-17)$	等效位
1	x111	-0.0712	0.2273	0.1635	-0.1732	-0.2323	1
	y111	0.2324	-0.0520	0.0682	0.2282	0.1635	
	z111	-0.1626	-0.1753	-0.2323	-0.0562	0.0681	
2	x211	-0.0309	0.0985	0.0708	-0.0751	-0.1007	5
	y211	0.3317	-0.1056	0.0700	0.3410	0.2604	
	z211	-0.2122	-0.2760	-0.3445	-0.0502	0.1298	
3	x121	-0.1329	0.3217	0.2158	-0.2732	-0.3453	2
	y121	0.1007	-0.0225	0.0296	0.0989	0.0708	
	z121	-0.2573	-0.2345	-0.3303	-0.1099	0.0708	
4	x221	-0.0640	0.1372	0.0884	-0.1228	-0.1510	6
	y221	0.1421	-0.0523	0.0238	0.1496	0.1177	
	z221	-0.3474	-0.3778	-0.4993	-0.1185	0.1484	
5	x112	-0.0744	0.3401	0.2603	-0.2311	-0.3312	3
	y112	0.3451	-0.0457	0.1287	0.3234	0.2156	
	z112	-0.0699	-0.0760	-0.1005	-0.0239	0.0299	
6	x212	-0.0257	0.1492	0.1176	-0.0953	-0.1418	7
	y212	0.5009	-0.1120	0.1470	0.4917	0.3524	
	z212	-0.0868	-0.1241	-0.1507	-0.0151	0.0627	
7	x122	-0.1535	0.4898	0.3524	-0.3732	-0.5007	4
	y122	0.1509	-0.0132	0.0622	0.1381	0.0884	
	z122	-0.1164	-0.0969	-0.1414	-0.0542	0.0241	
8	x222	-0.0653	0.2083	0.1498	-0.1588	-0.2130	8
	y222	0.2130	-0.0476	0.0626	0.2090	0.1497	
	z222	-0.1477	-0.1607	-0.2124	-0.0504	0.0631	

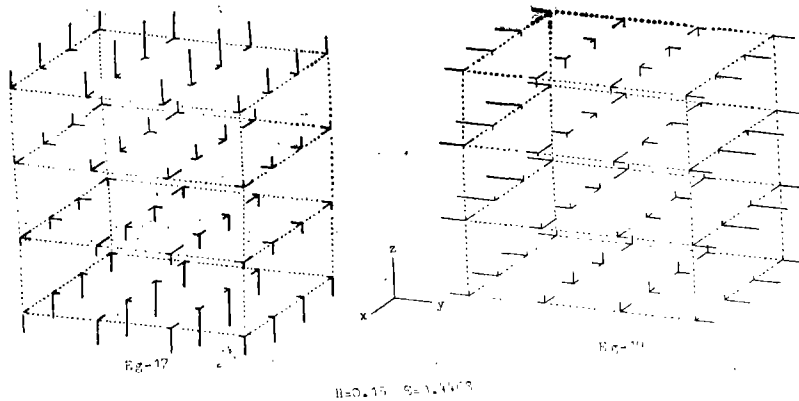


图4  $4 \times 4 \times 4$ 晶格中的简并模 $E_g-17$ 和 $E_g-19$

Fig.4 The degenerate modes  $E_g-17$  and  $E_g-19$  of a  $4 \times 4 \times 4$  lattice

## 5 钛酸钡型铁电相变中的声学软模

根据钛酸钡铁电相变时晶胞内原子的相对位移,通常较注意与自发极化相联系的光学软模,并认为这个模应是三重简并的<sup>[4]</sup>。按照类似的理由,钛酸钡在120°C由顺电相到铁电相的转变,晶胞还出现平行于极化轴的自发应变伸长而垂直方向收缩<sup>[5]</sup>;因此同时还应出现一个声学软模。粗看起来似乎这个声学软模也是三重简并的。然而图4的二重简并声学软模恰好表现为一个晶轴伸长而另两个晶轴收缩;从图中已可看到模 $E_g-17$ 产生 $z$ 方向晶胞伸长,而 $E_g-19$ 产生 $y$ 方向伸长。下面证明这对二重简并模还能产生 $x$ 方向的伸长。

