

"ESTUDOS POR TEORIA DE GRUPOS DOS MODOS NORMAIS
DE VIBRAÇÃO DE CRISTAIS DO TIPO DO K_2ReCl_6 ".

JOÃO DE DEUS FREIRE

ORIENTADOR: PROF. DR. RAM SHARAN KATIYAR

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin", pa
ra obtenção do Título de
Mestre em Ciências.

maio 1976

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ram Sharan Katiyar, pela orientação ,
sem a qual este trabalho não seria realizado.

A FAPESP , pelo apoio financeiro.

A Teresa pelo trabalho de datilografia.

Ao José Claudio e ao Scarparo, pelos incentivos e
discussões.

Enfim, a todos que de uma ou outra maneira contri -
buíram para a realização deste trabalho.

Λ

meus pais,

Teresa e

Enrico

ÍNDICE

| | pg. |
|---|-----|
| Agradecimentos | i |
| Lista de Tabelas | iv |
| Lista de Figuras | v |
| Capítulo I | |
| Introdução | 1 |
| Capítulo II | |
| 1- Formulação dinêmica em cristais e modos normais de vibração | 3 |
| 2- Álgebra de Operadores de Grupos Espaciais. | 7 |
| 3- Propriedades Translacionais de Cristais .. | 8 |
| 4- Utilização de grupos multiplicadores na análise de vibrações de rede | 10 |
| 5- Relações de compatibilidade | 17 |
| 6- Utilização dos auto-vetores da matriz dinâmica no estudo da ferroeletricidade | 18 |
| Capítulo III | |
| 1- Algumas características importantes de compostos do tipo K_2ReCl_6 | 21 |
| 2- Aplicação da representação de multiplicadores, na análise dos modos normais de vibração do K_2ReCl_6 | 24 |
| 3- Discussões | |
| a) Modos do centro da Zona de Brillouin .. | 47 |
| b) Ponto X | 53 |
| c) Ponto Δ | 58 |
| d) Relação de dispersão de fonons | 59 |
| 4- Conclusão..... | 60 |
| Apêndice I | 62 |
| Referências | 68 |

LISTA DE TABELAS

| | pg. |
|--|-----|
| Alguns compostos com a mesma estrutura do K_2ReCl_6 | 23 |
| Permutação dos átomos do K_2ReCl_6 sob os operadores do grupo O_h^5 | 29 |
| $M[(\infty 10)]$, valores de $K_{\infty-1}$ e permutação dos elementos da base sob a ação dos operadores do grupo O_h^5 | 30 |
| Pontos críticos da zona de Brillouin | 33 |
| Espaços S_E e S_R , e caracteres dos sub-espacos de S_C | 34 |
| Representações irredutíveis dos sub-espacos de S_C | 37 |
| Representações dos modos normais | 38 |
| Bases irredutíveis | 40 |
| Dados de espalhamento Raman de cristais com a estrutura do K_2ReCl_6 | 52 |
| Relações de compatibilidade | 62 |
| Matrizes dos operadores | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | PG. |
|---|-----|
| Zona de Brillouin de uma estrutura cúbica simples | 19 |
| Zona de Brillouin do K_2ReCl_6 | 26 |
| Arranjo dos átomos do K_2ReCl_6 na rede cúbica | 27 |
| Modos Γ_4 , Γ_5 e Γ_{10} | 50 |
| Modos Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_9 e Γ_{10} | 54 |
| Modos X_1 , X_{10} | 57 |
| Curvas de dispersão de fonons | 61 |

CAPÍTULO IINTRODUÇÃO

Os cristais de compostos hexa-halogenados com a estrutura da antiferroita tem-se tornado importantes em virtude da ocorrência de transições de fase estruturais, em muitos desses compostos. Como exemplo podemos citar K_2ReCl_6 , K_2PtBr_6 , K_2PdCl_6 , $(NH_4)_2PtBr_6$, K_2OsCl_6 . Vários autores (25, 26, 27, 28) realizaram estudos nestes cristais utilizando a técnica de ressonância nuclear quadrupolar. Estes estudos permitiram que se determinasse a dependência, com a temperatura, da frequência do modo libracional do octaedro MX_6 . Este modo não é ativo nos espalhamentos Raman e infravermelho. Tem sido mencionado na literatura (22, 24) que algumas das transições nestes cristais são geradas pelo amortecimento (softning) de um modo da superfície da zona de Brillouin.

Estudos de teoria de grupos são úteis na análise destes modos, permitindo especular sobre as mudanças de estrutura associadas com alguns destes modos normais. Eles também são úteis na atribuição de simetria em cálculos teóricos e medidas experimentais de fonons, em vários pontos críticos da zona de Brillouin.

Neste trabalho nós analisamos os modos normais de vibração de cristais com a estrutura do K_2ReCl_6 , em sua fase à altas temperaturas, utilizando o método da representação de multiplicadores. Juntamente com o agrupamento dos modos normais de vibração sob as várias representações irredutíveis de cada ponto crítico, incluímos a direção de movimento aos átomos. As ba-

ses dessas representações foram obtidas utilizando-se a técnica de operadores de projeção. Utilizando estas bases obtivemos os modos normais de vibração para os pontos Γ , Δ e X. Alguns destes modos normais foram representados graficamente. Pelo fato dos átomos, no octaedro MX_6 , estarem fortemente ligados, simplificamos a análise dos modos normais de vibração em termos de vibrações externas e internas. Utilizando relações de compatibilidade e os valores das frequências dos fonons do ponto Γ , encontramos, qualitativamente, as curvas de dispersão de fonons, para a direção $\Gamma - \Delta - X$.

CAPÍTULO II

II.1 - FORMULAÇÃO DINÂMICA EM CRISTAIS E MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

Consideremos um cristal constituído de um número infinito de células unitárias, cada uma das quais contendo r átomos. A posição do κ -ésimo átomo situado na l -ésima célula unitária é definida através do vetor

$$\vec{x}(\frac{l}{\kappa}) = \vec{x}(l) + \vec{x}(\kappa) , \quad (1.1)$$

onde

$$\vec{x}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 ; \dots \quad (1.2)$$

com l_1, l_2, l_3 inteiros.

Os vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são chamados vetores primitivos da rede cristalina.

Os deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio são denotados por vetores $\vec{u}(\frac{l}{\kappa})$.

A energia potencial do cristal, na aproximação harmônica, pode ser escrita como ⁽¹⁾

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, \kappa, \alpha \\ l', \kappa', \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\frac{l}{\kappa}, \frac{l'}{\kappa'}) u_{\alpha}(\frac{l}{\kappa}) u_{\beta}(\frac{l'}{\kappa'}) , \quad (1.3)$$

onde

$$\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l}{\kappa}, \frac{l'}{\kappa'}) = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\frac{l}{\kappa}) \partial u_{\beta}(\frac{l'}{\kappa'})} \right|_0 \quad (1.4)$$

O símbolo 0 em (1.4) indica que a derivada deve ser calculada na posição de equilíbrio dos átomos. Os coeficientes $\Phi_{\alpha\beta}(\frac{l}{\kappa}, \frac{l'}{\kappa'})$ dependem de l e l' somente através de sua diferença, $l - l'$.

A componente α da força que age no átomo $(\frac{l}{\kappa})$ é dada

por

$$m_K \ddot{u}_\alpha(\frac{1}{K}) = - \sum_{1'K'\beta} \phi_{1'\alpha\beta}(\frac{1}{K}, \frac{1'}{K'}) u_\beta(\frac{1'}{K'}). \quad (1.5)$$

Suponhamos que as soluções da equação (1.5) tenham a seguinte forma⁽²⁾

$$u_\alpha(\frac{1}{K}) = \frac{1}{\sqrt{m_K}} A_{\alpha j}^{\vec{q}} e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{x}(\frac{1}{K}) - \omega_{\vec{q}j} t)). \quad (1.6)$$

Substituindo a equação (1.6) em (1.5) obtemos

$$\omega_{\vec{q}j}^2 e_{K\alpha}^{\vec{q}j} = \sum_{1'K'\beta} C_{\alpha\beta}(KK'\vec{q}) e_{K'\beta}^{\vec{q}j}, \quad (1.7)$$

onde

$$C_{\alpha\beta}(KK'\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_K m_{K'}}} \sum_{1'} \phi_{1'\alpha\beta}(\frac{1}{K}, \frac{1'}{K'}) \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{x}(\frac{1}{K}) - \vec{x}(\frac{1'}{K'}))) \quad (1.8)$$

Os $C_{\alpha\beta}(KK'\vec{q})$ são elementos de uma matriz conhecida por matriz dinâmica do cristal.

Os auto-vetores $e_{K\alpha}^{\vec{q}j}$ satisfazem as relações

$$\sum_{K\alpha} e_{K\alpha}^{*\vec{q}j} e_{K\alpha}^{\vec{q}j} = \delta_{jj}, \quad (1.9)$$

$$\sum_j e_{K\beta}^{*\vec{q}j} e_{K'\alpha}^{\vec{q}j} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}. \quad (1.10)$$

A equação (1.7) define um sistema de $3r$ equações a $3r$ incógnitas. Para que este sistema tenha solução não trivial, a seguinte condição deve ser satisfeita

$$\left| C_{\alpha\beta}(KK'\vec{q}) - \omega_{\vec{q}j}^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'} \right| = 0. \quad (1.11)$$

Os valores permitidos ao vetor de onda \vec{q} podem ser determinados à partir das condições de contorno cíclicas.^(3,4) Para fazer uso destas condições, suponhamos que o cristal infinito seja subdividido em células macroscópicas definidas por vetores $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$.

As condições de contorno cíclicas postulam que os deslocamentos atômicos são periódicos, com a periodicidade das células macroscópicas

$$u_{\alpha} \left(\frac{1}{K} + N_{\alpha} \right) = u_{\alpha} \left(\frac{1}{K} \right). \quad (1.12)$$

Das equações (1.6) e (1.12) obtemos as relações

$$\exp(i\vec{q} \cdot N_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}) = 1, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (1.13)$$

Consideremos os vetores básicos da rede recíproca definidos como

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v_a} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v_a} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1); \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v_a} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2); \quad (1.14)$$

onde $v_a = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ é o volume da célula unitária da rede direta. Estes vetores satisfazem a relação

$$\vec{a}_{\alpha} \cdot \vec{b}_{\beta} = 2\pi \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.15)$$

Um vetor \vec{K} da rede recíproca pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores \vec{b}_{α} ,

$$\vec{K}(h) = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3, \quad (1.16)$$

onde $h_1, h_2, h_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

O produto escalar de um vetor $\vec{x}(l)$ da rede direta por um vetor $\vec{K}(h)$ da rede recíproca é dado por

$$\begin{aligned} \vec{x}(l) \cdot \vec{K}(h) &= 2\pi (l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_3 h_3) \\ &= 2\pi (\text{inteiro}). \end{aligned} \quad (1.17)$$

Portanto, se fizermos a escolha

$$\vec{q} = (h_1/N_1) \vec{b}_1 + (h_2/N_2) \vec{b}_2 + (h_3/N_3) \vec{b}_3, \quad (1.18)$$

veremos que as relações (1.13) serão satisfeitas.

A adição de um vetor da rede recíproca à \vec{q} não altera a equação (1.6). Portanto, podemos restringir os vetores \vec{q} a uma célula unitária da rede recíproca. Neste caso os inteiros h_{α} assumirão valores entre 0 e $N_{\alpha} - 1$. Entretanto, é mais conveniente assumir que os vetores \vec{q} estão localizados em uma região

mais simétrica do espaço recíproco, em torno do ponto $\vec{K} = 0$. Os contornos desta região, que é chamada primeira zona de Brillouin (ou zona de Brillouin), são planos bissetores perpendiculares das linhas que ligam o ponto $\vec{K} = 0$ a seus vizinhos mais próximos. Neste caso, os inteiros h_α estarão restritos ao intervalo $-\frac{1}{2}(N_\alpha + 1) < h_\alpha \leq \frac{1}{2}(N_\alpha - 1)$.

Para $\vec{q} \rightarrow 0$ existem tres valores de ω_{0j} que tendem a zero. (2) Estes modos são conhecidos como modos acústicos. Os restantes $3r - r$ valores de ω_{0j} permanecem finitos para $\vec{q} = 0$ e recebem o nome de modos óticos.

Consideremos o hamiltoniano do cristal

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}\alpha} m_{\mathbf{K}} \dot{u}_\alpha^2(\mathbf{K}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{K}\alpha \\ \mathbf{K}'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') u_\alpha(\mathbf{K}) u_\beta(\mathbf{K}'). \quad (1.19)$$

Pode-se demonstrar que existe uma transformação linear que diagonaliza simultaneamente a energia cinética e a energia potencial do cristal. (5) Esta transformação é gerada pela expansão de $u_\alpha(\mathbf{K})$ em ondas planas

$$u_\alpha(\mathbf{K}) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\mathbf{K}}}} \sum_{\vec{q}j} e^{\vec{q}j \cdot \mathbf{K}} Q(\vec{q}j) \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{x}(\mathbf{K}))). \quad (1.20)$$

As quantidades $Q(\vec{q}j)$, que recebem o nome de coordenadas de modos normais, satisfazem a relação

$$Q(-\vec{q}j) = Q^*(\vec{q}j). \quad (1.21)$$

O hamiltoniano do cristal, equação (1.19), pode ser escrito em termos das coordenadas $Q(\vec{q}j)$, resultando

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}j} \left\{ P^*(\vec{q}j) P(\vec{q}j) + \omega_{\vec{q}j}^2 Q^*(\vec{q}j) Q(\vec{q}j) \right\}, \quad (1.22)$$

onde $P(\vec{q}j)$ é o momento canônico associado à coordenada $Q(\vec{q}j)$.

Utilizando as equações de Hamilton, podemos obter a equação de movimento das coordenadas $Q(\vec{q}j)$

$$\ddot{Q}(\bar{q}_j) + \omega_{\bar{q}_j}^2 Q(\bar{q}_j) = 0. \quad (1.23)$$

Cada coordenada normal $Q(\bar{q}_j)$ descreve um modo independente de vibração do cristal, onde todos os átomos vibram com a mesma frequência. Dizemos que cada coordenada normal descreve um modo normal de vibração que é denotado por \bar{q}_j . Podemos ver, a partir da equação (1.19) que o estado geral de movimento do cristal pode ser escrito como uma superposição de modos normais de vibração.

II.2 - ÁLGEBRA DE OPERADORES DE GRUPOS ESPACIAIS

Definimos o grupo espacial G de um cristal como sendo o conjunto de operações $(\alpha | \vec{v}_\alpha + \vec{x}(n)) = (\alpha | \vec{a})$, que aplicadas a um cristal deixam seu arranjo atômico inalterado. ^(6,7) α é um operador unitário que representa uma rotação própria ou imprópria do cristal, \vec{v}_α é um vetor, menor que qualquer vetor primitivo da rede, associado a cada α e $\vec{x}(n)$ é uma translação da rede. Grupos espaciais nos quais os \vec{v}_α são simultaneamente nulos são chamados simórficos. O elemento identidade de G é representado por $(E | 0)$ e um elemento da forma $(E | \vec{x}(n))$ constitui uma translação pura do cristal. O conjunto de operações $(E | 0)$ recebe o nome de grupo de ponto do cristal. Este grupo é um subgrupo de G somente para grupos espaciais simórficos.

O efeito da aplicação de um elemento de G sobre um vetor $\vec{x}(\frac{1}{K})$ da rede, é definido através da seguinte equação

$$\begin{aligned} (\alpha | \vec{a}) \vec{x}(\frac{1}{K}) &= \alpha \vec{x}(\frac{1}{K}) + \vec{a} \\ &= \vec{x}(\frac{1}{K'}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

A aplicação de $(\alpha | \vec{a})$ sobre uma função $f(\vec{x}(\frac{1}{K}))$ é defi-

nida como

$$(\alpha|\vec{a})f(\vec{x}(\frac{1}{K})) = f((\alpha|\vec{a})^{-1}\vec{x}(\frac{1}{K})). \quad (2.2)$$

Dados dois elementos $(\alpha|\vec{a})$ e $(\beta|\vec{b})$ pertencentes a G , definimos a sua multiplicação como

$$(\alpha|\vec{a})(\beta|\vec{b}) = (\alpha\beta|\alpha\vec{b} + \vec{a}). \quad (2.3)$$

A partir da equação (2.3) podemos encontrar o inverso de $(\alpha|\vec{a})$,

$$(\alpha|\vec{a})^{-1} = (\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\vec{a}). \quad (2.4)$$

O grupo espacial G possui um subgrupo importante, conhecido como grupo do vetor de onda $G_{\vec{q}}$.

Este grupo é constituído por elementos da forma $(\tau|\vec{c})$ onde os τ satisfazem a relação

$$\tau\vec{q} = \vec{q} + \vec{K}_{\tau}, \quad (2.5)$$

onde os \vec{K}_{τ} são vetores da rede recíproca.

O conjunto de operações $\{\tau\}$ recebe o nome de grupo de ponto do vetor de onda.

II.3 - PROPRIEDADES TRANSLACIONAIS DE CRISTAIS

Consideremos o conjunto de operações $(\mathcal{E}|\vec{x}(n))$, onde $\vec{x}(n) = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. Este conjunto recebe o nome de grupo de translação T do cristal. Para um cristal infinito, este grupo possuiria um número infinito de elementos, no entanto, se fizermos uso de condições de contorno cíclicas, ele será finito, cíclico e abeliano.

O grupo T é o produto direto de tres grupos cíclicos, com elementos $(\mathcal{E}|n_1\vec{a}_1)$, $(\mathcal{E}|n_2\vec{a}_2)$, $(\mathcal{E}|n_3\vec{a}_3)$, respectivamente. (7)

Devido ao fato de T ser abeliano, suas representações

irredutíveis são unidimensionais.

Consideremos o subgrupo de T , constituído pelo conjunto de operações $(\mathcal{E} | n_1 \vec{a}_1)$. O elemento identidade de uma particular representação irredutível desse grupo é escrito como ⁽⁸⁾

$$M(\mathcal{E} | \vec{a}_1) = \lambda_1. \quad (3.1)$$

Utilizando as condições de contorno cíclicas, podemos escrever

$$(\mathcal{E} | \vec{a}_1)^{N_1} = (\mathcal{E} | \vec{a}_1). \quad (3.2)$$

Portanto, $M^{N_1}(\mathcal{E} | \vec{a}_1) = M(\mathcal{E} | \vec{a}_1)$ ou

$$\lambda_1^{N_1} = 1. \quad (3.3)$$

Obtemos, então

$$\lambda_1 = \exp(-2\pi i h_1 / N_1), \quad (3.4)$$

onde h_1 é inteiro com valores entre 0 e $N_1 - 1$. Portanto,

$$M(\mathcal{E} | n_1 \vec{a}_1) = \exp(-2\pi i n_1 h_1 / N_1).$$

Procedendo analogamente para os subgrupos $(\mathcal{E} | n_2 \vec{a}_2)$ e $(\mathcal{E} | n_3 \vec{a}_3)$ veremos que

$$M(\mathcal{E} | \vec{x}(n)) = \exp(-2\pi i (n_1 (h_1 / N_1) + n_2 (h_2 / N_2) + n_3 (h_3 / N_3))) \quad (3.5)$$

Se utilizarmos os vetores básicos da rede recíproca, definidos em II.1, e definirmos os vetores $\vec{q} = q_1 \vec{b}_1 + q_2 \vec{b}_2 + q_3 \vec{b}_3$, onde $q_i = h_i / N_i$, poderemos reescrever a equação (3.5) como

$$M^{\vec{q}}(\mathcal{E} | \vec{x}(n)) = \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{x}(n)) \quad (3.6)$$

As representações irredutíveis de T são "rotuladas" (labelled) pelos $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ valores permitidos do vetor \vec{q} . Os vetores \vec{q} que aparecem em (3.6) sofrem as mesmas restri-

ções que os vetores de onda \vec{q} que aparecem na solução das equações de movimento dos átomos do cristal. Portanto, podemos identificar os vetores \vec{q}' com os vetores \vec{q} da equação (1.18).

