reprezentacje $D^{\underline{k}l}$ pokrywają się z małymi reprezentacjami $d^{\underline{k}l}$.
Z tabeli 40 widać, że fonony o symetriach Γ_{1+}, Γ_{5+} i Γ_{6+} są aktywne w rozpraszaniu Ramana I rzędu.

6.3. Reprezentacja wektorowa

Zauważmy, że redukowalną reprezentacją, według której transformuje się tensor polaryzowalności jest symetryzowany iloczyn reprezentacji wektorowych $\left[D^V \otimes D^V\right]$. Czyli wynik poprzedniego paragrafu możemy zapisać w postaci:

$$\left[D^V \otimes D^V\right] = 2\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6+}. \tag{6.3.1}$$

Na podstawie jawnej postaci reprezentacji wektorowej dla D^4_{6h} [75] obliczono jej charaktery dla poszczególnych operatorów symetrii. Korzystając z tablic Miller'a i Love'a przedstawiono ją w postaci sumy prostej nieredukowalnych reprezentacji Γ_{6-} (E_{1u}) i Γ_{2-} (A_{2u}) (tabela 41)

$$D^V = \Gamma_{6-} \oplus \Gamma_{2-} = E_{1u} \oplus A_{2u}. \tag{6.3.2}$$

Tabela 41

φ	$\chi(D^V(\varphi))$	$\chi^{\Gamma_{6-}}$	$\chi^{\Gamma_{2-}}$
1	3	2	1
3,5	0	-1	1
4	-1	-2	1
2,6	2	1	1
7,9,11	-1	0	-1
8,10,12	-1	0	-1
20,22,24	1	0	1
19,21,23	1	0	1
16	1	2	-1
14,18	-2	-1	-1
13	-3	-2	-1
15,17	0	1	-1

Reprezentacja Γ_{6-} posiada bazę: $(1/\sqrt{2})(x+iy,\ x-iy)$, a Γ_{2-} - bazę: z.
Aby reprezentacja wektorowa D^V posiadała bazę (x,y,z) musimy przetransformować Γ_{6-} do $\overline{\Gamma}_{6-}$ za pomocą transformacji podobieństwa (unitarnej)

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -i & i \end{pmatrix} \tag{6.3.3}$$

$$A^{-1}A = A^{T*}A = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & +i\\ -1 & +i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -1\\ -i & -i\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1+1 & -1+1\\ -1+1 & 1+1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} = I$$

Explanation

To achieve agreement with Loudon [88] in calculations of CGcs for $[\mathcal{D}^v \otimes \mathcal{D}^v]$ we should use also similarity transformation matrix $A = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & -1\\ -i & -i\end{pmatrix}$

$\left(A\begin{pmatrix}x+iy\\ -x+iy\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}\right)$ in case $\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}\to\Gamma_{5+}$ i.e.:

$$U^{\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}}_{\quad,\Gamma_{5+}} \to (B\otimes B)\,U^{\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}}_{\quad,\Gamma_{5+}}A^{-1}.$$

$$A\otimes A = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -1\\ -i & -i\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & -1\\ -i & -i\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -1 & -1 & 1\\ -i & -i & i & i\\ -i & +i & -i & +i\\ -1 & -1 & -1 & -1\end{pmatrix}$$

$$B'\otimes B' = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -1\\ i & i\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & -1\\ i & i\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & -1 & -1 & 1\\ i & i & -i & -i\\ i & -i & i & -1\\ 1 & 1 & 1 & 1\end{pmatrix}$$

$$B\otimes B = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 1\\ -i & i\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}1 & 1\\ -i & i\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 1 & 1 & 1\\ -i & i & -i & i\\ -i & -i & i & i\\ -1 & 1 & 1 & -1\end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & -1\\ -i & -i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x+iy\\ -x+iy\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}x+iy+x-iy\\ -ix+y+ix+y\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}2x\\ +2y\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}x\\ y\end{pmatrix}$$

$$\Gamma_{6-} \to \frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy)(-x+iy)$$

Interesuje nas teraz macierz współczynników Clebscha-Gordana, która redukuje symetryzowany iloczyn Kroneckera reprezentacji wektorowych $[D^V \otimes D^V]$ do nieredukowalnych reprezentacji zawartych w tym iloczynie. Przedstawiona jest ona w tabeli 42. Przy jej konstruowaniu wykorzystano tabele 8 i 10 współczynników C-G dla punktu Γ oraz równanie (4.3.8) dotyczące własności transformacyjnych macierzy współczynników C-G. Tam, gdzie to konieczne wykorzystano transformację podobieństwa B (6.3.3).

