

Tesis de Posgrado

Estudio sobre dinámica reticular y fuerzas intermoleculares : Vibraciones y mezcla de modos en el cristal de bifenilo e intensidades Raman de modos reticulares

Burgos, Enrique Miguel

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Burgos, Enrique Miguel. (1975). Estudio sobre dinámica reticular y fuerzas intermoleculares : Vibraciones y mezcla de modos en el cristal de bifenilo e intensidades Raman de modos reticulares. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1499_Burgos.pdf

Cita tipo Chicago:

Burgos, Enrique Miguel. "Estudio sobre dinámica reticular y fuerzas intermoleculares : Vibraciones y mezcla de modos en el cristal de bifenilo e intensidades Raman de modos reticulares". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1499_Burgos.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO SOBRE DINAMICA RETICULAR Y FUERZAS INTERMOLECULARES :
VIBRACIONES Y MEZCLA DE MODOS EN EL CRISTAL DE BIFENILO E
INTENSIDADES RAIAN DE MODOS RETICULARES.

Tesis Doctoral presentada ante la Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires , por

Enrique Miguel Burgos

Diciembre , 1975

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Hernán A. Bonadeo, bajo cuya dirección realicé este trabajo de Tesis, por su permanente guía, enseñanzas y colaboración en el desarrollo de las ideas. A los Doctores José F. Westerkamp y Enrique A. D'Alessio, por su contribución a mi formación profesional así como también por sus útiles críticas y consejos.

A las Licenciadas M. C. Pomposiello y S. Karaianev, sus sugerencias y fructífero intercambio de ideas. Al Sr. J. S. Orecchia, su colaboración en tareas técnicas de apoyo.

A la Srta. A. Díaz Romero, su permanente asesoramiento en el procesamiento de datos.

Al Dr. G. Videla y demás autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haber posibilitado mi ingreso a la institución y el uso de instalaciones y equipos que permitieron realizar el presente trabajo.

I N D I C E

		Página
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
 CAPITULO		
I	- INTRODUCCION	1
II	- TEORIA	3
	A - MOLECULA AISLADA	4
	A - 1 - Reglas de Selección	6
	Absorción infrarroja	7
	Dispersión Raman	9
	B - CRISTALES MOLECULARES	11
	B - 1 - Método de Cálculo	13
	C - INTENSIDAD RAMAN DE MODOS VIBRACIONALES DE LA RED. MODELO DE GAS ORIENTADO ...	24
	C - 1 - Modelo de gas orientado. Método de cálculo	25
III	- EXPERIMENTAL	29
	A - ESPECTROMETRO RAMAN. ACCESORIOS	29
	B - CRECIMIENTO DEL CRISTAL	30
	B - 1 - Solución Saturada	30
	B - 2 - Refinación zonal	31

	C - ESPECTROS	31
	D - CALOR DE SUBLIMACION	39
IV	- MOLECULA Y CRISTAL DE BIFENILO	44
	A - CONFORMACION DE LA MOLECULA DE BIFENILO EN FASE GASEOSA. BARRERA DE POTENCIAL TORSIONAL	45
	B - ESTRUCTURA CRISTALINA	53
	C - POLARIZABILIDAD MOLECULAR	62
V	- CALCULO VIBRACIONAL PARA EL CRISTAL DE BIFE NILO : ACOPLAMIENTO DE VIBRACIONES DE LA RED Y VIBRACIONES MOLECULARES DE BAJA FRE CUENCIA	66
	A - MODOS NORMALES DE BAJA FRECUENCIA	68
	A - 1 - Descripción	70
	A - 2 - Datos Experimentales	71
	A - 3 - Método de Cálculo	74
	B - RESULTADOS	83
	B - 1 - Modos simétricos (modos-g)	83
	B - 2 - Modos antisimétricos (modos-u)	85
	B - 3 - Calor de Sublimación	87
VI	- APLICACION DEL MODELO DE GAS ORIENTADO AL CALCULO DE INTENSIDADES RAMAN DE MODOS NOR MALES DE VIBRACION DE LA RED	100
	A - ANALISIS CUALITATIVO	101
	B - CALCULOS	110

VII	-	CONCLUSIONES	131
		A - ANALISIS DE MODOS VIBRACIONALES DE BAJA FRECUENCIA EN EL CRISTAL DE BIFENILO ..	131
		B - INTENSIDADES RELATIVAS RAMAN DE MODOS RETICULARES Y EL MODELO DE GAS ORIENTADO	136
		LISTA DE REFERENCIAS	138

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I - Parámetros de potencial de interacción átomo-átomo	23
II - Presiones de vapor del cristal de bifenilo a diferentes temperaturas	43
III - Angulo de equilibrio, distancia interfenilo y altura de la barrera de potencial torsional para la molécula de bifenilo	51
IV - Parámetros conformacionales calculados para la molécula de bifenilo	52
V - Coordenadas atómicas en ejes principales de inercia para la molécula de bifenilo en el cristal	59
VI - Coordenadas atómicas en ejes cristalinos ortogonales	60
VII - Contactos átomo-átomo inferiores a 3.0 Å en el cristal de bifenilo	61
VIII - Polarizabilidad molecular del bifenilo	65
IX - Tablas de caracteres de los grupos D_{2h} , C_{2v} , C_i , C_{2h}	80
X - Relaciones entre los 6 modos interfenilo de la molécula plana de bifenilo y las coordenadas de traslación y rotación de los grupos fenilo	81
XI - Tabla de correlación entre los grupos de simetría de los grupos fenilo y la molécula plana y los grupos de simetría de posición y factor en el cristal	82

XII	- Frecuencias de vibración, observadas y calculadas, de modos-g reticulares e interfenilo, para $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$	95
XIII	- Composición de los modos-g de vibración del cristal	96
XIV	- Frecuencias de vibración, observadas y calculadas, de modos-u reticulares e interfenilo, para $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$	97
XV	- Composición de los modos-u de vibración del cristal	98
XVI	- Energías de interacción intermolecular en el cristal de bifenilo, calculadas a partir de diferentes radios de interacción	99
XVII	- Intensidades relativas Raman en 3 polarizaciones ortogonales compatibles con el modelo de gas orientado	108
XVIII	- Compatibilidad del modelo de gas orientado con los espectros Raman polarizados de 10 cristales moleculares	109
XIX	- Frecuencias observadas y calculadas, composición de modos normales reticulares e intensidad Raman relativa calculada por el modelo de gas orientado para 9 cristales moleculares	124
XX	- Intensidades Raman relativas calculadas para los cristales de β -p-diclorobenceno y bifenilo usando diferentes valores de polarizabilidades moleculares	129
XXI	- Comparación de las frecuencias vibracionales calculadas en esta tesis para el cristal de bifenilo con cálculos previos	135

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1 - Potenciales de interacción átomo-átomo	21
2 - Constantes de fuerza derivadas de los potencia_les de nteracción átomo-átomo	22
3 - Celda para espectros Raman de cristales a baja temperatura	35
4 - Espectros Raman polarizados de bifenilo crista_lino a temperatura ambiente	36
5 - Espectro Raman no polarizado de bifenilo cris_talino a temperatura ambiente	37
6 - Espectro Raman no polarizado de bifenilo cris_talino a 80°K	38
7 - Dispositivo empleado en las determinaciones de presiones de vapor a diferentes temperaturas ..	42
8 - Barrera de potencial torsional para la molécula de bifenilo	50
9 - Molécula de bifenilo, su geometría en el cris_tal	56
10a - Cristal de bifenilo: proyección sobre el plano ab	57
10b - Cristal de bifenilo: proyección sobre el plano ac	58
11a - Desplazamientos atómicos para los modos de vi_bración interfenilo en el plano	77
11b - Desplazamientos atómicos para los modos de vi_bración interfenilo fuera del plano	78
12 - Frecuencias Raman e IR observadas para el cris_tal de bifenilo en el rango 20-200 cm ⁻¹ a dife_rentes temperaturas	79

13a -	Frecuencias calculadas para modos-u de vibra_ ción de $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$ y relaciones isotópi_ cas, en función de ν_z , usando PW	90
13b -	Frecuencias calculadas para modos-u de vibra_ ción de $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$ y relaciones isotópi_ cas en función de ν_z , usando PK	91
14a -	Porcentual de coordenada torsional en los modos de torsión-traslación en función de ν_z , usan_ do PW	92
14b -	Porcentual de coordenada torsional en los modos de torsión-traslación en función de ν_z , usan_ do PK	93
15 -	Energía intermolecular calculada para el cris_ tal de bifenilo en función del radio de inter_ acción	94
16 -	Espectros Raman polarizados del naftaleno	115
17 -	Espectros Raman polarizados del antraceno	116
18 -	Espectros Raman polarizados del bifenilo	117
19 -	Espectros Raman polarizados del benceno	118
20 -	Espectros Raman polarizados del hexaclorobence_ no	119
21 -	Espectros Raman polarizados del β -p-dicloro_ benceno	120
22 -	Espectro Raman no polarizado del β -p-dicloro_ benceno	121
23 -	Espectro Raman no polarizado del α -p-dicloro_ benceno	121
24 -	Espectros Raman polarizados del 1,3,5-tricloro_ benceno	122
25 -	Espectros Raman polarizados del 1,2,4,5-tetra_ clorobenceno	123

CAPITULO I

INTRODUCCION

El estudio de propiedades estáticas y dinámicas de cristales moleculares y, por su intermedio, la adecuada descripción del campo de fuerzas intermoleculares es un interesante e importante objetivo de los espectroscopistas. En tal sentido, es inmediata la utilidad de obtener mayor información a partir de los resultados experimentales así como valorar adecuadamente las posibilidades de modelos teóricos sencillos. El presente trabajo de Tesis pretende contribuir al estudio del campo de fuerzas en cristales moleculares, mediante el desarrollo de dos temas:

i) Análisis del acoplamiento de modos internos y externos de vibración, a través del estudio de un caso particularmente interesante: el cristal de bifenilo. En este cristal el cambio de conformación molecular en las fases gaseosa (molécula no plana) y sólida (molécula plana) permite esperar un importante acoplamiento de modos de vibración externos e internos. El estudio de propiedades dinámicas y estáticas del cristal permitirá obtener información acerca de la barrera de potencial torsional para la molécula aislada, así como también de las modificaciones del campo de fuerzas intramolecular debidas al cambio de conformación molecular en ambas fases.

ii) Análisis del modelo del gas orientado y su capacidad de predecir intensidades relativas de dispersión Raman de modos vibracionales reticulares. El modelo ha sido frecuentemente empleado para la asignación de modos vibracionales en espectros no pola-

rizados, sin que su capacidad de predecir correctamente intensidades relativas Raman haya sido estudiada a través de su aplicación a un conjunto numeroso de cristales para los cuales se conozcan experimentalmente las asignaciones. Asimismo, la sencillez del modelo permite analizar en términos semi-cualitativos sus posibilidades y evaluar en consecuencia sus limitaciones.

CAPITULO II

TEORIA

Las teorías de vibraciones de molécula aislada y cristales moleculares han sido tratadas por numerosos autores. En el presente Capítulo, suponiendo al lector familiarizado con dichas teorías, nos limitamos a exponer brevemente las aproximaciones y métodos de cálculo habituales, a ser empleados en Capítulos posteriores. Asimismo, los elementos de la teoría de representaciones de grupos puntuales y espaciales, necesarios para el análisis vibracional de molécula aislada y cristales moleculares, pueden hallarse en libros de texto⁽¹⁻³⁾ y son omitidos en esta Tesis.

A - MOLECULA AISLADA.

La teoría de vibraciones normales de molécula aislada fue originalmente desarrollada en forma independiente por Wilson⁽⁴⁾ y Eliasevich⁽⁵⁾. Dicha teoría es expuesta detalladamente en los libros de Wilson, Decius y Cross⁽⁶⁾ y Herzberg⁽⁷⁾, o aquellos más accesibles de Nakamoto⁽⁸⁾ y Barrow⁽⁹⁾, entre otros.

Para su estudio vibracional las moléculas son tratadas en la aproximación de Born-Oppenheimer. Es decir, una molécula es considerada como un conjunto de masas puntuales con determinadas propiedades eléctricas, ubicadas en los núcleos atómicos y ligadas por un campo de fuerzas, denominado campo intramolecular, cuya estructura detallada no es analizada. Asimismo, los spins nucleares, de importancia en la determinación de intensidades de línea rotacionales y componentes rotovibracionales, son usualmente ignorados para el cálculo de frecuencias y modos normales de vibración.

En consecuencia, una molécula de n átomos en un dado estado electrónico posee $3n$ grados de libertad de traslación atómica, e igual número de coordenadas está involucrado en su descripción mecánica. Estas pueden clasificarse en: 6 coordenadas de traslación y rotación moleculares (5 en moléculas lineales) y $3n-6$ coordenadas de vibración molecular ($3n-5$ en moléculas lineales). Las coordenadas de base habitualmente empleadas son: los desplazamientos cartesianos de los átomos (incluyen los movimientos de traslación y rotación moleculares); dichas coordenadas pesadas en masa; las coordenadas internas las cuales sólo

dan cuenta del movimiento relativo de los átomos y en consecuencia de la deformación molecular, separando naturalmente las vibraciones de traslaciones y rotaciones; diversas combinaciones lineales de cualquiera de las bases anteriores, tales como coordenadas internas y externas de simetría, las cuales constituyen bases de representaciones totalmente reducidas del grupo de simetría de la molécula.

Por último, el problema vibracional se considera en la aproximación de pequeñas oscilaciones, suponiendo para la función potencial una forma cuadrática en la base de coordenadas elegida.

La resolución del problema vibracional de molécula aislada se halla totalmente sistematizado a través del llamado "método FG" de Wilson, cuya descripción puede hallarse en la bibliografía anteriormente mencionada. Dicho método permite determinar las coordenadas normales de vibración: una base de coordenadas resultante de combinaciones lineales de desplazamientos atómicos cartesianos o coordenadas internas, en la cual las energías cinética y potencial toman las formas:

$$2 T = \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i^2$$

$$2 V = \sum_{i=1}^N \lambda_i Q_i^2$$
(1)

donde $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$, y ν_i es la frecuencia normal o fundamental de vibración de los átomos en el i -ésimo modo normal de vibración de la molécula con N grados de libertad vibracionales.

A - 1 - Reglas de selección.

El método FG permite obtener las coordenadas normales de vibración, transformando el problema del oscilador N -dimensional en un problema de N osciladores unidimensionales (ec.(1)). En consecuencia la ecuación de onda:

$$-\frac{1}{2}\hbar^2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \lambda_i Q_i^2 \Psi = E \Psi \quad (2)$$

es resuelta separando variables

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) = \Psi_{v_1}(Q_1) \Psi_{v_2}(Q_2) \dots \Psi_{v_N}(Q_N) \quad (3)$$

$$E = \sum_{i=1}^N E_{v_i}$$

con

$$-\frac{1}{2}\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi_{v_i}(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \Psi_{v_i}(Q_i) = E_{v_i} \Psi_{v_i}(Q_i) \quad , \quad i=1, 2, \dots, N \quad (4)$$

y cada estado vibracional es caracterizado por N números cuánticos v_i , con función de onda y energía dadas por la ec.(3), donde

$$\Psi_{v_i}(Q_i) = C_{v_i} H_{v_i}(\sqrt{w_i/\hbar} Q_i) \exp(-w_i Q_i^2/2\hbar)$$

$$E_{v_i} = (\frac{1}{2} + v_i)\hbar w_i \quad (5)$$

$$v_i = 1, 2, \dots ; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

siendo H_{v_i} el polinomio de Hermite de orden v_i , C_{v_i} una constante de normalización y w_i la frecuencia angular del i -ésimo oscilador clásico.

Absorción infrarroja: En la aproximación de interacción dipolar eléctrica, la probabilidad de transición entre estados Ψ_v , $\Psi_{v'}$, es proporcional al cuadrado del correspondiente elemento de matriz de momento dipolar

$$\langle \Psi_v | \vec{p} | \Psi_{v'} \rangle$$

Su invariancia frente a operaciones de simetría del sistema establece como permitidas por simetría las transiciones entre estados tales que la función producto $\Psi_v^* p_k \Psi_{v'}$ pertenezca a la especie totalmente simétrica del grupo de simetrías de la molécula. Considerando el sistema en su estado fundamental, Ψ_v totalmente simétrica, sólo son permitidas por simetría las transiciones a estados $\Psi_{v'}$ pertenecientes a la misma especie de simetría que alguna componente p_k del momento dipolar.

El desarrollo de \vec{p} en términos de las coordenadas nor

males conduce a

$$\langle \Psi_V | \bar{p} | \Psi_{V'} \rangle = \bar{p}_0 \langle \Psi_V | \Psi_{V'} \rangle + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial \bar{p}}{\partial Q_i} \right|_0 \langle \Psi_V | Q_i | \Psi_{V'} \rangle + \dots \quad (6)$$

mostrando que el momento dipolar permanente, \bar{p}_0 , responsable del espectro rotacional, no da lugar a transiciones entre estados vibracionales. Limitando el desarrollo al primer término, la ec.(6) establece la regla de selección que da lugar a absorción o emisión de radiación en las frecuencias fundamentales de vibración:

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \text{si} \quad \left. \frac{\partial \bar{p}}{\partial Q_i} \right|_0 \neq 0 \quad (7)$$

Es decir, sólo es permitido el cambio unitario en un número cuántico correspondiente a una coordenada normal que modifique el momento dipolar molecular. Sin embargo, esta sencilla regla de selección es violada en los casos en que las anarmonicidades mecánicas y/o eléctricas son importantes (términos superiores no despreciables en los desarrollos de la función potencial y/o el momento dipolar). Continuando el desarrollo en la ec.(6) resultan permitidas las transiciones que involucran cambios mayores que la unidad en uno o más números cuánticos, correspondientes a absorciones en frecuencias armónicas y de combinación. Un efecto análogo resulta de considerar la anarmonicidad mecánica, con el agregado que en tal caso las nuevas transiciones permitidas corresponden a frecuencias que no son estrictamente múltiplos y

combinaciones lineales enteras de las frecuencias fundamentales. Este es el efecto observado experimentalmente.

Dispersión Raman: La teoría del efecto de dispersión Raman fué originalmente desarrollada empleando el principio de correspondencia y la teoría clásica de emisión de radiación del dipolo inducido. Posteriormente numerosos autores han tratado diversos aspectos de la teoría y en particular la actividad e intensidad Raman de modos vibracionales tanto en molécula aislada como en cristales moleculares^(6,7,10-14).

En la misma aproximación empleada al considerar absorción infrarroja, la probabilidad de transición entre los estados ψ_v y $\psi_{v'}$, y en consecuencia la intensidad de la radiación dispersada con un corrimiento de frecuencias de $(E_{v'} - E_v)/h$ a partir de la frecuencia excitadora, es proporcional a la suma de los cuadrados de los elementos de matriz

$$\langle \psi_v | \alpha_{\rho\sigma} | \psi_{v'} \rangle$$

donde $\alpha_{\rho\sigma}$ es el elemento $\rho\sigma$ del tensor polarizabilidad molecular. En consecuencia, son permitidas por simetría las transiciones entre estados tales que la función producto $\psi_v^* \psi_{v'}$ pertenezca a la misma especie de simetría del grupo molecular que algún elemento $\alpha_{\rho\sigma}$ del tensor polarizabilidad molecular. Considerando el sistema en su estado fundamental, sólo son permitidas por simetría las transiciones a estados $\psi_{v'}$ pertenecientes a la misma especie de simetría que algún elemento de α .

El desarrollo de α en términos de las coordenadas normales es

$$\langle \psi_v | \alpha | \psi_{v'} \rangle = \alpha_0 \langle \psi_v | \psi_{v'} \rangle + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right|_0 \langle \psi_v | Q_i | \psi_{v'} \rangle + \dots \quad (8)$$

de modo que la polarizabilidad molecular de equilibrio, α_0 , responsable de la dispersión elástica Rayleigh, no contribuye al espectro Raman. Nuevamente, si el desarrollo es limitado al primer término, resulta la regla de selección:

$$\Delta v_i = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta v_j = 0 \quad \forall j \neq i \quad \text{si} \quad \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right|_0 \neq 0 \quad (9)$$

Es decir, sólo es permitido el cambio unitario en un número cuántico correspondiente a una coordenada normal que modifique la polarizabilidad molecular.

Al igual que para la absorción infrarroja, las anarmonicidades mecánicas y/o eléctricas dan lugar a bandas armónicas y de combinación en los espectros Raman.

B - CRISTALES MOLECULARES.

La teoría de vibraciones de cristales moleculares fué desarrollada en trabajos de Bhagavantam⁽¹⁵⁾, Halford⁽¹⁶⁾ y Hornig⁽¹⁷⁾. Posteriormente numerosos autores han tratado el problema introduciendo diferentes aproximaciones para la descripción cuantitativa de diversas propiedades de los cristales moleculares. Los trabajos de Williams⁽¹⁸⁾ y Kitaigorodskii⁽¹⁹⁾ investigan el empaquetamiento y otras propiedades estáticas cristalinas mediante un campo de interacción intermolecular con parámetros de potencial semiempíricos, que también permiten el cálculo de propiedades dinámicas. Los primeros cálculos de propiedades dinámicas de cristales moleculares fueron realizados para el benceno cristalino por Harada y Shinanouchi⁽²⁰⁾ y existen recopilaciones y artículos de Dows⁽²¹⁾, Schnepf⁽²²⁾, etc., al respecto. Sin embargo, a diferencia de los cálculos para molécula aislada, que se presentan de un modo prácticamente uniforme, se encuentran actualmente en la literatura diversas formas de tratamiento de las propiedades dinámicas de cristales moleculares. En consecuencia, en la presente Sección exponemos en algún detalle el método de cálculo empleado en Capítulos posteriores⁽²³⁾.

Los cristales moleculares son arreglos periódicos de moléculas debilmente interactuantes entre sí. Las moléculas no pierden su individualidad y el campo de fuerzas intermolecular o cristalino es generalmente mucho más débil que el campo intramolecular o interno.

La descripción más sencilla del cristal molecular la proporciona el modelo del gas orientado, consistente en considerar

el cristal como un conjunto de moléculas no interactuantes, rígidamente orientadas en sus posiciones de equilibrio en el cristal. Si bien el modelo predice propiedades dicroicas del cristal, así como la pérdida de la estructura rotacional en las bandas vibracionales, no da cuenta de otros importantes efectos observados en los espectros Raman e IR de cristales moleculares.

Cuando un conjunto de moléculas se agrupa para formar un cristal, las principales características espectrales frecuentemente observadas en el nuevo estado, aparte de las ya mencionadas, son : i) El posible reemplazo de las bandas espectrales de la molécula libre por multipletes, es decir, la multiplicación de niveles de energía y transiciones permitidas, atribuido al acoplamiento dinámico de las moléculas con sus vecinas. ii) El corrimiento en frecuencias del centro de dicho multiplete respecto a la frecuencia de vibración de la molécula libre, como resultado del acoplamiento dinámico y el campo estático creado por las restantes moléculas en el lugar ocupado por cada molécula. iii) La posible ruptura de la degeneración (cuando ella existe en la molécula libre y excepto para cristales de muy alta simetría) y la modificación de las reglas de selección que permite observar en el cristal transiciones prohibidas para la molécula libre, debido a la menor simetría de la molécula ubicada en el cristal como resultado del campo estático. iv) La aparición de un nuevo conjunto de bandas espectrales en la región de IR-lejano ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$). Estos nuevos modos de vibración atribuidos a oscilaciones traslacionales y libracionales de las moléculas sometidas al campo de fuerzas intermolecular, son denominados modos vibracionales de la red o externos (moleculares) y no corresponden

a movimientos oscilatorios de la molécula libre.

En consecuencia, las vibraciones en el cristal se clasifican usualmente en dos conjuntos. Las vibraciones internas o moleculares, cuyas frecuencias están esencialmente determinadas por el campo intramolecular y de cuyo acoplamiento y perturbación por el campo intermolecular resultan las características mencionadas en i), ii), iii). Las vibraciones externas o de la red, determinadas por el campo intermolecular. Estas últimas, por su origen, dependen fuertemente de la disposición geométrica de las moléculas en el cristal y en consecuencia de la presión y temperatura. Frecuentemente, el corrimiento de las frecuencias con la temperatura ayuda a determinar experimentalmente el carácter interno o externo de una banda en el cristal.