Seja $\Psi_{\vec{q}}(\vec{r})$ uma função que se transforme de acordo com a representação irredutível \vec{q} de T , (9) isto é

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}|\vec{x}(n))\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}) &= M^{\vec{q}}\{(\mathcal{E}|\vec{x}(n))\}\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}) \\ &= \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(n))\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sabemos que

$$(\mathcal{E}|\vec{x}(n))\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{q}}(\vec{r} - \vec{x}(n)). \quad (3.8)$$

Podemos então escrever

$$\Psi_{\vec{q}}(\vec{r} - \vec{x}(n)) = \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(n))\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}). \quad (3.9)$$

Para que a equação (3.9) seja satisfeita, escolhemos a função $\Psi_{\vec{q}}(\vec{r})$ com a seguinte forma

$$\Psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r})u_{\vec{q}}(\vec{r}), \quad (3.10)$$

onde a função $u_{\vec{q}}(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede, isto é

$$u_{\vec{q}}(\vec{r}) = u_{\vec{q}}(\vec{r} - \vec{x}(n)). \quad (3.11)$$

As funções $\Psi_{\vec{q}}(\vec{r})$ são conhecidas como funções de Bloch.

II.4 - UTILIZAÇÃO DE GRUPOS MULTIPLICADORES NA ANÁLISE DE VIBRAÇÕES DE REDE

Suponhamos que um modo normal \vec{q}_j seja representado como um vetor $|\vec{q}_j\rangle$, (6) em um espaço $S_{\vec{q}}^{\vec{q}}$ de dimensão $3r$, com as seguintes componentes

$$|\vec{q}_j\rangle = \left\{ e_{K\alpha}^{\vec{q}_j}; K = 1, r; \alpha = 1, 2, 3 \right\}. \quad (4.1)$$

Podemos olhar, formalmente, o espaço $S_{\vec{q}}$ como o produto direto de um "espaço de célula" S_c , gerado por uma base $\{|K\rangle, K = 1, r\}$, por um espaço Euclidiano tridimensional complexo S_E , gerado por uma base $\{\hat{i}_\alpha, \alpha = 1, 2, 3\}$.

O vetor $|\vec{q}j\rangle$ pode ser escrito em termos da base $\{|K\rangle \hat{i}_\beta\}$ como

$$|\vec{q}j\rangle = \sum_{K\alpha} |K\rangle \hat{i}_\alpha e^{i\vec{q}j \cdot \vec{r}_{K\alpha}} \quad (4.2)$$

Os símbolos $|K\rangle$ não têm significado geométrico; eles são índices com a propriedade de vetores abstratos que relacionam um vetor Euclidiano em S_E a um dos átomos da célula primitiva.

O deslocamento $\vec{u}(\frac{1}{K})$, de um átomo ($\frac{1}{K}$), quando o modo $\vec{q}j$ é excitado no cristal, é dado por

$$\vec{u}(\frac{1}{K}) = \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{K\alpha} e^{i\vec{q}j \cdot \vec{r}_{K\alpha}} \hat{i}_\alpha \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{x}(\frac{1}{K}) - \omega_{\vec{q}j} t)), \quad (4.3)$$

onde por conveniência, fizemos $A_{\vec{q}j} = 1$.

A aplicação de um operador $(\mathcal{r}|\vec{v}_r)$ sobre o cristal desloca um átomo que está na posição $\vec{x}(K)$ para a posição $\vec{x}(\mathcal{r}K)$ definida por

$$\begin{aligned} (\mathcal{r}|\vec{v}_r)\vec{x}(K) &= \mathcal{r}\vec{x}(K) + \vec{v}_r \\ &= \vec{x}(\mathcal{r}K) + \vec{x}(t). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Um átomo situado na posição $\vec{x}(\frac{1}{K})$ é transferido para a posição $\vec{x}(\frac{1}{K'})$,

$$\begin{aligned} (\mathcal{r}|\vec{v}_r)\vec{x}(\frac{1}{K}) &= \mathcal{r}\vec{x}(\frac{1}{K}) + \vec{v}_r \\ &= \mathcal{r}\vec{x}(K) + \mathcal{r}\vec{x}(1) + \vec{v}_r \\ &= \vec{x}(\mathcal{r}K) + \mathcal{r}\vec{x}(1) + \vec{x}(t) \\ &= \vec{x}(\mathcal{r}K) + \vec{x}(1') \end{aligned}$$

$$= x(\frac{1}{\sigma K}). \quad (4.5)$$

O operador $(\mathcal{T}|\vec{v}_\sigma)$ gira o vetor deslocamento de um átomo $(\frac{1}{K})$ no mesmo sentido que o cristal e o transfere para a posição $(\frac{1}{\sigma K})$

$$\begin{aligned} \vec{u}(\frac{1}{\sigma K}) &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} (\hat{v}_{i\alpha}) e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{x}(\frac{1}{K}) - \omega_{\vec{q}j} t)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} (\hat{v}_{i\alpha}) e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i(\vec{q} \cdot \mathcal{T}^1(\vec{x}(\frac{1}{\sigma K}) - \vec{v}_\sigma) - \omega_{\vec{q}j} t)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} (\hat{v}_{i\alpha}) e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i(\mathcal{T}\vec{q} \cdot (\vec{x}(\frac{1}{\sigma K}) - \vec{v}_\sigma) - \omega_{\vec{q}j} t)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_K}} \sum_{\alpha} \left\{ (\hat{v}_{i\alpha}) e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i(\vec{K}_\sigma \cdot (\vec{x}(\sigma K) - \vec{v}_\sigma) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{v}_\sigma)) \right\} \\ &\quad \times \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{x}(\frac{1}{\sigma K}) - \omega_{\vec{q}j} t)), \quad (4.6) \end{aligned}$$

onde $\vec{K}_\sigma = \mathcal{T}\vec{q} - \vec{q}$.

O termo entre chaves na equação (4.6) define a transformação dos vetores $e_{K\alpha}^{\vec{q}j}$ sob os operadores $(\mathcal{T}|\vec{v}_\sigma)$.

O vetor $|\vec{q}j\rangle$, representativo do modo $\vec{q}j$ em $S_V^{\vec{q}}$, se transforma sob $(\mathcal{T}|\vec{v}_\sigma)$ como

$$(\mathcal{T}|\vec{v}_\sigma)|\vec{q}j\rangle = \sum_{K\alpha} |\sigma K\rangle \left\{ \hat{v}_{i\alpha} e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i\vec{K}_\sigma \cdot (\vec{x}(\sigma K) - \vec{v}_\sigma) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{v}_\sigma) \right\} \quad (4.7)$$

Suponhamos que um operador $(\mathcal{E}|\vec{x}(n))$ pertencente a \mathcal{T} seja aplicado ao cristal. O vetor deslocamento $\vec{u}(\frac{1}{K})$ de um átomo $(\frac{1}{K})$ é transferido para a posição $(\frac{1}{K} n)$,

$$(\mathcal{E}|\vec{x}(n))\vec{u}(\frac{1}{K}) = \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{x}(n))\vec{u}(\frac{1}{K}). \quad (4.8)$$

Portanto, os vetores $|\vec{q}j\rangle$ se transformam sob $(\mathcal{E}|\vec{x}(n))$ de acordo com a equação (3.7),

$$(\mathcal{E}|\vec{x}(n))|\vec{q}j\rangle = \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{x}(n))|\vec{q}j\rangle. \quad (4.9)$$

Consideremos a aplicação de um operador $(\mathcal{T}|\vec{c})$ sobre

o vetor $|\vec{q}j\rangle$

$$\begin{aligned}
 (\mathcal{U}|\vec{c})|\vec{q}j\rangle &= (\mathcal{U}|\vec{v}_p)(\mathcal{E}|\mathcal{U}^{-1}\vec{x}(n))|\vec{q}j\rangle \\
 &= (\mathcal{U}|\vec{v}_p)\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(n))|\vec{q}j\rangle \\
 &= \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(n))(\mathcal{U}|\vec{v}_p)|\vec{q}j\rangle \\
 &= \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(n))(\mathcal{U}|\vec{v}_p)|\vec{q}j\rangle, \tag{4.10}
 \end{aligned}$$

onde usamos o fato de \mathcal{U} ser unitário e $\mathcal{U}\vec{q} = \vec{q} + \vec{K}_p$.

Multiplicando ambos os lados da equação (4.10) por $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{c})$, onde $\vec{c} = \vec{v}_p + \vec{x}(n)$, obtemos

$$\exp(i\vec{q}\cdot\vec{c})(\mathcal{U}|\vec{c})|\vec{q}j\rangle = \exp(i\vec{q}\cdot\vec{v}_p)(\mathcal{U}|\vec{v}_p)|\vec{q}j\rangle. \tag{4.11}$$

Vamos definir um operador $O(\mathcal{U})$ ⁽⁶⁾ em $S_{\vec{V}}$, através da equação

$$\begin{aligned}
 O(\mathcal{U}) &= \exp(i\vec{q}\cdot\vec{v}_p)(\mathcal{U}|\vec{v}_p) \\
 &= \exp(i\vec{q}\cdot\vec{c})(\mathcal{U}|\vec{c}). \tag{4.12}
 \end{aligned}$$

Consideremos o produto de dois operadores, $O(\eta)$ e $O(\zeta)$, onde η e ζ são membros de $\{\mathcal{U}\}$

$$\begin{aligned}
 O(\eta)O(\zeta) &= \exp(i\vec{q}(\vec{v}_\eta + \vec{v}_\zeta))(\eta|\vec{v}_\eta)(\zeta|\vec{v}_\zeta) \\
 &= \exp(i\vec{q}(\vec{v}_\eta + \vec{v}_\zeta))(\eta\zeta|\eta\vec{v}_\zeta + \vec{v}_\eta) \\
 &= \exp(i\vec{q}(\vec{v}_\eta + \vec{v}_\zeta))(\mathcal{E}|\vec{x}(t))(\eta\zeta|\vec{v}_{\eta\zeta}) \\
 &= \exp(i\vec{q}(\vec{v}_\eta + \vec{v}_\zeta))\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{x}(t))\exp(-i\vec{q}\cdot\vec{v}_{\eta\zeta})O(\eta\zeta) \\
 &= \exp(-i\vec{K}_{\eta^{-1}}\cdot\vec{v}_\zeta)O(\eta\zeta), \tag{4.13}
 \end{aligned}$$

onde $\vec{x}(t) = \eta\vec{v}_\zeta + \vec{v}_\eta - \vec{v}_{\eta\zeta}$ e $\vec{K}_{\eta^{-1}} = \eta^{-1}\vec{q} - \vec{q}$ é um vetor da rede recíproca.

Os operadores $O(\mathcal{U})$ definidos na equação (4.13) constituem um grupo que recebe o nome de Grupo Multiplicador. Esses operadores podem ser representados por um conjunto de matrizes irredutíveis $\{M^s(\mathcal{U})\}$,^(10,11) onde s indica uma particular re

representação irreduzível de $O(\mathcal{P})$.

Seja $\{|p\vec{q}s\lambda\rangle, \lambda = 1, n_s\}$ uma base para a s -ésima representação irreduzível de $O(\mathcal{P})$, de dimensão n_s . O índice p serve apenas para distinguir estes vetores de outros que se transformam similarmente.

$$O(\mathcal{P})|p\vec{q}s\lambda\rangle = \sum_{\mu} |p\vec{q}s\mu\rangle M_{\mu\lambda}^s(\mathcal{P}) \quad (4.14)$$

$$\langle p|\vec{c}\rangle|p\vec{q}s\lambda\rangle = \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{c}) \sum_{\mu} |p\vec{q}s\mu\rangle M_{\mu\lambda}^s(\mathcal{P})$$

As representações irreduzíveis de $O(\mathcal{P})$ satisfazem o teorema de ortogonalidade

$$\sum_{\lambda\mu} \langle p|\vec{c}\rangle M_{\lambda\mu}^s(\mathcal{P}) \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{c}) \bar{M}_{\lambda'\mu'}^{s'}(\mathcal{P}) \exp(i\vec{q}'\cdot\vec{c}) = \frac{N\hbar}{n_s} \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (4.16)$$

Se o espaço $S_{\vec{q}}^{\vec{q}}$ é irreduzível sob os operadores $O(\mathcal{P})$, podemos determinar o número de ocorrências de cada representação irreduzível de $O(\mathcal{P})$ através da equação

$$c_s = \frac{1}{h} \sum_{\mathcal{P}} \chi^r(\mathcal{P}) \bar{\chi}^s(\mathcal{P}), \quad (4.17)$$

onde $\chi^r(\mathcal{P})$ é o caracter da representação redutível de $O(\mathcal{P})$ em $S_{\vec{q}}^{\vec{q}}$ e $\chi^s(\mathcal{P})$ é o caracter da s -ésima representação irreduzível de $O(\mathcal{P})$.

A equação (4.16) nos permite definir um conjunto de operadores de projeção para o grupo multiplicador da maneira usual,

$$P_{\lambda\mu}^s = \frac{n_s}{h} \sum_{\mathcal{P}} O(\mathcal{P}) \bar{M}_{\lambda\mu}^s(\mathcal{P}). \quad (4.18)$$

Os possíveis valores de $\vec{K}_{\vec{\eta}-1}$ que aparecem na equação (4.13) impõe algumas restrições sobre as matrizes $M^s(\mathcal{P})$.

Se \vec{q} se encontra no interior da primeira zona de Brillouin, deveremos ter $\vec{K}_{\vec{\eta}-1} = 0$. Neste caso os operadores

$O(\mathcal{V})$ são isomorfos ao grupo de ponto $\{\mathcal{V}\}$. Portanto, podemos fazer as matrizes $\{M^S(\mathcal{V})\}$ iguais às matrizes $\{U^S(\mathcal{V})\}$ que representam o grupo de ponto $\{\mathcal{V}\}$. Se \vec{q} se encontra na superfície da primeira zona de Brillouin, alguns dos valores de $\vec{K}_{\mathcal{V}-1}$ podem ser não nulos, de forma que para grupos espaciais não simórficos

$\{O(\mathcal{V})\}$ poderá não ser mais isomorfo à $\{\mathcal{V}\}$. Neste caso as matrizes $\{M^S(\mathcal{V})\}$ podem ser obtidas à partir de tabelas especiais.^(12, 13) Entretanto, se $\{O(\mathcal{V})\}$ possuir ao menos uma representação irredutível unidimensional, poderemos construir operadores $\{O(\mathcal{V})/\nu(\mathcal{V})\}$ que são isomorfos à $\{\mathcal{V}\}$, como podemos ver a seguir

$$O(\eta)O(\zeta) = \exp(-i\vec{K}_{\eta-1} \cdot \vec{v}_{\zeta}) O(\eta\zeta) \quad (4.13)$$

$$\nu(\eta)\nu(\zeta) = \exp(-i\vec{K}_{\eta-1} \cdot \vec{v}_{\zeta}) \nu(\eta\zeta) \quad (4.19)$$

$$\frac{O(\eta) O(\zeta)}{\nu(\eta) \nu(\zeta)} = \frac{O(\eta\zeta)}{\nu(\eta\zeta)} \quad (4.20)$$

Neste caso podemos fazer $M^S(\mathcal{V}) = \nu(\mathcal{V})U^S(\mathcal{V})$.

Utilizando a definição dos operadores $O(\mathcal{V})$ podemos reescrever a equação (4.7) da seguinte forma

$$O(\mathcal{V})|\vec{q}j\rangle = \sum_{K\alpha} |TK\rangle \tau i_{\alpha} e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \exp(i\vec{K}_{\mathcal{V}} \cdot (\vec{x}(TK) - \vec{v}_{\mathcal{V}})) \quad (4.21)$$

Se definirmos um operador $\hat{O}(\mathcal{V})$ no espaço $S_{\mathcal{V}}$ através da expressão

$$\left. \begin{aligned} \hat{O}(\mathcal{V})|K\rangle &= |TK\rangle \exp(i\vec{K}_{\mathcal{V}} \cdot (\vec{x}(TK) - \vec{v}_{\mathcal{V}})) \\ &= |TK\rangle \exp(-i\vec{K}_{\mathcal{V}-1} \cdot (\vec{x}(K))) \end{aligned} \right\} \quad (4.22)$$

poderemos transformar a equação (4.21) em

$$O(\mathcal{V})|\vec{q}j\rangle = \sum_{K\alpha} \hat{O}(\mathcal{V})|K\rangle (\tau i_{\alpha}) e_{K\alpha}^{\vec{q}j} \quad (4.23)$$

Da equação (4.23) obtemos

$$O(\mathcal{V})(|K\rangle i_{\alpha}) = (\hat{O}(\mathcal{V})|K\rangle)(\tau i_{\alpha}). \quad (4.24)$$

Se operarmos sucessivamente com operadores $O(\eta)$ e

$O(\zeta)$ sobre $|K\rangle i_\alpha$ veremos que os operadores $O(\gamma)$ satisfazem a equação (4.13)

$$(O(\gamma)O(\zeta)|K\rangle)\eta i_\alpha = (\exp(-i\vec{K} \cdot \vec{v}_{\gamma^{-1}\zeta}) O(\zeta)|K\rangle)\eta i_\alpha. \quad (4.25)$$

Portanto, os operadores $O(\gamma)$ são isomorfos aos operadores $O(\zeta)$ e podem ser mapeados nas mesmas representações irredutíveis dos operadores $O(\gamma)$.

Suponhamos que o espaço $S_V^{\vec{q}}$ é redutível sob os operadores $O(\gamma)$. Podemos decompor $S_V^{\vec{q}}$ em sub-espacos irredutíveis decompondo separadamente S_C e S_E . A decomposição de S_E sob cada um dos 32 grupos pontuais é bastante conhecida e, pode ser encontrada com facilidade em textos elementares de teoria de grupo. (13)

Para decompor S_C , devemos encontrar o seu caracter, que pode ser obtido à partir da equação (4.22)

$$\chi^r(\gamma) = \sum_K \delta_{K, \gamma K} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{v}_{\gamma^{-1}K}). \quad (4.26)$$

As equações (4.26) e (4.17) determinam o número de ocorrências de cada representação irredutível de $\{O(\gamma)\}$ em S_C . Se multiplicarmos cada sub-espaco irredutível de S_C por um sub-espaco irredutível de S_E , e realizarmos uma nova decomposição, poderemos encontrar os sub-espacos irredutíveis de $S_V^{\vec{q}}$.

Seja $\{|p\vec{q}s\lambda\rangle, \lambda = 1, n_s; p = 1, c_s\}$ uma base irredutível para $S_V^{\vec{q}}$, onde s corre por todas as representações irredutíveis.

