

Dinámica de redes y el modelo del ión rígido en cristales del tipo R_2MX_6

Dorcas I. Torres
Profesor

Sinopsis

La teoría de la dinámica de redes en la aproximación armónica y el modelo del ión rígido de Born y Huang se usan para estudiar cristales iónicos del tipo R_2MX_6 con estructura antifluorita. El modelo del ión rígido expresa la energía potencial como la suma de las interacciones coulombianas de largo alcance y las interacciones repulsivas de corto alcance entre iones de la celda unitaria. Para aproximar la parte de corto alcance se usa una función del tipo simétrico axial y para reducir el número de constantes de fuerza que surgen se trabajan las condiciones de estabilidad de la celda unitaria de la manera descrita por Katiyar. El resto de las constantes se determinan mediante un análisis no lineal de cuadrados mínimos de algunas de las frecuencias de los fonones experimentales en el punto crítico Γ . Las contribuciones de largo alcance se calcularon usando la transformación de Ewald y en la manera sugerida por Cowley. Se obtuvieron excelentes resultados de las frecuencias de los fonones y los modos normales de vibración para la zona central. Los parámetros de carga efectiva calculados indican que estos cristales son parcialmente iónicos. En general, los resultados ofrecen una mejor visión del posible mecanismo de transición estructural que envuelve el modo rotacional T_{1g} . Los cálculos se realizaron para los siguientes cristales de la familia R_2MX_6 : K_2SnCl_6 , K_2PtBr_6 , Cs_2SnBr_6 , Rb_2SnCl_6 , Cs_2TeCl_6 , y Rb_2SnBr_6 .

Abstract

The theory of lattice dynamics in the harmonic approximation and the Born and Huang's rigid-ion model are used to study ionic crystals of R_2MX_6 type with antiferroite structure. The rigid-ion model expresses the potential energy as the sum of long-range coulomb interactions and repulsive short-range interactions between ions in the unitary cell. A function of axially symmetric type is used to approximate the short-range part; the number of force constants arising were reduced by working out the stability conditions according to Katiyar. The remainder constants were determined by a nonlinear least-squares analysis of some experimental frequencies in the critical point Γ . The long-range contributions were calculated by using the Ewald transformation and the method described by Cowley. The phonon frequencies and the normal modes of vibrations in the zone-center were obtained; of particular interest was the resulting lowest librational frequency for each crystal. Excellent concordance between the calculated and observed frequencies was obtained. The resulting effective charge parameters indicate that these crystals are partially ionic. In general, the results offer a better understanding of the possible structural phase transition mechanism involving the rotational mode T_{1g} . In this paper we make a theoretical study of crystals K_2SnCl_6 , K_2PtBr_6 , Cs_2SnBr_6 , Rb_2SnCl_6 , Cs_2TeCl_6 , and Rb_2SnBr_6 in the cubic phase.

Introducción

A cualquier temperatura los átomos de un sólido cristalino oscilan levemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. Se ha estudiado la influencia de estas vibraciones de red en las propiedades del sólido cristalino. En el desarrollo de la teoría que explica la dinámica de redes de los cristales han surgido varios modelos fenomenológicos. Entre ellos se encuentra el modelo del ión rígido (Born and Huang, 1968), el cual estudia la dinámica de los cristales iónicos, base de nuestro trabajo teórico.

Los cristales de composición R_2MX_6 que se estudian en este trabajo son del tipo iónico, donde R^+ es el catión y MX_6^- es el anión en forma de octaedro. Los elementos que comúnmente forman este tipo de cristal son K^+ , Rb^+ , Cs^+ y otros en la posición R^+ ; metales tales como Sn^{4+} , Pt^{4+} y otros en

la posición M^{4+} y halógenos tales como Cl, Br y otros en la posición X. Muchos de estos cristales hexalometálicos tienden a adoptar una estructura cúbica antifuorita a altas temperaturas.

