

## DISPERSION ANGULAR FONONICA DE UN CRISTAL TRICLINICO

E. Gómez

DSIC. Universidad Autónoma de Puebla. Apdo. Post 1651, Puebla, Pue. 72000.

H. W. Schrötter, R. Claus

Sektion Physik der Ludwig-Maximilians Universität München, Schellingstr. 4, D-8000 München 40.

S. Haussühl, W. Effgen

Institut für Kristallographie der Universität Köln, Zùlpicherstr. 49, D-5000 Köln, F. R. Germany.

Se estudió experimentalmente la dispersión angular fonónica del cristal triclinico Litio hidrógeno oxalato monohidratado ( $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ ) por medio de espectroscopía Raman. Los datos experimentales se analizaron numéricamente para determinar las eigenfrecuencias transversales y los parámetros de intensidad de modos de vibración del cristal.

## INTRODUCCION

El estudio de dispersión angular fonónica en cristales biaxiales se inició desde hace algunos años. El grupo de los biaxiales lo forman los cristales ortorrómbicos, monoclinicos y triclinicos. A medida que las celdas unitarias presentan menos elementos de simetría, su estudio se dificulta, por ejemplo, en los cristales ortorrómbicos los ejes cristalográficos forman un sistema ortogonal y la posición de los ejes dieléctricos coincide con estos permanentemente.

En los cristales monoclinicos al igual que en los triclinicos la orientación del sistema ortogonal de ejes dieléctricos es dependiente de la frecuencia, es decir, su orientación varía libremente en el espacio. En el caso del sistema monoclinico donde los ejes cristalográficos de la celda unitaria no son ortogonales, ya que 2 de sus ángulos son rectos y uno diferente de  $90^\circ$ , al menos uno de los ejes dieléctricos coincide con el eje de rotación doble denotado por  $\gamma$  según Nye [1]. En este tipo de sistemas la dispersión geométrica de los ejes dieléctricos y ópticos ha sido reportado por Lang y Claus [2].

El sistema triclinico es el sistema de menor simetría puesto que su celda unitaria es de forma completamente irregular, esto es, sus lados son desiguales y los ángulos entre ellos también son desiguales y diferentes de  $90^\circ$ , por lo tanto el sistema carece de un sistema cristalográfico ortogonal, por otro lado su sistema de ejes dieléctricos es ortogonal pero su dirección es dependiente de la frecuencia como se mencionó anteriormente, de tal forma que este sistema nunca coincide con los ejes cristalográficos. Sin embargo resulta conveniente considerar al sistema ortogonal de ejes dieléctricos fijo a una frecuencia particular del visible como sistema de referencia. Para dispersión Raman no-resonante es apropiado localizar los ejes dieléctricos del

cristal por medio de un microscopio de polarización y orientar y preparar las muestras cristalinas con respecto a este sistema ortogonal.

Una consecuencia de la escasa simetría del sistema triclinico es que la distinción entre modos ópticos transversales (TO) y ópticos longitudinales (LO) no se pueda hacer. Algunos autores [3] han mostrado que en un cristal triclinico un modo óptico puede mostrar unicamente carácter longitudinal en una dirección particular con respecto a los ejes cristalográficos y carácter transversal en la dirección perpendicular a esta, pero estas direcciones son diferentes para cada coordenada normal y por lo tanto no son características de un modo específico como lo son en sistemas cristalográficos de mayor simetría. Para una dirección arbitraria se encuentran modos con carácter TO y LO mezclado, cuyo peso asignado depende de la dirección del vector de onda.

Se puede pensar que experimentalmente todo esto causa una variación arbitraria en las frecuencias fonónicas con respecto a la dirección de propagación del vector de onda, sin embargo estas variaciones se pueden entender cualitativamente y describir cuantitativamente de la siguiente manera: las direcciones del vector de onda para modos TO están relacionados con la mínima frecuencia del fonón y los modos LO con la máxima.

