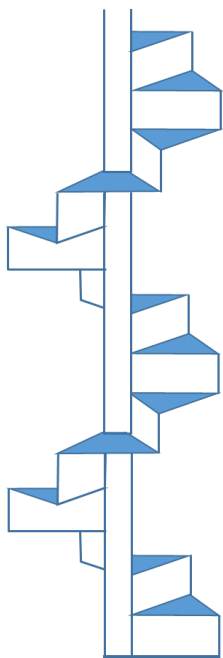




Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





Vibrações da rede



Consideramos modos normais para os átomos em uma célula unitária e o modo de rede é uma forma de vetor de base ou autovetor. Como a simetria é diferente para os vários tipos de vetores $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin, devemos resolver o problema do modo de rede para cada tipo distinto de vetor $\mathbf{k}$. Por outro lado, para muitos estudos experimentais dos modos de rede, usamos a luz como nossa sonda. Normalmente, o principal interesse é nos modos de rede em ou próximo a $\mathbf{k} = 0$ (o ponto Γ).

Para estudar as vibrações da rede em um cristal, é necessário estudar as representações de simetria dos modos da rede dadas por

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = \Gamma^{\text{equivalente}} \otimes \Gamma_{\text{vetor}}$$

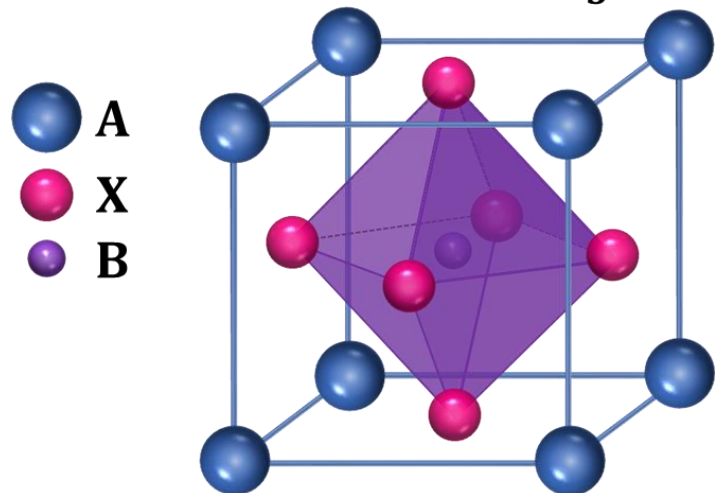
  representação(ções) irreduzível(veis) da sonda
representação redutível de todos os átomos não equivalentes na célula



Vibrações da rede

Estrutura Perovskita cúbica

ABX_3

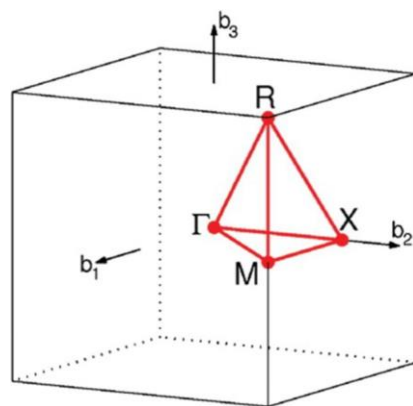


Átomos inequivalentes

$A \rightarrow 1$

$B \rightarrow 1$

$X \rightarrow 3$



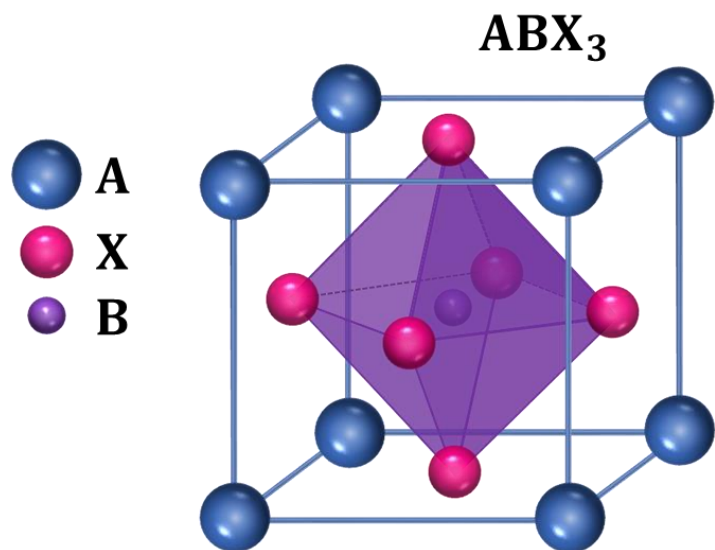
ZB

Grupo pontual de simetria do ponto Γ : O_h



Vibrações da rede

Estrutura Perovskita cúbica



Grupo pontual de simetria: O_h

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
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	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1