La característica más interesante de los cristales de composición R_2MX_6 es la transición de fase estructural observada. A medida que disminuye la temperatura, la fase cúbica del cristal cambia a una estructura de menor simetría. Para muchos de estos cristales se han observado y medido los parámetros estructurales y las temperaturas de transición de fase usando técnicas tales como la resonancia nuclear cuadrupolar, estudios de Möussbauer y Raman y la difracción de neutrones y otras (Grundig and Brown, 1970; Minkiewicz, 1968; Armstrong and Morra, 1985; Wruk et al, 1985; Krupski, 1983; Sutton et al, 1981; Boysen and Hewat, 1978; Rossler and Winter, 1977; Werwicke and Schmidtke, 1980; Winter, 1976; Ihringer, 1980; Lefbscher and Trotter, 1976).

Algunas de las transiciones de fase que llevan a cabo estos cristales son del tipo rotacional. O'Leary y Wheeler (1970) explicaron teóricamente este comportamiento y establecieron que estas transiciones se deben a un suavizamiento ("softening") o condensación de los fonones ópticos que involucran la rotación del octaedro MX_6 como cuerpo rígido.

Se han llevado a cabo estudios experimentales de los fonones en estos cristales usando técnicas como Raman, infrarrojo o dispersión de neutrones (Ihringer, 1980; Lefbscher and Trotter, 1976; Katiyar, 1970; Freyre and Katiyar, 1988; Chodos and Berg, 1979; Donaldson et al, 1975). En este trabajo se realiza un estudio teórico de los fonones en la fase cúbica usando el modelo del ión rígido con fuerzas coulombianas de largo alcance y fuerzas repulsivas de corto alcance del tipo simétrico axial con algunas aproximaciones (Born and Huang, 1968; Ewald, 1921; Cowley, 1962).

Estructura cristalina y simetría de los modos normales

Para altas temperaturas, los cristales de composición química R_2MX_6 con estructura cúbica antifuorita pertenecen al grupo espacial $Fm\bar{3}m (O_h^5)$. La forma de la celda unitaria es cúbica con los octaedros MX_6 formando un cubo de cara centrada (fcc) rodeando a los cationes R^+ . La celda primitiva

Torres/Dinámica de redes

contiene nueve átomos en las siguientes posiciones: $M (0,0,0)$; $R \pm (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $X \pm (u, 0, 0 ; 0, u, 0 ; 0, 0, u)$. La tabla 1 muestra los parámetros de la red para cada cristal a temperatura de ambiente.

Tabla 1. Parámetros estructurales para los cristales de la familia R_2MX_6

Cristal	a_0 (Å)	u (Å)	Referencias
K_2SnCl_6	9.9877	0.2412	8
Rb_2SnCl_6	10.118	0.240	21
K_2PtBr_6	10.293	0.2393	2
Cs_2TeCl_6	10.447	0.240	21
Rb_2SnBr_6	10.64	0.245	21
Cs_2SnBr_6	10.81	0.245	21

De acuerdo a Joaõ de Deus Freire (1974), la clasificación por simetría de los modos normales de vibración para el punto crítico Γ es:

$$A_{1g}(X) + E_g(X) + 2T_{2g}(R;X) + T_{1g}(X) + T_{2g}(X) + 4T_{1u}(M;R;X) \quad (1)$$

donde los iones envueltos en un modo particular de vibración se ilustran entre paréntesis.

Los vectores base para los modos normales de vibración se pueden obtener utilizando la técnica del operador de proyección (Deus, 1974). Los modos normales de vibración son una combinación lineal de estos vectores base con constantes lineales que envuelven las constantes de fuerzas.

Formulación dinámica

La matriz dinámica, siguiendo a Born y Huang (1968), se construye en términos de las constantes de fuerza $-\Phi_{\alpha\beta} \left(\frac{u^i}{kk'} \right)$, que se definen como la segunda derivada de la energía potencial del cristal con respecto al desplazamiento $u_{\alpha} \left(\frac{i}{k} \right)$ del ión (l,k) en dirección " α ".

Para tener una expresión de la energía potencial se introduce el modelo del ión rígido (Born and Huang, 1968; Cochran, 1969; Maradudin, 1963), el cual descarta la polarizabilidad electrónica y trata los iones como cargas puntuales. Por lo tanto, podemos presumir que el potencial en el cristal iónico se puede expresar como $\Phi = \phi^c + \phi^r$, y los términos ϕ^c y ϕ^r representan la contribución coulombiana de largo alcance y la contribución repulsiva de corto alcance, respectivamente.