Con frecuencia, las vibraciones internas y externas son consideradas en forma independiente debido a su ubicación en diferentes regiones del espectro. En la medida en que no se cumpla tal requisito, o bien que la configuración de la molécula libre resulte fuertemente distorsionada en el cristal, la clasificación pierde su significado, al menos parcialmente, y crece la importancia de considerar el acoplamiento de vibraciones con traslaciones y rotaciones moleculares en la definición de modos normales de vibración en el cristal. Tal es el caso del cristal de bifenilo, analizado en los Capítulos IV y V.

B - 1 - Método de cálculo.

En el presente trabajo, nuestro interés se centra en el estudio de modos de vibración de la red y los efectos de su acoplamiento con modos internos de baja frecuencia. En consecuencia,

se emplea un método de cálculo que es particularmente flexible para considerar diversas aproximaciones y admite el acoplamiento de vibraciones internas y externas⁽²⁴⁾.

El problema se plantea en el conjunto de todas las coordenadas normales de las moléculas individuales, incluyendo coordenadas internas y externas. Estas últimas son expresadas en la forma de Eckart, como coordenadas de traslación y rotación pesadas en masa. En la base propuesta, las energías potencial y cinética se expresan en la forma

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\mu} \left[\sum_n \left(\frac{\partial^2 V_o}{\partial Q_{\alpha\mu n}^2} \right)_o Q_{\alpha\mu n}^2 + \sum_{\beta\nu} \sum_{lm} \left(\frac{\partial^2 V_e}{\partial Q_{\alpha\mu l} \partial Q_{\beta\nu m}} \right)_o Q_{\alpha\mu l} Q_{\beta\nu m} \right] \quad (11)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\mu l} \dot{Q}_{\alpha\mu l}^2$$

donde las sumatorias se extienden a todos los modos normales l , m , n , de todas las moléculas μ , ν , en todas las celdas unitarias α , β , del cristal.

La forma dada en ec.(11) a la energía potencial resulta del desarrollo habitual hasta el término cuadrático de una función potencial suma de un potencial interno, V_o , y un potencial externo o intermolecular, V_e , con la condición de equilibrio

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_o = \left(\frac{\partial V_o}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_o + \left(\frac{\partial V_e}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_o = 0 \quad (12)$$

El potencial V_o representa el potencial intramolecular co_

correspondiente a una molécula en su ubicación real en el cristal, desacoplada de las restantes moléculas. Cuando la deformación de la configuración de equilibrio de la molécula libre es despreciable en la red cristalina, como ocurre en la gran mayoría de los cristales moleculares, el potencial intramolecular V_0 es aproximado por aquel de la molécula libre, mientras que las coordenadas normales $Q_{\alpha\mu l}$ y las derivadas segundas en ec.(11) son proporcionadas por los autovectores y autovalores de la ecuación secular para molécula libre, y se satisface $(\partial V_0 / \partial Q_{\alpha\mu l})_0 = 0$. Cuando la configuración molecular está apreciablemente distorsionada en el cristal, el mismo desarrollo es formalmente correcto si la nueva configuración corresponde a un extremo relativo de la función potencial intramolecular, considerando en tal caso los valores de V_0 , $Q_{\alpha\mu l}$ y λ_l (derivadas segundas) correspondientes a la configuración real de la molécula en el cristal (distorsionada). En consecuencia, la condición de equilibrio para el potencial intermolecular es

$$\left(\frac{\partial V_e}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_0 = 0 \quad , \quad \forall \alpha\mu l \quad (12')$$

la cual si bien no es en general exactamente satisfecha, se tiene usualmente en cuenta en el ajuste de potenciales intermoleculares.

La ec.(11) se simplifica introduciendo coordenadas de simetría traslacional

$$Q_{\nu m}(\bar{k}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\beta} Q_{\beta \nu m} p_{\beta}(\bar{k}) \quad (13)$$

$$p_{\beta}(\bar{k}) = \exp(-2\pi i \bar{r}_{\beta} \cdot \bar{k})$$

donde \bar{k} es el vector de onda, \bar{r}_{β} el vector posición de la β -celda unitaria respecto a una celda arbitraria de referencia (en lo sucesivo denominada celda-1) y L el número de celdas unitarias en el cristal. En la nueva base, la energía potencial se expresa

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}} \sum_{\mu} \left[\sum_1 \lambda_1 |Q_{\mu 1}(\bar{k})|^2 + \sum_{\nu} \sum_{1m} F_{\mu 1}^{\nu m}(\bar{k}) Q_{\mu 1}^*(\bar{k}) Q_{\nu m}(\bar{k}) \right] \quad (14)$$

donde

$$F_{\mu 1}^{\nu m}(\bar{k}) = \sum_{\beta} p_{\beta}(\bar{k}) \frac{\partial^2 V_e}{\partial Q_{\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m}} \quad (15)$$

y λ_1 reemplaza a $(\partial^2 V_0 / \partial Q_{\alpha \mu 1}^2)_0$. La energía cinética conserva su forma diagonal y la ecuación secular resulta

$$\left| F_{\mu 1}^{\nu m}(\bar{k}) - [\lambda(\bar{k}) - \lambda_1] \delta_{\mu \nu} \delta_{1m} \right| = 0 \quad (16)$$

con $\lambda(\bar{k}) = 4 \pi^2 \nu^2(\bar{k})$, siendo $\nu(\bar{k})$ las frecuencias normales de vibración del cristal.

El problema ha sido tratado en forma general, incluyendo modos acústicos. Sin embargo, los espectros Raman e IR sólo permiten observar transiciones monofonónicas entre estados vibracio-

nales del cristal con $\bar{k} = 0$ (origen de la zona de Brioullin); es decir, estados de vibración para los cuales todas las celdas unitarias oscilan en fase. Ello resulta del hecho que la longitud de onda de la radiación IR y visible es mucho mayor que las dimensiones de las celdas unitarias, d , y la conservación del impulso en el proceso de absorción o dispersión inelástica de fotones establece

$$\frac{1}{d} \gg \frac{1}{l_i} - \frac{1}{l_f} = k$$

donde l_i , l_f , representan las longitudes de onda del fotón incidente y dispersado (si existe). En consecuencia, nos limitaremos a considerar estados vibracionales con $\bar{k} = 0$.

Asimismo, si bien el problema ha sido tratado clásicamente, el uso de la aproximación armónica permite inferir en forma directa los resultados de su formulación mecánico cuántica.

B - 2 - Potencial intermolecular.

La descripción cuantitativa de propiedades del cristal requiere introducir una forma explícita de potencial intermolecular. Si bien pueden encontrarse en la literatura diversas formas para el potencial V_e , en la casi totalidad de los casos se consideran las interacciones de a pares moleculares:

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum'_{\mu\nu} V_{\alpha\mu}^{\beta\nu} \quad (17)$$

donde la prima indica que $\mu \neq \nu$ cuando $\alpha = \beta$, siendo $V_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$ la interacción parcial entre la μ -molécula en la α -celda y la ν -molécula en la β -celda, considerada independiente de la presencia de las restantes moléculas en el cristal.

Las diversas formas empleadas para expresar la energía de interacción molécula-molécula, $V_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$, pueden clasificarse en tres grupos: i) desarrollo multipolar centrado en las moléculas; ii) interacción central átomo-átomo no ligados, de las formas Lennard-Jones o Buckingham; iii) formas mixtas, en las cuales a las interacciones átomo-átomo se agregan términos multipolares. Al presente, el potencial de interacción átomo-átomo ha mostrado ser el más adecuado, a través de su aplicación a un conjunto numeroso de cristales moleculares, por su transferibilidad y excelente relación de observables calculados a parámetros introducidos.

En el presente trabajo el potencial molécula-molécula es expresado como suma de potenciales centrales átomo-átomo de la forma de Buckingham, de modo que

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu} \sum_{ij} V_{\alpha\mu i}^{\beta\nu j}(r_{\alpha\mu i}^{\beta\nu j}) \quad (18)$$

donde i, j , designan átomos pertenecientes a las moléculas $\alpha\mu, \beta\nu$, respectivamente. Reemplazando por simplicidad $V_{\alpha\mu i}^{\beta\nu j} = V_{ij}$, $r_{\alpha\mu i}^{\beta\nu j} = r_{ij}$, es

$$V_{ij} = A \exp(-B r_{ij}) - C r_{ij}^{-6} \quad (19)$$

donde A , B , C , son los parámetros que definen la función potencial y cuyos valores dependen de la naturaleza de los átomos i , j , involucrados en la interacción.

Diferentes conjuntos de parámetros de potencial han sido originalmente determinados mediante el ajuste de propiedades estáticas y dinámicas en numerosos cristales moleculares involucrando un número pequeño de especies atómicas^(19,20,25,26). La falta de unicidad en los parámetros limita severamente la validez de aquellos refinamientos que no involucran un gran número de observables. En consecuencia, nuestros cálculos en Capítulos posteriores han sido realizados empleando juegos de parámetros de potencial hallados en la literatura, sin refinamiento posterior alguno. Los cálculos para el cristal de bifenilo fueron efectuados empleando dos juegos de parámetros de potencial de interacción C-C, C-H y H-H, debidos a Williams⁽¹⁹⁾ (PW) y Kitaigorodskii⁽²⁰⁾ (PK). Las grandes diferencias en los parámetros de potencial, PW y PK, así como en las funciones V_{ij} y $\partial^2 V_{ij} / \partial r_{ij}^2$ resultantes, no son proporcionalmente reflejadas en el cálculo de las propiedades del cristal (Capítulos IV y V). En los bencenos clorados, para las interacciones C-Cl, H-Cl y Cl-Cl, se emplean los parámetros de potencial obtenidos por Bonadeo y D'Alessio⁽²⁵⁾ (PBD), mientras que para las restantes interacciones se utilizan los ya mencionados PW. En la Tabla I se dan los valores de PW, PK y PBD, para los diferentes tipos de interacción. En Fig.1 se grafican los potenciales átomo-átomo y en Fig.2 sus derivadas segundas, $\partial^2 V_{ij} / \partial r_{ij}^2$, para cada tipo de interacción, en función de r_{ij} .

El cálculo de la energía interna del cristal, V_e , requiere extender las sumas en ec.(18) a todos los átomos en el cristal, al igual que para los elementos de matriz dinámica, $F_{\alpha\mu l}^{\beta\nu m}$, en la ec.(15). En la práctica, se deben fijar criterios para limitar el cálculo. Un procedimiento habitual, empleado en el presente trabajo, consiste en fijar un radio de interacción R_0 , y considerar para cada átomo su interacción con todos aquellos átomos de otras moléculas a distancias menores que R_0 . Los cálculos efectuados con valores crecientes de R_0 permiten entonces estudiar la convergencia de la magnitud considerada a su valor límite.

Los resultados del cálculo de frecuencias en diversos cristales moleculares muestran que para el mismo es suficiente considerar $R_0 \gtrsim 5.0 \text{ \AA}$. Para el cálculo de energía interna del cristal, debido a su convergencia más lenta, el radio de interacción sería extendido a valores $R_0 \gtrsim 10.0 \text{ \AA}$. Sin embargo, dado que el número de interacciones crece como R_0^3 , aproximadamente, es posible limitar el valor de R_0 a $5.0-6.0 \text{ \AA}$, y estimar el defecto del cálculo (ver Capítulo V).

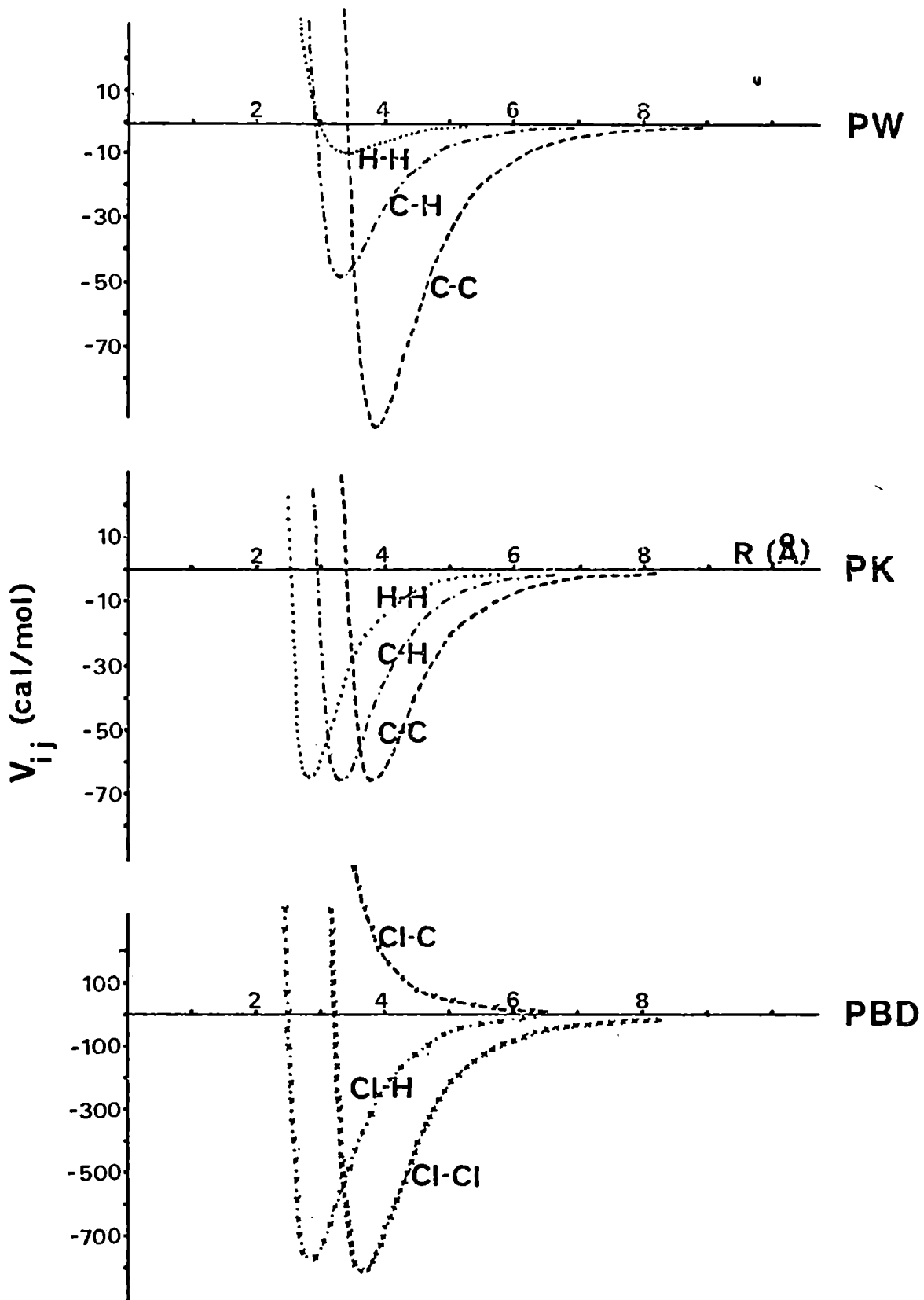


Figura 1 . Funciones potencial de interacción átomo-átomo, V_{ij} , para átomos de H, C y Cl, con parámetros de potencial de Williams (PW), Kitaigorodskii (PK) y Bonadeo y D'Alessio (PBD).

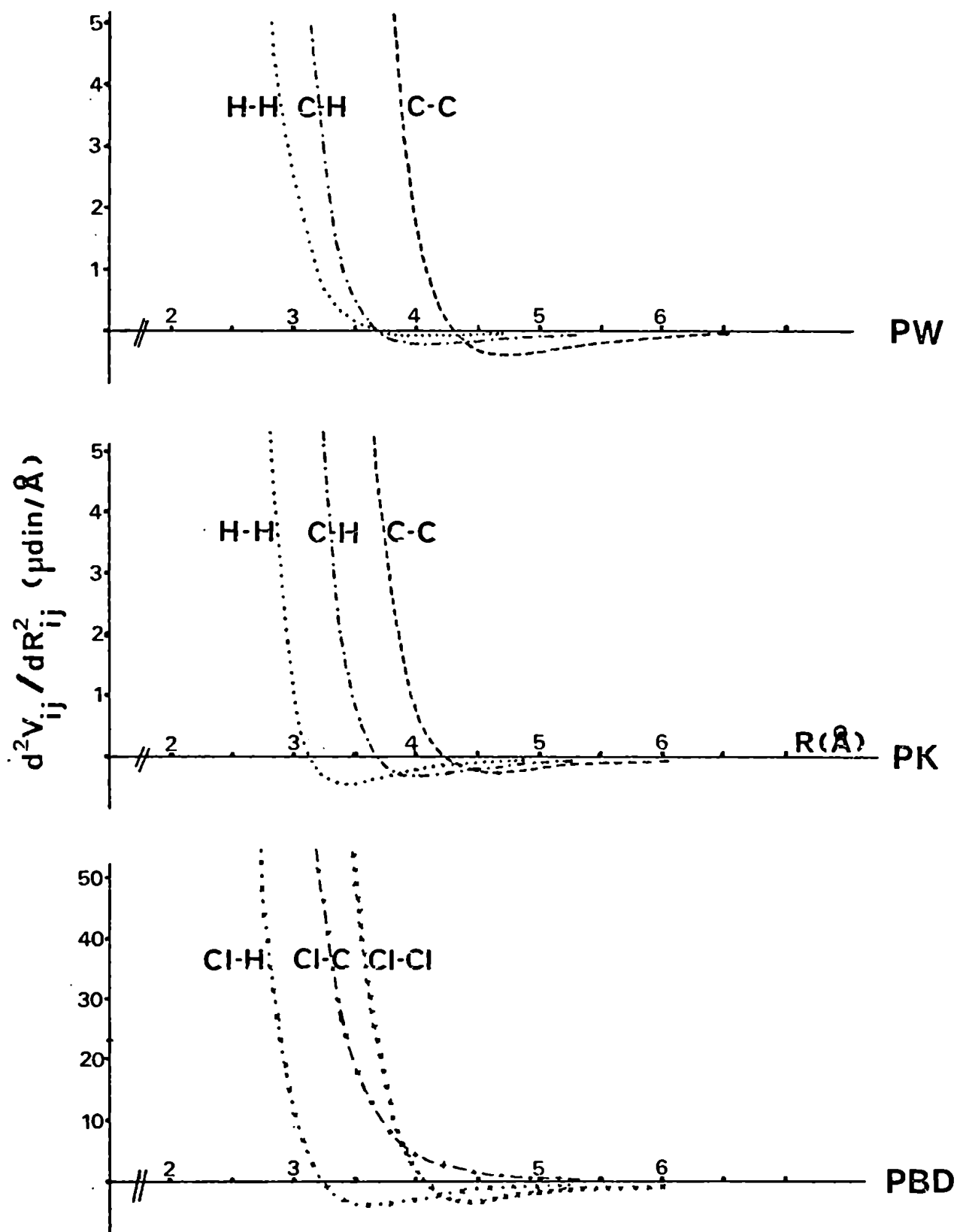


Figura 2 . Constantes de fuerza derivadas de los potenciales átomo-átomo, para átomos de H , C y Cl , con parámetros de potencial de Williams (PW), Kitaigorodskii (PK) y Donadeo y D'Alessio (PBD).

Tabla I. Conjuntos de parámetros de potencial átomo-átomo para la forma de Buckingham: $V = A \exp(-Br) + C r^{-6}$.

	Interacción	A (kcal/mol)	B (\AA^{-1})	C (\AA^6 kcal/mol)
PW ^a	C ... C	83630.0	3.60	568.0
	C ... H	8766.0	3.67	125.0
	H ... H	2654.0	3.74	27.3
PK ^b	C ... C	42000.0	3.58	358.0
	C ... H	42000.0	4.12	154.0
	H ... H	42000.0	4.86	57.0
PBD ^c	C ... Cl	44200.0	3.653	-631.0
	H ... Cl	33300.0	3.623	1005.0
	Cl ... Cl	263000.0	3.51	3650.0

a) Ref. (19)
b) Ref. (20)
c) Ref. (25)

C - INTENSIDAD RAMAN DE MODOS VIBRACIONALES DE LA RED. MODELO DE GAS ORIENTADO.

Las bandas Raman debidas a vibraciones de la red se asignan inequívocamente a las especies de simetría del grupo factor mediante espectros polarizados de muestras monocristalinas. Sin embargo, en ausencia de tales espectros, los cuales frecuentemente ofrecen considerables dificultades experimentales, es posible, en principio, realizar las asignaciones en base a consideraciones teóricas. Para modos de vibración internos en el cristal, la comparación de intensidades relativas observadas y calculadas empleando el modelo de gas orientado es cualitativamente satisfactoria^(27,28). Para modos externos, sin embargo, el cálculo se ha visto limitado por la falta de conocimiento de la forma real de los modos normales de vibración de la red, y las aproximaciones adicionales de considerar rotaciones desacopladas alrededor de los ejes principales de inercia moleculares han conducido a resultados poco satisfactorios⁽²⁹⁾. Recientemente, Elliot y Leroi han usado el modelo en combinación con cálculos dinámicos para hacer asignaciones en espectros no polarizados de benceno⁽³⁰⁾ y etileno⁽³¹⁾, empleando los resultados obtenidos para el último como un argumento para decidir acerca de su estructura cristalina, mientras que Ito, Suzuki y Yokoyama han empleado el mismo método para decidir las asignaciones en espectros no polarizados del Cl_2 ⁽³²⁾.

En la presente Sección se expone el método de cálculo de intensidades relativas Raman de modos de la red. Se pospone pa_

ra el Capítulo VI el análisis de las posibilidades que ofrece la aplicación del modelo y su capacidad para decidir asignaciones en espectros no polarizados a través de su aplicación a un conjunto de cristales moleculares, en combinación con los métodos de cálculo de la Sección anterior.

C - 1 - Modelo de gas orientado. Método de cálculo.

Las intensidades relativas en espectros Raman polarizados y no polarizados para un modo normal no degenerado Q_n pueden ser calculadas mediante

$$I_{\rho\sigma}(Q_n) = \frac{\text{cte.}}{\nu_n [1 - \exp(-h\nu_n/kT)]} \left| \frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial Q_n} \right|^2 \quad (20)$$

$$I(Q_n) = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} I_{\rho\sigma}(Q_n)$$

respectivamente. ρ y σ designan componentes de un sistema ortogonal de coordenadas fijo al cristal, ν_n es la frecuencia del modo normal y $(\alpha_u)_{\rho\sigma}$ es el elemento $\rho\sigma$ del tensor polarizabilidad de la celda unitaria. Cuando los modos normales de vibración del cristal se expresan en términos de algún conjunto de coordenadas moleculares, las derivadas del tensor polarizabilidad pueden escribirse

$$\frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial Q_n} = \sum_m \sum_k \frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial a_{km}} \frac{\partial a_{km}}{\partial Q_n} \quad (21)$$

donde q_{km} es la k-ésima coordenada del conjunto elegido para la m-ésima molécula en la celda unitaria.

El modelo de gas orientado se basa en las siguientes hipótesis: a) las polarizabilidades moleculares son aditivas; b) la distribución de cargas en cada molécula está determinada por el campo intramolecular solamente y es en consecuencia independiente de los movimientos de las otras moléculas en el cristal.

La última hipótesis equivale a decir que la polarizabilidad molecular no es modificada por las traslaciones o libraciones moleculares. De acuerdo con a), el tensor α_u se relaciona a la polarizabilidad molecular α mediante

$$\alpha_u = \sum_m \pi_m \alpha \pi_m^+ \quad (22)$$

donde π_m es la matriz que relaciona los ejes principales moleculares (en que está expresado α) para la m-ésima molécula en la celda unitaria y el sistema de coordenadas fijo al cristal.

