晶体结构相变的Morse理论分析

牟亚萍

提　要　运用Morse理论讨论晶体结构的相变问题,给出了寻找晶体结构相变对称性破缺的一种更简洁的新方法.

关键词　Morse理论;临界点;相变;群
中图法分类号　O411.1

0　引　言

晶体结构相变是一种对称性破缺的连续相变,是热力学中相变理论的一个重要组成部分. Landau相变理论是目前分析连续对称性破缺相变的常用理论. 用它来讨论晶体结构相变时,必须通过求热力学势的极小值,得出序参量,方能确定破缺后的对称群. 从下文的(2)式可看出,对于较为复杂的热力学势而言,求其极小值将是一个非常复杂的问题. 本文运用Morse理论来讨论晶体结构相变,避免了求热力学势极小值的繁琐计算,同时给出了寻找晶体结构相变对称性破缺方向的一种新方法.

1　晶体结构相变的Landau理论描述

晶体结构相变为晶体对称性发生破缺,但热力学势不发生突变的相变,属第二类相变. Landau相变理论对此类相变做了很清晰的描述. 一般地,高温相具有较高的对称性,而低温相的对称性较低. 设T_c是晶体结构相变温度,当$T > T_c$时,体系热力学势为Φ_0,密度为$\rho_0(\vec{r})$,它们对应于晶体点群G是不变的;当$T < T_c$时,热力学势为Φ,密度为$\rho(\vec{r})$,它们对应于晶体点群H是不变的.因此,必须要求$H \subset G$.假如晶体结构相变只与一个不可约表示相关,则密度$\rho(\vec{r})$可按群G的不可约表示基φ_a展开为

$$\delta\rho = \rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r}) = \sum_a C_a\varphi_a(\vec{r}), \tag{1}$$

收稿日期: 1996-05-29
作者牟亚萍,女,讲师,上海出版印刷高等专科学校,上海,200093

其中 C_α 为展开系数,也称序参量. 显然,当密度的改变量 $\delta\rho$ 从零连续变到非零时,晶体点群从 G 突变到 H. 晶体热力学势 Φ 可按序参量 C_α 展开为

$$\Phi = \Phi_0 + A(p,T)\int \sum_\alpha |C_\alpha(\vec{r})|^2 \mathrm{d}\vec{r} + \sum_\rho D_\rho(p,T)\int I_\rho^{[4]}(\{C_\alpha(\vec{r})\})\mathrm{d}\vec{r}, \tag{2}$$

其中 $A(p,T)$ 与 $D_\rho(p,T)$ 为展开系数,称(2)式为 Landau 多项式. 这展开式负载了不可约表示 $\hat{\Gamma}^{(i)}$(若 $\hat{\Gamma}^{(i)}$ 不是实的,则负载 $\hat{\Gamma}=\hat{\Gamma}^{(i)}+\bar{\hat{\Gamma}}^{(i)}$). $I_\rho^{[4]}$ 是由 $\hat{\Gamma}$ 的对称四次幂组成的第 ρ 个不变量. 因为(1)式中的 $\rho(\vec{r})$ 对于 H 是不变的,所以,$\sum_\alpha C_\alpha\varphi_\alpha(r)$ 必须是 H 的恒等表示基,也就是说,群 G 对称性破后到 H,H 必须是 G 的子群,即子群条件.

Landau 理论是从(2)式出发,通过求 Φ 的极小值,而得出序参量 $\{C_\alpha\}$,再代入(1)式,从而确定 $\rho(\vec{r})$ 所满足的晶体点群 H,即晶体结构对称性破缺的方向. 显然,对于较为复杂的热力学势 Φ,求其极值是相当复杂的. 因此,在实际应用场合,就需要寻找一种更为简洁的确定晶体结构对称性破缺方向的方法.

2 晶体结构相变的 Morse 理论分析

热力学系统在相变临界点发生相变,此临界点是热力学势取极小值的点. 而 Morse 理论中的临界点恰好也是光滑实映射 f 的诱导映射为零(即 $\frac{\partial f}{\partial x_i}=0$)的点. 因此,这两种临界点是等价的,热力学系统的相变必然与 Morse 理论具有某种内在联系. 从而,Morse 理论为寻找热力学系统相变临界点提供了一种新的分析方法.

设 M 是 n 维紧致微分流形,f 是 M 到 R 上的光滑实映射,即 $f:M\to R$. 若 TM_p 表示流形 M 上 p 点的切向量空间,则 $f_p\in TM_p$. f_p 的诱导映射为

$$f_p^* : TM_p \to TR_{f(p)},\text{显然},f_p^* \in TM_p^*,\ f_p^* = (\mathrm{d}f)_p,$$

如果 p 点的该诱导映射为零,则点 p 就称为 f 的临界点. 在 p 的邻域 U 中,取局域坐标系 $(x_1,x_2,\cdots,x_n)$,则 $\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1,x_2,\cdots,x_n)\Big|_{x=p}=0$,对$\forall\ i$. 实数 $f(p)$ 是 f 的临界值.