Vamos expandir $|K\rangle i_\alpha$ em termos da base desconhecida

$$\{|p\vec{q}s\lambda\rangle\} \quad |K\rangle i_\alpha = \sum_{p,s,\lambda} |p\vec{q}s\lambda\rangle b_{ps\lambda}. \quad (4.27)$$

Aplicando o operador $\rho_{\lambda\mu}^{s'}$ sobre $|K\rangle i_\alpha$ obtemos

$$\begin{aligned}
\rho_{\lambda\mu}^{s'}(|K\rangle i_\alpha) &= \frac{n_{s'}}{h} \sum_{\gamma} |\gamma K\rangle \exp(-i\vec{K}_{\gamma-1} \cdot \vec{x}_K) (\gamma i_\alpha) \bar{M}_{\lambda\mu}^s(\gamma) \\
&= \frac{n_{s'}}{h} \sum_{\gamma} O(\gamma) \bar{M}_{\lambda\mu}^{s'}(\gamma) \sum_{ps\lambda} |p\vec{q}s\lambda\rangle b_{ps\lambda} \\
&= \frac{n_{s'}}{h} \sum_{\gamma} \bar{M}_{\lambda\mu}^{s'}(\gamma) \sum_{ps\lambda} \sum_{\mu'} |p\vec{q}s\mu'\rangle M_{\mu'\lambda}^s b_{ps\lambda} \\
&= \frac{n_{s'}}{h} \sum_{ps\lambda\mu'} |p\vec{q}s\mu'\rangle \left(\sum_{\gamma} \bar{M}_{\lambda\mu}^{s'}(\gamma) M_{\mu'\lambda}^s(\gamma) \right) b_{ps\lambda} \\
&= \frac{n_{s'}}{h} \sum_{ps\lambda\mu'} |p\vec{q}s\mu'\rangle \frac{h}{n_{s'}} \delta_{ss'} \delta_{\lambda\mu'} \delta_{\mu\lambda} b_{ps\lambda} \\
&= \sum_p |p\vec{q}s'\lambda'\rangle b_{ps'\mu} \tag{4.28}
\end{aligned}$$

O operador $\rho_{\lambda\mu}^{s'}$ projeta $|K\rangle i_\alpha$ em um sub-espço $S_{s'\lambda}$ de $S_{\vec{q}}^s$, que é gerado por uma base $\{|p\vec{q}s'\lambda'\rangle, p = 1, c_{s'}\}$.

De acordo com Montgomery⁽⁶⁾, os modos normais podem ser escolhidos de tal modo que eles se encontram em sub-espços da forma $S_{s\lambda}$

$$\begin{aligned}
|\vec{q}j\rangle &= |a\vec{q}s\lambda\rangle \\
&= \sum_{p=1}^{c_s} |p\vec{q}s\lambda\rangle g_{pa}^s, \tag{4.29}
\end{aligned}$$

onde os coeficientes g_{pa}^s são independentes de λ .

$|\vec{q}j\rangle$ significa o λ -ésimo modo normal do a -ésimo conjunto de modos degenerados que se transforma de acordo com a representação irreduzível s .⁽¹⁵⁾

II.5 - RELAÇÕES DE COMPATIBILIDADE

Consideremos a primeira zona de Brillouin de uma estrutura cristalina qualquer, por exemplo, a zona de Brillouin

de uma estrutura cúbica simples, mostrada na figura (5.1)

O grupo de ponto do vetor de onda \vec{q} ao longo de uma linha de simetria (como Σ) precisa ser um sub-grupo do grupo do vetor de onda \vec{q} nos pontos terminais (Γ e M).

Portanto, as representações irredutíveis de um ponto ao longo de uma linha de simetria precisam estar contidas nas representações irredutíveis dos pontos terminais dessa linha; as representações irredutíveis dessa linha são ditas compatíveis^(16, 17) com as representações irredutíveis dos pontos terminais. Em termos de vetores base, dizemos que uma base irredutível para Σ deve estar contida nas bases irredutíveis para os pontos Γ e M.

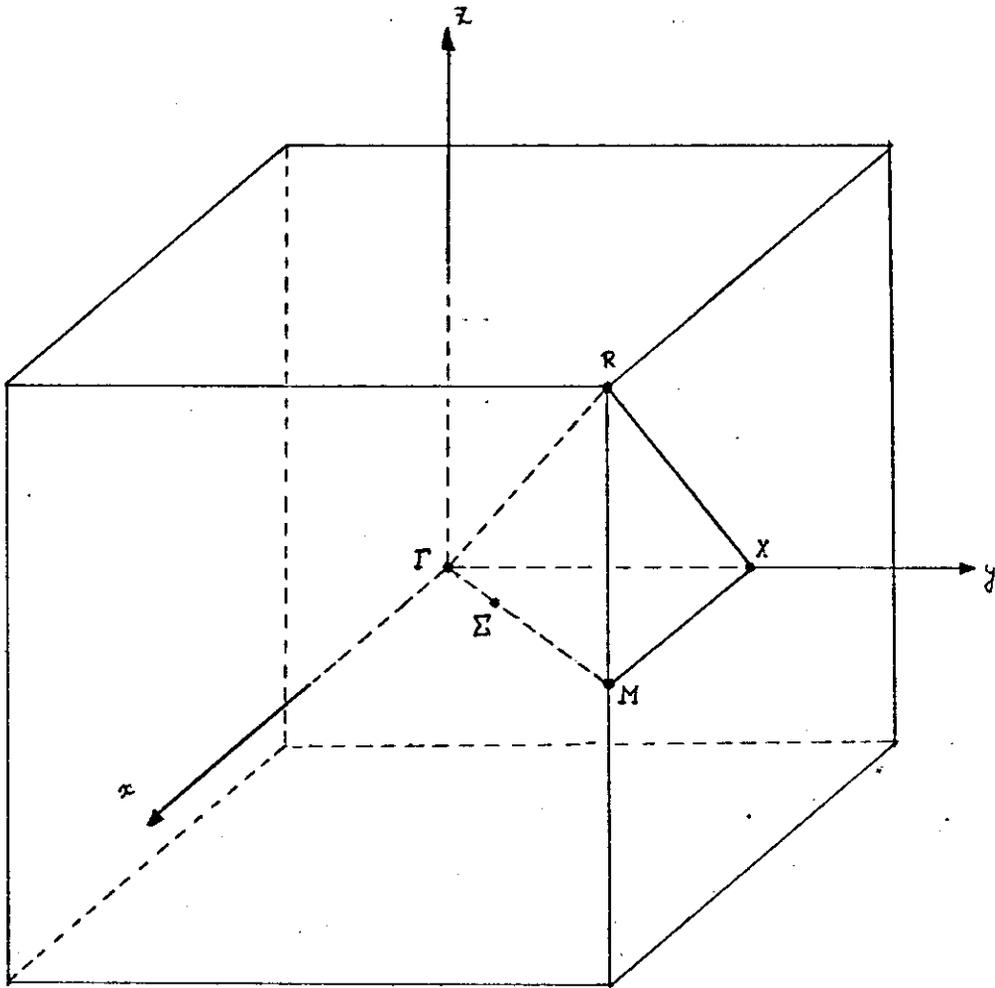
Dizemos, que um dado ramo de uma relação de dispersão ao longo de uma linha de simetria é compatível com a relação de dispersão em um ponto de simetria, quando as correspondentes representações irredutíveis, às quais eles pertencem são compatíveis.

As relações de compatibilidade mostram, qualitativamente, o comportamento de uma curva de dispersão ao longo de uma linha de simetria da zona de Brillouin.

II.6 - UTILIZAÇÃO DOS AUTO-VETORES DA MATRIZ DINÂMICA NO ESTUDO DA FERROELETRICIDADE

De acordo com a relação de Lydane Sachs-Teller generalizada,⁽¹⁸⁾ os modos óticos transversais e longitudinais que tem um momento de dipolo em uma determinada direção, podem ser relacionados às medidas da constante dielétrica em baixas e altas frequências nesta direção como se segue

Fig. 5.1



Zona de Brillouin de uma Estrutura Cúbica Simples

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_{j=2}^r \frac{(\omega_{0j}^2)_{L_0}}{(\omega_{0j}^2)_{T_0}}, \quad (6.1)$$

onde L_0 e T_0 indicam modos longitudinais óticos e transversais óticos, respectivamente.

No caso de cristais ferroelétricos, à medida em que nos aproximamos da temperatura de transição de fase, vindo de temperaturas superiores à esta, a constante dielétrica à baixa frequência ϵ_0 começa a aumentar e conseqüentemente, um modo $(\omega_{0j})_{T_0}$ precisa diminuir em frequência. O aumento na constante dielétrica é devido ao deslocamento de cargas no cristal e, tais deslocamentos produzem variações nas forças interatômicas.

É um fato bem conhecido em cálculos de dinâmica de redes, que o fonon de menor frequência é o mais afetado por variações, mesmo ligeiras, nas forças interatômicas. Este fato, juntamente com o fato de ϵ_0 seguir a lei de Curie-Weiss⁽¹⁹⁾.

$$\epsilon_0 = \frac{c}{T - T_c}, \quad (6.2)$$

levou Cochran⁽¹⁸⁾ a levantar a hipótese de que o fonon $(\omega_{0j})_{T_0}$ de menor frequência segue a lei

$$(\omega_{0j}^2)_{T_0} \propto (T - T_c) \quad (6.3)$$

O modo que tem esta frequência é conhecido por "soft mode".

Os auto-vetores da matriz dinâmica para este modo, certamente indicam o deslocamento dos átomos, na temperatura de transição. Estes auto-vetores podem ser facilmente visualizados com o auxílio de teoria de grupos, para espécies de simetria que não contenham muitos modos normais.

CAPÍTULO III

III.1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES DE COMPOSTOS DO TIPO

$\text{PO K}_2\text{ReCl}_6$

O considerável interesse nos complexos hexa-halogenados dos metais Pt, Ir, Os, Re e W resulta do fato de que suas estruturas eletrônicas são bastante similares, com exceção do número de elétrons no orbital antiligante π^* , que decresce de um à medida em que o número atômico dos metais nessa série decresce.⁽²⁰⁾ Estes compostos tem a mesma estrutura cúbica a altas temperaturas, com aproximadamente as mesmas constantes de rede e aproximadamente as mesmas distâncias M-Cl. Isto indica que suas frequências vibracionais poderiam ser aproximadamente idênticas. Este fato foi verificado por Hendra e Park⁽²¹⁾ em seus estudos de Raman e infravermelho destes compostos.

Alguns destes compostos efetuam transições de fase estruturais que causam um comportamento anômalo em suas propriedades. Um destes cristais é o K_2ReCl_6 . A altas temperaturas este cristal tem estrutura do tipo da antifluorita e efetua transições de fase do tipo "displacive" à 111, 103 e 76°K. Um estudo detalhado das propriedades, vibracionais deste cristal foi feito por O'Leary e Wheeler.⁽²²⁾ Utilizando o modelo do íon rígido, estes autores calcularam o espectro de fonons do K_2ReCl_6 , e concluíram de seus estudos que a transição à 111°K ocorre devido ao amolecimento (softening) do modo libracional de simetria Γ_5 . A partir de outras informações experimentais, eles sugeriram que as variações na simetria durante as transições neste cristal são as seguintes:

$$O_h^5 \frac{111^\circ K}{h} \quad C_{4h}^5 \frac{103^\circ K}{h} \quad C_{4h}^4 \frac{76^\circ K}{h} \quad T_h^2$$

Uma vez que o modo "soft" rotacional não é ativo no espalhamento Raman e infravermelho, a evidência de sua conexão com a transição de fase foi deduzida, à partir da variação com a temperatura, da frequência de ressonância nuclear quadrupolar.

Brown⁽²³⁾ introduziu um modelo geométrico empírico para um certo número de compostos pertencentes à família R_2MX_6 . De acordo com este autor, K_2ReCl_6 poderia efetuar uma transição de fase através de uma pequena rotação do octaedro $ReCl_6$. Van Driel e colaboradores⁽²⁴⁾ mostraram, a partir de seus estudos de dinâmica de redes, que é o enfraquecimento da interação K-Cl que reduz a frequência libracional à zero e não o enfraquecimento das interações entre os átomos de cloro pertencentes aos vários octaedros, como proposto por O'Leary e Wheeler.

Armstrong e colaboradores realizaram estudos em uma série de cristais pertencentes à família R_2MX_6 , utilizando a técnica de ressonância nuclear quadrupolar, e estabeleceram uma relação entre seus dados e o modo rotacional para o grupo MX_6 . (25, 26, 27, 28)

Van Driel e colaboradores⁽²⁹⁾ descobriram que o cristal de K_2PtBr_6 efetua transições de fase estruturais à 169, 143, 137, 105, e $78^\circ K$. A transição à $169^\circ K$ é de segunda ordem passando de uma estrutura cúbica para uma estrutura tetragonal. A partir de seus dados de frequência eles deduziram que a média da frequência do modo rotacional da rede sobre toda a zona de Brillouin é amortecida em cerca de 12%, logo acima da temperatura de transição. A análise de seus dados de relaxação spin-

TABELA 1.1

| Cristal | Estrutura | a | u | Temperatura de Transição ($^{\circ}\text{K}$) | Estrutura após a transição |
|--------------------------------|----------------|-------|------|---|----------------------------|
| K_2ReCl_6 | O_h^5 | 9.84 | 0.24 | 111 | C_{4h}^5 |
| K_2PtBr_6 | O_h^5 | 10.27 | — | 169 | C_{4h}^5 |
| K_2PdCl_6 | O_h^5 | 9.74 | — | 392 | C_{4h}^5 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ | O_h^5 | 10.37 | — | 58 | C_{4h}^5 |
| K_2OsCl_6 | O_h^5 | 9.72 | 0.24 | 45 | C_{4h}^5 |

rede, entretanto, indicam um amortecimento de cerca de 40% na frequência deste modo, Estudos similares foram realizados no $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$, por Wiszniewska e Armstrong⁽²⁷⁾ tendo sido encontrada uma temperatura de transição de 58°K e um amortecimento de 58% na frequência média do modo rotacional.

Existem outros compostos nesta série, tais como K_2PtCl_6 , K_2PdCl_6 , Rb_2PtCl_6 , Cs_2PtCl_6 , K_2IrCl_6 ^(28, 30), nos quais os estudos de ressonância nuclear quadrupolar não revelaram qualquer transição de fase estrutural. Observou-se que a frequência do modo libracional, nestes cristais é independente da temperatura.

Neste trabalho, nós aplicamos nossos conhecimentos de teoria de grupos para estudar o espectro de fonons na fase cúbica do K_2ReCl_6 , pertencente ao grupo espacial O_h^5 . A análise é igualmente aplicável a outros compostos que tem esta estrutura. Como referência, nós apresentamos alguns destes compostos na tabela 1.1. Nesta tabela são dadas informações estruturais destes compostos. Esta informação, presumivelmente, será útil em nosso trabalho posterior, no qual se pretende estudar transições de fase estruturais utilizando-se a técnica de dinâmica de redes.

III.2 - APLICAÇÃO DA REPRESENTAÇÃO DE MULTIPLICADORES, NA ANÁLISE DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DO K_2ReCl_6

K_2ReCl_6 , à temperatura ambiente, é um cristal cúbico, pertencente ao grupo espacial simórfico O_h^5 , com átomos localizados nas seguintes posições:⁽³¹⁾

Re : (0 0 0)

$$K : \pm(1/4 \quad 1/4 \quad 1/4)$$

$$Cl : \pm(u \ 0 \ 0, \ 0 \ u \ 0, \ 0 \ 0 \ u)$$

onde $u \approx 0,24 \text{ \AA}$. Seus vetores de translação primitivos são dados por

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}),$$

onde $a = 9.84 \text{ \AA}$, e \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} indicam versores nas direções x , y e z , respectivamente. Os vetores primitivos da rede recíproca, conjugados a estes vetores são

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{K}_x + \hat{K}_y - \hat{K}_z),$$

$$\vec{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{K}_x - \hat{K}_y + \hat{K}_z),$$

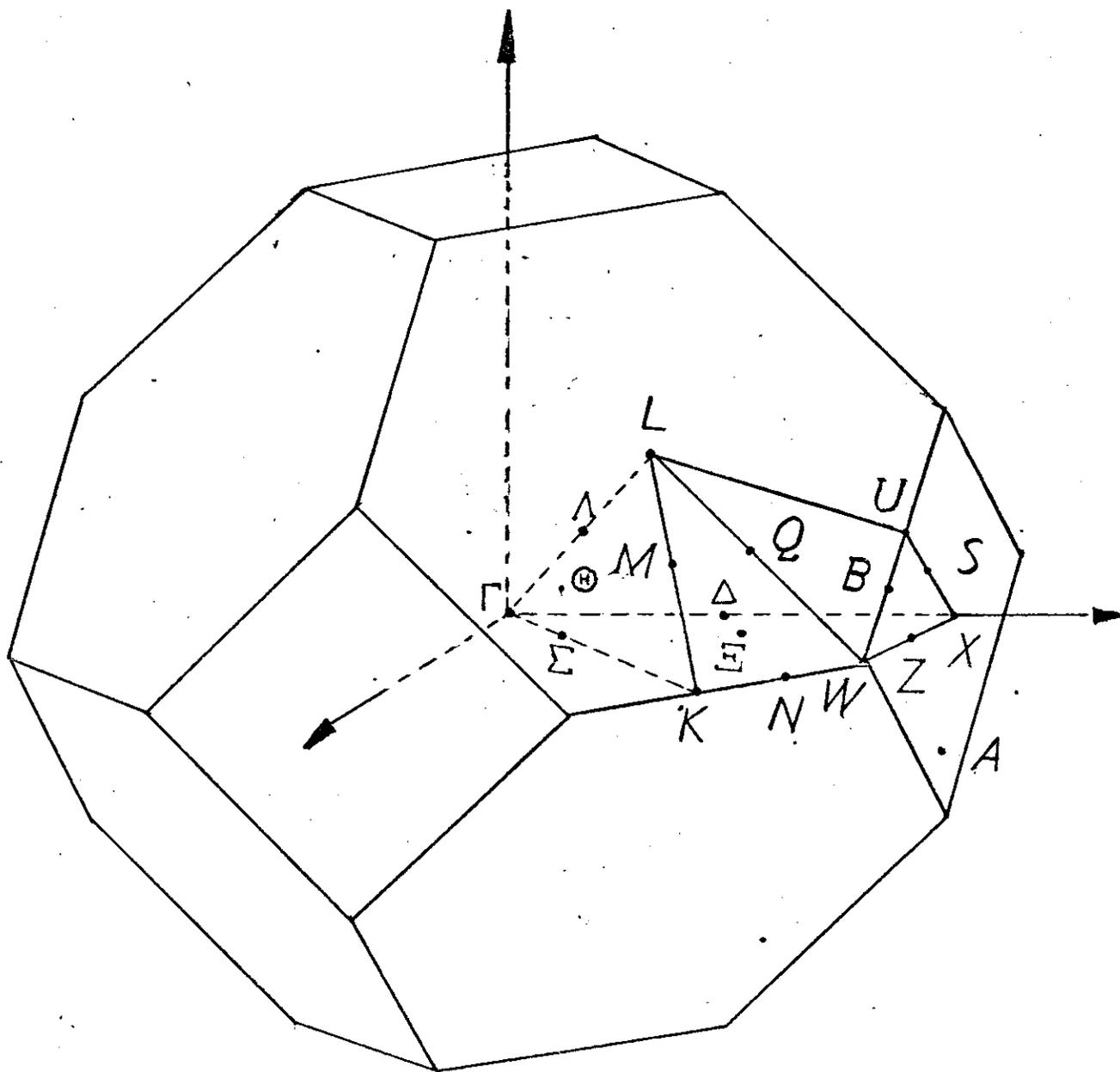
$$\vec{b}_3 = (2\pi/a)(-\hat{K}_x + \hat{K}_y + \hat{K}_z).$$

A zona de Brillouin, correspondente à este cristal é mostrada na figura 2.1. Segundo O'Leary e Wheeler⁽²²⁾ as transições de fase à 111 e 103°K decorreriam do amortecimento de modos rotacionais da rede com simetria Γ_5 e X_2 (Γ^{4+} e X^{4+} na notação de O'Leary e Wheeler).