Las derivadas de α_u respecto a las coordenadas de rotación y traslación según ejes principales de inercia moleculares, R_{km} y T_{km} , de acuerdo a la hipótesis b), resultan

$$\frac{\partial \alpha_u}{\partial R_{km}} = \pi_m (E_k \alpha + \alpha E_k^+) \pi_m^+ \quad (23)$$

$$\frac{\partial \alpha_u}{\partial T_{km}} = 0$$

con $(M_k)_{ij} = -\epsilon_{ijk}$, el tensor de Levi-Civita. Como puede verse, las traslaciones no contribuyen a las intensidades Raman.

Expresando las coordenadas de rotación R_{km} en términos de coordenadas de simetría $S_k(\gamma)$, las derivadas de los elementos $(\alpha_u)_{\rho\sigma}$ con respecto a las coordenadas normales externas $Q_n(\gamma)$ de simetría γ , resultan

$$\frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial Q_n(\gamma)} = \sum_m \sum_k \frac{\partial R_{km}}{\partial S_k(\gamma)} \frac{\partial S_k(\gamma)}{\partial Q_n(\gamma)} \left[\pi_m(M_k \alpha + \alpha M_k^+) \gamma_m^+ \right]_{\rho\sigma} \quad (24)$$

Si los ejes principales de inercia y polarizabilidad moleculares coinciden, la expresión anterior toma la forma simplificada

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial Q_n(\gamma)} = & \sum_m \sum_k \frac{\partial R_{km}}{\partial S_k(\gamma)} \frac{\partial S_k(\gamma)}{\partial Q_n(\gamma)} (\alpha_{k+1,k+1} - \alpha_{k+2,k+2}) \\ & \cdot \left[(\pi_m)_{\rho,k+1} (\pi_m)_{\sigma,k+2} + (\pi_m)_{\rho,k+2} (\pi_m)_{\sigma,k+1} \right] \end{aligned} \quad (24')$$

En estas ecuaciones, las derivadas $\partial R_{km} / \partial S_k(\gamma)$ y las matrices de transformación π_m se obtienen a partir de datos de estructura cristalina. Para el tensor polarizabilidad molecular α , si la distorsión molecular no es importante en el cristal, se emplean los valores correspondientes a la molécula libre. Las derivadas $\partial S_k(\gamma) / \partial Q_n(\gamma)$, las que expresan la composición de cada modo normal del cristal, son proporcionadas

por los autovectores resultantes de la diagonalización de la matriz dinámica (Sección B-1). Asimismo, la aproximación de cuerpo rígido, empleada en la presente Sección, es justificada para aquellos cristales en los cuales el acoplamiento de modos internos y externos resulta despreciable.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

En este Capítulo se da una breve descripción de las técnicas experimentales, equipos y accesorios, empleados en el presente trabajo para la obtención de espectros Raman en la región de vibraciones de la red del bifenilo cristalino a diferentes temperaturas. Posteriormente se presentan los espectros obtenidos y se los compara con espectros ya existentes. Por último, se describe el método empleado para la determinación del calor de sublimación del cristal de bifenilo.

A - ESPECTROMETRO RAMAN. ACCESORIOS.

El equipo utilizado es un espectrómetro Raman Laser Jarrel-Ash 25-300 de alta resolución⁽³³⁾, perteneciente a la División Espectroscopía Molecular de la CNEA. Como fuente excitadora se utilizó un laser de argón sintonizado en la línea de 4880 Å con una potencia aproximada de 200 mw en esa línea, siendo el detector un tubo fotomultiplicador enfriado por efecto Peltier. La resolución del equipo es variable entre 1 cm⁻¹ y 10 cm⁻¹.

Para la obtención de espectros polarizados, una lámina media onda ubicada entre la fuente y la muestra, y un analizador colocado entre la muestra y el monocromador, controlan la polarización de la radiación incidente y emergente de la muestra, respectivamente. Un depolarizador junto a la ranura de entrada

al monocromador evita efectos de polarización de las redes de difracción sobre las intensidades relativas observadas en distintas polarizaciones.

A temperatura ambiente, las muestras sólidas se montan en un soporte (policristal) o una cabeza goniométrica (monocristal) apoyados en una plataforma con deslizamiento horizontal y vertical que permite la adecuada ubicación de la muestra. Para la obtención de espectros a bajas temperaturas se empleó una celda evacuada, cuyo esquema puede verse en la Fig. 3. La misma posee base de acero inoxidable y carcasa de luxite con ventanas de cuarzo. En su interior, un soporte de cobre es atravesado y sostenido por un caño de cobre que, atravesando la base de la celda, permite el control de temperatura mediante un flujo gaseoso o líquido. La temperatura es medida sobre el soporte mediante una termocupla de cobre-constantan.

B - CRECIMIENTO DEL CRISTAL.

Se utilizó bifenilo de Fluka, que fue recristalizado y purificado por el método de refinación zonal. Para la obtención de una muestra monocristalina se ensayaron dos métodos de crecimiento.

B - 1 - Solución saturada.

Los ensayos se efectuaron empleando alcohol y tetracloruro de carbono como solventes. Se utilizaron dos mecanismos de

saturación de la solución: evaporación lenta a temperatura ambiente y enfriamiento. En este último caso, la solución era termostaticada con una precisión de ± 0.5 °C y su temperatura disminuía en forma continua a velocidades variables entre 0.5 °C/hora y 5.0 °C/hora. En todos los casos los cristales obtenidos, ya sea laminares o en forma de agujas, resultaron de dimensiones demasiado reducidas. Resultados similares se obtuvieron introduciendo semillas en soluciones saturadas.

B - 2 - Refinación zonal.

La refinación zonal, utilizada en la purificación de la droga, proporciona por sí mismo un método de crecimiento de monocristales similar al conocido método de Bridgman⁽³⁴⁾. Empleando velocidades de desplazamiento de la cinta calefactora de ~ 10 mm/hora y regiones fundidas de ~ 3 a 5 mm para la droga en un tubo de vidrio de ~ 10 mm de diámetro, se obtuvieron porciones monocristalinas con dimensiones características de hasta 5 mm .

C - ESPECTROS.

Se obtuvieron espectros Raman polarizados y no polarizados a temperatura ambiente y 80 °K , en la región $20 - 120$ cm^{-1} . Para la obtención de espectros polarizados a temperatura ambiente, el cristal fué montado en una cabeza goniométrica y orientado en una cámara de Weissenberg rotante, en el Laboratorio de Rayos X de la CNEA. Para obtener espectros polarizados a bajas

temperaturas el cristal fué montado con grasa conductora en el soporte de cobre de la celda, verificando su adecuada orientación mediante previos espectros polarizados a temperatura ambiente. Como muestras policristalinas se utilizó polvo de bifenilo debilmente compactado y prensado en pastillas. Se trabajó con resoluciones variables entre 1.8 y 3.0 cm^{-1} .

La Fig.4 muestra los espectros polarizados obtenidos a temperatura ambiente. Las Figs.5 y 6 muestran los espectros no polarizados a temperatura ambiente y 80°K , respectivamente. A bajas temperaturas los espectros polarizados ofrecieron inevitablemente fuertes remanencias dificultando la asignación. Ello es atribuido a fracturas del cristal producidas en el proceso de enfriamiento.

En los espectros Raman a temperatura ambiente puede verse que las bandas en 43 y 54 cm^{-1} exhiben sólo características B_g y A_g , respectivamente, mientras que se observan una banda intensa A_g y otra débil B_g (no atribuible a remanencias) en frecuencias no diferenciables alrededor de 88 cm^{-1} . En consecuencia, las bandas débiles observadas alrededor de 43 y 54 cm^{-1} en polarizaciones A_g y B_g , respectivamente, por Bree y col.⁽³⁵⁾ e Ito y col.⁽²⁹⁾, serían atribuidas a remanencias debidas a imperfecciones en las muestras cristalinas. Asimismo, ninguna banda fué observada en la región $20-40 \text{ cm}^{-1}$ que pudiera estar en correspondencia con la banda en 27 cm^{-1} en $C_{12}D_{10}$ citada por Pasquier⁽³⁶⁾.

En el espectro no polarizado a 80°K , la banda de mayor frecuencia aparece desdoblada y, en coincidencia con los autores

mencionados, la componente débil del doblete es asignada a una banda B_g . Asimismo, las bandas en 67 y 43 cm^{-1} son hechas corresponder a aquellas en 54 y 43 cm^{-1} a temperatura ambiente. La componente débil observada en 71 cm^{-1} a 80°K por Ito y col.⁽²⁹⁾ no es claramente resuelta en nuestros espectros, aún utilizando resoluciones de 1.8 cm^{-1} (apreciablemente menor que el ancho de banda) y muestras cristalinas de ~ 5 mm. Esta banda, de acuerdo a nuestra interpretación de los espectros a temperatura ambiente, no admite una asignación experimental unívoca.

Por último, se ensayó efectuar un análisis numérico de los espectros, siguiendo un procedimiento habitual en espectroscopía Mössbauer, suponiendo bandas de forma lorentziana. Debido a la falta de unicidad del desarrollo de funciones en términos de lorentzianas, debe fijarse el número de bandas y sus frecuencias, anchos e intensidades relativas en forma aproximada, como punto de partida. En consecuencia, el valor del análisis numérico no reside tanto en detectar la existencia de bandas como en precisar los parámetros de aquellas cuya existencia es determinada por simple observación del espectro.

En la Fig.6 se muestra el resultado del análisis numérico obtenido para el espectro no polarizado a 80°K, partiendo de suponer la existencia de 5 bandas en 43 , 67 , 75 , 105 y 117 cm^{-1} con anchos de banda de 4.5 , 8.5 , 2.5 , 9.0 y 2.5 cm^{-1} e intensidades relativas de 3.4 , 3.6 , 0.3 , 2.4 y 0.3 , respectivamente. Como puede verse en la figura, el resultado del ajuste numérico suprime la banda en 75 cm^{-1} y la diferencia entre los

espectros calculado y observado exhibe, alrededor de 65 cm^{-1} , una oscilación apreciablemente superior al nivel de ruido en el resto del espectro. Desde ya, el mismo resultado se obtiene partiendo de suponer la existencia de sólo 4 bandas. El efecto observado alrededor de 65 cm^{-1} , el cual puede deberse a la existencia de al menos 2 bandas no resueltas, desaparece, por ejemplo, cuando se parte de suponer la existencia de 2 bandas de intensidades similares alrededor de 67 cm^{-1} , las cuales acaban por ser ubicadas en 64.5 y 68.2 cm^{-1} . Sin embargo, este último resultado es poco confiable debido al dudoso punto de partida empleado en el cálculo. En resumen, el análisis numérico establece la existencia de bandas libracionales en 43.0 , 104.7 y 118.2 cm^{-1} y una banda intensa en 66.6 cm^{-1} la cual puede eventualmente contener dos bandas no resueltas separadas en $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$.

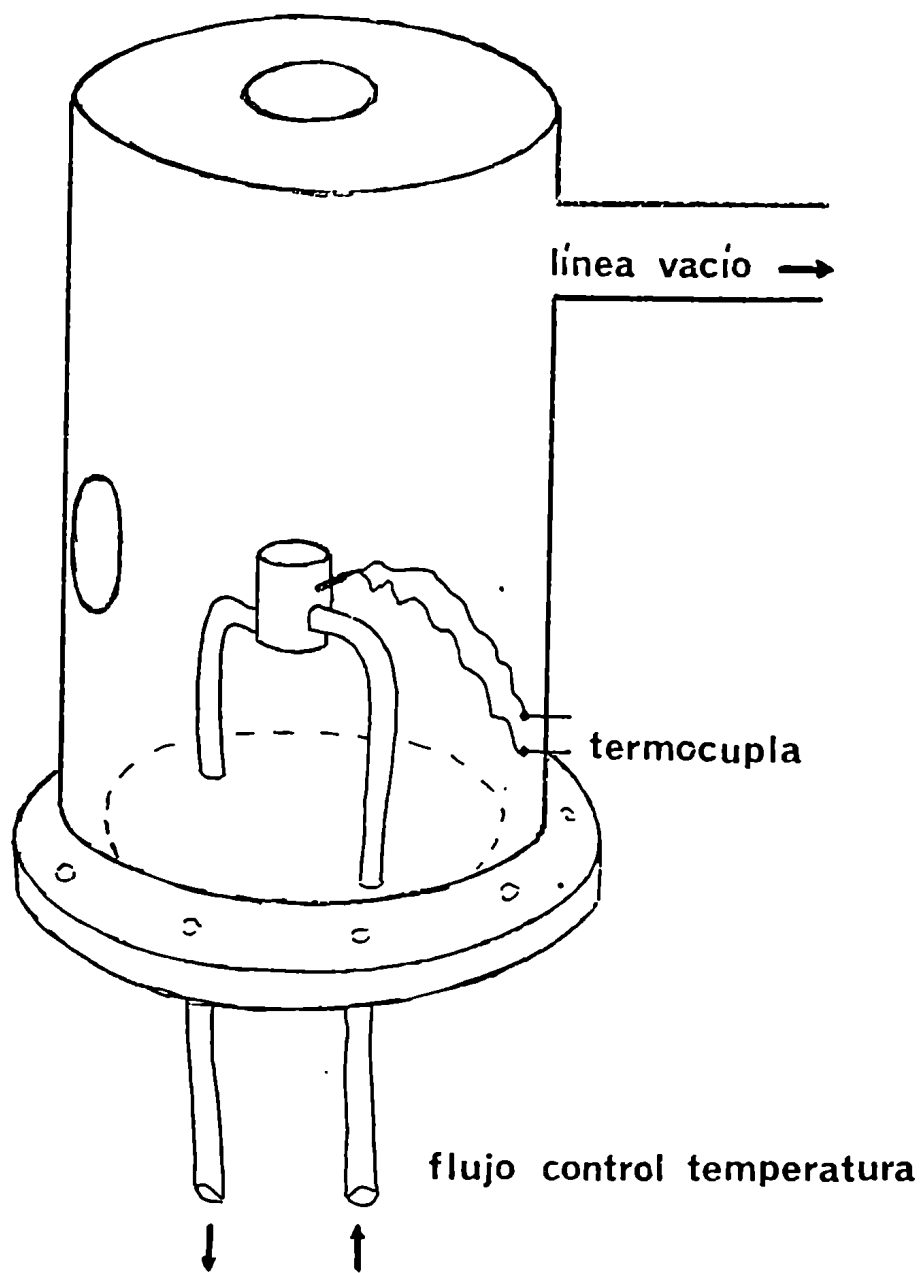


Figura 3 . Esquema de la celda construída para obtener espectros Raman de cristales a baja temperatura.

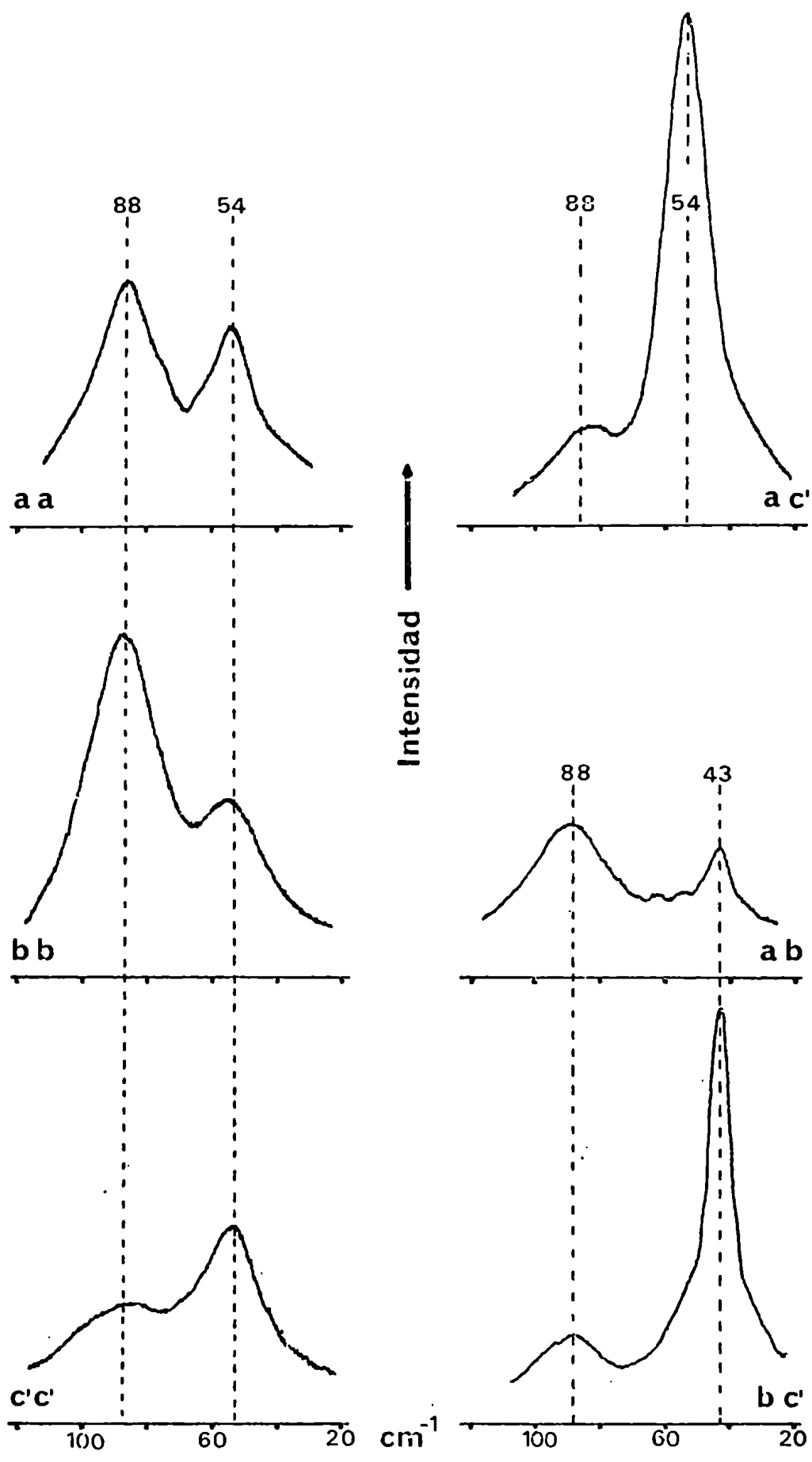


Figura 4 . Espectros polarizados de bifenilo cristalino a temperatura ambiente.

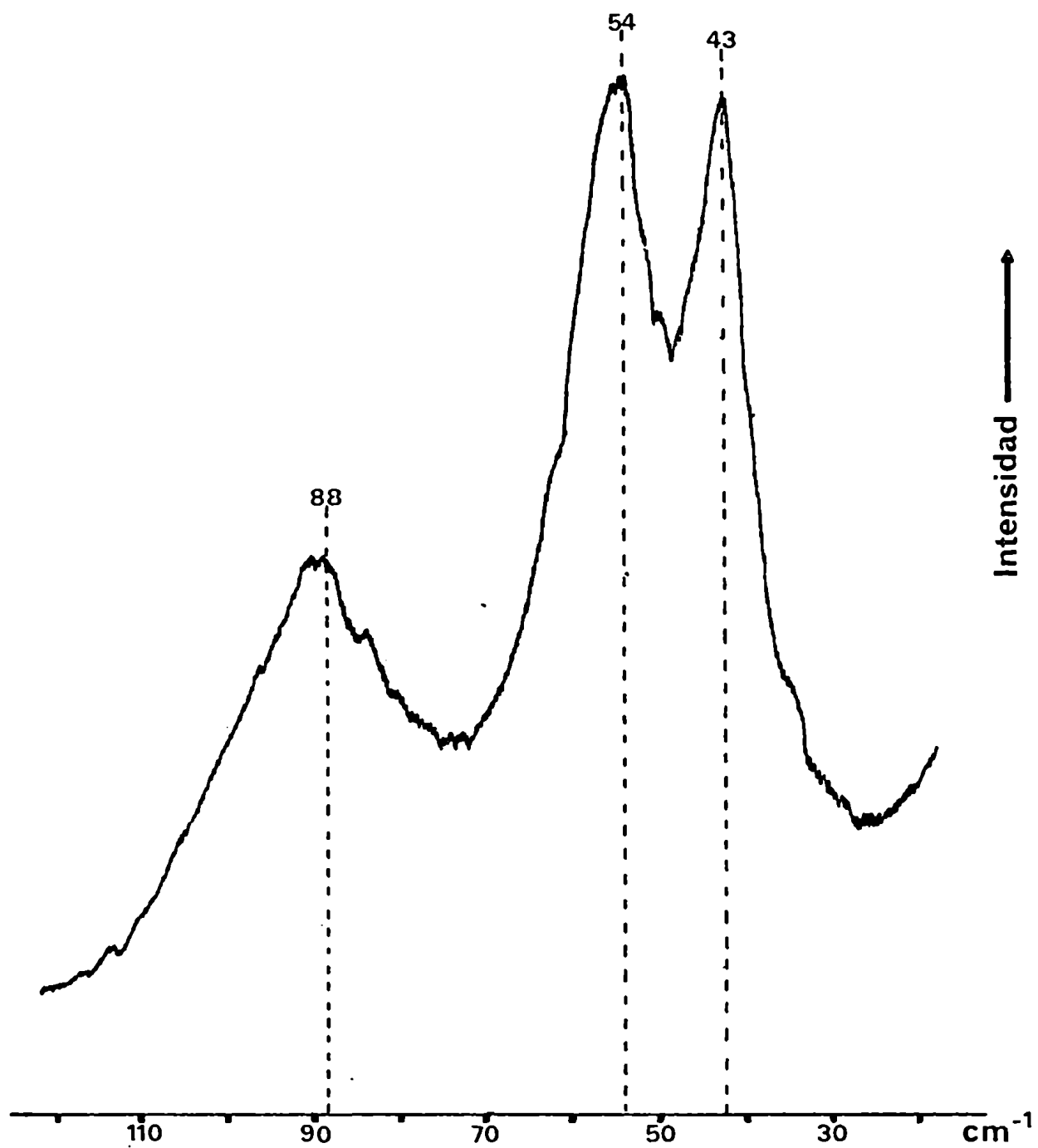


Figura 5 . Espectro no polarizado de bifenilo cristalino a temperatura ambiente.

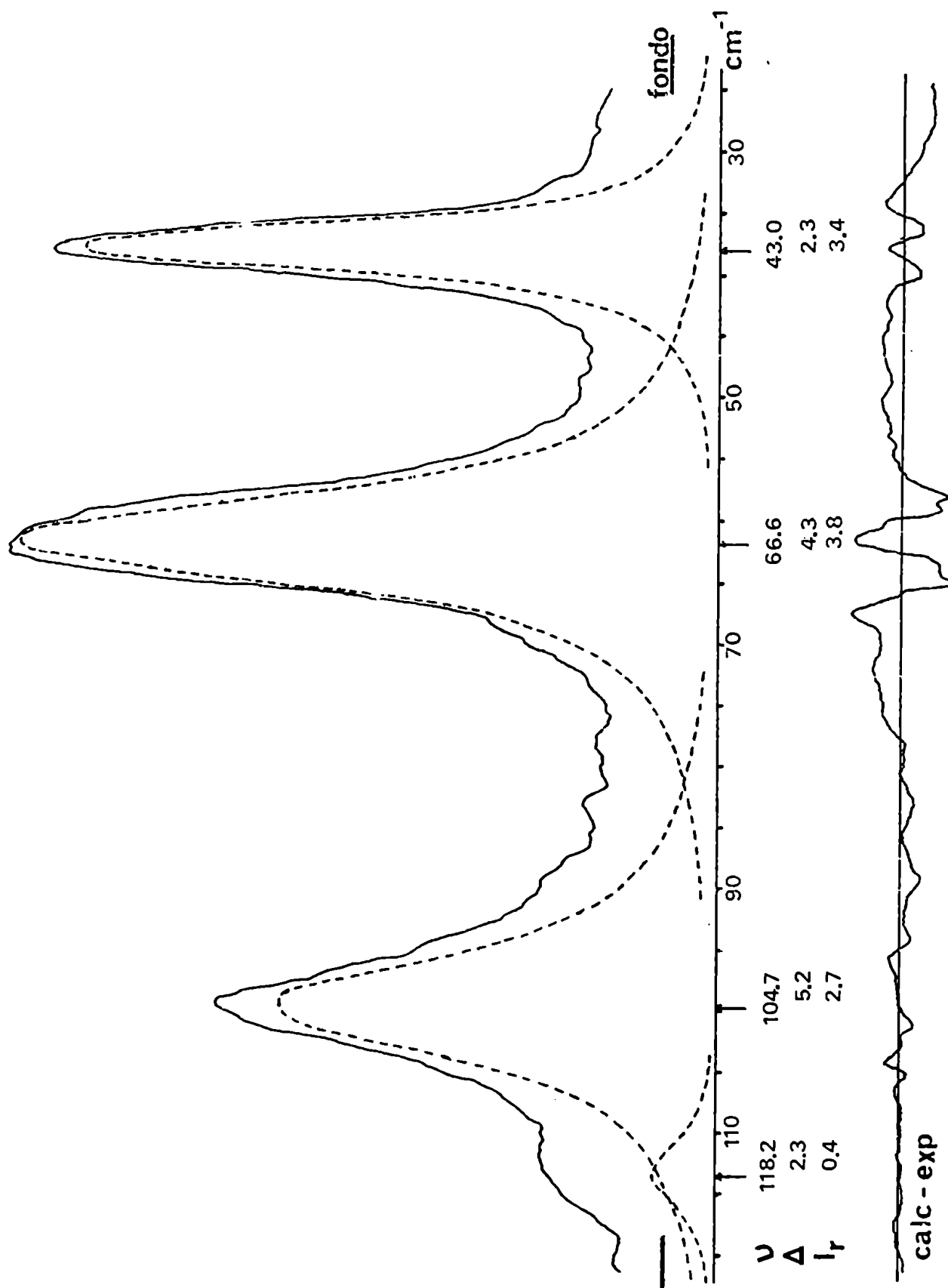


Figura 6 . Espectro no polarizado de bifenilo cristalino a 80 °K . Su descomposición en Lorentzianas.