Γ_{vetor}



$\Rightarrow \Gamma_1 \quad x^2 + y^2 + z^2$

$\Rightarrow \Gamma_{12} \quad (2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

(R_x, R_y, R_z)

(xy, xz, yz)

$(x, y, z) \Rightarrow \Gamma'_{15}$

$\Rightarrow \Gamma'_{25}$

Átomos inequivalentes

A $\rightarrow$ **1**

B $\rightarrow$ **1**

X $\rightarrow$ **3**

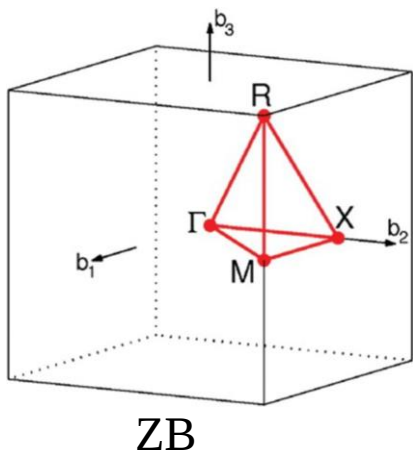
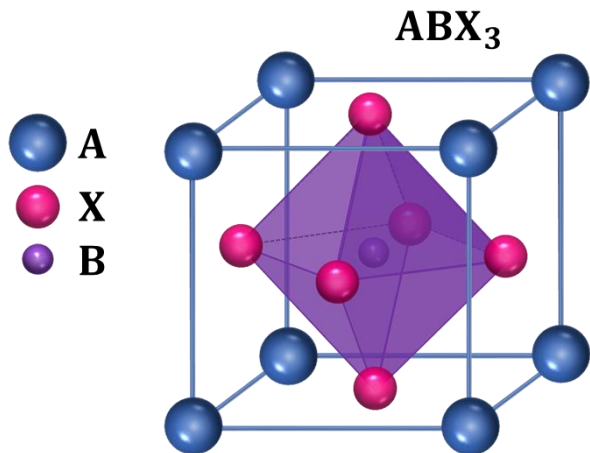
$5 \times 3 = 15$ modos normais de vibração



Vibrações da rede



Estrutura Perovskita cúbica



Ponto Γ	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X	3	1	3	0	1	3	1	3	0	1
$\Gamma_{\text{equivalente}}$	5	3	5	2	3	5	3	5	2	3

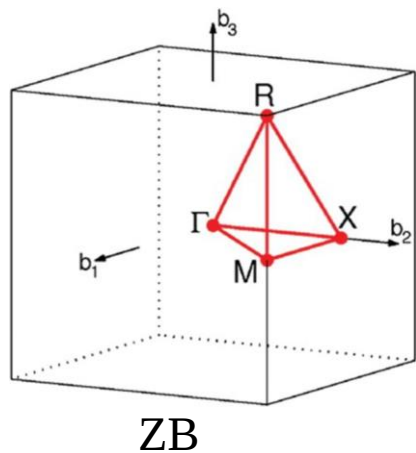
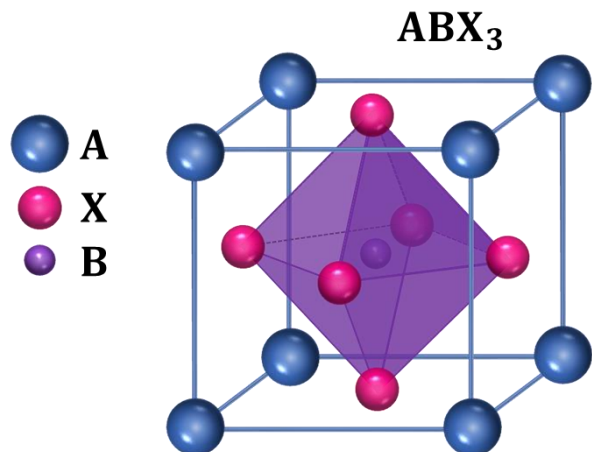
Ponto Γ	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
$A_{1g} (\Gamma_1)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_g (\Gamma_{12})$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
$\Gamma_{\text{equivalente}}$	5	3	5	2	3	5	3	5	2	3

$$\Gamma_{\text{equivalente}} = 3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$$