La energía de repulsión ϕ^r puede aproximarse por una función del tipo simétrico axial. De esta función surgen dos constantes de fuerza ($A_{kk'}$ y $B_{kk'}$) por cada par de iones y se definen en las ecuaciones 2 y 3.

$$\left. \frac{1}{r_{kk'}} \frac{\partial \phi^r}{\partial r_{kk'}} \right|_0 = \frac{e^2}{2\nu} B_{kk'} \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \phi^r}{\partial r_{kk'}^2} \right|_0 = \frac{e^2}{2\nu} A_{kk'} \quad (3)$$

Los autovalores de la matriz dinámica son las frecuencias de los modos normales de vibración y los autovectores de la matriz representan los modos normales. Las sumas coulombianas se evaluaron usando el método descrito por Cowley (1962).

La energía potencial para la celda primitiva es:

$$\Phi = -(Ze)^2 \frac{\alpha'}{r_0} + 6\phi_{14}^r + 24\phi_{24}^r + 12\phi_{46}^r \quad (4)$$

En el modelo del ión rígido hay nueve constantes para evaluar: A_{14} , A_{24} , A_{46} , B_{14} , B_{24} , B_{46} , que provienen de la fuerza del potencial de corto alcance, y tres constantes de la interacción coulombiana que representan las cargas efectivas de los iones Z_R , Z_M , Z_X . Algunas de estas constantes se pueden eliminar usando la condición de estabilidad de la celda unitaria. Según Katiyar (1970), la energía potencial de la celda primitiva está minimizada con respecto a cada parámetro estructural. De estas ecuaciones podemos eliminar dos de las $B_{kk'}$, digamos B_{14} y B_{46} .

Torres/Dinámica de redes

$$3\alpha_0\mu^2 B_{14} + 12\alpha_0\mu^2 B_{46} + 12[(1/4 - \mu)^2 + 1/6] B_{24} = \frac{\nu Z^2}{r_0} \frac{\partial \alpha'}{\partial \alpha_b} \quad (5)$$

$$3\mu\alpha_0^2 B_{14} + 12\mu\alpha_0^2 B_{46} + 12(\mu - 1/4) B_{24} = \frac{\nu Z^2}{r_0} \frac{\partial \alpha'}{\partial \mu} \quad (6)$$

Finalmente el número de parámetros desconocidos (A_{14} , A_{24} , A_{46} , B_{46} , Z_R , y Z_X) se ajusta usando las frecuencias de los fonones experimentales mediante el análisis no lineal de cuadrados mínimos en el punto crítico Γ . Con el uso del modelo del ión rígido se obtuvo una concordancia excelente entre las frecuencias calculadas y las observadas de los fonones. Los mejores valores obtenidos para todas las constantes de cada cristal se encuentran en la tabla 2. Los valores relativamente pequeños de los parámetros de carga sugieren que los cristales son parcialmente iónicos.

Tabla 2. Constantes de fuerza de corto alcance en el punto crítico Γ y cargas efectivas

Parámetro	$K_2 \text{ SnCl}_6$	$K_2 \text{ PtBr}_6$	$\text{Cs}_2 \text{ SnBr}_6$	$\text{Rb}_2 \text{ SnCl}_6$	$\text{Cs}_2 \text{ TeCl}_6$	$\text{Rb}_2 \text{ SnBr}_6$
Z_R	0.123	0.298	0.950	0.302	0.568	0.934
Z_X	-0.36	-0.143	-0.542	-0.516	-0.641	-0.402
Z_M	1.914	0.259	1.354	2.490	2.707	0.545
A_{14}	301.3	344.5	273.1	340.8	343.0	237.9
A_{24}	6.287	9.109	19.12	9.411	11.65	14.37
A_{46}	47.22	44.29	37.72	41.80	30.08	45.92
B_{14}	15.53	41.06	25.22	-0.138	-45.46	29.12
B_{24}	0.200	-0.065	-0.257	0.413	0.541	-0.663
B_{46}	-8.510	-10.48	-10.87	-8.625	-0.198	-8.560

Obs. Las cargas efectivas son múltiplos de 'e'.

