

Leszek Ziemczonek

Rozpraszanie światła w lodzie heksagonalnym

Praca wykonana
w Zakładzie Fizyki
Wyższej Szkoły Pedagogicznej
w Słupsku
pod kierunkiem
Prof. dr hab. Macieja Suffczyńskiego
z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie

Słupsk 1988

Dziękuję

Panu Prof. dr hab. Maciejowi Suffczyńskiemu

za zasugerowanie tematu pracy,

cenne uwagi oraz dużą życzliwość

Spis treści

	str.
1. Wstęp	1
2. Struktura lodu heksagonalnego	
2.1. Geometria sieci krystalicznej	3
2.2. Rozmieszczenie atomów wodoru	4
3. Widma Ramana i w podczerwieni dla lodu heksagonalnego	
3.1. Widma Ramana i w podczerwieni	6
3.2. Ogólna charakterystyka widma lodu I_h	6
3.3. Widma Ramana dla różnych faz lodu	8
4. Współczynniki Clebscha-Gordana	
4.1. Grupa przestrzenna	10
4.2. Reprezentacje grupy przestrzennej jako reprezentacje indukowane	11
4.3. Współczynniki Clebscha-Gordana	13
4.4. Tabele współczynników C-G	18
5. Reprezentacja drgań	
5.1. Dynamika sieci krystalicznej	29
5.2. Symetria fononów w lodzie heksagonalnym	31
6. Tensory Ramana	
6.0. Tensor rozpraszania	35
6.1. Rozpraszanie Ramana	35
6.2. Reguły wyboru dla efektu Ramana I rzędu	37
6.3. Reprezentacja wektorowa	39
6.4. Reguły wyboru dla efektu Ramana II rzędu	40
6.5. Tensory Ramana pierwszego i drugiego rzędu dla lodu heksagonalnego	42
6.6. Macierze natężeń rozpraszania ramanowskiego	48
7. Zakończenie. Przykłady	54
8. Literatura	64

1. Wstęp

Lód heksagonalny jest tą formą, która istnieje w szerokim zakresie temperatur od -200°C do 0°C oraz przy ciśnieniach od 0 do około 2 kbar. Mimo, że jest to najbardziej zwykła, codzienna substancja, kryje ona wiele zagadek [1]. Interesujące są właściwości elektryczne, mechaniczne i optyczne. Nieuporządkowanie orientacyjne molekuł wody w lodzie oraz wahanie uśrednionych położenia atomów tlenu wywołuje aktywność w podczerwieni, chociaż hipotetyczny kryształ o grupie punktowej D_{6h} nie powinien wykazywać tego zjawiska. Godne zanotowania jest to, że lód był jedną z pierwszych substancji, które badano przy pomocy spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej. Ostatnio obserwuje się nawrót w stosowaniu tych technik mimo, że początki były zrobione już, odpowiednio, dziewięćdziesiąt i sześćdziesiąt lat temu. Wiąże się to z jeszcze niekompletnymi odpowiedziami na pytania dotyczące widma drgań sieci krystalicznej lodu.

W niniejszej pracy zostały skonstruowane tensory rozpraszania ramanowskiego pierwszego i drugiego rzędu; w tym również drugiego rzędu dla punktów $\underline{k} \neq \underline{0}$. W tym celu zostały wcześniej policzone i stabelaryzowane współczynniki Clebscha-Gordana (C-G) dla nieredukowalnych reprezentacji grupy przestrzennej D_{6h}^4 , w której krystalizuje lód I_h oraz dla grupy C_{6v}^4 rozpatrywanej hipotetycznie [2-5].

Obliczono również charakterystyki reprezentacji drgań w punktach wysokiej symetrii w pierwszej strefie Brillouin'a. Ponadto skonstruowano macierze natężeń rozpraszania, które w przypadku rozpraszania drugiego rzędu odpowiadają macierzom wprowadzonym przez Borna i Bradburna [6].

Metoda Birmana i Berenson [7] daje ścisły związek między elementami tensora rozpraszania a współczynnikami Clebscha-Gordana. Jej istotną zaletą jest fakt, że faktoryzacja wielkości fizycznej przez współczynniki Clebscha-Gordana daje maksymalne uproszczenie odpowiadające danej syme-

trii problemu. Współczynniki C-G można wprowadzić w analogiczny sposób przy rozpatrywaniu następujących problemów fizycznych: tensor rozpraszania Brillouin'a, tensory rozpraszania dla efektów morficznych, rozwinięcia momentów wyższego rzędu w absorbcji w podczerwieni, macierze dwufotonowej absorpcji i diagonalizacja macierzy dynamicznej [7].

Skonstruowane w pracy tensory odpowiadają drganiom sieci heksagonalnej gęsto upakowanej (hcp). Częstości odpowiadające tym modom mieszczą się w zakresie $30-320 \text{ cm}^{-1}$. Nie są więc rozpatrywane obroty molekuł H_2O ani wewnętrzne wibracje H_2O .

Dotychczasowe pomiary rozpraszania światła w lodzie heksagonalnym interpretowane są przy pomocy rozpraszania na pojedynczych modach (fundamentals). Podane w pracy tensory rozpraszania dla drugiego rzędu pozwalają na interpretację widma rozpraszania w lodzie z udziałem dwu fononów i analizę stanu depolaryzacji światła rozproszonego.

2. Struktura lodu heksagonalnego

2.1. Geometria sieci krystalicznej

Położenia atomów tlenu w

lodzie I_h określone m.in. za pomocą dyfrakcji promieni X, elektronów czy neutronów

[9-28] przedstawione są na

rys. 1. Każdy atom tlenu jest otoczony tetraedrycznie przez swoich czterech sąsiadów oraz wszystkie atomy leżą na po-fałdowanych powierzchniach,

które są zorientowane prosto-padłe do osi z. Komórka ele-

mentarna kryształu lodu w kształcie graniastosłupa o podstawie rombowej

i kącie wewnętrznym $(2/3)\pi$ zawiera cztery atomy tlenu w punktach

$\pm(\frac{1}{3}a_L, \frac{2}{3}a_L, zc_L)$, $\pm(\frac{2}{3}a_L, \frac{1}{3}a_L, (z_0 + \frac{1}{2})c_L)$, gdzie z_0 jest z dokładnością do

0,0005 równe 1/16. Eksperyment wskazuje na niewielkie odchylenie od

tetraedrycznego uporządkowania ponieważ z pomiaru mamy $c/a = 1,628 \pm 0,0004$

[25,26,48] wobec wartości teoretycznej $c/a = \sqrt{8/3} = 1,6330$. Rezultatem

badań dyfrakcyjnych jest

to, że przynajmniej je-

śli chodzi o pozycję

atomów tlenu, kryształ

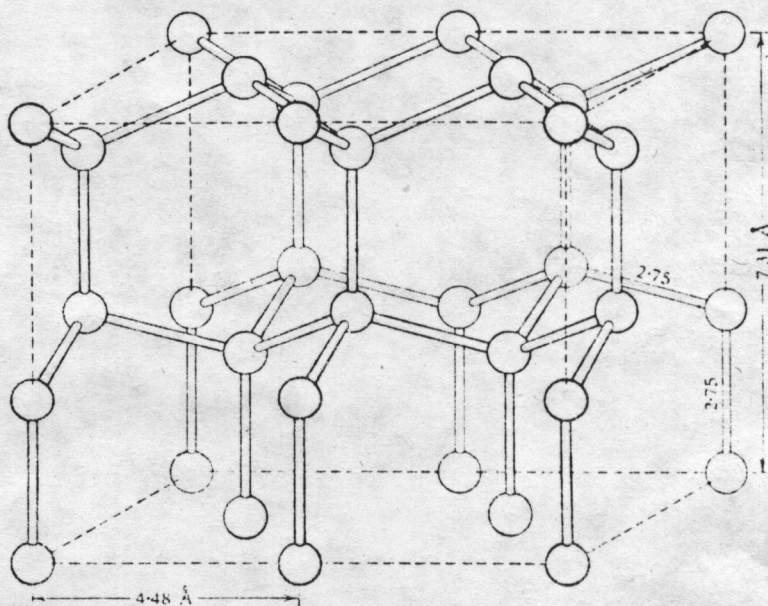
lodu heksagonalnego na-

leży do grupy prze-

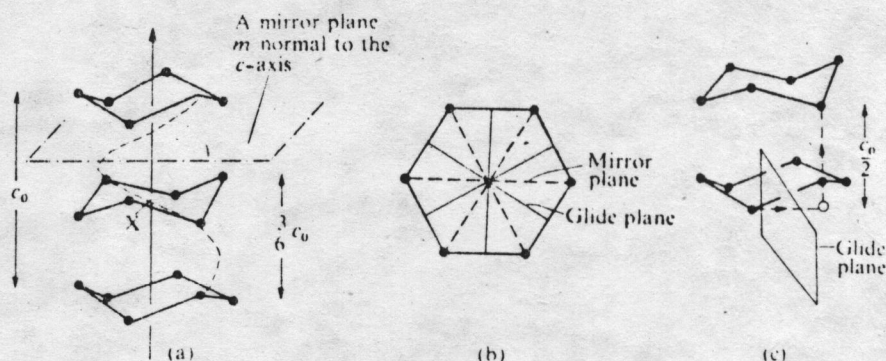
strzennej D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$).

Elementy symetrii są

pokazane na rys. 2.



Rys. 1. Położenia atomów tlenu w strukturze lodu heksagonalnego



Rys. 2. Elementy symetrii dla lodu I_h : (a) oś śrubowa 6_3 oraz płaszczyzna odbicia prostopadła do osi c. (b) płaszczyzny odbicia m i płaszczyzny poślizgu c równoległe do osi c. (c) efekt działania płaszczyzny poślizgu

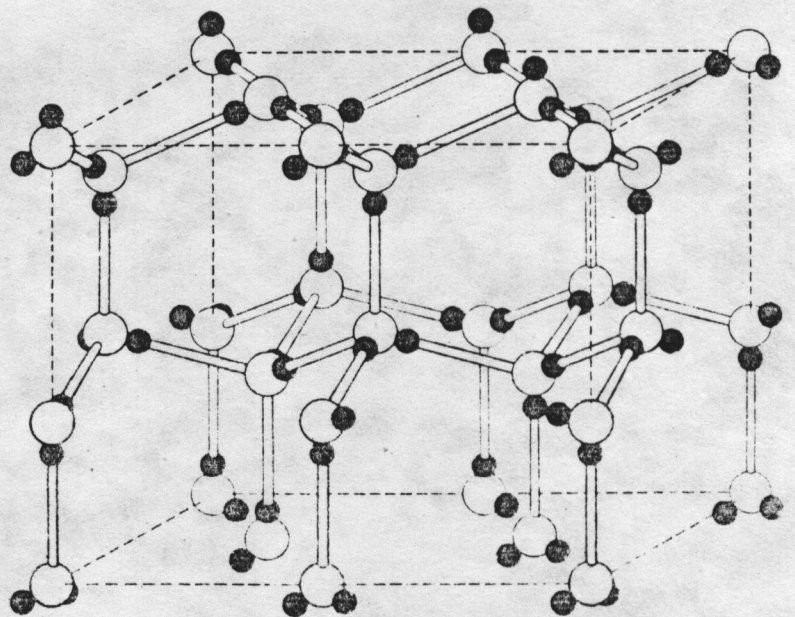
2.2. Rozmieszczenie atomów wodoru

Jeden z pierwszych modeli został zaproponowany przez Barnesa [29]. Sugerował on położenie atomów wodoru pośrodku każdej pary atomów tlenu oraz na linii łączącej ich centra. Jednakże już Kinsey i Sponsler [31] zauważyli, że w tym wypadku molekuly wody w lodzie musiałyby być zjonizowane. W 1933 roku Bernal i Fowler [30] zaproponowali inne rozwiązanie uogólnione w formie modelu statystycznego przez Paulinga [32]. Założenia te określane jako reguły Bernal-Fowler'a są następujące:

- I. Każdy atom tlenu wiąże ze sobą dwa atomy wodoru w odległości około $0,95 \text{ \AA}$ tworząc molekuly wody.
- II. Każda molekula wody jest tak zorientowana, że jej dwa atomy wodoru są skierowane w przybliżeniu w kierunku dwu z sąsiednich czterech atomów tlenu.
- III. Orientacja molekuł wody jest taka, że tylko jeden atom wodoru leży między każdą parą atomów tlenu.
- IV. Lód I_h może istnieć w dowolnej z dużej liczby konfiguracji, odpowiadających pewnemu rozkładowi atomów wodoru względem atomów tlenu.

Przykładowy model nieuporządkowanego orientacyjnie lodu jest pokazany na rys. 3.

Położenia atomów wodoru trudno jest ustalić wykorzystując dyfrakcję promieni X z tego względu, że natężenia rozproszeń dla nich są osiem razy mniejsze niż dla atomów tlenu. Natomiast w przypadku dyfrakcji neutronów lepiej jest pracować z ciężkim lodem



Rys. 3. Typowe nieuporządkowane ustawienie atomów wodoru w strukturze lodu heksagonalnego

D_2O ponieważ protony w zwykłym lodzie wprowadzają dodatkowe silne rozpraszanie spowodowane nieuporządkowanymi orientacjami spinu, który to efekt nie istnieje dla deuteronów. Jednakże prace z tego zakresu [27,28] potwierdzają wybór grupy przestrzennej D_{6h}^4 oraz zgodność z regułami Bernal-Fowler'a. W tabeli I przedstawione są dane doty-

Tabela I

czące odległości międzyatomowych oraz kątów między wiązaniami w lodzie zaczerpnięte z pracy [33] dla temperatury 223 K. Praca ta zasługuje na uwagę również z tego względu, że badając rozpraszanie neutronów w lodzie, Kuhs i Lehmann stwierdzili obecność atomu wodoru pośrodku między sąsiednimi atomami tlenu. Wynika to z istnienia niezaniechanej gęstości rozpraszania

Odległości, Å	
O - O'	2,759(2)
O - O''	2,760(1)
O - H1	1,008(4)
O - H2	1,004(2)
H1 - H1'	0,744(7)
H2 - H2'	0,753(3)
Kąty, deg	
O' - O - O''	109,35(4)
O'' - O - O'	109,60(5)
H1 - O - H2	109,44(27)
H2 - O - H1'	109,50(27)

nia w tym punkcie. Autorzy stawiają pytanie: Czy znaczy to jednak, że proton może przemieszczać się od jednego atomu tlenu do drugiego.

Z prac tych samych autorów [34,35] wynika, że również atomy tlenu wykazują odchylenia od swych średnich położenia. Ponadto, że lód ciężki okazuje się być mniej nieuporządkowany niż zwykły, lekki.

Rozważane są [36] możliwe uporządkowane struktury lodu I_h z czterema, ośmioma i dwunastoma molekułami w komórce elementarnej.

Reguły Bernal-Fowler'a łamane są przez orientacyjne defekty w lodzie: L - brak atomu wodoru między sąsiednimi atomami tlenu, D - dwa atomy wodoru między dwoma tlenami [1,37,38].

Ciekawy jest problem przejść: uporządkowanie - nieuporządkowanie atomów wodoru przy niskich temperaturach [39], zwłaszcza w kontekście odkrycia lodu XI [40-43,36], uporządkowanej formy lodu I_h .

3. Widma Ramana i w podczerwieni dla lodu heksagonalnego

3.1. Widma Ramana i w podczerwieni

Warunkiem pojawienia się pasma ramanowskiego w widmie rozpraszania jest zmiana polaryzowalności w czasie drgania normalnego kryształu. Natomiast w podczerwieni aktywne są tylko te drgania, w czasie których zmienia się moment dipolowy. Jeżeli kryształ posiada środek symetrii to ma zastosowanie zasada wzajemnego wykluczania. Ponieważ operator elektrycznego momentu dipolowego ma parzystość ujemną tak, że wszystkie rozpinane przezeń reprezentacje mają za bazy funkcje antysymetryczne względem środka symetrii, a operator polaryzowalności, będący w istocie iloczynem dwóch operatorów momentu dipolowego, ma parzystość dodatnią tak, że rozpinają tylko reprezentacje mające za bazy funkcje symetryczne względem środka symetrii, wobec tego przejście w takich kryształach jest czynne albo w podczerwieni, albo w widmie Ramana, a nigdy jednocześnie w jednym i drugim. Jednoczesna aktywność możliwa jest tylko w strukturach bez centrum inwersji tj. w piezoelektrycznych kryształach.

Lód heksagonalny I_h należy do centrosymetrycznej grupy przestrzennej D_{6h}^4 więc powinna mieć zastosowanie wyżej wspomniana zasada. Jednakże molekuly wody w lodzie są orientacyjnie nieuporządkowane oraz wahają się wokół swoich uśrednionych położeń, więc sumowanie po pochodnych momentu dipolowego daje wartość różną od zera, w związku z czym drgania kryształu aktywne w Ramanie mogą być również aktywne w podczerwieni. Przedstawiona w następnym punkcie charakterystyka widma drgań lodu wynika z obserwacji obu tych efektów.

3.2. Ogólna charakterystyka widma lodu I_h

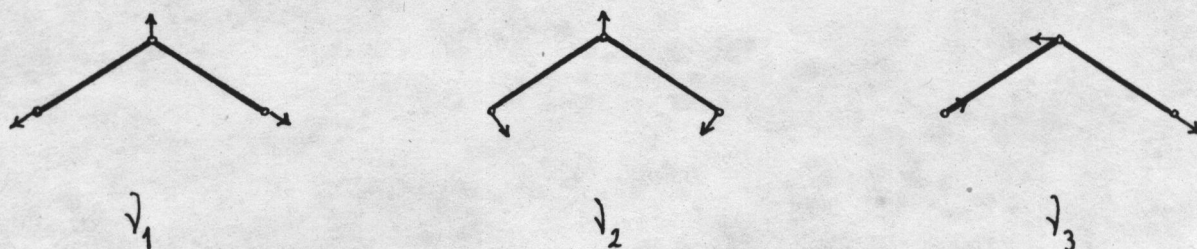
Trzy różne typy drgań wnoszą wkład do widma lodu:

a) wewnątrzmolekularne mody odpowiadające kombinacjom trzech fundamentalnych modów izolowanej molekuly wody (rys. 4):

$$\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{symetryczne rozciąganie OH})$$

$$\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{drganie deformacyjne } \hat{H}\hat{O}\hat{H})$$

$$\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{asymetryczne rozciąganie OH})$$



Rys. 4. Drgania normalne molekuly H_2O

b) międzymolekularne mody rotacyjne (librations): ν_L

c) międzymolekularne mody translacyjne: ν_T

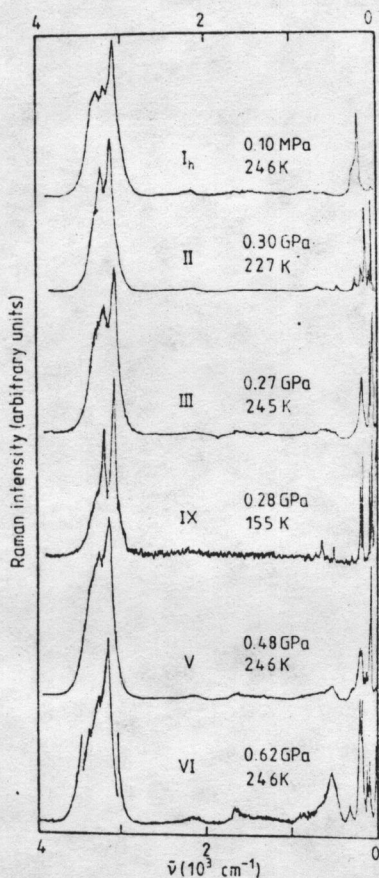
W widmie można wyróżnić trzy zakresy [10, 11, 44-47, 79]:

- poniżej 1200 cm^{-1} , związane z drganiami ν_L i ν_T . Mamy tutaj szerokie intensywne pasmo wokół częstości $\nu_L = 840 \text{ cm}^{-1}$. W części translacyjnej widna w pracy [46] częstość 229 cm^{-1} została przyporządkowana gałęzi TO , 190 cm^{-1} - LO , 164 cm^{-1} - LA , 65 cm^{-1} - TA , bazując na podobieństwie widma lodu heksagonalnego I_h i kubicznego I_c i analogii ze strukturą kubiczną diamentu. W widmie Ramana ciekłej wody [44] w zakresie ruchów rotacyjnych mamy maksima w okolicach 425 , 550 i 740 cm^{-1} , a w zakresie translacyjnym: około 60 i 170 cm^{-1} .
- w przedziale $1200-4000 \text{ cm}^{-1}$ znajdują się zmodyfikowane mody fundamentalne ν_1 , ν_2 , ν_3 i pierwszy nadton ν_2 . Poza tym obserwuje się nadtony ν_L , ν_T oraz ich tony złożone z ν_1 , ν_2 , ν_3 . Na przykład w widmie absorpcyjnym w podczerwieni pojawia się szerokie pasmo wokół 3220 cm^{-1} czyli niżej niż ν_1 , ν_3 w wodzie. Być może zawiera ono pierwszy nadton ν_2 . Słabiutkie pasmo z maksimum w pobliżu 1650 cm^{-1} z pewnością odpowiada ν_2 . W przedziale tym mieści się też tzw. pasmo stowarzyszone $\nu_A = 2270 \text{ cm}^{-1}$ nie mające odpowiednika w widmie wody. Jest to prawdopodobnie nadton modów rotacyjnych $3\nu_L$ lub ton złożony z modelem fundamentalnym $\nu_L + \nu_2$.

