

CALCULO DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION
DE LOS MODOS NORMALES DE LA FASE SUZUKI
EN HALOGENUROS ALCALINOS

T E S I S

BIBLIOTECA
C.I.F.-U.S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

R-056

ALVARO POSADA AMARILLAS

711050

CENTRO DE INVESTIGACION EN FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE SONORA

HERMOSILLO, SONORA

NOVIEMBRE DE 1991

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

R-056

INDICE DE FIGURAS.....	3
INDICE DE TABLAS.....	4
I.-INTRODUCCION.....	5
II.- ESTRUCTURA CRISTALINA.....	9
II.1.- Concepto de red cristalina.....	9
II.2.- Simetría de los cristales.....	10
II.3.- Red recíproca.....	11
II.4.- Estructuras cristalinas.....	12
II.5.- Métodos para determinar la estructura cristalina....	13
II.6.- Dispersión Raman.....	14
III.- DINAMICA DE LAS REDES CRISTALINAS.....	18
III.1.- Vibraciones en una red unidimensional.....	18
a).- La cadena lineal monoatómica.....	18
b).- La cadena lineal diatómica.....	22
III.2.- Folding.....	24
III.3.- Vibraciones en una red tridimensional.....	25
IV.- CONCEPTOS DE TEORIA DE GRUPOS.....	31
IV.1.- Definición de grupo.....	31
IV.2.- Teoría de representaciones.....	33
IV.3.- Representaciones reducibles e irreducibles.....	34
IV.4.- El gran teorema de ortogonalidad.....	34
IV.5.- El caracter de una representación.....	36
IV.6.- La tabla de caracteres.....	38
IV.7.- Grupos puntuales cristalográficos.....	39

V.- LA FASE SUZUKI.....	43
V.1.- Transiciones de fase.....	43
V.2.- Caracterización de la fase Suzuki.....	45
V.3.- Aplicación de la teoría de grupos a la fase Suzuki....	46
VI.- METODO PARA CALCULAR LAS FRECUENCIAS DE LOS MODOS ACTIVOS RAMAN.....	52
VI.1.- Cálculo de las frecuencias.....	52
VI.2.- Las Ksr para cada modo.....	58
VII.- PRESENTACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	62
VII.1.- Discusión de resultados.....	62
VII.2.- Análisis de sensibilidad del programa.....	66
VII.3.- Conclusiones.....	67
VIII.- REFERENCIAS.....	69

INDICE DE FIGURAS

II.1 (a).- Estructura CsCl.....	13
II.1 (b).- Estructura NaCl.....	13
II.2 (a).- Dispersión Raman tipo Stokes.....	15
II.2 (b).- Dispersión Raman anti-Stokes.....	16
III.1.- Cadena lineal monoatómica.....	18
III.2.- Relación de dispersión de la cadena lineal monoatómica.....	20
III.3.- Cadena lineal diatómica.....	23
III.4.- Relación de dispersión de la cadena lineal diatómica.....	24
III.5.- Vector de la posición de equilibrio de la k-ésima partícula en la l-sima celda unitaria.....	26
V.1.- Plano (100) de la celda unitaria de la fase Suzuki.....	46
V.2.- Patrones de desplazamiento de los modos normales de la fase Suzuki.....	50
VI.1.- Desplazamiento del ion negativo en los modos de la fase Suzuki.....	54
VI.2.- Desplazamiento del ion negativo con respecto al ion positivo.....	56
VI.3.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo A_{1g}	59
VI.4.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo E_g	59
VI.5.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo T_{2g}^1	60
VI.6.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo T_{2g}^2	60

INDICE DE TABLAS

TABLA I.- Forma general de la tabla de multiplicar.....	32
TABLA II.- Forma general de la tabla de caracteres.....	38
TABLA III.- Los siete sistemas cristalinos y los 32 grupos puntuales cristalográficos.....	42
TABLA IV.- Tabla de caracteres del grupo puntual O_h	49
TABLA V.- Valores calculados en este trabajo para las frecuencias de los modos normales de la fase Suzuki..	62
TABLA VI.- Valores teóricos y experimentales obtenidos por Calleja et al para NaCl:Cd y NaCl:Mn.....	63
TABLA VII.- Valores experimentales obtenidos por De Andrés para distintos sistemas.....	64
TABLA VIII.- Valores calculados en este trabajo para NaCl:Cd y NaCl:Mn usando los mismos valores que Calleja et al para los radios ionicos.....	65
TABLA IX.- Valores calculados en este trabajo para distintos sistemas usando los valores de Clark et al.....	65
TABLA X.- Valores calculados en este trabajo para tres sistemas impurificados con Europio.....	66

CAPITULO I.- INTRODUCCION

Bajo ciertas condiciones termodinámicas, específicas de cada proceso, la introducción de impurezas en concentraciones mayores que el límite de solubilidad en matrices cristalinas ocasiona la formación de microestructuras completamente diferentes en cuanto a propiedades físico-químicas y estructurales que la matriz original. Este proceso se caracteriza termodinámicamente como una transición de fase sólido-sólido en regiones localizadas del cristal huésped, y se dice que dentro del cristal ha ocurrido la precipitación de una nueva fase, de ahí que a éstas también se les llame fases precipitadas.

Una fase precipitada que se forma con la introducción de impurezas divalentes en cristales Halogenuros Alcalinos es la fase Suzuki. Esta fase fué encontrada primeramente por Kazuo Suzuki y reportada⁽¹¹⁾ por él mismo en el año de 1961. Se forma por sustitución de cationes monovalentes, con cationes de impurezas divalentes y vacancias, de manera que esta microestructura posee un parámetro de red de aproximadamente el doble que el del cristal huésped y sus aniones dejan de ser centros de inversión⁽¹⁵⁾.

La fase Suzuki ha sido observada por difracción de rayos X en sistemas como NaCl:Cd⁽¹¹⁾, NaCl:Mn⁽²⁴⁾, LiF:Mg⁽²⁵⁾ y LiF:Zn⁽²⁶⁾, y por microscopía electrónica cuando se tienen precipitados bastante grandes en NaCl:Mg⁽²⁷⁾, NaCl:Fe⁽²⁸⁾ y NaCl:Cd⁽²⁷⁾. La espectroscopía Raman también ha sido utilizada para la detección de esta fase. Desde 1980, cuando se probó⁽¹⁵⁾ que era una técnica confiable, se han estudiado los sistemas NaCl:Mg⁽²⁹⁾, NaCl:Mn⁽¹⁵⁾, NaCl:Fe⁽³⁰⁾, NaCl:Ni⁽³⁰⁾, NaCl:Cd^(31,15), NaCl:Pb⁽³²⁾, KCl:Mn⁽³⁰⁾, y NaBr:Cd⁽³⁰⁾. Más recientemente, la misma técnica ha sido utilizada para detectar

la presencia de la fase Suzuki en $\text{KCl}:\text{Cd}$ y $\text{KCl}:\text{Mn}^{(33)}$, en tanto que con resonancia paramagnética electrónica, absorción óptica y luminiscencia se ha detectado su presencia en $\text{NaBr}:\text{Mn}^{(34)}$, y con dispersión de neutrones en ángulo pequeño en $\text{NaCl}:\text{Mn}^{(35)}$.

El interés en estudiar estas microestructuras reside en que sus propiedades macroscópicas podrían revelar sus efectos de tamaño y de superficie y, además, que es posible fabricar microcristales de materiales nuevos con características distintas a partir de aquéllas de materiales ya conocidos. Sin embargo, el estudio experimental rebasa en número los intentos teóricos por dar una explicación completa al fenómeno. En este sentido, se tiene conocimiento de la cinética de la precipitación⁽²⁶⁾, la energía de la red^(36,22,25,17), los desplazamientos aniónicos⁽³⁶⁾ y el espectro fonónico^(15,22).

El presente trabajo tuvo como objetivo el tratar de comprender el fenómeno de las oscilaciones fundamentales de la fase Suzuki, analizando todos los elementos teóricos implicados en ésta. Para lograrlo, se ha tenido que recurrir a material standard en los libros de texto de estado sólido, termodinámica y teoría de grupos, así como también a varios artículos publicados en relación al tema. De especial importancia para el buen desarrollo de esta tesis han sido los artículos que reportan resultados teóricos y experimentales del grupo de investigación comandado por Calleja⁽¹⁵⁾ en la Universidad Autónoma de Madrid, de quien se han tomado las ideas principales para efectuar los cálculos que son motivo de esta presentación.

Se ha escogido una buena cantidad de halogenuros alcalinos en los que se ha detectado la presencia de dicha fase y se han usado nuestros resultados para tratar de dar una explicación satisfactoria al fenómeno que se ha considerado.

Creí importante introducir como capítulo II los conceptos

básicos del estado sólido para que si alguna vez este texto cae en manos de un principiante de Física, queden claros los elementos que se manejan más adelante, en lo que representa el motivo principal de la tesis. Tratar de hacerlo accesible lo sentí una necesidad ya que cualquier investigación que se realice, y en particular aquéllas que conduzcan a la obtención de un posgrado en Física, involucran temas bastante especializados y si no se tienen suficientes bases conceptuales, la lectura de uno de éstos puede resultar en un rechazo a los métodos de investigación propios del area. No está por demás decir que el material de este capítulo puede omitirse a juicio del lector y pasar a la lectura de los siguientes.

En el capítulo III se toca el tema de dinámica de redes teniendo en mente que este trabajo se refiere precisamente al estudio del caso de las vibraciones fundamentales o modos normales de vibración de una fase precipitada en el interior de un halogenuro alcalino. Así, los conceptos básico vistos en el segundo capítulo toman relevancia en este tercero y permiten una continuación fácil de la lectura ya que, por otro lado, los nuevos conceptos que aquí surgen poseen una sencillez natural que los hace cabalmente comprensibles a todo lector con un mínimo de conocimientos en matemática. En particular, se intenta resaltar el nuevo significado que adquiere el concepto de constante de fuerza y el tratamiento del problema de las oscilaciones fundamentales como un problema de álgebra lineal.

Puesto que en el capítulo V se discute lo concerniente al método de solución del problema del cálculo del número de modos normales, así como el cálculo de sus frecuencias, en el capítulo IV se introducen las ideas fundamentales para poder atacar mediante teoría de grupos lo relacionado al cálculo del número de modos presentes en la fase Suzuki. En este capítulo quedan definidos los elementos necesarios para la aplicación del método del grupo de la celda unitaria discutido en el capítulo V y, además, se establece la

relación existente entre teoría de grupos y los problemas físicos que involucran simetrías cristalinas.

En el capítulo V se da una caracterización física de la fase Suzuki y se introduce a la discusión la definición del orden de la transición desde un punto de vista termodinámico. La bibliografía consultada no presenta tratamiento alguno de este tema, por lo que se supone que dicho problema está abierto. Al final del capítulo se discute el método del grupo de la celda unitaria, mediante el cuál es posible determinar la cantidad de modos vibracionales de la fase precipitada.

En el capítulo VI se describe el método de cálculo de las frecuencias de los modos activos Raman; para ello se presentan primero las energías de interacción que se han considerado en el modelo, pasando enseguida a la descripción del programa que se ha escrito en FORTRAN para calcular dichas frecuencias. Al final del capítulo se discute el problema de la convergencia del algoritmo usado.

En el capítulo VII se muestran los resultados obtenidos para varios sistemas halogenuros alcalinos impurificados con cationes divalentes tales como Cadmio, Manganeso, Magnesio, Hierro, Plomo, etc. Se muestran también varias tablas que contienen valores tanto teóricos como experimentales para los modos vibracionales, enfatizando en la comparación de nuestros resultados con respecto a los resultados experimentales. De estas comparaciones se logran extraer algunas conclusiones respecto a la validez del modelo, así como algunos argumentos mediante los cuales se pueden descartar las conclusiones dadas en la referencia (15) para el caso del modo E_g . En la parte final de este capítulo se analiza la sensibilidad del programa ante modificaciones en los parámetros involucrados en el cálculo.

CAPITULO II.- ESTRUCTURA CRISTALINA

II.1 CONCEPTO DE RED CRISTALINA

Las propiedades de los cuerpos sólidos están condicionadas a que las partículas que los componen estén ocupando sitios no caóticamente distribuidas, sino en un orden determinado, característico de cada sustancia. Aquellos cuerpos que tienen una colocación regular de las partículas se llaman cristales.

Un cristal ideal está compuesto de átomos colocados en una red definida por tres vectores de traslación primitivos a , b , c , de manera que el arreglo atómico aparece indistinguible cuando se le mira desde cualquier punto de la red R , que cuando se le mira desde el punto

$$R' = R + n_1 a + m_1 b + l_1 c \quad (\text{II.1.1})$$

donde n_1 , m_1 y l_1 son números enteros. El conjunto de puntos R' especificados por (II.1.1) para todos los valores de (n_1, m_1, l_1) define a la red espacial o de Bravais.

La repetitividad de la red la visualizamos construyendo con los vectores primitivos base un paralelepípedo, cuya traslación nos permite reproducir íntegramente a la red espacial. Este paralelepípedo recibe el nombre de celda unitaria primitiva y constituye el bloque fundamental de los que está construida la red.

