



Spectre de vibration des cristaux piézoélectriques : VI. Etude des vibrations dégénérées du sulfate de béryllium hydraté et du phosphate monoammonique

Henri Poulet, Jean-Paul Mathieu

► To cite this version:

Henri Poulet, Jean-Paul Mathieu. Spectre de vibration des cristaux piézoélectriques : VI. Etude des vibrations dégénérées du sulfate de béryllium hydraté et du phosphate monoammonique. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (6), pp.472-474. 10.1051/jphysrad:01956001706047200 . jpa-00235412

HAL Id: jpa-00235412

<https://hal.science/jpa-00235412>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SPECTRE DE VIBRATION DES CRISTAUX PIÉZOÉLECTRIQUES :
VI. ÉTUDE DES VIBRATIONS DÉGÉNÉRÉES DU SULFATE DE BÉRYLLIUM HYDRATÉ
ET DU PHOSPHATE MONOAMMONIQUE.

Par HENRI POULET et JEAN-PAUL MATHIEU,
 Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Lorsqu'on tient compte du couplage des vibrations doublement dégénérées des ions qui composent la maille des cristaux du groupe S_{4u} et des différences entre la fréquence des ondes élastiques longitudinales et transversales qui portent ces vibrations, on explique des particularités du spectre Raman de certains de ces cristaux.

1. Données antérieures. — Les spectres Raman des cristaux de SO_4Be , $4\text{H}_2\text{O}$ [5] et de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ [1] ont été étudiés assez complètement. Le groupe de symétrie des premiers est S_{4u}^I ($1 \overline{4} 2 \text{ c}$), celui des seconds S_{4u}^{II} ($1 \overline{4} 2 \text{ d}$). La maille élémentaire des uns et des autres contient deux ions XO_4 ($\text{X} = \text{S}$ ou P) de symétrie propre S_4 , symétriques l'un de l'autre par rapport à un axe binaire C_2 .

Les vibrations d'un ion XO_4 sont de type A , B et E (notation de Placzek). Dans la maille, les vibrations A et B donnent naissance à deux vibrations, correspondant aux couplages symétrique et antisymétrique par rapport à C_2 ; $2A \rightarrow A_1 + A_2$, $2B \rightarrow B_1 + B_2$. Mais ce couplage ne peut être effectué directement pour les mouvements de type E , qui ne possèdent pas, comme le montre la table de caractères, une symétrie définie par rapport à l'axe C_2 . On a alors émis l'opinion que les vibrations E des deux ions sont incohérentes [1] et par suite ont même fréquence. Si ces vues étaient exactes, on devrait observer dans le spectre de diffusion une seule raie dans la région 540 cm^{-1} pour le phosphate monoammonique et une raie dans la région 1100 cm^{-1} pour le sulfate de béryllium, car ces raies ont pour origine des vibrations dégénérées des ions XO_4 . Or, suivant l'orientation du cristal dans le montage, on en observe jusqu'à deux, trois ou quatre dans un même spectre. Ainsi, dans le phosphate monoammonique, il apparaît la raie à 537 cm^{-1} accompagnée soit d'une raie à 569 cm^{-1} , soit d'une bande à $550 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, ces satellites possédant des facteurs de dépolarisation anormaux [1]. De même, dans un spectre du sulfate de béryllium, nous avons observé quatre raies à 1080 (double), 1110 et 1124 cm^{-1} .

Les principes qui expliquent l'augmentation du nombre des fréquences observables en diffusion et qui nous ont permis de mettre en évidence les ondes élastiques longitudinales et transversales dans les cristaux piézoélectriques [3] sont applicables ici. Cependant, une vibration doublement dégénérée ne peut donner naissance qu'à deux

composantes, par cessation de dégénérescence sous l'influence du champ cristallin associé aux ondes de polarisation de longueur d'onde finie, ce qui ne suffit pas à expliquer les observations.

Mais nous allons montrer que les vibrations doublement dégénérées de deux ions XO_4 peuvent donner deux fréquences distinctes de type E dans les cristaux étudiés, dans le cas où la longueur d'onde des ondes élastiques est infinie.