En este trabajo se describe el estudio experimental de dispersión angular fonónica del cristal triclinico Litio hidrógeno oxalato monohidratado ( $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ ), abreviadamente *LiHOX*, por medio de espectroscopía Raman. A la fecha no se ha encontrado reportado en la literatura ningún estudio similar en un material triclinico. Algunos estudios previos de *LiHOX* son: su estructura cristalina reportada por Follner [4] y Thomas [5], sus propiedades, dieléctricas, piezoeléctricas, etc., reportadas por Haussühl

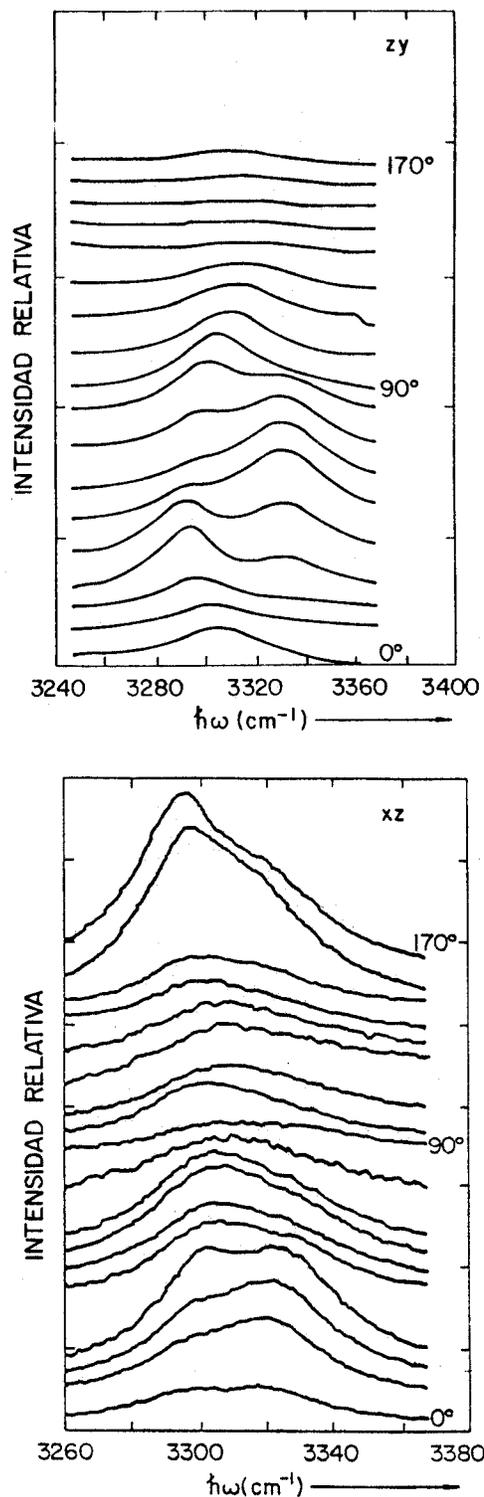
[6] y una discusión detallada del tensor electroóptico y la orientación de los ejes dieléctricos con respecto a los ejes cristalográficos reportada por Ramadan [7].