Para analisarmos os modos normais de vibração do $K_2\text{ReCl}_6$, vamos designar os átomos da célula primitiva pelos seguintes números:

| Átomo | Coordenadas | K |
|-------|--------------------|---|
| Re | (0 0 0) | 1 |
| K | (1/4 1/4 1/4) | 2 |
| K | -(1/4 1/4 1/4) | 3 |
| Cl | (u 0 0) | 4 |
| Cl | -(u 0 0) | 5 |
| Cl | (0 u 0) | 6 |
| Cl | -(0 u 0) | 7 |

Fig 2.1

Zone de Brillouin de K_2ReCl_6

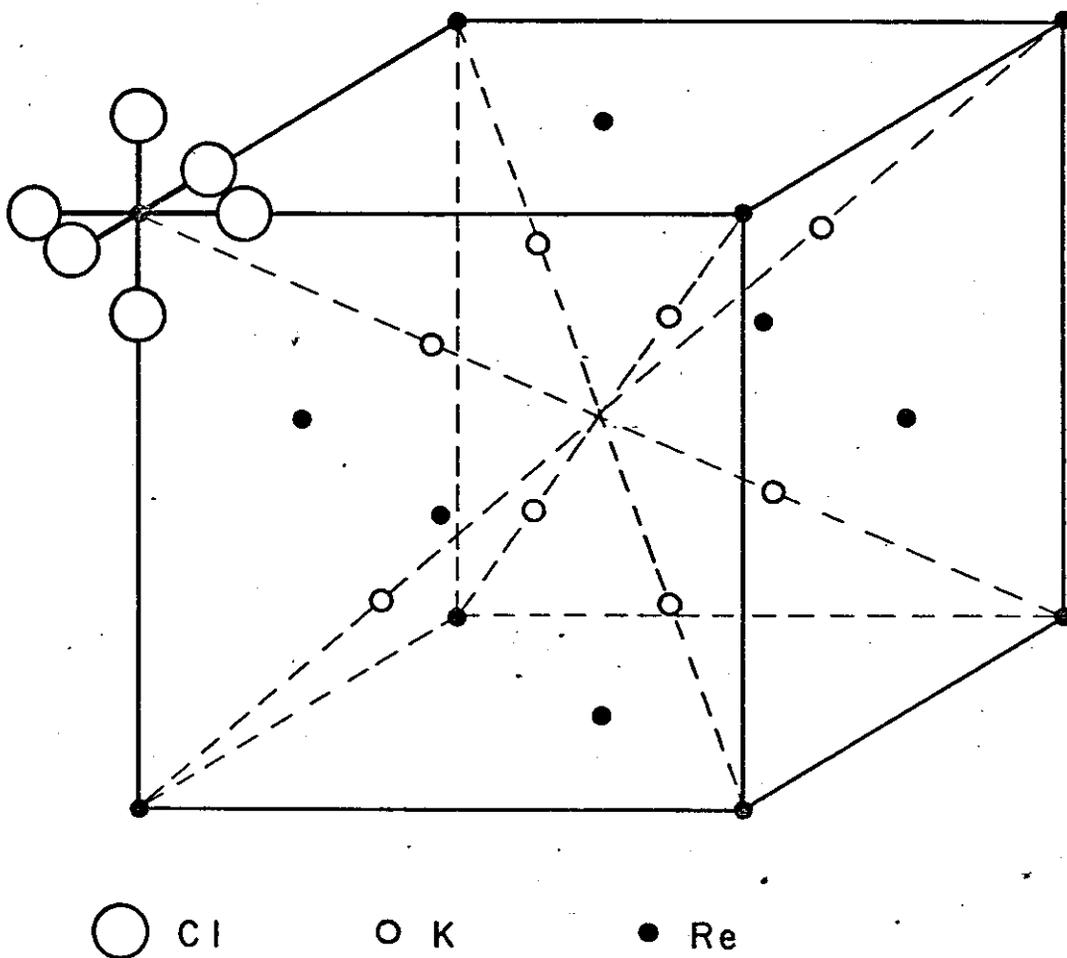


Fig: 2.2 - Arranjo dos átomos na rede cúbica de face centrada. O octaedro ReCl é mostrado apenas no vértice esquerdo superior.

| Átomos | Coordenadas | |
|--------|-------------|---|
| Cl | (0 0 u) | 8 |
| Cl | -(0 0 u) | 9 |

O espaço de célula deste cristal tem dimensão 9 e é gerado por uma base $\{|K\rangle, K = 1, 9\}$. Este espaço pode ser decomposto em tres sub-espacos

$$S_c = S_{Re} \oplus S_K \oplus S_{Cl} ,$$

gerado por bases $\{|1\rangle\}$, $\{|2\rangle, |3\rangle\}$, $\{|K\rangle, K = 4, 9\}$, respectivamente. A aplicação dos operadores do grupo O_h^5 sobre o cristal faz com que os átomos da célula primitiva do cristal sejam permutados. Esta permutação é apresentada na tabela 2.1. Utilizando-se esta tabela e os valores de $K_{\alpha-1}$ (encontrados na tabela 2.2) poderemos, através da equação 4.26 (cap. II), encontrar os caracteres do espaço S_c para cada ponto crítico considerado. Os pontos críticos da zona de Brillouin e os caracteres do espaço S_c para cada um deles são apresentados nas tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente. Os caracteres de S_c nos permitem encontrar as representações irredutíveis de seus sub-espacos. Essas representações são apresentadas na tabela 2.5. As representações dos modos normais de vibração, para cada ponto crítico, são obtidos decompondo-se o produto das representações irredutíveis de S_c pelas representações irredutíveis de S_E , nas representações irredutíveis do ponto crítico considerado. As representações dos modos normais de vibração do K_2ReCl_6 são apresentadas na tabela 2.6. As bases irredutíveis dessas representações, obtidas com o auxílio da equação 4.28 (cap. II), são apresentadas na tabela 2.7.

TABELA 2.1

| | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 | | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| E | 1 2 3 4 5-6 7 8 9 | I | 1 3 2 5 4 7 6 9 8 |
| U^z | 1 2 3 5 4 7 6 8 9 | σ^z | 1 3 2 4 5 6 7 9 8 |
| U^x | 1 2 3 4 5 7 6 9 8 | σ^x | 1 3 2 5 4 6 7 8 9 |
| U^y | 1 2 3 5 4 6 7 9 8 | σ^y | 1 3 2 4 5 7 6 8 9 |
| C_4^z | 1 3 2 6 7 5 4 8 9 | S_4^{3z} | 1 2 3 7 6 4 5 9 8 |
| \bar{C}_4^z | 1 3 2 7 6 4 5 8 9 | S_4^z | 1 2 3 6 7 5 4 9 8 |
| C_4^x | 1 3 2 4 5 8 9 7 6 | S_4^{3x} | 1 2 3 5 4 9 8 6 7 |
| \bar{C}_4^x | 1 3 2 4 5 9 8 6 7 | S_4^x | 1 2 3 5 4 8 9 7 6 |
| C_4^y | 1 3 2 9 8 6 7 4 5 | S_4^{3y} | 1 2 3 8 9 7 6 5 4 |
| \bar{C}_4^y | 1 3 2 8 9 6 7 5 4 | S_4^y | 1 2 3 9 8 7 6 4 5 |
| U^{xy} | 1 3 2 6 7 4 5 9 8 | σ^{xy} | 1 2 3 7 6 5 4 8 9 |
| U^{xz} | 1 3 2 8 9 7 6 4 5 | σ^{xz} | 1 2 3 9 8 6 7 5 4 |
| U^{yz} | 1 3 2 5 4 8 9 6 7 | σ^{yz} | 1 2 3 4 5 9 8 7 6 |
| $U^{\bar{x}y}$ | 1 3 2 7 6 5 4 9 8 | $\sigma^{\bar{x}y}$ | 1 2 3 6 7 4 5 8 9 |
| $U^{\bar{x}z}$ | 1 3 2 9 8 7 6 5 4 | $\sigma^{\bar{x}z}$ | 1 2 3 8 9 6 7 4 5 |
| $U^{\bar{y}z}$ | 1 3 2 5 4 9 8 7 6 | $\sigma^{\bar{y}z}$ | 1 2 3 4 5 8 9 6 7 |
| C_3^{xyz} | 1 2 3 6 7 8 9 4 5 | S_6^{5xyz} | 1 3 2 7 6 9 8 5 4 |
| \bar{C}_3^{xyz} | 1 2 3 8 9 4 5 6 7 | S_6^{xyz} | 1 3 2 9 8 5 4 7 6 |
| $C_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | 1 2 3 7 6 9 8 4 5 | $S_6^{x\bar{y}z}$ | 1 3 2 6 7 8 9 5 4 |
| $\bar{C}_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | 1 2 3 8 9 5 4 7 6 | $S_6^{5x\bar{y}z}$ | 1 3 2 9 8 4 5 6 7 |
| $C_3^{x\bar{y}\bar{z}}$ | 1 2 3 7 6 8 9 5 4 | $S_6^{\bar{x}yz}$ | 1 3 2 6 7 9 8 4 5 |
| $\bar{C}_3^{x\bar{y}\bar{z}}$ | 1 2 3 9 8 5 4 6 7 | $S_6^{5\bar{x}yz}$ | 1 3 2 8 9 4 5 7 6 |
| $C_3^{\bar{x}\bar{y}z}$ | 1 2 3 6 7 9 8 5 4 | $S_6^{xy\bar{z}}$ | 1 3 2 7 6 8 9 4 5 |
| $\bar{C}_3^{\bar{x}\bar{y}z}$ | 1 2 3 9 8 4 5 7 6 | $S_6^{5xy\bar{z}}$ | 1 3 2 8 9 5 4 6 7 |

TABELA 2.2

| $(\infty 0)$ | $M[(\infty 0)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRITICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|---------------|---|---------------------------------|------------------------|------------------|
| E | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Todos os pontos | $(x \ y \ z)$ |
| U^z | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ -2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 0)$ | X Γ | $(-x \ -y \ -z)$ |
| U^x | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ -2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 0)$ | X,W,Z Γ | $(x \ -y \ -z)$ |
| U^y | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | X, Γ , Δ | $(-x \ y \ -z)$ |
| C_4^z | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(y \ -x \ z)$ |
| \bar{C}_4^z | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ x \ z)$ |
| C_4^x | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(x \ z \ -y)$ |
| \bar{C}_4^x | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(x \ -z \ y)$ |

| $(\infty 0)$ | $M[(\infty 0)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRITICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|----------------|--|--|------------------------|------------------|
| C_4^y | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | X, Γ , Δ | $(-z \ y \ x)$ |
| \bar{C}_4^y | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | X, Γ , Δ | $(z \ y \ -x)$ |
| U^{xy} | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | K, Γ , Σ | $(y \ x \ -z)$ |
| U^{xz} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ | X,U,S | $(z \ -y \ x)$ |
| U^{yz} | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ 0 \ 0)$ | Γ W | $(-x \ z \ y)$ |
| $U^{\bar{x}y}$ | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-3/2 \ -3/2 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ K L | $(-y \ -x \ -z)$ |
| $U^{\bar{x}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ X L | $(-z \ -y \ -x)$ |
| $U^{\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ W,L,Q | $(-x \ -z \ -y)$ |

TABELA 2.2 (cont.)

| $(\infty 1 0)$ | $M[(\infty 1 0)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRÍTICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|-------------------------|---|----------------|----------------------|------------------|
| $c_3^{\bar{x}yz}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ, L, Λ | $(y \ z \ x)$ |
| $c_3^{\bar{x}yz}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ, L, Λ | $(z \ x \ y)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ -z \ x)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(z \ -x \ -y)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ z \ -x)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-z \ -x \ y)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(y \ -z \ -x)$ |
| $c_3^{\bar{x}y\bar{z}}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-z \ x \ -y)$ |

| $(\infty 1 0)$ | $M[(\infty 1 0)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRÍTICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|----------------|--|---|--------------------------------------|------------------|
| I | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ X L | $(-x \ -y \ -z)$ |
| q^z | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | $\Gamma, X, W, K, Z, N, \Delta, \Xi$ | $(x \ y \ -z)$ |
| q^x | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ, X, Δ | $(-x \ y \ z)$ |
| q^y | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ | Γ X, W, U, Z, S, A, B | $(x \ -y \ z)$ |
| S_4^{3z} | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ x \ -z)$ |
| S_4^z | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(y \ -x \ -z)$ |
| S_4^{3x} | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ W | $(-x \ -z \ y)$ |
| S_4^x | $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ W | $(-x \ z \ -y)$ |

TABELA 2.2 (cont.)

| $(\infty 10)$ | $M[(\infty 10)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRÍTICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|---------------|---|---------------------------------|--|------------------|
| S_4^{3y} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ | Γ X | $(z \ -y \ -x)$ |
| S_4^{y} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(0 \ -2 \ 0)$ | Γ X | $(-z \ -y \ x)$ |
| Q^{xy} | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ -x \ z)$ |
| Q^{xz} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ, X, Δ | $(-x \ y \ -z)$ |
| Q^{yz} | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(x \ -z \ -y)$ |
| Q^{xy} | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | $\Gamma, X, L, M, \Sigma, \Lambda, \Theta$ | $(y \ x \ z)$ |
| Q^{xz} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | $\Gamma, X, L, U, S, \Delta, \Lambda$ | $(z \ y \ x)$ |
| Q^{yz} | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ, L | $(x \ y \ z)$ |

| $(\infty 10)$ | $M[(\infty 10)]$ | $K_{\infty-1}$ | PONTOS CRÍTICOS | $\{i_{\infty}\}$ |
|--------------------|--|-----------------------------------|-----------------|------------------|
| S_6^{5xyz} | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ L | $(-y \ -z \ -x)$ |
| S_6^{xyz} | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ $(-1 \ -1 \ -1)$ | Γ L | $(-z \ -x \ -y)$ |
| $S_6^{x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(y \ z \ -x)$ |
| $S_6^{5x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-z \ x \ y)$ |
| $S_6^{x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(y \ -z \ x)$ |
| $S_6^{5x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(z \ x \ -y)$ |
| $S_6^{x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(-y \ z \ x)$ |
| $S_6^{5x\bar{y}z}$ | $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ | $(0 \ 0 \ 0)$ | Γ | $(z \ -x \ y)$ |

TABELA 2.3

PONTOS CRÍTICOS DA ZONA DE BRILLOUIN

| PONTO | COORDENADAS | | |
|-----------|-------------|------------------|-------------------|
| X | 0 | $2\pi/a$ | 0 |
| W | π/a | $2\pi/a$ | 0 |
| K | $3\pi/2a$ | $3\pi/2a$ | 0 |
| L | π/a | π/a | π/a |
| U | $\pi/2a$ | $2\pi/a$ | $\pi/2a$ |
| Z | k_x | $2\pi/a$ | 0 |
| Q | π/a | k_y | $(2\pi/a) - k_y$ |
| S | k_x | $2\pi/a$ | k_x |
| A | k_x | $2\pi/a$ | k_z |
| B | k_x | $2\pi/a$ | $(\pi/a) - k_x$ |
| M | k_x | k_x | $(3\pi/a) - 2k_x$ |
| N | k_x | $(3\pi/a) - k_x$ | 0 |
| Γ | 0 | 0 | 0 |
| Δ | 0 | k_y | 0 |
| Σ | k_x | k_x | 0 |
| Λ | k_x | k_x | k_x |
| Π | k_x | k_y | 0 |
| \otimes | k_x | k_x | k_z |

TABELA 2.4

| PONTO CRÍTICO | O_h | E | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3U$ | $3C_4$ | $3C_4^3$ | $6U_d$ | I | $4S_6$ | $4S_6^5$ | 3σ | $3S_4$ | $3S_4^3$ | $6\sigma_d$ | |
|---------------|----------|---|--------|----------|------|--------|----------|--------|----|--------|----------|-----------|--------|----------|-------------|---------------|
| Γ | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | |
| | S_E | 3 | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | -3 | 0 | 0 | 1 | -1 | -1 | 1 | Γ_{10} |
| | S_R | 3 | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | 3 | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | Γ_5 |

| PONTO CRÍTICO | $D_{4h}^{(y)}$ | E | U^z | U^x | U^y | C_4^y | C_4^y | U^{xz} | $U^{\bar{x}z}$ | I | σ^z | σ^x | σ^y | S_4^{3y} | S_4^y | σ^{xz} | $\sigma^{\bar{x}z}$ | |
|---------------|----------------|---|-------|-------|-------|---------|---------|----------|----------------|----|------------|------------|------------|------------|---------|---------------|---------------------|---------------------|
| X | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | S_K | 2 | -2 | -2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | -2 | 2 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 | 0 | 0 | 2 | 2 | |
| | S_E | 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | $X_7 \oplus X_{10}$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $X_2 \oplus X_5$ |

| PONTO CRÍTICO | $D_{3d}^{(xyz)}$ | E | $U^{\bar{x}y}$ | $U^{\bar{x}z}$ | $U^{\bar{y}z}$ | C_3^{xyz} | $C_3^{\bar{y}z}$ | I | $\sigma^{\bar{x}y}$ | $\sigma^{\bar{x}z}$ | $\sigma^{\bar{y}z}$ | S_6^{5xyz} | S_6^{xyz} | |
|---------------|------------------|---|----------------|----------------|----------------|-------------|------------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|-------------|------------------|
| L | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -3 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | $L_5 \oplus L_6$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 3 | -1 | 1 | -1 | 0 | 0 | $R_2 \oplus R_3$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{4v}^{(y)}$ | E | U^y | C_4^y | C_4^y | σ^z | σ^x | σ^{xz} | $\sigma^{\bar{x}z}$ | |
|---------------|----------------|---|-------|---------|---------|------------|------------|---------------|---------------------|----------------------------|
| Δ | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 2 | 2 | |
| | S_E | 3 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $\Delta_1 \oplus \Delta_5$ |
| | S_R | 3 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | $\Delta_2 \oplus \Delta_5$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_S^{(y)}$ | E | σ^y | |
|---------------|-------------|---|------------|-------------------|
| B | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 4 | |
| | S_E | 3 | 1 | $2B_1 \oplus B_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | $B_1 \oplus 2B_2$ |

TABELA 2.4 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(xy)}$ | E | U^{xy} | σ^z | $\sigma^{\bar{xy}}$ | |
|---------------|-----------------|---|----------|------------|---------------------|-----------------------------|
| K | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | 0 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 4 | 2 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | $K_1 \oplus K_3 \oplus K_4$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | $K_2 \oplus K_3 \oplus K_4$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(x)}$ | E | U^x | σ^y | σ^z | |
|---------------|----------------|---|-------|------------|------------|-----------------------------|
| Z | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | -2 | 0 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 2 | 4 | 4 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | $Z_1 \oplus Z_3 \oplus Z_4$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | $Z_2 \oplus Z_3 \oplus Z_4$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(\bar{x}z)}$ | E | $U^{\bar{x}z}$ | σ^y | σ^{xz} | |
|---------------|-----------------------|---|----------------|------------|---------------|-----------------------------|
| U | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | 0 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 4 | 2 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | $U_1 \oplus U_3 \oplus U_4$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | $U_2 \oplus U_3 \oplus U_4$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(\bar{x}z)}$ | E | $U^{\bar{x}z}$ | σ^y | σ^{xz} | |
|---------------|-----------------------|---|----------------|------------|---------------|-----------------------------|
| S | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | 0 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 4 | 2 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | $S_1 \oplus S_3 \oplus S_4$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | $S_2 \oplus S_3 \oplus S_4$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(xy)}$ | E | U^{xy} | σ^z | $\sigma^{\bar{xy}}$ | |
|---------------|-----------------|---|----------|------------|---------------------|--|
| Σ | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | 0 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 4 | 2 | |
| | S_E | 3 | 1 | 1 | 1 | $\Sigma_1 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | $\Sigma_2 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{2v}^{(yz)}$ | E | U^{yz} | |
|---------------|-----------------|---|----------|-------------------|
| Q | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | |
| | S_E | 3 | -1 | $Q_1 \oplus 2Q_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | $Q_1 \oplus 2Q_2$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_S^{(y)}$ | E | σ^y | |
|---------------|-------------|---|------------|-------------------|
| A | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 4 | |
| | S_E | 3 | 1 | $2A_1 \oplus A_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | $A_1 \oplus 2A_2$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_S^{(z)}$ | E | σ^z | |
|---------------|-------------|---|------------|-------------------|
| I = 1 | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 0 | |
| | S_{Cl} | 6 | 4 | |
| | S_E | 3 | 1 | $2E_1 \oplus E_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | $E_1 \oplus 2E_2$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_S^{(xy)}$ | E | $\sigma^{\bar{xy}}$ | |
|---------------|--------------|---|---------------------|-----------------------------|
| ⊕ | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 2 | |
| | S_E | 3 | 1 | $2\Theta_1 \oplus \Theta_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | $\Theta_1 \oplus 2\Theta_2$ |