2. Étude théorique. — Désignons par OX , OY les axes binaires, par OZ l'axe quaternaire inverse des cristaux étudiés. Soit une vibration de type E d'un ion XO_4 (de symétrie S_4) caractérisée, dans la représentation vectorielle des coordonnées normales [2], par la couple de coordonnées normales orthogonales q_{1a} , q_{1b} , d'orientation quelconque dans le plan XOY . Pour caractériser les vibrations E de l'ion XO_4 qui se déduit du précédent par rapport à l'axe de symétrie C_2^x , nous pouvons prendre des coordonnées normales q_{2a} , q_{2b} respectivement symétriques de q_{1a} et q_{1b} par rapport à C_2^x . On vérifie alors que les combinaisons linéaires I et II :

$$(I) \begin{cases} Q_{1a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1a} + q_{2a}) \\ Q_{1b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{2b} - q_{1b}) \end{cases} \quad (II) \begin{cases} Q_{2a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1b} + q_{2b}) \\ Q_{2b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{1a} - q_{2a}) \end{cases}$$

se transforment dans les opérations du groupe S_{4u} suivant les caractères de la représentation dégénérée. Les systèmes I et II forment un jeu de « coordonnées symétriques », en fonction desquelles on peut exprimer les coordonnées normales, si l'on connaît les constantes d'interaction entre les ions dans l'expression de l'énergie potentielle $2V$ de la maille cristalline. Pour des vibrations de type E , la forme générale de $2V$ compatible avec les opérations de symétrie du groupe S_{4u} est :

$$2V(E) = \lambda_0[q_{1a}^2 + q_{1b}^2 + q_{2a}^2 + q_{2b}^2] + 2f[q_{1a}q_{2a} - q_{1b}q_{2b}] + 2g[q_{1a}q_{2b} + q_{1b}q_{2a}],$$

dans laquelle f et g se rapportent aux interactions

des deux ions; $\lambda_0 = 4 \pi^2 \nu_0^2$ (ν_0 fréquence doublement dégénérée d'un ion XO_4). Si l'on admet $g = 0$, on trouve que les expressions (I) et (II) forment effectivement des coordonnées normales, la résolution de l'équation séculaire donnant les deux racines $\lambda, \lambda' = \lambda_0 \pm f$. L'expression complète de $2V$ conduit au système de coordonnées normales :

$$(I') \begin{cases} Q'_{1a} = u_1 Q_{1a} + v_1 Q_{2a} \\ Q'_{1b} = u_1 Q_{1b} + v_1 Q_{2b} \end{cases} \quad (II') \begin{cases} Q'_{2a} = u_2 Q_{1a} + v_2 Q_{2a} \\ Q'_{2b} = u_2 Q_{1b} + v_2 Q_{2b} \end{cases}$$

où u_1, v_1, u_2, v_2 sont des expressions dépendant de f et de g . La résolution de l'équation séculaire donne les deux racines $\lambda, \lambda' = \lambda_0 \pm \sqrt{f^2 + g^2}$. Il doit donc exister deux fréquences dues au couplage, si les coefficients f et g ne sont pas nuls.

3. Étude expérimentale. — On peut distinguer expérimentalement l'effet du couplage de celui de la cessation de dégénérescence, en donnant au cristal, dans le montage d'étude de l'effet Raman transversal, une orientation telle que cette dernière soit impossible. Cette orientation est évidemment $\vec{Z} \parallel \vec{k}$, où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde de l'onde élastique responsable de la diffusion de la lumière, les ondes élastiques qui portent les vibrations

doublement dégénérées étant dans ce cas transversales [3].

Dans cette orientation, nous avons observé une seule raie à 537 cm^{-1} dans le spectre du phosphate monoammonique, et deux raies à $1\,080$ et $1\,108 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du sulfate de béryllium. On voit que le couplage est sensible seulement dans le dernier cristal.

Pour d'autres orientations, en particulier lorsque les axes principaux du cristal sont parallèles aux axes du trièdre trirectangle d'observation Oxyz, l'angle θ de $\vec{Z}$ et de $\vec{k}$ prend les valeurs $\pi/4$ (OZ parallèle à Ox ou à Oy) ou $\pi/2$ (OZ parallèle à Oz). On peut alors observer la diffusion de la lumière à la fois par les ondes élastiques transversales (t) et obliques (o) pour $\theta = \pi/4$, transversales et longitudinales (l) pour $\theta = \pi/2$.