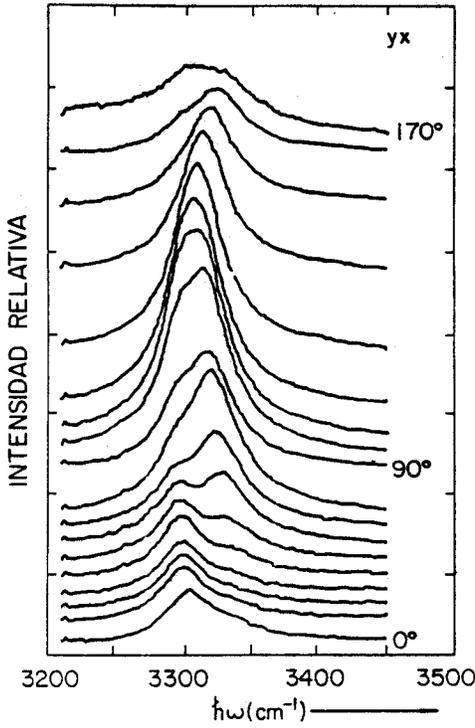
### PARTE EXPERIMENTAL

Para el presente estudio [8] se usaron muestras monocristalinas triclinicas de  $\text{LiOX}$ . Las muestras cristalinas se prepararon en forma de pequeños cilindros pulidos de 12 mm de diámetro por 5 mm de altura. El eje cilíndrico de cada muestra se escogió paralelo a uno de los ejes dieléctricos y los 2 ejes restantes en cada muestra se localizaron también en el plano perpendicular a una longitud de onda  $\lambda = 6328\text{\AA}$ . Experimentalmente estas muestras representan 3 planos de dispersión mutuamente perpendiculares. Los experimentos de dispersión Raman se llevaron a cabo a temperatura ambiente y se usó la geometría de retrodispersión. Se diseñó un dispositivo portador de muestras de tal forma que la dirección de propagación del vector de onda en un plano de dispersión se podía monitorear simplemente rotando la muestra. Se identificaron las líneas de dispersión del cristal en un intervalo de 50 a  $3360\text{ cm}^{-1}$ . Los segmentos de espectro, que contenían líneas, se barrieron tanto con polarizador y analizador en posiciones perpendiculares como paralelas y los espectros correspondientes se sumaron con el fin de obtener todos los modos fonónicos de vibración. Este procedimiento se repitió rotando secuencialmente la dirección de propagación del vector de onda incidente en incrementos de  $10^\circ$ , de  $0$  a  $170^\circ$  en los 3 planos de dispersión. Los espectros correspondientes en el intervalo de  $180$  a  $350^\circ$  resultaron ser simétricos a los obtenidos en la región angular ya mencionada. Todos los espectros se tomaron bajo condiciones de medición similares: como luz de excitación se usó la línea  $5309\text{\AA}$  de un laser iónico de  $\text{Kr}^+$  con  $400\text{ mW}$  de potencia de salida. Como ejemplo de este procedimiento, mostramos en la Fig. 1 (a),(b),(c) una serie de espectros típicos en el intervalo de frecuencias de  $3200$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se originan por modos de vibración OH. La calidad en los espectros restantes es equivalente. En esta figura se observan claramente 2 líneas de dispersión y su comportamiento de dispersión angular en los 3 planos de dispersión se observa también. Durante el proceso de medición se observó que el cambio de polarización en la luz incidente y dispersada solo produce un cambio en intensidad de las líneas de dispersión pero no en frecuencia. Las intensidades pico se usaron para determinar las frecuencias de los fonones y los anchos medios de las líneas de dispersión muestran el error típico, que en este caso es del orden de  $\pm 20\text{ cm}^{-1}$ . Puesto que hay solamente una fórmula unidad en la celda unitaria de  $\text{LiHOX}$ , es decir  $N = 11$  átomos, uno espera observar  $3N - 3 = 30$  modos de vibración fonónicos. De estos solamente se observaron 22 en los espectros tomados a temperatura ambiente y no todos presentan dispersión angular. Los efectos de dispersión angular notorios se observan en los intervalos de frecuencia: de  $200$  a  $750\text{ cm}^{-1}$ , de  $1680$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$  y de  $3290$  a  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Los modos de vibración se deben a los átomos más pesados como son el litio, carbón, oxígeno y las deformaciones OH en los 2

primeros intervalos de frecuencia mientras que en el último, los modos se originan por vibraciones de elongación OH.

Fig. 1. Espectros Raman del cristal  $\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de  $3290$  a  $3350\text{ cm}^{-1}$ . La dirección del vector de onda del fonón se rotó sucesivamente en intervalos de  $10^\circ$  en los 3 planos de dispersión: (a) en el plano  $zy$ , (b) en el plano  $xz$  y (c) en el plano  $yx$ .





### TEORIA

En esta sección revisaremos brevemente, por medio de citas bibliográficas, la teoría de dispersión angular fonónica de un cristal triclinico. En general solamente las vibraciones que tienen ciertos tipos de simetría dan lugar a la dispersión Raman, a tales vibraciones se les llama Raman activas. Si el cristal bajo consideración no contiene un centro de inversión tales modos pueden ser activos en el Infrarrojo (IR) y en el Raman y por lo tanto observables por medio de experimentos de dispersión de luz. El vector de onda del fonón puede tomar cualquier valor de la zona de Brillouin (BZ), el máximo valor es de  $\pi/a$  donde  $a$  es la constante cristalina, típicamente del orden de  $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Si la luz incidente es del orden  $18,836 \text{ cm}^{-1}$  ( $5309 \text{ \AA}$ ) dentro del cristal tiene un vector de onda del orden de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (vector de onda =  $2\pi n \times$  número de onda) y para dispersión de luz a  $90$  y  $180^\circ$  la conservación de momento requiere que el vector de onda del fonón creado o destruido sea del mismo orden de magnitud. Este orden de magnitud está localizado entre el intervalo  $10^6 \leq k \leq 10^8 \text{ cm}^{-1}$  de la BZ, el cual se estudia por medio de dispersión de neutrones y se describe por dinámica de redes en la aproximación electrostática y el intervalo  $0 \leq k \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , que es la región de los polaritones, la cual se rige por el efecto de retardamiento electrodinámico [9]. Luego entonces la dispersión angular fonónica se efectúa en la región de  $k \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  donde los modos de vibración tienen un carácter netamente mecánico. En esta región la aproximación electrostática para el campo eléctrico es válida. La ecuación de dispersión angular para vibraciones ópticas largas, válida tanto para un cristal triclinico como para cristales de mayor simetría [10] está dada por:

$$\hat{s} \cdot \epsilon(\omega) \cdot \hat{s} = 0 \quad (1)$$

donde  $\hat{s}$  es un vector de onda unitario,  $\epsilon(\omega)$  es el tensor dieléctrico dependiente de la frecuencia, el cual para un cristal triclinico es simétrico de segundo rango, lo que implica que solamente 6 de sus elementos son independientes, es decir,  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ . La ec. (1) está definida en el sistema ortogonal de ejes dieléctricos y su forma desarrollada es:

$$(\epsilon_{xx}s_x + \epsilon_{xy}s_y + \epsilon_{xz}s_z)s_x + (\epsilon_{xy}s_x + \epsilon_{yy}s_y + \epsilon_{yz}s_z)s_y + (\epsilon_{xz}s_x + \epsilon_{yz}s_y + \epsilon_{zz}s_z)s_z = 0 \quad (2)$$

Para un cristal triclinico los elementos del tensor dieléctrico en su forma no amortiguada [11] están dados por:

$$\epsilon_{\alpha\alpha} = \epsilon_{\alpha\alpha}^{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{(1/\epsilon_0)(B_{\alpha j}^{12})^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} \quad (3)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha} = \sum_{j=1}^n \frac{(1/\epsilon_0)B_{\alpha j}^{12}B_{\beta j}^{12}}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} \quad (4)$$

donde  $\epsilon_{\alpha\alpha}$  son los elementos diagonales del tensor dieléctrico y  $\epsilon_{\alpha\beta}$  los elementos restantes.  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica estática.  $\epsilon_{\alpha\alpha}^{\infty}$  son las constantes dieléctricas que corresponden al cuadrado de los índices de refracción del cristal medidos a una frecuencia alta determinada.  $B_{\alpha j}$ , con  $j = x, y, z$  son los parámetros de intensidad de los modos de los elementos del tensor dieléctrico. Para una discusión detallada de estos coeficientes consultar la teoría de dinámica de redes de Born [9].  $\omega_{Tj}$  son las frecuencias de los modos transversales. Podemos encontrar soluciones parciales de la ec. (2), anulando sucesivamente una de las componentes- $s$ , por ejemplo, si  $s_x = 0$ , obtenemos

$$\epsilon_{zz}s_z^2 + \epsilon_{yy}s_y^2 + 2\epsilon_{yz}s_zs_y = 0 \quad (5)$$

esta ecuación está definida en el plano  $zy$ . Si  $\delta$  representa el ángulo entre el eje  $z$  y el vector de onda del fonón entonces  $s_z = \cos \delta$  y  $s_y = \sin \delta$ . Sustituyendo estas expresiones y la forma explícita de los elementos correspondientes del tensor dados por las ecs. (3) y (4) en la ec. (5) obtenemos:

$$\epsilon_{zz}^{\infty} \cos^2 \delta + \epsilon_{yy}^{\infty} \sin^2 \delta + \sum_{j=1}^n \frac{(1/\epsilon_0)[B_{zj}^{12} \cos \delta + B_{yj}^{12} \sin \delta]^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} = 0$$

Haciendo procedimientos similares para  $s_y = 0$  y  $s_z = 0$  en la ec.(2) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon_{xx}^{\infty} \cos^2 \delta + \epsilon_{zz}^{\infty} \sin^2 \delta + \sum_{j=1}^n \frac{(1/\epsilon_0)[B_{xj}^{12} \cos \delta + B_{zj}^{12} \sin \delta]^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} = 0$$

$$\epsilon_{yy}^{\infty} \cos^2 \delta + \epsilon_{zz}^{\infty} \sin^2 \delta + \sum_{j=1}^n \frac{(1/\epsilon_0)[B_{yj}^{12} \cos \delta + B_{zj}^{12} \sin \delta]^2}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2} = 0$$