D - CALOR DE SUBLIMACION.

El calor de sublimación del cristal de bifenilo ha sido experimentalmente determinado midiendo presiones de vapor en los rangos de temperaturas 6-26°C (37) y 15-41°C (38). En el presente trabajo hemos efectuado una nueva determinación midiendo presiones de vapor en el rango 42-67°C, es decir, en la región de temperaturas próximas a la fusión.

Las presiones de vapor fueron determinadas por el método de efusión de Knudsen⁽³⁸⁻⁴⁰⁾, midiendo la velocidad de efusión del vapor a través de un orificio pequeño:

$$P = \frac{w}{t s} \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} \quad (25)$$

donde M es el peso molecular, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, s el área del orificio y w la pérdida de masa a través del orificio en el tiempo t . El calor de sublimación (ΔH) y la entropía de sublimación (ΔS^0) a presión atmosférica fueron entonces calculados mediante

$$\Delta H = 2.3026 R A \quad \text{cal/mol} \quad (26)$$

$$\Delta S^0 = 2.3026 R (B - 2.8808) \quad \text{cal/mol } ^\circ\text{K}$$

siendo A , B , las constantes en la ecuación de presiones de vapor

$$\log P(\text{mmHg}) = - \frac{A}{T} + B \quad (27)$$

resultante de la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

El dispositivo utilizado es mostrado en la Fig.7 . Se empleó un recipiente cilíndrico de bronce de 6 mm de diámetro y 24 mm de altura con un orificio de ~ 0.35 mm de diámetro en su tapa y un bulbo de vidrio con llave de teflon. Un resorte en la base del recipiente lo lleva a hacer contacto con la llave reduciendo posibles efectos de destilación en el período de termostatación.

La pérdida de masa, w , en un tiempo t fué determinada pesando el recipiente antes y después del siguiente proceso: el recipiente cargado con muestra cristalina finamente molida se introdujo en el bulbo de vidrio y con la llave cerrada se termostató a 0°C ; entonces se efectuó un pre-vacío ($\sim 10^{-3}$ mmHg) durante un minuto aproximadamente y el sistema nuevamente cerrado fué puesto a termostatar de 10 a 12 minutos sumergiéndolo en un baño de agua. La temperatura del baño fué mantenida dentro de $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ en el valor deseado, controlada con un termómetro Beckman. A continuación, con una presión en línea inferior a 10^{-3} mmHg , se permitió la efusión del material un tiempo t , cuyo instante inicial era dado por la apertura de la llave del bulbo y el instante final por la entrada de aire en la línea mediante una llave auxiliar.

Para cada temperatura el procedimiento fué repetido 3 ó 4 veces para diversos valores de t , del orden de 200 a 2000 segundos, determinándose así w/t para dicha temperatura. Mediciones efectuadas con "tiempos nulos", $t \leq 30$ seg, permitie

ron acotar posibles errores por pérdidas de material en el procedimiento seguido, así como efectos de la humedad ambiente. Asimismo, luego de cada medición el bulbo y la región de la línea de vacío próxima al mismo fueron lavadas para eliminar depósitos de material en las regiones frías.

El método fué probado mediante su aplicación al p-dibromobenceno, obteniéndose $\Delta H = 17.8$ kcal/mol, coincidente dentro del 2% con el valor obtenido por Walsh y col.⁽⁴¹⁾. Asimismo, por comparación de las presiones de vapor el área del orificio fué estimada en $s = 0.09621$ mm².

Los resultados de nuestras determinaciones de presiones de vapor y calor de sublimación del cristal de bifenilo en el rango 42-67°C, muestran un excelente acuerdo con los resultados de Bradley⁽³⁸⁾. En la Tabla II se dan las presiones de vapor determinadas a 9 temperaturas. En la misma se incluyen los valores calculados utilizando los parámetros A, B, resultantes de dichas determinaciones y aquellos obtenidos por Bradley. De acuerdo a nuestros resultados

$$\log P(\text{mmHg}) = 12.436 - 4311.4/T$$

y en consecuencia, $\Delta H = 19.7 \pm 0.7$ kcal/mol, $\Delta S^\circ = 43.7 \pm 2.0$ cal/mol °K.

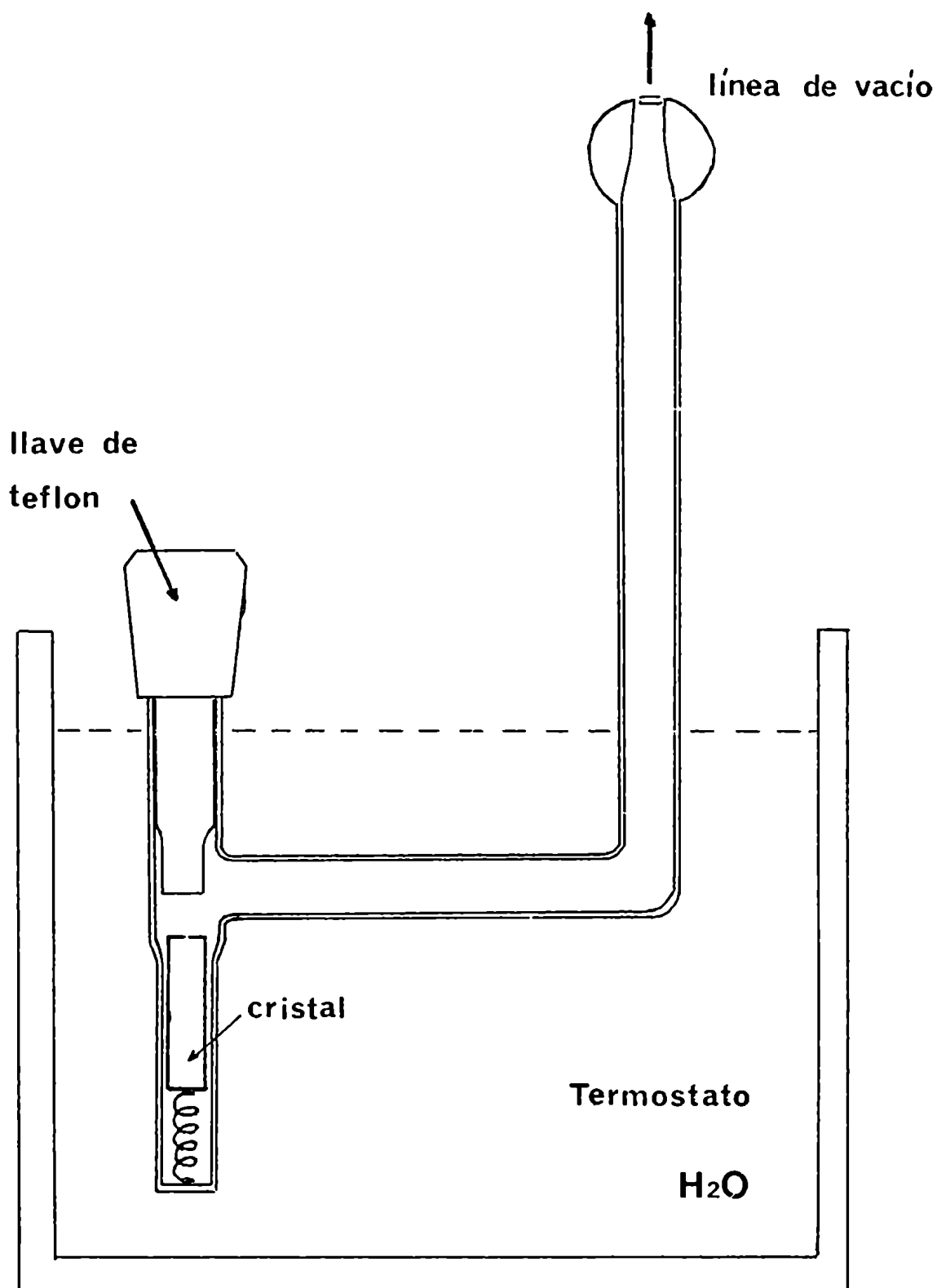


Figura 7 . Dispositivo empleado en la determinación de presiones de vapor a diferentes temperaturas.

Tabla II. Presiones de vapor a diferentes temperaturas, calor de sublimación (ΔH) y entropía de sublimación (ΔS^0) a presión atmosférica para el cristal de bifenilo.

T (°C)	P.V. exp (mmHg)	P.V. cal. (mmHg)	P.V. cal. ^(a) (mmHg)
42.0	0.050	0.057	0.058
48.1	0.098	0.104	0.104
49.7	0.121	0.121	0.121
51.8	0.148	0.148	0.147
53.4	0.171	0.172	0.171
58.0	0.265	0.262	0.259
62.2	0.393	0.382	0.376
67.0	0.573	0.579	0.568
A (°K ⁻¹)		4311.4	4262.0
B		12.436	12.282
ΔH (kcal/mol)		19.7	19.5
ΔS^0 (cal/mol°K)		43.7	43.0

a) Ref.(38)

CAPITULO IV

MOLECULA Y CRESMAL DE BIFENILO

En el presente capítulo se mencionan las principales propiedades físico-químicas del bifenilo, prestando especial atención a la conformación molecular, la estructura cristalina y la polarizabilidad molecular.

A temperatura ambiente el bifenilo es un polvo blanco, soluble en alcohol, tetracloruro de carbono y otros solventes orgánicos, de densidad $\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$. A presión atmosférica sus temperaturas de fusión y ebullición son de 69.05°C y 258°C , respectivamente. Los calores latentes de vaporización y fusión, temperatura y presión críticas, densidades y presiones de vapor a diferentes temperaturas, y otro importante conjunto de propiedades termodinámicas pueden encontrarse en la literatura⁽⁴²⁻⁴⁴⁾.

A - CONFORMACION DE LA MOLÉCULA DE BIFENILO EN FASE GASEOSA.
BARRERA DE POTENCIAL TORSIONAL.

Experimentalmente se ha establecido que la molécula de bifenilo gaseoso es no plana^(45,46), con un ángulo de torsión entre grupos fenilos $\theta_0 = 45^\circ$. Asimismo, las determinaciones de estructura cristalina (ver Sección B) muestran que la molécula en el cristal es cuasi-plana, $\theta_0 = 0^\circ$, mientras que han sido hallados valores intermedios de θ_0 para el bifenilo en diversas soluciones⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾.

En general se acepta que la conformación no plana de la molécula en gas es resultante de dos efectos: la conjugación de electrones- π que favorece la forma plana, $\theta_0 = 0^\circ$, y la interacción interfenilo de átomos no ligados (especialmente los orto-hidrógenos), que favorece la forma con grupos fenilos perpendiculares, $\theta_0 = 90^\circ$.

Se han realizado cálculos teóricos de conformación molecular empleando diversos métodos: MIM⁽⁵⁰⁾, PCILO⁽⁵¹⁾, CNDO⁽⁵²⁾, así como también calculando por separado la energía de conjugación de electrones- π e interacción de átomos no ligados: PPP con potenciales de Fischer-Hjalmar⁽⁵³⁾ y LCAO SCF MO con potenciales de Bartell⁽⁵⁴⁾.

La descripción de la conformación molecular debe proporcionar, además del ángulo de torsión de equilibrio θ_0 , otros dos parámetros fuertemente relacionados al anterior: la distancia entre grupos fenilos, $\overline{CC'} = R = 1.49 \text{ \AA}$, y la altura de la barrera de potencial torsional, $H_0 = 2 \text{ kcal/mol}$ ⁽⁵⁵⁾.

En la Tabla III se dan los valores de θ_0 , R y H_0 calculados por los diferentes métodos mencionados. Los resultados de aplicar el PCMO y MII parecen ser adecuados, aunque la información es incompleta. El CNDO proporciona valores adecuados de θ_0 y H_0 pero considerando $R = 1.54 \text{ \AA}$. Los cálculos para $R = 1.50 \text{ \AA}$ conducen a $\theta_0 = 90^\circ$. El valor $R = 1.54 \text{ \AA}$ parece ser exageradamente elevado teniendo en cuenta que en el cristal, donde es de esperar un mayor valor de R por la repulsión de los orto-hidrógenos en la forma plana, se halla $R = 1.506 \text{ \AA}$. Por su parte, los métodos que calculan por separado energía de conjugación e interacción de átomos no ligados, conducen a valores adecuados de θ_0 para $R = 1.48 \text{ \AA}$, pero la altura de la barrera de potencial, H_0 , resulta apreciablemente mayor que la observada. En la medida que para valores calculados es $W(0^\circ) > W(90^\circ)$, la discrepancia puede atribuirse a que se calcula la energía de interacción interfenilo de átomos no ligados considerando grupos fenilos rígidos, es decir, sin tener en cuenta un posible alejamiento de los orto-hidrógenos por incremento en los ángulos $\widehat{C'CH}$, y un incremento de la longitud de unión $\overline{CC'}$ al pasar por la forma plana. El considerar estos efectos hace descender el valor de $W(0^\circ)$ y en consecuencia $H_0 = W(0^\circ) - W(\theta_0)$. En tal caso, $H_{90} = W(90^\circ) - W(\theta_0)$, proporciona una cota mínima para la altura de la barrera de potencial.

Para el posterior cálculo vibracional ofrecen interés otros dos parámetros de la barrera de potencial torsional: la curvatura de la misma para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = \theta_0$, que proporcionan

información acerca de la contribución del campo intramolecular para la torsión en el cristal (molécula plana), y la frecuencia torsional de la molécula libre, respectivamente. A fin de estimar dichos parámetros, en el presente trabajo hemos efectuado un cálculo, en forma parcial, de la barrera de potencial torsional. Hemos considerado un único grado de libertad, el ángulo de torsión θ , expresando la energía $W(\theta)$ en la forma

$$W(\theta) = V_c(\theta) + V_{NL}(\theta) \quad (28)$$

siendo V_c la energía de conjugación y V_{NL} la energía de interacción interferenilo de átomos no ligados. Dada la simetría existente, cada término en la ec.(28) admite el desarrollo

$$V(\theta) = \sum_{n=0} V_{2n} \cos(2n\theta) \quad (29)$$

Para la energía de conjugación, Franchini y col.⁽⁵³⁾ y Dewar y col.⁽⁵⁴⁾ limitan el desarrollo al primer término no constante, $V_{2c} = \frac{1}{2} (V_c(0^\circ) - V_c(90^\circ))$, calculando su valor mediante FPP y LCAO SCF MO, respectivamente.

La energía de interacción interferenilo de átomos no ligados se calcula empleando una función potencial de la forma de Buckingham, ec.(19)(Cap.II), con parámetros de potencial de Williams⁽¹⁸⁾, Tabla I (Cap.II), originalmente ajustados para la descripción de interacciones intermoleculares y a ser empleados luego en el cálculo vibracional. $V_{NL}(\theta)$ se calcula

así suponiendo grupos fenilos rígidos, regulares, con longitudes de unión $\overline{CC} = 1.40 \text{ \AA}$ y diversos valores de $R = \overline{CC'}$ y $r = \overline{CH}$.

En la Fig. 8 se grafica la barrera de potencial torsional obtenida para $r = 1.06 \text{ \AA}$, $R = 1.506 \text{ \AA}$ y la contribución individual de los términos $V_c(\theta)$, $V_{NL}(\theta)$. En la Tabla IV se dan los valores hallados para el conjunto de parámetros conformacionales θ_0 , H_0 , H_{90} , $K_c = (d^2W/d\theta^2)_{\theta=0^\circ}$, $K_g = (d^2W/d\theta^2)_{\theta=\theta_0}$, empleando diferentes geometrías y los valores disponibles de V_{2c} .

Las modificaciones en r y R consideradas, producen pequeñas variaciones en K_g . Los valores hallados y el momento de inercia de cada grupo fenilo respecto al eje torsional, $I_{xx}^i = 89 \text{ amu \AA}^2$, permiten ubicar la frecuencia torsional de la molécula aislada en la región $50-55 \text{ cm}^{-1}$, experimentalmente asignada a la banda en $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ (56). Para la constante K_c se considera el valor hallado con $r = 1.06 \text{ \AA}$, $R = 1.506 \text{ \AA}$ por aproximar mejor la estructura real de la molécula en la forma plana. Su valor permite definir el parámetro $\nu_z = \pi^{-1} \sqrt{-K_c/I_{xx}}$, resultando de $\sim 66 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, dicho valor de K_c sólo sería tomado como cota superior, pues no hemos considerado los efectos simultáneos de incrementos en la longitud $\overline{CC'}$ y ángulo $\widehat{C'CH}$ en las formas aproximadamente planas. Es de notar, asimismo, que con la geometría utilizada la menor distancia $\overline{HH'}$ entre orto-hidrógenos de grupos diferentes en la forma plana es $\overline{HH'} = 1.846 \text{ \AA}$, varias centésimas de \AA inferior a la propuesta en los diversos trabajos de estructura cristalina (ver Sección B).

Por último, se han estimado las constantes K_c , K_g , empleando el desarrollo de la ec.(29) para la energía total $W(\theta)$ y los valores de θ_0 , H_0 , para determinar los coeficientes. La proximidad del ángulo de equilibrio a los 45° establece como término dominante del desarrollo el de coeficiente W_4 , pero el criterio para limitar el desarrollo no es único. El más directo, consistente en considerar el desarrollo hasta el término en W_4 conduce a los valores $K_g = 13.0$ kcal/mol, $K_c = 11.8$ kcal/mol, correspondientes a la frecuencia torsional de ~ 59 cm^{-1} en la molécula aislada y una frecuencia imaginaria de módulo ~ 56 cm^{-1} en el cristal. Estos valores son totalmente compatibles con los anteriormente calculados y la frecuencia torsional experimentalmente determinada. Otros criterios ensayados en la limitación del desarrollo no alteran apreciablemente la magnitud de los valores hallados.

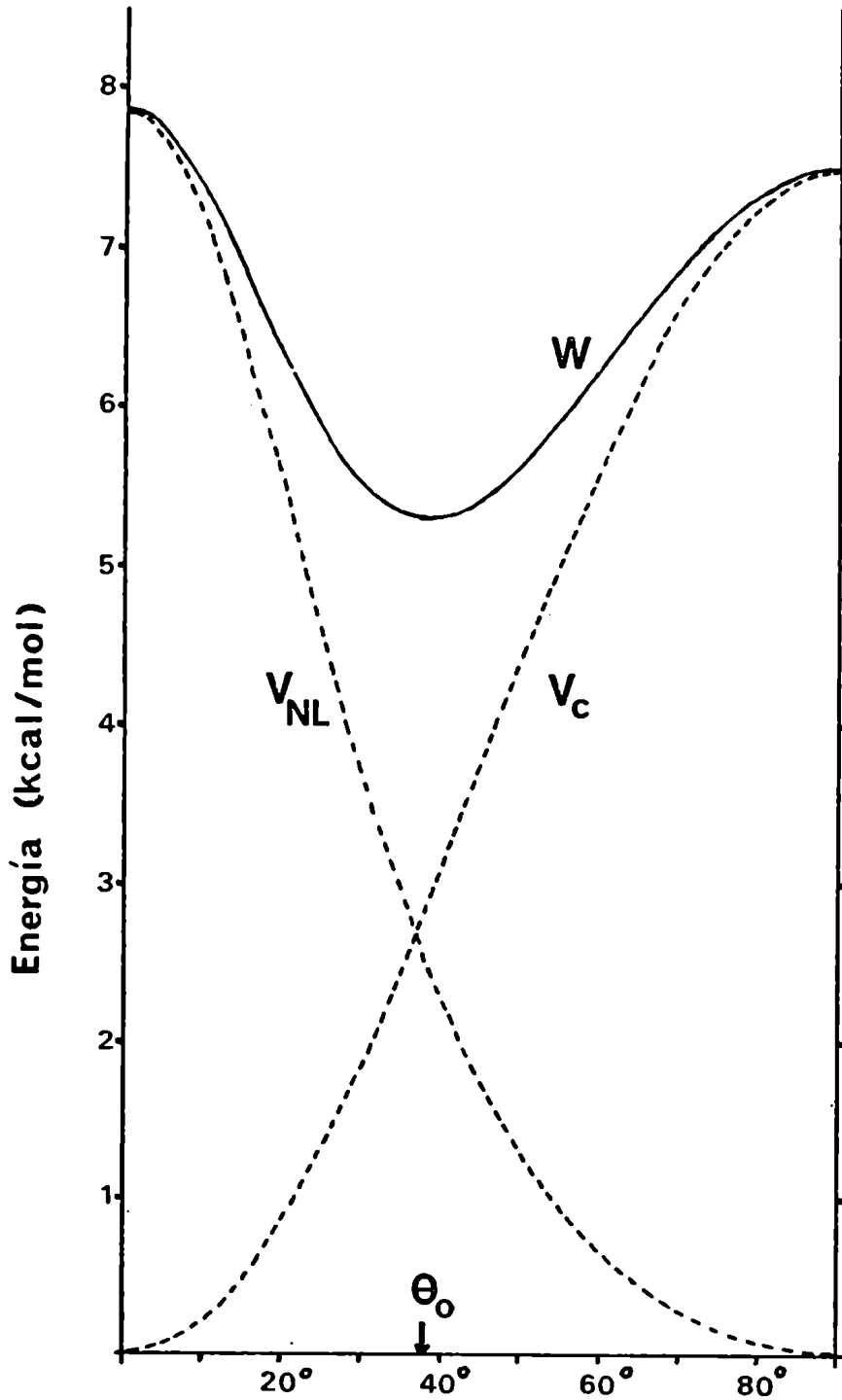


Figura 8 . Barrera de potencial torsional para la molécula de bifenilo (W), calculada como suma de la energía de conjugación de electrones- π (V_c) y la energía de interacción de átomos no ligados (V_{NL}) usando PW .

Tabla III. Angulo de equilibrio (θ_0), distancia interfenilo (R) y altura de la barrera de potencial torsional (H_0) para la molécula aislada de bifenilo, obtenidos por diversos métodos de cálculo.