Los vectores base no necesariamente son ortogonales y, para una red dada, tampoco son únicos, es decir, pueden elegirse más de un

conjunto de vectores base que, sin embargo, generen a la misma red espacial.

II.2 SIMETRIA DE LOS CRISTALES

La existencia de regularidades en la colocación de las partículas componentes de un cristal ocasiona que cada cuerpo posea ciertas simetrías características. Estas se manifiestan si al efectuar sobre el una transformación, ya sea traslación, reflexión, rotación, inversión o combinaciones de éstas, su aspecto permanece invariante. La imagen geométrica que caracteriza a una transformación simétrica se denomina elemento de simetría.

En los cristales, el número de elementos de simetría es limitado. Entre ellos se distinguen los siguientes elementos principales de simetría:

PLANO ESPECULAR DE SIMETRIA. - Corresponde a la reflexión simple en el plano como un espejo. Este plano divide al cuerpo en dos partes iguales que coinciden entre sí en todos sus puntos al reflejarse en aquél.

EJE DE SIMETRIA POR ROTACION. - Es una recta que tiene la propiedad de que si alrededor de ella se gira al cristal en una fracción de circunferencia de $360/n$, en la que n es el orden (doble, triple, etc.) del eje, éste coincide consigo mismo en todos sus puntos.

Además de los ejes de rotación simples existen los ejes de rotación e inversión, que combinan la acción del giro a su alrededor con la reflexión en un plano perpendicular a él. A estas operaciones de simetría se les conoce como rotaciones impropias.

CENTRO DE INVERSION.- Es un punto en el interior del cristal con respecto al cuál, al ser reflejada la red, ésta coincide consigo misma.

En los cristales sólo se encuentran ejes de simetría de cinco órdenes: primero, segundo, tercero, cuarto y sexto. Los ejes de los órdenes quinto, séptimo y superiores están prohibidos ya que su existencia es incompatible con la representación asociada a la red cristalina. Ejes de orden quinto si se presentan en moléculas y en otro tipo de sólidos llamados cuasicristales.

Los sistemas de coordenadas utilizados para caracterizar la geometría del cristal varían de uno a otro. Estos se eligen de tal manera que se satisfagan ciertas reglas⁽¹⁾ adoptadas en la cristalografía. De esta manera, todos los cristales pueden agruparse en los siete sistemas de coordenadas cristalinas o sistemas cristalográficos siguientes: Triclínico, Monoclínico, Trigonal, Tetragonal, Hexagonal, Ortorrómbico y Cúbico.

II.3 RED RECÍPROCA

Cuando se analizan muchos fenómenos relacionados con la disposición periódica de las partículas, tales como difracción, movimiento de electrones en potenciales periódicos, dispersión de fonones, etc., es de extraordinaria importancia y utilidad la red recíproca.

Dados los vectores base en el espacio directo, el espacio recíproco se construye a partir de ellos y queda conformado por todos aquellos vectores de onda \mathbf{q} que generan ondas planas que poseen la misma periodicidad de la red directa. Analíticamente, la red recíproca queda caracterizada por el conjunto de vectores \mathbf{q} que satisfacen la relación

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = 1$$

(II.1.3)

donde \mathbf{R} proporciona los puntos de la red directa.

La red recíproca hace posible describir matemáticamente con bastante sencillez y exactitud las condiciones en que transcurre tal o cuál fenómeno en un sólido cristalino.

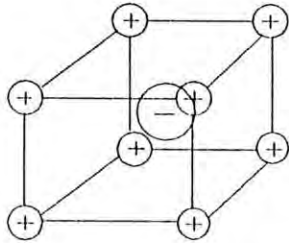
II.4 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Todo cristal real queda descrito una vez que se dá la red de Bravais junto con una descripción del arreglo de partículas dentro de una celda unitaria particular; es decir, toda estructura cristalina queda especificada por la red de Bravais y la base.

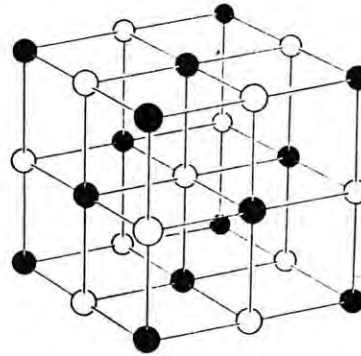
La estructura cristalina está compuesta por copias idénticas de la misma unidad física (partícula) colocadas en todos los puntos de la red. Si la base consiste de una sola partícula, la red se denomina red monoatómica; si consiste en dos partículas por celda unitaria, se llama red diatómica, etc.

Algunos ejemplos importantes de estructuras cristalinas son aquellos a los que pertenecen los Halógenos Alcalinos. Básicamente, las redes de éstos caen dentro del sistema cúbico y se denominan red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y red cúbica centrada en las caras (FCC).

Las estructuras cristalinas típicas⁽²⁾ de estas redes son la del NaCl y del CsCl. La base para la estructura típica CsCl tiene un ion Cs^+ en el vértice (0,0,0) de la red cúbica simple, y un ion Cl^- en (1/2,1/2,1/2). En el caso de la red FCC, la base tiene un ion Cl^- en (0,0,0) y un ion Na^+ en (1/2,1/2,1/2) de una red cúbica simple.



(a) Estructura CsCl



(b) Estructura NaCl

FIGURA II.1

II.5 METODOS PARA DETERMINAR LA ESTRUCTURA CRISTALINA

El estudio de los sólidos se remonta a varios siglos antes de nuestra era, pero el estudio sistemático que ha dado lugar a los grandes avances tecnológicos actuales, está ligado al descubrimiento del fenómeno de difracción de rayos X. El primer trabajo experimental de este tipo se realizó alrededor de 1912 por Friedrich y Knipping^(2,3), y probó de manera contundente la periodicidad de los arreglos atómicos dentro del cristal.

La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir a la radiación con un cierto ángulo sobre la superficie del cristal. Esta es reflejada especularmente por los iones de los planos cristalinos internos, habiendo interferencia constructiva entre las reflexiones de los planos sucesivos.

Otras técnicas estructurales⁽⁴⁾ como absorción óptica,

luminiscencia, dispersión Raman, dispersión de neutrones, etc., se pueden usar confiadamente sólo cuando se tienen predicciones teóricas o cuando sus resultados coinciden con los de la técnica de difracción de rayos X.

En cuanto al uso de otras técnicas como IC (Induced Currents), ITC (Induced Thermal Currents), etc., debe tenerse un cuidado especial al interpretar sus resultados ya que es más difícil distinguir con ellas resultados correspondientes a estructuras similares.

II.6.- DISPERSION RAMAN

Puesto que el propósito de éste trabajo consiste en proporcionar resultados teóricos acerca de los modos activos Raman, se describirá brevemente el fenómeno de dispersión Raman.

En general, el fenómeno de dispersión de radiación se presenta cuando la radiación de cualquier longitud de onda interacciona con la materia en alguno de sus estados. Así, cuando se da el fenómeno de dispersión en las condiciones anteriores, la radiación dispersada presenta varias componentes de frecuencia igual o distinta a la de la radiación incidente. En el primer caso se dice que la dispersión es tipo Rayleigh, mientras que en el segundo se habla de dispersión tipo Raman. La dispersión Raman fué primeramente observada por C.V. Raman y K.S. Krishnan⁽³⁶⁾ en 1928 en líquidos, y había sido predicha por Smekal⁽³⁷⁾ en 1923.

Básicamente, el fenómeno de dispersión Raman puede entenderse⁽⁵⁾ si se considera que la radiación incidente está compuesta por fotones de energía $h\nu_1$ que interaccionan con un sistema dispensor, que puede ser gas, líquido o sólido. Si el sistema dispensor es un sólido

crystalino, el choque del fotón con la red puede ocasionar que éste sea dispersado elásticamente sin cambiar su energía, lo cual da lugar a la dispersión Rayleigh. Sin embargo, el choque también puede ser inelástico, lo que puede ocasionar una transición electrónica virtual⁽⁶⁾ en el sistema de incidencia. Al decaer al estado base electrónico, el estado fonónico del sistema ya no es el mismo sino que éste difiere del estado fonónico inicial en un fonón, esto es, el estado fonónico se altera por la creación o la aniquilación de un fonón.

En el caso de que se cree un fonón, el fotón dispersado sale con energía y momento menores que los del fotón incidente de manera que su frecuencia es más baja después de la dispersión. Así, el cambio de frecuencia que se observa entre la radiación incidente y la dispersada $\Delta\nu = \nu_d - \nu_i$, es negativo. Esta dispersión se conoce como dispersión Raman tipo Stokes. La figura II.2 (a) muestra el fenómeno de dispersión Raman tipo Stokes.

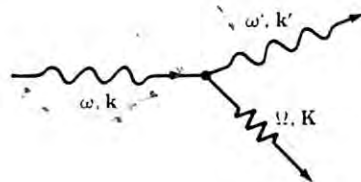


FIGURA II.2 (a).- Dispersión Raman tipo Stokes

Si el fonón es destruido, el fotón dispersado sale con una frecuencia mayor de modo que el cambio de frecuencia entre la radiación dispersada y la incidente es positivo. A este tipo de dispersión se le llama dispersión Raman anti-Stokes. En la figura II.2 (b) se muestra el fenómeno de dispersión Raman tipo anti-Stokes, con

la consiguiente aniquilación de un fonón.

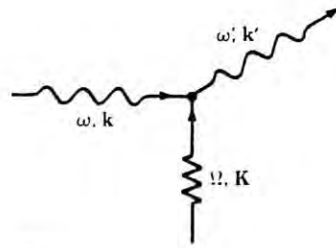


FIGURA II.2 (b).- Dispersión Raman tipo anti-Stokes

Un tratamiento formal⁽⁶⁾ del fenómeno de dispersión Raman requiere de una expansión en serie del tensor de polarizabilidad electrónica. El primer término del desarrollo proporciona el caso de dispersión Rayleigh, en tanto que el segundo término da lugar al fenómeno de dispersión Raman a primer orden, es decir, al de interacción con un fonón. Los siguientes términos del desarrollo muestran los fenómenos de dispersión Raman a segundo, tercero, etc., orden, esto es, la interacción del fotón con dos, tres, etc., fonones.

Las reglas de selección⁽²⁾ para el caso de dispersión Raman a primer orden se obtienen a partir de las leyes de conservación de la energía y el momento. Si ω y \mathbf{q} son la frecuencia y vector de onda del fotón incidente, ω' y \mathbf{q}' lo son del fotón dispersado y Ω, \mathbf{Q} del fonón creado o destruido, entonces, de la ley de conservación de la energía

$$\omega = \omega' \mp \Omega \quad (\text{II.6.1})$$

y de la ley de conservación del momento-cuasimomento

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' \mp \mathbf{Q} \quad (\text{II.6.2})$$

Si la dispersión es tipo Stokes se toma el signo positivo, y si es anti-Stokes, el negativo.

Otras reglas de selección para cristales perfectos y cristales con centros de inversión, relacionadas con el fenómeno de dispersión Raman a primer orden, pueden resumirse de la siguiente manera⁽⁶⁾

Sólo los fonones cuyo vector de onda sea cero o muy próximo a este valor, son activos Raman a primer orden en cristales perfectos.

En un cristal con un centro de inversión no hay dispersión Raman a primer orden; por ejemplo, en cristales halogenuros alcalinos no existe dispersión Raman a primer orden ya que cada átomo se encuentra en un centro de inversión.

Sólo los modos con paridad par son activos Raman en sistemas con centros de inversión. Los modos se clasifican pares o impares dependiendo de como se transforme su patrón de amplitudes bajo la operación de inversión.

La primera de estas reglas se obtiene por comparación de magnitudes de los vectores de onda en dispersión Raman a primer orden, la segunda se deduce del análisis del tensor de polarizabilidad electrónica en las condiciones allí mencionadas, en tanto que la última resulta de analizar el efecto de la operación de inversión sobre el patrón de amplitudes de los modos.

En la práctica⁽⁷⁾, la espectroscopía Raman siempre se lleva a cabo en el visible, en donde la alta dispersión requerida puede obtenerse fácilmente mediante el uso de una fuente de luz coherente, como la que proporciona el rayo laser; además, se acostumbra expresar los resultados observados en términos de números de onda en vez de frecuencia ($\bar{\nu} = \nu/c$), aunque el término que se usa para referirse al resultado es el de frecuencia.

CAPITULO III.- DINAMICA DE LAS REDES CRISTALINAS

III.1.- VIBRACIONES EN UNA RED UNIDIMENSIONAL⁽²⁸⁾

a).- La cadena lineal monoatómica

Consideremos como modelo unidimensional de sólido una cadena compuesta por N átomos iguales, de masa m y distancia interatómica a , que puedan desplazarse longitudinalmente una cantidad u_1 a partir de su posición de equilibrio

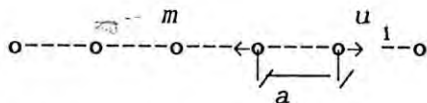


FIGURA III.1.- Cadena lineal monoatómica

Las posiciones atómicas están dadas por el vector

$$\mathbf{R} = n\mathbf{a} \quad (\text{III.1.1})$$

donde $n \in \mathbb{Z}$ y \mathbf{a} es el vector base que nos define, mediante su magnitud, el tamaño de la celda unitaria.