Les données expérimentales ne permettent pas la détermination des coefficients u_1, v_1, u_2, v_2 dans les relations (I') et (II'). Aussi ne peut-on calculer par la méthode déjà utilisée [3], [5] les valeurs des facteurs de dépolarisation ρ et les intensités à partir des expressions (I') et (II'). Mais si l'on se borne à calculer les valeurs de ρ , les expressions (I) (II) sont suffisantes. Le tableau suivant contient, pour différentes orientations du cristal, les prévi-

ORIENTATION DU CRISTAL	PRÉVISIONS THÉORIQUES				$\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$				$\text{SO}_4\text{Be}, 4\text{H}_2\text{O}$			
		E_y	E_z	N	$\Delta\sigma$	E_y	E_z	N	$\Delta\sigma$	E_y	E_z	N
$Z//k$	$\rho_t = \rho_E$	0	∞	1	537	0	$\gg 1$	1	1 080 1 110	0	∞	1
$Z//z$	$\rho_t = \rho_l = \rho_E$	0	∞	1	537	0	∞	0,9	1 080 1 110	0	∞	1
					569	0	∞	0,95	1 124	?	?	1
$Z//y$	ρ_E	1	I	1	537	1	I	1	1 080	< 1	I	< 1
	ρ_t	∞	I	∞	?	NO	I	NO	1 110	∞	I	∞
	ρ_o	0	I	0	550	0	0(tf)	0	1 118	0	I	0
$Z//x$	ρ_E	∞	∞	∞	537	∞	∞	∞				
	ρ_t	∞	I	∞	?	NO	I	NO				
	ρ_o	I	∞	∞	550	1(tf)	∞	1(tf)				

sions théoriques et des résultats expérimentaux. Ceux qui se rapportent au phosphate sont pour la plupart dus à Chapelle [1], à l'exception des nombres soulignés ; ceux-ci sont relatifs à nos expériences, ainsi que tous ceux qui concernent le sulfate. Les notations sont les suivantes : $\Delta\sigma$ = nombre d'ondes en cm^{-1} , $\rho_E, \rho_t, \rho_o, \rho_l$ = valeurs de ρ pour une raie correspondant respectivement à une vibration E , à une vibration simple portée par une onde transversale, oblique ou longitudinale. I = raie interdite en théorie ou invisible sur les spectres, NO = raie non observée, tf = raie très faible, E_y = vibration incidente dans le plan de diffusion, E_z = vibration inci-

dente normale au plan de diffusion, N = vibration incidente naturelle.

4. Discussion des résultats. — Dans le spectre du phosphate, on n'observe qu'une raie E pour $Z \parallel k$: les deux vibrations E auraient même fréquence ou bien l'une d'elles serait trop peu intense pour être observée, cette deuxième interprétation étant plus vraisemblable, comme on le verra plus loin. Pour les autres orientations du cristal, on observe une raie E normale, qui demeure à 537 cm^{-1} ; l'autre raie E laisserait alors apparaître sa composante oblique à 550 cm^{-1} ou longitudinale à 569 cm^{-1} , la composante transversale restant tou-

jours invisible. Si, en effet, elle avait une intensité notable et coïncidait avec la raie à 537 cm^{-1} , le facteur de dépolarisation observé ne serait pas égal à 1 lorsque $Z \parallel y$. Il est possible que l'absence de composante transversale, ainsi que certains désaccords entre les valeurs de ρ calculées et observées, puissent être attribuées à un effet électro-optique linéaire du champ de polarisation, effet qui a été étudié quantitativement dans un cas plus simple [4].