TABELA 2.4 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | $D_{2d}^{(x)}$ | E | U^x | U^{yz} | $U^{\bar{y}z}$ | σ^z | σ^y | S_4^x | S_4^x | PONTO CRÍTICO | $C_S^{(\bar{x}y)}$ | E | $\sigma^{\bar{x}y}$ | |
|---------------|----------------|---|-------|----------|----------------|------------|------------|---------|---------|------------------|--------------------|---|---------------------|-------------------|
| W | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | M | S_{Re} | 1 | 1 | |
| | S_K | 2 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | S_K | 2 | 2 | |
| | S_{Cl} | 6 | 2 | 0 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0 | | S_{Cl} | 6 | 2 | |
| 3 | S_E | 3 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | $W_3 \oplus W_5$ | S_E | 3 | 1 | $2M_1 \oplus M_2$ |
| | S_R | 3 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | $W_2 \oplus W_5$ | S_R | 3 | -1 | $M_1 \oplus 2M_2$ |

| PONTO CRÍTICO | $C_{3v}^{(xyz)}$ | E | C_3^{xyz} | \bar{C}_3^{xyz} | $\sigma^{\bar{x}y}$ | $\sigma^{\bar{x}z}$ | $\sigma^{\bar{y}z}$ | PONTO CRÍTICO | $C_S^{(z)}$ | E | σ^z | | |
|---------------|------------------|---|-------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------|------------------------------|-------|------------|----|-------------------|
| Λ | S_{Re} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | N | S_{Re} | 1 | 1 | | |
| | S_K | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | S_K | 2 | 0 | | |
| | S_{Cl} | 6 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | | S_{Cl} | 6 | 4 | | |
| | S_E | 3 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | | $\Lambda_1 \oplus \Lambda_3$ | S_E | 3 | 1 | $2N_1 \oplus N_2$ |
| | S_R | 3 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | | $\Lambda_2 \oplus \Lambda_3$ | S_R | 3 | -1 | $N_1 \oplus 2N_2$ |

TABELA 2.5

| PONTO | S_c | REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS |
|----------|--------------------------------|--|
| X | S_{R^2} S_K S_{Cl} | X_1 $X_4 \oplus X_7$ $2X_1 \oplus X_3 \oplus X_7 \oplus X_{10}$ |
| W | S_{R^2} S_K S_{Cl} | W_1 W_5 $2W_1 \oplus 2W_4 \oplus W_5$ |
| K | S_{R^2} S_K S_{Cl} | K_1 $K_1 \oplus K_4$ $3K_1 \oplus K_4$ |
| U | S_{R^2} S_K S_{Cl} | U_1 $U_1 \oplus U_4$ $3U_1 \oplus 2U_2 \oplus U_4$ |
| Z | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Z_1 $Z_1 \oplus Z_4$ $4Z_1 \oplus Z_2 \oplus Z_4$ |
| S | S_{R^2} S_K S_{Cl} | S_1 $S_1 \oplus S_4$ $3S_1 \oplus 2S_2 \oplus S_4$ |
| Σ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Σ_1 $\Sigma_1 \oplus \Sigma_4$ $3\Sigma_1 \oplus 2\Sigma_2 \oplus \Sigma_4$ |
| L | S_{R^2} S_K S_{Cl} | L_1 $L_1 \oplus L_4$ $L_1 \oplus L_3 \oplus L_4 \oplus L_6$ |
| Q | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Q_1 $Q_1 \oplus Q_2$ $3Q_1 \oplus 3Q_2$ |

| PONTO | S_c | REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS |
|-----------|--------------------------------|---|
| Δ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Δ_1 $\Delta_1 \oplus \Delta_4$ $3\Delta_1 \oplus \Delta_3 \oplus \Delta_5$ |
| Λ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Λ_1 $2\Lambda_1$ $2\Lambda_1 \oplus 2\Lambda_3$ |
| A | S_{R^2} S_K S_{Cl} | A_1 $A_1 \oplus A_2$ $5A_1 \oplus A_2$ |
| B | S_{R^2} S_K S_{Cl} | B_1 $B_1 \oplus B_2$ $5B_1 \oplus B_2$ |
| M | S_{R^2} S_K S_{Cl} | M_1 $2M_1$ $4M_1 \oplus 2M_2$ |
| N | S_{R^2} S_K S_{Cl} | N_1 $N_1 \oplus N_2$ $5N_1 \oplus N_2$ |
| Ξ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Ξ_1 $\Xi_1 \oplus \Xi_2$ $5\Xi_1 \oplus \Xi_2$ |
| Θ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Θ_1 $2\Theta_1$ $4\Theta_1 \oplus \Theta_2$ |
| Γ | S_{R^2} S_K S_{Cl} | Γ_1 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_7$ $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_{10}$ |

TABELA 2.6

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÕES DOS MODOS NORMAIS |
|---------------|---|
| Γ | $\Gamma_1(Cl_{xyz}) + \Gamma_3(Cl_{xyz}) + 2\Gamma_4(K_{xyz}; Cl_{xyz}) + \Gamma_5(Cl_{xyz}) + \Gamma_9(Cl_{xyz}) + 4\Gamma_{10}(Re_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| X | $3X_1(K_y; Cl_{xyz}) + X_2(Cl_{xz}) + X_3(Cl_{xz}) + X_4(Cl_{xz}) + 3X_5(K_{xz}; Cl_{xyz}) + 3X_7(Re_y; Cl_y) + X_8(K_y) + X_9(Cl_y) + 5X_{10}(Re_{xz}; K_{xz}; Cl_{xz})$ |
| W | $4W_1(K_{yz}; Cl_{xyz}) + 2W_2(K_{yz}; Cl_{yz}) + 2W_3(K_{yz}; Cl_{yz}) + 5W_4(Re_x; K_{yz}; Cl_{xyz}) + 7W_5(Re_{yz}; K_x; Cl_{xyz})$ |
| K | $9K_1(Re_{xy}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 7K_2(Re_{xy}; K_{xy}; Cl_{xy}) + 4K_3(K_{xy}; Cl_{xyz}) + 7K_4(Re_z; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| U | $9U_1(Re_{xy}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 7U_2(Re_{xz}; K_{xz}; Cl_{xz}) + 4U_3(K_{xz}; Cl_{xyz}) + 7U_4(Re_y; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| Z | $9Z_1(Re_x; K_{yz}; Cl_{xyz}) + 7Z_2(Re_z; K_x; Cl_{xz}) + 4Z_3(K_{yz}; Cl_{yz}) + 7Z_4(Re_y; K_x; Cl_{xy})$ |
| S | $9S_1(Re_{xz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 7S_2(Re_{xz}; K_{xz}; Cl_{xz}) + 4S_3(K_{xz}; Cl_{xyz}) + 7S_4(Re_y; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| Σ | $9\Sigma_1(Re_{xy}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 7\Sigma_2(Re_{xy}; K_{xy}; Cl_{xy}) + 4\Sigma_3(K_{xy}; Cl_{xyz}) + 7\Sigma_4(Re_z; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| Q | $13Q_1(Re_{yz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 14Q_2(Re_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| A | $16A_1(Re_{xz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11A_2(Re_y; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| B | $16B_1(Re_{xz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11B_2(Re_y; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |

TABELA 2.6(cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÕES DOS MODOS NORMAIS |
|-------------------|---|
| M | $16M_1(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11M_2(\text{Re}_{xy}; K_{xy}; Cl_{xyz})$ |
| N | $16N_1(\text{Re}_{xy}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11N_2(\text{Re}_z; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| \bar{N} | $16\bar{N}_1(\text{Re}_{xy}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11\bar{N}_2(\text{Re}_z; K_{xyz}; Cl_{xyz})$ |
| \textcircled{H} | $16\textcircled{H}_1(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 11\textcircled{H}_2(\text{Re}_{xy}; K_{xy}; Cl_{xyz})$ |
| L | $3L_1(K_{xyz}; Cl_{xyz}) + L_2(Cl_{xyz}) + 4L_3(K_{xyz}; Cl_{xyz}) +$ $+ 4L_4(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + L_5(Cl_{xyz}) + 5L_6(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz};$ $Cl_{xyz})$ |
| Λ | $7\Lambda_1(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz}; Cl_{xyz}) + 2\Lambda_2(Cl_{xyz}) + 9\Lambda_3(\text{Re}_{xyz}; K_{xyz};$ $Cl_{xyz})$ |
| Δ | $6\Delta_1(\text{Re}_y; K_y; Cl_{xyz}) + \Delta_2(Cl_{xz}) + 2\Delta_3(Cl_{xyz}) + 2\Delta_4(K_y;$ $Cl_{xz}) + 8\Delta_5(\text{Re}_{xz}; K_{xz}; Cl_{xyz})$ |

TABELA 2.7

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | a | b | c |
| Γ | Γ_1 | $x_4 - x_5 + y_6 - y_7 + z_8 - z_9$ | | |
| | Γ_2 | $x_4 - x_5 + y_6 - y_7 - 2z_8 + 2z_9$ | $x_4 - x_5 - y_6 + y_7$ | |
| | Γ_4 | $x_2 - x_3$ | $y_2 - y_3$ | $z_2 - z_3$ |
| | | $y_8 - y_9 + z_6 - z_7$ | $x_8 - x_9 + z_4 - z_5$ | $y_4 - y_5 + x_6 - x_7$ |
| | Γ_5 | $y_8 - y_9 + z_7 - z_6$ | $x_9 - x_8 + z_4 - z_5$ | $y_5 - y_4 + x_6 - x_7$ |
| | Γ_9 | $-x_6 - x_7 + x_8 + x_9$ | $y_4 + y_5 - y_8 - y_9$ | $-z_4 - z_5 + z_6 + z_7$ |
| | Γ_{10} | x_1 | y_1 | z_1 |
| $x_2 + x_3$ | | $y_2 + y_3$ | $z_2 + z_3$ | |
| $x_6 + x_7 + x_8 + x_9$ | | $y_4 + y_5 + y_8 + y_9$ | $z_4 + z_5 + z_6 + z_7$ | |
| $x_4 + x_5$ | | $y_6 + y_7$ | $z_8 + z_9$ | |

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS | |
|---------------|---------------------------|---|---------------------------|
| | | a | b |
| X | X_1 | $y_2 - y_3; x_4 - x_5 + z_8 - z_9; y_6 - y_7 \varepsilon^2$ | |
| | X_2 | $2z_4 - 2z_5 + z_9 - z_8 + x_9 - x_8$ | |
| | X_3 | $x_4 - x_5 - z_8 + z_9$ | |
| | X_4 | $z_4 - z_5 + x_8 - x_9$ | |
| | X_5 | $x_2 + x_3$ | $z_2 + z_3$ |
| | | $y_4 - y_5$ | $-y_8 + y_9$ |
| | | $x_6 - x_7 \varepsilon^2$ | $z_6 - z_7 \varepsilon^2$ |
| | X_7 | $y_1; y_4 + y_5 + y_8 + y_9; y_6 + y_7 \varepsilon^2$ | |
| | X_8 | $y_2 - y_3$ | |
| X_9 | $y_4 + y_5 - y_8 - y_9$ | | |

$$\varepsilon = 2\pi i u, \quad \varepsilon^2 = 4\pi i u, \quad (-\varepsilon = -2\pi i u), \quad (-\varepsilon^2 = -4\pi i u)$$

TABELA 2.7 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS | |
|---------------|----------------------------------|---|---|
| | | a | b |
| X | X_{10} | z_1 $x_2 - x_3$ $z_4 + z_5$ $z_8 + z_9$ $z_6 + z_7 \varepsilon^2$ | x_1 $z_2 - z_3$ $x_8 + x_9$ $x_4 + x_5$ $x_6 + x_7 \varepsilon^2$ |
| W | W_1 W_2 W_3 W_4 | $y_2 + y_3 - iz_2 + iz_3; x_4 - x_5 \varepsilon;$ $x_6 + x_7 \varepsilon^2 - x_8 \varepsilon - x_9 \varepsilon; y_6(-\varepsilon) - y_7 \varepsilon + z_8 - z_9$ $y_2 - y_3 - iz_2 - iz_3; z_6 - z_7 \varepsilon^2 - y_8 \varepsilon + y_9$ $y_2 - y_3 + iz_2 + iz_3; z_6 - z_7 \varepsilon^2 + y_8 \varepsilon - y_9 \varepsilon$ $x_1; y_2 + y_3 + iz_2 - iz_3; x_4 + x_5 \varepsilon;$ $x_6 + x_7 \varepsilon^2 + x_8 \varepsilon + x_9 \varepsilon; y_6 - y_7 \varepsilon^2 - z_8 \varepsilon + z_9 \varepsilon$ | |
| W | W_5 | y_1 $x_2 + x_3$ y_4 $y_6(-\varepsilon^2) + y_7$ $x_6 - x_7 \varepsilon^2$ $y_8 + y_9$ y_5 | z_1 $x_2 - x_3$ $z_5 \varepsilon$ $z_8(-\varepsilon) + z_9$ $x_8 \varepsilon - x_9 \varepsilon$ $z_6(-\varepsilon) + z_7 \varepsilon$ $z_4(-\varepsilon)$ |
| L | L_1 L_2 | $x_2 + y_2 + z_2 + i(x_3 + y_3 + z_3);$ $x_4 + y_6 + z_8 + (-x_5 - y_7 - z_9)\varepsilon;$ $x_6 + x_8 + y_4 + y_8 + z_4 + z_6 + (-x_7 - x_9 - y_5 - y_9 - z_5 - z_7)\varepsilon$ $y_4 - y_8 + z_6 - z_4 + x_5 - x_6 + (-y_5 + y_9 - x_9 + x_7 - z_7 + z_5)\varepsilon$ | |

TABELA 2.7 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES | |
|---------------|---------------------------|--|--|
| | | a | b |
| L | L ₃ | $x_2+y_2-2z_2+i(x_3+y_3-2z_3)$ $x_4+y_6-2z_8+(-x_5-y_7+2z_9)\epsilon$ $2y_4-y_8-z_4-z_6+2x_6-x_8+(-2y_5+y_9+x_9-$ $-2x_7+z_5+z_6)\epsilon$ $2z_4+2z_6-x_6-x_8-y_4-y_8+(-2z_5-2z_7+$ $+y_9+y_5+x_7+x_9)\epsilon$ | $y_2-x_2+i(y_3-x_3)$ $y_6-x_4+(-y_7+x_5)\epsilon$ $z_6-z_4-x_8+y_8+(x_9-z_7+z_5-y_9)\epsilon$ $x_6+x_8-y_4-y_8+(y_5+y_9-x_7-x_9)\epsilon$ |
| | L ₄ | $x_1+y_1+z_1; x_4+y_6+z_8+(x_5+y_7+z_9)\epsilon;$ $x_2+y_2+z_2-i(x_3+y_3+z_3)$ $x_6+x_8+y_4+y_8+z_4+z_6+(x_7+x_9+y_5+y_9+$ $+z_5+z_7)\epsilon$ | |
| | L ₅ | $y_4-y_8+z_6-z_4+x_8-x_6+(y_5-y_9+x_9-x_7+$ $+z_7-z_5)\epsilon$ | |
| | L ₆ | x_1-y_1 | $x_1+y_1-2z_1$ |
| L | L ₆ | $x_2-y_2+i(-x_3+y_3)$ $x_4-y_6+(x_5-y_7)\epsilon$ $2y_4+y_8-z_6+z_4-2x_6-x_8+(2y_5+y_9-x_9-$ $-2x_7-z_7+z_5)\epsilon$ $2z_4-2z_6-x_6+x_8-y_8+y_4+(2z_5-2z_7-y_9+$ $+y_5-x_7+x_9)\epsilon$ | $-x_2-y_2+2z_2+i(x_3+y_3-2z_3)$ $x_4+y_6-2z_8+(-2z_9+y_7+x_5)\epsilon$ $z_4+z_6-x_8-y_8+(-x_9-y_9+z_5+z_7)\epsilon$ $x_6-x_8+y_4-y_8+(x_7-x_9+y_5-y_9)\epsilon$ |
| Λ | Λ ₁ | $x_1+y_1+z_1; x_2+y_2+z_2; x_3+y_3+z_3;$ $x_4+y_6+z_8; x_6+x_8+y_4+y_8+z_4+z_6;$ $x_5+y_7+z_9; x_9+x_7+y_5+y_9+z_7+z_5$ | |
| | Λ ₂ | $x_8-x_6+y_4-y_8+z_6-z_4; x_9-x_7+y_5-y_9+z_7-z_5$ | |
| | Λ ₃ | x_1-y_1 x_2-y_2 | $x_1+y_1-2z_1$ $x_2+y_2-2z_2$ |

TABELA 2.7 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS | |
|---------------|--|---|--|
| | | a | b |
| Δ | Δ_3 | $x_3 - y_3$ $x_4 - y_6$ $y_4 + y_8 + z_4 - z_6 - x_6 - x_8$ $2z_4 - 2z_6 - x_6 + x_8 + y_4 - y_8$ $x_5 - y_7$ $y_5 + y_9 + z_5 - z_7 - x_7 - x_9$ $2z_5 - 2z_7 - x_7 + x_9 - y_9 + y_5$ | $x_3 + y_3 - 2z_3$ $x_4 + y_6 - 2z_8$ $z_4 + z_6 - x_8 - y_8$ $x_6 - x_8 + y_4 - y_8$ $x_5 + y_7 - 2z_9$ $z_5 + z_7 - x_9 - y_9$ $x_7 - x_9 + y_5 - y_9$ |
| Δ | Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4 | $y_1; y_2 + y_3; x_4 - x_5 + z_8 - z_9; y_4 + y_5 + y_8 + y_9;$ $y_6; y_7$ $x_9 - x_8 - z_5 + z_4$ $y_9 - y_5 + y_8 - y_4; z_9 - x_5 - z_8 + x_4$ $y_2 - y_3; x_9 - x_8 + z_5 - z_4$ | |
| Δ | Δ_5 | z_1 $x_2 - x_3$ $z_2 + z_3$ $z_4 + z_5$ z_6 z_7 $y_9 - y_8$ $z_8 + z_9$ | x_1 $z_2 - z_3$ $x_2 + x_3$ $x_8 + x_9$ x_6 x_7 $y_5 - y_4$ $x_4 + x_5$ |
| K | K_1 K_2 K_3 | $x_1 + y_1; x_2 + y_2 + x_3 + y_3; z_2 - z_3; x_4 + y_6; x_6 + y_4; x_8 + y_8 + x_9 + y_9; z_9 - z_8; x_7 + y_5;$ $x_5 + y_7$ $x_1 - y_1; x_2 + x_3 - y_2 - y_3; x_4 - y_6; y_4 - x_6; x_8 + x_9 - y_8 - y_9; x_5 - y_7; y_5 - x_7$ $x_2 - x_3 - y_2 + y_3; z_7 - z_6; x_9 - x_8 - y_9 + y_8; z_4 - z_6$ | |