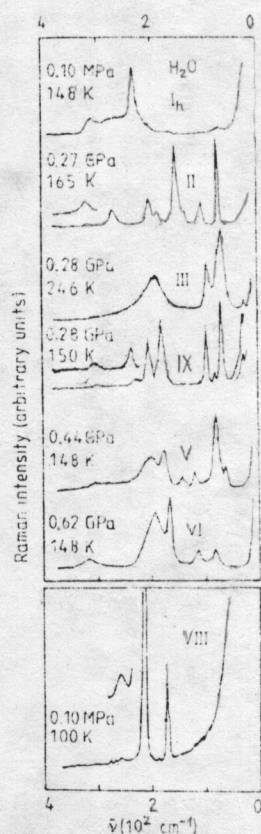
- w przedziale ponad 4000 cm^{-1} leżą słabe pasma będące nadtonami lub tonami złożonymi wewnątrz-molekularnych i międzymolekularnych modów.

3.3. Widma Ramana dla różnych faz lodu

Najnowsze wyniki doświadczalne przedstawione są w pracach [4, 5, 48-50]. Widma różnych faz lodu w całym zakresie częstości pokazane są na rys. 5, a w części translacyjnej na rys. 6.



Rys. 5. Widma Ramana dla faz lodu: I_h , II, III, IX, V, VI w zakresie $0-4000\text{ cm}^{-1}$



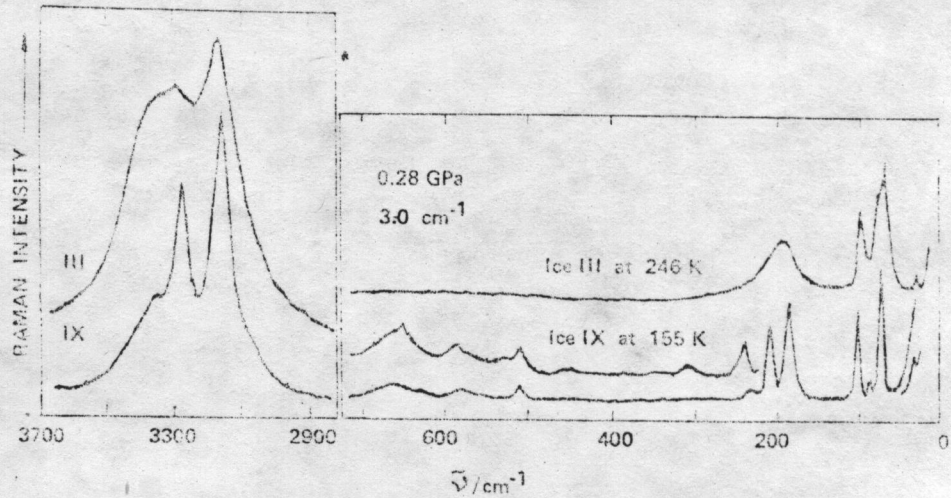
Rys. 6. Widma Ramana dla faz lodu: I_h , II, III, IX, V, VI, VIII w zakresie $0-400\text{ cm}^{-1}$

Widać, że w ogólnym zarysie są bardzo podobne, tylko w części translacyjnej występują większe różnice spowodowane różną geometrią sieci krystalicznej tworzonej przez atomy tlenu w różnych fazach lodu.

Interesujące jest pytanie jak nieuporządkowanie orientacyjne molekuł wody w kryształach lodu wpływa na kształt widma. W publikacji [4] sugeruje się, że nawet dla nieuporządkowanych struktur widma Ramana w zakresie dynamiki sieci są zdeterminowane przez geometrię sieci złożonej z atomów tlenu, która to geometria silnie faworyzuje pewne mody drgań względem

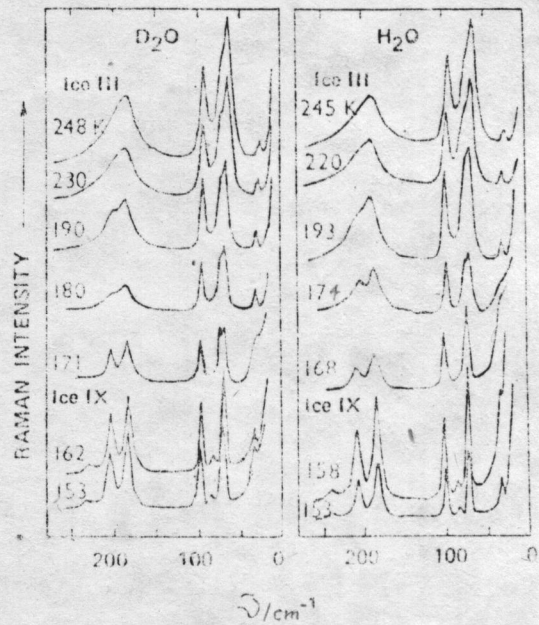
innych. Dla struktur uporządkowanych (np. II, IX, VIII) reguły wyboru na-
kładane przez strukturę kryształu w znany sposób determinują, które mody
są aktywne w rozpraszaniu ramanowskim. W przypadku struktur nieuporządko-
wanych (np. I_h, III, V, VI) sytuacja nie jest tak jasna. Mówiąc dokład-
nie, wszystkie mody powinny stać się dozwolone [49] z natężeniami okre-
ślonymi przez momenty przejścia i gęstość stanów. Badanie widm tych

struktur pokazuje jed-
nak, że nieuporządko-
wanie nie wpływa na
widma Ramana tak sil-
nie jak na widmo w
podczerwieni. Przykład
lodu III i lodu IX,
które można rozważać



Rys. 7a. Widma Ramana dla lodu III i lodu IX

orientacyjnie nieuporządkowaną oraz uporzą-
dkowaną wersję tej samej struktury (rys.7ab)
pokazuje, że nieuporządkowanie przejawia się
w poszerzeniu ramanowskich linii. Częstości
translacyjnych modów nie mogą w istotny spo-
sób zależeć od położenia atomów wodoru w
kryształe lodu. Pozycje protonów mogą wpły-
wać jedynie na aktywność w Ramanie czy pod-
czerwieni, ale częstości są zdeterminowane
przez odpowiednie masy i stałe siłowe.



Rys. 7b. Widma Ramana dla przejścia fazowego
lód III - lód IX

translacyjnych sieci dla lodu heksagonalnego w zakresie częstości
47 - 305,1 cm⁻¹.

4. Współczynniki Clebscha - Gordana

4.1. Grupa przestrzenna

Grupą przestrzenną kryształu nazywamy maksymalną grupę symetrii tego kryształu

$$G = \left\{ \left\{ \varphi | \underline{\tau} + \underline{R} \right\} ; \underline{R} \in T, \varphi \in P, \underline{\tau}(\varepsilon) = \underline{0} \right\}, \quad (4.1.1a)$$

$$\left\{ \varphi | \underline{t} \right\} \underline{x} = \varphi \underline{x} + \underline{t}, \quad \underline{t} = \underline{\tau} + \underline{R}, \quad \underline{x} \in R_3, \quad (4.1.1b)$$

gdzie T -pewna sieć, P -grupa punktowa tej sieci, ε -element tożsamościowy P , a $\underline{\tau}$ -liniowa kombinacja wektorów sieciowych o współczynnikach wymiernych. Wektor $\underline{\tau}$ nazywamy nieprymitywną (ułamkową) translacją. W ogólności jest on różny dla każdego $\varphi \in P$, co zaznacza się używając stosownych wskaźników.

Grupą przestrzenną wektora falowego (oznaczaną przez $G(\underline{k})$) nazywamy zbiór tych elementów $\left\{ \varphi | \underline{t} \right\}$ grupy przestrzennej G , dla których $\varphi \in P$ spełnia

$$\varphi \underline{k} = \underline{k} + 2\pi \underline{b}, \quad (4.1.2)$$

gdzie \underline{b} -dowolny wektor sieci odwrotnej do T ; czyli wektory $\varphi \underline{k}$ i \underline{k} są równoważne $\varphi \underline{k} \cong \underline{k}$.

Grupę przestrzenną możemy rozłożyć na sumę prostą warstw względem grupy przestrzennej danego wektora falowego

$$G = \sum_{\sigma=1}^s \left\{ \varphi_{\sigma} | \underline{\tau}_{\sigma} \right\} G(\underline{k}), \quad (4.1.3)$$

gdzie $\left\{ \varphi_{\sigma} | \underline{\tau}_{\sigma} \right\} \in G$, $\underline{\tau}_{\sigma}$ -translacja ułamkowa odpowiadająca elementowi $\varphi_{\sigma} \in P$, a s -indeks grupy $G(\underline{k})$ w grupie G .

Grupy przestrzenne, dla których $\underline{\tau}_{\varphi} = \underline{0}$ dla każdego $\varphi \in P$ nazywamy symorficznymi.

W tabeli 1 przedstawione zostały elementy grup ilorazowych D_{6h}^4/T i C_{6v}^4/T . Oznaczenia elementów grupy punktowej D_{6h} podane są w tabeli 2.

Pierwsza strefa Brillouin'a dla sieci heksagonalnej pokazana jest na rys. 8 (vide tabela 3).

Tabela 1

	$\{\varphi \underline{\tau}_e\}$					
D_{6h}^4/T	$\{1 \underline{0}\}$,	$\{2 \underline{\tau}\}$,	$\{3 \underline{0}\}$,	$\{4 \underline{\tau}\}$,	$\{5 \underline{0}\}$,	$\{6 \underline{\tau}\}$,
	$\{7 \underline{0}\}$,	$\{8 \underline{\tau}\}$,	$\{9 \underline{0}\}$,	$\{10 \underline{\tau}\}$,	$\{11 \underline{0}\}$,	$\{12 \underline{\tau}\}$,
	$\{13 \underline{0}\}$,	$\{14 \underline{\tau}\}$,	$\{15 \underline{0}\}$,	$\{16 \underline{\tau}\}$,	$\{17 \underline{0}\}$,	$\{18 \underline{\tau}\}$,
	$\{19 \underline{0}\}$,	$\{20 \underline{\tau}\}$,	$\{21 \underline{0}\}$,	$\{22 \underline{\tau}\}$,	$\{23 \underline{0}\}$,	$\{24 \underline{\tau}\}$.
C_{6v}^4/T	$\{1 \underline{0}\}$,	$\{2 \underline{\tau}\}$,	$\{3 \underline{0}\}$,	$\{4 \underline{\tau}\}$,	$\{5 \underline{0}\}$,	$\{6 \underline{\tau}\}$,
	$\{19 \underline{0}\}$,	$\{20 \underline{\tau}\}$,	$\{21 \underline{0}\}$,	$\{22 \underline{\tau}\}$,	$\{23 \underline{0}\}$,	$\{24 \underline{\tau}\}$.

$\underline{\tau} = (0,0,1/2)c_L$, gdzie c_L - stała sieci heksagonalnej wzdłuż osi z.

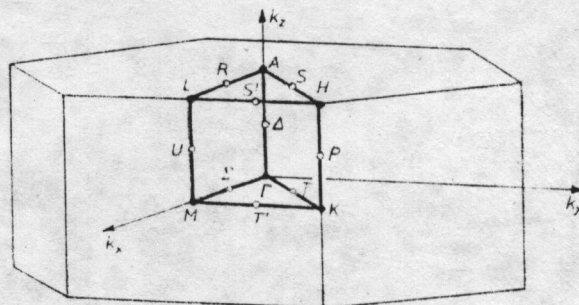
Tabela 2

Rhombohedral and Hexagonal Systems

Operator Number	Symbol	Effect on x, y, z	Direction Cosines of Rotation Axis and Angle of Rotation	Operator Number	Symbol	Effect on x, y, z
1	E	x, y, z	0°	13	I	$-x, -y, -z$
2		$x-y, x, z$	$0, 0, 1; 60^\circ$	14		$-x+y, -x, -z$
3	C_3	$-y, x-y, z$	$0, 0, 1; 120^\circ$	15		$y, -x+y, -z$
4	C_2	$-x, -y, z$	$0, 0, 1; 180^\circ$	16	$SIGH$	$x, y, -z$
5		$-x+y, -x, z$	$0, 0, 1; 240^\circ$	17		$x-y, x, -z$
6		$y, -x+y, z$	$0, 0, 1; 300^\circ$	18		$-y, x-y, -z$
7	C_2X	$x-y, -y, -z$	$1, 0, 0; 180^\circ$	19	$SIGD$	$-x+y, y, z$
8		$x, x-y, -z$	$1/2\sqrt{3}, 1/2, 0; 180^\circ$	20		$-x, -x+y, z$
9		$y, x, -z$	$1/2, 1/2\sqrt{3}, 0; 180^\circ$	21		$-y, -x, z$
10	C_2D	$-x+y, y, -z$	$0, 1, 0; 180^\circ$	22	$SIGV$	$x-y, -y, z$
11		$-x, -x+y, -z$	$-1/2, 1/2\sqrt{3}, 0; 180^\circ$	23		$x, x-y, z$
12		$-y, -x, -z$	$-1/2\sqrt{3}, 1/2, 0; 180^\circ$	24		y, x, z

4.2. Reprezentacje grupy przestrzennej jako reprezentacje indukowane

Grupa translacji T jest dzielnikiem normalnym o skończonym indeksie grupy przestrzennej G , która jest grupą dyskretną, nieskończoną, ale



Rys. 8. Pierwsza strefa Brillouin'a dla sieci heksagonalnej

o przeliczalnym rzędzie. Możemy więc wykorzystać pojęcie reprezentacji indukowanej [51-53] w celu otrzymania wszystkich nieredukowalnych repre-

zestawienia grupy G z nieredukowalnymi reprezentacjami grup wektorów falowych $G(\underline{k})$.

Nieredukowalne reprezentacje grupy przestrzennej wektora falowego $G(\underline{k})$ będziemy oznaczali przez $d^{\underline{k}l}$, a indukowane z nich reprezentacje grupy przestrzennej G przez $D^{\underline{k}l}$ (wskaźnik l numeruje różne nierównoważne reprezentacje grupy wektora falowego).

Niech

$$G = G(\underline{k}) + \{\varphi_2 | \tau_2\} G(\underline{k}) + \dots + \{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\} G(\underline{k}) + \dots \\ \dots + \{\varphi_s | \tau_s\} G(\underline{k}) + \dots + \{\varphi_s | \tau_s\} G(\underline{k}). \quad (4.2.1)$$

Wtedy na elementy macierzowe reprezentacji indukowanej otrzymujemy wyrażenie

$$D^{\underline{k}l}(g)_{\sigma\alpha, \bar{\sigma}\bar{\alpha}} = d^{\underline{k}l}(\{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}^{-1} g \{\varphi_{\bar{\sigma}} | \tau_{\bar{\sigma}}\})_{\alpha\bar{\alpha}} \cdot \delta_{\sigma g \bar{\sigma}}, \quad (4.2.2)$$

$$\text{gdzie } g = \{\varphi | \tau\}, \quad \delta_{\sigma g \bar{\sigma}} = \begin{cases} 1, & \text{gd } \{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}^{-1} g \{\varphi_{\bar{\sigma}} | \tau_{\bar{\sigma}}\} \in G(\underline{k}) \\ 0, & \text{w przeciwnym razie} \end{cases}$$

oraz $\sigma, \bar{\sigma} = 1, \dots, s$, gdzie s -indeks $G(\underline{k})$ w G ; $\alpha, \bar{\alpha} = 1, \dots, n_{\underline{k}l}$, gdzie $n_{\underline{k}l}$ - wymiar l -tej reprezentacji grupy $G(\underline{k})$.

Wymiar reprezentacji indukowanej grupy G równa się iloczynowi wymiaru reprezentacji grupy $G(\underline{k})$ i indeksu $G(\underline{k})$ w G .

Uwaga. Zauważmy, że dla danego $g \in G$, dla każdego wskaźnika $\bar{\sigma}$ istnieje tylko jedna wartość wskaźnika σ taka, że $\{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}^{-1} g \{\varphi_{\bar{\sigma}} | \tau_{\bar{\sigma}}\} \in G(\underline{k})$. Widzimy więc, że macierz $D^{\underline{k}l}$ składa się z s^2 bloków oraz w każdym wierszu i każdej kolumnie istnieje tylko jeden nieznikający blok.

Zdefiniujmy teraz promienie gwiazdy wektora falowego (oznaczanej przez \underline{k}) następująco

$$\underline{k}_\sigma \cong \varphi_\sigma \underline{k}, \quad \sigma = 1, \dots, s. \quad (4.2.3)$$

Dla reprezentacji grupy wektora falowego zachodzi związek

$$d^{\underline{k}_\sigma l}(h_\sigma) = d^{\underline{k}l}(\{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}^{-1} h_\sigma \{\varphi_\sigma | \tau_\sigma\}), \quad (4.2.4)$$

gdzie $h_\sigma \in G(\underline{k}_\sigma)$; $\underline{k}_\sigma \cong \varphi_\sigma \underline{k}$.

4.3. Współczynniki Clebscha-Gordana

Rozważmy rozkład iloczynu Kroneckera reprezentacji na sumę prostą (szereg Clebscha-Gordana)

$$D^{\underline{k}'\underline{l}'} \otimes D^{\underline{k}''\underline{l}''} = \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{l}} c_{\underline{l}'\underline{l}''}^{\underline{k}'} c_{\underline{l}}^{\underline{k}''} D^{\underline{k}\underline{l}}, \quad (4.3.1)$$

gdzie [54, 55]

$$\begin{aligned} \left[D^{\underline{k}'\underline{l}'}(\mathfrak{g}) \otimes D^{\underline{k}''\underline{l}''}(\mathfrak{g}) \right]_{\sigma' \alpha' \sigma'' \alpha''} & \stackrel{df}{=} \\ & \stackrel{df}{=} D^{\underline{k}'\underline{l}'}(\mathfrak{g})_{\sigma' \alpha'} \cdot D^{\underline{k}''\underline{l}''}(\mathfrak{g})_{\sigma'' \alpha''} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

$c_{\underline{l}'\underline{l}''}^{\underline{k}'} c_{\underline{l}}^{\underline{k}''}$ określają częstość występowania $D^{\underline{k}\underline{l}}$ w iloczynie $D^{\underline{k}'\underline{l}'} \otimes D^{\underline{k}''\underline{l}''}$.

Natomiast wektory falowe \underline{k}' , \underline{k}'' , \underline{k} spełniają warunek

$$\varphi_{\sigma' \underline{k}'} + \varphi_{\sigma'' \underline{k}''} = \varphi_{\sigma \underline{k}} \quad (4.3.3)$$

Niech układy funkcji

$$\psi_{\sigma' \alpha'}^{\underline{k}'\underline{l}'} ; \quad \sigma' = 1, \dots, s' ; \quad \alpha' = 1, \dots, n_{\underline{k}'\underline{l}'} ;$$

$$\psi_{\sigma'' \alpha''}^{\underline{k}''\underline{l}''} ; \quad \sigma'' = 1, \dots, s'' ; \quad \alpha'' = 1, \dots, n_{\underline{k}''\underline{l}''} ; \quad (4.3.4)$$

$$\psi_{\sigma \alpha}^{\underline{k}\underline{l}} ; \quad \sigma = 1, \dots, s ; \quad \alpha = 1, \dots, n_{\underline{k}\underline{l}}$$

będą bazami reprezentacji grupy przestrzennej G indukowanych z reprezentacji grup wektora falowego odpowiednio $G(\underline{k}')$, $G(\underline{k}'')$, $G(\underline{k})$; s' , s'' , s - indeksy $G(\underline{k}')$, $G(\underline{k}'')$, $G(\underline{k})$ w G ; $n_{\underline{k}'\underline{l}'}$, $n_{\underline{k}''\underline{l}''}$, $n_{\underline{k}\underline{l}}$ - wymiary reprezentacji $G(\underline{k}')$, $G(\underline{k}'')$, $G(\underline{k})$.

Współczynniki Clebscha-Gordana stanowią transformację unitarną między bazą iloczynową funkcji $\psi_{\sigma' \alpha'}^{\underline{k}'\underline{l}'}$ $\psi_{\sigma'' \alpha''}^{\underline{k}''\underline{l}''}$ a bazą $\psi_{\sigma \alpha}^{\underline{k}\underline{l}}$

$$\psi_{\sigma \alpha}^{\underline{k}\underline{l}} = \sum_{\sigma' \alpha'} \sum_{\sigma'' \alpha''} \left(\begin{matrix} \underline{k}'\underline{l}' & \underline{k}''\underline{l}'' \\ \sigma' \alpha' & \sigma'' \alpha'' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \underline{k}\underline{l} \\ \sigma \alpha \end{matrix} \right) \psi_{\sigma' \alpha'}^{\underline{k}'\underline{l}'} \psi_{\sigma'' \alpha''}^{\underline{k}''\underline{l}''}, \quad (4.3.5)$$

gdzie $\gamma = c_{\underline{l}'\underline{l}''}^{\underline{k}'} c_{\underline{l}}^{\underline{k}''}$.