关键在于简并模的振动花样不能唯一确定。将模 $E_g-17$ 和 $E_g-19$ 作任意线性组合仍给出一个同本征值的简谐模。作下面等号右边的线性组合:

$$C_3^1 |E_g-17\rangle = -0.5030 |E_g-17\rangle + 0.8669 |E_g-19\rangle \quad (13)$$

上式右边的各分量计算结果列于表1右边第二列。从表中可以看出这个结果恰好就是将模 $E_g-17$ 按(111)方向的 $C_3^1$ 操作结果,记为(13)式等号的左边。类似还可证明

$$C_3^1 |E_g-19\rangle = -0.8718 |E_g-17\rangle - 0.4985 |E_g-19\rangle \quad (14)$$

由公式(13)和(14)给出 $O_h$ 中元素 $C_3^1$ 的特征标为-1。利用三次轴的旋转,便可由图4得到晶胞沿 $x$ 方向伸长的简正模。表1左边第一列的原子位置已标明于图3;右边第一列的数字标明了经 $C_3^1$ 操作后原子位置的变化。图4中 $E_g-17$ 的花样是按表1中各分量的负值作出的。

因为模 $A_g-17$ 和 $A_g-19$ 不是 $O_h$ 的不可约表示的基,用它们代替 $E_g-17$ 和 $E_g-19$ 不能得出类似于公式(13)和(14)的结果。实际上变换(12)正是以公式(13)或(14)作为条件得到的;在求解变换系数时只须考虑位置1上的一个原子的振动位移分量就够了,由表1看到这样得出的结果完全适用于所有位置上的原子。

在最近邻近近似下,键角力系数 $H$ 和离子键无关而是决定于共价键。当晶体的共价性

质加强时 $H$ 值增大,从图2看出,结果将使模 $A_{1g}-1$ ,  $E_g-17$ ,  $E_g-19$ 软化。后两个边界耦合软模导致晶体从立方转变为四方结构,类似于钛酸钡铁电相变中出现的情况。自由边界耦合软模 $A_{1g}-1$ 保持晶体的点群对称不变。数字计算表明对于 $N \times N \times N$ 立方晶体, $N$ 值越大时这个模的频率软化到等于零时相应的 $H$ 值越小。这说明对于同样强度的结合力, $N$ 值越小的微晶粒将因存在软模 $A_{1g}-1$ 而显得越不稳定;实验经常见到的正是这种情况。关于软模 $A_g-6$ 和 $A_g-9$ ,因为模矢量图比较复杂,还看不出和实验现象的简单联系。

### 参 考 文 献

- [1] 李景德, 物理学报, 36 (1987), 8, 1010
- [2] Li Jingde, *Chinese Phys. Lett.*, 2 (1985), 10, 465
- [3] Wilson E B et al., *Molecular Vibration*, Chap. 6, 1955
- [4] Last J T, *Phys. Rev.*, 105 (1957), 6, 1740; Silverman B D et al., *Z. für Physik*, 165(1961), 334
- [5] Megaw D H, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A189 (1947), 261

## The 3-Dimension Free Boundary Coupling Soft Modes

Li Jingde\* Lu Xialian Li Jiabao

### Abstract

The projection operator method can be used for directly solving the vibrating modes and spectrum of a finite lattice. For degenerate modes, an effective character is defined. The species correlation of modes in a cubic crystal is given using the projection operator method. The problem for a  $N \times N' \times N''$  cubic lattice is solved up to  $6 \times 6 \times 6$  in nearest-neighbour approximation accounting 3-body interaction, and the free boundary coupling soft modes are resulted. When covariant characteristics of a crystal strengthens, the lowest soft mode  $A_{1g}-1$  leads the smaller crystallite and becomes easier to melt or sublimate; and other doublet soft modes  $E_g-17$  and  $E_g-19$  are related to the acoustic soft mode presenting in the ferroelectric transition of barium titanate. The  $A_{1g}-1$ ,  $E_g-17$  and  $E_g-19$  mode vector patterns are presented.

**Keywords** lattice dynamics, soft mode, barium titanate, projection operator, species

\* Department of Physics