Como esperábamos, las constantes radiales entre los átomos M y X (A_{14}) en cada cristal son significativamente mayores que las demás constantes. La separación entre estos dos átomos es la menor, por lo tanto las fuerzas repulsivas son las mayores. Las constantes A_{24} son pequeñas como se esperaba ya que la fuerza repulsiva decae rápidamente con la distancia.

Las tablas 3 y 4 muestran los valores de las frecuencias calculadas y las observadas para cada cristal. Todos los cálculos se realizaron en el punto crítico Γ . Una comparación de las frecuencias calculadas y observadas

demuestra que hay una aproximación excelente entre ellas. Esto implica que el modelo del ión rígido (Born and Huang, 1968) trabaja satisfactoriamente para estos cristales.

La desviación más alta entre una frecuencia observada y la calculada es de un 10.1 % en el cristal Cs_2TeCl_6 . En el resto de los cristales la desviación es considerablemente pequeña. Las diferencias en las frecuencias pueden ser el resultado de que en la expresión para la energía potencial se descartaron la polarizabilidad electrónica y las interacciones de corto alcance mayores de 4 Å. Como los modos T_{1u} son modos IR dipolares, hemos calculado sus valores ópticos transversales y longitudinales. Experimentalmente, sin embargo, solo sus valores TO se conocen. Los fonones pertenecientes a T_{1g} y T_{2u} no se pueden observar con técnicas IR o Raman, pero hemos calculado también sus frecuencias.

Los autovectores calculados se usaron para obtener los modos normales de vibración para $q=0$ (en dirección z). De todos los modos normales de vibración que puede tener un cristal de la familia R_2MX_6 , el más importante es el modo rotativo T_{1g} . Según O'Leary y Wheeler (1970) las transiciones de fase observadas en estos cristales con estructura antifluorita pueden describirse en términos de la dependencia en temperatura de una sola rama del espectro de fonones: el modo longitudinal rotativo mencionado, el cual envuelve el movimiento libracional del octaedro MX_6^- como un cuerpo sólido.

Este sistema es peculiar en el sentido de que una sola rama del espectro puede describir transiciones que envuelven la duplicación o cuadruplicación del número de moléculas por celda, tanto como las transiciones en que no cambia el número de moléculas por celda unitaria. En este modo los átomos X vibran en forma de rotación en un plano alrededor de los átomos M y su frecuencia disminuye a cero a medida que se enfrían los cristales trayendo inestabilidad estructural a ciertas temperaturas.

Torres/Dinámica de redes

Tabla 3. Frecuencias observadas y calculadas (cm^{-1}) en el punto crítico Γ .

Modo	K_2SnCl_6		K_2PtBr_6		Rb_2SnBr_6	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.		
$A_{1g}(V_1)$	324	321	213	217	190	189
$E_g(V_2)$	244	247	191	178	142	142
$T_{2g}(V_3)$	72	73	73	73	62	62
$T_{2g}(V_4)$	172	174	110	113	107	106
$T_{1u}(V_6)$	84	82(TO) 82(LO)	80	80(TO) 84(LO)	60	60(TO) 85(LO)
$T_{1u}(V_7)$	175	175(TO)	128	120(TO)	119	119(TO)
$T_{1u}(V_8)$	324	89(LO) 323(TO) 331(LO)	244	122(LO) 249(TO) 249(LO)	224	123(LO) 223(TO) 226(LO)
$T_{1g}(V_9)$	43	42	—	38	—	29
$T_{2u}(V_{10})$	—	106	—	67	—	64
Desviación máxima	1.22%		6.86%		0.92%	

Tabla 4. Frecuencias observadas y calculadas (cm^{-1}) en el punto crítico Γ .