Sea $u_n(x,t)$ el desplazamiento en cierto instante t del n -simo átomo respecto de su posición de equilibrio en el punto de coordenadas $x_n = na$. Si los desplazamientos de los átomos son pequeños en comparación con la magnitud a de la celda unitaria, las fuerzas de interacción entre los átomos se pueden considerar elásticas de modo que la ley de Hooke sea válida; es decir, son fuerzas proporcionales a los desplazamientos.

Considerando interacción a primeros vecinos, la fuerza sobre la n-sima partícula es

$$F_n = F_{n+1} + F_{n-1} \quad (\text{III.1.2})$$

donde ⁽⁸⁾ $F_{n+1} = -k(u_n - u_{n+1})$ es la magnitud de la fuerza de interacción entre las partículas n+1 y n, y $F_{n-1} = -k(u_n - u_{n-1})$ es la magnitud de la fuerza de interacción entre las partículas n-1 y n; siendo en ambos casos k la constante de fuerza atómica. Desarrollando llegamos a la ecuación de movimiento

$$m\ddot{u}_n = k[u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}] \quad (\text{III.1.2})$$

La solución que se propone es de la forma de una onda viajera

$$u_n = u_0 e^{i(qx_n - \omega t)} \quad (\text{III.1.4})$$

cuya sustitución en (III.1.3) nos conduce a la relación de dispersión

$$\omega^2 = (2k/m)[1 - \cos(qa)] \quad (\text{III.1.5})$$

que por una identidad trigonométrica se nos transforma en

$$\omega^2(q) = (4k/m)\text{sen}^2(qa/2) \quad (\text{III.1.6})$$

De esta última ecuación puede verse que la relación de dispersión es una función par de la magnitud del vector de onda y que su valor máximo se alcanza cuando $q = \pi/a$. En la figura III.2 se muestra la gráfica de la relación de dispersión.

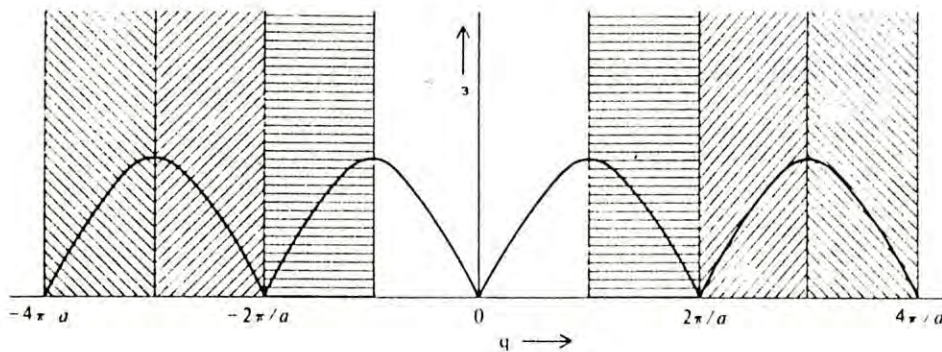


FIGURA III.2.- Relación de dispersión de la cadena lineal monoatómica

La cadena lineal que hasta el momento se ha discutido es una cadena infinita. En el caso de una cadena finita es claro que las fuerzas que actúan sobre los átomos del centro producen efecto diferente al de aquellas que actúan en los extremos, alterándose así las posiciones de equilibrio en estos sitios. Esta dificultad puede evitarse considerando que los átomos forman un gran anillo, de manera que el último átomo vuelve a encontrarse a una distancia a del primero.

De esta manera, asociada a la ecuación de movimiento (III.1.3) se tienen unas condiciones de frontera periódicas conocidas como condiciones de Born-Von Karman, de acuerdo a las cuáles se cumple que

$$u_{n+N} = u_n \quad (\text{III.1.7})$$

De la solución propuesta, es claro que (III.1.7) se cumple si

$$e^{iqNa} = 1 \quad (\text{III.1.8})$$

es decir, si $q = (2n\pi/Na)$, $n \in \mathbb{Z}$, de donde es obvio que el número máximo de valores independientes de q es igual al número de celdas unitarias.

Si la magnitud del vector de onda q cambia en una magnitud múltiplo de $2\pi/a$, la solución propuesta y la relación de dispersión permanecen inalteradas, significando esto que el estado físico del sistema es el mismo. Así, un rango de $2\pi/a$ para q contiene todas las posibles frecuencias y patrones de desplazamiento atómicos. Como nos interesan valores positivos y negativos de q , ya que representan ondas que se propagan a la derecha y a la izquierda, el rango de valores independientes de q está especificado por

$$-(\pi/a) \leq q \leq (\pi/a) \quad (\text{III.1.9})$$

mismo que constituye la primera zona de Brillouin.

La solución general a la ecuación de movimiento puede representarse como una superposición de ondas en virtud de su carácter lineal. En este caso, el desplazamiento u_n puede describirse en la forma⁽¹⁾

$$u_n = \sum_q A_q e^{i(qx_n - \omega_q t)} \quad (\text{III.1.10})$$

donde A_q es la amplitud de la q -ésima onda, ω_q su frecuencia angular y q la magnitud de su vector de onda. La sumatoria se extiende a todos los valores de q que satisfacen las condiciones de frontera periódicas.

Eligiendo convenientemente las coordenadas el movimiento de cualquier sistema de partículas que realicen vibraciones pequeñas puede reducirse al movimiento de osciladores independientes. Para esto se introducen las coordenadas normales ξ_q , que son variables independientes que cambian con el tiempo según la ley armónica

$$\xi_q = A_q \sqrt{N} e^{-i\omega_q t} \quad (\text{III.1.11})$$

Sustituyendo en (III.1.10) se obtiene un en términos de las coordenadas normales y , al sustituir esta expresión para los desplazamientos alrededor de la posición de equilibrio en la ecuación de movimiento, obtenemos la ecuación

$$\ddot{\xi}_q + \omega^2(q)\xi_q = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N \quad (\text{III.1.12})$$

que es la de un oscilador armónico lineal cuyo Hamiltoniano clásico es

$$H = p^2/2m + m \omega^2 \xi_q^2 / 2 \quad (\text{III.1.13})$$

El paso a la cuantización se hace de la manera ortodoxa, asociando operadores a cada variable dinámica; la ecuación de Schrödinger para este problema es ampliamente conocida, así como su solución, siendo sus eigenvalores

$$E_q = \hbar\omega (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.1.14})$$

El paso a coordenadas normales convierte el problema de la cadena lineal en el problema cuántico de un conjunto de osciladores armónicos independientes, oscilando cada uno de ellos con una frecuencia ω_q , siendo el rango de q la primera zona de Brillouin, alrededor de la posición de equilibrio. Se observa de este resultado que en el caso $n = 0$, los osciladores aún poseen energía, la energía del punto cero, lo cual significa que, bajo cualquier circunstancia externa, las partículas siempre estarán oscilando alrededor de la posición de equilibrio.

b).- La cadena diatómica lineal

Consideremos el caso en que la cadena contiene partículas con masas alternadamente distintas, m y M , cuya separación entre una y

otra es a. En este caso la celda unitaria posee dos partículas, de las que consideraremos su movimiento longitudinal, de acuerdo a la figura III.3

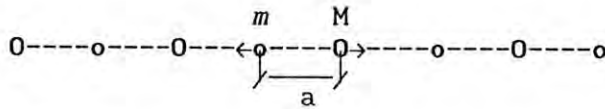


FIGURA III.3.- Cadena lineal diatómica

las ecuaciones de movimiento son las siguientes

$$M \ddot{u}_n = k[u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}] \quad (\text{III.1.15})$$

$$m \ddot{u}_{n+1} = k[u_{n+2} - 2u_{n+1} + u_n] \quad (\text{III.1.16})$$

cuyas soluciones

$$u_n = Ae^{i(qx_n - \omega t)} \quad (\text{III.1.17})$$

$$u_{n+1} = Be^{i(qx_{n+1} - \omega t)} \quad (\text{III.1.18})$$

representan ondas que se propagan a través de las partículas de masa M , en el caso de (III.1.17), y de masa m , en el caso de (III.1.18).

La sustitución de las soluciones propuestas en las ecuaciones de movimiento nos deja un par de ecuaciones simultáneas cuyas soluciones no triviales se obtienen haciendo su determinante igual a cero. La relación de dispersión que se obtiene de aquí nos muestra algo que es característico de los sistemas con más de un átomo por celda unitaria, a saber, la descomposición en dos ramas (acústica y óptica) de la relación de dispersión.

$$\omega_o^2 = k \left[(1/m + 1/M) + \sqrt{(1/m + 1/M)^2 - (4/mM)\text{sen}^2(qa)} \right] \quad (\text{III.1.19})$$

$$\omega_a^2 = k \left[(1/m + 1/M) - \sqrt{(1/m + 1/M)^2 - (4/mM)\text{sen}^2(qa)} \right] \quad (\text{III.1.20})$$

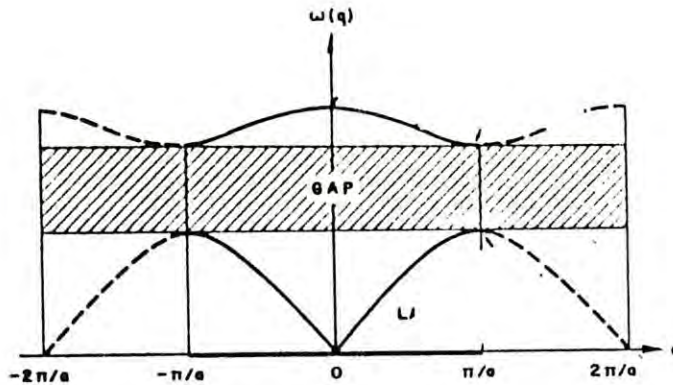


FIGURA III.4.- Relación de dispersión de la cadena lineal diatómica

La primera zona de Brillouin la encontramos notando que si ponemos cualquier $q_n = q_k + n\pi/a$, $n \in \mathbb{Z}$ en las soluciones propuestas y la relación de dispersión, éstas permanecen inalteradas, significando lo mismo que en el caso de la cadena unidimensional. Así, el rango de valores que define a la primera zona de Brillouin es

$$-(\pi/2a \leq q \leq \pi/2a) \quad (\text{III.1.21})$$

III.2 FOLDING

En los casos (a) y (b) de III.1 hemos encontrado un rango de valores del vector de onda de los cuales se ha supuesto que contienen toda la información físicamente significativa al problema de las oscilaciones atómicas. Este rango constituye en ambos casos el

dominio de la primera zona de Brillouin.

Un artificio que es de utilidad introducir lo constituye la construcción de un esquema diferente donde la curva de la relación de dispersión para un problema dado queda representada dentro de la primera zona de Brillouin y se realiza de la siguiente manera:

Si q es un vector fuera de los límites de la primera zona de Brillouin y q' uno contenido en la primera zona, es posible establecer una relación entre ellos mediante otro vector de la red recíproca que traslade q a q' , es decir, mediante la transformación

$$q' = q - 2\pi n/a, n \in \mathbb{Z} \quad (\text{III.2.1})$$

Esta transformación logra trasladar la información física contenida en las zonas de Brillouin distintas de la primera, a la primera zona de Brillouin. Este nuevo esquema se conoce como esquema de la zona reducida, mientras que el que considera todas las zonas de Brillouin se conoce como esquema de la zona extendida.

El efecto del doblamiento de la primera zona de Brillouin no representa simplemente un truco matemático para trasladar la información de un lugar a otro, sino que también se manifiesta físicamente. La construcción de super redes en materiales que originalmente poseen redes simples da lugar a nuevas ramas en la relación de dispersión^(22,23) de la super red, de tal manera que, en algunos casos, el doblamiento de la zona de la red simple reproduce los efectos del alargamiento de la periodicidad, es decir, la relación de dispersión de la super red.

III.3.- VIBRACIONES EN UNA RED TRIDIMENSIONAL

En esta sección se generalizarán algunos conceptos que en las

anteriores se han dejado pasar desapercibidos. Escencialmente, el contenido de esta sección es el mismo que el de las dos anteriores sólo que el paso a 3 dimensiones formaliza el programa de la dinámica de redes en cuanto a que el problema general aparece como un problema de eigenvalores, donde el patrón de desplazamientos de los átomos del cristal viene dado por los eigenvectores y su frecuencia de oscilación constituyen los eigenvalores.