Współczynniki Clebscha-Gordana (C-G) zapisujemy często w postaci

$$U_{\sigma' \alpha' \sigma'' \alpha''}^{\gamma \sigma \alpha} = U_{\sigma' \alpha' \sigma'' \alpha''}^{\underline{k}' \gamma' \otimes \underline{k}'' \gamma''} = \left(\begin{array}{c} \underline{k}' \gamma' \quad \underline{k}'' \gamma'' \\ \sigma' \alpha' \quad \sigma'' \alpha'' \end{array} \middle| \begin{array}{c} \underline{k} \gamma \\ \sigma \alpha \end{array} \right). \quad (4.3.6)$$

Wymiar macierzy współczynników C-G równa się iloczynowi wymiarów reprezentacji grup $G(\underline{k}')$, $G(\underline{k}'')$ razy iloczyn indeksów tych grup w grupie przestrzennej G . Istotną własnością współczynników C-G jest fakt, że sprowadzają one iloczyn Kroneckera $D^{\underline{k}' \gamma'} \otimes D^{\underline{k}'' \gamma''}$ do sumy prostej reprezentacji $D^{\underline{k} \gamma}$ co można zapisać w postaci

$$\sum_{\sigma' \alpha' \sigma'' \alpha''} \sum_{\sigma' \beta' \sigma'' \beta''} \left(\begin{array}{c} \underline{k}' \gamma' \quad \underline{k}'' \gamma'' \\ \sigma' \alpha' \quad \sigma'' \alpha'' \end{array} \middle| \begin{array}{c} \underline{k} \bar{\gamma} \\ \bar{\sigma} \bar{\alpha} \end{array} \right)^* D^{\underline{k}' \gamma'}_{\sigma' \alpha', \sigma' \beta'} D^{\underline{k}'' \gamma''}_{\sigma'' \alpha'', \sigma'' \beta''} \left(\begin{array}{c} \underline{k}' \gamma' \quad \underline{k}'' \gamma'' \\ \sigma' \beta' \quad \sigma'' \beta'' \end{array} \middle| \begin{array}{c} \underline{k} \gamma \\ \sigma \beta \end{array} \right) = D^{\underline{k} \gamma}_{\bar{\sigma} \bar{\alpha}, \sigma \beta} \int_{\underline{k} \bar{\gamma}} \int_{\bar{\sigma} \bar{\alpha}} \int_{\sigma \beta} \quad (4.3.7)$$

Jeżeli bazy reprezentacji występujących w szeregu Clebscha-Gordana poddamy transformacjom podobieństwa odpowiednio A' , A'' , A to macierz współczynników C-G: U ulega następującemu przekształceniu [58]

$$V = (A' \otimes A'') U A^{-1}, \quad (4.3.8)$$

gdzie V - macierz współczynników C-G po transformacjach baz.

Metody obliczania współczynników Clebscha-Gordana omówione są w pracach [56-71]. W niniejszej pracy wykorzystana została metoda Berenson i Birmana [59] oraz program przedstawiony w [73]. Użyto tablic reprezentacji grup przestrzennych w/g Millera i Love'a (M-L) [72]. Zaletą metody Berenson i Birmana jest to, że wymaga ona tylko znajomości reprezentacji grup wektorów falowych (tzw. małych reprezentacji) a nie reprezentacji pełnej grupy przestrzennej oraz to, że w sposób bezpośredni oblicza się tzw. blok podstawowy macierzy współczynników C-G, a pozostałe bloki otrzymuje się przez mnożenie odpowiednich macierzy.

Aby obliczyć współczynniki C-G grupy przestrzenne D_{6h}^4 i C_{6v}^4 zostały rozłożone na warstwy względem odpowiednich grup wektorów falowych $G(\underline{k}')$, $G(\underline{k}'')$, $G(\underline{k})$ (tabela 4) oraz znaleziono reprezentanty warstwowe

$$\{\varphi_{\sigma'} | \tau_{\sigma'}\}, \{\varphi_{\sigma''} | \tau_{\sigma''}\}, \{\varphi_{\sigma} | \tau_{\sigma}\} \quad (4.3.9)$$

i gwiazdy wektorów falowych (tabele 3, 5). Wychodząc z wiodących reguł wyboru dla wektorów falowych (LWVSR)

$$\varphi_{\lambda} \underline{k}' + \varphi_{\lambda} \underline{k}'' = \underline{k} \quad (4.3.10)$$

skonstruowano wszystkie reguły wyboru (4.3.3) (vide tabela 6).

Tabela 3

Współrzędne gwiazd wektorów falowych w punktach wysokiej symetrii w heksagonalnej strefie Brillouin'a. a_L, c_L - stałe sieci

$$\underline{k}_{\Gamma} = [0, 0, 0] 2\pi$$

$$a_{L^*} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_L$$

$$\underline{k}_A = \left[0, 0, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi$$

$$\underline{k}_H = \left[\frac{1}{3a_{L^*}}, \frac{1}{3a_{L^*}}, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi \quad 2\underline{k}_H = \left[\frac{-1}{3a_{L^*}}, \frac{2}{3a_{L^*}}, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi$$

$$\underline{k}_K = \left[\frac{1}{3a_{L^*}}, \frac{1}{3a_{L^*}}, 0\right] 2\pi \quad 2\underline{k}_K = \left[\frac{-1}{3a_{L^*}}, \frac{2}{3a_{L^*}}, 0\right] 2\pi$$

$$\underline{k}_L = \left[\frac{1}{2a_{L^*}}, 0, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi \quad 2\underline{k}_L = \left[0, \frac{1}{2a_{L^*}}, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi \quad 3\underline{k}_L = \left[\frac{-1}{2a_{L^*}}, \frac{1}{2a_{L^*}}, \frac{1}{2c_L}\right] 2\pi$$

$$\underline{k}_M = \left[\frac{1}{2a_{L^*}}, 0, 0\right] 2\pi \quad 2\underline{k}_M = \left[0, \frac{1}{2a_{L^*}}, 0\right] 2\pi \quad 3\underline{k}_M = \left[\frac{-1}{2a_{L^*}}, \frac{1}{2a_{L^*}}, 0\right] 2\pi$$

Tabela 4

Rozkłady grup przestrzennych D_{6h}^4 i C_{6v}^4 na warstwy

względem grup wektorów falowych: $G(\underline{k}_{\Gamma})$, $G(\underline{k}_A)$,

$G(\underline{k}_H)$, $G(\underline{k}_K)$, $G(\underline{k}_L)$, $G(\underline{k}_M)$. $\hat{\tau} = (0, 0, 1/2)c_L$

$$G = G(\underline{k}_{\Gamma})$$

$$G = G(\underline{k}_A)$$

$$G = G(\underline{k}_H) + \{2|\hat{\tau}\}G(\underline{k}_H)$$

$$G = G(\underline{k}_K) + \{2|\hat{\tau}\}G(\underline{k}_K)$$

$$G = G(\underline{k}_M) + \{2|\hat{\tau}\}G(\underline{k}_M) + \{3|0\}G(\underline{k}_M)$$

$$G = G(\underline{k}_L) + \{2|\hat{\tau}\}G(\underline{k}_L) + \{3|0\}G(\underline{k}_L)$$

Tabela 5

Reprezentanty warstwowe $\{\varphi_\sigma | \underline{\tau}_\sigma\}$ i gwiazdy wektorów falowych

	$\sigma=1$	$\sigma=2$	$\sigma=1$	$\sigma=2$	$\sigma=1$	$\sigma=2$
	$\{1 \underline{0}\}$	$\{2 \underline{\tau}\}$	$\{1 \underline{0}\}$	$\{2 \underline{\tau}\}$	$\{1 \underline{0}\}$	$\{2 \underline{\tau}\}$
\underline{k}'	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$
\underline{k}''	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$	$2\underline{k}_H, 2\underline{k}_K$	$\underline{k}_H, \underline{k}_K$
\underline{k}	\underline{k}_r		\underline{k}_r			
\underline{k}	\underline{k}_K	$2\underline{k}_K$			\underline{k}_K	$2\underline{k}_K$

	$\sigma=1$	$\sigma=2$	$\sigma=3$	$\sigma=1$	$\sigma=2$	$\sigma=3$
	$\{1 \underline{0}\}$	$\{2 \underline{\tau}\}$	$\{3 \underline{0}\}$	$\{1 \underline{0}\}$	$\{2 \underline{\tau}\}$	$\{3 \underline{0}\}$
\underline{k}'	$\underline{k}_L, \underline{k}_M$	$2\underline{k}_L, 2\underline{k}_M$	$3\underline{k}_L, 3\underline{k}_M$	$2\underline{k}_L, 2\underline{k}_M$	$3\underline{k}_L, 3\underline{k}_M$	$\underline{k}_L, \underline{k}_M$
\underline{k}''	$\underline{k}_L, \underline{k}_M$	$2\underline{k}_L, 2\underline{k}_M$	$3\underline{k}_L, 3\underline{k}_M$	$3\underline{k}_L, 3\underline{k}_M$	$\underline{k}_L, \underline{k}_M$	$2\underline{k}_L, 2\underline{k}_M$
\underline{k}	\underline{k}_r					
\underline{k}	\underline{k}_M	$2\underline{k}_M$	$3\underline{k}_M$	\underline{k}_M	$2\underline{k}_M$	$3\underline{k}_M$

Podstawowy blok współczynników C-G ($\sigma' = \lambda', \sigma'' = \lambda'', \sigma=1$) został obliczony z małych reprezentacji $d^{\underline{k}'\lambda'}$, $d^{\underline{k}''\lambda''}$ i $d^{\underline{k}\lambda}$:

$$U_{\lambda' \alpha' \lambda'' \alpha'' 1 \alpha} = \left\{ \frac{\dim(\mathcal{L})}{|\overline{G}(\underline{k})|} \right\}^{1/2} \left(\sum_S d^{\varphi_{\lambda'} \underline{k}' \lambda'}(S)_{b' b'} d^{\varphi_{\lambda''} \underline{k}'' \lambda''}(S)_{b'' b''} d^{\underline{k}\lambda}(S)_{bb}^* \right)^{-1/2} \times \sum_S d^{\varphi_{\lambda'} \underline{k}' \lambda'}(S)_{\alpha' b'} d^{\varphi_{\lambda''} \underline{k}'' \lambda''}(S)_{\alpha'' b''} d^{\underline{k}\lambda}(S)_{\alpha b}^* \quad (4.3.11)$$

Sumowanie odbywa się po przekroju N trzech grup wektorów falowych [71]:

$$S = \{\varphi_S | \underline{\tau}_S\} \in N = G(\varphi_{\lambda'} \underline{k}') \wedge G(\varphi_{\lambda''} \underline{k}'') \wedge G(\underline{k}). \quad (4.3.12)$$

$|\overline{G}(\underline{k})|$ - rząd grupy punktowej dla grupy wektora falowego, $\dim(\mathcal{L})$ - wymiar małej reprezentacji $d^{\underline{k}\lambda}$. Wskaźniki b', b'', b w równaniu (4.3.11) muszą tak być wybrane, aby suma z diagonalnymi wskaźnikami nie zniknęła. Dla każdej reguły wyboru (4.3.3) obliczamy operację symetrii $\{\varphi_\Sigma | \underline{\tau}_\Sigma\}$ (tabela 6),

Tabela 6

Reguły wyboru dla wektorów falowych, numeracja nieznikających bloków, numeracja pomocnicza bloków i operacje symetrii $\{\varphi_{\Sigma} | \tau_{\Sigma}\}$ nieodzwone do obliczania współczynników C-G dla grup przestrzennych D_{6h}^4 i C_{6v}^4 .

$$N = \begin{cases} (\{1|0\}, \{4|\tau\}, \{13|0\}, \{16|\tau\}) & \text{dla } D_{6h}^4; \\ (\{1|0\}, \{4|\tau\}) & \text{dla } C_{6v}^4; \end{cases} \quad \tau = (0, 0, 1/2)c_L$$

		$\underline{k}' + \underline{k}'' = \underline{k}$	$\underline{k}' + \underline{k}'' = \underline{k}$	$\sigma'\sigma''$	$\sigma'\sigma''$	$\{\varphi_{\Sigma} \tau_{\Sigma}\}$		
						D_{6h}^4	C_{6v}^4	
LWVSR	$G(\underline{k})$	$\underline{k}_r + \underline{k}_r = \underline{k}_r$	$G(\underline{k}_A)$	$\underline{k}_A + \underline{k}_A = \underline{k}_r$	111		$\{1 0\}$	$\{1 0\}$
LWVSR		$\underline{k}_H + 2\underline{k}_H = \underline{k}_r$		$\underline{k}_K + 2\underline{k}_K = \underline{k}_r$	121	111	$\{1 0\}$	$\{1 0\}$
	$G(\underline{k}_H)$	$2\underline{k}_H + \underline{k}_H = \underline{k}_r$	$G(\underline{k}_K)$	$2\underline{k}_K + \underline{k}_K = \underline{k}_r$	211	221	$\{2 \tau\}$	$\{2 \tau\}$
LWVSR		$2\underline{k}_H + 2\underline{k}_H = \underline{k}_K$		$2\underline{k}_K + 2\underline{k}_K = \underline{k}_K$	221	K 111	$\{1 0\}$	$\{1 0\}$
	$G(\underline{k}_H)$	$\underline{k}_H + \underline{k}_H = 2\underline{k}_K$	$G(\underline{k}_K)$	$\underline{k}_K + \underline{k}_K = 2\underline{k}_K$	112	222	$\{2 \tau\}$	$\{2 \tau\}$
LWVSR		$\underline{k}_L + \underline{k}_L = \underline{k}_r$		$\underline{k}_M + \underline{k}_M = \underline{k}_r$	111		$\{1 0\}$	$\{1 0\}$
		$2\underline{k}_L + 2\underline{k}_L = \underline{k}_r$		$2\underline{k}_M + 2\underline{k}_M = \underline{k}_r$	221		$\{2 \tau\}$	$\{2 \tau\}$
	$G(\underline{k}_L)$	$3\underline{k}_L + 3\underline{k}_L = \underline{k}_r$	$G(\underline{k}_M)$	$3\underline{k}_M + 3\underline{k}_M = \underline{k}_r$	331		$\{3 0\}$	$\{3 0\}$
LWVSR		$2\underline{k}_L + 3\underline{k}_L = \underline{k}_M$		$2\underline{k}_M + 3\underline{k}_M = \underline{k}_M$	231	M 111	$\{1 0\}$	$\{1 0\}$
		$2\underline{k}_L + \underline{k}_L = 3\underline{k}_M$		$2\underline{k}_M + \underline{k}_M = 3\underline{k}_M$	213	123	$\{7 0\}$	$\{19 0\}$
		$3\underline{k}_L + 2\underline{k}_L = \underline{k}_M$		$3\underline{k}_M + 2\underline{k}_M = \underline{k}_M$	321	231	$\{8 \tau\}$	$\{20 \tau\}$
		$3\underline{k}_L + \underline{k}_L = 2\underline{k}_M$		$3\underline{k}_M + \underline{k}_M = 2\underline{k}_M$	312	222	$\{2 \tau\}$	$\{2 \tau\}$
		$\underline{k}_L + 3\underline{k}_L = 2\underline{k}_M$		$\underline{k}_M + 3\underline{k}_M = 2\underline{k}_M$	132	312	$\{9 0\}$	$\{21 0\}$
	N	$\underline{k}_L + 2\underline{k}_L = 3\underline{k}_M$	N	$\underline{k}_M + 2\underline{k}_M = 3\underline{k}_M$	123	333	$\{3 0\}$	$\{3 0\}$

która transformuje blok podstawowy współczynników C-G w blok o numerach

$\sigma' \sigma'' \sigma$:

$$\varphi_{\Sigma} \varphi_{\lambda} \underline{k}' = \underline{k}'_{\sigma'}, \quad \varphi_{\Sigma} \varphi_{\lambda} \underline{k}'' = \underline{k}''_{\sigma''}, \quad \varphi_{\Sigma} \underline{k} = \underline{k}_{\sigma}. \quad (4.3.13)$$

Blok $(\sigma' \sigma'' \sigma)$ jest obliczany z bloku podstawowego poprzez mnożenie macierzowe [71]:

$$U_{\sigma'} \alpha' \sigma'' \alpha'' \sigma \alpha = \sum_{\alpha' = 1}^{\dim(\lambda')} \sum_{\alpha'' = 1}^{\dim(\lambda'')} \sum_{\alpha = 1}^{\dim(\lambda)} d_{\alpha} \varphi_{\lambda'} \underline{k}' \alpha' \left(\{\varphi_{\lambda'} | \tau_{\lambda'}\} \{\varphi_{\sigma'} | \tau_{\sigma'}\}^{-1} \{\varphi_{\Sigma} | \tau_{\Sigma}\} \right) \alpha' \alpha' \times$$

$$\begin{aligned} & \times d^{\frac{k}{2}} \left(\{ \varrho_{\lambda''} | \underline{\tau}_{\lambda''} \} \{ \varrho_{\sigma''} | \underline{\tau}_{\sigma''} \}^{-1} \{ \varrho_{\bar{z}} | \underline{\tau}_{\bar{z}} \} \right) \alpha'' \alpha''^U \lambda' \alpha' \lambda'' \alpha'' \lambda \alpha \times \\ & \times d^{\frac{k}{2}} \left(\{ \varrho_{\sigma} | \underline{\tau}_{\sigma} \}^{-1} \{ \varrho_{\bar{z}} | \underline{\tau}_{\bar{z}} \} \right) \alpha \alpha. \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

4.4. Tabele współczynników C-G

Obliczone współczynniki C-G podane są w tabelach 7-20 dla D_{6h}^4 oraz w tabelach 21-29 dla C_{6v}^4 .

Dla jednowymiarowych reprezentacji Γ_m , $m=1^{\pm}, 2^{\pm}, 3^{\pm}, 4^{\pm}$, w D_{6h}^4 oraz Γ_j , $j=1, 2, 3, 4$, w C_{6v}^4 macierze współczynników C-G dla $\Gamma_m \otimes \Gamma_n = \Gamma_{m+n}$ oraz $\Gamma_j \otimes \Gamma_k = \Gamma_l$ są jednowymiarowe z jednym elementem równym jedności.

Wprowadzono oznaczenia: $w = \exp(2\pi i/3)$ oraz $\bar{w} = w^*$ (sprzężenie zespolone).

Liczba u dołu każdej reprezentacji jest czynnikiem normalizacyjnym, przez który należy podzielić każdy element macierzowy odpowiadający danej reprezentacji.

W tabelach 12, 15, 18, 19 górny (dolny) znak odpowiada górnemu (dolnemu) znakowi reprezentacji. W tabelach 13, 20, 28, 29 górny znak odpowiada reprezentacjom oznaczonym wskaźnikiem "j", a dolny - wskaźnikiem "n".

W tabelach reprezentacje wzięte w nawias kwadratowy wnoszą wkład do symetryzowanego kwadratu odpowiednich reprezentacji.