Tabela 42

$$\left[\begin{pmatrix}\Gamma_{6-} & \\ & \Gamma_{2-}\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}\Gamma_{6-} & \\ & \Gamma_{2-}\end{pmatrix}\right] = [D^V \otimes D^V] = \Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6+} \oplus \Gamma_{6+} \oplus \Gamma_{1+}$$

	$\alpha'\alpha''$	$\alpha=$ 1	1	2	1	2	1	2	1
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}$	1 1	-1	0	i					
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}$	1 2	0	i	0					
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{2-}$	1 3	0	0	0	0	i			
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}$	2 1	0	i	0					
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{6-}$	2 2	-1	0	-i					
$\Gamma_{6-}\otimes\Gamma_{2-}$	2 3	0	0	0	-i	0			
$\Gamma_{2-}\otimes\Gamma_{6-}$	3 1						0	i	0
$\Gamma_{2-}\otimes\Gamma_{6-}$	3 2						-i	0	0
$\Gamma_{2-}\otimes\Gamma_{2-}$	3 3						0	0	1
		$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$		1		1		1

Elementy macierzy numerowane są następująco:

$$\begin{array}{c|ccc|c} & x & y & z & \\ \hline 1 & \multicolumn{2}{c}{\Gamma_{6-}} & & x \\ 2 & & & & y \\ 3 & & & \Gamma_{2-} & z \\ \hline & 1 & 2 & 3 & \end{array}$$

x, y, z - współrzędne kartezjańskie ortogonalne.

6.4. Reguły wyboru dla efektu Ramana II rzędu

Reguły wyboru omówione są w pracach [88-91,96,97]. Na początku zdefiniujmy dwa pojęcia. Kiedy dwa fonony należą do tej samej gałęzi wtedy dwufononowy stan określamy jako nadton, a kiedy należą do różnych gałęzi gdzie σ', σ'' numerują bloki reprezentacji indukowanych $D^{\underline{k}'j'}$ i $D^{\underline{k}''j''}$. Wskaźniki $l'\alpha$ i $l''\beta$ odpowiadają wierszom nieredukowalnych reprezentacji $D^{l'}$ i $D^{l''}$ oraz $D^{l'}$ i $D^{l''}$ są zawarte w D^{V}. Wskaźniki te korespondują ze zwykłymi współrzędnymi kartezjańskimi ponieważ funkcje bazowe należące do wiersza α reprezentacji $D^{l'}$ i wiersza β reprezentacji $D^{l''}$ są albo (x,y,z) albo są związane z (x,y,z) poprzez transformację unitarną.

Na podstawie tabeli 42 możemy teraz, korzystając z (6.5.3) i (6.5.4), skonstruować tensory Ramana dla rozpraszania I rzędu.

$$
\begin{array}{llllll}
\text{Dla } \alpha=x,y & \text{i} & \beta=x,y & \text{mamy} & l'=l''=\Gamma_{6-} & \text{i } l=\Gamma_{1+},\Gamma_{5+}. \\
\text{Dla } \alpha=x,y & \text{i} & \beta=z & \text{mamy} & l'=\Gamma_{6-},\ l''=\Gamma_{2-} & \text{i } l=\Gamma_{6+}. \\
\text{Dla } \alpha=z & \text{i} & \beta=x,y & \text{mamy} & l'=\Gamma_{2-},\ l''=\Gamma_{6-} & \text{i } l=\Gamma_{6+}. \\
\text{Dla } \alpha=z & \text{i} & \beta=z & \text{mamy} & l'=l''=\Gamma_{2-} & \text{i } l=\Gamma_{1+}.
\end{array}
\qquad (6.5.6)
$$

Wyniki przedstawione są w tabeli 44, która jest w zgodzie z pracą Loudona [88]. W tej tabeli oraz następnych kropki oznaczają zera.

Tabela 44

$$P^{(1)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ \tau \end{pmatrix}$$

l	$\tau=$ 1	2
Γ_{1+}	$\begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix}$	
Γ_{5+}	$\begin{pmatrix} \cdot & c & \cdot \\ c & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$
Γ_{6+}	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$

$a = C(6-,6-,1+)\frac{1}{\sqrt{2}}$

$b = C(2-,2-,1+)$

$c = C(6-,6-,5+)\frac{i}{\sqrt{2}}$

$d = -C(6-,2-,6+)i$

W pracy [8] policzone są tensory Ramana I rzędu dla grupy C^4_{6v}. Nie wszystkie macierze zgadzają się tam jednak z wynikami pracy [88].

Korzystając z tabeli 42 i tabel 7-20 współczynników C-G oraz równań (6.5.5) obliczone zostały tensory Ramana dla rozpraszania II rzędu dla nadtonów i tonów złożonych w centrum strefy Brillouin'a, tj. w punkcie Γ oraz nadtonów w punktach A,H,K,L,M i przedstawione w tabelach 45-55.

W tabelach 45-55 oznaczono:

$w = \exp(2\pi i/3)$, $\quad \bar{w} = \exp(-2\pi i/3)$

$e = K(6-,6-,5+)\frac{i}{\sqrt{2}}$

$f = -K(6-,2-,6+)i$

$g = K(6-,6-,1+)\frac{1}{\sqrt{2}}$

$h = K(2-,2-,1+)$.

Tabela 45

$P^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{pmatrix}$

$j' \otimes j''$	τ'	$\tau''=$ 1	2
$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{5+}$	1	$\begin{pmatrix} \cdot & e & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$
$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{6+}$	1	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$
$\Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{6+}$	1	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	
	2		$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$

Tabela 46

$P^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{pmatrix}$

$j' \otimes j''$	τ'	$\tau''=$ 1
$\Gamma_n \otimes \Gamma_n$ $n=1+,3+,4-$.	1	$\begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$

Tabela 47

$P^{(2)}_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{pmatrix}$

$j' \otimes j''$	τ	$\tau''=$ 1	2
$\Gamma_n \otimes \Gamma_n$ $n=5+,6+,5-$.	1	$\begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
	2	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & e & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$