Consideremos un cristal compuesto por N celdas unitarias, con n partículas por celda. sea $r(1)$ la posición de la 1-sima celda unitaria con respecto a un cierto origen y $r(k)$ la posición de equilibrio de una de las partículas dentro de la celda unitaria, entonces, la posición de equilibrio de la k -ésima partícula de la 1-sima celda unitaria es dada por la figura III.5

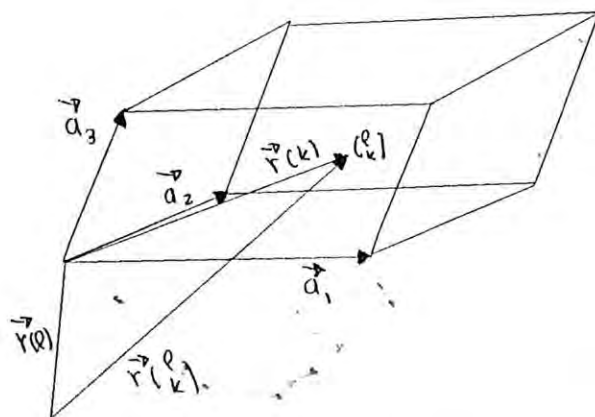


FIGURA III.5.- Vector de la posición de equilibrio de la k -ésima partícula en la 1-sima celda unitaria

siendo su ecuación

$$r \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} = r(1) + r(k) \quad (\text{III.3.1})$$

Debido a las fluctuaciones térmicas, las partículas vibran

alrededor de su posición de equilibrio de tal manera que su posición instantánea presenta un desplazamiento $u \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix}$ que puede ser grande o pequeño dependiendo de cual sea la temperatura del medio ambiente que rodea al cristal. Así, la posición desplazada del equilibrio queda representada por

$$R \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} + u \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.2})$$

La energía cinética del cristal vibrante es

$$T = 1/2 \sum_1^N \sum_k^n \sum_\alpha^3 m_k U_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.3})$$

siendo m_k la masa de la partícula $\begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix}$ y, la energía potencial será una función de la posición instantánea de todas las partículas cuya forma funcional es

$$\phi = \phi(\dots, R(\begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix}), \dots) \quad (\text{III.3.4})$$

Si los desplazamientos alrededor de las posiciones de equilibrio son pequeños, la función energía potencial puede ser expandida en serie de manera que, si consideramos la aproximación armónica, la serie se cortará a partir del término de orden cúbico, quedando el desarrollo

$$\phi = \phi_0 + \sum_{1k\alpha} \phi_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} U_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} + 1/2 \sum_{\substack{1k\alpha \\ 1'k'\beta}} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 11' \\ kk' \end{bmatrix} U_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} U_\beta \begin{bmatrix} 1' \\ k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.5})$$

donde

$$\phi_\alpha = \partial \phi_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} / \partial U_\alpha |_0 \quad \text{y} \quad \phi_{\alpha\beta} = \partial^2 \phi_\alpha \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} / \partial U_\alpha \partial U_\beta |_0$$

el subíndice indica que las derivadas están evaluadas en las posiciones de equilibrio.

Como ϕ_0 es una constante, elegimos arbitrariamente su valor igual a cero y, puesto que la fuerza en la posición de equilibrio es

cero, la expresión para el potencial queda

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{1k\alpha \\ 1'k'\beta}} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 11' \\ kk' \end{bmatrix} U_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} U_{\beta} \begin{bmatrix} 1' \\ k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.6})$$

Para calcular la componente α de la fuerza que se ejerce sobre la partícula $\begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix}$ recurrimos a la definición

$$F_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} = - \partial\phi / \partial U_{\alpha} \quad (\text{III.3.7})$$

de donde se sigue que

$$F_{\alpha} = - \sum_{\substack{1'k'\beta}} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 11' \\ kk' \end{bmatrix} U_{\beta} \begin{bmatrix} 1' \\ k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.8})$$

La función Hamiltoniana del cristal es

$$H = \frac{1}{2} \sum_{1k\alpha} m_k \dot{U}_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{1k\alpha \\ 1'k'\beta}} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{bmatrix} U_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} U_{\beta} \begin{bmatrix} 1' \\ k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.9})$$

y las ecuaciones de movimiento

$$m_k \ddot{U}_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} = - \sum_{\substack{1'k'\beta}} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 11' \\ kk' \end{bmatrix} U_{\beta} \begin{bmatrix} 1' \\ k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.10})$$

los coeficientes $\phi_{\alpha\beta}$ son llamados constantes de fuerza atómicas.

Proponiendo una solución a la ecuación de movimiento del tipo de ondas planas

$$U_{\alpha} \begin{bmatrix} 1 \\ k \end{bmatrix} = \frac{1}{2} (Nm_k)^{-1/2} A(\mathbf{q}) e_{\alpha}(\mathbf{k}/\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{III.3.11})$$

y sustituyendo, se obtiene

$$\omega^2 e_{\alpha}(k/q) = - \sum_{\beta} \left(\frac{m_k}{m_{k'}} \right)^{-1/2} \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 1 & 1' \\ k & k' \end{bmatrix} e_{\alpha}(k'/q) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{III.3.12})$$

Usando la definición (III.3.1) y haciendo el cambio $L = 1' - 1$, la ecuación anterior queda

$$\omega^2 e_{\alpha}(k/q) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} \mathbf{q} \\ k & k' \end{bmatrix} e_{\beta}(k'/q) \quad (\text{III.3.13})$$

donde

$$D_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} \mathbf{q} \\ k & k' \end{bmatrix} = \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(k') - \mathbf{r}(k))}}{\left(\frac{m_k}{m_{k'}} \right)^{1/2}} \sum_L \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0 & L' \\ k & k' \end{bmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(L)} \quad (\text{III.3.14})$$

es la matriz dinámica del cristal.

Con ayuda de la delta de Kronecker, es fácil identificar un sistema de ecuaciones lineales homogéneo

$$\sum_{\beta} \left[D_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} \mathbf{q} \\ k & k' \end{bmatrix} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q}) \right] e_{\beta}(k'/q) = 0 \quad (\text{III.3.15})$$

de aquí resulta una ecuación de grado $3n$ en $\omega^2(\mathbf{q})$, es decir, para cada valor de \mathbf{q} existen $3n$ soluciones que pueden ser degeneradas o no. La sustitución de cada ω_j^2 en el sistema de ecuaciones (III.3.15) nos lleva a encontrar los eigenvectores asociados y, con ellos, el patrón de desplazamiento de los átomos del cristal.

Un caso a considerar por su importancia es el de $\mathbf{q} = 0$ ya que a éste corresponde la interacción de los fonones del cristal con la radiación luminosa. La matriz dinámica correspondiente para los eigenvalores distintos de cero es

$$D_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0 \\ k & k' \end{bmatrix} = \frac{1}{\left(\frac{m_k}{m_{k'}} \right)^{1/2}} \sum_L \phi_{\alpha\beta} \begin{bmatrix} 0 & L' \\ k & k' \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.16})$$

que, como puede verse, requiere de las constantes de fuerza atómicas del cristal.

CAPITULO IV.- CONCEPTOS DE TEORIA DE GRUPOS

IV.1.- DEFINICION DE GRUPO

En este capítulo se estudiarán algunos conceptos básicos de la teoría de grupos, pues ésta será utilizada como herramienta para predecir los modos activos Raman de la fase Suzuki. El hecho de que las operaciones de simetría formen grupo nos permite aplicar tal teoría al estudio de algunas propiedades físicas del cristal.

Definiremos lo que es un grupo en términos de símbolos abstractos, en el entendido de que si posteriormente asociamos a ellos operaciones de simetría, estaremos entonces tratando con grupos de algún tipo especial, a saber, de grupos puntuales.

Un grupo $(\mathcal{G}, *)$ es una estructura algebraica que consta de un conjunto \mathcal{G} y una operación $*$ definida entre los elementos del conjunto y que satisface los siguientes axiomas

- 1.- Si $a, b \in \mathcal{G}$, $\Rightarrow a*b \in \mathcal{G}$
- 2.- Si $a, b, c \in \mathcal{G}$, $\Rightarrow a*(b*c) = (a*b)*c$
- 3.- $\exists E \in \mathcal{G} \mid a*E = E*a = a \forall a \in \mathcal{G}$
- 4.- $\exists a^{-1} \in \mathcal{G} \mid a*a^{-1} = a^{-1}*a = E$

Si además de estos 4 axiomas se satisface

- 5.- Si $a, b \in \mathcal{G}$, $a*b = b*a \in \mathcal{G}$

entonces se dice que el grupo es Abelianiano.

En los grupos finitos, el número de elementos del grupo es el orden del grupo. Si el grupo consta de un elemento a y sus potencias

$a^2, a^3, \dots, a^p = E$, se dice que el grupo es cíclico de orden p , si p es el menor entero positivo para el cuál $a^p = E$.

Una forma sencilla e importante de mostrar el producto de los elementos del grupo es la de construir una tabla de multiplicar. Para ello tomamos a los elementos del grupo \mathcal{G} , A, B, C, D, \dots, M y los colocamos en un par de renglones, uno vertical y otro horizontal, como se muestra en la tabla I

*	A	B	C	D
A	A*A	A*B	A*C	A*D
B	B*A	B*B	B*C	B*D
C	C*A	C*B	C*C	C*D
D	D*A	D*B	D*C	D*D

TABLA I.- Forma general de la tabla de multiplicar

recuérdese que los elementos de esta tabla son elementos del grupo. Por tanto, cada uno de los elementos de la tabla habrá de ser A, B, C o D , según sea nuestra definición de elemento del grupo. Algo que se nota en todas las tablas de multiplicar es que en cada renglón y en cada columna cada elemento del grupo aparece solo una vez. Esto constituye el teorema del reordenamiento, cuya demostración puede encontrarse en (9).

Sean A, B, C, \dots , elementos del grupo \mathcal{G} . Se dice que A y B son elementos conjugados si están relacionados por una transformación de similitud, es decir

$$A = X^{-1}BX \quad \text{o} \quad B = XAX^{-1} \quad (\text{IV.1.1})$$

Un conjunto de elementos de un grupo que son conjugados se dice que

forman una clase conjugada o simplemente una clase.

Si los elementos del grupo \mathcal{G} están representados por matrices, la traza de todos los elementos de la clase debe ser la misma. Esto es fácil de demostrar partiendo del hecho de que la traza de un producto es independiente del orden de los factores, esto es

$$\text{Tr } X^{-1}(BX) = \text{Tr } (BX)X^{-1} = \text{Tr } B \quad \forall B \text{ miembro de la clase}$$

IV.2.- TEORIA DE REPRESENTACIONES

De singular importancia para la teoría de grupos es el conjunto de matrices cuadradas, del cuál es fácil demostrar que forma grupo. El conjunto de matrices de $n \times n$ constituye una representación de un grupo abstracto si existe una correspondencia entre éstas y los elementos del grupo abstracto, esto es, si es posible asociar con cada $R \in \mathcal{G}$ una matriz $\Gamma(R)$ tal que

$$\Gamma(A)\Gamma(B) = \Gamma(AB) \quad (\text{IV.2.1})$$

Así, estas matrices satisfacen la tabla de multiplicar del grupo, y por tanto, constituyen una representación de \mathcal{G} . Es importante notar que una transformación de similaridad deja invariantes las ecuaciones matriciales; esto es, si definimos

$$\Gamma'(A) = S^{-1}\Gamma(A)S \quad (\text{IV.2.2})$$

entonces

$$\Gamma'(A)\Gamma'(B) = \Gamma'(AB) \quad (\text{IV.2.3})$$

como puede demostrarse.

IV.3.- REPRESENTACIONES REDUCIBLES E IRREDUCIBLES

Es posible tomar dos o más representaciones y construir a partir de ellas una nueva representación combinando estas matrices en matrices más grandes, por ejemplo, para un elemento $A \in \mathcal{G}$ podemos construir

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} \Gamma^1(A) & 0 \\ 0 & \Gamma^2(A) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3.1})$$

siendo $\Gamma^1(A)$ y $\Gamma^2(A)$ dos representaciones de A y $\Gamma(A)$ la representación resultante. Sin embargo, tal representación matricial artificialmente aumentada se dice que es reducible. Esta reducibilidad puede ser ocultada aplicando una transformación de similaridad que revuelva renglones y columnas, dejando una representación equivalente que no esté en forma de block. Así, el criterio para decidir acerca de la reducibilidad de una representación es que sea posible reducir estas matrices que representan a todos los elementos del grupo a forma de block mediante la misma transformación de similaridad. Si esto no puede hacerse, se dice que la representación es irreducible, significando que esta no puede ser expresada en términos de representaciones de dimensionalidad más baja.

IV.4.- EL GRAN TEOREMA DE ORTOGONALIDAD

Antes de enunciar el gran teorema de ortogonalidad se darán algunos lemas de fundamental importancia para su demostración. La demostración de estos lemas puede consultarse en algunos de los textos que se dan como bibliografía, pues contienen material standard de la teoría de grupos.

LEMA 1.- Cualquier representación mediante matrices no singulares es

equivalente, mediante una transformación de similitud, a una representación por matrices unitarias.

LEMA 2 (DE SCHUR).- Cualquier matriz que conmute con todas las matrices de una representación irreducible debe ser una matriz constante, i.e., proporcional al elemento unidad. Así, si existe una matriz que conmute y sea no constante, entonces la representación es reducible, mientras que si no existe ninguna, la representación es irreducible.

LEMA 3.- Si damos dos representaciones irreducibles del mismo grupo, $\Gamma^1(A_1)$ y $\Gamma^2(A_1)$ de dimensionalidad l_1 y l_2 , y si existe una matriz rectangular M tal que

$$M\Gamma^1(A_1) = \Gamma^2(A_1)M, \quad i = 1, 2, \dots, h \quad (IV.4.1)$$

entonces

1).- Si $l_1 \neq l_2$, $M = 0$

2).- Si $l_1 = l_2$, $M = 0$ o $|M| \neq 0$. En el último caso, M tiene inversa y es tal que

$$\Gamma^2(A_1) = M\Gamma^1(A_1)M^{-1} \quad (IV.4.2)$$

y las dos representaciones son equivalentes.