Tabela 7

D_{6h}^4	
$\Gamma_m \otimes \Gamma_n =$	Γ_{5+}
$\Gamma_p \otimes \Gamma_q =$	Γ_{6+}
$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1 \quad 2$
1 1	1 0
1 2	0 1

$$(m, n) = (1+, 5+), (1-, 5-), (3+, 6+), (3-, 6-).$$

$$(p, q) = (1+, 6+), (1-, 6-), (3+, 5+), (3-, 5-).$$

Tabela 8

D_{6h}^4	
$\Gamma_m \otimes \Gamma_n =$	Γ_{5+}
$\Gamma_p \otimes \Gamma_q =$	Γ_{6+}
$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1 \quad 2$
1 1	1 0
1 2	0 -1

$$(m, n) = (2+, 5+), (2-, 5-), (4+, 6+), (4-, 6-).$$

$$(p, q) = (2+, 6+), (2-, 6-), (4+, 5+), (4-, 5-).$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{6+} \\ \Gamma_{5-} \otimes \Gamma_{6-} \end{array} \right\} = \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{4+} \oplus \Gamma_{6+}$$

Tabela 9

D_{6h}^4

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	1	1	2
1 1	0	0	0	1
1 2	1	1	0	0
2 1	1	-1	0	0
2 2	0	0	1	0
	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	

Tabela 10

D_{6h}^4

$n = 5\pm, 6\pm.$

$$\Gamma_n \otimes \Gamma_n = [\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{5+}] \oplus \Gamma_{2+}$$

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	1	2	1
1 1	0	0	1	0
1 2	1	0	0	1
2 1	1	0	0	-1
2 2	0	1	0	0
	$\sqrt{2}$	1		$\sqrt{2}$

Tabela 11

D_{6h}^4

$j = 1, 2.$

$$A_j \otimes A_j = [\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{4-}] \oplus \Gamma_{2-}$$

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	1	1	1
1 1	0	1	1	0
1 2	1	0	0	1
2 1	1	0	0	-1
2 2	0	1	-1	0
	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$

Tabela 12

D_{6h}^4

$$A_3 \otimes A_3 = \left[\Gamma_{1\pm} \oplus \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{4-} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6\pm} \right] \oplus \left[\Gamma_{2\pm} \oplus \Gamma_{3-} \oplus \Gamma_{4+} \oplus \Gamma_{5-} \right]$$

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=$	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	2
1 1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
1 2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1 3	0	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
1 4	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
2 1	1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
2 2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
2 3	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
2 4	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0
3 1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	0	0
3 2	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3 3	0	0	0	0	0	+1	0	0	0	0	0	0	0
3 4	+1	0	0	0	0	0	0	0	+1	0	0	0	0
4 1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-1
4 2	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0
4 3	+1	0	0	0	0	0	0	0	+1	0	0	0	0
4 4	0	0	0	0	0	0	+1	0	0	0	0	0	0
	2	2	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	2	2	2	2	2	$\sqrt{2}$		

Tabela 13

D_{6h}^4

$j= 1,2. \quad n= 5,6. \quad \text{Kanal } \Gamma.$

$$H_j \otimes H_j = [\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{4-} \oplus \Gamma_{6+}] \oplus \Gamma_{2+} \oplus \Gamma_{3-} \oplus \Gamma_{5-}$$

$$K_n \otimes K_n = [\Gamma_{2+} \oplus \Gamma_{3-} \oplus \Gamma_{6-}] \oplus [\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{4-} \oplus \Gamma_{5+}]$$

σ'	σ''	α'	α''	$\sigma=$								
				$\alpha=$	1	1	1	2	1	1	1	2
1	2	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1
			2	1	1	0	0	1	1	0	0	
		2	1	$-\bar{w}$	\bar{w}	0	0	\bar{w}	$-\bar{w}$	0	0	
			2	0	0	\bar{w}	0	0	0	\bar{w}	0	
2	1	1	1	0	0	0	$-\bar{w}$	0	0	0	\bar{w}	
			2	1	$-\bar{w}$	0	0	1	$-\bar{w}$	0	0	
		2	1	$-\bar{w}$	$-\bar{w}$	0	0	\bar{w}	\bar{w}	0	0	
			2	0	0	\bar{w}	0	0	0	\bar{w}	0	
				2	2	$\sqrt{2}$		2	2	$\sqrt{2}$		

Tabela 14

D_{6h}^4

$j= 1,2. \quad n= 5,6. \quad \text{Kanal } K$

$$H_j \otimes H_j = [K_2 \oplus K_5] \oplus K_3$$

$$K_n \otimes K_n = [K_1 \oplus K_5] \oplus K_4$$

σ'	σ''	α'	α''	$\sigma=$							
				$\alpha=$	1	2	1	1	2	2	1
1	1	1	1					0	1		0
			2					0	0		1
		2	1					0	0		-1
			2					0	\bar{w}	0	
2	2	1	1	0		0	1			0	
			2	1		0	0			1	
		2	1	1		0	0			-1	
			2	0		\bar{w}	0			0	
				$\sqrt{2}$		1			$\sqrt{2}$		

Tabela 15

D_{6h}^4

Kanal Γ

$$H_3 \otimes H_3 = [\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{4\pm}] \oplus \Gamma_{1-} \oplus \Gamma_{2\pm} \oplus \Gamma_{3-}$$

σ'	σ''	$\alpha' \alpha''$	$\sigma = 1$					
			$\alpha = 1$	1	1	1	1	1
1	2	1 1	0	0	1	0	1	0
		1 2	1	1	0	1	0	1
		2 1	-1	1	0	1	0	-1
		2 2	0	0	1	0	1	0
2	1	1 1	0	0	-1	0	1	0
		1 2	1	-1	0	1	0	-1
		2 1	-1	-1	0	1	0	1
		2 2	0	0	1	0	1	0
			2	2	2	2	2	2

Tabela 16

D_{6h}^4

Kanal K

$$H_3 \otimes H_3 = [K_1 \oplus K_2 \oplus K_4] \oplus K_3$$

σ'	σ''	$\alpha' \alpha''$	$\sigma = 1$		$\sigma = 2$		$\sigma = 1$		$\sigma = 2$	
			$\alpha = 1$	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1 1		1		1		0		0
		1 2		0		0		1		1
		2 1		0		0		1		-1
		2 2		1		-1		0		0
2	2	1 1	1		1		0		0	
		1 2	0		0		1		1	
		2 1	0		0		1		-1	
		2 2	1		-1		0		0	
			$\sqrt{2}$		$\sqrt{2}$		$\sqrt{2}$		$\sqrt{2}$	

Tabela 19

D_{6h}^4

$j = 1, 2.$ Kanal M

$$L_j \otimes L_j = [M_{1+} \oplus M_{3+} \oplus M_{4-}] \oplus M_{2+} \oplus M_{3-} \oplus M_{4+}$$

σ'	σ''	$\alpha\alpha''$	$\sigma=1$ $\alpha=1$	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	2	11			0			1			1			0			1
		12			1			0			0			1			0
		21			$\bar{+}1$			0			0			$\bar{+}1$			0
		22			0			-1			1			0			-1
1	3	11		0			-1			-1			0		1		1
		12		$\bar{+}1$			0			0			$\bar{+}1$		0		0
		21		-1			0			0			1		1		0
		22		0			1			-1			0		1		-1
2	1	11			0		-i			-i			0		i		i
		12			$\bar{+}i$		0			0			$\bar{+}i$		0		0
		21			i		0			0			-i		0		0
		22			0		-i			i			0		-i		i
2	3	11		0			1			1			0		1		1
		12		1			0			0			1		0		0
		21		$\bar{+}1$			0			0			$\bar{+}1$		0		-1
		22		0			-1			1			0		1		0
3	1	11			0		1			1			0		1		1
		12			1		0			0			1		0		0
		21			$\bar{+}1$		0			0			$\bar{+}1$		0		-1
		22			0		-1			1			0		1		0
3	2	11		0			-i			-i			0		i		i
		12			$\bar{+}i$		0			0			$\bar{+}i$		0		0
		21			-i		0			0			i		0		i
		22			0		-i			i			0		-i		i
				2			2			2			2		2		2

$$i^2 = -1$$

Tabela 20

D_{6h}^4

$j = 1^+, 2^+ \quad n = 3^+, 4^+$

$$M_j \otimes M_j = \left[\Gamma_{1^+} \oplus \Gamma_{5^+} \oplus M_{1^+} \right] \oplus M_{2^+}$$

$$M_n \otimes M_n = \left[\Gamma_{1^+} \oplus \Gamma_{5^+} \oplus M_{1^+} \right] \oplus M_{2^+}$$

σ'	σ''	α'	α''	$\sigma = 1$	1	1	1	2	3	1	2	3
				$\alpha = 1$	1	1	2	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	\bar{w}	0	0	0	0	0	0
1	2	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1
1	3	1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0
2	1	1	1	0	0	0	0	0	$^+1$	0	0	$^-1$
2	2	1	1	1	w	w	0	0	0	0	0	0
2	3	1	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
3	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
3	2	1	1	0	0	0	$^+1$	0	0	$^-1$	0	0
3	3	1	1	1	\bar{w}	1	$^-0$	0	0	0	0	0
				$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$		$\sqrt{2}$			$\sqrt{2}$		

Tabela 21

C_{6v}^4

$$\Gamma_m \otimes \Gamma_n = \Gamma_5$$

$$\Gamma_p \otimes \Gamma_q = \Gamma_6$$

α'	α''	$\alpha = 1$	2
1	1	1	0
1	2	0	1

$(m, n) = (1, 5), (3, 6).$

$(p, q) = (1, 6), (3, 5).$

Tabela 22

C_{6v}^4

$$\Gamma_m \otimes \Gamma_n = \Gamma_5$$

$$\Gamma_p \otimes \Gamma_q = \Gamma_6$$

α'	α''	$\alpha = 1$	2
1	1	1	0
1	2	0	-1

$(m, n) = (2, 5), (4, 6).$

$(p, q) = (2, 6), (4, 5).$

Tabela 23

C_{6v}^4

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6$$

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	1	1	2
1 1	0	0	0	1
1 2	1	1	0	0
2 1	1	-1	0	0
2 2	0	0	1	0
	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	

Tabela 24

C_{6v}^4

$j=5,6.$

$$\Gamma_j \otimes \Gamma_j = \left[\Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \right] \oplus \Gamma_2$$

$$A_j \otimes A_j = \left[\Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \right] \oplus \Gamma_3$$

$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	1	2	1
1 1	0	0	1	0
1 2	1	0	0	1
2 1	1	0	0	-1
2 2	0	1	0	0
	$\sqrt{2}$	1		$\sqrt{2}$

Tabela 25

C_{6v}^4

$j=1,2.$

$$H_j \otimes H_j = \left[\Gamma_4 \right] \oplus \left[\Gamma_2 \right] \oplus \left[K_2 \right]$$

$$K_j \otimes K_j = \left[\Gamma_3 \right] \oplus \left[\Gamma_1 \right] \oplus \left[K_1 \right]$$

σ'	σ''	$\alpha' \alpha''$	$\sigma=1$	1	1	2
			$\alpha=1$	1	1	1
1	1	1 1	0	0	0	1
1	2	1 1	1	1	0	0
2	1	1 1	-1	1	0	0
2	2	1 1	0	0	1	0
			$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	1	

Tabela 26

C_{6v}^4

Kanal Γ

$$H_3 \otimes H_3 = \left[\begin{matrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_4 \\ \Gamma_3 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_6 \\ \Gamma_6 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_2 \\ \Gamma_1 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_3 \\ \Gamma_4 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_5 \\ \Gamma_5 \end{matrix} \right]$$

$$K_3 \otimes K_3 = \left[\begin{matrix} \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_3 \\ \Gamma_3 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_6 \\ \Gamma_6 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_1 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_4 \\ \Gamma_4 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} \Gamma_5 \\ \Gamma_5 \end{matrix} \right]$$

σ'	σ''	$\alpha' \alpha''$	$\sigma =$									
			$\alpha =$	1	1	1	2	1	1	1	2	
1	2	1 1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	
		1 2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0		
		2 1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0		
		2 2	0	0	w	0	0	0	w	0		
2	1	1 1	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$		
		1 2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0		
		2 1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0		
		2 2	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0		
			2	2	$\sqrt{2}$		2	2	$\sqrt{2}$			

Tabela 27

C_{6v}^4

Kanal K

$$H_3 \otimes H_3 = \left[K_2 \oplus K_3 \right] \oplus K_1$$

$$K_3 \otimes K_3 = \left[K_1 \oplus K_3 \right] \oplus K_2$$

σ'	σ''	$\alpha' \alpha''$	$\sigma =$							
			$\alpha =$	1	2	1	1	2	2	1
1	1	1 1		0			0	1		0
		1 2		1			0	0		1
		2 1		1			0	0		-1
		2 2		0			$\frac{0}{\sqrt{2}}$	0		0
2	2	1 1	0		0	1			0	
		1 2	1		0	0			1	
		2 1	1		0	0			-1	
		2 2	0		$\frac{0}{\sqrt{2}}$	0			0	
			$\sqrt{2}$		1			$\sqrt{2}$		

Tabela 28

C_{6v}^4

$j = 1, 2. \quad n = 3, 4. \quad i^2 = 1$

$$L_j \otimes L_j = \left[\begin{array}{c} \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus M_4 \\ \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus M_4 \end{array} \right] \oplus M_3$$

$$L_n \otimes L_n = \left[\begin{array}{c} \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus M_4 \\ \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus M_4 \end{array} \right] \oplus M_3$$

σ'	σ''	α'	α''	$\sigma = 1$	1	1	1	2	3	1	2	3
				$\alpha = 1$	1	2	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	\bar{w}	0	0	0	0	0	0
1	2	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1
1	3	1	1	0	0	0	0	-1	0	0	1	0
2	1	1	1	0	0	0	0	0	\bar{w}	0	0	$\pm i$
2	2	1	1	-1	w	w	0	0	0	0	0	0
2	3	1	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
3	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
3	2	1	1	0	0	0	\bar{w}	0	0	$\pm i$	0	0
3	3	1	1	1	w	-1	0	0	0	0	0	0
				$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{2}$				$\sqrt{2}$		

Tabela 29

C_{6v}^4

$j = 1, 2. \quad n = 3, 4.$

$$M_j \otimes M_j = \left[\begin{array}{c} \Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \oplus M_1 \\ \Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \oplus M_1 \end{array} \right] \oplus M_2$$

$$M_n \otimes M_n = \left[\begin{array}{c} \Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \oplus M_1 \\ \Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \oplus M_1 \end{array} \right] \oplus M_2$$

σ'	σ''	α'	α''	$\sigma = 1$	1	1	1	2	3	1	2	3
				$\alpha = 1$	1	2	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	\bar{w}	0	0	0	0	0	0
1	2	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1
1	3	1	1	0	0	0	0	1	0	0	-1	0
2	1	1	1	0	0	0	0	0	± 1	0	0	\bar{w}
2	2	1	1	1	w	w	0	0	0	0	0	0
2	3	1	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
3	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0
3	2	1	1	0	0	0	\bar{w}	0	0	\bar{w}	0	0
3	3	1	1	1	w	1	0	0	0	0	0	0
				$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{2}$				$\sqrt{2}$		

5. Reprezentacja drgań

5.1. Dynamika sieci krystalicznej

Poszczególne mody drgań kryształu określone są przez podanie wektora falowego \underline{k} i indeksu j określającego gałąź. Jeżeli kryształ zawiera r atomów w komórce elementarnej to istnieje $3r$ modów drgań normalnych odpowiadających określonemu \underline{k} . Kwadraty częstości $\{\omega_j^2(\underline{k})\}$ tych modów są wartościami własnymi hermitowskiej macierzy $D(\underline{k})$ o wymiarach $3r \times 3r$ zwanej macierzą dynamiczną [74-76, 80-82].

Elementy macierzy dynamicznej $\{D_{\alpha\beta}(\underline{k}|\underline{k}j)\}$ są oznaczone przez osie kartezjańskie ($\alpha, \beta = x, y, z$) oraz wskaźniki atomów tworzących komórkę elementarną ($\kappa, \kappa' = 1, 2, \dots, r$). Wektory własne $\{e_{\alpha}(\underline{k}|\underline{k}j)\}$ odpowiadające wartości własnej $\omega_j^2(\underline{k})$ macierzy dynamicznej określają dla drgania normalnego ($\underline{k}j$) amplitudy wychyleń $u_{\alpha}(\underline{l}\kappa)$ różnych atomów w komórce prostej kryształu

$$u_{\alpha}(\underline{l}\kappa) = [e_{\alpha}(\underline{k}|\underline{k}j)/(M_{\kappa})^{1/2}] \exp\{i[\underline{k} \cdot \underline{x}(\underline{l}) - \omega_j(\underline{k})t]\}. \quad (5.1.1)$$

Możemy zapisać [74]:

$$\sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(\underline{k}|\underline{k}j) e_{\beta}(\underline{k}|\underline{k}j) = \omega_j^2(\underline{k}) e_{\alpha}(\underline{k}|\underline{k}j), \quad (5.1.2)$$

$$\alpha, \beta = x, y, z$$

$$\kappa, \kappa' = 1, 2, \dots, r$$

$$j = 1, 2, \dots, 3r,$$

podczas gdy

$$D_{\alpha\beta}(\underline{k}|\underline{k}j) = (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{\underline{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}\kappa; \underline{l}'\kappa') \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{x}(\underline{l}) - \underline{x}(\underline{l}'))], \quad (5.1.3)$$

gdzie $M_{\kappa}, M_{\kappa'}$ - masy κ -tego i κ' -tego atomu; $\underline{x}(\underline{l}), \underline{x}(\underline{l}')$ - wektory położenia początków \underline{l} -tej i \underline{l}' -tej komórki jednostkowej oraz $\Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}\kappa; \underline{l}'\kappa')$ - atomowe stałe siłowe kryształu. Ze względu na to, że $\Phi_{\alpha\beta}(\underline{l}\kappa; \underline{l}'\kappa')$ zależą od \underline{l} i \underline{l}' wyłącznie poprzez ich różnicę, suma po \underline{l}' po prawej stronie równania (5.1.3) jest niezależna od \underline{l} .

Jeżeli kryształ zostanie poddany operacji symetrii $\{\varphi|\underline{T}_{\varphi}+\underline{R}\}$ to wektory własne $\{e_{\alpha}(\underline{k}|\underline{k}j)\}$ transformują się zgodnie z równaniem [74]:

$$\underline{e}'(\varphi\underline{k}j) = \Gamma(\underline{k}; \{\varphi|\underline{T}_{\varphi}+\underline{R}\}) \underline{e}(\underline{k}j), \quad (5.1.4)$$

gdzie

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\underline{k}\underline{k}'|\underline{k}; \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}) = \varphi_{\alpha\beta} \delta(\underline{k}, F(\underline{k}'; \varphi)) \times \exp(i\varphi\underline{k} \cdot [\underline{x}(\underline{k}) - \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}\underline{x}(\underline{k}')]). \quad (5.1.5)$$

$F(\underline{k}; \varphi)$ oznacza obraz \underline{k} -tego atomu przy operacji $\{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}$, a $\varphi_{\alpha\beta}$ - element macierzowy reprezentacji elementu φ grupy obrotów.

Jeżeli ograniczymy operacje symetrii grupy przestrzennej G do operacji, które przekształcają wektor falowy \underline{k} w równoważny: $\varphi\underline{k} \equiv \underline{k}$, tzn. jeśli

$\{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\} \in G(\underline{k})$, to macierze

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\underline{k}\underline{k}'|\underline{k}; \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}) = \varphi_{\alpha\beta} \delta(\underline{k}, F(\underline{k}'; \varphi)) \times \exp(i\underline{k} \cdot [\underline{x}(\underline{k}) - \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}\underline{x}(\underline{k}')]) \quad (5.1.6)$$

tworzą 3r-wymiarową unitarną reprezentację grupy przestrzennej wektora falowego $G(\underline{k})$ (nazywaną reprezentacją drgań).

Reprezentacja ta komutuje z macierzą dynamiczną $D(\underline{k})$:

$$\Gamma(\underline{k}; \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}) D(\underline{k}) \Gamma^{-1}(\underline{k}; \{\varphi|\underline{T}_\varphi+\underline{R}\}) = D(\underline{k}). \quad (5.1.7)$$

Tabela 30

W pracach [77,78] zostały skonstruowane macierze dynamiczne i obliczone częstotliwości drgań dla lodu I_h w punktach Γ, A, K, M wysokiej symetrii w pierwszej strefie Brillouin'a w oparciu tylko o dwie stałe siłowe. Częstotliwości zostały zacytowane w tabeli 30.

Częstość drgań w punktach wysokiej symetrii w lodzie I_h [78]				
	Γ	A	M	K
	0			
	58	40	58	
			71	
			83	
				84
				88
		90		
			99	
				106
			135	
				139
częstość (cm^{-1})	153		156	
			176	
	183			180
			192	
			213	213
			214	
		222		222
	226		226	226
			228	
		232		
	239			

5.2. Symetria fononów w lodzie heksagonalnym

Dla określenia symetrii fononów w sieci krystalicznej lodu I_h musimy rozłożyć reprezentację drgań dla poszczególnych wektorów falowych \underline{k} na nieredukowalne reprezentacje grupy wektora falowego $G(\underline{k})$ [74]:

$$c_l = \frac{1}{h} \sum_{\varphi} \chi(\underline{k}, \varphi) \chi^{k,l}(\varphi)^*, \quad (5.2.1)$$

gdzie h - rząd grupy punktowej grupy wektora falowego $G(\underline{k})$, $\chi^{k,l}(\varphi)$ - charakter l -tej reprezentacji $G(\underline{k})$, a $\chi(\underline{k}, \varphi)$ - charakter reprezentacji drgań.

Charakter reprezentacji drgań określamy ze wzoru:

$$\chi(\underline{k}, \varphi) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha\alpha} \sum_{\kappa} \delta(\kappa, F(\kappa, \varphi)) \exp(i \underline{k} \cdot [\underline{x}(\kappa) - \{\varphi | \underline{\tau}_{\varphi} + \underline{R}\} \underline{x}(\kappa)]), \quad (5.2.2)$$

gdzie $\sum_{\alpha} \varphi_{\alpha\alpha}$ - ślad reprezentacji elementu φ grupy obrotów, $\underline{x}(\kappa)$ - położenie κ -tego atomu w komórce elementarnej, a $F(\kappa, \varphi)$ - obraz κ -tego atomu przy operacji $\{\varphi | \underline{\tau}_{\varphi} + \underline{R}\}$.

Położenia atomów tlenu w komórce elementarnej kryształu lodu heksagonalnego w grupie przestrzennej D_{6h}^4 są następujące [10, 83]:

$$\begin{aligned} \underline{x}(1) &= \left(\frac{1}{3}a_L, \frac{2}{3}a_L, z_0 c_L\right) \\ \underline{x}(2) &= -\left(\frac{1}{3}a_L, \frac{2}{3}a_L, z_0 c_L\right) \\ \underline{x}(3) &= \left(\frac{2}{3}a_L, \frac{1}{3}a_L, \left(z_0 + \frac{1}{2}\right)c_L\right) \\ \underline{x}(4) &= -\left(\frac{2}{3}a_L, \frac{1}{3}a_L, \left(z_0 + \frac{1}{2}\right)c_L\right), \quad \text{gdzie } z_0 \approx \frac{1}{16}. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

Efekt działania operatorów symetrii $\{\varphi | \underline{\tau}_{\varphi} + \underline{R}\}$, z dokładnością do translacji prymitywnych, na atomy tlenu w komórce elementarnej przedstawiony jest w tabeli 31.

Tabela 31

$F(\kappa, \varphi)$:

κ	$\varphi =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1		1	3	1	3	1	3	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	1	3	1	3	1	3
2		2	4	2	4	2	4	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	2	4	2	4	2	4
3		3	1	3	1	3	1	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	3	4	3	1	3	1
4		4	2	4	2	4	2	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	4	2	4	2	4	2

Operatory numerowane są w/g Miller'a i Love'a [72].