TABELA 2.7 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS |
|---------------|---------------------------|--|
| K | K_4 | $z_1; z_2+z_3; x_2-x_3+y_2-y_3; z_5+z_7; z_4+z_6; x_8-x_9+y_8-y_9; z_8+z_9$ |
| U | U_1 | $x_1+y_1; x_2-x_3+z_2-z_3; y_2+y_3; x_4+z_8; x_5+z_9; x_6+z_6+x_7\varepsilon^2+z_7\varepsilon^2; y_6-y_7\varepsilon^2; x_8+z_4; x_9+z_5$ |
| | U_2 | $x_1-z_1; x_2-z_2+z_3-x_3; x_4-z_8; x_6-z_6+x_7\varepsilon^2-z_7\varepsilon^2; x_9-z_5; z_9-x_5; z_4-x_8$ |
| | U_3 | $x_2-z_2+x_3-z_3; y_4-y_8; y_9-y_5; x_6-z_6+z_7\varepsilon^2-x_7\varepsilon^2$ |
| | U_4 | $y_1; y_2-y_3; x_2+x_3+z_2+z_3; y_4+y_8; y_6-y_7\varepsilon^2; x_6+z_6-x_7\varepsilon^2-z_7\varepsilon^2; y_5+y_9$ |
| Z | Z_1 | $x_1; y_2+y_3; z_2-z_3; x_4; x_5; x_6+x_7\varepsilon^2; y_6-y_7\varepsilon^2; x_8+x_9; z_8-z_9$ |
| | Z_2 | $z_1; x_2-x_3; z_4; z_5; z_6+z_7\varepsilon^2; z_8+z_9; x_9-x_8$ |
| | Z_3 | $y_2-y_3; z_2+z_3; z_6-z_7\varepsilon^2; y_8-y_9$ |
| Z | Z_4 | $y_1; x_2+x_3; y_4; y_5; y_8+y_9; x_6-x_7\varepsilon^2; y_6+y_7\varepsilon^2$ |
| S | S_1 | $x_1+z_1; y_2+y_3; x_2+z_2-x_3-z_3; x_4+z_8; x_8+z_4; x_6+z_6+x_7\varepsilon^2+z_7\varepsilon^2; y_6-y_7\varepsilon^2; x_9+z_5; z_9+x_5$ |
| | S_2 | $x_1-z_1; x_2-z_2-x_3+z_3; x_9-z_5; z_9-x_5; x_4-z_8; z_4-x_8; x_6-z_6+x_7\varepsilon^2-z_7\varepsilon^2$ |
| | S_3 | $x_2-z_2+x_3-z_3; y_4-y_8; y_9-y_5; x_6-z_6+z_7\varepsilon^2-x_7\varepsilon^2$ |
| | S_4 | $y_1; x_2+x_3+z_2+z_3; y_2-y_3; x_6+z_6-x_7\varepsilon^2-z_7\varepsilon^2; y_6+y_7\varepsilon^2; y_4+y_8; y_5+y_9$ |
| Σ | Σ_1 | $x_1+y_1; x_2+x_3+y_2+y_3; z_2-z_3; x_4+y_6; x_6+y_4; x_8+x_9+y_8+y_9; z_9-z_8; x_5+y_7; x_7+y_5$ |
| | Σ_2 | $x_1-y_1; x_2-y_2+x_3-y_3; x_5-y_7; y_5-x_7; x_4-y_6; y_4-x_6; x_8+x_9-y_8-y_9$ |
| | Σ_3 | $x_2-y_2-x_3+y_3; x_9-y_9-x_8+y_8; z_4-z_6; z_5-z_7$ |

TABELA 2.7(cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS |
|---------------|---------------------------|---|
| Σ | Σ_4 | $z_1; x_2+y_2-x_3-y_3; z_2+z_3; z_4+z_6; z_5+z_7; x_9+y_9-x_8-y_8; z_8+z_9$ |
| Q | Q ₁ | $y_1-z_1; x_2+ix_3; y_2+iy_3; z_2+iz_3; x_4-x_5\varepsilon; y_4-z_5\varepsilon; z_4-y_5\varepsilon; x_6-x_9\varepsilon;$ $y_6-z_9\varepsilon; z_6-y_9\varepsilon; x_8-x_7\varepsilon; y_8-z_7\varepsilon; z_8-y_7\varepsilon$ |
| | Q ₂ | $x_1; y_1+z_1; x_2-ix_3; y_2-iy_3; z_2-iz_3; x_4+x_5\varepsilon; y_4+z_5\varepsilon; z_4+y_5\varepsilon; x_6+x_9\varepsilon;$ $y_6+z_9\varepsilon; z_6+y_9\varepsilon; x_8+x_7\varepsilon; y_8+z_7\varepsilon; z_8+y_7\varepsilon$ |
| A | A ₁ | $x_1; z_1; x_2-x_3; y_2+y_3; z_2-z_3; x_4; z_4; x_5; z_5; x_6+x_7\varepsilon^2; y_6-y_7\varepsilon^2;$ $z_6+z_7\varepsilon^2; x_8; z_8; x_9; z_9$ |
| | A ₂ | $y_1; x_2+x_3; y_2-y_3; z_2+z_3; y_4; y_5; x_6-x_7\varepsilon^2; y_6+y_7\varepsilon^2; z_6-z_7\varepsilon^2; y_8; y_9$ |
| B | B ₁ | $x_1; z_1; x_2-x_3; y_2+y_3; z_2-z_3; x_4; z_4; x_5; z_5; x_6+x_7\varepsilon^2; y_6-y_7\varepsilon^2;$ $z_6+z_7\varepsilon^2; x_8; z_8; x_9; z_9$ |
| B | B ₂ | $y_1; x_2+x_3; y_2-y_3; z_2+z_3; y_4; y_5; x_6-x_7\varepsilon^2; y_6+y_7\varepsilon^2; z_6-z_7\varepsilon^2; y_8; y_9$ |
| M | M ₁ | $x_1+y_1; z_1; x_2+y_2; x_3+y_3; z_2; z_3; x_4+y_6; x_6+y_4; z_4+z_6; x_5+y_7; y_5+x_7;$ $z_5+z_7; x_8+y_8; z_8; x_9+y_9; z_9$ |
| | M ₂ | $x_1-y_1; x_2-y_2; x_3-y_3; x_6-y_4; y_6-x_4; z_6-z_4; x_8-y_8; x_9-y_9; x_5-y_7; y_5-x_7;$ z_5-z_7 |
| N | N ₁ | $x_1; y_1; x_2+x_3; y_2+y_3; z_2-z_3; x_4; y_4; x_5; y_5; x_6; y_6; x_7; y_7; x_8+x_9;$ $y_8+y_9; z_8-z_9$ |
| | N ₂ | $z_1; x_2-x_3; y_2-y_3; z_2+z_3; z_4; z_5; z_6; z_7; x_8-x_9; y_8-y_9; z_8+z_9$ |
| H | H ₁ | $x_1; y_1; x_2+x_3; y_2+y_3; z_2-z_3; x_4; y_4; x_5; y_5; x_6; y_6; x_7; y_7; x_8+x_9;$ $y_8+y_9; z_8-z_9$ |
| | H ₂ | $z_1; x_2-x_3; y_2-y_3; z_2+z_3; z_4; z_5; z_6; z_7; x_8-x_9; y_8-y_9; z_8+z_9$ |

TABELA 2.7 (cont.)

| PONTO CRÍTICO | REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL | BASES IRREDUTÍVEIS |
|---------------|---------------------------|---|
| ⊙ | ⊙ 1 | $x_1+y_1; z_1; x_2+y_2; z_2; x_3+y_3; z_3; z_4+z_6; x_5+y_7; y_5+x_7; z_5+z_7; x_8+y_8;$ $z_8; x_9+y_9; z_9; x_4+y_6; x_6+y_4$ |
| 3 | ⊙ 2 | $x_1-y_1; x_2-y_2; x_3-y_3; x_6-y_4; y_6-x_4; z_6-z_4; x_8-y_8; x_9-y_9; x_5-y_7; y_5-x_7;$ z_5-z_7 |

III.3 - DISCUSSÕES

a) Modos do centro da Zona de Brillouin

Estes modos, conhecidos como modos de comprimento de onda longo, são melhor descritos em termos da notação de Schoenflies (no apêndice I é dada uma correspondência entre as notações de Schoenflies, Wheeler e aquela apresentada neste trabalho). Os modos acústicos se transformam de acordo com a representação Γ_{10} . Estes modos são conhecidos como modos dipolares (modos ativos no infravermelho). Os modos ativos no espalhamento Raman se transformam de acordo com as representações Γ_1 , Γ_3 , e Γ_4 .

De acordo com Wheeler e O Leary,⁽²²⁾ existem fortes ligações entre os átomos do grupo molecular ReCl_6 . Como resultado, existem duas regiões distintas de frequências de vibração, conhecidas como região externa e região interna, respectivamente. A região interna contém as frequências de vibração do grupo ReCl_6 . Devido à forte ligação entre os átomos deste grupo, as frequências da região interna são muito maiores que aquelas da região externa. Por conveniência, os grupos moleculares ReCl_6 e os átomos isolados serão denominados unidades. Cada unidade molecular tem três graus de liberdade de rotação e três de translação, enquanto os átomos isolados tem apenas três graus de liberdade de translação. O número total de modos normais, na região externa, pode ser escrito como $3p + 3q$ onde p é o número de unidades na célula primitiva e q é o número de unidades moleculares, na célula primitiva. O número total de modos, na região interna de frequências é dado por $3r - 3p - 3q = \sum_{i=1}^q (3r_i - 6)$, onde r é o número total de átomos na célula

primitiva e r_i é o número de átomos em cada unidade molecular.

Vamos agora aplicar as considerações anteriores a cristais com estrutura do tipo K_2ReCl_6 . Existem dois tipos de unidades em cada célula primitiva deste cristal, portanto, seu espaço de célula pode ser dividido como se segue

$$S_c = S_K \oplus S_G ,$$

onde G representa o grupo molecular $ReCl_6$. Para estudar os modos translacionais de vibração devemos considerar o espaço Euclidiano S_E , que se transforma de acordo com a representação Γ_{10} . Tais modos podem ser obtidos através do produto direto dos espaços de célula e Euclidiano,

$$S_T = S_c \otimes S_E$$

O número total destes modos normais é dado por

$$n_T = \Gamma_4(K_{xyz}) \oplus 2\Gamma_{10}(K_{xyz}, G_{xyz}) .$$

Excluindo translações puras, o número de modos translacionais óticos é dado por

$$n_T = \Gamma_4(K_{xyz}) \oplus \Gamma_{10}(K_{xyz}, G_{xyz}) .$$

Para modos de vibração do tipo rotacional, devemos considerar o espaço axial S_R , que se transforma de acordo com a representação Γ_5 e, no espaço S_c , devemos considerar somente as unidades moleculares. Estes modos normais podem ser obtidos através da seguinte consideração

$$S_{Rot} = S_c \otimes S_R .$$

O número total de modos rotacionais é dado por

$$n_{Rot} = \Gamma_5(G_{xyz})$$

Portanto, o número total de modos, na região externa de frequências é dado por

$$n_{\text{Ext}} = \Gamma_4(K_{xyz}) \oplus \Gamma_5(G_{xyz}) \oplus 2\Gamma_{10}(K_{xyz}, G_{xyz}).$$

As representações gráficas destes modos podem ser encontradas à partir dos vetores básicos de cada modo. Utilizando-se a tabela 2.7, obtemos

$$\Gamma_4^{(a)} : x_2 - x_3$$

$$\Gamma_5^{(a)} : R_x(G) = y_8 - y_9 + z_7 - z_6$$

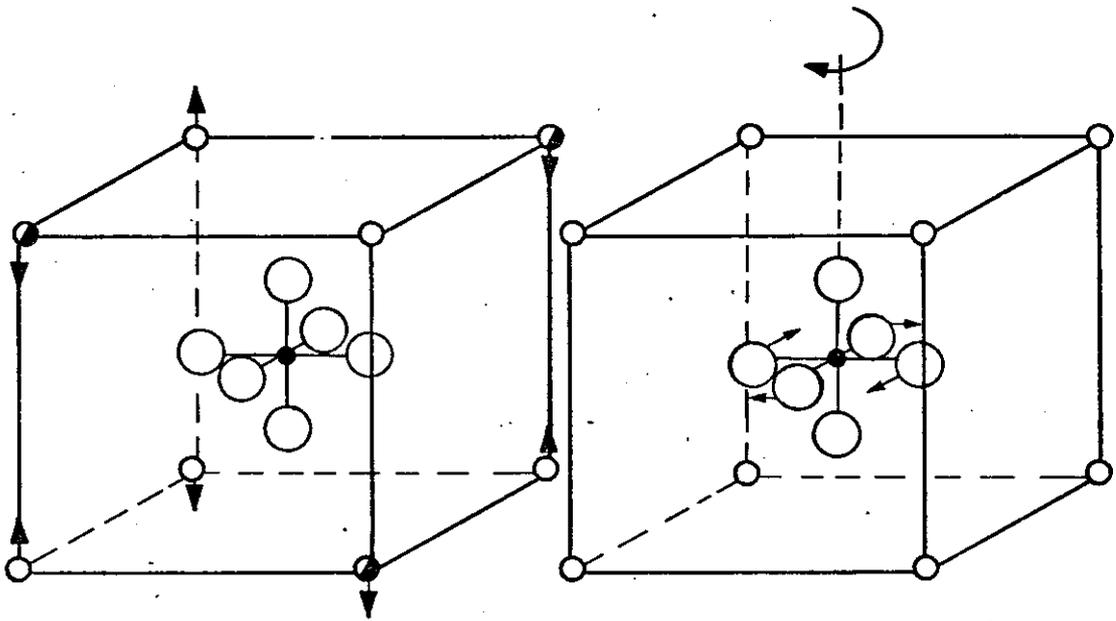
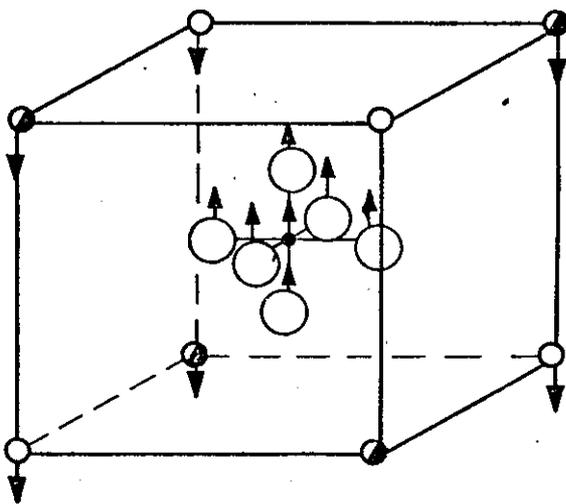
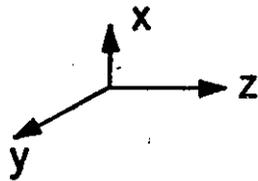
$$\Gamma_{10}^{(a)} : x_6, x_2 + x_3,$$

onde $R_x(G)$ representa a rotação do grupo ReCl_6 em torno do eixo x , e o índice superior (a) indica que os modos são degenerados. Os parceiros degenerados destes modos podem ser obtidos substituindo-se x por y e z , respectivamente. Os vetores básicos das representações Γ_4 e Γ_5 nos fornecem os modos normais de vibração diretamente, enquanto no caso do modo Γ_{10} , devemos fazer uma combinação linear dos vetores básicos. Desde que um dos modos Γ_{10} é translacional puro, é fácil determinar quais são as constantes da combinação linear. Os modos óticos de simetria Γ_{10} podem ser escritos como:

$$\frac{\sqrt{2} m_2}{\sqrt{m_1^2 + 2m_2^2}} x_6 - \frac{m_1}{\sqrt{2} \sqrt{m_1^2 + 2m_2^2}} (x_2 + x_3)$$

Estes modos são mostrados graficamente na figura 3.1. No modo Γ_4 , o grupo ReCl_6 permanece em repouso e os dois átomos de potássio movem-se uns contra os outros. Este modo é ativo no espalhamento Raman mas não produz qualquer variação no momento de dipolo do cristal. No modo Γ_{10} , o grupo ReCl_6 move-se contra os átomos de potássio. Se o cristal tem tendência a ser ferroelétrico, este modo poderia ser do tipo "soft". O mo-

Fig 3.1

 (Γ_4) (Γ_5)  (Γ_{10})

○ - Cl ○ - K(2) ● - K(3) ○ - Re

do Γ_5 é do tipo rotacional, no qual o grupo ReCl_6 executa um movimento de libração em torno dos eixos principais. De acordo com Wheeler e O Leary⁽²²⁾ a frequência deste modo decresce, à medida em que a temperatura é reduzida. O K_2ReCl_6 efetua uma transição de fase estrutural à 111°K pelo amortecimento deste modo. A simetria do cristal após a transição poderia ser C_{4h}^5 , com uma fórmula de K_2ReCl_6 por célula primitiva. A relação entre as antigas e as novas coordenadas dos átomos de cloro poderia ser⁽³²⁾

| C_{4h}^5 | | | C_{4h}^5 | | |
|----------------|---------|------|----------------|---------|------|
| Simetria local | Posição | | Simetria local | Posição | |
| 4 mm | u | 0 0 | m | u | v 0 |
| 4 mm | -u | 0 0 | m | -u | -v 0 |
| 4 mm | 0 | u 0 | m | v | u 0 |
| 4 mm | 0 | -u 0 | m | -v | -u 0 |
| 4 mm | 0 | 0 u | 4 | 0 | 0 w |
| 4 mm | 0 | 0 -u | 4 | 0 | 0 -w |

Vamos agora construir os modos normais para a região interna, utilizando os vetores básicos apresentados na tabela 2.7. Estes modos, além de serem ortonormais entre si, são ortonormais aos modos externos mencionados anteriormente. Além disso, sabe-se que o centro de massa permanece em repouso em cada modo normal do centro da zona. Estes dois fatos nos permitem escrever estes modos como

$$\Gamma_1 : x_4 - x_5 + y_6 - y_7 + z_8 - z_9$$

$$\Gamma_3^{(a)} : x_4 - x_5 + y_6 - y_7 - 2z_8 + 2z_9$$

$$\Gamma_4^{(a)} : y_8 - y_9 + z_6 - z_7$$

$$\Gamma_9^{(a)} : x_8 + x_9 - x_6 - x_7$$

TABELA 3.1

| | Γ_1 | Γ_3 | Γ_{10} | Γ_{10} | Γ_4 | Γ_9 | Γ_{10} | Γ_4 | Γ_5 |
|--------------------------------|------------|------------|---------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ | 344 | 315 | 337 | 200 | 180 | — | 133 | 127 | — |
| K_2PtCl_6 | 348 | 318 | 342 | 183 | 171 | — | — | — | — |
| Rb_2PtCl_6 | 344 | 315 | 338 | 191 | 172 | — | 73 | — | — |
| Cs_2PtCl_6 | 335 | 311 | 331 | 187 | 170 | — | 70 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ | 213 | 190 | 243 | 146 | 137 | — | 110 | 92 | — |
| K_2OsCl_6 | 354 | 269 | 325 | 178 | 171 | — | 88 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ | 320 | 235 | 326 | 187 | 181 | — | 132 | 125 | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ | 351 | 272 | 317 | 176 | 180 | — | 123 | — | — |
| K_2ReCl_6 | 256 | 283 | 320 | 173 | 177 | — | 84 | — | — |
| Rb_2ReCl_6 | 353 | 291 | 318 | 170 | 177 | — | 70 | 62 | — |
| Cs_2ReCl_6 | 346 | 288 | 313 | 174 | 183 | — | 68 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ | 318 | 289 | 346 | 200 | 178 | — | 142 | 126 | — |
| K_2PdCl_6 | 324 | 293 | 356 | 174 | 170 | — | 92 | 71 | — |
| Rb_2PdCl_6 | 314 | 287 | 351 | 161 | 175 | — | 86 | — | — |
| Cs_2PdCl_6 | 310 | 270 | 345 | 156 | 173 | — | 76 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ | 318 | 238 | 314 | 178 | 169 | — | 125 | 115 | — |
| K_2SnCl_6 | 321 | 242 | 320 | 172 | 170 | — | 84 | 73 | — |
| Rb_2SnCl_6 | 318 | 240 | 316 | 174 | 169 | — | 70 | 59 | — |
| Cs_2SnCl_6 | 310 | 231 | 309 | 172 | 168 | — | 69 | 53 | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ | 192 | 142 | 227 | 129 | 121 | — | 101 | 95 | — |
| Rb_2SnBr_6 | 192 | 142 | 226 | 118 | 107 | — | 56 | — | — |
| Cs_2SnBr_6 | 185 | 138 | 222 | 118 | 109 | — | 61 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ | 293 | 218 | 281 | 150 | 154 | — | 108 | 85 | — |
| Rb_2PbCl_6 | 290 | 220 | 285 | 143 | 151 | — | 61 | — | — |
| Cs_2PbCl_6 | 283 | 212 | 278 | 143 | 150 | — | 61 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ | 646 | 466 | 721 | 476 | 403 | — | 185 | 181 | — |
| K_2SiF_6 | 660 | 475 | 737 | 480 | 410 | — | 145 | — | — |
| Rb_2SiF_6 | 654 | 480 | 733 | 477 | 402 | — | 113 | — | — |
| Cs_2SiF_6 | 647 | 469 | 722 | 474 | 401 | — | 104 | 95 | — |

$$\Gamma_{10}^{(a)} : Ax_1 - B(x_4+x_5)$$

$$\Gamma_{10}^{(a)} : Cx_1 + D(x_4+x_5) - E(x_6+x_7+x_8+x_9)$$

Como mencionado anteriormente, o índice (a) indica que os modos são degenerados. Estes modos não são certamente normalizados. Algumas das constantes da combinação linear podem ser eliminadas pelo uso de condições de ortonormalidade. Estes modos são representados na figura 3.2. Existem muitos cristais da família R_2MX_6 com estrutura O_h^5 , que foram estudados através de técnicas Raman e infravermelho. (33) Dados referentes a esses cristais são apresentados na tabela 3.1.