Vibrações da rede

Estrutura Perovskita cúbica



$$\Gamma_{\text{equivalente}} = 3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$$

$$\Gamma_{\text{vetor}} = T_{1u} = \Gamma'_{15}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = (3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}) \otimes \Gamma'_{15}$$

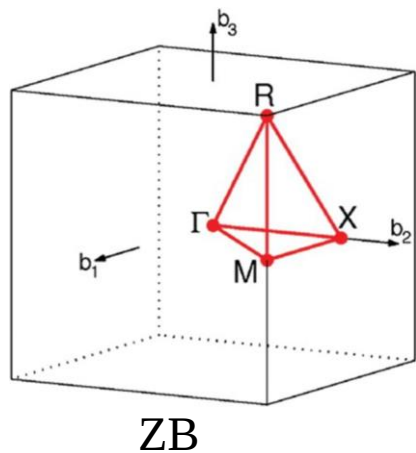
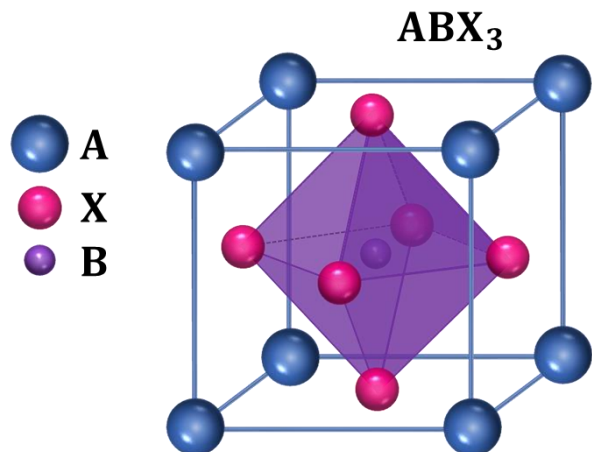
$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = 3\Gamma'_{15} \oplus (\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15})$$

Ponto Γ	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
$\Gamma'_{15} (T_{1u})$	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
$\Gamma_{12} (E_g)$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
$\Gamma'_{25} (T_{2u})$	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
$\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15}$	6	0	-2	0	0	-6	0	2	0	0



Vibrações da rede

Estrutura Perovskita cúbica



$$\Gamma_{\text{equivalente}} = 3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$$

$$\Gamma_{\text{vetor}} = T_{1u} = \Gamma'_{15}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = (3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}) \otimes \Gamma'_{15}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = 3\Gamma'_{15} \oplus (\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15})$$

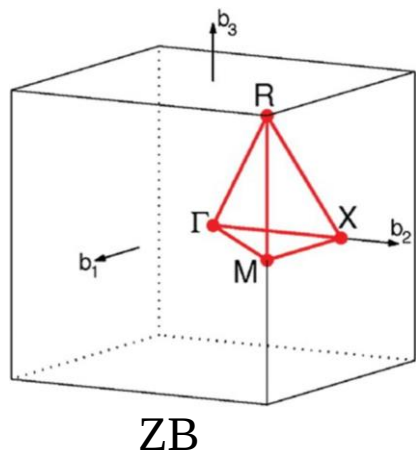
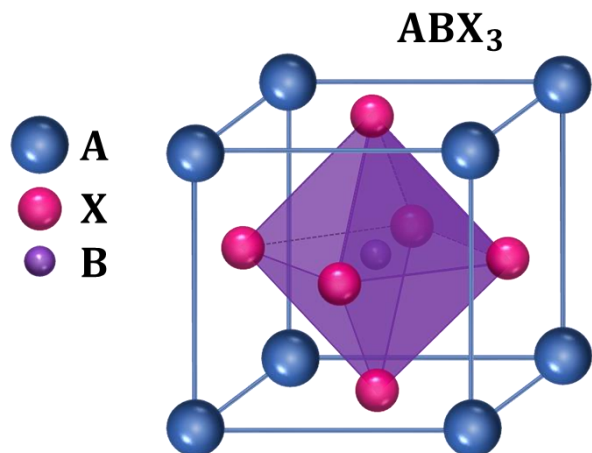
Ponto Γ	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
$\Gamma'_{15} (T_{1u})$	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
$\Gamma_{12} (E_g)$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
$\Gamma'_{25} (T_{2u})$	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
$\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15}$	6	0	-2	0	0	-6	0	2	0	0

$$\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15} = \Gamma'_{15} \oplus \Gamma'_{25}$$