Ref.	Método de cálculo	θ_0 (°)	R (Å)	H_0 (kcal/mol)
50	MIM	40	1.48	
51	PCILO	20 a 40		2.5
52	CNDO	42	1.54	1.8
53	PPP + interacción átomo-átomo no ligados con potenciales de Fischer-Hjalmars	40 a 60		
54	LCAO SCF MO + interacción átomo-átomo no ligados con potenciales de Bartell	40	1.479	4.5

Tabla IV. Parámetros conformacionales para la molécula aislada de bifenilo resultantes del cálculo de barrera de potencial torsional como suma de la energía de conjugación de electrones- π y la energía de interacción átomo-átomo no ligados con potenciales de Williams. (Los parámetros, definidos en el texto, son expresados: θ_0 en grados; r y R en Å; V_{2c} , H_0 , H_{90} , K_g y K_c en kcal/mol).

Método de cálculo	V_{2c}	r	R	θ_0	H_0	H_{90}	K_g	K_c
LCAO SCF MO + PW	-4.33	1.082	1.48	37.6	3.1	2.6	12.2	-23.0
		1.082	1.49	37.0	2.9	2.7	10.9	-21.4
		1.06	1.506	35.0	2.9	2.9	10.5	-16.4
PPP + PW	-3.77	1.082	1.48	40.7	3.6	1.9	9.7	-24.1
		1.082	1.49	39.8	3.3	2.0	10.8	-22.5
		1.06	1.506	38.0	2.5	2.2	9.3	-17.6

B - ESTRUCTURA CRISTALINA.

La estructura cristalina del bifenilo a temperatura ambiente ha sido estudiada por diversos autores. Los datos incluidos en la presente sección, a ser empleados posteriormente en los cálculos vibracionales, corresponden a las determinaciones hechas por Hargreaves y Rizvi⁽⁵⁷⁾. Cálculos parciales y algunas consideraciones están basadas en las publicaciones de Trotter⁽⁵⁸⁾ y Robertson⁽⁵⁹⁾.

El cristal de bifenilo es monoclinico, pertenece al grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5), con 2 moléculas en la celda unidad ubicadas en posiciones de simetría C_i . Los parámetros de la celda unitaria⁽⁵⁷⁾ son:

$$a = 8.12_4 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b = 5.63_5 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$c = 9.51_3 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\beta = 95.1^\circ \pm 0.3^\circ$$

Los sistemas de coordenadas de ejes principales de inercia (xyz) y cristalino ortogonal (abc'), son elegidos de la siguiente manera:

(xyz) : x en la dirección de la unión CC' ; y normal a x en el plano molecular ; z normal al plano molecular. En consecuencia $I_z > I_y > I_x$.

(abc') : c' normal al plano (ab) .

La matriz de rotación que relaciona las coordenadas atómicas en ambos sistemas es

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.29549 & 0.53646 & -0.79050 \\ 0.02125 & -0.82355 & -0.56683 \\ -0.95510 & -0.18429 & 0.23195 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

correspondiente a los ángulos

	x	y	z
a	107.2°	57.5°	142.2°
b	88.8°	145.4°	124.5°
c'	162.8°	100.6°	76.6°

lo cual muestra que la unión fenilo-fenilo se encuentra prácticamente en el plano (ac), formando ángulos $\widehat{-xa} = 72.8^\circ$, $\widehat{-xc'} = 22.3^\circ$.

La geometría molecular y designación de los átomos se muestra en la Fig. 9. En la Tabla V se dan las coordenadas atómicas en el sistema de ejes principales de inercia, mientras que en la Tabla VI se dan las coordenadas atómicas en el sistema cristalino ortogonal para las dos moléculas en la celda unitaria. En la Fig. 10 se han graficado las proyecciones de la estructura sobre los planos (ab) y (ac).

Para cada molécula existe un conjunto de 40 contactos de sus átomos con átomos de moléculas vecinas a distancias inferiores a 3.0 \AA . En la Tabla VII pueden verse los 10 contactos no simétricamente equivalentes para la molécula de referencia. Estos contactos cercanos tienen gran importancia en el cálculo vibracional, pues todas las interacciones, C...C, C...H y H...H, son fuertemente repulsivas en dicha región (ver la Fig.1, Cap.II).

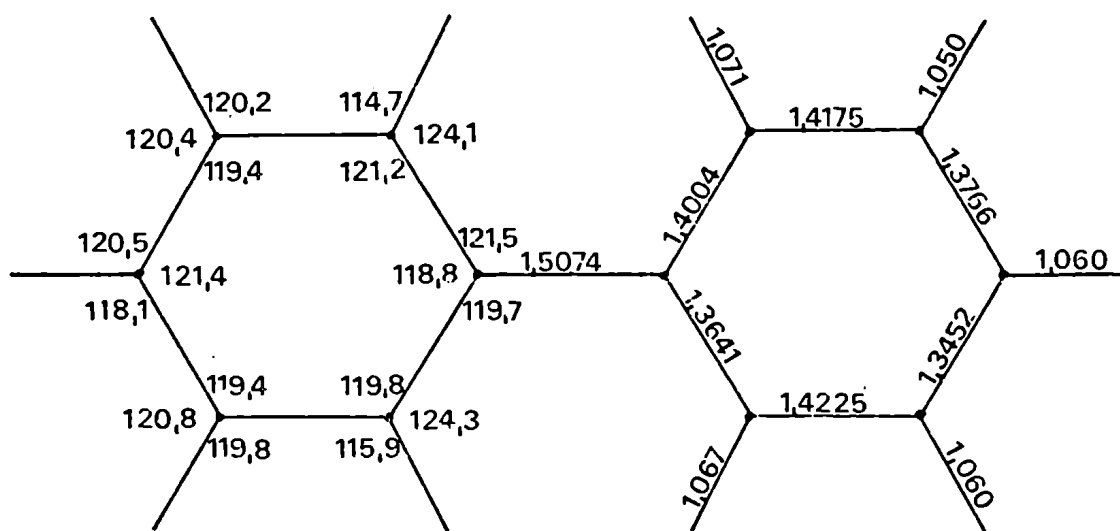
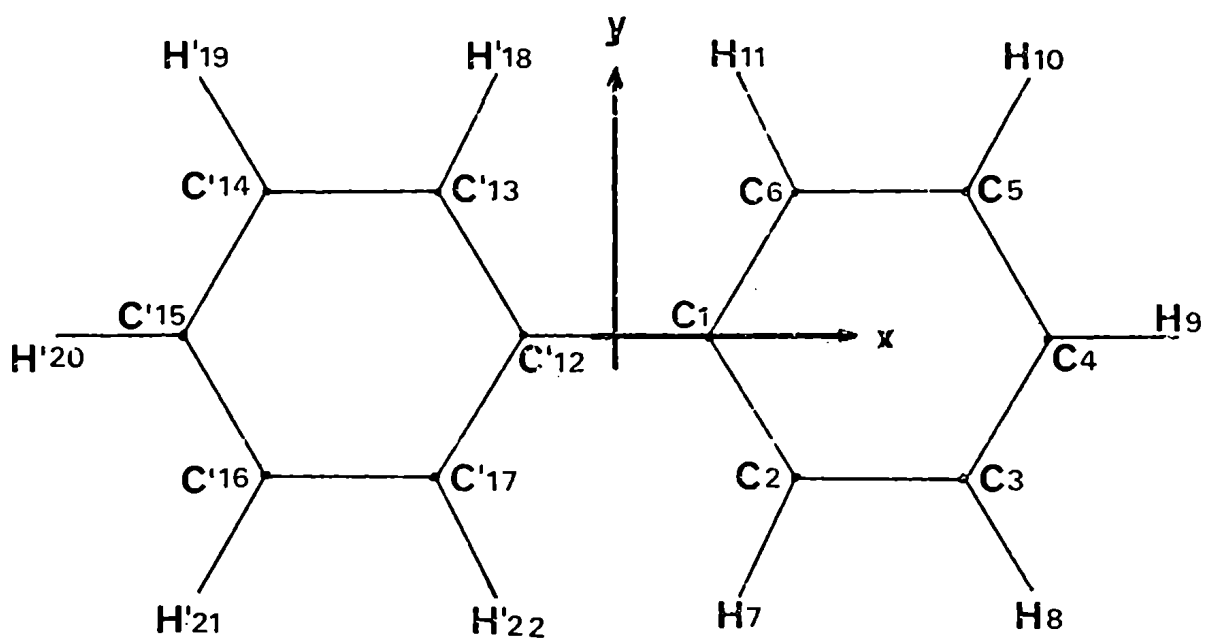


Figura 9 . Designación de los átomos y geometría de la molécula en el cristal de bifenilo.

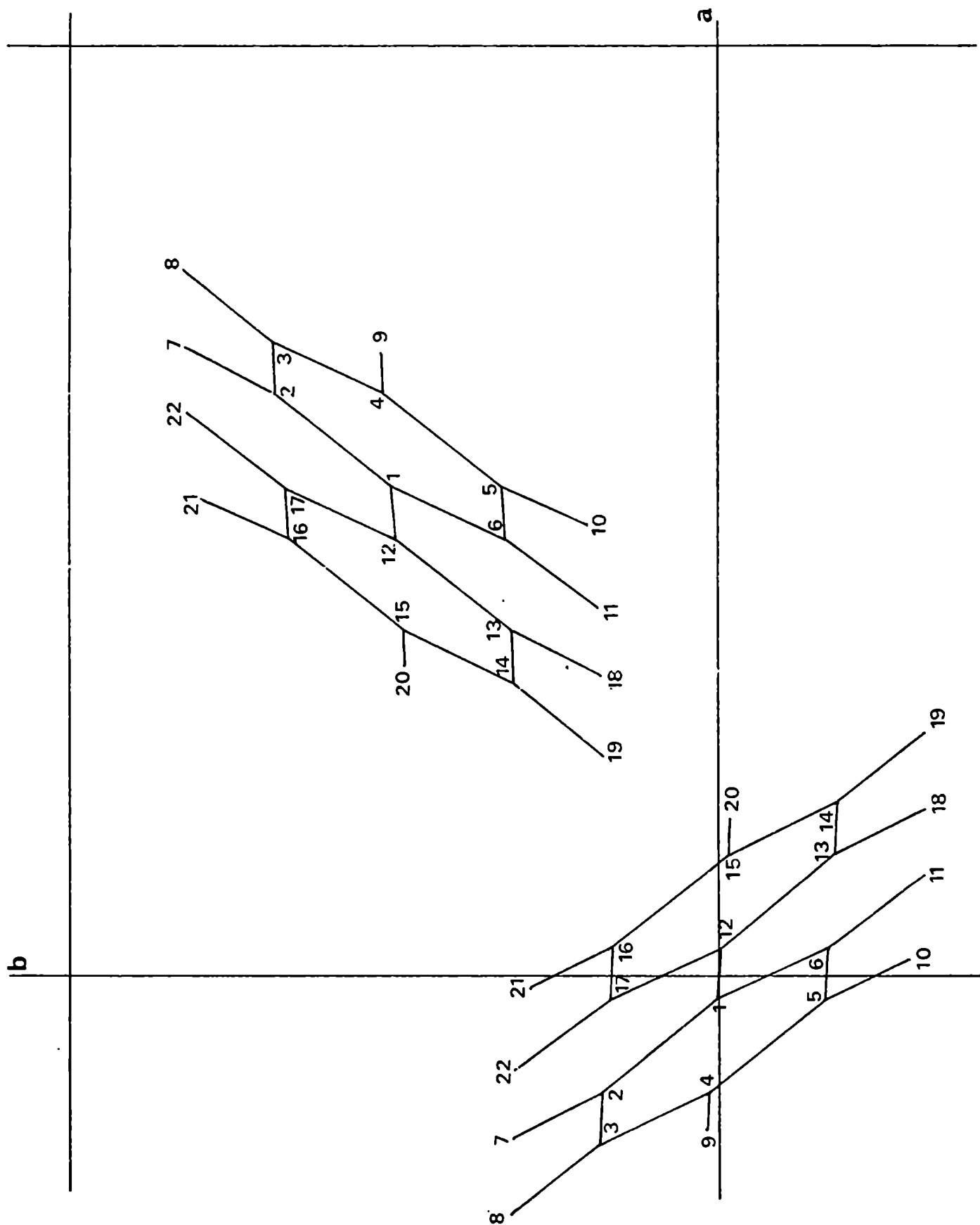


Figura 10a. Posición de la molécula de bifeno en la celda unitaria. Proyección sobre el plano ab .

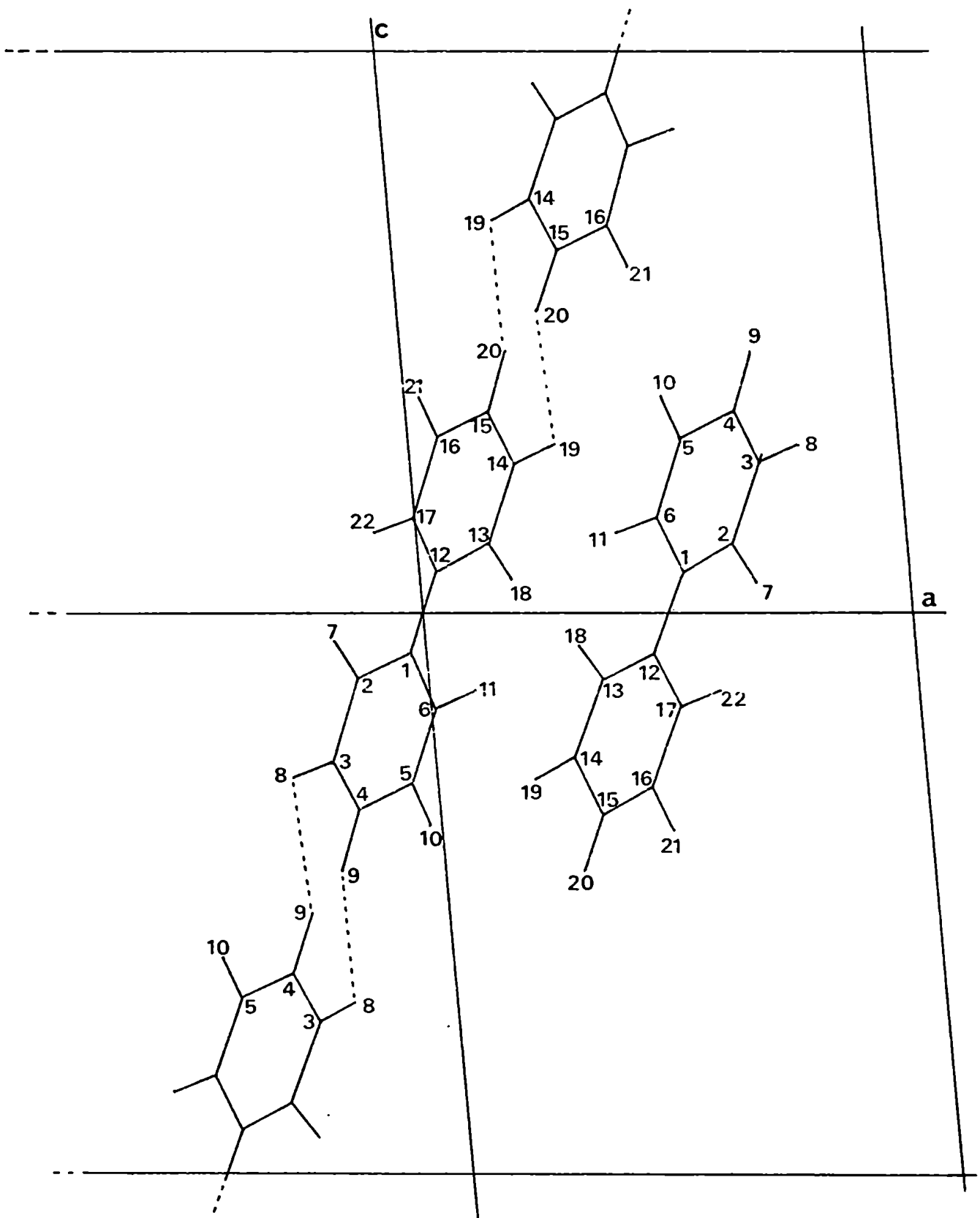


Figura 10b. Posición de la molécula de bifenilo en la celda unitaria. Proyección sobre el plano ac . La línea de puntos se indican los contactos $\pi \dots \pi$ más cercanos: $\sim 2.50 \text{ \AA}$.

Tabla V. Coordenadas atómicas en ejes principales de inercia moleculares. (Las restantes coordenadas resultan por inversión en el origen en el orden indicado en la Fig. 9).

Atomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	0.75365	-0.00723	-0.00299
C2	1.45443	-1.17747	-0.01617
C3	2.87664	-1.18394	0.01374
C4	3.54237	-0.01521	-0.00515
C5	2.87695	1.18979	0.00558
C6	1.45956	1.20220	-0.00792
H7	1.004	-2.145	0.0
H8	3.406	-2.102	0.0
H9	4.602	0.0	0.0
H10	3.406	2.097	0.0
H11	1.000	2.171	0.0

Tabla VI. Coordenadas atómicas en ejes cristalinos ortogonales abc' . (Coordenadas en Å).

Atomo	Molécula-1			Molécula-2		
	a	b	c'	a	b	c'
C1	-0.2242	0.0236	-0.7191	4.2862	2.8411	0.7191
C2	-1.0486	1.0097	-1.1758	5.1106	3.8272	1.1758
C3	-1.4960	1.0283	-2.5261	5.5580	3.8458	2.5261
C4	-1.0508	0.0907	-3.3817	5.1128	2.9082	3.3817
C5	-0.2162	-0.9218	-2.9657	4.2782	1.8956	2.9657
C6	0.2199	-0.9545	-1.6174	3.8421	1.8629	1.6174
H7	-1.4473	1.7878	-0.5636	5.5093	4.6053	0.5636
H8	-2.1340	1.8034	-2.8656	6.1960	4.6209	2.8656
H9	-1.3598	0.0977	-4.3953	5.4218	2.9152	4.3953
H10	0.1185	-1.6546	-3.6395	3.9434	1.1629	3.6395
H11	0.8686	-1.7658	-1.3550	3.1933	1.0516	1.3550
C'12	0.2242	-0.0236	0.7191	3.8377	2.7938	-0.7191
C'13	1.0486	-1.0097	1.1758	3.0133	1.8077	-1.1758
C'14	1.4960	-1.0283	2.5261	2.5659	1.7891	-2.5261
C'15	1.0508	-0.0907	3.3817	3.0111	2.7267	-3.3817
C'16	0.2162	0.9218	2.9657	3.8457	3.7393	-2.9657
C'17	-0.2199	0.9545	1.6174	4.2819	3.7720	-1.6174
H'18	1.4473	-1.7878	0.5636	2.6146	1.0296	-0.5636
H'19	2.1340	-1.8034	2.8656	1.9279	1.0140	-2.8656
H'20	1.3598	-0.0977	4.3953	2.7021	2.7197	-4.3953
H'21	-0.1185	1.6546	3.6395	4.1805	4.4721	-3.6395
H'22	-0.8686	1.7658	1.3550	4.9306	4.5833	-1.3550

Tabla VII. Distancias átomo-átomo inferiores a 3.0 \AA . Las designaciones de átomos y moléculas se dan en las Figs.9 y 10. Molécula de referencia: molécula-1 en la celda (0;0;0). Sólo son listados los 10 contactos no simétricamente equivalentes para la molécula de referencia.

i Atomo en molécula de referencia	j			r_{ij} (\AA)
	Atomo	Molécula	Celda	
C 5	H'19	2	0;0;0	2.891
C 6	H'19	2	0;0;0	2.890
C'12	H'18	2	0;0;0	2.910
C'13	H 11	2	0;0;0	2.980
C'14	H 11	2	0;0;0	2.928
H'20	H 10	2	0;0;0	2.973
H'20	H 10	1	0;0;1	2.976
H'20	H'19	2	0;0;1	2.493
H'20	H'20	2	0;0;1	2.942
H'21	H'20	2	0;0;1	2.666

C - POLARIZABILIDAD MOLECULAR.

El cálculo de intensidades Raman de modos libracionales por el modelo de gas orientado requiere el conocimiento de las polarizabilidades principales moleculares y la orientación relativa de los correspondientes ejes ópticos moleculares respecto a los ejes principales de inercia, o bien el tensor de polarizabilidad en ejes principales de inercia.

Las polarizabilidades principales de la molécula de bifenilo han sido determinadas por LeFevre y col.⁽⁶⁰⁾ para soluciones diluidas en CCl_4 . En el presente trabajo hemos seguido tres procedimientos para estimar la polarizabilidad molecular en el cristal:

- i) Considerando la polarizabilidad de la molécula como suma de polarizabilidades de los grupos fenilo y corrigiendo en consecuencia el valor dado por LeFevre para la molécula alabeada.
- ii) Considerando la polarizabilidad molecular como suma de polarizabilidades por unión⁽⁶¹⁾. Para este cálculo se supone que la molécula, en el cristal, es plana con simetría D_{2h} y en consecuencia son coincidentes los ejes ópticos, principales de inercia y de simetría moleculares. Como prueba de consistencia, los valores hallados fueron empleados para calcular índices de refracción en el cristal mediante la expresión de Lorentz, resultando:

	Z_{op}	Y_{op}	X_{op}	
n_i^{calc}	1.492	1.684	1.929	
n_i^{exp}	1.561	1.658	1.945	$(\lambda = 546.0 \text{ m}\mu)$
	1.5598	1.6542	>1.9	$(\lambda = 589.3 \text{ m}\mu)$

y la orientación de ejes ópticos y cristalinos $Y_{op} // b$, $\widehat{X_{op}^c} = 22^\circ$, mientras que los valores experimentales son $Y_{op} // b$, $\widehat{X_{op}^c} = 20.4^\circ$, $\widehat{Z_{op}^a} = 15.3^\circ$.

iii) Procediendo en forma inversa a ii). A partir de los índices de refracción se calculan las polarizabilidades principales en el cristal, por inversión de la relación de Lorentz. Mediante una rotación en 15.3° alrededor del eje $Y_{op} // b$ se obtiene el tensor polarizabilidad α^c en el sistema de ejes cristalinos ortogonales abc' . Los elementos α_{ab}^c , α_{bc}^c , resultan nulos por simetría, pues se ha promediado sobre las moléculas en la celda. En consecuencia, para cada molécula se considera el tensor polarizabilidad en ejes cristalinos ortogonales con elementos α_{ab}^m , α_{bc}^m , no nulos, a ser determinados. La transformación al sistema de ejes principales de inercia permite obtener el tensor polarizabilidad molecular en términos de los elementos α_{ab}^m , α_{bc}^m . Dada la simetría molecular, aproximadamente D_{2h} , los ejes ópticos moleculares y principales de inercia se suponen coincidentes, resultando tres condiciones $\alpha_{xy}^m = \alpha_{yz}^m = \alpha_{zx}^m = 0$, que permiten determinar (por cuadrados mínimos) los elementos α_{ab}^c , α_{bc}^c .

En la Tabla VIII se dan los valores de las polarizabilidades moleculares obtenidos por los tres métodos mencionados.

En la misma se incluyen los valores de la polarizabilidad media ($\bar{\alpha}$) y anisotropía (γ^2) molecular. Como puede verse, los resultados son coincidentes dentro del 10% , excepto en el elemento α_{zz} donde la discrepancia es algo mayor. Para este elemento sólo el método iii) predice, en acuerdo con Lefevre y col.⁽⁶⁰⁾, un valor ligeramente mayor para la molécula en su forma plana debido al incremento en la longitud de unión $\overline{CC'}$. Sin embargo, también el método iii) predice, en contra de lo esperado, una anisotropía menor para la molécula en el cristal (plana) que en solución (no plana). Por último, nuestros resultados son similares a los valores calculados por Vuks y col.⁽⁶²⁾, con la excepción del elemento α_{xx} para el cual dicho autor obtiene un valor de 29.1 \AA^3 , cuestionablemente elevado.

Tabla VIII. Polarizabilidad molecular del bifenilo. ($I_z > I_y > I_x$)

	Exp. (a) (\AA^3)	Calculado (b)		
		I	II	III
α_{xx}	24.74	24.74	24.90	25.04
α_{yy}	20.28	21.26	23.46	21.28
α_{zz}	13.84	12.85	11.58	14.81
$\bar{\alpha}$	19.60	19.60	19.98	20.37
$\gamma^2(\text{\AA}^6)$	90.1	112.1	160.3	80.3

a) En solución de CCl_4 , ref.(60).

b) I, II, III, calculados de acuerdo a i), ii), iii), en el texto.