GRAN TEOREMA DE ORTOGONALIDAD.- Si consideramos todas las representaciones unitarias, no equivalentes e irreducibles de un grupo, entonces

$$\sum \Gamma^1(R)_{\mu\nu}^* \Gamma^j(R)_{\alpha\beta} = (h/l_1) \delta_{ij} \delta_{\mu\alpha} \delta_{\nu\beta} \quad (IV.4.3)$$

donde R corre sobre todos los elementos del grupo y l_1 es la dimensionalidad de Γ_1 . La demostración de este teorema puede encontrarse en cualquier texto standard de teoría de grupos, tales como los que se recomiendan en la bibliografía.

Para comprender el significado del gran teorema de ortogonalidad, es útil interpretarlo como un teorema que establece la ortogonalidad de un conjunto de vectores $\Gamma^{\lambda}(R)_{\mu\nu}$ en el espacio de los elementos del grupo. Este es un espacio h-dimensional en el cuál los ejes estan etiquetados por los distintos elementos del grupo, E, A_2 , A_3, \dots, A_h .

Como puede verse, cada representación irreducible $\Gamma^{\lambda}(R)$ proporciona l_{λ}^2 vectores $\Gamma^{\lambda}(R)_{\mu\nu} (\mu, \nu=1, 2, \dots, h)$ ortogonales. Como el número de vectores mutuamente ortogonales no puede exceder la dimensión del espacio, se tiene que la suma de los vectores ortogonales que proporciona cada representación irreducible es menor o igual al orden del grupo, es decir

$$\sum_{\lambda} l_{\lambda}^2 \leq h \quad (\text{IV.4.4})$$

lo que nos permite concluir que el número de representaciones irreducibles no equivalentes de un grupo finito, es finito.

IV.5.- EL CARACTER DE UNA REPRESENTACION

Debido a que todas las representaciones matriciales relacionadas mediante transformaciones unitarias son equivalentes, existe un alto grado de arbitrariedad en las formas de las matrices. Por tanto, se hace necesario buscar una forma de caracterizar cualquier representación, que sea invariante ante tales transformaciones. Esto sugiere usar la traza de las matrices, puesto que éstas son invariantes ante tales transformaciones.

Definimos el caracter de la j-ésima representación como el conjunto de números $\chi^j(E), \chi^j(A_2), \dots, \chi^j(A_h)$, donde

$$\chi^j(R) = \text{Tr } \Gamma^j(R) \quad (\text{IV.5.1})$$

Puesto que las representaciones matriciales de todos los elementos en la misma clase están relacionados por una transformación de similitud, la invariancia de la traza demuestra que todos los elementos de la misma clase tienen el mismo caracter. Esto nos permite especificar el caracter de cualquier representación dando simplemente la traza de una matriz de cada clase, denotándose por $\chi^J(\mathcal{C}_k)$ para la k-ésima clase.

Aplicando el gran teorema de ortogonalidad al caracter de una matriz, con $\nu = \mu$ y $\beta = \alpha$ y sumando sobre μ y sobre α , nos queda que

$$\sum_R \sum_{\mu, \alpha}^{11} \Gamma^I(R)_{\mu\mu}^* \Gamma^J(R)_{\alpha\alpha} = (h/1_1) \delta_{IJ} \sum_{\mu, \alpha}^{11} \delta_{\mu\alpha} \quad (\text{IV.5.2})$$

es decir que los caracteres forman un conjunto ortogonal de vectores en el espacio de los elementos del grupo

$$\sum_R \chi^I(R)_{\mu\mu}^* \chi^J(R)_{\alpha\alpha} = h \delta_{IJ} \quad (\text{IV.5.3})$$

Reuniendo los elementos del grupo en sus clases conjugadas, reescribimos la ecuación anterior como

$$\sum \chi^I(\mathcal{C}_k)_{\mu\mu}^* \chi^J(\mathcal{C}_k)_{\alpha\alpha} N_k = h \delta_{IJ} \quad (\text{IV.5.4})$$

donde N_k es el número de elementos en la clase \mathcal{C}_k .

Nuevamente damos interpretación a este resultado como uno que nos muestra la ortogonalidad entre un conjunto de vectores mutuamente ortogonales, donde los ejes de este espacio están ahora etiquetados por las clases conjugadas. Como el número de vectores mutuamente ortogonales en un espacio vectorial no puede exceder a la dimensión de este espacio, se sigue que el número de representaciones irreducibles es menor o igual al número de clases.

IV.6.-LA TABLA DE CARACTERES

Es conveniente mostrar los caracteres de las distintas representaciones para un grupo dado en una tabla de caracteres, donde las columnas están etiquetadas por las distintas clases conjugadas, precedidas por el número N_k , y los renglones se etiquetan por las representaciones irreducibles, como se muestra en la tabla II.

	$N_1\mathcal{C}_1$	$N_2\mathcal{C}_2$	$N_3\mathcal{C}_3$
Γ^1	$\chi^1(\mathcal{C}_1)$	$\chi^1(\mathcal{C}_2)$	$\chi^1(\mathcal{C}_3)$
Γ^2	$\chi^2(\mathcal{C}_1)$	$\chi^2(\mathcal{C}_2)$	$\chi^2(\mathcal{C}_3)$
Γ^3	$\chi^3(\mathcal{C}_1)$	$\chi^3(\mathcal{C}_2)$	$\chi^3(\mathcal{C}_3)$

TABLA II.- Forma general de la tabla de caracteres

Las reglas para construir las tablas de caracteres son las siguientes

- 1.- El número de representaciones irreducibles es igual al número de clases.
- 2.- Las dimensionalidades de las representaciones irreducibles están determinadas por

$$\sum_i l_i^2 = h$$

- 3.- Los renglones de la tabla deben ser ortogonales y normalizados a h , con factor de peso N_k

$$\sum_k \chi^i(\mathcal{C}_k)^* \chi^j(\mathcal{C}_k) N_k = h \delta_{ij}$$

- 4.- Las columnas de la tabla deben ser ortogonales y normalizados a h/N_k

$$\sum_i \chi^i(\mathcal{C}_k)^* \chi^i(\mathcal{C}_l) N_k = (h/N_k) \delta_{kl}$$

5.- Los elementos dentro del i-ésimo renglón están relacionados por

$$N_j \chi^i(\mathcal{C}_j) N_k \chi^i(\mathcal{C}_k) = 1 \sum_l c_{jkl} N_l \chi^i(\mathcal{C}_l)$$

donde los c_{jkl} están dados por la multiplicación de clases

$$\mathcal{C}_j \mathcal{C}_k = \sum_l c_{jkl} \mathcal{C}_l$$

IV.7.- GRUPOS PUNTUALES CRISTALOGRAFICOS⁽⁹⁾

Procedamos ahora a enumerar y describir los 32 grupos puntuales cristalográficos, que comprenden todas las posibles simetrías de un cristal. Comenzaremos con los 27 grupos de rotación simple describiéndolos de una manera genérica, para posteriormente describir los restantes 5 grupos de más alta simetría.

- C_n : Estos grupos contienen sólo un eje de rotación n-tuple. Son cíclicos y Abelianos de orden n.
- C_{nv} : Estos grupos contienen un plano de reflexión σ_v , además del eje n-tuple de rotación.
- C_{nh} : Estos grupos contienen un plano de reflexión σ_h , que es perpendicular al eje n-tuple.
- S_n : Estos grupos contienen un eje n-tuple para rotaciones impropias. Si n es impar, estos grupos son idénticos a C_{nh} y si n es par, los grupos son diferentes. Los casos que se dan en los cristales son S_2 , S_4 y S_6 .
- D_n : Estos grupos tienen n ejes dobles perpendiculares al eje principal n-tuple.
- D_{nd} : Contienen los elementos de D_n junto con planos de reflexión diagonal σ_d que bisectan los ángulos entre los ejes dobles

perpendiculares al eje principal de rotación.

D_{nh} : Contiene los elementos de D_n mas un plano de reflexión σ_h , perpendicular al eje n-tuple.

Para construir la tabla de caracteres es conveniente notar que algunos de los grupos arriba mencionados pueden obtenerse como el producto directo de grupos más simples con el operador de inversión i . Estos son

$$C_{2h} = C_2 \otimes i$$

$$D_{2h} = D_2 \otimes i$$

$$C_{4h} = C_4 \otimes i$$

$$D_{4h} = D_4 \otimes i$$

$$C_{6h} = C_6 \otimes i$$

$$D_{6h} = D_6 \otimes i$$

$$S_6 = C_3 \otimes i$$

$$D_{3d} = D_3 \otimes i$$

Los 5 grupos de más alta simetría son los siguientes:

T : Es el grupo más pequeño de los de más alta simetría. Consiste de 12 operaciones de rotación propias que llevan a un tetraedro regular en sí mismo. Las operaciones son: E , tres C_2 alrededor de los ejes X , Y y Z y ocho C_3 alrededor de las diagonales al cuerpo.

T_d : El grupo completo del tetraedro contiene todos los elementos de simetría de un tetraedro regular, incluyendo reflexiones. Este grupo contiene 24 elementos de simetría de los cuales 12 son los del grupo T y de los 12 restantes, seis son planos diagonales de reflexión σ_d y otros seis son S_4 alrededor de las direcciones X , Y y Z .

T_h : Este grupo se forma tomando el producto directo de T con el operador de inversión. También consta de 24 elementos.

O : Este es el grupo del octaedro y consiste de todas las rotaciones propias que llevan a un cubo o a un octaedro en sí mismo.

Contiene 24 elementos de simetría y son: E, ocho C_3 alrededor de las diagonales al cuerpo, tres C_2 alrededor de los ejes X, Y y Z, seis C_4 alrededor de los ejes que pasan por el origen, paralelos a las caras diagonales.

O_h : Este es el grupo completo del octaedro y se forma tomando el producto directo del grupo O con el operador de inversión i. Consta de 48 elementos de simetría que incluyen a las reflexiones impropias, además de las rotaciones propias.

En la tabla III se dá la clasificación de los grupos de acuerdo a los distintos sistemas cristalinos

SISTEMA	CELDA UNITARIA	GRUPOS	NO. DE ELEMENTOS DE SIMETRIA
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C ₁	1
		S ₂ (C ₁)	2
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$	C _{1h}	2
		C ₂	2
		C _{2h}	4
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	C _{2v}	4
		D ₂ (V)	4
		D _{2h} (V _h)	8
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	C ₄	4
		S ₄	4
		C _{4h}	8
		D _{2d} (V _d)	8
		C _{4v}	8
		D _{4h}	16
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\gamma < 2\pi/3 \neq \pi/2$	C ₃	3
		S ₆ (C _{3i})	6
		C _{3v}	6
		D ₃	6
		D _{3d}	12
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	C _{3h}	6
		C ₆	6
		C _{6h}	12
		D _{3h}	12
		C _{6v}	12
		D _{6h}	24
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	T	12
		T _h	24
		T _d	24
		O	24
		O _h	48

TABLA III.- Los siete sistemas cristalinos y los 32 grupos puntuales cristalográficos.

CAPITULO V.- LA FASE SUZUKI

V.1.- TRANSICIONES DE FASE

Una parte importante de la termodinámica está dedicado al estudio de las transiciones de fase. Una fase se define como una parte homogénea de un sistema termodinámico que, en principio, puede ser separada de las otras partes del sistema. Consecuentemente, existen fronteras macroscópicas entre las fases de cualquier tipo.

En cualquier sistema de dos fases, en particular en un sistema sólido, la frontera entre dos fases no es impenetrable, existiendo un equilibrio dinámico entre ambas. El hecho de que exista equilibrio ocasiona que la frontera no se desplace y que pueda existir intercambio de partículas entre ellas. Otro aspecto que caracteriza a este equilibrio es que el número neto de partículas que atraviezan las fronteras se mantiene nulo, es decir, el número de partículas que entra es el mismo que el número que sale.

Las condiciones de equilibrio termodinámico en cualquier cuerpo, simple o mixto, compuesto de uno o más tipos de partículas, son las mismas. La ley de la naturaleza que determina estas condiciones es de carácter universal. En mecánica, la condición para equilibrio estable es el mínimo de energía potencial. En el caso de las transformaciones de energía de distinto tipo que existen en un cuerpo sólido cristalino, es posible encontrar una función que describa el estado del sistema y sea análogo a la energía potencial de la mecánica. En termodinámica existen varias funciones de este tipo, dependiendo de las condiciones en que se encuentre el sistema. En el caso en que el sistema se encuentre en condiciones de presión y temperatura

constante, la función que caracteriza al estado del sistema es la energía libre de Gibbs, definida por la función

$$G = H - TS \quad (V.1.1)$$

con la entalpía $H = U + PV$, T la temperatura absoluta y S la entropía. La condición de equilibrio es tal que G es mínima, esto es

$$dG = 0 \quad (V.1.2)$$

ya que cualquier cambio que suceda en el sistema ocasiona que se incremente la entropía y, por tanto, que la energía libre de Gibbs disminuya. Si el sistema consta de r fases y m componentes, la condición de equilibrio es⁽¹⁰⁾

$$\sum_{j=1}^r dG_j = 0 \quad (V.1.3)$$

$$\text{con } dG_j = \sum_{i=1}^m \mu_i^j dn_i^j$$

con μ_i^j el potencial químico del componente i en la fase j , y dn_i^j el número de moles del componente i en la fase j .