donde  $\delta$  representa el ángulo entre el vector de onda del fonón y los ejes  $x$  y  $y$  respectivamente. Los valores asig-

nados a  $\epsilon_{\alpha\alpha}^{\infty}$  corresponden al cuadrado de los índices de refracción:  $n_x = 1.3959$ ,  $n_y = 1.6188$  y  $n_z = 1.5712$  determinados a una longitud de onda  $\lambda = 6328\text{\AA}$ .  $\omega_{Tj}$  son las frecuencias de los modos puramente transversales, las cuales se determinan por medio de un ajuste numérico simultáneo entre las ramas fonónicas de los 3 planos de dispersión, cuantitativamente descritas por las 3 últimas ecuaciones, y

los datos obtenidos experimentalmente. Considerando que estas ecuaciones son dependientes entre sí y que tenemos 3 conjuntos de ramas experimentales, el conjunto de coeficientes  $B_{\alpha j}$  se debe escoger tal que las curvas calculadas, generadas por las 3 ecuaciones se ajusten simultáneamente a las experimentales de los 3 planos de dispersión. Con este objeto se aplicó una técnica iterativa a este conjunto de ecuaciones y complementando con una inspección visual en computadora se llegó al mejor ajuste de curvas teóricas con los datos experimentales. Los resultados de este procedimiento se muestran gráficamente en las Figs. 2 a la 6. En estas gráficas los datos experimentales están indicados con símbolos  $\bullet$  y las curvas calculadas con líneas continuas.

Fig. 2. Dispersión direccional de frecuencias de modos fonónicos vs. ángulo de dispersión, en el intervalo de 200 a 290  $\text{cm}^{-1}$  en los planos: (a)  $zy$ , (b)  $xz$  y (c)  $xy$ . Los datos experimentales se indican con símbolos  $\bullet$  y las curvas calculadas con líneas continuas.

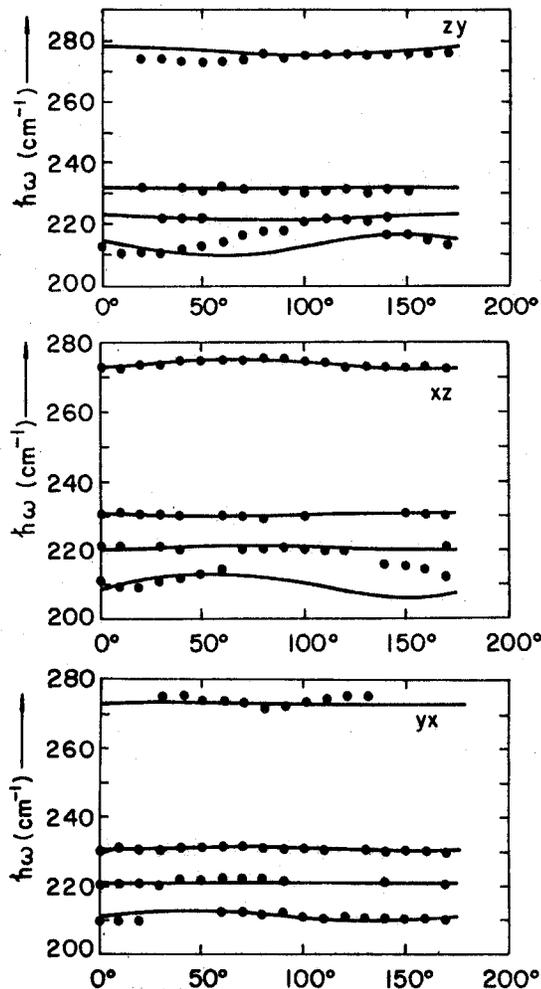


Fig. 3. Dispersión direccional de frecuencias de modos fonónicos vs. ángulo de dispersión, en el intervalo de 480 a 530  $\text{cm}^{-1}$  en los planos: (a)  $zy$ , (b)  $xz$  y (c)  $xy$ .