Obliczone charaktery i rozkłady reprezentacji drgań podane są w tabelach 32-38.

Tabela 32

φ	1	3	5	19	21
$\chi(\underline{k}, \varphi)$	12	0	0	$2\{1+\cos[\underline{k}\cdot(a_L, 0, 0)]\}$	$4\cos[\underline{k}\cdot(a_L, a_L, 0)]$
φ	23			pozostałe	
$\chi(\underline{k}, \varphi)$	$2\{1+\cos[\underline{k}\cdot(0, a_L, 0)]\}$			0	

Tabela 33

$$\underline{k} = \underline{k}_\Gamma = (0, 0, 0)$$

φ	1	2	3	4	5	6-18	19	20	21	22	23	24
$\chi(\varphi)$	12	0	0	0	0	0	4	0	4	0	4	0

$$\Gamma = \Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6+} \oplus \Gamma_{2-} \oplus \Gamma_{4-} \oplus \Gamma_{5-} \oplus \Gamma_{6-}$$

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_{2-} \oplus \Gamma_{6-}$$

$$\Gamma_{opt} = \Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{3+} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6+} \oplus \Gamma_{4-} \oplus \Gamma_{5-}$$

Tabela 34

$$\underline{k} = \underline{k}_A = (0, 0, \frac{1}{2c_L})2\pi$$

φ	1	2	3	4	5	6-18	19	20	21	22	23	24
$\chi(\underline{k}_A, \varphi)$	12	0	0	0	0	0	4	0	4	0	4	0

$$\Gamma(\underline{k}_A, \varphi) = 2A_1 \oplus 2A_3$$

Tabela 35

$$\underline{k} = \underline{k}_H = \left(\frac{1}{3a_L^*}, \frac{1}{3a_L^*}, \frac{1}{2c_L} \right) 2\pi$$

φ	1	3	5	7	9	11	14	16	18	20	22	24
$\chi(\underline{k}_H, \varphi)$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$$\Gamma(\underline{k}_H, \varphi) = 2H_1 \oplus 2H_2 \oplus 2H_3$$

Tabela 36

$$\underline{k} = \underline{k}_K = \left(\frac{1}{3a_L^*}, \frac{1}{3a_L^*}, 0 \right) 2\pi$$

φ	1	3	5	7	9	11	14	16	18	20	22	24
$\chi(\underline{k}_K, \varphi)$	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$$\Gamma(\underline{k}_K, \varphi) = K_1 \oplus K_2 \oplus K_3 \oplus K_4 \oplus 2K_5 \oplus 2K_6$$

Tabela 37

$$\underline{k} = \underline{k}_L = \left(\frac{1}{2a_L^*}, 0, \frac{1}{2c_L} \right) 2\pi$$

φ	1	4	8	11	13	16	20	23
$\chi(\underline{k}_L, \varphi)$	12	0	0	0	0	0	0	4

$$\Gamma(\underline{k}_L, \varphi) = 4L_1 \oplus 2L_2$$

Tabela 38

$$\underline{k} = \underline{k}_M = \left(\frac{1}{2a_L^*}, 0, 0 \right) 2\pi$$

φ	1	4	8	11	13	16	20	23
$\chi(\underline{k}_M, \varphi)$	12	0	0	0	0	0	0	4

$$\Gamma(\underline{k}_M, \varphi) = 2M_{1+} \oplus M_{2+} \oplus 2M_{3+} \oplus M_{4+} \oplus M_{1-} \oplus 2M_{2-} \oplus M_{3-} \oplus 2M_{4-}$$

W tabeli 39 porównano oznaczenia nieredukowalnych reprezentacji grupy wektora falowego w centrum pierwszej strefy Brillouin'a w grupie przestrzennej D_{6h}^4 używane przez Miller'a i Love'a [72] i Herzberg'a [84].

Tabela 39

Miller i Love	Γ_{1+}	Γ_{1-}	Γ_{2+}	Γ_{2-}	Γ_{3+}	Γ_{3-}	Γ_{4+}	Γ_{4-}	Γ_{5+}	Γ_{5-}	Γ_{6+}	Γ_{6-}
Herzberg	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{1g}	E_{1u}

Widmo drgań kryształu może wykazywać dodatkową, oprócz tej wynikającą z wielowymiarowości nieredukowalnych reprezentacji grupy przestrzennej wektora falowego, degenerację spowodowaną symetrią względem odwrócenia czasu. Frobenius i Schur [85,86] podali kryterium, które w przypadku reprezentacji grup przestrzennych można zapisać:

$$d = \frac{1}{h} \sum_g \chi^{\frac{k_l}{g^2}}(g^2) = \begin{cases} 1 & \text{gdy reprezentacje } D \text{ i } D^* \text{ są równoważne} \\ & \text{i mogą być sprowadzone do postaci} \\ & \text{rzeczywistej} \\ 0 & \text{gdy reprezentacje } D \text{ i } D^* \text{ są nierównoważne} \\ -1 & \text{gdy reprezentacje } D \text{ i } D^* \text{ są równoważne,} \\ & \text{ale niesprowadzalne do postaci} \\ & \text{rzeczywistej.} \end{cases} \quad (5.2.4)$$

$g \in G(\underline{k})/T$, a h -rzęd grupy ilorazowej $G(\underline{k})/T$.

Dla $d=1$ dodatkowa degeneracja nie pojawia się. Dla $d=-1$ lub $d=0$ każda wartość własna (częstość drgań) pokrywa się z inną należącą, odpowiednio, do tej samej lub innej reprezentacji. Z wyników pracy [87] wynika, że dla grupy przestrzennej D_{6h}^4 symetria względem odwrócenia czasu nie powoduje dodatkowej degeneracji. Wszystkie reprezentacje określające mody drgań kryształu są reprezentacjami rzeczywistymi ($d=1$).

6. Tensory Ramana

6.0. Tensor rozpraszania

Niech pola elektryczne padającego i rozproszonego promieniowania będą

$$\begin{aligned} \underline{E}_p(\underline{r}, t) &= E_{p0} \hat{e}_p \exp(i \underline{k}_p \cdot \underline{r} - i \omega_p t) \\ \underline{E}_r(\underline{r}, t) &= E_{r0} \hat{e}_r \exp(i \underline{k}_r \cdot \underline{r} - i \omega_r t), \end{aligned} \quad (6.0.1)$$

gdzie \hat{e}_p, \hat{e}_r - jednostkowe wektory polaryzacji o składowych kartezjańskich $e_{p\beta}, e_{r\alpha}$ ($\beta, \alpha = 1, 2, 3$) prostopadłe, odpowiednio, do wektorów falowych \underline{k}_p i \underline{k}_r , a ω_p, ω_r - częstości fotonów promieniowania padającego i rozproszonego. Wtedy natężenie rozproszonego światła spolaryzowanego w kierunku α dla padającego spolaryzowanego w kierunku β wynosi:

$$I_{\alpha\beta} = C \left| e_{r\alpha} P_{\alpha\beta} e_{p\beta} \right|^2, \quad (6.0.2)$$

gdzie $P_{\alpha\beta}$ - tensor rozpraszania, a C - współczynnik proporcjonalności. Całkowite natężenie promieniowania rozproszonego jest dane przez:

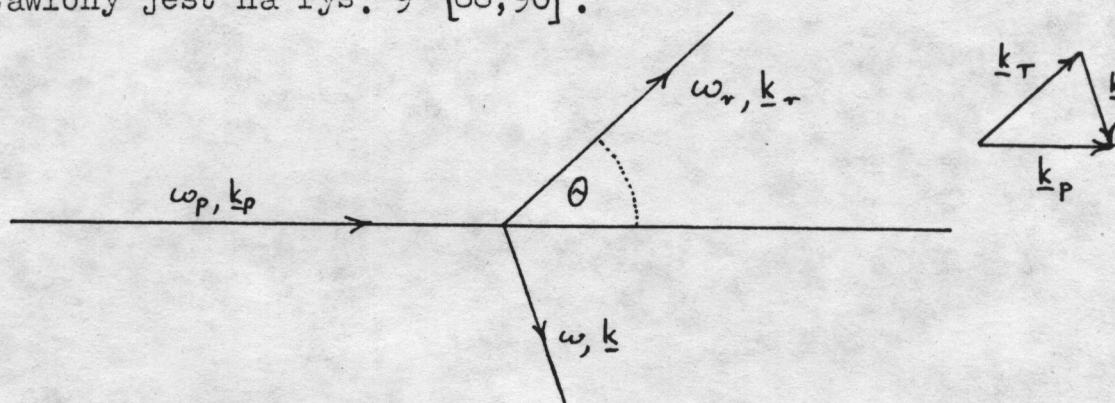
$$I = C \left| \sum_{\alpha\beta} e_{r\alpha} P_{\alpha\beta} e_{p\beta} \right|^2. \quad (6.0.3)$$

6.1. Rozpraszanie Ramana

Rozpraszanie Ramana jest jedną z głównych metod otrzymywania informacji o częstościach drgań sieci krystalicznej. Padające światło o częstości ω_p może oddziaływać z kryształem powodując kreację albo anihilację jednego lub więcej kwantów drgań sieci - fononów. Energia $\hbar\omega$ zyskiwana albo tracona przez sieć jest kompensowana przez obniżenie lub wzrost częstości rozproszonego światła ($\omega_r = \omega_p \mp \omega$). Gdy rozproszony foton ma częstość niższą niż padający to powstaje fonon o częstości ω (proces stokesowski). Gdy rozproszony foton ma częstość wyższą niż padający to znika fonon o częstości ω (proces antystokesowski).

W rozpraszaniu może powstawać lub znikać jeden fonon - mówimy wtedy o efekcie Ramana I rzędu - lub mogą brać udział dwa fonony - mówimy wtedy o efekcie Ramana II rzędu.

Schemat elementarnego stokesowskiego procesu rozpraszania I rzędu przedstawiony jest na rys. 9 [88,90].



Rys. 9.

Prawa zachowania energii i pędu wyglądają następująco:

$$\begin{cases} \hbar\omega_p = \hbar\omega_r + \hbar\omega \\ \hbar\mathbf{k}_p = \hbar\mathbf{k}_r + \hbar\mathbf{k} \end{cases} \quad (6.1.1)$$

Fonon może unieść ze sobą jedynie znikomą część energii padającego fotonu, bowiem prędkość dźwięku v_s jest znacznie mniejsza od prędkości światła c . Dla wartości wektora falowego fononu porównywalnej z wartością wektora falowego światła padającego ($|\mathbf{k}_p| \sim |\mathbf{k}|$) mamy $\omega_p \gg \omega$ (ponieważ $\omega_p = c|\mathbf{k}_p|$, $\omega = v_s|\mathbf{k}|$ a $c \gg v_s$). Równania (6.1.1) dają nam

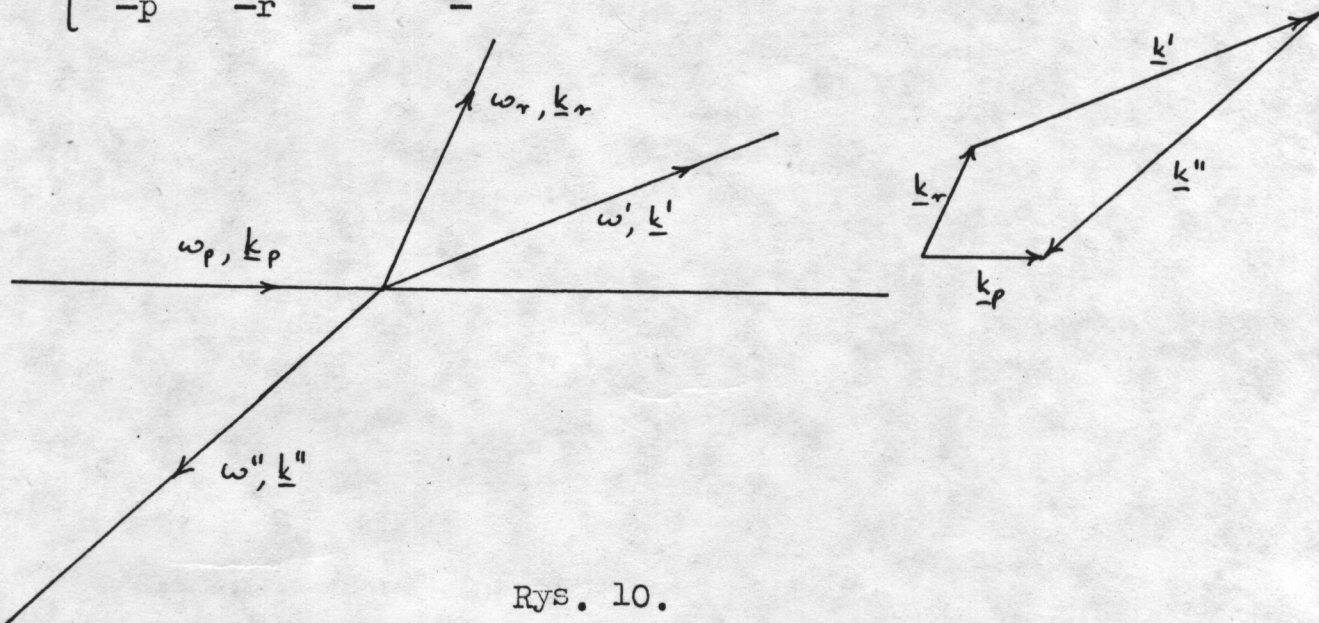
$$\omega_p \approx \omega_r, \quad |\mathbf{k}_p| \approx |\mathbf{k}_r| \quad (6.1.2)$$

Wektor falowy fononu \mathbf{k} może przybierać wartość leżącą w pierwszej strefie Brillouin'a maksymalnie rzędu π/d_L , gdzie d_L - stała sieci. Typowe maksimum wynosi w przybliżeniu $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Padające światło z liczbą falową 20000 cm^{-1} ma wektor falowy rzędu $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Dla światła rozproszonego pod kątem 90° w stosunku do padającego prawo zachowania pędu wymaga by wektor falowy fononu był rzędu $\sqrt{2} \times 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Jest to mało w porównaniu z π/d_L , czyli fonony biorące udział w efekcie

Ramana I rzędu są fononami z centrum strefy Brillouin'a.

Schemat w pełni stokesowskiego procesu rozpraszania II rzędu przedstawiony jest na rys. 10 [90] z prawami zachowania

$$\begin{cases} \hbar\omega_p = \hbar\omega_r + \hbar\omega' + \hbar\omega'' \\ \hbar\mathbf{k}_p = \hbar\mathbf{k}_r + \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{k}'' \end{cases} \quad (6.1.3)$$



Rys. 10.

Natura procesów rozpraszania II rzędu może być dwojaka [88].

Może to być proces, w którym światło ulega dwu następującym po sobie rozproszeniom I rzędu. Czyli fonony biorące udział w tym zjawisku są fononami podlegającymi prawom rozpraszania I rzędu. Otrzymane w tym przypadku widmo liniowe nie wnosi żadnych dodatkowych informacji o częstościach w stosunku do tych występujących w efekcie I rzędu.

Drugi proces to taki, w którym światło oddziałuje z parą fononów w pojedynczym zdarzeniu. Wektory falowe fononów \underline{k}' , \underline{k}'' mogą teraz obiegać całą strefę Brillouin'a. Ze względu na to, że wektory falowe fotonów są zaniedbywalne w porównaniu z wymiarami strefy Brillouin'a z (6.1.3) wynika, że wektory falowe obu fononów muszą być równe co do wartości, ale przeciwnie skierowane. W tym przypadku otrzymujemy widmo ciągłe.

6.2. Reguły wyboru dla efektu Ramana I rzędu.

Warunkiem pojawienia się pasma ramanowskiego w widmie jest zmiana

optycznej polaryzowalności w czasie drgania normalnego kryształu.

Tensor polaryzowalności transformuje się [95] jak biliniowe współrzędne $x^2, y^2, z^2, xz, xy, yz$. Charakter redukowalnej reprezentacji tej transformacji w funkcji charakterów $\chi(\varphi)$ 3×3 wymiarowej reprezentacji macierzowej $\rho_{\alpha\beta}$ grupy obrotów może być zapisany w postaci [95,76]:

$$\chi_{RS}(\varphi) = [\mp 1 + \chi(\varphi)] \chi(\varphi), \quad (6.2.1)$$

gdzie znak minus odpowiada obrotom właściwym, a znak plus - obrotom niewłaściwym. Aby miało miejsce rozpraszanie Ramana symetria wymaga aby nieredukowalna reprezentacja D^{kl} stanu podstawowego była w tej samej podprzestrzeni co redukowalna reprezentacja wymagana dla danego procesu fizycznego. W języku charakterów warunek ten wygląda następująco:

$$n = \frac{1}{h} \sum_{\varphi=1}^h \chi_{RS}(\varphi) \chi^{kl}(\varphi)^* \gg 1, \quad (6.2.2)$$

gdzie h - rząd grupy punktowej odpowiedniej grupy przestrzennej, a $\chi^{kl}(\varphi)$ - charakter reprezentacji $D^{kl}(\varphi)$.

Tabela 40

φ	$\chi_{RS}(\varphi) = \chi^{[v \otimes v]}(\varphi)$	$\chi^{\Gamma_{1+}}$	$\chi^{\Gamma_{5+}}$	$\chi^{\Gamma_{6+}}$
1	6	1	2	2
3,5	0	1	-1	-1
4	2	1	2	-2
2,6	2	1	-1	1
7,9,11	2	1	0	0
8,10,12	2	1	0	0
20,22,24	2	1	0	0
19,21,23	2	1	0	0
16	2	1	2	-2
14,18	2	1	-1	1
13	6	1	2	2
15,17	0	1	-1	-1
	$n=$	2	1	1

Podstawienie wyrażenia (6.2.1) do warunku (6.2.2) daje nam reguły wyboru dla rozpraszania Ramana I rzędu. Wyniki obliczeń dla grupy przestrzennej D_{6h}^4 zebrane są w tabeli 40. W centrum pierwszej strefy Brillouin'a ($\underline{k}=0$)

reprezentacje $D^{\underline{k}\ell}$ pokrywają się z małymi reprezentacjami $d^{\underline{k}\ell}$.

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 $[D^{\underline{v}} \otimes D^{\underline{v}}]$. Czyli wynik poprzedniego paragrafu możemy zapisać w postaci:

$$[D^{\underline{v}} \otimes D^{\underline{v}}] = 2\Gamma_{1+} \oplus \Gamma_{5+} \oplus \Gamma_{6+}. \quad (6.3.1)$$

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

$$D^{\underline{v}} = \Gamma_{6-} \oplus \Gamma_{2-} = E_{1u} \oplus A_{2u}. \quad (6.3.2)$$

Tabela 41

φ	$\chi(D^{\underline{v}}(\varphi))$	$\chi\Gamma_{6-}$	$\chi\Gamma_{2-}$
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 $D^{\underline{v}}$ posiadała bazę (x, y, z) musimy przetransformować Γ_{6-} do $\bar{\Gamma}_{6-}$ za pomocą transformacji podobieństwa (unitarnej)

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ i & -i \end{pmatrix}. \quad (6.3.3)$$

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

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

	$\alpha' \alpha''$	$\alpha=1$	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:

$$\begin{matrix}
 & x & y & z \\
 \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix} & \left(\begin{matrix} \Gamma_{6-} & & \\ & \Gamma_{6-} & \\ & & \Gamma_{2-} \end{matrix} \right) & \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \\
 & 1 & 2 & 3
 \end{matrix}$$

6.4. Reguły wyboru dla efektu Ramana II rzędu

Reguły wyboru omówione są w pracach [88-91, 96, 97]. Na początku zdefiniujemy dwa pojęcia. Kiedy dwa fonony należą do tej samej gałęzi wtedy dwufononowy stan określamy jako nadton, a kiedy należą do różnych gałęzi

to mówimy o tonie złożonym (kombinacyjnym). Dla stanów kombinacyjnych rozpraszanie Ramana jest dozwolone jeżeli iloczyn Kroneckera nieredukowalnych reprezentacji dwu fononów zawiera przynajmniej jedną z nieredukowalnych reprezentacji zawartych w rozkładzie reprezentacji, według której transformuje się tensor polaryzowalności, czyli w $[D^V \otimes D^V]$. To samo dotyczy nadtonów. Tylko w tym przypadku trzeba badać symetryzowane iloczyny Kroneckera. Wszystkie nadtony dla $\underline{k}=\underline{0}$ są aktywne w Ramanie, ponieważ symetryzowany iloczyn Kroneckera każdej nieredukowalnej reprezentacji dla $\underline{k}=\underline{0}$ zawiera reprezentację identycznościową, według której składowe tensora polaryzowalności zawsze się transformują. Można też [38] wykazać, że nadtony dla wektorów falowych w pozycjach ogólnych są też aktywne w rozpraszaniu Ramana. W tabeli 43 podane są te nadtony i tony kombinacyjne, które są aktywne w rozpraszaniu Ramana II rzędu.