En cuanto a las transiciones de fase, estas pueden ser de primer orden, segundo orden y orden superior (tercero, etc.). Las transiciones de primer orden se caracterizan por la discontinuidad en la primera derivada de la función de Gibbs, es decir, entropía S y volumen V del sistema cambian abruptamente. En el caso de las transiciones de fase de segundo orden, pueden ser continuas tanto la función de Gibbs como su primera derivada, pero no así su segunda

derivada. Así, todas aquellas propiedades relacionadas con la segunda derivada, tales como C_p , β , etc., cambian súbitamente en el punto de transición. En cuanto a la clasificación del orden de la transición de la fase Suzuki, se debe señalar que la bibliografía consultada no contiene referencia alguna que nos permita conocer de que orden es. Sin embargo, por comunicación verbal con personal del laboratorio de estado sólido del C.I.F.U.S., se tienen evidencias que permiten suponer que tal transición es de primer orden ya que en experimentos realizados con calorimetría diferencial se puede apreciar en las gráficas obtenidas, un pico exotérmico alrededor de los 140°C en KCl:Eu , que es la temperatura a la que se disuelve dicha fase. La existencia de un pico exotérmico indica la presencia de un calor latente, lo cuál es característico de las transiciones de primer orden.

V.2.- CARACTERIZACION DE LA FASE SUZUKI

La fase Suzuki es un estado de agregación que se logró identificar mediante la técnica de difracción de rayos X. Su proceso de formación depende del tipo de sistema, por ejemplo⁽¹¹⁾, en cristales de NaCl la precipitación de la fase ocurre cuando habiendo dopado a dicho cristal con alrededor de 2 mol % de CdCl_2 , se enfría lentamente desde 500°C hasta la temperatura ambiente.

El estudio de las franjas de difracción de rayos X indica⁽¹¹⁾ que la estructura cristalina de esta fase metaestable es FCC, con constantes de red del doble de magnitud que las de NaCl y, por tanto, con un volumen ocho veces más grande. Las unidades químicas presentes son: un ion positivo alcalino, un ion negativo halógeno, un catión divalente y una vacancia de catión. El grupo espacial asociado a la estructura cristalina FCC es el $O_h^{5(14,21)}$, lo que permite clasificar los diferentes modos vibracionales del cristal de acuerdo a las

representaciones irreducibles conforme a las cuales se transforman dichos modos. En la figura V.1 se muestra el plano (100) de la celda unitaria de dicha fase.

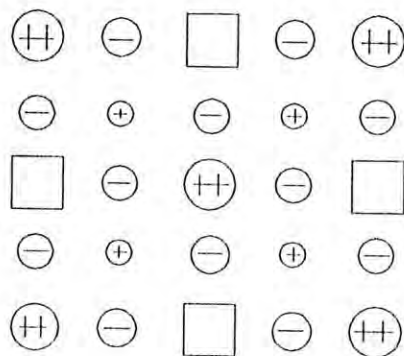


FIGURA V.1.- Plano (100) de la celda unitaria de la fase Suzuki

V.3.- APLICACION DE LA TEORIA DE GRUPOS A LA FASE SUZUKI

Las características geométricas de la configuración en fase Suzuki nos permiten determinar cuales son los modos activos Raman. El que dicha fase tenga asociado un grupo espacial, el O_h^5 , permite encontrar los modos activos Raman en función de sus representaciones irreducibles.

A finales de los años 30 y principios de los 40 fueron desarrollados dos métodos para encontrar las representaciones irreducibles asociadas a los modos normales de vibración en cristales, siendo todavía usados. Tanto el método del grupo de sitio⁽¹²⁾ como el método del grupo de la celda unitaria⁽¹³⁾ han mostrado en una gran variedad de casos su funcionalidad y certeza en sus resultados. El método que se ha escogido para resolver el problema de la fase Suzuki es el de la celda unitaria, que a continuación se describe.

El método del grupo de la celda unitaria requiere de la construcción de la celda unitaria de menor volumen, es decir de la celda primitiva. Una vez obtenida esta el procedimiento gira en torno a la obtención de los caracteres de una representación reducible de la cual se han de obtener, mediante su transformación a forma de block, las representaciones irreducibles conforme a las cuales se transforman los modos normales de vibración del cristal.

En el caso de la fase Suzuki⁽¹⁵⁾ la celda unitaria primitiva es un romboedro que contiene un catión divalente, que es el centro de simetría, ocho iones negativos, ocho vacancias y seis iones positivos. De todas las entidades presentes en la celda solo se toman en cuenta los iones que permanecen invariantes al aplicar la operación de simetría, debiendo considerarse invariantes si permanecen en su posición inicial o bien son trasladados a una posición idéntica en otra celda unitaria.

La obtención⁽¹⁴⁾ del carácter de la representación reducible se hace multiplicando el número de iones invariantes por la traza de la matriz asociada a la operación de simetría. Como ejemplo de esto, para la fase Suzuki se tiene lo siguiente

La matriz asociada a la identidad E es

$$M(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{cuya traza es 3}$$

El número de iones que permanecen invariantes es 15. Así, el carácter de la representación reducible es

$$\chi(\Gamma(E)) = 45$$

La matriz asociada a la inversión I es

$$M(I) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{cuya traza es } -3$$

El número de iones invariantes es cero, por lo que

$$\chi(\Gamma(I)) = 0$$

La matriz asociada al eje $8C_3$ es

$$M(8C_3) = \begin{bmatrix} -0.5 & .866 & 0 \\ -.866 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{cuya traza es } 0$$

de donde es claro que

$$\chi(\Gamma(8C_3)) = 0$$

Una vez calculados todos los caracteres de la representación reducible, se les coloca en un renglón adicional de la tabla de caracteres del grupo puntual O_h , isomorfo al O_h^5 . A continuación se muestra la tabla de caracteres del grupo O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	R_x, R_y, R_z
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xz, yz, xy
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

TABLA IV.- Tabla de caracteres del grupo puntual O_h .

Una vez añadidos los caracteres, mediante la expresión

$$n_i = (1/h) \sum_{j=1} h_j \chi_j(R) \chi_j^i(R) \quad (V.3.1)$$

se calcula el número de veces que cada representación irreducible está contenida en la representación reducible que quiere llevarse a la forma de block, es decir, como suma directa de las representaciones irreducibles del grupo O_h^5

$$\Gamma = n_1 A_{1g} + n_2 A_{2g} + n_3 E_g + n_4 T_{1g} + n_5 T_{2g} + n_6 A_{1u} + n_7 A_{2u} + n_8 E_u + n_9 T_{1u} + n_{10} T_{2u} \quad (V.3.2)$$

La aplicación de (V.3.1) para obtener los coeficientes de (V.3.2) conduce al resultado siguiente

$$\begin{array}{ccccccc}
 n_1 = 1 & n_2 = 0 & n_3 = 1 & n_4 = 1 & n_5 = 2 & n_6 = 0 & n_7 = 1 \\
 n_8 = 1 & n_9 = 7 & n_{10} = 3 & & & &
 \end{array}$$

quedando finalmente⁽¹⁵⁾

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2T_{2g} + A_{2u} + E_u + 7T_{1u} + 3T_{2u} \quad (V.3.3)$$

No todos los modos predichos son activos Raman pero valiéndonos nuevamente de la tabla de caracteres podemos obtener aquéllos que lo son, ya que éstos están asociados a transformaciones cuadráticas en las coordenadas. Así, los únicos modos que son activos Raman son

$$A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$$

Los patrones de desplazamiento de estos modos se muestran en la figura V.1, donde las flechas señalan las direcciones de oscilación de los aniones. En la figura solo se muestran los primeros vecinos del catión divalente para los modos A_{1g} , E_g y $T_{2g}1$, en tanto que para el modo $T_{2g}2$ se muestra un cuarto de la celda unitaria con sus dos aniones oscilantes.

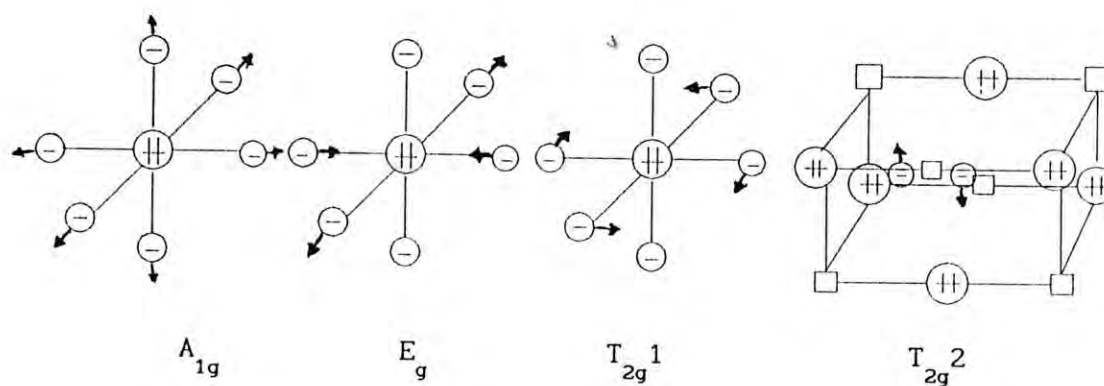


FIGURA V.2.- Patrones de desplazamiento de los modos normales de la fase Suzuki.

Si bien con la teoría de grupos no se determina el valor de la frecuencia de cada modo, en principio podemos tener un conocimiento certero de cuántos son los que pueden observarse experimentalmente, evitando así el realizar más trabajo experimental del necesario.

La siguiente parte del trabajo consiste en determinar valores teóricos a partir de las interacciones presentes, con la seguridad de que, para Raman, no existen más modos que los predichos por teoría de grupos.

CAPITULO VI. - METODO PARA CALCULAR LAS FRECUENCIAS DE LOS MODOS ACTIVOS RAMAN

VI.1. - EL CALCULO DE LA FRECUENCIA

Para calcular la frecuencia de cada modo normal, hemos retomado el modelo de Calleja en el que, además de las interacciones Coulombiana y de polarización, la interacción de corto alcance se encuentra presente y actuando a primeros vecinos en la forma dada por el potencial repulsivo tipo Born-Mayer. Además, también hemos considerado polarización⁽¹⁶⁾ en los iones negativos. La diferencia básica entre el cálculo de Calleja y el de éste trabajo consiste en que el campo electrostático se calcula de manera diferente. Aquí se ha diseñado un algoritmo para la expresión propuesta por Boswarva, Ref. (17), ya que está mucho más simplificada y resulta menos laboriosa al momento de hacer el cálculo en la computadora.

El cálculo de las frecuencias se hizo en base al modelo del ion puntual polarizable, usándose la relación entre frecuencia y constante de fuerza del oscilador armónico. Por tanto, el problema principal que se atacó fué el de calcular las constantes de fuerza, ya que experimentalmente es posible obtener un valor para la masa del anion. Para nuestros cálculos se han tomado los valores de las masas de la Ref. (19).

Para calcular las constantes de fuerza atómicas es necesario identificar las contribuciones a la energía potencial. La más importante de ellas es la asociada con la interacción repulsiva de corto alcance, cuya expresión es del tipo Born - Mayer⁽¹⁵⁾

$$\psi(r^{\alpha\beta}) = C_{\alpha\beta} \text{be}^{[(r^{\alpha\beta} + r_{\alpha} - r_{\beta})/\rho]} \quad (\text{VI.1.1})$$

donde $C_{\alpha\beta}$ es la constante de Pauling, r_{α} y r_{β} son los radios de los iones α y β , $r^{\alpha\beta}$ es la distancia interiónica, b es la constante de repulsión y ρ un parámetro empírico.

Otra interacción presente es la eléctrica, asociada con la interacción de las cargas iónicas con el campo eléctrico cristalino. Para obtener esta energía, primero debe calcularse la componente 1 del campo eléctrico sobre el ion α , E_1^{α} , que es creado por las cargas de los otros iones y los dipolos. Está dado por

$$E_{\alpha_1} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q^{\beta} (r_{\alpha_1} - r_{\beta_1})}{(r^{\alpha\beta})^3} + \sum_{\beta \neq \alpha} \left\{ 3 \frac{m^{\beta} (r_{\alpha} - r_{\beta})}{(r^{\alpha\beta})^5} (r_{\beta_1} - r_{\alpha_1}) - \frac{m_{\beta_1}}{(r^{\alpha\beta})^3} \right\} \quad (\text{VI.1.2})$$

donde q^{β} es la carga del ion β , m^{β} su momento dipolar inducido y r_{β} su vector de posición. Considerando que el momento dipolar está dado por $m_{\beta_1} = \chi F_{\beta_1}$, la ecuación anterior es llevada a una forma más apropiada para efectuar el cálculo ⁽¹⁷⁾

$$F = B_{\alpha_1} / (M_{\alpha_j} - \chi A_{\alpha_j}) \quad (\text{VI.1.3})$$

donde M_{α_j} es uno o cero según tenga o no polarizabilidad la partícula en consideración, relacionándose con la magnitud del campo mediante $F_{\alpha_1} = M_{\alpha_1} F$, y

$$B_{\alpha_1} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{q^{\beta} (r_{\alpha_1} - r_{\beta_1})}{(r^{\alpha\beta})^3} \quad \text{y} \quad A_{\alpha_1} = \sum_{\beta} \sum_{j} \left\{ 3 \frac{(r_{\beta_1} - r_{\alpha_1})}{(r^{\alpha\beta})^5} (r_{\beta_1} - r_{\alpha_1}) - \frac{\delta_{1j}}{(r^{\alpha\beta})^3} \right\} M_{\beta_1}$$

Puesto que nuestro modelo cristalino incluye polarización de los

aniones, es necesario incluir un término asociado a la energía de polarización. Una vez obtenido el campo que actúa sobre el anión α , es sencillo encontrar el valor de esta contribución, pues están relacionados mediante ⁽¹⁸⁾

$$E_p = -(1/2)\chi | F |^2 \quad (\text{VI.1.4})$$

donde χ es la polarizabilidad de los aniones y F es la magnitud del campo eléctrico sobre uno de ellos.