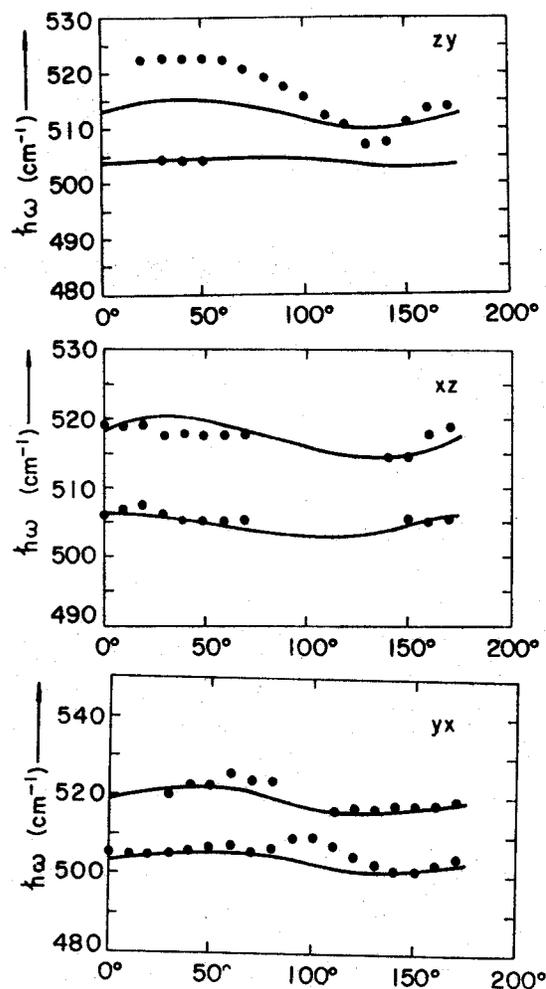
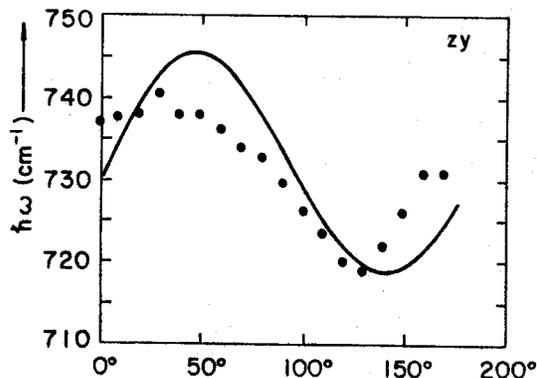


Fig. 4. Dispersión direccional de frecuencias de modos fonónicos vs. ángulo de dispersión, en el intervalo de 710 a 750  $\text{cm}^{-1}$  en los planos: (a)  $zy$ , (b)  $xz$  y (c)  $xy$ .



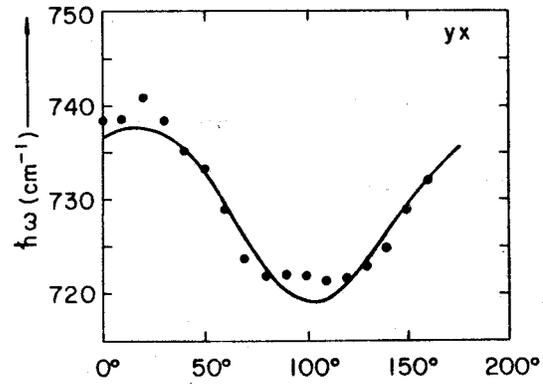
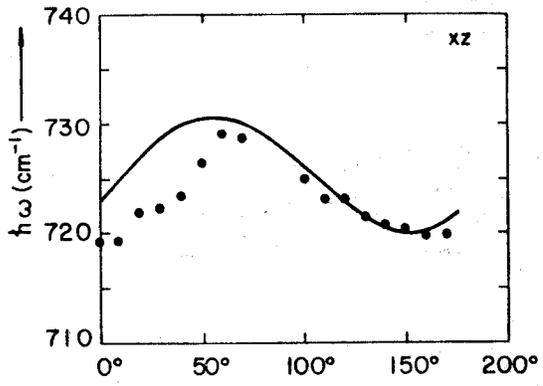


Fig. 5. Dispersión direccional de frecuencias de modos fonónicos vs. ángulo de dispersión, en el intervalo de 1680 a 1780  $\text{cm}^{-1}$  en los planos: (a)  $zy$ , (b)  $xz$  y (c)  $xy$ .