b) Ponto X

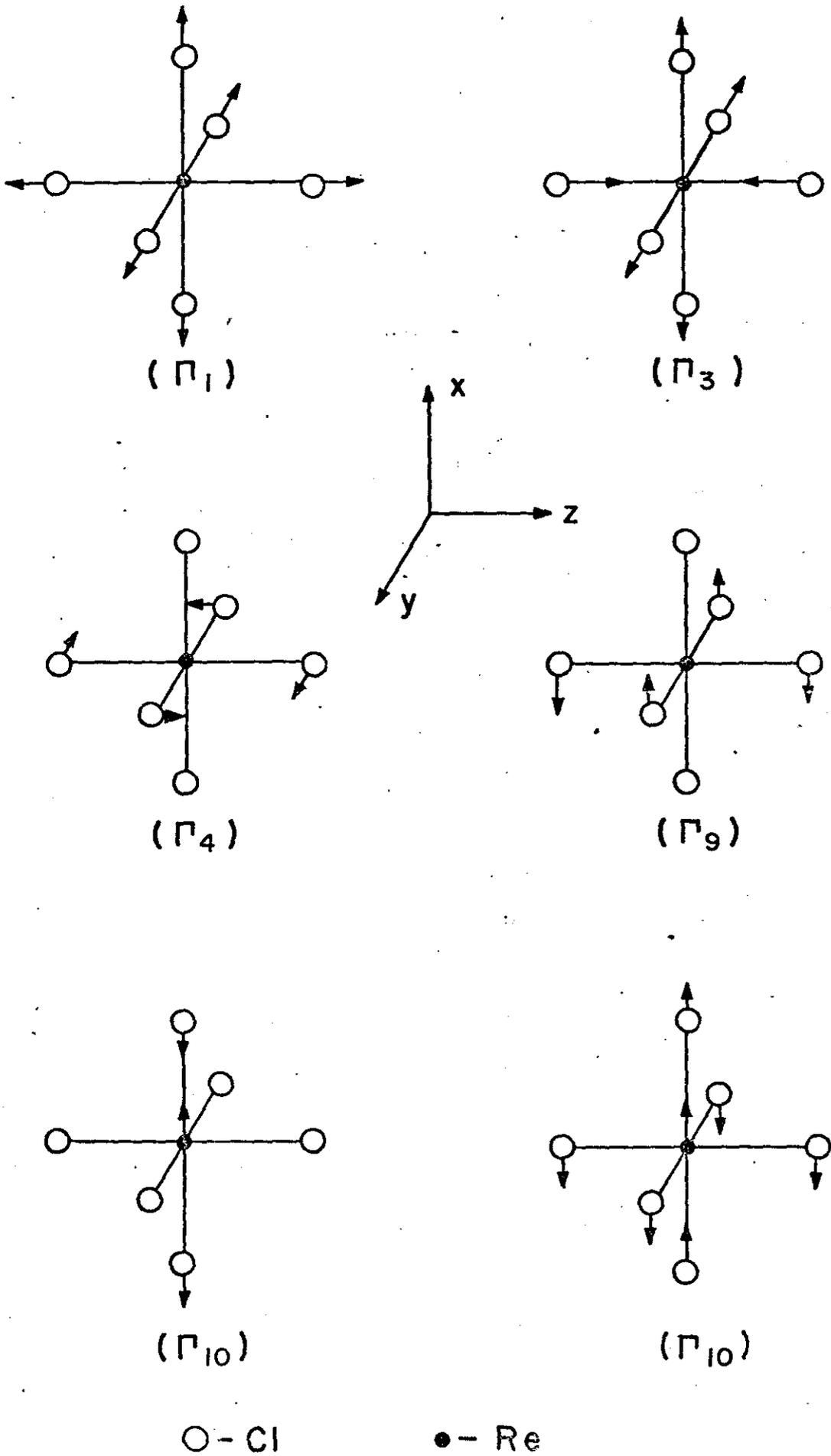
Este ponto está localizado sobre a superfície da zona de Brillouin, e tem simetria D_{4h} . Os resultados da análise de modos normais mostram que eles são classificados como $3X_1 \oplus X_2 \oplus X_3 \oplus X_4 \oplus 3X_5 \oplus 3X_7 \oplus X_8 \oplus X_9 \oplus 5X_{10}$. Seus vetores básicos, obtidos pela técnica de operadores de projeção são apresentados na tabela 2.7. Se assumirmos fortes ligações entre os átomos de Cl e Re, poderemos considerar o movimento deste grupo contra outros grupos semelhantes e também contra os átomos de potássio. Neste caso os modos de vibração de rede do tipo translacional e vibracional serão dados por

$$n_T = X_1 \oplus X_5 \oplus X_7 \oplus X_8 \oplus 2X_{10}$$

$$n_{Rot} = X_2 \oplus X_5$$

Os vetores básicos destes modos podem ser separados dos vetores básicos dos modos internos através de uma cuidadosa observação dos vetores listados na tabela 2.7. Considerando que existe uma grande diferença entre magnitudes das forças externas e internas do cristal, nós podemos obter os seguintes modos normais, para a região externa de vibração

Fig 3.2



$$X_1 : y_2 + y_3$$

$$X_2 : 2z_4 - 2z_5 + z_9 - z_8 + x_9 - x_8$$

$$X_5^{(a)} : x_2 - x_3, C_1(y_4 - y_5) - C_2(x_6 - \varepsilon^2 x_7)$$

$$X_7 : y_1$$

$$X_8 : y_2 - y_3$$

$$X_{10}^{(a)} : C_3 z_1 + C_4(x_2 - x_3),$$

onde os C_i são constantes da combinação linear, que em geral são funções das forças no cristal. Como mencionado anteriormente, o índice superior (a) indica que o modo normal é degenerado. Os modos normais apresentados acima não são normalizados. Para representarmos os modos normais graficamente, precisamos utilizar a expressão que fornece os deslocamentos dos átomos. (eq. 1.6, cap. II)

$$u_{\alpha}(\frac{1}{K}) = \frac{A_{\alpha j}}{\sqrt{m_K}} e^{\frac{\bar{q} \cdot \bar{r}_j}{K\alpha}} e^{i(\bar{q} \cdot \bar{x}(\frac{1}{K}) - \omega_{\alpha j} \cdot t)}$$

Através desta equação podemos estudar os modos normais graficamente, em qualquer instante de tempo. O modo rotacional da rede, pertencente à representação X_2 , é de interesse, pois ele poderia ser responsável por uma transição antiferroelétrica (se ela existir) do cristal. Existem dois modos que pertencem a simetria X_5 , um é do tipo translacional puro e outro do tipo rotacional. Negligenciando as amplitudes, as massas, e as constantes C_i , os vetores deslocamento para os átomos, na célula primitiva, com $l=0$, podem ser escritos como se segue:

$$u_{X_5}^{(a)} : x_2 - x_3 ; y_4 - y_5 - \varepsilon(x_6 - x_7)$$

$$u_{X_2} : 2z_4 - 2z_5 + z_9 - z_8 + x_9 - x_8$$

No primeiro modo, os dois átomos de potássio movem-se uns contra os outros. O segundo modo é de característica rotacional. Entretanto em geral, existe uma diferença de amplitude e de fase entre os movimentos dos átomos 4, 5 e 6, 7. Para o caso em que $U \approx 0.25$, estes átomos irão se mover com a mesma amplitude, e com uma diferença de fase de $\pi/2$, entre os deslocamentos dos átomos 4, 5 e 6, 7. Em outras palavras, quando os átomos 4 e 5 estão na posição de máxima amplitude os átomos 6 e 7 estão na posição de equilíbrio, e vice-versa. Similarmente, existe uma diferença de fase de $\pi/2$ entre o movimento dos átomos Re e os átomos de potássio, nos modos normais que pertencem à simetria X_{10} , situados na célula primitiva com $l = 0$. Em todas as outras vibrações externas, os átomos movem-se em fase. Os deslocamentos dos modos normais de simetria X_5 e X_{10} , são mostrados na figura 3.3. As linhas pontilhadas indicam o deslocamento dos átomos no instante $t = \pi/2\omega$ e as linhas cheias no instante $t = 0$. Devemos tomar cuidado, ao desenhar o deslocamento de átomos de potássio pertencentes à células primitivas diferentes. Os modos normais para a região interna podem ser escritos como se segue

$$X_1 : C_5(x_4 - x_5 + z_8 - z_9) \pm C_6(y_6 - \varepsilon^2 y_7)$$

$$X_3 : x_4 - x_5 - z_8 + z_9$$

$$X_4 : z_4 - z_5 + x_8 - x_9$$

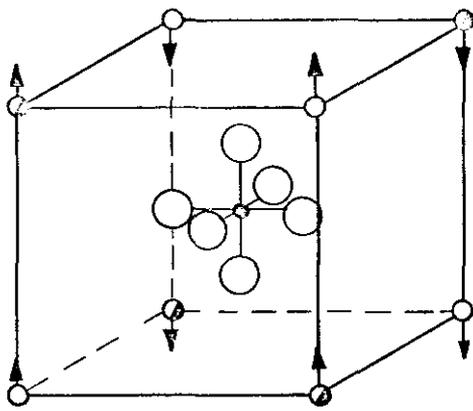
$$X_5^{(a)} : C_7(y_4 - y_5) + C_8(x_6 - \varepsilon^2 x_7)$$

$$X_7 : C_9(y_4 + y_5 + y_8 + y_9) \pm C_{10}(y_6 + y_7 \varepsilon^2)$$

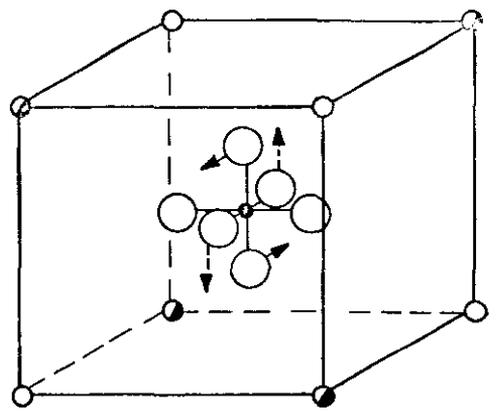
$$X_9 : y_4 + y_5 - y_8 - y_9$$

$$X_{10}^{(a)} : C_{11}(z_4 + z_5 + z_8 + z_9) \pm C_{12}(z_6 + \varepsilon^2 z_7); z_4 + z_5 - z_8 - z_9$$

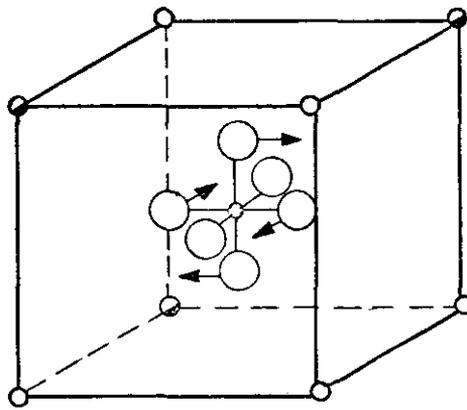
Fig 3.3



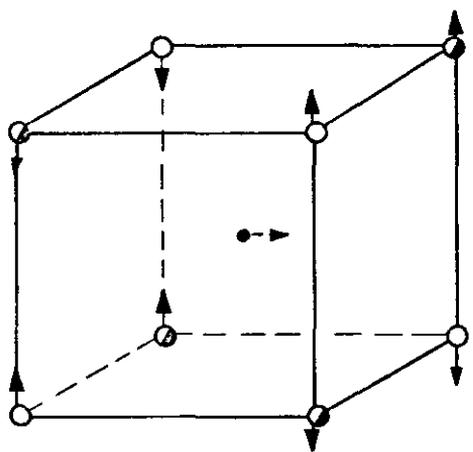
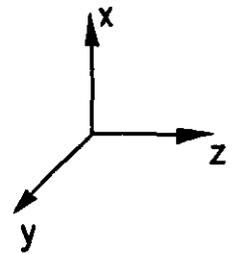
(X₅)



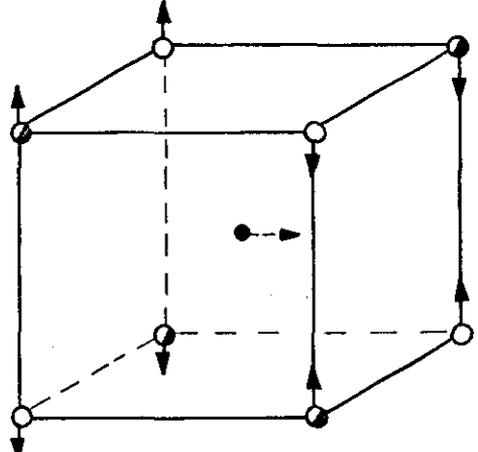
(X₅)



(X₂)



(X₁₀)



(X₁₀)

○ - Cl ○ K(2) ● K(3) ● Re

Os modos normais para a representação X_{10} foram escolhidos criticamente de maneira semelhante aos modos sob as representações X_7 e X_9 . Poderiam, entretanto, serem escolhidas outras combinações lineares para estes modos. Como no caso dos modos externos, para representarmos os deslocamentos dos átomos nestes modos devemos fazer uso da eq. (1.6), cap, II.

c) Ponto Δ

Este ponto está situado sobre a linha que liga o centro da zona de Brillouin ao ponto X. Sua simetria é C_{4v} . Os modos normais na região externa podem ser classificados como se segue

$$n_T = 2\Delta_1 \oplus \Delta_4 \oplus 3\Delta_5$$

$$n_{Rot} = \Delta_2 \oplus \Delta_5$$

Procedendo como no caso dos pontos Γ e X, podemos encontrar os modos normais para o ponto Δ , que são dados por

$$\Delta_1 : C_1 y_1 \pm C_2 (y_2 + y_3)$$

$$\Delta_2 : x_9 - x_8 - z_5 + z_4$$

$$\Delta_4 : y_2 - y_3$$

$$\Delta_5^{(a)} : C_3 z_1 \pm C_4 (z_2 + z_3); x_2 - x_3; C_5 (y_8 - y_9) + C_6 z_7 - C_7 z_6.$$

Os dois primeiros modos apresentados sob a representação $\Delta_5^{(a)}$, obtidos através da combinação linear dos oito vetores básicos sob essa representação, foram construídos semelhantes aos modos de simetria Δ_1 . Similarmente, o modo rotacional foi obtido considerando-se os dois limites de existência do ponto Δ no espaço q. Se nós encontrarmos os vetores deslocamento para os modos normais acima e fizermos a sua representa-

ção gráfica, nós teremos uma idéia dos deslocamentos atômicos em função da propagação da onda. As relações de compatibilidade entre os modos normais nos pontos X e Γ podem ser escritas com o auxílio do ponto Δ e são dadas por

| | | | | | | | | | |
|------------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | Γ_5 | Γ_6 | Γ_7 | Γ_8 | Γ_9 | Γ_{10} |
| Δ_1 | Δ_2 | $\Delta_1 \oplus \Delta_3$ | $\Delta_2 \oplus \Delta_4$ | $\Delta_2 \oplus \Delta_5$ | Δ_2 | Δ_1 | $\Delta_2 \oplus \Delta_3$ | $\Delta_3 \oplus \Delta_5$ | $\Delta_1 \oplus \Delta_5$ |

| | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | X_8 | X_9 | X_{10} |
| Δ_1 | Δ_2 | Δ_3 | Δ_4 | Δ_5 | Δ_2 | Δ_1 | Δ_4 | Δ_3 | Δ_5 |

Nós não tentamos representar graficamente os modos de vibração de outros pontos críticos porque, de acordo com O Leary e Wheeler⁽²²⁾, somente modos pertencentes ao centro da zona de Brillouin e ao ponto X são envolvidos em uma ou outra transição em uma variedade destes cristais. Nós, entretanto, derivamos as relações de compatibilidade entre diferentes pontos críticos, e estas são apresentadas no apêndice.

d) Relações de Dispersão de Fonons

Para determinarmos as relações de dispersão de fonons, nós precisamos conhecer suas frequências e suas simetrias para todos os vetores de onda ao longo de uma direção de interesse. Se as frequências forem obtidas experimentalmente (por exemplo, à partir de medidas de espalhamento inelástico de neutrons) uma comparação entre valores observados e calculados do fator de estrutura pode ser usada para determinar suas simetrias. Na maioria dos casos, entretanto, não dispomos destes dados. Uma outra possibilidade é utilizar as frequências dos fonons do centro da zona de Brillouin, (observados através de técnicas Raman e infravermelho) no cálculo de parâmetros desco

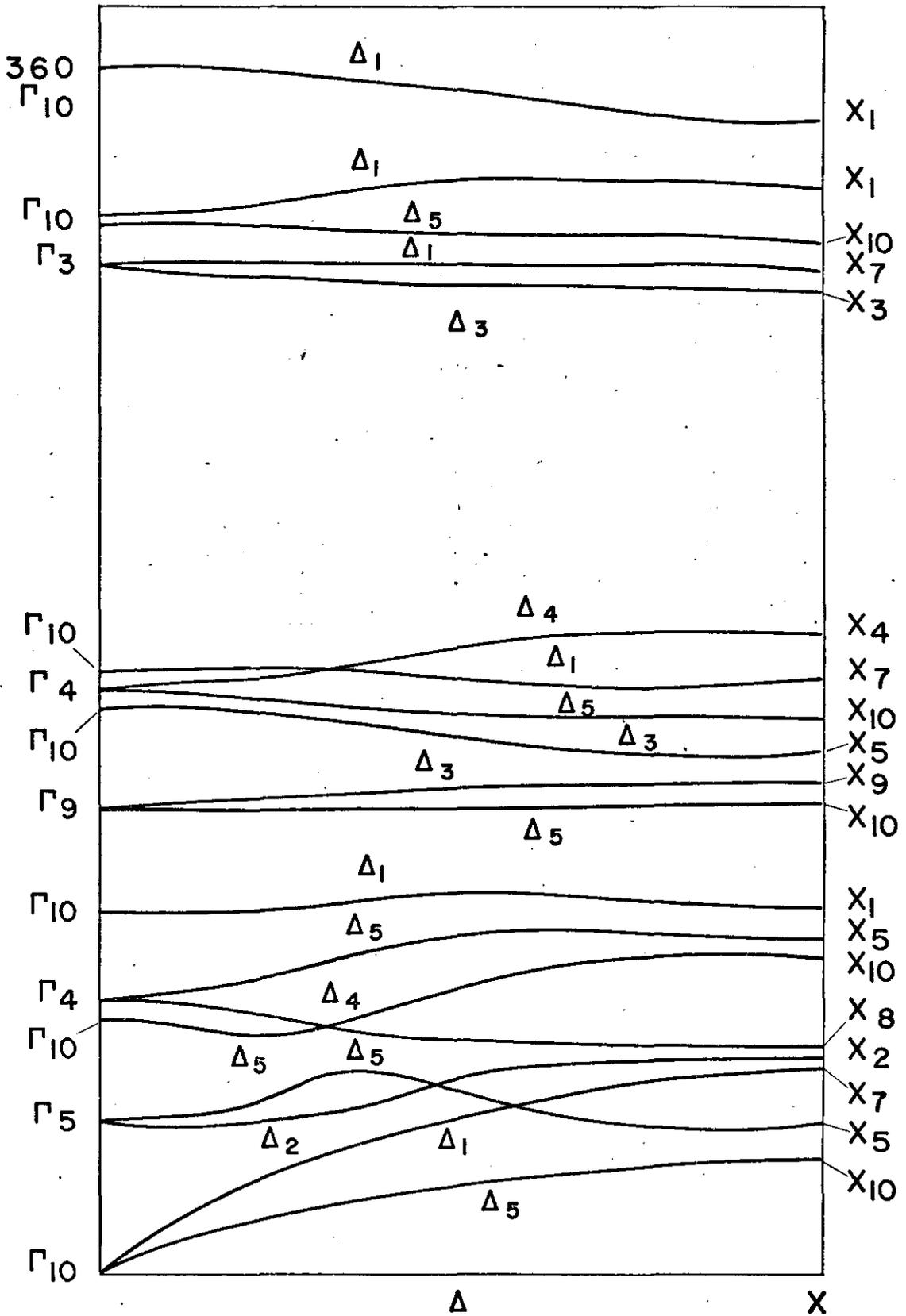
nhecidos do modelo dinâmico utilizado, o que possibilita o cálculo das frequências em outros pontos críticos. O Leary e Wheeler⁽²²⁾ utilizaram em seus cálculos o modelo do íon rígido. A partir dos dados fornecidos por esses autores, e dos vetores básicos e relações de compatibilidade derivados neste trabalho, nós traçamos curvas de dispersão (qualitativamente) ao longo da direção X. Estas curvas são mostradas na figura 3.4.