Tabela 43

Symetria stanów dwufononowych w grupie przestrzennej D_{6h}^4

Nadtony			Tony kombinacyjne		
$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{1+}$	$H_1 \otimes H_1$	$L_1 \otimes L_1$	$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{5+}$	$K_4 \otimes K_5$	$M_{3-} \otimes M_{4-}$
$\Gamma_{2+} \otimes \Gamma_{3+}$	$H_2 \otimes H_2$	$L_2 \otimes L_2$	$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{6+}$	$K_1 \otimes K_6$	$M_{1+} \otimes M_{3+}$
$\Gamma_{4-} \otimes \Gamma_{4-}$	$H_3 \otimes H_3$	$M_{1+} \otimes M_{1+}$	$\Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{6+}$	$K_2 \otimes K_5$	$M_{2+} \otimes M_{4+}$
$\Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{5+}$	$K_1 \otimes K_1$	$M_{2+} \otimes M_{2+}$	$A_1 \otimes A_3$	$K_3 \otimes K_5$	$M_{1-} \otimes M_{3-}$
$\Gamma_{6+} \otimes \Gamma_{6+}$	$K_2 \otimes K_2$	$M_{3+} \otimes M_{3+}$	$H_1 \otimes H_2$	$K_4 \otimes K_6$	$M_{2-} \otimes M_{4-}$
$\Gamma_{5-} \otimes \Gamma_{5-}$	$K_3 \otimes K_3$	$M_{4+} \otimes M_{4+}$	$H_1 \otimes H_3$	$K_5 \otimes K_6$	$M_{1+} \otimes M_{4+}$
$A_1 \otimes A_1$	$K_4 \otimes K_4$	$M_{1-} \otimes M_{1-}$	$H_2 \otimes H_3$	$L_1 \otimes L_2$	$M_{2+} \otimes M_{3+}$
$A_3 \otimes A_3$	$K_5 \otimes K_5$	$M_{2-} \otimes M_{2-}$	$K_1 \otimes K_5$	$M_{1+} \otimes M_{2+}$	$M_{1-} \otimes M_{4-}$
	$K_6 \otimes K_6$	$M_{3-} \otimes M_{3-}$	$K_2 \otimes K_6$	$M_{3+} \otimes M_{4+}$	$M_{2-} \otimes M_{3-}$
		$M_{4-} \otimes M_{4-}$	$K_3 \otimes K_6$	$M_{1-} \otimes M_{2-}$	

6.5. Tensory Ramana pierwszego i drugiego rzędu dla lodu heksagonalnego

Rozważmy rozpraszanie Ramana dla światła padającego, spolaryzowanego w kierunku β i światła rozproszonego, spolaryzowanego w kierunku α .

Tensor Ramana dla rozpraszania pierwszego rzędu, w którym powstaje fonon o symetrii $\begin{pmatrix} \lambda \\ \tau \end{pmatrix}$ może być przedstawiony w postaci [7]:

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} \begin{pmatrix} \lambda \\ \tau \end{pmatrix} = C(\lambda) U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{[v \otimes v]}, \quad (6.5.1)$$

gdzie $C(\lambda)$ zależy od reprezentacji D^λ zawartej w $[D^v \otimes D^v]$ oraz $U^{[v \otimes v]}$ jest macierzą współczynników Clebscha-Gordana, która redukuje symetryzowany iloczyn reprezentacji wektorowych $[D^v \otimes D^v]$ do nieredukowalnych reprezentacji D^λ .

Dla rozpraszania drugiego rzędu, w wyniku którego powstają dwa fonony o symetriach $\begin{pmatrix} j' \\ \tau' \end{pmatrix}$ i $\begin{pmatrix} j'' \\ \tau'' \end{pmatrix}$ mamy [7]:

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \begin{pmatrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{pmatrix} = \sum_{\lambda\tau} K(\lambda) U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{[v \otimes v]} V_{\tau'\tau'', \lambda\tau}^{j' \otimes j''*} \quad (6.5.2)$$

gdzie $K(\lambda)$ zależy od D^λ oraz V jest macierzą C-G dla $D^{j'} \otimes D^{j''}$. Zauważmy, że D^λ jest wspólne dla redukcji $[D^v \otimes D^v]$ i $D^{j'} \otimes D^{j''}$, bo w przeciwnym razie $K(\lambda)=0$.

Jeżeli reprezentacja wektorowa D^v jest redukowalna do sumy prostej nieredukowalnych reprezentacji D^λ wygodnie jest używać podwójnych wskaźników i pisać

$$D_{\lambda'\alpha\lambda''\beta}^v = \delta_{\lambda'\lambda''} D_{\alpha\beta}^{\lambda'} \quad (6.5.3)$$

Wtedy tensory rozpraszania mają też podwójne wskaźniki:

$$P_{\lambda'\alpha\lambda''\beta}^{(1)} \begin{pmatrix} \lambda \\ \tau \end{pmatrix} = C(\lambda'\lambda''\lambda) U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{\lambda' \otimes \lambda''} \quad (6.5.4)$$

$$P_{\lambda'\alpha\lambda''\beta}^{(2)} \begin{pmatrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{pmatrix} = \sum_{\lambda\tau} K(\lambda'\lambda''\lambda) U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{\lambda' \otimes \lambda''} V_{\tau'\tau'', \lambda\tau}^{j' \otimes j''*} \quad \text{dla } \underline{k=0} \quad (6.5.5a)$$

albo

$$P_{\lambda'\alpha\lambda''\beta}^{(2)} \begin{pmatrix} k' & j' \\ \sigma' & \tau' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k'' & j'' \\ \sigma'' & \tau'' \end{pmatrix} = \sum_{\lambda\tau} K(\lambda'\lambda''\lambda) U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{\lambda' \otimes \lambda''} V_{\sigma'\tau' \sigma''\tau''}^{k' j' \otimes k'' j''*} \quad \text{dla } \underline{k \neq 0}, \quad (6.5.5b)$$

gdzie σ' , σ'' numerują bloki reprezentacji indukowanych $D^{kj'}$ i $D^{kj''}$.

Wskaźniki l^α i l^β 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.

Dla $\alpha=x, y$ i $\beta=x, y$ mamy $l' = l'' = \Gamma_{6-}$ i $l = \Gamma_{1+}, \Gamma_{5+}$.

Dla $\alpha=x, y$ i $\beta=z$ mamy $l' = \Gamma_{6-}, l'' = \Gamma_{2-}$ i $l = \Gamma_{6+}$.

Dla $\alpha=z$ i $\beta=x, y$ mamy $l' = \Gamma_{2-}, l'' = \Gamma_{6-}$ i $l = \Gamma_{6+}$.

Dla $\alpha=z$ i $\beta=z$ mamy $l' = l'' = \Gamma_{2-}$ i $l = \Gamma_{1+}$.

(6.5.6)

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

Tabela 44

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

l	$\tau =$	1	2	
Γ_{1+}		$\begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix}$		$a = -C(6-, 6-, 1+) \frac{1}{\sqrt{2}}$ $b = C(2-, 2-, 1+)$
Γ_{5+}		$\begin{pmatrix} \cdot & c & \cdot \\ c & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$c = +C(6-, 6-, 5+) \frac{1}{\sqrt{2}}$ $d = -C(6-, 2-, 6+)i$
Γ_{6+}		$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	

W pracy [8] policzone są tensory Ramana I rzędu dla grupy C_{6v}^4 . 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:

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

$$e = -K(6-, 6-, 5+) \frac{1}{\sqrt{2}}$$

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

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

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

Tabela 45

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

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

Tabela 46

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

$j' \otimes j''$	$\tau' \tau'' =$	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

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} j' & j'' \\ \tau' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

$j' \otimes j''$	$\tau' \tau'' =$	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	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} e & e & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$

Tabela 48

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' j' \\ \sigma' \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' j'' \\ \sigma'' \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\tau' \tau'' =$	1	2
$A_1 \otimes A_1$ $\sigma' = \sigma'' = 1$	1		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
	2	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	

Tabela 49

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' j' \\ \sigma' \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' j'' \\ \sigma'' \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\tau' \tau'' =$	1	2	3	4
$A_3 \otimes A_3$ $\sigma' = \sigma'' = 1$	1	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$
	2	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	
	3		$-\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & e & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
	4	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$		$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$

Tabela 50

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' j' \\ \sigma' \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' j'' \\ \sigma'' \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau'' =$	11	12	21	22
$H_n \otimes H_n$ $n=1, 2.$	11				$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
	12				$-\frac{w}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$-\frac{\bar{w}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$
	21		$\frac{w}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$		
	22		$-\frac{w}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{w}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$		

Tabela 51

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' & j' \\ \sigma' & \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' & j'' \\ \sigma'' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau''$	11	12	21	22
$H_3 \otimes H_3$	11					$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
	12				$-\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	
	21			$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$		
	22		$-\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$			

Tabela 52

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' & j' \\ \sigma' & \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' & j'' \\ \sigma'' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau''$	11	21
$K_n \otimes K_n$ $n=1, \dots, 4.$	11		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	
	21		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	

Tabela 53

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' & j' \\ \sigma' & \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' & j'' \\ \sigma'' & \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau''$	11	12	21	22	
$K_n \otimes K_n$ $n=5, 6.$	11				$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	
	12				$\frac{w}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{w}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	
	21		$\frac{w}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & -e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$			
	22		$\frac{w}{2} \begin{pmatrix} g & \cdot & \cdot \\ \cdot & g & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{w}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e & \cdot & \cdot \\ \cdot & e & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$			

Tabela 54

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' j' \\ \sigma' \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' j'' \\ \sigma'' \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau''$	11	12
$L_n \otimes L_n$ $n=1,2.$	11	11	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -fw \\ \cdot & \cdot & f \\ -fw & f & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e & \cdot \\ e & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
		12	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e & \cdot \\ e & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -fw \\ \cdot & \cdot & f \\ -fw & f & \cdot \end{pmatrix}$
	21	21	$\frac{\bar{w}}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & -f \\ f & -f & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e\bar{w} & \cdot \\ e\bar{w} & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
		22	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e\bar{w} & \cdot \\ e\bar{w} & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{\bar{w}}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & -f \\ f & -f & \cdot \end{pmatrix}$
	31	31	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & fw \\ -f & fw & \cdot \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+e} & ew & \cdot \\ ew & g^{-e} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$
		32	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} g^{+e} & ew & \cdot \\ ew & g^{-e} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & fw \\ -f & fw & \cdot \end{pmatrix}$

Tabela 55

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} \left(\begin{matrix} k' j' \\ \sigma' \tau' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k'' j'' \\ \sigma'' \tau'' \end{matrix} \right)$$

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	$\sigma' \tau'$	$\sigma'' \tau''$	11	21	31
$M_n \otimes M_n$ $n=1^+, 2^+, 3^+, 4^+.$	11	11	$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e & \cdot \\ e & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$		
		21		$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} g^{+ew} & e\bar{w} & \cdot \\ e\bar{w} & g^{-ew} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$	
		31			$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} g^{+e} & ew & \cdot \\ ew & g^{-e} & \cdot \\ \cdot & \cdot & h \end{pmatrix}$

6.6. Macierze natężeń rozpraszania ramanowskiego

Całkowite natężenie rozpraszania Ramana I rzędu wynosi [7]:

$$I^{(1)} = \sum_{\lambda} \left(\sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} e_{r\alpha} e_{r\alpha'} I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(1)}(\lambda) e_{p\beta} e_{p\beta'} \right), \quad (6.6.1)$$

gdzie

$$I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(1)}(\lambda) = |C(\lambda)|^2 \sum_{\tau} U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{[v \otimes v]} U_{\alpha'\beta', \lambda\tau}^{[v \otimes v]*} \quad (6.6.2)$$

określa przyczynik od λ -tego modu drgań.

Natomiast całkowite natężenie rozpraszania Ramana II rzędu wynosi [7]:

$$I^{(2)} = \sum_{\underline{k}' j' \underline{k}'' j''} \left(\sum_{\lambda} \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} e_{r\alpha} e_{r\alpha'} I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'', \lambda) e_{p\beta} e_{p\beta'} \right) \quad (6.6.3)$$

$$= \sum_{\underline{k}' j' \underline{k}'' j''} \left(\sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} e_{r\alpha} e_{r\alpha'} I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'') e_{p\beta} e_{p\beta'} \right), \quad (6.6.4)$$

gdzie

$$I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'', \lambda) = |K(\lambda)|^2 \sum_{\tau} U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{[v \otimes v]} U_{\alpha'\beta', \lambda\tau}^{[v \otimes v]*} \quad (6.6.5)$$

określa cząstkowe natężenie rozpraszania dla danej pary $(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'')$ fononów w λ -tym dozwolonym kanale D^{λ} , a suma

$$I_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'') = \sum_{\lambda\tau} |K(\lambda)|^2 U_{\alpha\beta, \lambda\tau}^{[v \otimes v]} U_{\alpha'\beta', \lambda\tau}^{[v \otimes v]*} \quad (6.6.6)$$

we wszystkich dozwolonych kanałach.

Interesujące jest to, że natężenie rozpraszania drugiego rzędu podobnie jak dla pierwszego rzędu zależy tylko od elementów macierzy współczynników Clebscha-Gordana redukującej symetryzowany iloczyn Kroneckera reprezentacji wektorowych $[D^v \otimes D^v]$.

W przypadku, gdy reprezentacja wektorowa jest redukowalna tzn.

$$D^v = D^{\lambda'} \oplus D^{\lambda''} \quad (6.6.7)$$

to macierze (6.6.2), (6.6.5) i (6.6.6) przyjmują postać:

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(1)}(\lambda) = C(mm'\lambda)C^*(nn'\lambda) \sum_{\tau} U_{m\alpha n\beta, \lambda\tau}^{m \otimes n} U_{m'\alpha' n'\beta', \lambda\tau}^{m' \otimes n'} \quad (6.6.8)$$

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'', \lambda) = K(mm'\lambda)K^*(nn'\lambda) \sum_{\tau} U_{m\alpha n\beta, \lambda\tau}^{m \otimes n} U_{m'\alpha' n'\beta', \lambda\tau}^{m' \otimes n'} \quad (6.6.9)$$

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'') = \sum_{\lambda\tau} K(mm'\lambda)K^*(nn'\lambda) U_{m\alpha n\beta, \lambda\tau}^{m \otimes n} U_{m'\alpha' n'\beta', \lambda\tau}^{m' \otimes n'} \quad (6.6.10)$$

gdzie $m, m', n, n' = l'$ lub l'' oraz wskaźniki $m\alpha, m'\alpha'$ i $n\beta, n'\beta'$ odpowiadają wierszom nieredukowalnych reprezentacji $D^{l'}$ lub $D^{l''}$.

W tabeli 56 przedstawione są macierze natężeń rozpraszania Ramana pierwszego rzędu, a w tabelach 57-59 macierze dla cząstkowych natężeń rozpraszania Ramana drugiego rzędu w kryształach o grupie przestrzennej D_{6h}^4 .

Wiersze i kolumny macierzy są numerowane w kolejności:

11 12 13 21 22 23 31 32 33.

- -oznacza sprzężenie zespolone.

Kropki oznaczają zera.

Element macierzowy a jest proporcjonalny do współczynnika $C(\Gamma_{6-}, \Gamma_{6-}, \Gamma_{1+})$ zapisanego w postaci $C(6-, 6-, 1+)$.

Element macierzowy e jest proporcjonalny do współczynnika $K(\Gamma_{6-}, \Gamma_{6-}, \Gamma_{5+})$ zapisanego w postaci $K(6-, 6-, 5+)$.

Tak samo zapisane są elementy b, c, d oraz f, g, h .

Tabela 57

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'', l)$$

$$= I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'')$$

$$l = \Gamma_{1+}$$

=dozwolony kanał

$$\begin{bmatrix} |g|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & |g|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g\bar{h} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ |g|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & |g|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g\dot{h} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ g\bar{h} & \cdot & \cdot & \cdot & g\bar{h} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & |h|^2 \end{bmatrix}$$

$$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$$

$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{1+}$	$K_1 \otimes K_1$
$\Gamma_{3+} \otimes \Gamma_{3+}$	$K_2 \otimes K_2$
$\Gamma_{4-} \otimes \Gamma_{4-}$	$K_3 \otimes K_3$
$A_1 \otimes A_1$	$K_4 \otimes K_4$
$H_3 \otimes H_3$	

$$l = \Gamma_{5+}$$

=dozwolony kanał

$$\begin{bmatrix} |e|^2 & |e|^2 & \cdot & |e|^2 & -|e|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ -|e|^2 & |e|^2 & \cdot & |e|^2 & |e|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$$

$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{5+}$	$K_4 \otimes K_5$
$H_1 \otimes H_2$	$M_{1+} \otimes M_{2+}$
$K_1 \otimes K_5$	$M_{3+} \otimes M_{4+}$
$K_2 \otimes K_6$	$M_{1-} \otimes M_{2-}$
$K_3 \otimes K_6$	$M_{3-} \otimes M_{4-}$

$$l = \Gamma_{6+}$$

=dozwolony kanał

$$\begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & |f|^2 & \cdot & \cdot & \cdot & |f|^2 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & |f|^2 & \cdot & |f|^2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & |f|^2 & \cdot & \cdot & |f|^2 & |f|^2 & |f|^2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$$

$\Gamma_{1+} \otimes \Gamma_{6+}$	$K_4 \otimes K_6$	$M_{2-} \otimes M_{4-}$
$\Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{6+}$	$K_5 \otimes K_6$	$M_{1+} \otimes M_{4+}$
$K_1 \otimes K_6$	$M_{1+} \otimes M_{3+}$	$M_{2+} \otimes M_{3+}$
$K_2 \otimes K_5$	$M_{2+} \otimes M_{4+}$	$M_{1-} \otimes M_{4-}$
$K_3 \otimes K_5$	$M_{1-} \otimes M_{3-}$	$M_{2-} \otimes M_{3-}$

Tabela 58

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)} (\underline{k}' j' \underline{k}'' j'')$$

dozwolone kanały = Γ_{1+}, Γ_{5+}

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$

- $\Gamma_{5+} \otimes \Gamma_{5+}$ $M_{2+} \otimes M_{2+}$
- $\Gamma_{6+} \otimes \Gamma_{6+}$ $M_{2-} \otimes M_{2-}$
- $\Gamma_{5-} \otimes \Gamma_{5-}$ $M_{3+} \otimes M_{3+}$
- $K_5 \otimes K_5$ $M_{3-} \otimes M_{3-}$
- $K_6 \otimes K_6$ $M_{4+} \otimes M_{4+}$
- $M_{1+} \otimes M_{1+}$ $M_{4-} \otimes M_{4-}$
- $M_{1-} \otimes M_{1-}$

$$\left[\begin{array}{ccccccc} |g|^2 + |e|^2 & & & & & & \bar{g}\bar{h} \\ & |e|^2 & & & & & \\ & & & & |e|^2 |g|^2 - |e|^2 & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ |g|^2 - |e|^2 & |e|^2 & & & |e|^2 & |g|^2 + |e|^2 & \bar{g}\bar{h} \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ \bar{g}\bar{h} & & & & & \bar{g}\bar{h} & |h|^2 \end{array} \right]$$

dozwolone kanały = Γ_{1+}, Γ_{6+}

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$

- $H_1 \otimes H_1$
- $H_2 \otimes H_2$

$$\left[\begin{array}{ccccccc} |g|^2 & & & & |g|^2 & & \bar{g}\bar{h} \\ & & & & & & \\ & & |f|^2 & & & & |f|^2 \\ & & & & & & \\ |g|^2 & & & & |g|^2 & & \bar{g}\bar{h} \\ & & & & & |f|^2 & |f|^2 \\ & & |f|^2 & & & |f|^2 & |f|^2 \\ \bar{g}\bar{h} & & & & \bar{g}\bar{h} & |f|^2 & |f|^2 \\ & & & & & & |h|^2 \end{array} \right]$$

Tabela 59

$$I_{m\alpha m'\alpha', n\beta n'\beta'}^{(2)}(\underline{k}' j' \underline{k}'' j'')$$

dozwolone kanały = Γ_{1+} , Γ_{5+} , Γ_{6+}

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	[$ g ^2 + e ^2$	\cdot	\cdot	$ e ^2 g ^2 - e ^2$	\cdot	\cdot	$g\bar{h}$	
$A_3 \otimes A_3$		\cdot	$ e ^2$	$ f ^2$	\cdot	\cdot	$ f ^2$	\cdot	\cdot
$L_1 \otimes L_1$		$ g ^2 - e ^2$	$ e ^2$	\cdot	$ e ^2$	$ g ^2 + e ^2$	\cdot	\cdot	$g\bar{h}$
$L_2 \otimes L_2$		\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	$ f ^2$	\cdot	$ f ^2$	\cdot
		$\bar{g}\bar{h}$	\cdot	$ f ^2$	\cdot	\cdot	$ f ^2$	$ f ^2$	$ h ^2$

dozwolone kanały = Γ_{5+} , Γ_{6+}

$\underline{k}' j' \otimes \underline{k}'' j''$	[$ e ^2$	\cdot	\cdot	$ e ^2 - e ^2$	\cdot	\cdot	\cdot	
$A_1 \otimes A_3$		\cdot	$ e ^2$	$ f ^2$	\cdot	\cdot	$ f ^2$	\cdot	\cdot
$H_1 \otimes H_3$		$- e ^2$	$ e ^2$	\cdot	$ e ^2$	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
$H_2 \otimes H_3$		\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	$ f ^2$	\cdot	$ f ^2$	\cdot
$L_1 \otimes L_2$		\cdot	\cdot	$ f ^2$	\cdot	\cdot	$ f ^2$	$ f ^2$	\cdot

7. Zakończenie. Przykłady

Zwróćmy jeszcze uwagę na fakt, że skonstruowane w pracy tensory rozpraszania ramanowskiego są symetryczne w przybliżeniu, w którym częstość fononów jest zanedbywalna w porównaniu z częstością fotonu promieniowania padającego i rozproszonego. Ovander [98-102] rozważał formę tensora Ramana nie stosując tego przybliżenia. Otrzymał w ten sposób inne typy fononów, które teraz były aktywne w rozpraszaniu Ramana, a tensor Ramana posiadał również część antysymetryczną. Jednakże odpowiednie natężenia w widmie powinny być bardzo słabe. Stąd też ograniczenie się tylko do tensorów symetrycznych.