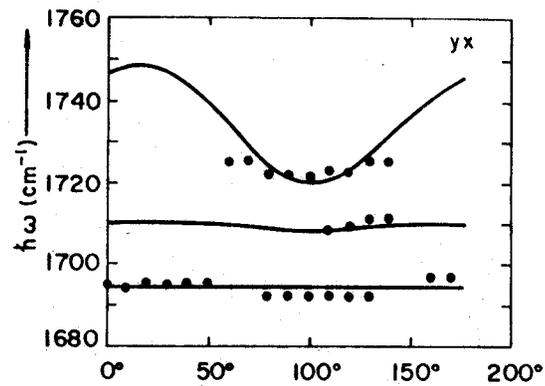
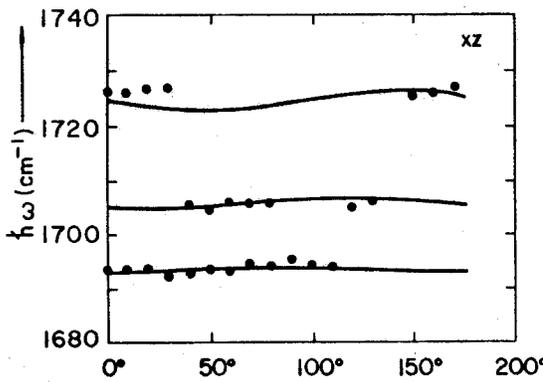
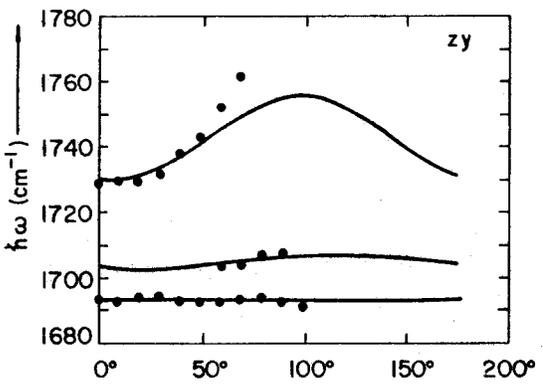
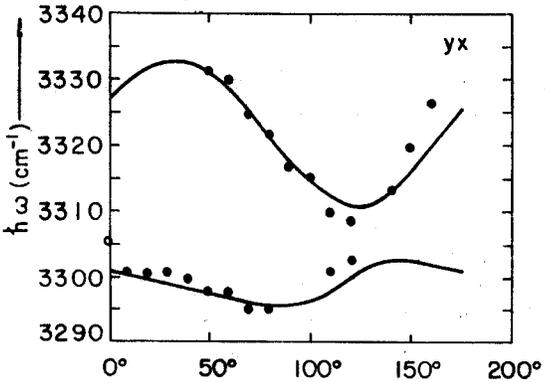
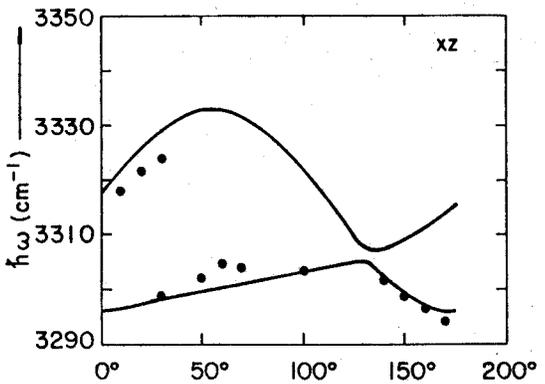
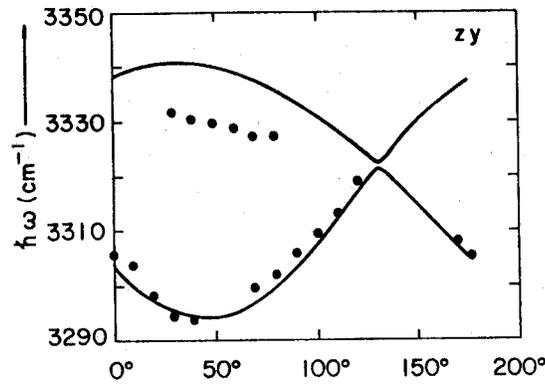


Fig. 6. Dispersión direccional de frecuencias de modos fonónicos vs. ángulo de dispersión, en el intervalo de 3290 a 3350  $\text{cm}^{-1}$  en los planos: (a)  $zy$ , (b)  $xz$  y (c)  $xy$ .