Vibrações da rede

Estrutura Perovskita cúbica



$$\Gamma_{\text{equivalente}} = 3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}$$

$$\Gamma_{\text{vetor}} = T_{1u} = \Gamma'_{15}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = (3\Gamma_1 \oplus \Gamma_{12}) \otimes \Gamma'_{15}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = 3\Gamma'_{15} \oplus (\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15})$$

Ponto Γ	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
$\Gamma'_{15} (T_{1u})$	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
$\Gamma_{12} (E_g)$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
$\Gamma'_{25} (T_{2u})$	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1
$\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15}$	6	0	-2	0	0	-6	0	2	0	0

$$\Gamma_{12} \otimes \Gamma'_{15} = \Gamma'_{15} \oplus \Gamma'_{25}$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = 4\Gamma'_{15} \oplus \Gamma'_{25} \Rightarrow \text{simetria ímpar: ativo no IR e inativo no Raman}$$

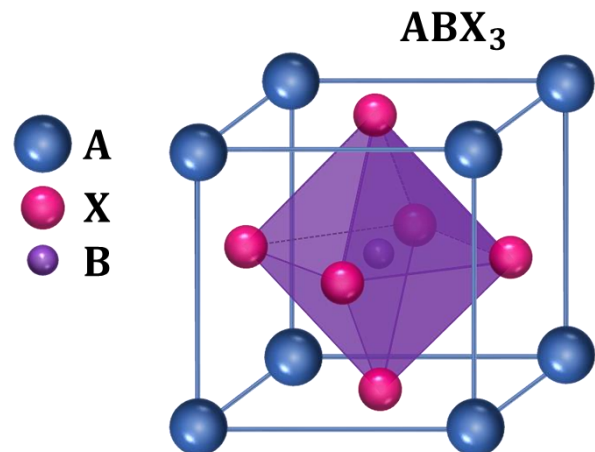


Vibrações da rede

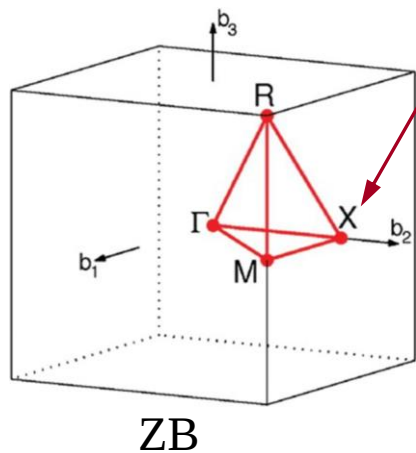


Estrutura Perovskita cúbica

Ponto X



$$X = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0 \right)$$





Vibrações da rede



Procedimento para encontrar os modos da rede em $k \neq 0$ compreende os seguintes passos:

1. Encontrar o grupo apropriado do vetor de onda no ponto $\mathbf{k}$;
2. Encontrar $\Gamma^{\text{equivalente}}$ e Γ_{vetor} para esse grupo do vetor de onda (quando considerando modos da rede longe do ponto Γ , é necessário ter cuidado com os pontos k especiais no contorno da ZB onde $\alpha^{-1}\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$). Não se pode simplesmente usar $\chi^{\text{equivalente}} = 1$ ou 0 porque o vetor de translação da rede para $k \neq 0$ adiciona um fator de fase. Neste caso, devemos usar para os caracteres, para as transformações de equivalência:

$$\chi^{\text{equivalente}} = \sum_j \delta_{\alpha \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$$

Diagram illustrating the Kronecker delta term in the equation:

- Red arrow from $\delta_{\alpha \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j}$ to the text: "posição do j 'ésimo átomo"
- Red arrow from $\delta_{\alpha \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j}$ to the text: " $\delta_{\alpha \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_j} = 1$ se $\alpha \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j + \mathbf{T}$
(posições atômicas equivalentes)"

3. Dentro da célula primitiva $\Gamma_{\text{modos da rede}} = \Gamma^{\text{equivalente}} \otimes \Gamma_{\text{vetor}}$ e encontrar os tipos de simetria e as degenerescências dos modos $\Gamma_{\text{modos da rede}}$.
4. Introduzir o fator de fase relacionado à translação das células primitivas (Teorema de Bloch)
5. Encontrar os modos da rede