CAPITULO V

CALCULO VIBRACIONAL PARA EL CRISTAL DE BIFENILO: ACOPLAMIENTO DE VIBRACIONES DE LA RED Y VIBRACIONES MOLECULARES DE BAJA FRECUENCIA.

Los cristales moleculares se caracterizan por la presencia de especies moleculares que conservan su individualidad en la red, ligadas por fuerzas intermoleculares mucho más débiles que aquellas entre átomos de cada molécula. Como consecuencia directa, la configuración de equilibrio de la molécula libre está sólo ligeramente distorsionada en el cristal y las vibraciones internas y externas admiten una clara diferenciación. El cristal de bifenilo constituye una interesante excepción a esta regla: aun cuando lo establecido es cierto para cada grupo fenilo, la diferente conformación molecular en las fases gaseosa y cristalina asegura que al menos el campo interno torsional es de magnitud comparable al campo de fuerzas intermoleculares, responsable de la forma plana en el cristal. Asimismo, todos los modos normales de vibración esencialmente resultantes del movimiento relativo de los grupos fenilo ofrecerán importantes diferencias en ambas fases debido a la modificación del campo intramolecular. En consecuencia, al menos para algunos de tales modos de vibración, puede esperarse un importante corrimiento de sus frecuencias en ambas fases y una apreciable mezcla con los modos normales de vibración de la red.

Debido a que la distorsión de cada grupo fenilo en el cristal es pequeña, los modos normales asociados con movimien

tos internos de los mismos estarán sólo ligeramente perturbados por el campo cristalino. Por otra parte, la mucho mayor frecuencia de tales vibraciones permite esperar para las mismas un débil acoplamiento con los modos interfenilo y vibraciones de la red.

En el presente Capítulo se aplica el modelo de potencial de interacción átomo-átomo no ligado al estudio de propiedades dinámicas y estáticas del cristal de bifenilo, centrando la atención en el análisis del acoplamiento de modos de vibración interfenilo y de la red.

A - MODOS NORMALES DE BAJA FRECUENCIA.

La molécula de bifenilo pertenece a un conjunto de moléculas poliatómicas (en particular hidrocarburos aromáticos) para las cuales los modos normales de vibración en la región del IR lejano pueden ser estudiados en la aproximación de considerar la molécula integrada por dos o más grupos poliatómicos y atribuir a los mismos una estructura rígida.

En términos generales, si una molécula es fraccionada en dos o más grupos de átomos, las coordenadas internas moleculares pueden clasificarse en dos tipos: i) aquellas que en su definición sólo involucran átomos de un mismo grupo (coordenadas internas a los grupos) y que dan cuenta de las deformaciones de los grupos; ii) aquellas que en su definición involucran átomos de grupos diferentes (coordenadas intergrupos) dando cuenta del movimiento relativo de los grupos y expresables en términos de las coordenadas de traslación y rotación de los mismos. La aproximación enunciada, consistente en desacoplar por completo ambos tipos de coordenadas, no puede evaluarse en términos generales, pues depende de la molécula y partición considerada.

Puede verse que los modos normales de vibración que resultan para la molécula fraccionada en grupos rígidos pueden calcularse siguiendo un método formalmente idéntico al método FG empleado habitualmente para la molécula libre (Cap. II-A). En efecto, reemplazando las coordenadas de desplazamiento atómi-

cos por los desplazamientos de los centros de masa y rotaciones alrededor de los respectivos ejes principales de inercia de los grupos en que ha sido fraccionada la molécula, una base de coordenadas que designamos por la matriz columna X_g , la energía cinética toma la forma habitual, $2T = X_g^+ M_g X_g$, siendo la matriz cinética (M_g) diagonal, con sus elementos dados por las masas y momentos principales de inercia de los grupos. La matriz B_g , relacionando la base X_g con las coordenadas intergrupos, $R_g = B_g X_g$, puede calcularse a partir de las expresiones habituales de las coordenadas internas (intergrupos) en términos de los desplazamientos atómicos, $\Delta \bar{x}_{is}$ para el i -átomo en el s -grupo, reemplazando

$$\Delta \bar{x}_{is} = \Pi_s (\Delta \bar{t}_s + \Delta \bar{\phi}_s \cdot \bar{r}_{is}) \quad (30)$$

donde Π_s es la matriz de transformación entre ejes principales de inercia molecular y del s -grupo, \bar{r}_{is} la coordenada del i -átomo en el s -grupo, y $\Delta \bar{t}_s$, $\Delta \bar{\phi}_s$, los desplazamientos y rotaciones infinitesimales según ejes principales del s -grupo (elementos de X_g). En consecuencia, es posible proceder en la forma habitual del método FG, considerando una función potencial de la forma $2V = R_g^+ F_g R_g$, y resolviendo la ecuación de autovalores y autovectores resultante:

$$G_g F_g L_g = \Lambda L_g \quad ; \quad M_g^{-1} (B_g^+ F_g B_g) T_g = \Lambda T_g$$

con la normalización habitual, $L_g L_g^+ = B_g M_g^{-1} B_g^+ = G_g$, $T_g T_g^+ = M_g^{-1}$. Las coordenadas normales (intergrupos), Q_g , resultan

$$Q_g = I_g^{-1} R_g = T_g^{-1} X_g$$

y los desplazamientos atómicos para cada modo normal son calculados mediante la ec.(30), reemplazando para $\Delta \bar{t}_s$, $\Delta \bar{\phi}_s$, los valores resultantes en T_g .

A - 1 - Descripción.

Los modos normales de la molécula de bifenilo pueden separarse en dos tipos de vibraciones. Los modos intrafenilo, en la región de frecuencias superiores a 400 cm^{-1} , resultantes de las vibraciones en fase y contrafase de los grupos fenilo. Los modos interfenilo, en la región de bajas frecuencias, resultantes de los movimientos de rotación y traslación relativa de los grupos fenilo. La separación es, por supuesto, una aproximación, esencialmente justificada por las diferentes frecuencias de ambos grupos de modos normales.

En el cristal, la molécula de bifenilo es cuasi-plana, con pseudo-simetría D_{2h} . Considerada la molécula con dicha simetría (35,36,63,64), cada uno de los 6 modos normales interfenilo pertenece a una especie de simetría diferente, y en consecuencia las coordenadas normales y de simetría coinciden en la aproximación de grupos fenilo rígidos. Tal aproximación permite describir los modos de vibración interfenilo y estudiar su acoplamiento con vibraciones de la red, aun cuando no se dispone de un campo de fuerzas completo para la molécula de bifenilo. El método empleado es ulteriormente justificado por la semejanza de los desplazamientos cartesianos para modos en el

plano obtenidos en la aproximación de fenilos rígidos y aquellos hallados por Zerbi y Sandroni⁽⁶⁴⁾ para los modos en el plano permitiendo el acoplamiento de modos interfenilo con modos de mayor frecuencia.

La Tabla IX contiene las tablas de caracteres de los grupos C_{2v} , D_{2h} , C_i y C_{2h} y la tabla de correlación del grupo D_{2h} con los restantes, empleadas en la clasificación de las vibraciones moleculares y cristalinas. La Tabla X resume la descripción de los 6 modos internos bajo consideración, su relación con las coordenadas de rotación y traslación de los grupos fenilo y la relación de frecuencias ν_H/ν_D esperada para $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$. La Fig.11 muestra los desplazamientos cartesianos de los átomos en los 6 modos de vibración interfenilo. Por último, en la Tabla XI se da la correlación entre las 6 coordenadas de rotación y traslación de cada grupo fenilo, las 12 coordenadas moleculares resultantes (incluidas las 6 rotaciones y traslaciones rígidas) y los 24 modos normales de vibración en el cristal.

A - 2 - Datos experimentales.

El cristal de bifenilo ha sido objeto de numerosas investigaciones experimentales: existen espectros IR polarizados a diferentes temperaturas, espectros Raman polarizados a temperatura ambiente y espectros Raman de muestras policristalinas a bajas temperaturas. La Fig.12 resume los resultados de tales espectros a diferentes temperaturas en la región inferior a 200 cm^{-1} . Recientemente, Friedman y col.⁽⁶⁵⁾ han sugerido que

a 15°K la molécula pierde su centro de inversión, permitiendo así a modos libracionales y traslacionales ser activos IR y Raman. Por ejemplo, ellos asignan características libracionales a la banda IR en 67 cm^{-1} observada por Lecolier y col.⁽⁵⁶⁾ a 15°K .

Los espectros Raman en la región de vibraciones de la red fueron analizados en el Capítulo III, Sec.C. Se estableció que, a temperatura ambiente, las bandas libracionales en 43 cm^{-1} y 54 cm^{-1} exhiben sólo características B_g y A_g , respectivamente, mientras que la banda en 88 cm^{-1} esencialmente correspondiente a la simetría A_g , exhibe también algún carácter B_g . A bajas temperaturas, la banda de mayor frecuencia aparece desdoblada y la componente débil del doblete es asignada a una banda B_g . La componente débil observada por Ito y col.⁽²⁹⁾ en 71 cm^{-1} a 80°K no admite una asignación experimental unívoca, al igual que las bandas en 49, 58 y 71 cm^{-1} observadas a 15°K por Friedman y col.⁽⁶⁵⁾.

Los desdoblamientos observados para los tres modos internos de baja frecuencia simétricos frente a inversión (modos-g) son menores que 2.5 cm^{-1} . El doblete alrededor de 330 cm^{-1} es asignado al modo totalmente simétrico $\nu_{11}(A_g)$, mientras que aquel en 250 cm^{-1} corresponde a la vibración fuera del plano $\nu_6(B_{2g})$. Los corrimientos de frecuencias en cristal y solución en CCl_4 ⁽³⁶⁾, son $(\nu_{11})_c - (\nu_{11})_s = 16\text{ cm}^{-1}$, $(\nu_6)_c - (\nu_6)_s = -19\text{ cm}^{-1}$. El restante modo, una vibración en el plano, es asignada por Zerbi y Sandroni⁽⁶⁴⁾ a una banda en 407 cm^{-1} , mientras

que Pasquier⁽³⁶⁾ la asigna a la banda en 364 cm^{-1} .

Las coordenadas interfenilo y de traslación molecular dan lugar a 9 modos de vibración del cristal antisimétricos frente a inversión (modos-u), activos IR : dos dobletes correspondientes a oscilaciones angulares en el plano y fuera del plano, y 5 modos vibracionales de torsión-traslación. Los espectros IR polarizados a temperatura ambiente⁽⁵⁶⁾ identifican bandas en 70 cm^{-1} (B_u), 90 cm^{-1} (A_u), 115 cm^{-1} (B_u) y 118 cm^{-1} (A_u). De estas, aquella en 70 cm^{-1} se desdobra en dos componentes B_u a 80°K , las cuales son asignadas a modos de traslación-torsión. Puesto que sólo pueden ser halladas dos bandas B_u en esta región, la banda en 38 cm^{-1} observada en espectros no polarizados a temperatura ambiente⁽³⁶⁾ debe ser asignada a la especie A_u . Las bandas en 115 y 118 cm^{-1} son asignadas al desdoblamiento del modo interno $\nu_6(B_{1u})$, mientras que un modo A_u de torsión-traslación no es observado. Por último, para el restante modo interno, $\nu_{10}(B_{2u})$, sólo una componente es observada en espectros IR no polarizados a temperatura ambiente en 174 cm^{-1} . Sin embargo, debe notarse que este modo, en espectros de $C_{12}D_{10}$ a 80°K , exhibe un desdoblamiento de 9 cm^{-1} , mientras que para el modo $\nu_6(B_{1u})$ en las mismas condiciones se encuentra un desdoblamiento de 6 cm^{-1} (36). Zerbi y Sandroni⁽⁶⁴⁾ han intercambiado las asignaciones de ν_6 y ν_{10} en oposición a la mayoría de los autores.

A - 3 - Método de cálculo.

El método de cálculo empleado es el expuesto en Capítu_ lo II . El mismo ha sido aplicado a una serie de cristales pa_ ra los cuales las moléculas se encuentran sólo ligeramente dis_ torsionadas respecto de su configuración de equilibrio en esta_ do gaseoso⁽²³⁾. Aun cuando este no es el caso para el cristal de bifenilo, algunas observaciones muestran que el método re_ sulta igualmente aplicable.

En la aproximación de grupos fenilo rígidos y molécula con pseudosimetría D_{2h} , la configuración molecular plana co_ rresponde a un valor extremo - máximo o mínimo - de su energía interna con respecto a 5 de las 6 coordenadas internas de sime_ tría, como puede verse por sencillas consideraciones de sime_ tría. Con respecto a la coordenada restante, el estiramiento de la unión interfenilo $\bar{C}\bar{C}'$, perteneciente a la especie total_ mente simétrica, la energía también puede ser considerada cua_ drática, pues el corrimiento de frecuencias observado para di_ cho modo es de $\sim 5\%$ y puede ser esencialmente atribuido al en_ durecimiento del potencial intramolecular debido al acercamien_ to de los orto-hidrógenos pertenecientes a diferentes grupos fenilo en la forma plana. Una estimación de orden cero, consi_ derando interacciones entre átomos no ligados de diferentes grupos fenilo con función potencial de la forma de Buckingham y parámetros de potencial de Williams (PW), predice un corrimien_ to de la frecuencia del 9 % en el sentido observado, así como una longitud de unión fenilo-fenilo 0.04 \AA mayor en el cris_

tal que en la molécula libre, en buen acuerdo con la diferencia experimentalmente observada (~ 0.02 a 0.03 \AA).

Aun cuando los corrimientos de las frecuencias de vibración molecular observados en fases gaseosa y cristalina son sólo del orden de 10 cm^{-1} , los valores de los elementos de matriz potencial intramolecular no pueden ser aproximados por aquellos de molécula libre debido al cambio conformacional. Por el contrario, los mismos son considerados como parámetros ajustables. Sus valores obviamente definirán las posiciones de los multipletes, pero su efecto sobre los desdoblamientos sólo resultará a través de la mezcla de modos. En otras palabras, para modos aislados el desdoblamiento es independiente de λ_1 , pero la mezcla de modos depende fuertemente de la proximidad de los elementos diagonales en la matriz dinámica. De esta forma, las frecuencias normales de vibración del cristal proporcionan información acerca del campo de fuerzas intramolecular en el cristal.

El modo torsional ofrece especial interés. Aun cuando las frecuencias asociadas con el mismo en las fases gaseosa y cristalina están ubicadas alrededor de 70 cm^{-1} (56), el campo de fuerzas interno es esencialmente diferente. La barrera de potencial torsional para la molécula libre muestra un único mínimo para un ángulo de torsión de $\sim 42^\circ$ y, por condiciones de simetría, dos máximos para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$. En consecuencia, la forma plana es inestable desde el punto de vista intramolecular. Si bien tal situación es superada en el cristal por

el campo de fuerzas intermolecular, la contribución del campo de fuerzas interno a la constante de fuerza torsional total para $\theta = 0^\circ$ está dada a través de un elemento de matriz λ_z necesariamente negativo (las frecuencias imaginarias asociadas con el mismo car cen, por supuesto, de sentido físico). Dicho elemento, $\lambda_z < 0$, también es tratado como parámetro ajustable.

Los autovectores obtenidos mediante la resolución de la ecuación secular proporcionan directamente la composición de los modos normales de vibración del cristal en términos de las coordenadas moleculares de base. Estos resultados son empleados en el Capítulo siguiente para el cálculo de intensidades Raman de modos de la red.

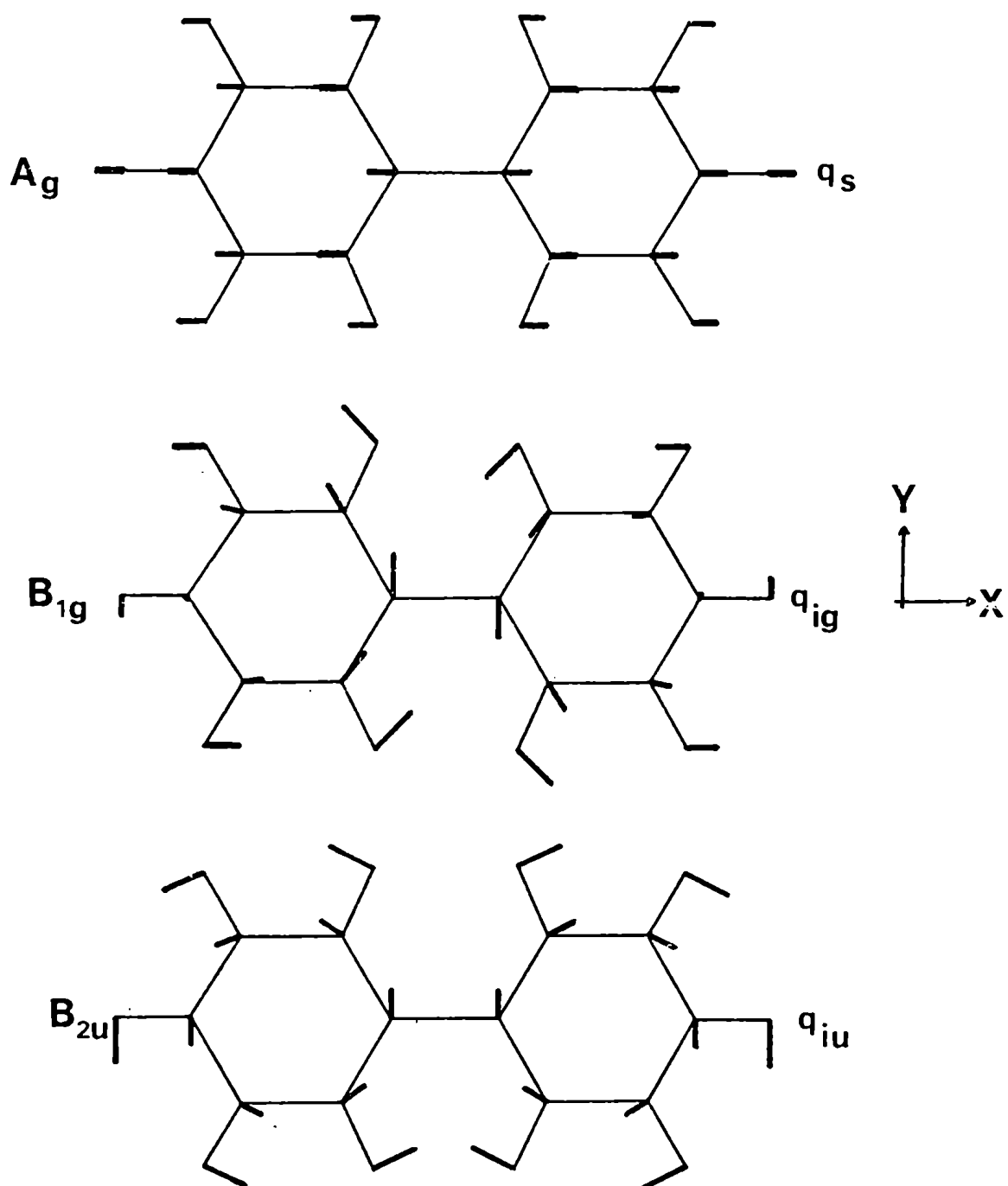


Figura 11a. Desplazamientos atómicos para los modos de vibración interfenilo en el plano.

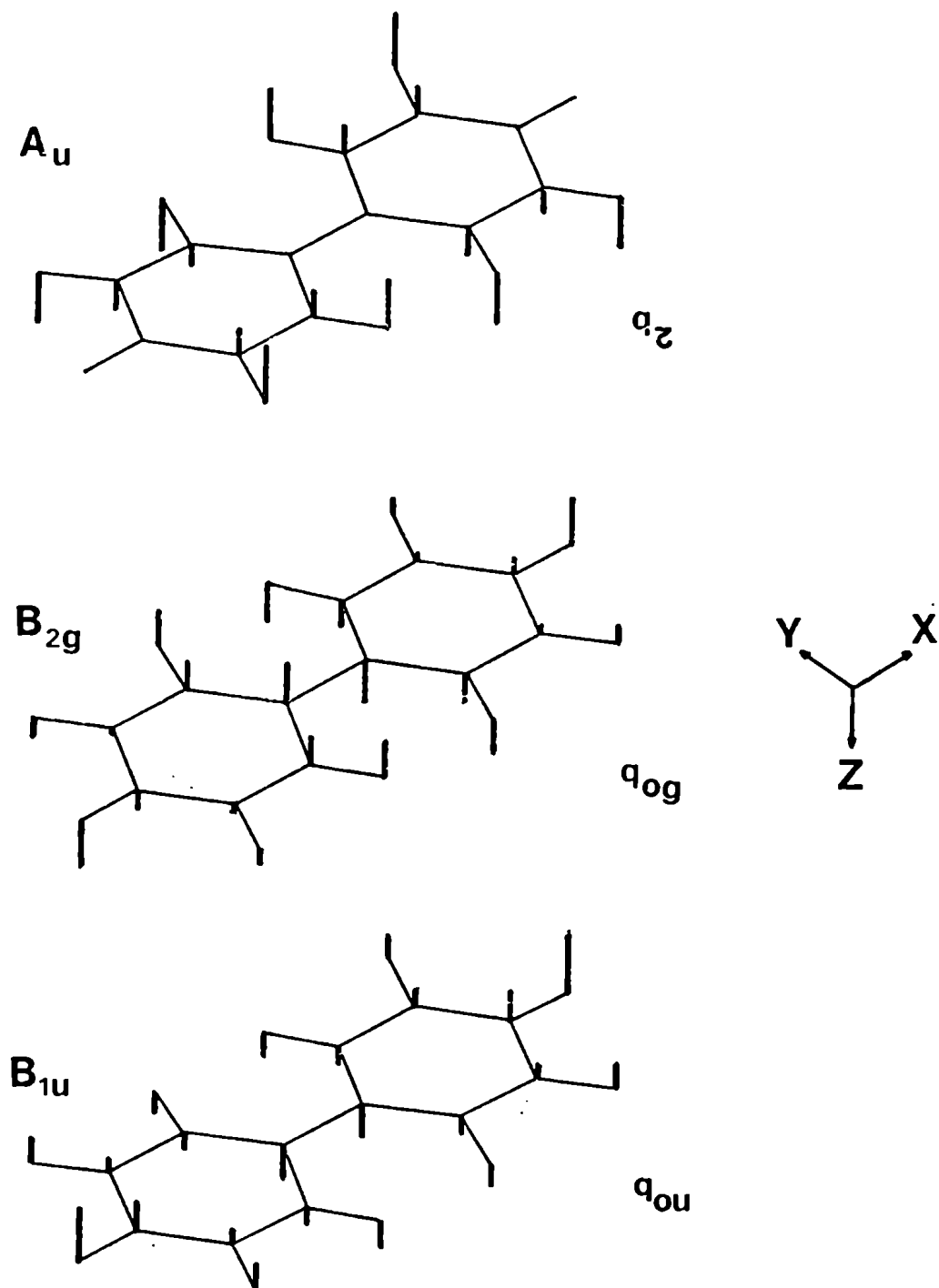


Figura 11b. Desplazamientos atómicos para los modos de vibración interfenilo fuera del plano.

Figura 12 . Frecuencias Raman e IR observadas para el cristal de bifenilo en el rango $20-200 \text{ cm}^{-1}$ a diferentes temperaturas. Líneas llenas: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$; líneas de puntos: $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$. Correlaciones dudosas en línea fina de puntos. Las flechas indican posibles correlaciones entre modos g y u , cuando la molécula pierde su centro de inversión a 15°K . a) Refs. (29),(35),(36) ; b) Refs. (29),(36) ; c) Ref. (65) ; d) Ref. (56) ; e) Refs. (36),(56) ; f) Refs. (36),(56) .