Finalmente, en la Tabla 1 se listan los valores de los coeficientes  $B_{\alpha j}$  y de las frecuencias fonónicas transversales,  $\omega_{Tj}$ , en  $cm^{-1}$ . Las longitudes de onda para la mayoría de las  $\omega_{Tj}$  son exactas en  $\pm 2 cm^{-1}$ , para la 19ava. y la 20ava. ramas en  $\pm 5 cm^{-1}$  y la 20ava. y 21ava en  $\pm 20 cm^{-1}$ . Cabe mencionar que la  $\omega_{Tj}$  en una aproximación de orden cero nos determina la posición absoluta de la  $j$ -ésima rama en la escala de frecuencias, mientras que los coeficientes  $B_{xj}^{12}$ ,  $B_{yj}^{12}$  y  $B_{zj}^{12}$  determinan su forma. Cada rama fonónica óptica de un sistema triclinico es constituyente de una superficie tridimensional porque para cada dirección del vector de onda en el espacio se puede grabar el espectro fonónico correspondiente de tal manera que el conjunto total de espectros generan dicha superficie. Las ramas ópticas mostradas en las Figs. 2 a la 6 son solamente proyecciones mutuamente perpendiculares.

Table 1: Esta tabla muestra los coeficientes  $B_{xj}^{12}$ ,  $B_{yj}^{12}$ ,  $B_{zj}^{12}$  en  $cm^{-1}$  y las frecuencias fonónicas transversales  $\omega_{Tj}$  ( $cm^{-1}$ ) de las 22 ramas de dispersión del cristal  $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ .

Núm. rama	$B_{xj}^{12}$	$B_{yj}^{12}$	$B_{zj}^{12}$	$\omega_{Tj}$
1	10	13	1	76.2
2	10	13	1	116.6
3	10	13	1	132.5
4	10	13	1	156.5
5	10	13	1	169.4
6	10	13	1	175.7
7	-38	-40	86	208.5
8	1	2	35	220.8
9	27	10	-15	230.7
10	15	21	60	273.5
11	90	92	45	502.3
12	67	91	86	513.5
13	10	184	157	586.6
14	75	247	168	719.2
15	10	13	1	849.7
16	10	13	1	900.3
17	10	13	1	1435.7
18	4	20	80	1693.5
19	60	236	-110	1705.1
20	120	443	-92	1724.3
21	1	432	-525	3295.1
22	335	400	390	3313.0

### CONCLUSIONES

Se obtuvieron espectros Raman de 3 planos de dispersión mutuamente perpendiculares del cristal triclinico  $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ . De estos espectros se obtuvieron 22 ramas fonónicas, despues se obtuvieron los parámetros  $B_{\alpha j}$  y las frecuencias transversales fonónicas por medio de un ajuste numérico de curvas calculadas con los datos experimentales. Los resultados numéricos se muestran en la Tabla 1, y el ajuste gráfico-numérico en las Figs. 2 a 6. Consideramos que este trabajo cubre el estudio de dispersión angular fonónica a temperatura ambiente del cristal triclinico  $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ .

**Agradecimientos.** Este trabajo fue financiado por: el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), la Universidad Autónoma de Puebla (UAP), México y la Universidad Ludwig-Maximilians, Munich, República Federal de Alemania. Los autores agraceden al M. C. Leopoldo Altamirano Robles, su asistencia computacional en la realización de este trabajo.

### REFERENCIAS

1. J. F. Nye Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford (1957)
2. W. Lang and R. Claus, Phys. Rev. B 26, 7119 (1982).
3. L. Merten and R. Claus, phys. stat. sol. (b) 89, 159 (1978).
4. H. Föllner, H., Anorg. Allg. Chem. 373, 189 (1970).
5. J. O. Thomas Hydrogen bond studies. LXI. An X-ray diffraction study of the isotope effect in Lithium hydrogen oxalate monohydrate, ( $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ ). Acta Cryst. B28, 2037 (1972).
6. S. Haussühl, Z. Krist. 194, 57 (1991)
7. T. Ramadan, Linearer elektrooptischer Tensor des triklinen Lithium-hydrogenoxalat-Monohydrats ( $LiHC_2O_4 \cdot H_2O$ ), Inaugural-Dissertation, Universität Köln (1982).
8. E. Gómez-Barojas, Phononic Angular Dispersion of the Triclinic Crystal Lithium Hydrogen Oxalate Monohydrate, Inaugural-Dissertation, Universität München (1990).
9. M. Born and K. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press (1962).
10. L. Graf, G. Shaack, B. Unger, phys. stat. sol. (b) 54, 261 (1972).
11. R. Claus, phys. stat. sol. (b) 88, 683 (1978).