当且仅当矩阵 $\left|\frac{\partial^2 f}{\partial x_i\partial x_j}\right|_{x=p}$ 是非奇异的,临界点 p 才是非蜕化的. 在此只要考虑非蜕化的临界点. 在非蜕化的临界点 p 的邻域 U 中,建立局域坐标系 $(y_1,y_2,\cdots,y_n)$,对一切 i,有 $y_i(p)=0$,并且 f 可满足恒等式

$$f(y) = f(q) - y_1^2 - y_2^2 - \cdots - y_k^2 + y_{k+1}^2 + \cdots + y_n^2,$$

负项的数目称为临界点 p 的指数. 显然上式临界点的指数为 k. 从上式还可以看出,若 $k=0$,则 $f(y)$ 在临界点具有极小值,若 $k=n$,则 $f(y)$ 在临界点具有极大值.

若 C_k 表示紧致流形 M 上指数为 k 的非蜕化临界点的个数,则有 Morse 不等式

$$R_k(M) - R_{k-1}(M) + R_{k-2}(M) - \cdots \pm R_0(M) \leqslant C_k - C_{k-1} + C_{k-2} - \cdots \pm C_0,$$

当 $k=n$ 时取等号. 其中 $R_k(M)$ 表示第 k 个 Betti 系数,即 $R_k(M)=\mathrm{Dim}[H_k(M)]$.

由 Morse 不等式可知:如果紧致微分流形 M 具有不为零的 Betti 系数 R_k,则 M 上的函

数 f 至少有 R_k 个指数为 k 的临界点. 实质上,热力学势函数 $\Phi=\Phi(C)$ 为 $S^k\to R$ 的光滑实映射,其中 $C=\{C_a\}$ 为 k 维空间上的点. 如果把无穷远点加入这个 k 维空间,那么,与这空间所对应的流形 S^k 就成为 k 维的紧致流形. 热力学系统的相变临界点应是 $\Phi(C)$ 的极小值点,即

$$\Phi'[C_0]=0, \tag{3}$$

其中 C_0 是 k 维空间中的一点. 因此,C_0 即为 Morse 理论中的临界点. 这样,求解极值点的问题就转化为确定临界点的问题.

由于热力学势 Φ 的 Landau 多项式展开只到 C 的四次幂项,所以它是 k 维矢量 C_0 的一个三次方程,其所有实数解(对应于 Morse 不等式中的临界点)和虚数解的个数为 3^k+1(包含无穷远点). 现以 n_p 表示指数为 p 的临界点个数. 因此,有不等式

$$n_0+n_1+\cdots+n_k\leqslant 3^k+1. \tag{4}$$

设这临界点是非蜕化的,则有 Morse 不等式

$$n_p-n_{p-1}+\cdots\pm n_0\geqslant R_p-R_{p-1}+\cdots\pm R_0, \tag{5}$$

其中,Betti 系数

$$R_i(S^k)=\begin{cases}1, & (i=0\text{ or }k)\\ 0, & (i\neq 0\text{ and }k)\end{cases}. \tag{6}$$

设热力学势函数Φ的指数为p的临界点C_0在G的子群H的变换下是不变的,即 $D(h)C_0=C_0, h\in H\subset G$. 从群论可知,$G$ 可以按 H 进行陪集分解 $G=H+g_1H+\cdots+g_{m-1}H$. 据 Lagranges 理论,其陪集个数 $m=n(G)/n(H)$,其中 $n(G)$ 为群 G 的元素个数,$n(H)$ 为其子群H的元素个数. 事实上,由(2)式决定的热力学势Φ对应于群G是不变的,即 $\Phi[D(g)C]=\Phi[C]$. 又因为 C_0 是 Φ 的临界点,所以 $D(g)C_0(g\in G)$ 也应该是 Φ 的临界点. 由于 $D(g_ih)C_0=D(g_i)D(h)C_0=D(g_i)C_0$,显然,不同陪集中的 g 所对应的临界点 $D(g)C_0$ 是不同的,同一陪集中的 g 对应的临界点 $D(g)C_0$ 是同一点. 这就得到了 $n_p=m$,即

$$n_p=n(G)/n(H). \tag{7}$$

通常,G 是可约的,它可分解为几个不可约表示的直和. 在晶体结构相变只与一个不可约表示相关的前提下,引起对称性破缺的 $\delta\rho$ 仅与一个不可约表示有关. 因此,一般不考虑 G 的维数,而只需考虑不可约表示的维数 k.