En las figuras VI.1 (a), (b), (c) y (d) se muestran los desplazamientos genéricos de los aniones, en sus modos vibracionales A_{1g} , E_g , $T_{2g} 1$ y $T_{2g} 2$, respectivamente.

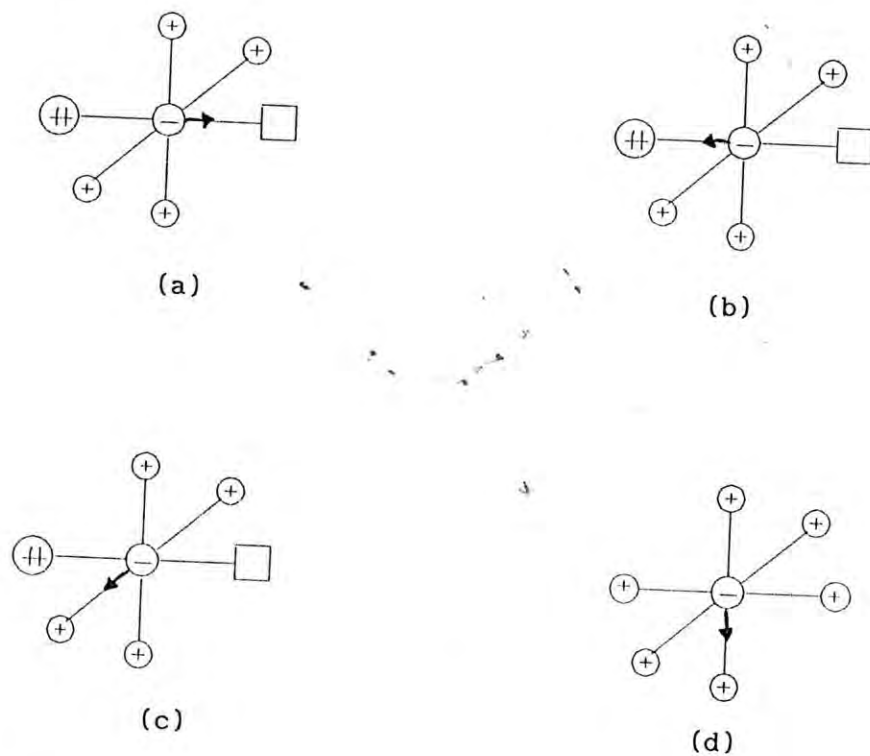


FIGURA VI.1.- Desplazamiento del ion negativo en los modos de la fase Suzuki.

Estas figuras nos permiten visualizar la forma en que se habrán de calcular las constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance (K_{sr}). Para esto, conviene imaginar que las líneas rectas son resortes imaginarios que unen a los iones con el ion central obedeciendo la ley de Hooke. Así, en nuestro modelo existen K_{sr} asociadas a fuerzas que actúan en la dirección del desplazamiento del anión (longitudinales) y otras asociadas a fuerzas con una componente paralela a la dirección de desplazamiento (transversales). Las longitudinales se calculan sin ninguna dificultad a partir de la definición de constante de fuerza (ec. III.3.5) pero, como puede verse, debe ponerse más atención al momento de calcular las constantes de fuerza atómicas asociadas a fuerzas que poseen sólo una componente en la dirección del desplazamiento del ion negativo, pues con respecto a estos, el resorte imaginario que los une al anión sufre un desplazamiento lateral que debe tomarse en cuenta para obtener un valor lo más real posible de la constante de fuerza K_{sr} total.

Sean a, b, c, d, y e los nombres de los primeros vecinos del ion negativo en sus modos vibracionales A_{1g} y E_g . Sean K_a, K_b, \dots, K_e las constantes de fuerza entre el ion negativo y alguno de los a, b, ..., e. La constante de fuerza K_{sr} total será:

$$K_t = K_a + K_b + K_c + K_d + K_e \quad (\text{VI.1.5})$$

los primeros cuatro términos corresponden a la K_{sr} entre iones positivos que se encuentran sobre el eje que es perpendicular al desplazamiento del ion negativo y el restante nos proporciona la K_{sr} del resorte imaginario que une al ion negativo con el ion doble-positivo que se encuentra sobre el eje que sigue la dirección de desplazamiento del anión. Para los iones a, b, c y d se cumple que la K_{sr} entre ellos y el ion negativo es de la misma magnitud debido a su naturaleza y disposición simétrica con respecto al ion negativo.

De esta forma

$$K_a + K_b + K_c + K_d = 4K \quad (\text{VI.1.6})$$

siendo $K = K_a = K_b = K_c = K_d$.

De cualquiera de las figuras VI.1 vamos a deducir una expresión para calcular la constante K_{sr} transversal que, como se verá después, es válida para todos los modos en los que existan iones que se encuentren ubicados en direcciones que son perpendiculares a la dirección de desplazamiento del ion negativo. Para esto, consideremos la figura VI.2

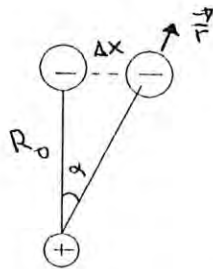


FIGURA VI.2.- Desplazamiento del ion negativo con respecto al ion positivo.

La componente x de la fuerza F es

$$F_x = F \cdot i = F \cos(\pi/2 - \alpha)$$

$$\cos(\pi/2 - \alpha) = \cos(\pi/2)\cos(\alpha) + \text{sen}(\pi/2)\text{sen}(\alpha) = \text{sen}(\alpha)$$

siendo así que

$$F_x = F \text{sen}(\alpha) \quad (\text{VI.1.7})$$

Por otra parte, como la interacción entre las partículas obedece la ley de Hooke, la componente x de la fuerza entre anión y catión es

$$f_x = -K\Delta x$$

de aquí que

$$K\Delta x = -F \text{ sen}(\alpha)$$

es decir

$$K = -F \text{ sen}(\alpha)/\Delta x \quad (\text{VI.1.8})$$

De la figura V.2 es evidente que $\Delta x = R_0 \tan(\alpha)$, pero siendo α una cantidad tan pequeña se hace válida la aproximación

$$\tan(\alpha) \approx \text{sen}(\alpha)$$

y así $\Delta x = R_0 \text{ sen}(\alpha)$, por lo que

$$K = -F/R_0 \quad (\text{VI.1.9})$$

Este resultado es válido para cualquier ion que se encuentre sobre un eje perpendicular al desplazamiento con respecto de la posición de equilibrio. Considerando que la magnitud de la fuerza se obtiene como menos la derivada del potencial, el resultado final que nos proporciona las constantes de fuerza que están asociadas a fuerzas con componentes fuera de la dirección de desplazamiento es

$$K = (1/R_0)dV/dr \quad (\text{VI.1.10})$$

donde V es el potencial de interacción de corto alcance, tipo Born-Mayer.

Para calcular la K_{sr} asociada al modo T_{2g1} debemos considerar

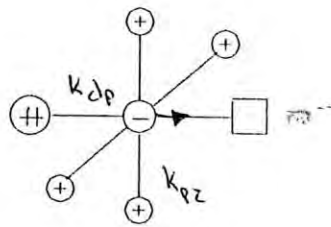
que la amplitud de la oscilación del ion se orienta sobre el eje en el que se encuentran dos iones positivos, de manera que solo tres estarán colocados en ejes que son perpendiculares al desplazamiento del ion oscilante, a saber, las constantes de fuerza que pueden calcularse mediante la relación VI.1.8 corresponden al catión divalente y a dos iones positivos.

En cuanto a la K_{sr} para el modo T_{2g2} , puede verse de la figura VI.1 (d) que todos los primeros vecinos del ion negativo son positivos, siendo en total seis; así, la K_{sr} habrá de ser calculada con los mismos cuatro términos K_a , K_b , K_c y K_d pero tendremos que añadir dos más, K_e y K_f , asociadas con los iones positivos que se encuentran sobre el eje que sigue la dirección de desplazamiento del anión.

VI.2.- LAS K_{sr} PARA CADA MODO

A continuación se muestran las constantes que deben considerarse para el cálculo de la constante del modo correspondiente, sin considerar K_{coul} y K_{pol} , las constantes asociadas a la energía de interacción Coulombiana y de polarización. Las figuras VI.3, VI.4, ..., VI.6 nos muestran el modelo que da cuenta de las interacciones del ion negativo, ubicado en el centro, con las otras entidades físicas.

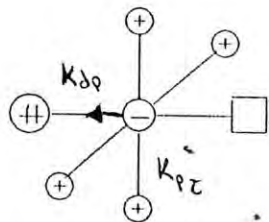
Para el modo A_{1g} se encuentra que



$$K_{A_{1g}} = K_{dp} + 4K_{pt} \quad (\text{VI.2.1})$$

FIGURA VI.3.- Constante de fuerza asociada al potencial de corto alcance para el modo A_{1g} .

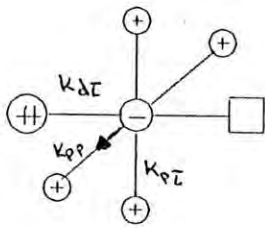
Para el modo E_g



$$K_{E_g} = K_{dp} + 4K_{pt} \quad (\text{VI.2.2})$$

FIGURA VI.4.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo E_g .

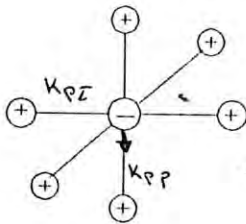
Para el modo T_{2g1}



$$K_{T_{2g1}} = K_{dt} + 2K_{pp} + 2K_{pt} \quad (\text{VI.2.3})$$

FIGURA VI.5.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo T_{2g1}.

Para el modo T_{2g2}



$$K_{T_{2g2}} = 2K_{pp} + 4K_{pt} \quad (\text{VI.2.4})$$

FIGURA VI.6.- Constantes de fuerza asociadas al potencial de corto alcance para el modo T_{2g2}.

Además de estas constantes que hemos dado para cada modo, la constante total se calcula con una de éstas mas las constantes K_{Coul} y K_{pol} para de esta manera proceder al cálculo de la frecuencia.

Para calcular la constante asociada al potencial Coulombiano se escribió un programa de computadora donde se le calcula numéricamente como la segunda derivada de dicho potencial. De hecho, nuestra ecuación (VI.1.3) nos proporciona la primera derivada del potencial Coulombiano afectado por una constante. La segunda derivada se obtuvo evaluando el campo en $r + \Delta r$ y restando del campo evaluado en r , dividiendo posteriormente por Δr , que es una buena aproximación de la derivada del campo debido a la magnitud de los desplazamientos atómicos.

Se hicieron varias pruebas para probar la convergencia de nuestras soluciones y se encontró un comportamiento lineal al comparar el resultado obtenido para una celda unitaria, con el obtenido al añadir una, dos, tres, etc. capas rodeando a la celda unitaria original. Se diseñó el programa de tal manera que, al estarlo corriendo, el usuario pueda calcular con el número deseado de capas rodeando a la celda unitaria. El programa está escrito para que calcule, además, cada una de las K_{sr} dadas por las ecs. (VI.2.1) a la (VI.2.4) y la constante asociada a la energía de polarización; al final se obtiene como resultado el cociente $1/\lambda$, es decir el número de onda predicho para el modo en unidades de cm^{-1} .

CAPITULO VII.- PRESENTACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

VII.1.- DISCUSION DE RESULTADOS

En la tabla V se muestran algunos resultados obtenidos una vez que se diseñó el algoritmo y se programaron en FORTRAN las ecuaciones necesarias para obtener teóricamente las frecuencias de los modos activos Raman. Además de los valores de las frecuencias obtenidos para los distintos modos, se muestran los valores asignados en este trabajo a algunos de los parámetros involucrados en el cálculo, tales como radios iónicos, etc.. Dichos valores fueron tomados de la referencia (19)

COMPUESTO	$r_{+}^{\circ}(\text{Å})$	$r_{-}^{\circ}(\text{Å})$	$r_{++}^{\circ}(\text{Å})$	$d^{\circ}(\text{Å})$	A _{1g} *	E _g *	T _{2g1} *	T _{2g2} *
NaCl: Cd	.97	1.81	.97	2.815	157	143	257	134
NaCl: Mn	.97	1.81	.80	2.815	127	110	255	134
NaCl: Eu	.97	1.81	1.09	2.815	188	177	258	134
NaCl: Mg	.97	1.81	.66	2.815	113	93	255	134
NaCl: Pb	.97	1.81	1.20	2.815	227	218	261	134
NaCl: Ni	.97	1.81	.69	2.815	116	96	255	134
NaCl: Fe	.97	1.81	.74	2.815	120	102	255	134
NaBr: Cd	.97	1.96	.97	2.985	98	91	154	92
KCl: Pb	1.33	1.81	1.20	3.140	135	124	265	151
KCl: Mn	1.33	1.81	.75	3.140	99	81	264	150

TABLA V.- Valores calculados en este trabajo para las frecuencias de los modos normales de la fase Suzuki.