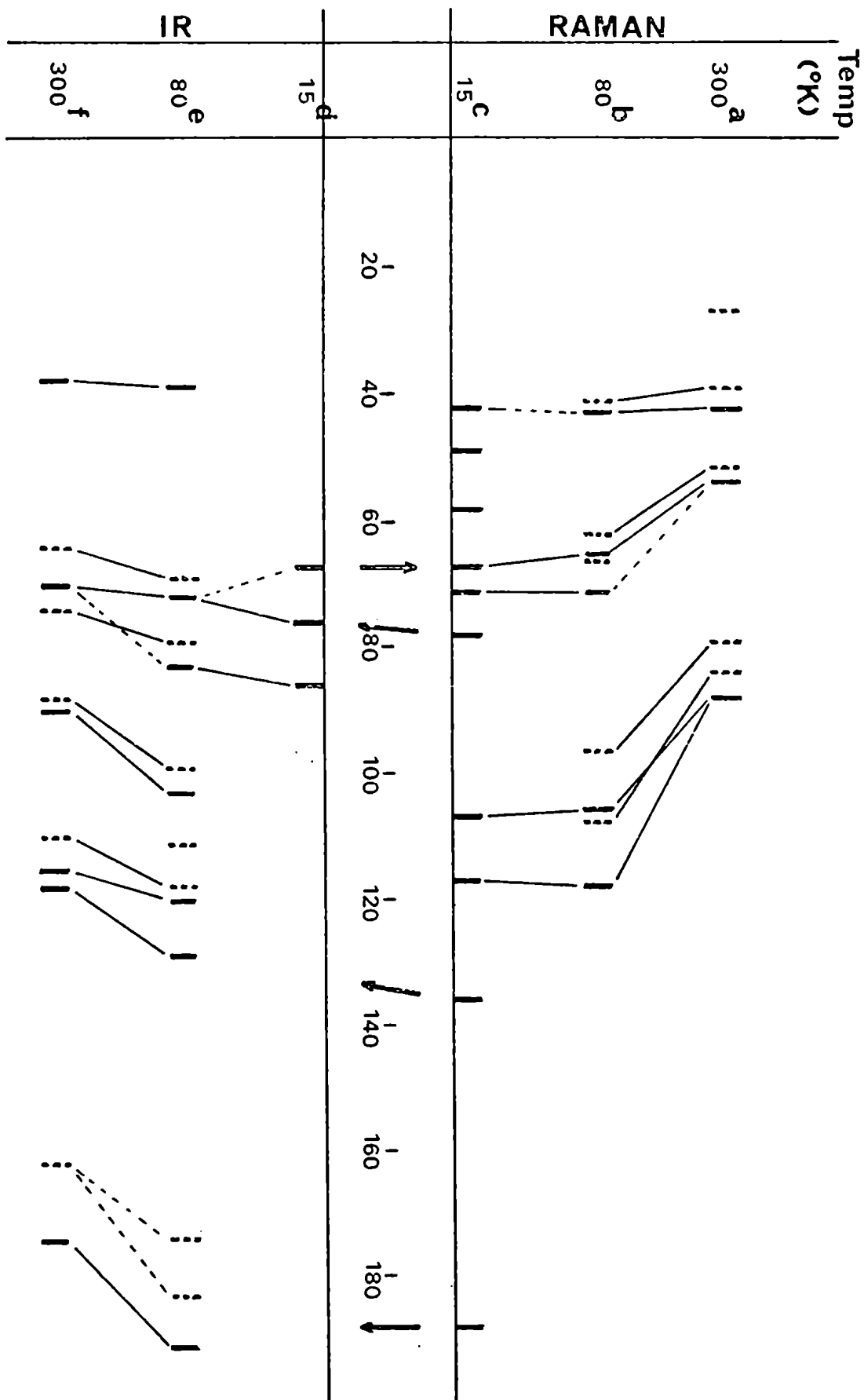


Figura 12 . Frecuencias Raman e IR observadas para el cristal de bifenilo en el rango $20-200 \text{ cm}^{-1}$ a diferentes temperaturas. Líneas llenas: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$; líneas de puntos: $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$. Correlaciones dudosas en línea fina de puntos. Las flechas indican posibles correlaciones entre modos g y u , cuando la molécula pierde su centro de inversión a 15°K . a) Refs. (29),(35),(36) ; b) Refs. (29),(36) ; c) Ref. (65) ; d) Ref. (56) ; e) Refs. (36),(56) ; f) Refs. (36),(56) .

Tabla IX. Tablas de caracteres de los grupos C_{2v} , D_{2h} , C_i , C_{2h} , y correlación del grupo D_{2h} con los restantes.

$C_{2v}^{(x)}$	E	C_2	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_1	1	1	1	1	A_g	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	B_g	1	-1	1	-1
B_1	1	-1	1	-1	A_u	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1	B_u	1	-1	-1	1

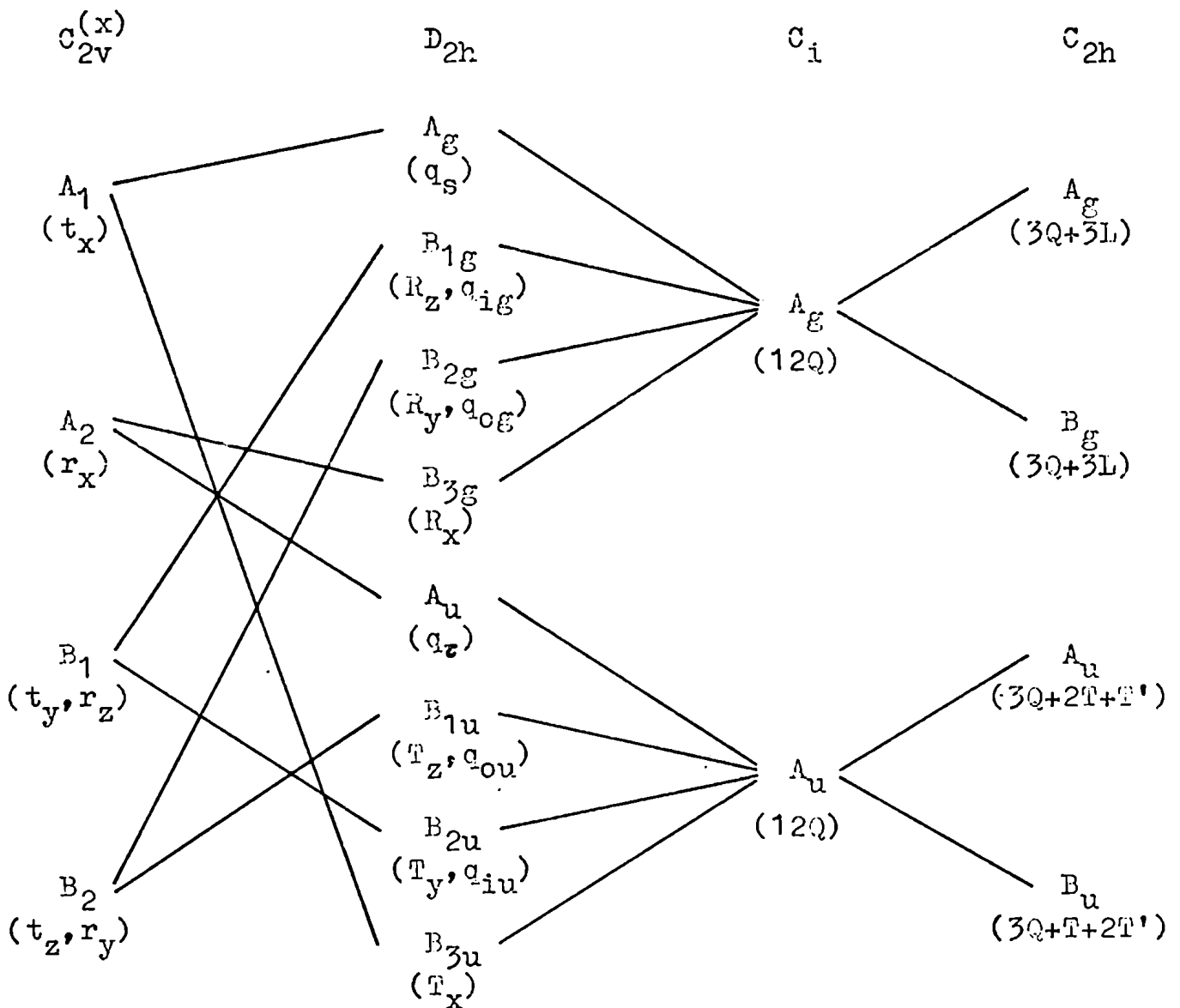
C_i	E	i
A_g	1	1
A_u	1	-1

D_{2h}	E	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(zx)$	$\sigma(yz)$	$C_{2v}^{(x)}$	C_i	C_{2h}
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1	A_g	A_g, B_g
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_2		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	A_2		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_2	A_u	A_u, B_u
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_2		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	A_1		

Tabla X. Relación entre los 6 modos interfenilo de la molécula plana de bifenilo y las coordenadas de traslación y rotación de los grupos fenilo, y las correspondientes relaciones isotópicas ν_H/ν_D . M : masa molecular; I_k : momento de inercia molecular respecto al k-ésimo eje principal; D : distancia entre el centro de masa de cada grupo fenilo y el centro de masa molecular; r_{kI} , r_{kII} , t_{kI} , t_{kII} : rotaciones y traslaciones de los grupos fenilo I y II según el k-ésimo eje principal.

Modo Molecular	Def.	Relación con rotaciones y traslaciones de los grupos fenilo	ν_H/ν_D
$\nu_{11}(A_g)$	q_s	$\sqrt{\frac{I}{4}} (t_{xII} - t_{xI})$	$\sqrt{\frac{I_D}{I_H}}$
$\nu_{10}(B_{1g})$	q_{ig}	$\sqrt{\frac{M(I_z - MD^2)}{4 I_z}} [(t_{yI} - t_{yII}) + D(r_{zI} + r_{zII})]$	$\sqrt{\frac{[M(I_z - MD^2)]_D (I_z)_H}{[M(I_z - MD^2)]_H (I_z)_D}}$
$\nu_6(B_{2g})$	q_{og}	$\sqrt{\frac{M(I_y - MD^2)}{4 I_y}} [(t_{zI} - t_{zII}) - D(r_{yI} + r_{yII})]$	$\sqrt{\frac{[M(I_y - MD^2)]_D (I_y)_H}{[M(I_y - MD^2)]_H (I_y)_D}}$
$\nu_4(A_u)$	q_r	$\sqrt{\frac{I_x}{4}} (r_{xI} - r_{xII})$	$\sqrt{\frac{(I_x)_D}{(I_x)_H}}$
$\nu_6(B_{1u})$	q_{ou}	$\sqrt{\frac{I_y - MD^2}{4}} (r_{yI} - r_{yII})$	$\sqrt{\frac{(I_y - MD^2)_D}{(I_y - MD^2)_H}}$
$\nu_{10}(B_{2u})$	q_{iu}	$\sqrt{\frac{I_z - MD^2}{4}} (r_{zI} - r_{zII})$	$\sqrt{\frac{(I_z - MD^2)_D}{(I_z - MD^2)_H}}$

Tabla XI. Tabla de correlación entre los grupos de simetría de los grupos fenilo (C_{2v}), la molécula plana de bifenilo (D_{2h}) y los grupos de simetría de posición (C_i) y factor (C_{2h}) en el cristal. r_k, t_k : rotaciones y traslaciones del grupo fenilo; R_k, T_k : rotaciones y traslaciones moleculares; q : coordenadas normales moleculares; Q, L, T y T' : modos normales del cristal, internos, libracionales, y traslacionales ópticos y acústicos, respectivamente.



B - RESULTADOS.

Los cálculos se realizaron empleando una función potencial de la forma de Buckingham y parámetros de potencial propuestos por Williams⁽¹⁸⁾ y Kitaigorodskii⁽¹⁹⁾ para cristales de hidrocarbonos (Tabla I). Para todas las interacciones se consideró un radio de interacción de 6.0 Å, resultando un total de 1594 contactos átomo-átomo por molécula. Los desplazamientos atómicos para los 6 modos internos bajo consideración fueron obtenidos, en la forma indicada en la Sección A, mediante inversión del sistema lineal de 12 x 12 formado por las relaciones entre las coordenadas de rotación-traslación de grupos fenilo, y las 6 coordenadas internas de simetría (Tabla X) más las 6 rotaciones y traslaciones moleculares. Los mismos se muestran en la Fig.11. La simetría C_i de la molécula en el cristal permite realizar por separado los cálculos de modos simétricos (modos-g) y antisimétricos (modos-u) frente a inversión.

B - 1 - Modos simétricos (modos-g).

En la Tabla XII se muestran los resultados del cálculo para modos-g de $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$, empleando PW y PK. En ella se incluyen los datos experimentales, las relaciones isotópicas experimentales y calculadas y los valores de ν_1 requeridos para ajustar las frecuencias observadas en $C_{12}H_{10}$ para los modos $\nu_{11}(A_g)$, $\nu_{10}(B_{1g})$, $\nu_6(B_{2g})$. Los correspondientes valores de ν_1 para $C_{12}D_{10}$ fueron entonces obtenidos mediante las relaciones isotópicas tomadas de la Tabla X. Los autovectores pa

ra $C_{12}H_{10}$, que dan la composición de los modos normales cristalinos, se muestran en la Tabla XIII. Ellos son sólo ligeramente diferentes para $C_{12}D_{10}$.

Puede notarse que la composición de modos normales resultante con PW y P es esencialmente la misma. El acoplamiento entre modos internos y externos, y entre diferentes modos internos es despreciable, permitiendo el ajuste independiente de los diferentes parámetros ν_1 . Para $\nu_6(B_{2g})$, la diferencia entre la frecuencia observada en solución de CCl_4 y ν_{og} es de -26 cm^{-1} , indicando un apreciable debilitamiento del campo de fuerzas interno, mientras que el campo de fuerzas intermolecular produce un corrimiento de $+8 \text{ cm}^{-1}$. Para el modo totalmente simétrico, en concordancia con la estimación hecha anteriormente, la mayor parte del corrimiento resulta del endurecimiento del campo de fuerzas intramolecular: $\nu_s - \nu_{11(A_g)_{sol.}} = +14 \text{ cm}^{-1}$, en tanto que el corrimiento por efecto del campo cristalino es sólo de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$. El desdoblamiento calculado es inferior a 2 cm^{-1} , consistentemente con el resultado experimental.

Para los modos externos, se encuentra que en la composición de la mayoría de ellos participan rotaciones moleculares alrededor de diferentes ejes principales de inercia. Con ambos juegos de parámetros de potencial, la menor frecuencia libracional corresponde a un modo de simetría B_g , mientras que se calculan dos bandas A_g alrededor de 54 cm^{-1} . Para los dos modos libracionales de mayor frecuencia, el cálculo con PW predice una cuasi-degeneración para $C_{12}H_{10}$ y su desdoblamiento para

$C_{12}D_{10}$, en total acuerdo con las evidencias experimentales.

Estos resultados sugieren la presencia de dos bandas A_g , no resueltas a temperatura ambiente, alrededor de 54 cm^{-1} . La misma hipótesis es necesaria para compatibilizar las intensidades Raman de modos libracionales observadas con las calculadas por el modelo de gas orientado (Capítulo VI).

B - 2 - Modos antisimétricos (modos-u).

Los resultados del cálculo para estos modos se muestran en las Tablas XIV y XV . Puede verse que mientras $\nu_6(B_{1u})$ y $\nu_{10}(B_{2u})$ están sólo debilmente acoplados entre sí y con los restantes modos considerados, existe un fuerte acoplamiento entre las coordenadas de torsión y traslación moleculares. En consecuencia, sólo las frecuencias ν_{iu} , ν_{ou} , han sido ajustadas en forma independiente para reproducir el espectro observado de $C_{12}H_{10}$. Nuevamente, los correspondientes valores de ν_1 para $C_{12}D_{10}$ han sido determinados a partir de las relaciones isotópicas dadas en la Tabla X .

La asignación $\nu_{iu} > \nu_{ou}$ está basada en los desdoblamientos calculados y las modificaciones esperadas para el campo de fuerzas intramolecular. Aun cuando en $C_{12}H_{10}$ sólo se observa una componente del doblete de mayor frecuencia, en los espectros de $C_{12}D_{10}$ a 80°K dicho doblete exhibe un mayor desdoblamiento. Por otra parte, si bien no existen datos en solución para el modo de mayor frecuencia, la banda en 109 cm^{-1} observada para $C_{12}H_{10}$ en solución de CCl_4 se correlaciona con el doblete en $115-118 \text{ cm}^{-1}$ en el cristal. El corrimiento causado por las fuerzas inter-

moleculares resulta de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ suponiendo $\nu_{iu} < \nu_{ou}$ y de $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ suponiendo $\nu_{ou} < \nu_{iu}$, y en consecuencia, en ambos casos resulta un debilitamiento del campo interno para el modo de menor frecuencia en el cristal. Sin embargo, sería esperado un endurecimiento del campo interno para modos en el plano de la molécula en el cristal. Esto tiende a confirmar la asignación de la banda de menor frecuencia al modo fuera del plano, resultando en tal caso un debilitamiento del campo interno para el mismo de $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$, el mismo orden de magnitud que los cambios hallados para ν_{og} y ν_s .

En cualquier caso, la asignación de ν_{ou} y ν_{iu} no afecta el cálculo de los 5 modos restantes. Como la torsión se encuentra fuertemente acoplada a los modos traslacionales, el correspondiente valor $\nu_t = \sqrt{-\lambda_t/4\pi^2}$ no puede ser ajustado en forma independiente. Como se ha mencionado, la forma plana corresponde a un máximo de energía intramolecular para la coordenada torsional y en consecuencia $\lambda_t < 0$. Las 5 frecuencias de torsión-traslación han sido calculadas en función de ν_t . Las Figs.13a,13b, muestran los resultados del cálculo empleando PW y PK, respectivamente, junto con las correspondientes relaciones isotópicas. Las Figs.14a,14b, dan el porcentual de coordenada torsional presente en los 5 modos de torsión-traslación del cristal, en función de ν_t , efectuando los cálculos con PW y PK, respectivamente.

La mejor coincidencia con los datos experimentales corresponde a valores de ν_t en la región $0 - 30 \text{ cm}^{-1}$, en la cual

ninguna frecuencia es muy sensible a ν_z . En las Tablas XIV y XV se muestran los resultados obtenidos para $\nu_z = 20 \text{ cm}^{-1}$ con PW y $\nu_z = 10 \text{ cm}^{-1}$ con PK. El límite superior de ν_z resultó de 62.5 cm^{-1} con PW y de 50 cm^{-1} con PK (ver Figs.13a,13b); para valores mayores de ν_z , la estructura plana en el cristal resultaría inestable y el cálculo produce frecuencias imaginarias. La Tabla XIV muestra que el acuerdo con los resultados experimentales es bueno para ambos conjuntos de parámetros de potencial. Asimismo se observa (Tabla XV) que la torsión se encuentra significativamente mezclada con los modos de la red, excepto el de mayor frecuencia, lo que demuestra que considerar dicho acoplamiento es indispensable para obtener una descripción correcta de los modos normales del cristal.

B - 3 - Calor de sublimación.

Como se mencionó en el Capítulo II, la lenta convergencia de la energía de interacción intermolecular, $V_e(R_0)$, calculada para diferentes radios de interacción, a su valor límite $V_e(\infty)$, requiere considerar valores de $R_0 \geq 10 \text{ \AA}$, o bien hallar $V_e(R_0)$ para $R_0 \sim 5 \text{ \AA}$ y estimar el defecto del cálculo. Hemos hallado que un sencillo método de extrapolación resulta muy exacto: supondremos que a distancias $r > R_0$, $R_0 \sim 5 \text{ \AA}$, de cada átomo, la distribución de átomos de cada especie es radialmente uniforme. En esta hipótesis, el defecto en el cálculo de energía interna del cristal por radio de interacción finito resulta

$$\Delta V_e(R_0) = \frac{-2\pi N}{3(axb.c)} \sum_I \sum_J n_I n_J W_{IJ}(R_0) \quad (31)$$

$$W_{IJ}(R_0) = \frac{C_{IJ}}{R_0^3} \left[1 - \frac{3A_{IJ}R_0^3}{C_{IJ}B_{IJ}^3} (B_{IJ}^2 R_0^2 + 2B_{IJ}R_0 + 2) \exp(-B_{IJ}R_0) \right]$$

donde $(axb.c)$ es el volumen de la celda unitaria; I, J , designan especies atómicas; n_I el número de átomos de la I -ésima especie en cada molécula; N el número de moléculas en la celda unitaria; A_{IJ}, B_{IJ}, C_{IJ} , los parámetros de potencial para la IJ -interacción átomo-átomo. La energía interna del cristal se calcula entonces como:

$$V_e = V_e(\infty) = V_e(R_0) + \Delta V_e(R_0) \quad (32)$$

siendo $V_e(R_0)$ el valor calculado para la energía de interacción intermolecular mediante la ec.(18), Cap.II, con radio de interacción R_0 .

Hemos calculado $V_e(R_0)$ considerando distintos radios de interacción, hasta $R_0 = 6.0 \text{ \AA}$ para el cual se consideran 1594 contactos átomo-átomo, empleando PW y PK. Los valores de $V_e = V_e(\infty)$ fueron entonces extrapolados mediante las ecs.(31),(32). La Tabla XVI muestra los resultados de la extrapolación partiendo de valores de $V_e(R_0)$ calculados para $R_0 = 3.0, 4.0, 5.0, 5.3$ y 6.0 \AA , empleando PW. Puede verse que los resultados son totalmente coincidentes, excepto el obtenido partiendo de $R_0 = 3.0 \text{ \AA}$, una distancia para la cual es claramente violada la hi

pótesis de uniformidad en la distribución radial en que se basa la fórmula de extrapolación. En la Fig.15 se compara la función $V_e(R_0) = V_e(\infty) - \Delta V_e(R_0)$, empleada en la extrapolación con los valores calculados de $V_e(R_0)$.

Desprecian o efectos entrópicos, la energía de interacción intermolecular V_e es idéntica con el calor de sublimación ΔH_s . En el caso del bifenilo, sin embargo, a los valores calculados de V_e debe agregarse la diferencia de energía conformacional de la molécula, proporcionada por la altura de la barrera de potencial torsional, ~ 2.0 kcal/mol. Los valores así obtenidos de ΔH_s son: 19.7 kcal/mol con PW y 18.8 kcal/mol con PK, pudiendo observarse el buen acuerdo existente entre los mismos y los valores experimentales (Cap.III, Sec.D, Tabla II).