当 $p<k$ 时,根据晶体对称群 G 及其子群 H 的元素个数、不可约表示的维数 k,利用式(7),(6)可分别确定 $n_p,R_i(S^k)$;当 $p=k$ 时,热力学势 Φ 在临界点取得极大值,不能代表晶体的稳定结构. 但是,对于关于 H 不变的热力学势的 Landau 多项式,希望极大值出现在原点和无穷远点. 极大值出现在原点,保证了对应于极小值的 $C_0\neq 0$;极大值出现在无穷远点,是晶体稳定性的要求,所以 $n_k\geqslant 2$. 然后求解由(4),(5)联立的不等式,即

$$n_0+n_1+\cdots+n_k\leqslant 3^k+1,$$

$$n_p-n_{p-1}+\cdots\pm n_0\geqslant R_p-R_{p-1}+\cdots\pm R_0,$$

就可确定晶体结构对称性破缺的方向,从而避免了求解热力学势函数Φ极小值的复杂问题.

4 具体应用

设某类晶体对称群为O,其元素个数$n(G)=24$. 对称性破缺后,所有可能得到的子群元素个数$n(H)=12,8,6,4,2$. 由(7)式得

$$n_p = n(G)/n(H) = 2,3,6,8,12. \tag{8}$$

O的不可约表示有1维,2维和3维的. 考察2维的情况,由(4)式得

$$n_0 + n_1 + n_2 \leqslant 3^2 + 1 = 10. \tag{9}$$

这里的n_0,n_1必须满足(8)式,而n_2只需满足

$$n_2 \geqslant 2. \tag{10}$$

由(5)和(6)可得到下面不等式

$$n_2 - n_1 + n_0 = 2, \tag{11.a}$$

$$n_1 - n_0 > -1. \tag{11.b}$$

下面根据(8),(9),(10),(11) 4式,来寻找n_0的值,它对应于热力学势Φ的极小值.

(a) 若$n_0=8$或12,$\because n_2,n_1\geqslant 2$,$\therefore$(9)式不能被满足;

(b) 若$n_0=6$,由(11.b)式得,$n_1>5$,$\therefore$(9)式也不能被满足;

(c) 若$n_0=3$,取$n_2=2$,由(11.a)式可得$n_1=3$,满足要求;

(d) 若$n_0=2$,取$n_2=3$,由(11.a)式可得$n_1=3$,这也满足要求.

所以,$n_0=3,2$. 当$n_0=3$,由(8)式可得,$n(H)=8$,对应于子群D_4;$n_0=2$,则$n(H)=12$,对应于子群T. 所以,对于2维不可约表示,晶体对称群O的破缺方向是:$O\rightarrow D_4,T$.

再来考察另一类晶体对称群O_h,它有48个元素,即$n(G)=48$. 经过对称性破缺,所有可能得到的子群元素个数$n(H)=8,6,4,2$. 由(7)式得

$$n_p = n(G)/n(H) = 6,8,12,24, \tag{12}$$

O_h的不可约表示有1维,2维和3维的. 现在考虑3维的情况,由(6)式得

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 \leqslant 3^3 + 1 = 28. \tag{13}$$

这里的n_0,n_1,n_2必须满足(9)式,而n_3只须满足$n_3\geqslant 2$. 由(5)和(4)可得到下面不等式

$$n_3 - n_2 + n_1 - n_0 = 0, \tag{14.a}$$

$$n_2 - n_1 - n_0 > 1, \tag{14.b}$$

$$n_1 - n_0 > -1. \tag{14.c}$$

n_0满足要求的解只有2组:$n_0=8,n_0=6$. 当$n_0=8$,由(12)式,$n(H)=6$,对应于子群C_{3v};$n_0=6$,则$n(H)=8$,对应于子群C_{4v}. 因此,对于三维不可约表示,晶体的对称群O_h的破缺方向是:$O_h\rightarrow C_{3v},C_{4v}$.

参 考 文 献

1 Schutz B F. Geometrical Methods of Mathematical Physics. Cambridge University Press, 1980

2 Milnor J. Morse Theory. Princeton University Press, 1963

3 况蕙孙，白铭复．物理学中的群论方法(上册)．北京：国防科技大学出版社，1985

4 陶瑞宝．第二类相变的对称理论．物理学进展，1983，3(2)：189～235

5 朗道，栗弗席兹．统计物理学．北京：人民教育出版社，1979

Analysis of Morse Theory Concerning Phase Change of Critical Structure

Mou Yaping

(Shanghai Publishing and Printing College)

Abstract An approach to the problem of crystal phase change is discussed, based on the Morse Theory. It is much simpler to get the direction of the symmetrical break in crystal phase change if the Morse Theory is used for it.

Key words Morse Theory; Critical point; Phase Change; Group