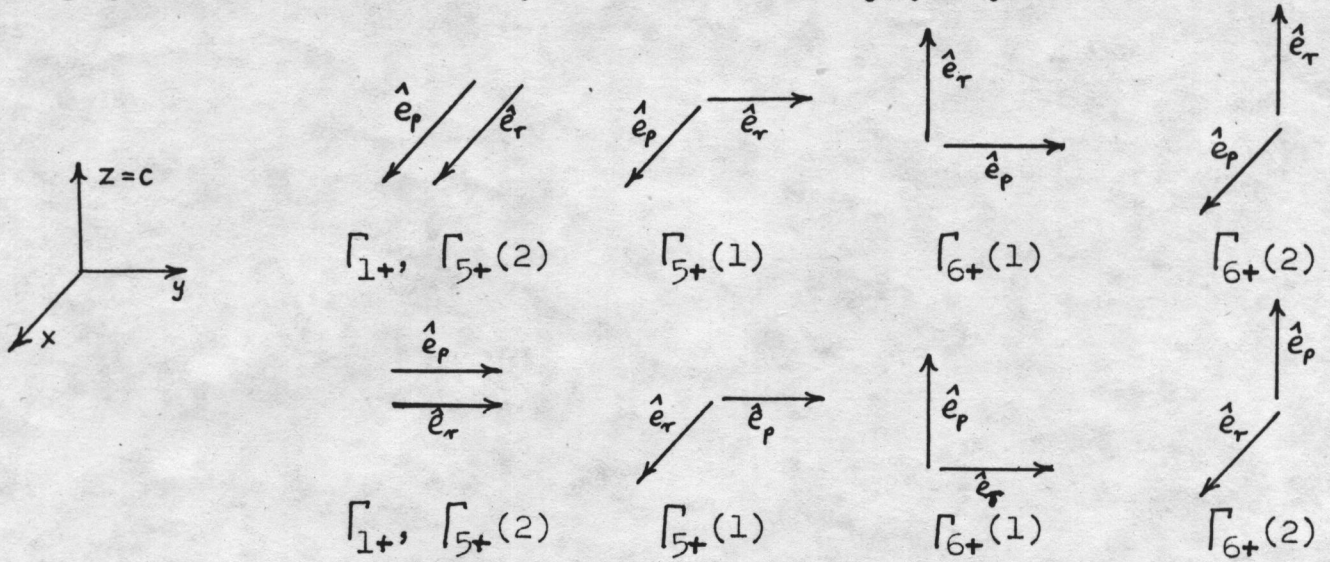
Rozważmy teraz zastosowania tabel z poprzedniego rozdziału do wyznaczania geometrii pomiaru rozpraszania światła spolaryzowanego.

Niech światło spolaryzowane wzdłuż osi x pada wzdłuż osi z, a światło rozproszone przy analizatorze polaryzacji ustawionym wzdłuż osi x będziemy obserwować wzdłuż osi y. Geometrię tę zapisujemy w postaci $z(x,x)y$. Zgodnie z tabelą 44 i wzorem (6.0.2) w rozpraszaniu I rzędu będziemy obserwować typy drgań: Γ_{1+} o natężeniu $I^{(1)} \sim |a|^2$ i $\Gamma_{5+(2)}$ o natężeniu $I^{(1)} \sim |c|^2$. Podobnie możemy badać inne konfiguracje. Wyniki zbieżmy w tabelę 60.

Tabela 60

$z(x,x)y \rightarrow \Gamma_{1+} : I^{(1)} \sim a ^2$	$x(z,z)y \rightarrow \Gamma_{1+} : I^{(1)} \sim b ^2$
$\rightarrow \Gamma_{5+(2)} : I^{(1)} \sim c ^2$	$y(z,y)x \rightarrow \Gamma_{6+(1)} : I^{(1)} \sim d ^2$
$z(x,z)y \rightarrow \Gamma_{6+(2)} : I^{(1)} \sim d ^2$	$x(z,x)y \rightarrow \Gamma_{6+(2)} : I^{(1)} \sim d ^2$
$z(x,z)x \rightarrow \Gamma_{6+(2)} : I^{(1)} \sim d ^2$	$x(y,x)y \rightarrow \Gamma_{5+(1)} : I^{(1)} \sim c ^2$
$z(x,y)x \rightarrow \Gamma_{5+(1)} : I^{(1)} \sim c ^2$	$x(y,y)z \rightarrow \Gamma_{5+(2)} : I^{(1)} \sim c ^2$
$z(y,z)x \rightarrow \Gamma_{6+(1)} : I^{(1)} \sim d ^2$	$\rightarrow \Gamma_{1+} : I^{(1)} \sim a ^2$

Poglądowo przedstawione są one również na rys. 11.



Rys. 11

Podobnie możemy postąpić przy rozpraszaniu II rzędu. Wyniki są przedstawione w tabelach 61-64.

Tabela 61

$z(x, x)y$	$\rightarrow \Gamma_{1+}(1) \otimes \Gamma_{5+}(2)$	$: I^{(2)} \sim e ^2$
$z(y, x)y$	$\rightarrow \Gamma_{1+}(1) \otimes \Gamma_{5+}(1)$	$: I^{(2)} \sim e ^2$
$z(y, z)y$	$\rightarrow \Gamma_{1+}(1) \otimes \Gamma_{6+}(1)$	$\left. \vphantom{z(y, z)y} \right\} : I^{(2)} \sim f ^2$
	$\rightarrow \Gamma_{5+}(2) \otimes \Gamma_{6+}(2)$	
$z(x, z)y$	$\rightarrow \Gamma_{1+}(1) \otimes \Gamma_{6+}(2)$	$\left. \vphantom{z(x, z)y} \right\} : I^{(2)} \sim f ^2$
	$\rightarrow \Gamma_{5+}(1) \otimes \Gamma_{6+}(1)$	

Tabela 62

$z(x, x)y$	$\rightarrow A_3(1) \otimes A_3(2)$	$\left. \vphantom{z(x, x)y} \right\} : I^{(2)} \sim g ^2/4$
	$\rightarrow A_3(3) \otimes A_3(4)$	
	$\rightarrow A_3(1) \otimes A_3(4)$	
$z(y, x)y$	$\rightarrow A_3(2) \otimes A_3(3)$	$: I^{(2)} \sim e ^2/2$
$z(x, z)y$	$\rightarrow A_3(1) \otimes A_3(1)$	$\left. \vphantom{z(x, z)y} \right\} : I^{(2)} \sim f ^2/2$
	$\rightarrow A_3(4) \otimes A_3(4)$	
$z(y, z)y$	$\rightarrow A_3(2) \otimes A_3(2)$	$\left. \vphantom{z(y, z)y} \right\} : I^{(2)} \sim f ^2/2$
	$\rightarrow A_3(3) \otimes A_3(3)$	

Tabela 63

$z(x, x)y \longrightarrow K_n(11) \otimes K_n(21)$	\longrightarrow	$K_n(11) \otimes K_n(21)$	$: I^{(2)} \sim e ^2/2$
	\longrightarrow	$K_n(11) \otimes K_n(22)$	$: I^{(2)} \sim g ^2/4$
	\longrightarrow	$K_n(12) \otimes K_n(21)$	
$z(y, x)y \longrightarrow K_n(12) \otimes K_n(22)$	\longrightarrow	$K_n(12) \otimes K_n(22)$	

$n=5, 6.$

Tabela 64

$z(x, x)y \longrightarrow M_n(11) \otimes M_n(11)$	\longrightarrow	$M_n(11) \otimes M_n(11)$	$: I^{(2)} \sim g+ew ^2/3$
	\longrightarrow	$M_n(21) \otimes M_n(21)$	$: I^{(2)} \sim g+e\bar{w} ^2/3$
	\longrightarrow	$M_n(31) \otimes M_n(31)$	$: I^{(2)} \sim g+e ^2/3$
$z(y, y)x \longrightarrow M_n(11) \otimes M_n(11)$	\longrightarrow	$M_n(11) \otimes M_n(11)$	$: I^{(2)} \sim g-ew ^2/3$
	\longrightarrow	$M_n(21) \otimes M_n(21)$	$: I^{(2)} \sim g-e\bar{w} ^2/3$
	\longrightarrow	$M_n(31) \otimes M_n(31)$	$: I^{(2)} \sim g-e ^2/3$
$z(x, y)x \longrightarrow M_n(11) \otimes M_n(11)$	\longrightarrow	$M_n(11) \otimes M_n(11)$	$: I^{(2)} \sim e ^2/3$
		$M_n(21) \otimes M_n(21)$	
		$M_n(31) \otimes M_n(31)$	

$n=1^\dagger, 2^\dagger, 3^\dagger, 4^\dagger.$

Ważną wielkością definiowaną dla rozpraszania jest stopień depolaryzacji ρ [88, 103, 104]. Jest on równy stosunkowi natężenia I_{\parallel} składowej rozproszonego promieniowania spolaryzowanej równoległe do płaszczyzny rozpraszania do natężenia I_{\perp} składowej spolaryzowanej prostopadle do płaszczyzny rozpraszania

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad (7.1)$$

Rozważmy jeszcze raz wcześniej przedstawiony przykład z tabeli 60. Mamy tu $I_{\parallel} = I_z$ oraz $I_{\perp} = I_x$. Dla padającego wzdłuż osi z światła, spolaryzowanego wzdłuż osi x, dla modu Γ_{1+} mamy:

$$\left. \begin{array}{l} z(x, z)y \longrightarrow I_z=0 \\ z(x, x)y \longrightarrow I_x \sim |a|^2 \end{array} \right\} \rho=0. \quad (7.2)$$

Stopnie depolaryzacji dla wielu symetrii kryształów dla trzech różnych stanów polaryzacji padającego wzduż osi podstawowych światła zostały stabelaryzowane przez Saksena [103].

Informacja o stopniach depolaryzacji modów występujących w rozpraszaniu Ramana I rzędu łącznie z regułami wyboru dla rozpraszania II rzędu pozwala nam określić stan polaryzacji rozproszonego promieniowania w efekcie II rzędu. Para fononów, dająca przyczynek do rozpraszania II rzędu generuje iloczyny albo symetryzowane kwadraty Kroneckera, które zawierają reprezentacje dla $\underline{k}=0$; wśród nich musi być przynajmniej jedna występująca w efekcie I rzędu. Jeżeli teraz na przykład tylko jedna z reprezentacji występujących w rozpraszaniu I rzędu ma stopień depolaryzacji różny od zera, to jej obecność czy nieobecność w iloczynach Kroneckera dla $\underline{k}\neq 0$ decyduje o stanie polaryzacji w rozpraszaniu II rzędu.

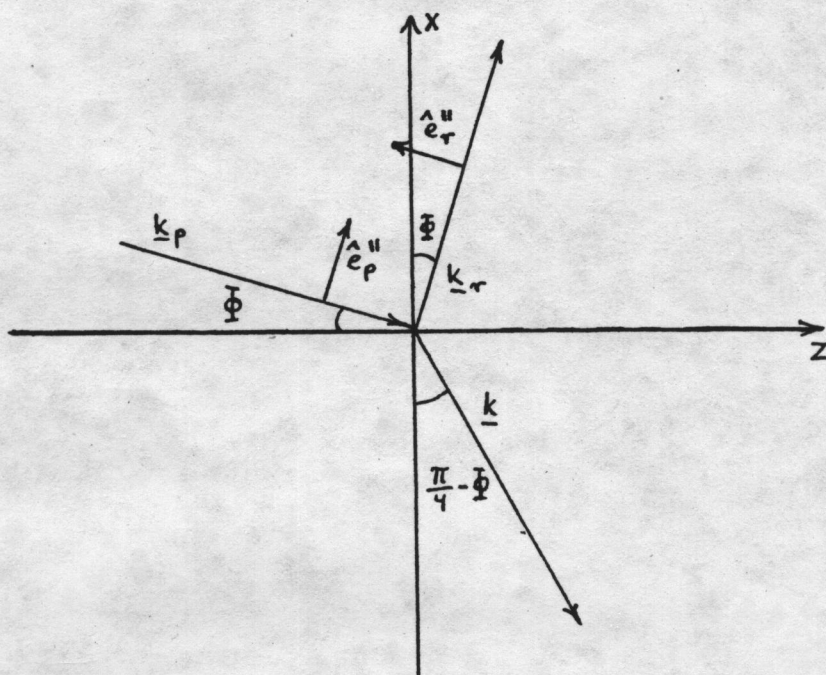
Depolaryzacje dla widma II rzędu są trudne do zmierzenia ze względu na to, że rozpraszanie dla poszczególnych częstości jest wynikiem partycypowania w efekcie Ramana różnych par fononów, z różnych gałęzi i posiadających różne wektory falowe. Stąd też ważna jest możliwość obliczenia ich w sposób teoretyczny.

Poniżej rozważymy jeszcze sposób obliczania depolaryzacji w przypadku rozpraszania światła padającego pod pewnym kątem poślizgu Φ względem określonej osi. Kąt między wektorami falowymi światła padającego i rozproszonego będziemy zachowywali prosty co jest wygodne w przeprowadzaniu doświadczenia. Stopień depolaryzacji w sposób oczywisty zależy od kąta Φ . Jego wielkość i kątowa zależność daje ważne informacje decydujące o typie symetrii obserwowanej linii ramanowskiej.

Niech geometria układu do obserwacji efektu Ramana pierwszego rzędu będzie taka jak na rys. 12. \underline{k} jest to wektor falowy fononu. Jednostkowe wektory polaryzacji światła padającego \hat{e}_p i rozproszonego \hat{e}_r mają współrzędne

$$\begin{aligned} e_{px} &= e_p'' \cos \Phi \\ e_{pz} &= e_p'' \sin \Phi \\ e_{py} &= e_p^\perp \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} e_{rx} &= e_r'' \sin \Phi \\ e_{rz} &= -e_r'' \cos \Phi \\ e_{ry} &= e_r^\perp \end{aligned} \quad (7.4)$$



Rys. 12

wtedy dla światła rozproszonego natężenie składowej spolaryzowanej równoległe do płaszczyzny rozpraszania będzie według (6.0.3)

$$\begin{aligned} I_{\parallel} &\sim \left| \sum_{\alpha\beta} e_{r\alpha} P_{\alpha\beta}^{(1)} e_{p\beta} \right|^2 = \\ &= \left| (e_{rx} P_{xx}^{(1)} + e_{rz} P_{zx}^{(1)}) e_{px} + (e_{rx} P_{xy}^{(1)} + e_{rz} P_{zy}^{(1)}) e_{py} + (e_{rx} P_{xz}^{(1)} + e_{rz} P_{zz}^{(1)}) e_{pz} \right|^2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

a składowej spolaryzowanej prostopadle

$$I_{\perp} \sim \left| e_{ry} (P_{yx}^{(1)} e_{px} + P_{yy}^{(1)} e_{py} + P_{yz}^{(1)} e_{pz}) \right|^2. \quad (7.6)$$

Korzystając z tabeli 44 dla poszczególnych modów będziemy mieli:

$$\Gamma_{1+}: \quad I_{\parallel} \sim \frac{1}{4} [(e_{px})^2 + (e_{pz})^2] |a - b|^2 \sin^2 2\Phi$$

$$I_{\perp} \sim |a|^2 (e_{py})^2$$

stopień depolaryzacji:

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{[(e_{px})^2 + (e_{pz})^2] |a - b|^2 \sin^2 2\Phi}{4 |a|^2 (e_{py})^2} \quad (7.7)$$

$$\Gamma_{5+}(1): I_{\parallel} \sim (e_{py})^2 |c|^2 \sin^2 \Phi$$

$$I_{\perp} \sim (e_{px})^2 |c|^2$$

$$\rho = \frac{(e_{py})^2 \sin^2 \Phi}{(e_{px})^2} \quad (7.8)$$

$$\Gamma_{5+}(2): I_{\parallel} \sim (e_{px})^2 |c|^2 \sin^2 \Phi$$

$$I_{\perp} \sim (e_{py})^2 |c|^2$$

$$\rho = \frac{(e_{px})^2 \sin^2 \Phi}{(e_{py})^2} \quad (7.9)$$

$$\Gamma_{6+}(1): I_{\parallel} \sim (e_{py})^2 |d|^2 \cos^2 \Phi$$

$$I_{\perp} \sim (e_{pz})^2 |d|^2 = [(e_{px})^2 + (e_{pz})^2] |d|^2 \sin^2 \Phi$$

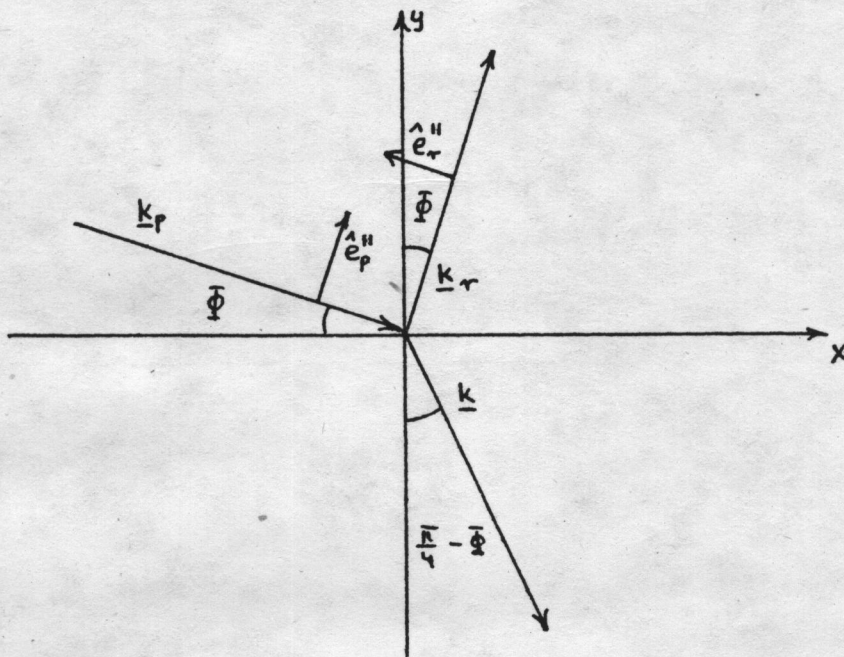
$$\rho = \frac{(e_{py})^2 \cos^2 \Phi}{(e_{pz})^2} = \frac{(e_{py})^2}{(e_{px})^2 + (e_{pz})^2} \operatorname{ctg}^2 \Phi \quad (7.10)$$

Aby zaobserwować mod $\Gamma_{6+}(2)$ trzeba zmienić konfigurację na przedstawioną na rys. 13, bo w tej poprzedniej otrzymujemy na ρ nieoznaczoność.