Modo	Rb_2SnCl_6		Cs_2SnBr_6		Cs_2TeCl_6	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
$A_{1g}(V_1)$	316	315	184	184	292	285
$E_g(V_2)$	241	239	136	136	248	223
$T_{2g}(V_3)$	59	59	62	58	51	51
$T_{2g}(V_4)$	171	171	108	105	140	145
$T_{1u}(V_6)$	72	71(TO) 73(LO)	60	62(TO) 78(LO)	66	64(TO) 67(LO)
$T_{1u}(V_7)$	173	172(TO)	118	119(TO)	122	117(TO)
$T_{1u}(V_8)$	312	195(LO) 313(TO) 329(LO)	221	125(LO) 220(TO) 229(LO)	224	162(LO) 279(TO) 296(LO)
$T_{1g}(V_9)$	—	36	—	30	—	6
$T_{2u}(V_{10})$	—	98	—	59	—	87
Desviación máxima	1.4%		6.45%		10.1%	

Conclusiones

La concordancia excelente entre las frecuencias calculadas y las observadas demuestra la efectividad del modelo del ión rígido utilizado para los cristales iónicos de la familia R_2MX_6 con estructura antitruorita. Las cargas efectivas y las constantes de fuerza de corto alcance calculadas a través de un análisis no lineal de cuadrados mínimos de las frecuencias de los fonones de la zona central son físicamente aceptables. Sin embargo, encontramos que los dos parámetros de carga efectiva tienen una gran correlación el uno con el otro, lo que indica que sus valores relativamente pequeños sugieren que los cristales son sólo parcialmente iónicos. Los parámetros obtenidos y el valor de la frecuencia del modo rotativo T_{1g} calculada para cada cristal pueden ser útiles para futuras investigaciones experimentales y teóricas. Por ejemplo, para obtener propiedades elásticas, dieléctricas y piezoeléctricas del cristal y además para estudiar las transiciones de fase estructurales.

Referencias

- Amstrong, R.L., and Morra, M.M., 1985, *Can. J. Physics*. **63**, 988.
- Born, M., and Huang, K., 1968, *Dinamical Theory Of Cristal Lattice*, Oxford University Press
- Boysen, H., and Hewat, A.W., 1978, *Acta Cris.* **B34**, 1412.
- Chodos, S.L., and Berg, R.W., 1979, *J. Chem. Phys.* **70** (11), 4864.
- Cochran, W., et al., 1969, *Lattice Dynamics*, W.Y. Amsterdam.
- Cowley, R.A., 1962, *Acta Cris.* **15**, 687.
- Deus, J., 1974, *Tesis Master*, Universidad de Sao Pablo.
- Donaldson, J.D., et al., 1975, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **20**, 1980.

Torres/Dinámica de redes

- Ewald, P.P, 1921, *Ann. Phys. Lpzg.* **64**, 253
- Freire, J.D., and Katiyar R.S., 1988, *Phys. Rev.* **37**, No 4, 2074.
- Grundig, H. D., and Brown, I. D., 1970, *Can. J. of Chem.*, **48**, 1151
- Ihringer, J., 1980, *Acta Cris.* **A36**, 89.
- Katiyar, R.S., 1970, *J.Phys.* **C3**, 1087.
- Krupski, M., 1983, *Phys. Status Solidi* **78**, 751.
- Lefbscher, J., and Trotter, 1976, J., *Acta Cris.* **B32**, 2671.
- Maradudin, A.A., et al., 1963, *Solid State Physics*, Academic Press.
- Minkiewicz, V.J., et al., 1968, *J. of Phys. Chem. Solids* Pergamon Press. **29**,881.
- O'Leary, G., and Wheeler, R., 1970, *Phys. Review* **1** No 11, 4409.
- Rossler, K., and Winter, J., 1977, *J. Chem. Phys. Lett.* **46** No 3, 566.
- Sutton, M., et al., 1981, *Can. J. Phys.* **59**, 449.
- Wdyckoff, R.W.G, 1965, *Cristal Structure*, John Wiley and Sons, Vol3.
- Wernicke, R., and Schmidtke, H.J., 1980, *Chem. Phys.* **72**, 3.
- Winter, J. et al., 1976, *Phys. Stat. Sold.* **74b**, 193.
- Wruk, N., et al., 1985, *J. Phys. Chem. Solids* **46** No 11, 1235.