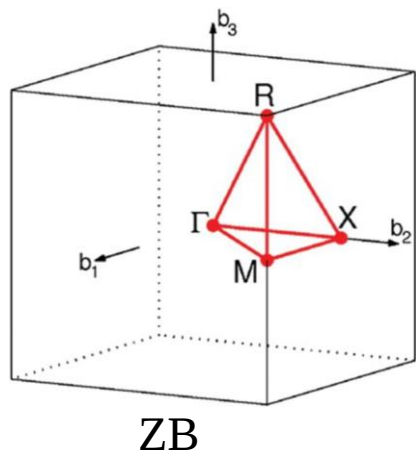
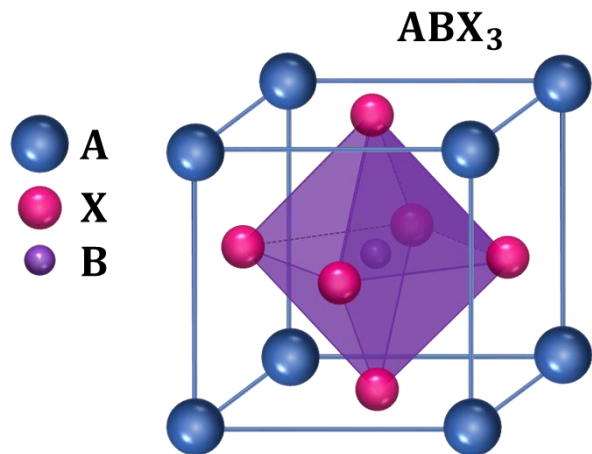
Estrutura Perovskita cúbica

Vibrações da rede

Ponto X

$$X = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right) \Rightarrow \text{grupo de simetria } D_{4h}$$

$$e^{ik \cdot r} = \begin{cases} 1 \Rightarrow \text{A} \\ 1 \Rightarrow \text{B} \\ -1 \Rightarrow \text{X} \end{cases}$$



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\Rightarrow X_1$	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$\Rightarrow X_2$	$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	$\Rightarrow X'_4$
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\Rightarrow X'_3$	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	$\Rightarrow X'_5$

Γ_{vetor}



Estrutura Perovskita cúbica

Vibrações da rede

Ponto **X**

$$\mathbf{X} = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right) \Rightarrow \text{grupo de simetria } D_{4h}$$

$$\Gamma_{\text{equivalente}}(\mathbf{A}) = X_1$$

$$\Gamma_{\text{equivalente}}(\mathbf{B}) = X_1$$

$$\Gamma_{\text{equivalente}}(\mathbf{X}) = 2X_1 \oplus X_2$$

$$\Gamma_{\text{vetor}} = X'_4 \oplus X'_5$$

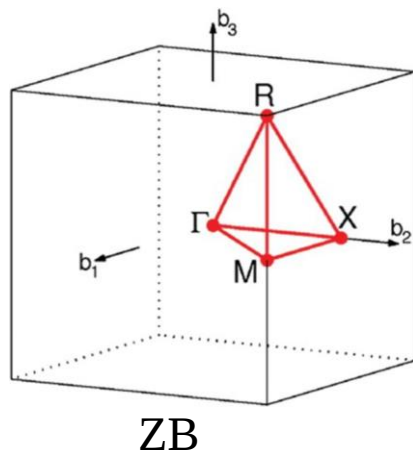
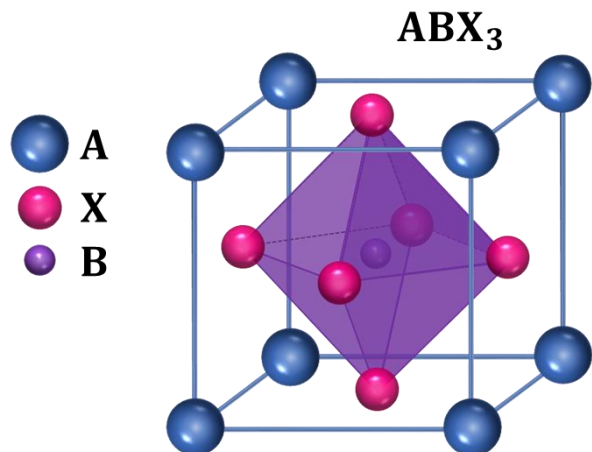
$$\Gamma_{\text{modos da rede}}(\mathbf{A}) = X_1 \otimes (X'_4 \oplus X'_5) = X'_4 \oplus X'_5$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}}(\mathbf{B}) = X_1 \otimes (X'_4 \oplus X'_5) = X'_4 \oplus X'_5$$