Jednostkowe wektory polaryzacji mają teraz współrzędne:

$$\begin{aligned} e_{px} &= e_p'' \sin \Phi \\ e_{py} &= e_p'' \cos \Phi \\ e_{pz} &= e_p^\perp \end{aligned} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} e_{rx} &= -e_r'' \cos \Phi \\ e_{ry} &= e_r'' \sin \Phi \\ e_{rz} &= e_r^\perp \end{aligned} \quad (7.12)$$



Rys. 13

Wtedy odpowiednie natężenia będą wyrażały się wzorami

$$I_{\parallel} \sim \left| (e_{rx} P_{xx}^{(1)} + e_{ry} P_{yx}^{(1)}) e_{px} + (e_{rx} P_{xy}^{(1)} + e_{ry} P_{yy}^{(1)}) e_{py} + (e_{rx} P_{xz}^{(1)} + e_{ry} P_{yz}^{(1)}) e_{pz} \right|^2 \quad (7.13)$$

$$I_{\perp} \sim \left| e_{rz} (P_{zx}^{(1)} e_{px} + P_{zy}^{(1)} e_{py} + P_{zz}^{(1)} e_{pz}) \right|^2 \quad (7.14)$$

Czyli będziemy mieli dla

$$\Gamma_{6+}(2): I_{\parallel} \sim (e_{pz})^2 |d|^2 \cos^2 \Phi$$

$$I_{\perp} \sim (e_{px})^2 |d|^2 = [(e_{px})^2 + (e_{py})^2] \sin^2 \Phi \cdot |d|^2$$

$$\rho = \frac{(e_{pz})^2 \cos^2 \Phi}{(e_{px})^2} = \frac{(e_{pz})^2}{(e_{px})^2 + (e_{py})^2} \operatorname{ctg}^2 \Phi \quad (7.15)$$

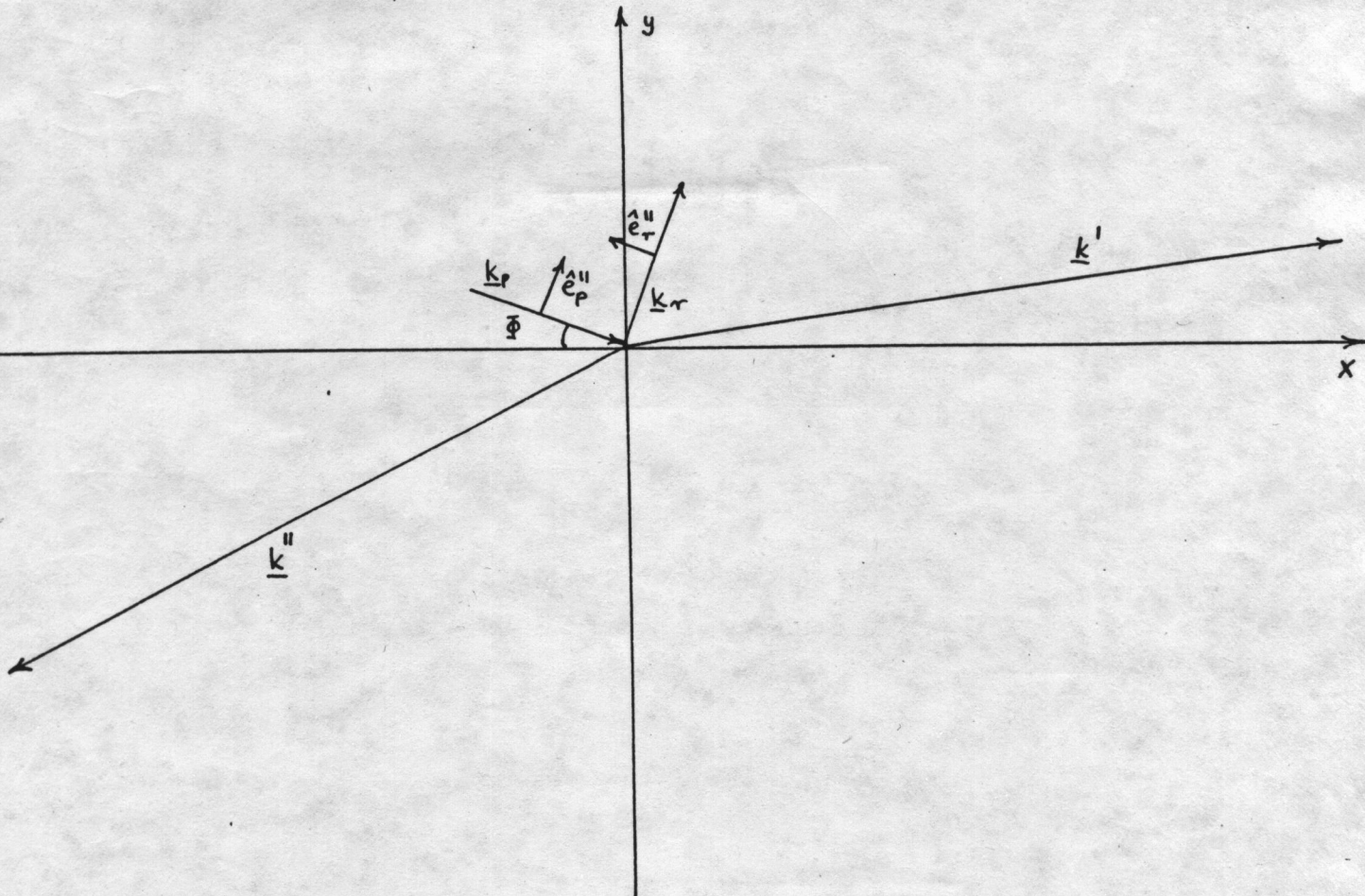
Ponadto będziemy mieli nieco inne wyrażenia niż przy poprzedniej konfiguracji dla

$$\Gamma_{6+}(1): I_{\parallel} \sim (e_{pz})^2 |d|^2 \sin^2 \Phi$$

$$I_{\perp} \sim (e_{py})^2 |d|^2 = [(e_{px})^2 + (e_{py})^2] \cos^2 \Phi \cdot |d|^2$$

$$\rho = \frac{(e_{pz})^2 \sin^2 \Phi}{(e_{py})^2} = \frac{(e_{pz})^2}{(e_{px})^2 + (e_{py})^2} \operatorname{tg}^2 \Phi \quad (7.16)$$

Dla obserwacji efektu Ramana drugiego rzędu rozważmy konfigurację światła padającego i rozproszonego przedstawioną na rys. 14. \underline{k}' i \underline{k}'' są to wektory falowe dwu fononów. Jednostkowe wektory polaryzacji mają współrzędne takie jak w wyrażeniach (7.11) i (7.12).



Rys. 14

Wtedy dla światła rozproszonego natężenie składowej spolaryzowanej równoległe do płaszczyzny rozpraszania będzie

$$I_{\parallel} \sim \left| (e_{rx} P_{xx}^{(2)} + e_{ry} P_{yx}^{(2)}) e_{px} + (e_{rx} P_{xy}^{(2)} + e_{ry} P_{yy}^{(2)}) e_{py} + (e_{rx} P_{xz}^{(2)} + e_{ry} P_{yz}^{(2)}) e_{pz} \right|^2 \quad (7.17)$$

a składowej spolaryzowanej prostopadle

$$I_{\perp} \sim \left| e_{rz} (P_{zx}^{(2)} e_{px} + P_{zy}^{(2)} e_{py} + P_{zz}^{(2)} e_{pz}) \right|^2 \quad (7.18)$$

Korzystając z tabeli 52 mamy dla stanów dwufononowych

$$K_n(11) \otimes K_n(21):$$

$$n=1, 2, 3, 4.$$

$$I_{\parallel} \sim 0$$

$$I_{\perp} \sim (e_{pz})^2 |h|^2$$

$$\rho = 0$$

$$(7.19)$$

Korzystając z tabeli 55 mamy ($n=1^{\pm}, 2^{\pm}, 3^{\pm}, 4^{\pm}$)

$$M_n(11) \otimes M_n(11):$$

$$I_{\parallel} \sim \frac{1}{3} [(e_{px})^2 + (e_{py})^2] \cdot |e|^2 \cdot |\sin 2\Phi + \cos 2\Phi|^2$$

$$I_{\perp} \sim (e_{pz})^2 |h|^2 / 3 \quad (1 - \frac{1}{2} \sin 4\Phi)$$

$$\rho = \frac{(e_{px})^2 + (e_{py})^2}{(e_{pz})^2} \cdot \left| \frac{e}{h} \right|^2 \cdot |\sin 2\Phi + \cos 2\Phi|^2 \quad (7.20)$$

$$1 - \frac{1}{2} \sin 4\Phi$$

$$M_n(21) \otimes M_n(21):$$

$$I_{\parallel} \sim \frac{1}{3} [(e_{px})^2 + (e_{py})^2] \cdot |e|^2 \cdot |1 + \sin 4\Phi|$$

$$I_{\perp} \sim (e_{pz})^2 |h|^2 / 3$$

$$\rho = \frac{(e_{px})^2 + (e_{py})^2}{(e_{pz})^2} \cdot \left| \frac{e}{h} \right|^2 \cdot |1 + \sin 4\Phi| \quad (7.21)$$

$$M_n(31) \otimes M_n(31): \quad I_{\parallel} \sim \frac{1}{3} [(e_{px})^2 + (e_{py})^2] \cdot |e|^2 \cdot |\sin 2\Phi + \bar{w} \cos 2\Phi|^2$$

$$I_{\perp} \sim (e_{pz})^2 |h|^2 / 3 \quad (1 - \frac{1}{2} \sin 4\Phi)$$

$$\rho = \frac{(e_{px})^2 + (e_{py})^2}{(e_{pz})^2} \cdot \left| \frac{e}{h} \right|^2 \cdot |\sin 2\Phi + \bar{w} \cos 2\Phi|^2 \quad (7.22)$$

Podsumowanie

W niniejszej pracy obliczono tensory rozpraszania pierwszego i drugiego rzędu w lodzie heksagonalnym. Korzystając z jednoznacznych reprezentacji nieprzywiedlnych grupy przestrzennej sieci heksagonalnej gęsto upakowanej (hcp) obliczono współczynniki Clebscha-Gordana dla iloczynów reprezentacji w punktach wysokiej symetrii w pierwszej strefie Brillouin'a. Znaleziono reprezentację wektorową $\Gamma_{6-} \oplus \Gamma_{2-}$ oraz podano wzory na tensory Ramana pierwszego i drugiego rzędu.

Rachunki opisują rozpraszanie na drganiach sieci (translational vibrations) hcp, a właśnie widma Ramana w zakresie częstości $30-320 \text{ cm}^{-1}$ zależą głównie od geometrii sieci utworzonej przez atomy tlenu. Z tensorów Ramana obliczono dla przykładu względne natężenia światła rozproszonego, a także stopnie depolaryzacji światła dla stanów polaryzacji w zależności od kierunków padania i rozpraszania względem osi podstawowych. Ponieważ natężenia są wyznaczone przez reprezentację wektorową więc zachodzą izomorfizmy między macierzami natężeń rozpraszania pierwszego i drugiego rzędu.

Otrzymane tabele tensorów rozpraszania i macierzy natężeń rozpraszania oraz przykłady depolaryzacji mogą znacznie ułatwić analizę pomiaru rozpraszania światła w lodzie heksagonalnym.

8. Literatura

- [1] Glen, J.W., Physics Bulletin 37 (1986) 209.
- [2] Kamb, B., Trans. Am. Cryst. Assoc. 5 (1969) 61.
- [3] Kamb, B., in: Physics and Chemistry of Ice, Ed. E. Whalley, S.J. Jones and L.W. Gold, Royal Soc. of Canada, Ottawa, 1973, p. 28.
- [4] Minčeva-Šukarova, B., Slark, G.E., Sherman, W.F. and Wilkinson, G.R. J. Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-37.
- [5] Minčeva-Šukarova, B., Sherman, W.F. and Wilkinson, G.R., J. Phys. C 17 (1984) 5833.
- [6] Born, M. and Bradburn, M., Proc. Roy. Soc. (Lond.) A 188 (1945) 161
- [7] Birman, J.L. and Berenson, R., Phys. Rev. B 9 (1974) 4512.
- [8] Berenson, R., J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 391.
- [9] Hobbs, P.V., Ice Physics (Clarendon Press-Oxford) 1974.
- [10] Fletcher, N.H., The Chemical Physics of Ice (University Press-Cambridge) 1970.
- [11] Eisenberg, D. and Kauzmann, W., The Structure and Properties of Water (Oxford: OUP) 1969.
- [12] Rinne, F., Ber. Sachs. Gessell. Wiss. Leipzig (Math.-Phys. Kl) 69 (1917) 57.
- [13] St. John, A., Proc. Natl. Acad. Sci. 4 (1918) 193.
- [14] Gross, R., Central. Mineral. Geol. 1919 (1919) 201.
- [15] Dennison, D.M., Phys. Rev. 17 (1921) 20; Chem. News 122 (1921) 54.
- [16] Bragg, W.H., Proc. Phys. Soc. (London) 34 (1922) 98.
- [17] Brandenberger, E., Z. Krist. 73 (1930) 429.
- [18] Megaw, H.D., Nature 134 (1934) 900.
- [19] Burton, E.F. and Oliver, W.F., Nature 135 (1935) 505; Proc. Roy. Soc. (London) 153A (1935) 166.
- [20] Vegard, L. and Hillesund, S., Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Mat.-Naturv. Kl. 8 (1942) 24.

- [21] Truby, F.K., Science 121 (1955) 404.
- [22] Blackman, M. and Lisgarten, N.D. Proc. Roy. Soc. (London) A239 (1957) 93.
- [23] Lonsdale, K., Proc. Roy. Soc. (London) A247 (1958) 424.
- [24] Shimaoka, K., J.Phys. Soc. Japan 15 (1960) 106.
- [25] La Placa, S.J., Post, B., Acta Cryst. 13 (1960) 503.
- [26] Brill, R., Tippe, A., Acta Cryst. 23 (1967) 343.
- [27] Wollan, E.O., Davidson, W.L. and Schull, C.G., Phys. Rev. 75 (1949) 1348.
- [28] Peterson, S.W. and Levy, H.A., Acta Cryst. 10 (1957) 70.
- [29] Barnes, W.H., Proc. Roy. Soc. (London) 125A (1929) 670.
- [30] Bernal, J.D. and Fowler, R.H., J.Chem. Phys. 1 (1933) 515.
- [31] Kinsey, E.L. and Sponsler, O.L., Proc. Phys. Soc. (London) 45 (1933) 768.
- [32] Pauling, L., Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2680.
- [33] Kuhs, W.F. and Lehmann, M.S., J.Phys. Chem. 87 (1983) 4312.
- [34] Kuhs, W.F. and Lehmann, M.S., in: Colston Symposium on Water and Aqueous Solutions (eds. G.W.Neilson and J.E.Enderby) Bristol, Hilger (1986) p. 75.
- [35] Kuhs, W.F. and Lehmann, M.S., J.Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-3
- [36] Howe, R., J.Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-599.
- [37] Bjerrum, N.K., Danske Vidensk. Selsk. Skr. 27 (1951) 1.
- [38] Plummer, P.L.M., J.Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-45.
- [39] Barnes, P., Bliss, D.V., Finney, J.L. and Quinn, J.E., Faraday Discussions of Roy. Soc. Chem. 69 (1980) 210.
- [40] Tajima, Y., Matsuo, T. and Suga, H., Nature, Lond. 299 (1982) 811.
- [41] Tajima, Y., Matsuo, T. and Suga, H., J.Phys. Chem. Solids 45 (1984) 1135.
- [42] Matsuo, T., Tajima, Y. and Suga, H., J.Phys. Chem. Solids 47

(1986) 165.

- [43] Matsuo, T. and Suga, H., J.Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-477.
- [44] Water, A Comprehensive Treatise, Ed. F.Franks, Vol. 1, The Physics and Physical Chemistry of Water (Plenum Press: New York-London)1972
- [45] Taylor, M.J. and Whalley, E., J.Chem. Phys. 40 (1964) 1660.
- [46] Bertie, J.E. and Whalley, E., J.Chem. Phys. 46 (1967) 1271.
- [47] Ockman, N., Adv. Phys. 7 (1958) 199.
- [48] Wong, P.T.T., Klug, D.D. and Whalley, E., in: Physics and Chemistry of Ice, Ed. E.Whalley, S.J.Jones and L.W.Gold, Royal Society of Canada, Ottawa, 1973, p. 87.
- [49] Whalley, E., Can. J.Chem. 55 (1977) 3429.
- [50] Minceva-Sukarova, B., Shermann, W.F. and Wilkinson, G.R., J.Mol. Struct. 115 (1984) 137.
- [51] Bradley, C.J., J.Math. Phys. 7 (1966) 1145.
- [52] Bradley, C.J. and Cracknell, A.P., The Mathematical Theory of Symmetry in Solids (Clarendon Press, Oxford) 1972.
- [53] Streitwolf, H.W., Gruppentheorie in der Festkörperphysik (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig) 1967.
- [54] Hamermesh, M., Teoria grup w zastosowaniach do zagadnień fizycznych (PWN, Warszawa) 1968.
- [55] Lubarski, G.J., Teoria grup i jej zastosowania w fizyce (PWN, Warszawa) 1961.
- [56] Gard, P., J.Phys. A: Math. Nucl. Gen. 6 (1973) 1837.
- [57] Sakata, I., J.Math. Phys. 15 (1974) 1702, 1710.
- [58] Birman, J.L., Theory of Crystal Space Groups and Infra-Red and Raman Lattice Processes of Insulating Crystals (Handbuch der Physik vol. XXV/2b, Light and Matter, Ib, ed. S.Flüge, Berlin-Springer)1974
- [59] Berenson, R. and Birman, J.L., J.Math. Phys. 16 (1975) 227.
- [60] Berenson, R., Itzkan, I. and Birman, J.L., J.Math. Phys. 16(1975)236

- [61] Van den Broek, P.M. and Cornwell, J.F., Phys. Status Solidi (b) 90 (1978) 211.
- [62] Van den Broek, P.M., Phys. Status Solidi (b) 94 (1979) 487.
- [63] Dirl, R., J.Math. Phys. 20 (1979) 659, 664, 671, 679.
- [64] Kunert, H. and Suffczyński, M., J.Physique 41 (1980) 1361.
- [65] Suffczyński, M. and Kunert, H., Physica A 114 (1982) 596.
- [66] Kunert, H., Physica A 120 (1983) 213.
- [67] Ziemczonek, L. and Suffczyński, M., Lecture Notes in Physics 201, Group Theoretical Methods in Physics, Proceedings, Trieste, 5-11 September 1983. Edited by G.Denardo, G.Ghirardi and T.Weber(1984)473.
- [68] Suffczyński, M. and Kunert, H., J.Phys. A: Math. Gen. 18 (1985) 1615.
- [69] Ziemczonek, L. and Suffczyński, M., J.Phys.A: Math.Gen. 18 (1985) 1627.
- [70] Davies, B.L., J.Phys. C: 19 (1986) 831, 841, 847.
- [71] Suffczyński, M., in: XXI Winter School of Theoretical Physics on Spontaneous Symmetry Breakdown and Related Subjects, Karpacz 1985, World Scientific-Singapore, 1985, p. 197.
- [72a] Miller, S.C. and Love, W.F., Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups (Boulder, Colorado: Pruett) 1967.
- [72b] Cracknell, A.P., Davies, B.L., Miller, S.C. and Love, W.F., Kronecker Product Tables, vol. 1-4 (New York: IFI-Plenum) 1979.
- [73] Kowalczyk, R., Suffczyński, M. and Kunert, H., Vector Coupling Coefficients of Crystallographic Groups (Prace IF PAN 83) (Ossolineum-Wrocław) 1980.
- [74] Maradudin, A.A. and Vosko, S.H., Rev. Mod. Physics 40 (1968) 1.
- [75] Worlton, T.G. and Warren, J.L., Computer Physics Communications 3 (1972) 88.
- [76] Warren, J.L. and Worlton, T.G., Methods in Computational Physics 15 (1976) 77.

- [77] Faure, P. and Kahane, A., J.Physique 28 (1967) 944.
- [78] Faure, P., J.Physique 30 (1969) 214.
- [79] Bell, R.J., Rep. Prog. Phys. 35 (1972) 1315.
- [80] Warren, J.L. and Worlton, T.G., Symmetry Properties of the Lattice Dynamics of Twenty-Three Crystals, US AEC Rep., ANL-8053 and LA-5465-MS. U.S.At. Energy Comm. Argonne, Illinois (1973).
- [81] Cracknell, A.P., Magnetyzm kryształów (PWN-Warszawa) 1982.
- [82] Czachor, A., Drgania atomów w ciele stałym (PWN-Warszawa) 1982.
- [83] Wyckoff, R.W.G., Crystal Structures, vol. 1 (New York: J.Wiley Sons.) 1963.
- [84] Herzberg, G., Infra-red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (New York: D. Van Nostrand) 1945.
- [85] Heine, V., Group Theory in Quantum Mechanics (New York: Pergamon Press Inc.) 1960.
- [86] Callaway, J., Quantum Theory of the Solid State, Part A (New York and London: Academic Press) 1974.
- [87] Olbrychski, K. and Gorzkowski, W., Acta Phys. Polon. A41 (1972) 575
- [88] Loudon, R., Adv. Phys. 13 (1964) 423.
- [88a] Elliott, R.J. and Loudon, R., J.Phys. Chem. Solids 15 (1960) 146.
- [89] Loudon, R., Phys. Rev. 137 (6A) (1965) A 1784.
- [90] Gorelik, W.S., Umarow, B.S., Wwiedenie w spektroskopiu kombinacionogo rasseiania sweta w kristalach (Izd. "Donisz"-Duszanbe) 1982.
- [91] Rodriguez, S. and Ramdas, A.K., Inelastic Light Scattering in Crystals, in: Highlights of Condensed-Matter Theory, LXXXIX Corso, Soc. Italiana di Fisica-Bologna-Italy (1985) 369.
- [92] Ziemczonek, L., J.Physique, Colloque C1, 48 (1987) C1-15. VIIth Symposium on the Physics and Chemistry of Ice, 1-5 September 1986, Grenoble.
- [93] Ziemczonek, L., Europhysics Conference Abstracts 11A (1987) 359. 7th General Conference of the CMD of EPS, 7-10 April 1987, Pisa.

- [94] Zienczonek, L., *Annales Geophysicae*, special issue (1988) 137.
XIII General Assembly of EGS, 21-25 March 1988, Bologna.
- [95] Bhagavantam, S., *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 13 (1941) 543.
- [96] Bhagavantam, S. and Venkatarayudu, T., *Proc. Indian Acad. Sci. A*
2 (1939) 224.
- [97] Birman, J.L., *Phys. Rev.* 127 (1962) 1093.
- [98] Owander, Ł.N., *Opt. i spektr.* 2 (1960) 571.
- [99] Owander, Ł.N., *F T T* 3 (1961) 2394.
- [100] Greczko, Ł.G., Owander, Ł.N., *F T T* 4 (1962) 157.
- [101] Owander, Ł.N., *F T T* 4 (1962) 1466.
- [102] Owander, Ł.N., *F T T* 6 (1964) 361.
- [103] Saksena, B.D., *Proc. Indian Acad. Sci. A* 11 (1940) 229.
- [104] Kęcki, Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej* (PWN-Warszawa) 1975.
- [48a] Wong, P.T.T. and Whalley, E., *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 829.
- [78a] Faure, P., *J. Physique* 42 (1981) 579.