* Las unidades son cm^{-1}

Los valores que tomamos para los parámetros del potencial de corto alcance son los siguientes⁽¹⁵⁾

$$\rho = .23 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$b = .113 \text{ eV}$$

$$C_{+-} = 1.$$

$$C_{++} = 1.125$$

Los radios que reporta Calleja solamente son los de las impurezas divalentes, y son

$$Cd_{++} = 1.2 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$Mn_{++} = 1.1 \text{ \AA}^{\circ}$$

y de los otros radios ionicos no se dan las fuentes. Sus resultados teóricos y experimentales⁽¹⁵⁾ para NaCl:Mn y NaCl:Cd se resumen en la siguiente tabla, en unidades de cm^{-1}

SISTEMA	TEORIA			EXPERIMENTO		
	A _{1g}	T _{2g} ¹	T _{2g} ²	A _{1g}	T _{2g} ¹	T _{2g} ²
NaCl:Mn	220	212	100	206	180	123
NaCl:Cd	221	207	97	220	180	123

TABLA VI.- Valores teóricos y experimentales obtenidos por Calleja et al para NaCl:Cd y NaCl:Mn.

Otros valores experimentales⁽⁴⁾ se muestran en la tabla siguiente

SISTEMA	Λ_{1g}	E_g	$T_{2g} 1$	$T_{2g} 2$
NaCl: Cd	220	-	180	123
NaCl: Mn	213 ^{RT}	-	186	131
NaCl: Mg	210	-	188	-
NaCl: Pb	188 ^{**}	137 ^{**}	166 ^{**}	155 ^{**}
NaCl: Ni	223	136	194	124 [*]
NaCl: Fe	218	-	193	-
NaBr: Cd	135	-	118	84
KCl: Pb	210	118	150	120
KCl: Mn	208 ^{RT}	-	183 ^{RT}	124 ^{RT}

TABLA VII.- Valores experimentales obtenidos por De Andrés et al para distintos sistemas.

Todos los valores fueron obtenidos a la temperatura del Nitrógeno líquido, excepto:

- * Obtenido a 5°K
- ** Obtenido a 25°K
- RT Obtenido a temperatura ambiente

Es de notar la gran diferencia entre nuestros valores teóricos y los reportados por Calleja. Teniendo en cuenta que nuestros radios para los cationes divalentes son diferentes, se procedió a correr el programa modificando solo los valores de nuestros radios para NaCl: Cd y NaCl: Mn por los del mismo Calleja. Lo que obtuvimos se muestra en la tabla VIII

SISTEMA	A_{1g}	E_g	$T_{2g} 1$	$T_{2g} 2$
NaCl: Cd	227	218	261	134
NaCl: Mn	191	180	259	134

TABLA VIII.- Valores calculados en este trabajo para NaCl: Cd y NaCl: Mn usando los mismos valores que Calleja et al para los radios ionicos.

En la tabla IX se muestra cómo con datos tomados de otra referencia (20), los resultados varían apreciablemente:

COMPUESTO	$r_+ (\text{Å})$	$r_- (\text{Å})$	$r_{++} (\text{Å})$	$d (\text{Å})$	A_{1g}	E_g	T_{2g1}	T_{2g2}
NaCl: Cd	.96	1.81	1.14	2.815	204	194	257	129
NaCl: Mn	.96	1.81	.75	2.815	121	102	253	129
NaCl: Eu	.96	1.81	-	2.815	-	-	-	-
NaCl: Mg	.96	1.81	.82	2.815	129	112	253	129
NaCl: Pb	.96	1.81	1.17	2.815	215	205	258	129
NaCl: Ni	.96	1.81	-	2.815	-	-	-	-
NaCl: Fe	.96	1.81	-	2.815	-	-	-	-
NaBr: Cd	.96	1.95	1.14	2.985	126	120	152	86
KCl: Pb	1.33	1.81	1.17	3.140	131	118	265	151
KCl: Mn	1.33	1.81	.75	3.140	97	79	263	151

TABLA IX.- Valores calculados en este trabajo para distintos sistemas usando los valores de Clark et al.

La tabla X muestra las frecuencias de los modos activos Raman en tres sistemas para los cuales no existe evidencia experimental hasta ahora reportada, de que el modo A_{1g} se encuentre presente

COMPUESTO	$r_+ (\text{\AA})$	$r_- (\text{\AA})$	$r_{++} (\text{\AA})$	$d (\text{\AA})$	A_{1g}	E_g	T_{2g1}	T_{2g2}
KCl:Eu	1.33	1.81	1.09	3.140	120	106	264	151
KBr:Eu	1.33	1.96	1.09	3.293	77	70	162	107
KI:Eu	1.33	2.2	1.09	3.526	60	55	120	92

TABLA X.- Valores calculados en este trabajo para tres sistemas impurificados con Europio.

VII.2.- ANALISIS DE SENSIBILIDAD DEL PROGRAMA

Nótese que los parámetros $C_{\alpha\beta}$, b , ρ , r_α , r_β , $r^{\alpha\beta}$ que aparecen en las ecuaciones (VI.1.1) y (VI.1.2) participan de manera decisiva en el cálculo de K_{A1g} , K_{Eg} , $K_{T_{2g}1}$, $K_{T_{2g}2}$, K_{Coul} y K_{pol} a tal grado que si se realizan cálculos con valores diferentes en alguno de estos parámetros, los resultados se verán alterados de manera apreciable.

En nuestros resultados se observa que la principal contribución a la constante de fuerza proviene de la parte del potencial de corto alcance, siguiendo la de interacción Coulombiana y siendo despreciable la contribución de la energía de polarización. Además, son muy críticos los cambios en los radios iónicos pues ligeras variaciones en éstos inducen cambios sustanciales en el cálculo de las frecuencias.

En la tabla IX se han modificado los valores de r_+ y r_{++} y los resultados obtenidos nos muestran una intensa dependencia en estos parámetros.

VII.3.- CONCLUSIONES

En la tabla V se presentan los resultados obtenidos con nuestro programa observándose notoria diferencia con los resultados de las tablas VI y VII. Con respecto a la tabla VI, obtenemos un modo cuya frecuencia no fué predicha teóricamente ni encontrado experimentalmente por el grupo de Calleja; además, los resultados teóricos de la tabla VI están muy alejados de los de la tabla V, excepto para el modo T_{2g}^2 . También en la tabla VII se observa el mismo comportamiento para dicho modo.

Con respecto a lo observado para el modo T_{2g}^2 puede decirse que el resultado refleja el comportamiento del problema de las oscilaciones para el caso ideal, es decir, un caso sin complicaciones ya que todos los primeros vecinos que rodean al ion negativo son iones positivos. Así, el modelo del potencial de interacción considerado para este modo es bastante cercano a la realidad ya que los resultados teóricos obtenidos casi reproducen los resultados experimentales.

Ahora bien, el modelo para los otros tres modos es más complicado ya que el ion negativo tiene como primeros vecinos a iones positivos, catión divalente y vacancia. Esto conduce a pensar que las diferencias entre nuestros resultados y los experimentales tienen como fondo una mala comprensión del problema, es decir, se debe buscar modelos de interacción más apropiados que conduzcan a obtener teóricamente los valores de las frecuencias encontrados experimentalmente.

En cuanto al modo no encontrado por Calleja se puede decir que la no detección del modo no implica la inexistencia de éste sino que, más bien, el diseño experimental ha sido inadecuado. No hay que olvidar que teoría de grupos indica su existencia. Por otra parte, en

sus cálculos teóricos ellos encuentran valores imaginarios para la frecuencia lo que, visto de otra manera, significa que encontraron valores negativos de la constante de fuerza. Los valores negativos de las constantes de fuerza atómicas indican oscilaciones de partículas en un máximo del potencial. Una partícula oscilando en estas condiciones conduce a la destrucción del cristal, lo cuál no es observado experimentalmente.

En la tabla VIII obtenemos valores teóricos bastante aceptables comparados con los valores experimentales de la tabla VI. En este caso, el modo T_{2g} se mantiene sin cambio pero los que si se modifican son los valores para los modos A_{1g} y E_g .

La tabla X proporciona los valores que se predicen de nuestro modelo para tres sistemas en los que la impureza divalente es Europio. De ellos no se tiene evidencia experimental que nos permita comparar con nuestros resultados.

VIII.- REFERENCIAS

- (1) P. V. Pavlov, A.F. Jojlov, Física del Estado Sólido, Ed. MIR, 1987.
- (2) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th Edition, John Wiley and Sons.
- (3) W. Cochran, The Dynamics of Atoms in Crystals, E. Arnold Ltd., 1979.
- (4) De Andrés, A., Calleja, J.M., Sol. State Comm. **48**, 949(1983).
- (5) Raman Spectroscopy Vol. 1, Theory and Practice, Ed. by Herman A. Szymanski, Plenum Press, N.Y., 1967.
- (6) J. Page, Introduction to the Theory of Raman Scattering, Notas no publicadas de curso en A.S.U.
- (7) G. W. Ewing, Métodos Instrumentales de Análisis Químicos, Trad. de la 4^a edición en Inglés, McGraw-Hill, 1979.
- (8) A. K. Ghatak, L. S. Kotari, An Introduction to Lattice Dynamics, Addison-Wesley, 1972.
- (9) M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, 1964.
- (10) F.W. Sears, G.L. Salinger, Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics, 3rd Edition, Addison-Wesley.
- (11) Suzuki, K., J. Phys. Soc. Japan **46**, 67(1961).
- (12) Halford, R.S., Jour. Chem. Phys. **14**, 8(1946).
- (13) Bhagavantam, S., Venkatarayudu, T., Proc. Ind. Acad. Sci. **9A**, 224(1939).
- (14) G. Burns, Introduction to Group Theory with Applications, Academic Press, 1977.
- (15) Calleja, J.M., Ruiz, A., Flores, F., Velasco, V.R., Lilley, E., J. Phys. Chem. Solids **41**, 1367(1980).

- (16) Tessman, J.R., Kahn, A.H., Shockley, W., Phys. Rev. 92, 890(1953).
- (17) Boswarva, I.M., Phys. Stat. Sol. (a) 37, 65(1976).
- (18) J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, 2nd Edition, John Wiley and Sons.
- (19) Handbook of Chemistry and Physics, 64th ed., Editor Robert C. West, CRC press Inc., Boca Ratón, Fla.
- (20) Clark, A. et al, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 10, 185(1984).
- (21) G.K. Foster, Solid State Physics, Vol. 5, 173(1957), Academic Press.
- (22) De Andrés, A., Phys. Stat. Sol. (b) 150, 31(1988).
- (23) Barker, A.S., Merz, J.L., Gossard, A.C., Phys. Rev. B, 17, 3181(1978).
- (24) Chapman, J.A., Lilley, E.J., J. Mat. Sci 10, 1154(1975).
- (25) Lilley, E., Newkirk, J.B., J. Mat. Sci. 2, 567(1967).
- (26) A.I. Sors, Ph. D. Thesis, Sussex University (1973).
- (27) Guerrero, A.L., Butler, E.P., Pratt, P.L., Hobbs, L.W., Phil. Mag. A43, 1359(1981).
- (28) Bannaghan, A.J., Hayman, D.R., Pratt, P.L., Proc. Seventh Int. Symp. on Reactivity of Solids, Ed. Chapman and Hall, Bristol, July 1972, p. 68.
- (29) Calleja, J.M., Flores, F., Velasco, V.R., Ibarra, A. in "Recent Developments in Condensed Matter Physics", Ed. J.T. Devreese 4, 21, Plenum (1981).
- (30) De Andrés, A., Calleja, J.M., Sol. State Comm. 48, 949(1983).
- (31) Spengler, W., Kaiser, R., Phys. Stat. Sol. (b) 66, 107(1974).
- (32) Oliveira, J.E., Mendes-Filho, J., Moreira, J.E., J. Phys. C 14, 2527(1981).
- (33) Ramesh, N., Srinivasan, K., Phil. Mag. Lett. 62, 215(1990).

205-7119

- (34) Marco de Lucas, C., Rodríguez, F., Moreno, M., J. Phys.:
Condens. Matter 2, 1891(1990).
- (35) Rodríguez, F., Moreno, M., Gómez, J.C., Janot, C., Physica B,
156 & 157, 33(1989).
- (36) Raman, C.V., Krishnan, K.S., Nature, 121, 501(1928).
- (37) Smekal, A., Naturwiss, 11, 873(1923).