Dans le sulfate, les deux raies de type E, transversales pour $Z \parallel k$, ont des fréquences distinctes : $1\,080\text{ cm}^{-1}$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$. Elles se séparent toutes deux en composantes transversale et oblique pour d'autres orientations de k . Cette séparation n'est pas mesurable pour la première de ces raies, car elle ne dépasse certainement pas 2 cm^{-1} , mais elle est mise en évidence par ce que le facteur de dépolarisation, qui devrait être égal à 1 pour une raie E lorsque $Z \parallel y$, est ici de l'ordre de 0,5 : il y a donc superposition d'une composante (t) et d'une composante (o). Les deux composantes sont, par contre, nettement séparées pour la raie E à $1\,110\text{ cm}^{-1}$, la raie portée par l'onde oblique étant à $1\,118\text{ cm}^{-1}$ et à $1\,124\text{ cm}^{-1}$ lorsque l'onde est longitudinale ⁽¹⁾.

Ces résultats sont confirmés par la présence dans le spectre d'absorption infrarouge ⁽²⁾ d'une lame de sulfate de béryllium normale à l'axe,

⁽¹⁾ Nous devons signaler ici une observation que nous n'expliquons pas : l'incertitude absolue sur la détermination de $\Delta\sigma$ étant $\pm 2\text{ cm}^{-1}$, la moyenne des séries de mesures portant sur six clichés différents a donné pour la fréquence de la raie indiquée à $1\,110\text{ cm}^{-1}$ dans le texte : $1\,108\text{ cm}^{-1}$ lorsque $Z \parallel z$ et $1\,113\text{ cm}^{-1}$ lorsque $Z \parallel y$.

⁽²⁾ Ces mesures ont pu être faites grâce à l'obligeance de M. J. Lecomte, Directeur de Recherches au C. N. R. S., qui a mis à notre disposition le spectrographe nécessaire.

épaisse de 0,01 mm, de deux profonds minimums de transmission à $1\,078 \pm 3$ et $1\,115 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, ce qui prouve l'existence de deux vibrations de type E dans cette région du spectre.

Nous relaterons enfin quelques observations qui complètent ou rectifient les résultats donnés par Soulmagnon et Couture [5]. Nous n'avons pas retrouvé la raie à $1\,000\text{ cm}^{-1}$. Les raies faibles indiquées en 442 cm^{-1} et $1\,020\text{ cm}^{-1}$ sont les satellites respectifs de 497 cm^{-1} et $1\,077\text{ cm}^{-1}$. La raie à 337 cm^{-1} est de type E et non B_2 ; la raie à 547 cm^{-1} est de type B_1 et non E; la très faible raie à $1\,164\text{ cm}^{-1}$ n'est pas de type E, mais d'un type complexe, qui fait penser qu'elle est sans doute due à une combinaison. La raie à 588 cm^{-1} n'est pas de type B_2 pur, mais a une composante B_1 , ce qui complète l'ensemble ν_4 . La raie E de cet ensemble, à 626 cm^{-1} , ne montre ni dédoublement, ni variation de fréquence avec l'orientation de k : c'est que la vibration ν_4 doit développer un moment dipolaire plus faible que la vibration ν_3 , à laquelle sont dues les raies vers $1\,100\text{ cm}^{-1}$. Le spectre infrarouge du cristal en poudre possède vers 605 cm^{-1} une large bande, d'intensité moyenne et non résolue, correspondant aux vibrations B_2 (588 cm^{-1}) et E (626 cm^{-1}). Mais les intensités relatives des raies de l'ensemble ν_4 , comme celles de l'ensemble ν_3 , sont perturbées par l'effet piézoélectrique. C'est sans doute parce que la vibration doublement dégénérée ν_2 de l'ion SO_4 ne donne pas de moment dipolaire, que Soulmagnon et Couture ont observé un bon accord entre les intensités calculées et mesurées pour les raies Raman du cristal dérivées de cette vibration.

Manuscrit reçu le 3 mars 1956.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHAPPELLE (J.), *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 1950, **73**, 511.
- [2] COUTURE (L.), *Ann. Physique*, 1947, **2**, 5.
- [3] COUTURE (L.), POULET (H.) et MATHIEU (J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1761, et *J. Physique Rad.*, passim, 1953 à 1955.
- [4] POULET (H.), *Thèse*, Paris, 1955 et *Annales de Physique*, 1955, **10**, 908.
- [5] SOULMAGNON (R.) et COUTURE (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 129.