$$\Gamma_{\text{modos da rede}}(\mathbf{X}) = (2X_1 \oplus X_2) \otimes (X'_4 \oplus X'_5) = 2X'_4 \oplus X'_3 \oplus 3X'_5$$

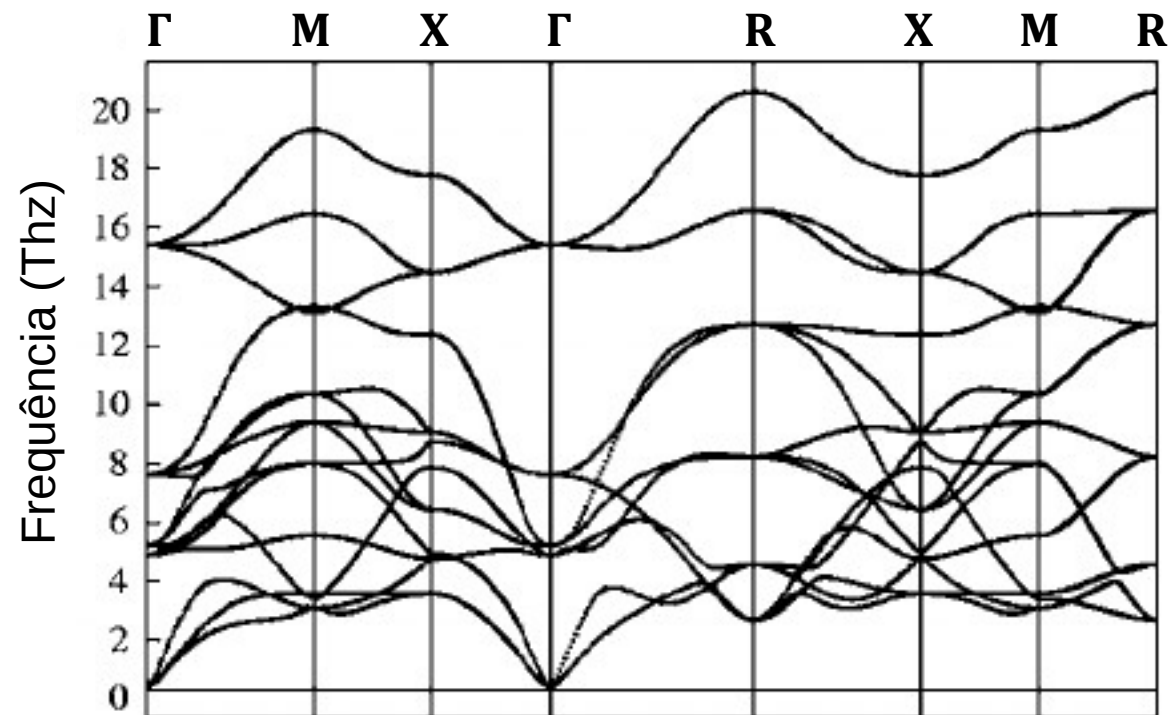
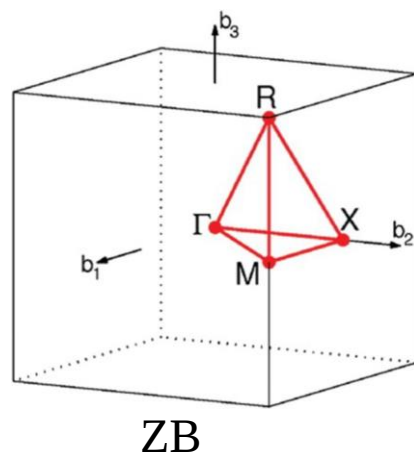
$$\Gamma_{\text{modos da rede}} = X'_3 + 4X'_4 \oplus 5X'_5 \quad 15 \text{ modos normais de vibração (baixa simetria)}$$

simetria ímpar: ativo no IR e inativo no Raman





Vibrações da rede



Espectro de fônons do BaTiO₃