III.4 - CONCLUSÃO

Utilizando o método da representação de multiplicadores, estudamos os modos normais de vibração de cristais com a estrutura do K_2ReCl_6 . O espectro de vibração destes cristais foi dividido em duas regiões chamadas externa e interna, respectivamente. O modo libracional que se transforma sob a representação Γ_5 é responsável por uma transição de fase do tipo "displacive", na qual o cristal passa a pertencer ao grupo espacial C_{4h}^5 .

Presumivelmente, a análise de modos normais apresentada neste trabalho será bastante útil em trabalhos de espalhamento inelástico de neutrons ou em cálculos de dinâmica de redes. Vários auto-vetores obtidos podem ser utilizados para explorar a possibilidade de transições de fase estruturais decorrentes de vibrações da rede cristalina.

Fig. 3.4



APÊNDICE I

I.a - Relação entre as notações de O. Leary e Wheeler⁽²²⁾, Schoenflies e aquela utilizada neste trabalho

| | | | | | | | | | | |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | Γ_5 | Γ_6 | Γ_7 | Γ_8 | Γ_9 | Γ_{10} |
| OLW | Γ_1^+ | Γ_2^+ | Γ_3^+ | Γ_5^+ | Γ_4^+ | Γ_1^- | Γ_2^- | Γ_3^- | Γ_5^- | Γ_4^- |
| Schoenflies | A_{1g} | A_{2g} | E_g | T_{2g} | T_{1g} | A_{1u} | A_{2u} | E_u | T_{2u} | T_{1u} |
| | | | | F_{2g} | F_{1g} | | | | F_{2u} | F_{1u} |

| | | | | | | | | | | |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | X_8 | X_9 | X_{10} |
| OLW | X_1^+ | X_4^+ | X_2^+ | X_3^+ | X_5^+ | X_1^- | X_4^- | X_2^- | X_3^- | X_5^- |

I.b - Relações de Compatibilidade

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | Γ_5 | Γ_6 | Γ_7 | Γ_8 | Γ_9 | Γ_{10} | L_1 | L_2 | L_3 | L_4 | L_5 | L_6 |
| Λ_1 | Λ_2 | Λ_3 | $\Lambda_1 \oplus \Lambda_3$ | $\Lambda_2 \oplus \Lambda_3$ | Λ_2 | Λ_1 | Λ_3 | $\Lambda_2 \oplus \Lambda_3$ | $\Lambda_1 \oplus \Lambda_3$ | Λ_1 | Λ_2 | Λ_3 | Λ_1 | Λ_2 | Λ_3 |

| | | | | | |
|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|
| L_1 | L_2 | L_3 | L_4 | L_5 | L_6 |
| M_1 | M_2 | $M_1 \oplus M_2$ | M_1 | M_2 | $M_1 \oplus M_2$ |

| | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| K_1 | K_2 | K_3 | K_4 |
| M_1 | M_2 | M_3 | M_4 |

| | | | | | |
|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|
| L_1 | L_2 | L_3 | L_4 | L_5 | L_6 |
| Q_1 | Q_2 | $Q_1 \oplus Q_2$ | Q_2 | Q_1 | $Q_1 \oplus Q_2$ |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------------------|
| W_1 | W_2 | W_3 | W_4 | W_5 |
| Q_1 | Q_2 | Q_1 | Q_2 | $Q_1 \oplus Q_2$ |

| | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| K_1 | K_2 | K_3 | K_4 |
| N_1 | N_2 | N_3 | N_4 |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------------------|
| W_1 | W_2 | W_3 | W_4 | W_5 |
| N_1 | N_2 | N_2 | N_1 | $N_1 \oplus N_2$ |

| | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| U_1 | U_2 | U_3 | U_4 |
| B_1 | B_2 | B_3 | B_4 |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------|
| W_1 | W_2 | W_3 | W_4 | W_5 |
| B_1 | B_2 | B_2 | B_1 | $B_1 B_2$ |

| | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-----------|
| W_1 | W_2 | W_3 | W_4 | W_5 |
| Z_1 | Z_2 | Z_3 | Z_1 | $Z_2 Z_4$ |

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | X_7 | X_8 | X_9 | X_{10} |
| Z_1 | Z_2 | Z_1 | Z_2 | $Z_3 \oplus Z_4$ | Z_3 | Z_4 | Z_3 | Z_4 | $Z_1 \oplus Z_2$ |

| | | | | | | | | | |
|------------|------------|----------------------------|--|--|------------|------------|----------------------------|--|--|
| Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | Γ_5 | Γ_6 | Γ_7 | Γ_8 | Γ_9 | Γ_{10} |
| Σ_1 | Σ_2 | $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2$ | $\Sigma_1 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$ | $\Sigma_2 \oplus \Sigma_3 \oplus \Sigma_4$ | Σ_3 | Σ_4 | $\Sigma_3 \oplus \Sigma_4$ | $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2 \oplus \Sigma_4$ | $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2 \oplus \Sigma_4$ |

| | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| Σ_1 | Σ_2 | Σ_3 | Σ_4 |
| K_1 | K_2 | K_3 | K_4 |

PUNTO CRITICO

| O_h | i_d | σ^x | σ^y | S_4^{3z} | S_4^z | S_4^{3x} | S_4^x | S_4^{3y} | S_4^y | σ^{xy} | σ^{xz} | σ^{yz} | $\sigma^{\bar{x}y}$ | $\sigma^{\bar{x}z}$ | $\sigma^{\bar{y}z}$ | S_6^{5xyz} | S_6^{xyz} | $S_6^{x\bar{y}z}$ | $S_6^{5\bar{x}yz}$ | $S_6^{\bar{x}yz}$ | $S_6^{5\bar{x}yz}$ | $S_6^{x\bar{y}\bar{z}}$ | $S_6^{5x\bar{y}\bar{z}}$ | |
|---------------|-------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|-------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|----|
| Γ_1 | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Γ_2 | — | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Γ_3 | 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | -a | -a | -a | -a | 1 | -a | -a | 1 | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a |
| | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | -b | -b | b | b | 0 | b | -b | 0 | b | -b | -b | b | b | -b | -b | b | b | -b | -b |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | -b | -b | b | b | 0 | b | -b | 0 | b | -b | -b | b | b | -b | -b | b | b | -b | -b |
| | 22 | 1 | 1 | -1 | -1 | a | a | a | a | -1 | a | a | -1 | a | a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a | -a |
| Γ_4 | 11 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | 22 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 |
| | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 |
| | 32 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 33 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Γ_5 | 11 | 1 | -1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | 22 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 |
| | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 |
| | 32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| 33 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Γ_6 | — | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| Γ_7 | — | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| Γ_8 | 11 | -1 | -1 | -1 | -1 | a | a | a | a | -1 | a | a | -1 | a | a | a | a | a | a | a | a | a | a | a |
| | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | -b | -b | -b | -b | 0 | b | b | 0 | b | -b | -b | b | b | -b | -b | b | b | -b | -b |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | b | b | -b | -b | 0 | b | b | 0 | b | -b | -b | b | b | -b | -b | b | b | -b | -b |
| | 22 | -1 | -1 | 1 | 1 | a | a | -a | -a | 1 | -a | -a | 1 | -a | -a | a | a | a | a | a | a | a | a | a |
| Γ_9 | 11 | -1 | -1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 |
| | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | 22 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 32 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 33 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Γ_{10} | 11 | -1 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 21 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| | 22 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 23 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 33 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

R_x, R_y, R_z

x, y, z

| PONTO CRITICO | $D_{2d}(x)$ | ij | E | U^x | S_4^x | S_4^x | U^{yz} | U^{yz} | σ^y | σ^z |
|---------------|-------------|------|-----|-------|---------|---------|----------|----------|------------|------------|
| W | w_1 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | w_2 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| | w_3 | -- | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| | w_4 | -- | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| | w_5 | 11 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 |
| | 12 | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 | |
| | 21 | 0 | 0 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0 | 0 | |
| | 22 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 | |

| PONTO CRITICO | $C_s(y)$ | E | σ^y |
|---------------|------------|-----|------------|
| A, B | A_1, B_1 | 1 | 1 |
| | A_2, B_2 | 1 | -1 |

| PONTO CRITICO | $C_s(z)$ | E | σ^z |
|---------------|----------------|-----|------------|
| N, \bar{N} | $N_1, \bar{1}$ | 1 | 1 |
| | $N_2, \bar{2}$ | 1 | -1 |

| PONTO CRITICO | $C_{4v}(y)$ | ij | E | C_4^y | C_2^y | C_2^y | σ^x | σ^z | σ^{xz} | $\sigma^{\bar{x}z}$ |
|---------------|-------------|------|-----|---------|---------|---------|------------|------------|---------------|---------------------|
| Δ | Δ_1 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Δ_2 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| | Δ_3 | -- | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| | Δ_4 | -- | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| | Δ_5 | 11 | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| | 12 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 1 | |
| | 21 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | |
| | 22 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | -1 | 0 | 0 | |

| PONTO CRITICO | $C_s(xy)$ | E | σ^{xy} |
|---------------|-----------|-----|---------------|
| M | $M_1, 1$ | 1 | 1 |
| | $M_2, 2$ | 1 | -1 |

| PONTO CRITICO | $C_2(\bar{y}z)$ | E | $U^{\bar{y}z}$ |
|---------------|-----------------|-----|----------------|
| Q | Q_1 | 1 | 1 |
| | Q_2 | 1 | -1 |

| PONTO CRITICO | $D_{3d}(xyz)$ | ij | E | C_3^{xyz} | C_3^{xyz} | $\sigma^{\bar{x}z}$ | $\sigma^{\bar{x}y}$ | $\sigma^{\bar{y}z}$ | I | S_6^{xyz} | S_6^{xyz} | $U^{\bar{x}y}$ | $U^{\bar{x}z}$ | $U^{\bar{y}z}$ |
|---------------|---------------|------|-----|-------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
| L | L_1 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | L_2 | -- | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| | L_3 | 11 | 1 | -a | -a | -a | 1 | -a | 1 | -a | -a | 1 | -a | -a |
| | | 12 | 0 | -b | b | b | 0 | -b | 0 | -b | -b | 0 | b | -b |
| | | 21 | 0 | b | -b | -b | 0 | b | 0 | b | b | 0 | -b | -b |
| | | 22 | 1 | -a | -a | a | -1 | a | -1 | -a | -a | -1 | a | a |
| L_4 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| L_5 | -- | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | |
| L_6 | 11 | 1 | -a | -a | -a | 1 | a | -1 | a | a | 1 | -a | -a | |
| | 12 | 0 | -b | b | -b | 0 | b | 0 | -b | b | 0 | b | -b | |
| | 21 | 0 | b | -b | -b | 0 | b | 0 | b | -b | 0 | b | -b | |
| | 22 | 1 | -a | -a | -a | 1 | -a | -1 | a | a | -1 | a | a | |

| PONTO CRITICO | $C_{3v}(xyz)$ | ij | E | C_3^{xyz} | C_3^{xyz} | $\sigma^{\bar{x}y}$ | $\sigma^{\bar{x}z}$ | $\sigma^{\bar{y}z}$ |
|---------------|---------------|------|-----|-------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Λ | Λ_1 | -- | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Λ_2 | -- | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| | Λ_3 | 11 | 1 | -a | -a | -1 | a | a |
| | | 12 | 0 | -b | b | 0 | -b | b |
| | | 21 | 0 | b | -b | 0 | -b | b |
| | | 22 | 1 | -a | -a | 1 | -a | -a |

| PONTO CRITICO | $C_{2v}(x)$ | E | U^x | σ^y | σ^z |
|---------------|-------------|-----|-------|------------|------------|
| Z | Z_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Z_2 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| | Z_3 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| | Z_4 | 1 | -1 | -1 | 1 |

| PONTO CRITICO | D(y) 4h | ij | E | σ^y_4 | U^y | σ^z_4 | U^z | U^{xz} | $U^{\bar{x}z}$ | I | S^y_4 | S^z_4 | σ^y | σ^x | σ^z | σ^{xz} | $\sigma^{\bar{x}z}$ | |
|---------------|-----------------|----|---|--------------|-------|--------------|-------|----------|----------------|----|---------|---------|------------|------------|------------|---------------|---------------------|----------------|
| X | X ₁ | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | X ₂ | - | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | R _y |
| | X ₃ | - | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| | X ₄ | - | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | |
| Y | X ₅ | 11 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 |
| | | 12 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 |
| | | 21 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 |
| | | 22 | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| | X ₆ | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| | X ₇ | - | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | X ₈ | - | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | |
| | X ₉ | - | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| Z | X ₁₀ | 11 | 1 | 0 | -1 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| | | 12 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 |
| | | 21 | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 |
| | | 22 | 1 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 | -1 | 1 | 0 | 0 |

| PONTO CRITICO | C(xy) 2v | E | U^{xy} | σ^z | $\sigma^{\bar{x}y}$ | |
|---------------|---------------------------------|---|----------|------------|---------------------|---------------------|
| K, E | K ₁ , E ₁ | 1 | 1 | 1 | 1 | x+y |
| | K ₂ , E ₂ | 1 | -1 | 1 | -1 | x-y, R _z |
| | K ₃ , E ₃ | 1 | 1 | -1 | -1 | R _{xy} |
| | K ₄ , E ₄ | 1 | -1 | -1 | 1 | z, R _{xy} |

| PONTO CRITICO | C(xz) 2v | E | $U^{\bar{x}z}$ | σ^y | σ^{xz} | |
|---------------|---------------------------------|---|----------------|------------|---------------|---------------------|
| U, S | U ₁ , S ₁ | 1 | 1 | 1 | 1 | x-z |
| | U ₂ , S ₂ | 1 | -1 | 1 | -1 | x+z, R _y |
| | U ₃ , S ₃ | 1 | 1 | -1 | -1 | R _{xz} |
| | U ₄ , S ₄ | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R _{xz} |

REFERENCIAS

- (1) Maradudin, A. A., Vosko, S. H., Rev. Mod. Phys., vol. 40 ,
nº 1, pg 1 (1969)
- (2) Cochran, W., Cowley, R. A., Handbuch der Physik, vol. 25/2a,
pg 59 (1967), Berlin: Springer-Verlag
- (3) Born, M., Huang, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices
(1964), Oxford University Press
- (4) Maradudin, A. A., Montrol, E. W. Weiss, G. H., Ipatova, J.
P., Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Aproximation
(1971), Academic Press
- (5) Goldstein, H., Classical Mechanics (1969), Addison-Wesley
Publishing Company
- (6) Montgomery, H., Proc. Roy. Soc., vol A 309, pg 521 (1969)
- (7) Lax, M., Symmetry Principles in Solid State and Molecular
Physics (1974), John Wiley & Sons
- (8) Cornwell, J. F., Group Theory and Eleetronic Energy Bands in
Solids (1969), North-Holland Publishing Company
- (9) Heine, V., Group Theory in Quantum Mechanics (1969), Pergamon
Press
- (10) Rudra, P., J.. Math. Phys., vol 6, pg 1278 (1965)
- (11) Zak, J., Casher, A., Gluck, M., Gur, Y., The Irreducible
Representations of Space Groups (1969), W. A. Benjamin, Inc.
- (12) Kovalev, O. V., Irreducible Representations of Space Groups
(1969), Gordon and Bread
- (13) Hurley, A. C., Phil. Trans., Vol, A 260, pg 1 (1966)
- (14) Cotton, F. A., Chemicals Applications of Group Theory (1971)
John Wiley & Sons
- (15) Warren, J. L., Rev. Mod. Phys., vol 40, pg 38 (1968)
- (16) Tinkhan, M., Group Theory and Quantum Mechanics (1964) Mc

Graw-Hill

- (17) Bouckaert, L. P., Smolochowski, R., Wigner, E., Phys. Rev., vol. 50, pg 58 (1936)
- (18) Cochran, W., Adv. Phys., vol. 9, pg 387 (1960)
- (19) Jona, F., Shivane, G., Ferroelectric Crystals (1962), Pergamon Press
- (20) Baker, G. L., Armstrong, R. L., Can. J. Phys. vol 48, pg 1649 (1970)
- (21) Hendra, P. J., Park, J. D., Spectrochim. Acta, vol. 23 A, pg 1635 (1967)
- (22) O'Leary, G. P., Wheeler, R. G., Phys. Rev. B, vol 1, n° 11 (1970)
- (23) Brown, I. D., Can J. Chem., vol 42, pg 2758 (1964)
- (24) Van Driel, H. M., Armstrong, R. L., Mc Ennan, M. M., Phys. Rev. B, vol 12, n° 1 (1975)
- (25) Jeffrey, K. K., Armstrong, R. L., Phys. Rev., vol 174, n° 2, pg 359 (1968)
- (26) Armstrong, R. L., Baker, G. L., Jeffrey, K. R., Phys. Rev. B, vol 1, n° 7 (1970)
- (27) Wiszniewska, M., Armstrong, R. L., Can. J. Phys., vol 51, pg 781 (1973)
- (28) Baker, G. L., Armstrong, R. L., Can. J. Phys. vol 48, pg 1649 (1970)
- (29) Van Driel, H. M., Wiszniewska, M., Moores, B. M., Armstrong, R. L., Phys. Rev. B, vol 6, n° 4 (1972)
- (30) Cook, D. F., Armstrong, R. L., Can J. Phys. vol 49, pg 238 (1971)
- (31) Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures, vol 3 (1965), John Wiley & Sons

- (32) International Tables for X-Ray Crystallography (1969), The Kynoch Press
- (33) Debeau, M., Poulet, H. Spectrochim. Acta, vol 25 A, pg 1553 (1969)