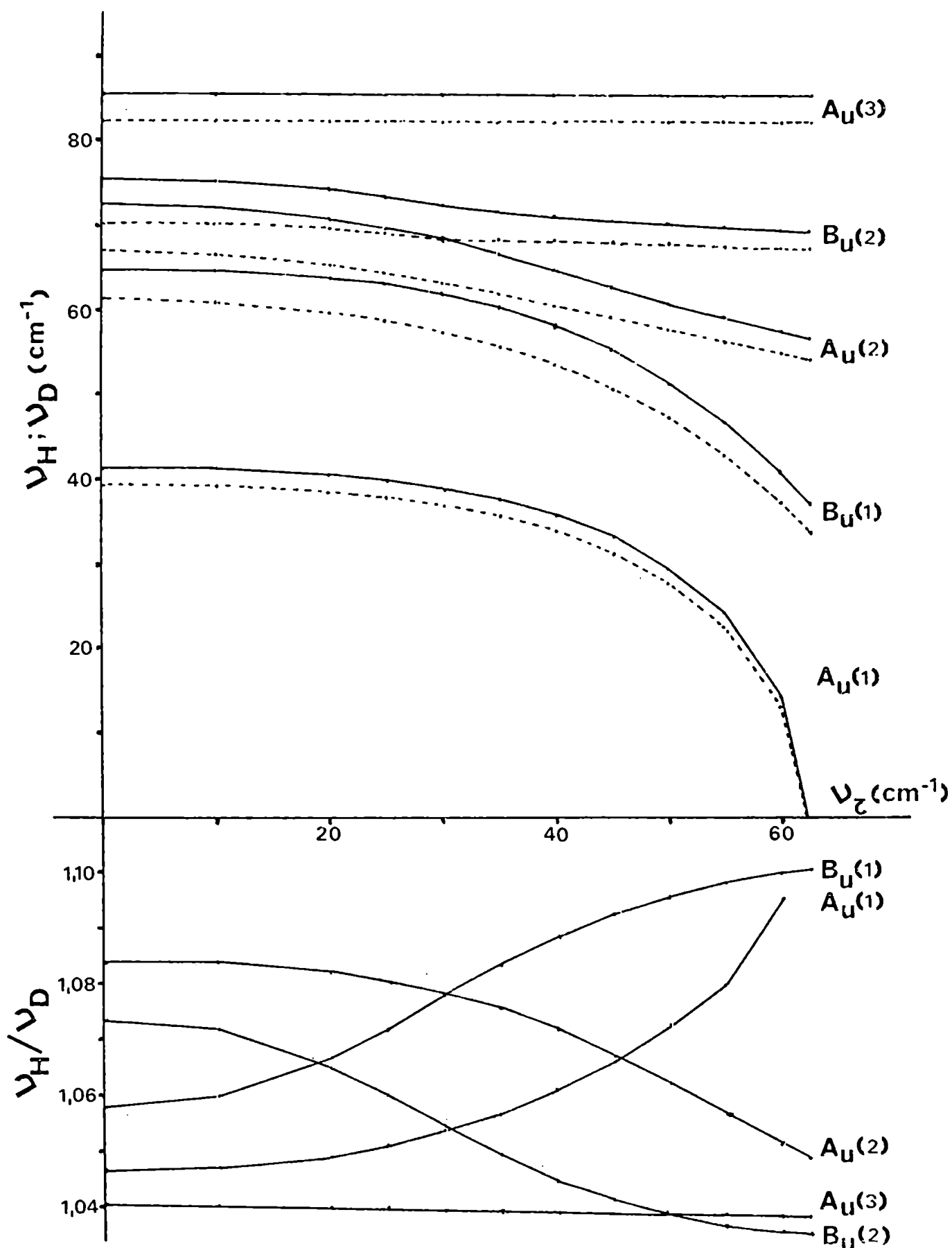


Figura 13a. Frecuencias calculadas para modos-u de vibración de $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$, y relaciones isotópicas ν_H/ν_D , en función de ν_z (ver texto), usando II.

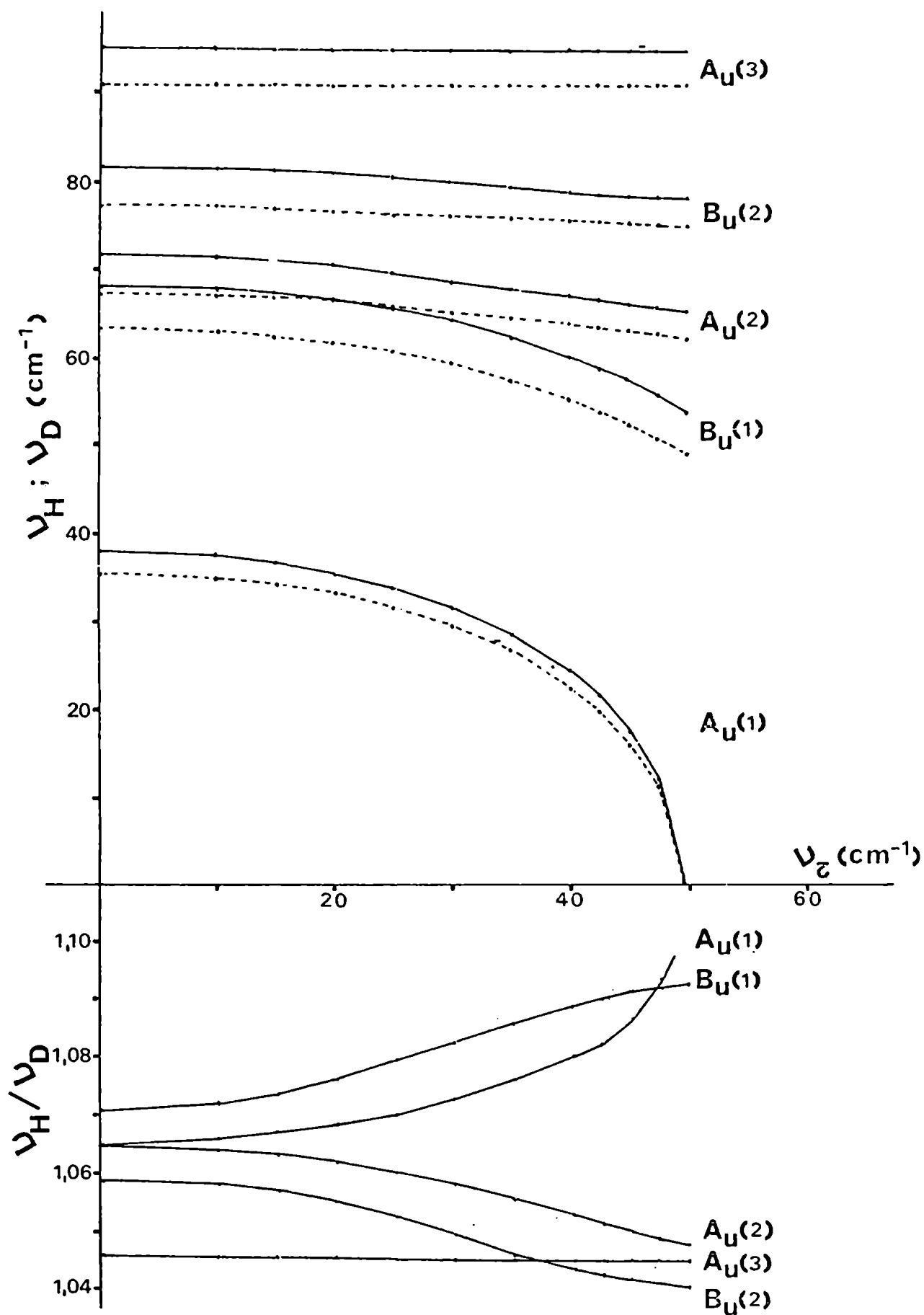


Figura 13b. Frecuencias calculadas para modos-u de vibración de $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$, y relaciones isotópicas ν_H/ν_D , en función de ν_z (ver texto), usando PK.

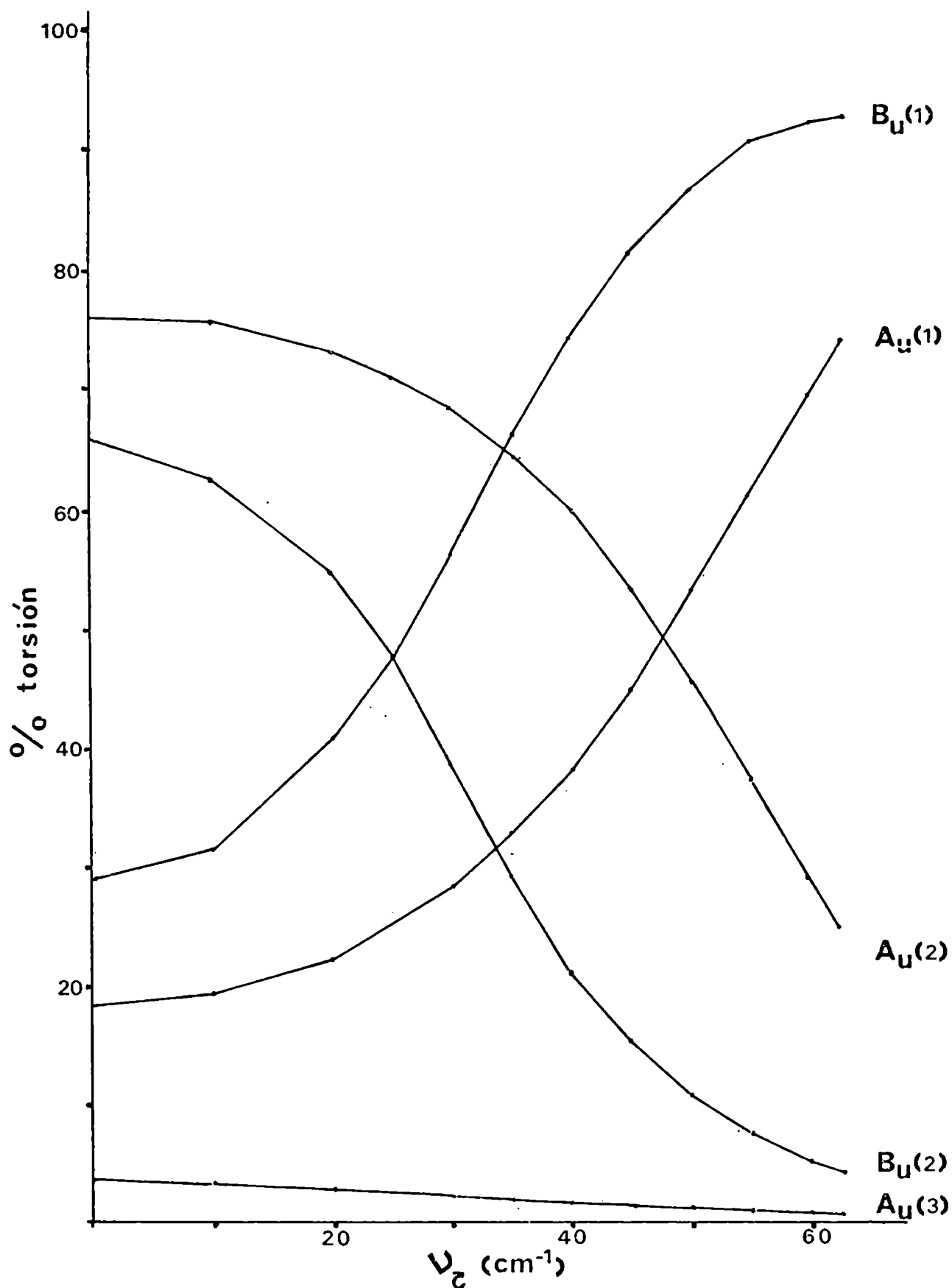


Figura 14a. Porcentual de mezcla de la coordenada torsional en los modos de torsión-traslación, en función de v_z (ver texto), usando FT. La numeración de los modos es consistente con la de Fig. 13a.

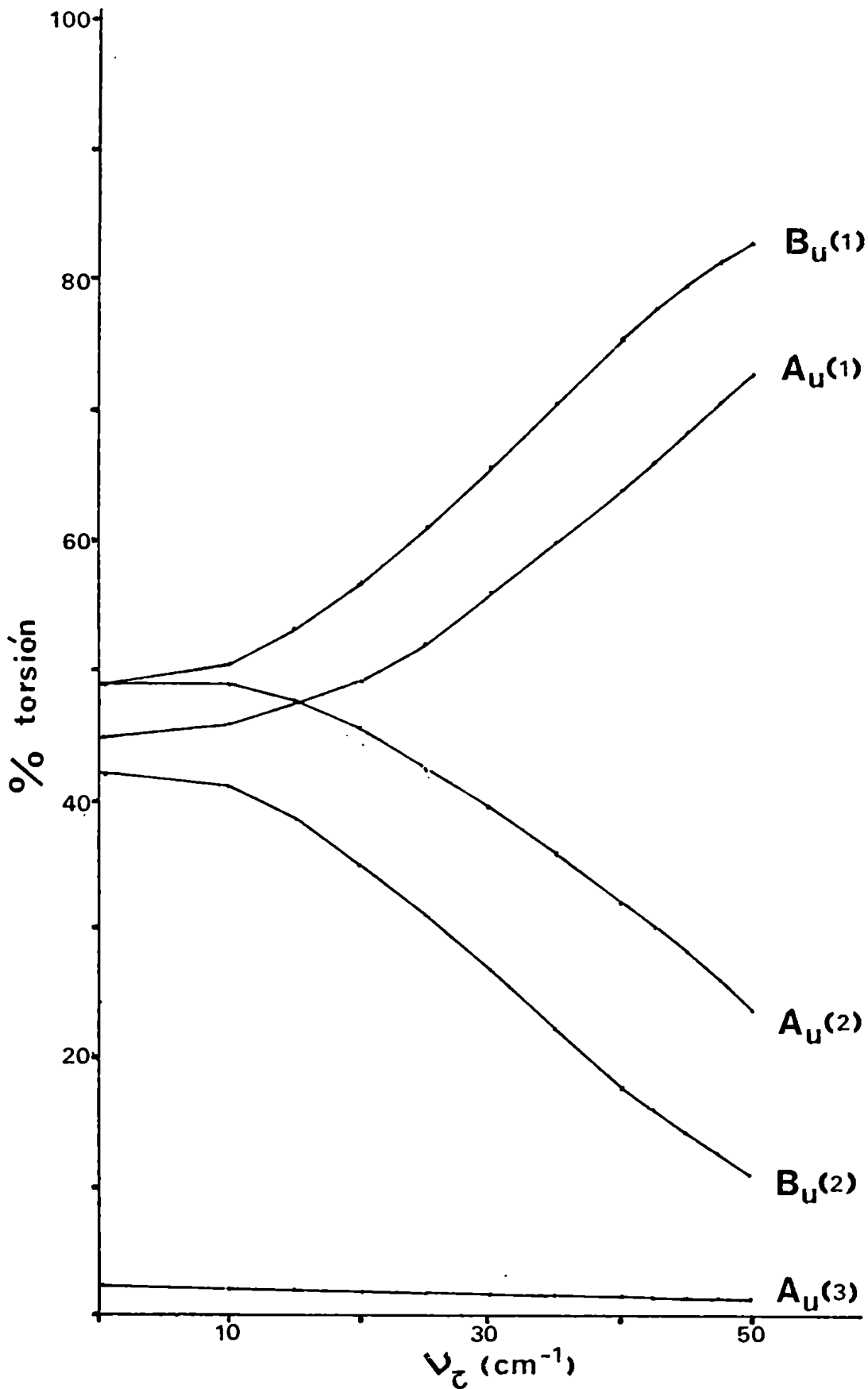


Figura 14b. Porcentual de mezcla de la coordenada torsional en los modos de torsión-traslación, en función de v_z (ver texto), usando PK. La numeración de los modos es consistente con la de Fig.13b.

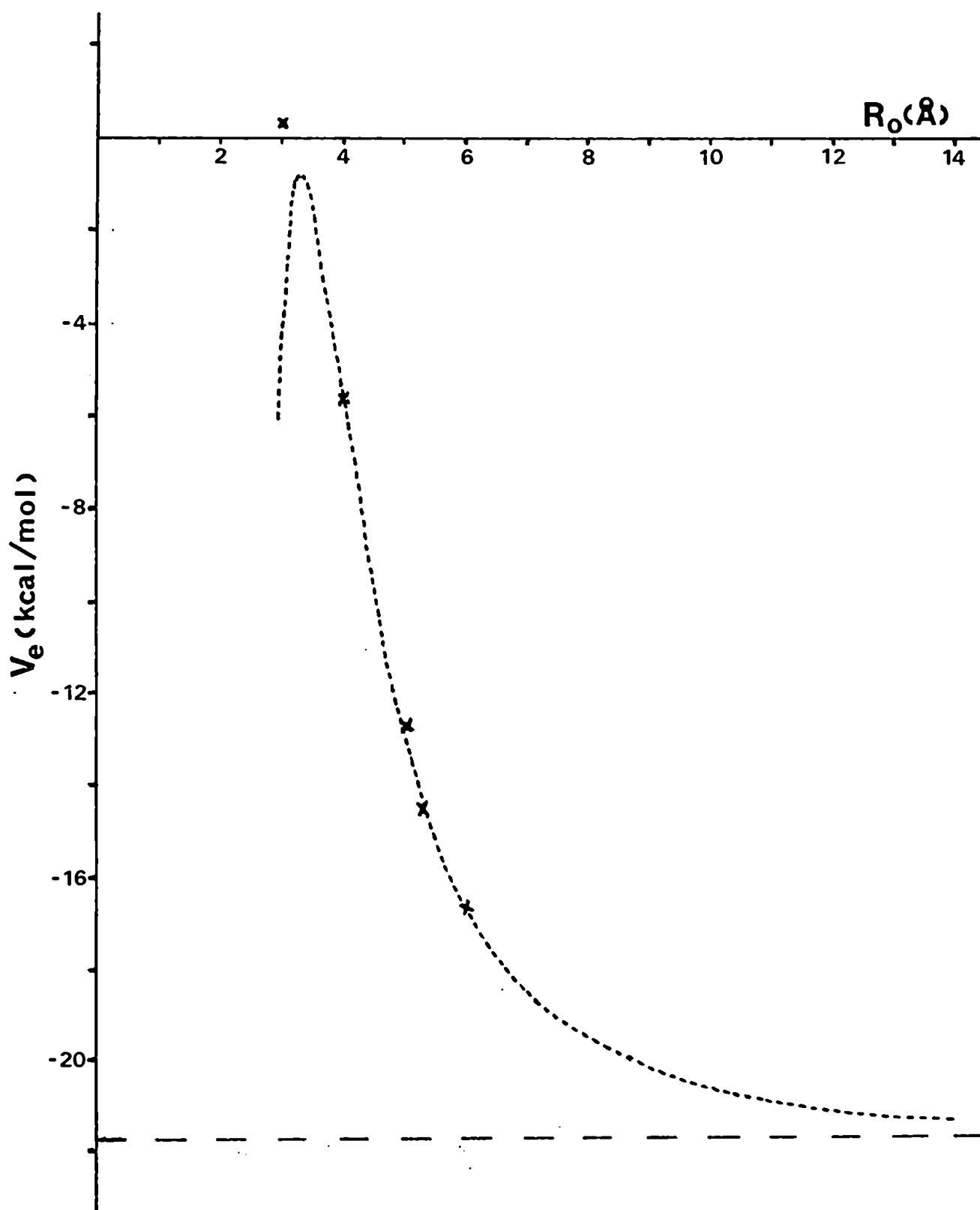


Figura 15 . Energía intermolecular en el cristal de bifenilo en función del radio de interacción, calculada mediante la ec.(32) y el valor de $V_e(R_0=6.0 \text{ \AA})$. Las cruces corresponden a los valores exactos de $V_e(R_0)$, $R_0 = 3.0$, 4.0 , 5.0 , 5.5 y 6.0 \AA .

Tabla XII. Frecuencias de vibración de modos-g de la red e interfeni_ lo, calculadas y observadas, para $C_{12}H_{10}$ (ν_H) y $C_{12}D_{10}$ (ν_D) y las co_ rrespondientes relaciones isotópicas.

Solución ^a		C r i s t a l											
Modo	ν_H	Experimental ^b			P W ^c				P K ^d				
		ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_l	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_l	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	
ν_6 (B_{2g})	268	B_g	42	39.5	1.06		42.7	40.4	1.057		44.1	41.6	1.060
		A_g	(54)				51.5	48.6	1.059		52.4	49.4	1.060
		A_g	54	51.5	1.05		56.2	53.2	1.056		58.2	54.7	1.064
		B_g	(54)				65.2	59.6	1.094		57.9	52.8	1.096
		A_g	88	80	1.08		80.7	73.8	1.093		91.0	83.8	1.086
		B_g	88	84	1.05		82.0	77.5	1.058		82.9	78.5	1.056
		A_g	251	232	1.08	242	250.4	239.0	1.048	242	252.2	241.0	1.046
		B_g					250.6	239.3	1.047		250.9	239.7	1.047
		B_g	330	319	1.03	328	328.9	318.7	1.032	328	329.1	318.9	1.032
		A_g					330.9	320.7	1.032		331.8	321.7	1.031
ν_{11} (A_g)	314	B_g	364			362.7	343.6	1.057	360	363.4	343.7	1.057	
		A_g				364.5	344.6	1.058		366.4	346.4	1.058	

a) Refs.(64),(63),(36).

b) Refs.(29),(35),(36),(63).

c) Frecuencias calculadas usando parámetros de potencial de Williams, Tabla I, Cap.II-B.

d) Frecuencias calculadas usando parámetros de potencial de Kitaigo_ rodskii, Tabla I, Cap.II-B.

Tabla XIII. Composición de los modos-g en el cristal en términos de las rotaciones moleculares (R_k) y los modos interferenciales (q) • $I_z > I_y > I_x$ • (Los modos están ordenados como en la Tabla XII).

	Sim.	ν_{calc} (cm^{-1})	R_z	R_y	R_x	q_{og}	q_s	q_{ig}
PW	B_g	42.7	-0.92	0.40	-0.02	-0.02	0.00	0.00
	A_g	51.5	0.59	-0.74	-0.32	0.00	0.00	-0.01
	A_g	56.2	0.69	0.67	-0.26	-0.02	0.00	0.01
	B_g	65.2	0.14	0.38	0.91	0.01	0.00	-0.01
	A_g	80.7	0.41	-0.06	0.91	0.00	0.01	0.00
	B_g	82.0	0.37	0.84	-0.41	-0.01	0.00	-0.01
	A_g	250.4	0.02	0.01	0.00	0.99	-0.01	0.02
	B_g	250.6	0.01	-0.01	0.01	-0.99	-0.01	-0.02
	B_g	328.9	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.99	0.01
	A_g	330.9	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.99	-0.01
	B_g	362.7	0.00	-0.01	0.00	0.02	-0.01	-0.99
	A_g	364.5	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.01	0.99
PK	B_g	44.1	-0.89	0.42	-0.18	-0.01	0.00	0.00
	A_g	52.4	0.53	-0.79	-0.31	-0.01	-0.01	-0.01
	A_g	58.2	0.63	0.61	-0.47	-0.02	0.00	0.01
	B_g	57.9	-0.07	0.28	0.96	0.00	0.00	-0.01
	A_g	91.0	0.57	0.05	0.82	-0.01	0.02	0.01
	B_g	82.9	0.45	0.87	-0.22	0.01	0.00	-0.01
	A_g	252.2	-0.02	0.00	0.01	-0.99	0.01	-0.03
	B_g	250.9	-0.02	0.00	0.00	0.99	0.01	0.02
	B_g	329.1	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.99	-0.01
	A_g	331.8	-0.01	-0.01	-0.02	0.01	0.99	-0.03
	B_g	363.4	0.00	-0.01	-0.01	0.02	-0.01	-0.99
	A_g	366.4	0.01	0.02	0.01	0.03	-0.03	-0.99

Tabla XIV. Frecuencias de vibración de modos-u de la red e interfeni_ lo, calculadas y observadas, para $C_{12}H_{10}$ (ν_H) y $C_{12}D_{10}$ (ν_D) y las co_ rrespondientes relaciones isotópicas.

Solución ^a		C r i s t a l											
		Experimental ^b			P W ^c				P K ^d				
Modo	ν_H	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_1	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	ν_1	ν_H	ν_D	ν_H/ν_D	
ν_4 (A_u) (70)	A_u	38				40.3	38.5	1.049		37.5	35.2	1.065	
	B_u	68	64	1.06		63.9	59.9	1.066		67.6	63.1	1.072	
	A_u					70.7	65.4	1.081		71.4	67.1	1.064	
	B_u		74			74.1	69.6	1.064		81.5	77.0	1.058	
ν_6 (B_{1u}) 109	A_u	91	88	1.03		85.8	82.5	1.040		95.1	90.9	1.046	
	B_u	115			98	113.6	106.4	1.068	95	110.3	103.1	1.070	
	A_u	118	110	1.07		119.6	112.7	1.061		122.6	116.0	1.057	
	B_u					166.3	153.2	1.085		161.1	148.6	1.085	
	A_u	174	162	1.07	161	174.3	160.6	1.085	154	174.6	161.1	1.084	

a) Refs.(36),(56),(63).

b) Refs.(36),(56).

c) Frecuencias calculadas usando parámetros de potencial de Williams, Tabla I, Cap.II-B, con $\nu_z = 20 \text{ cm}^{-1}$ (ver texto).

d) Frecuencias calculadas usando parámetros de potencial de Kitaigorodskii, Tabla I, Cap.II-B, con $\nu_z = 10 \text{ cm}^{-1}$ (ver texto).

Tabla XV. Composición de los modos-u en el cristal en términos de las traslaciones moleculares (T_k) y los modos interferenilo (q) . $I_z > I_y > I_x$. (Los modos están ordenados como en la Tabla XIV). $\nu_z = 20 \text{ cm}^{-1}$ para PW , $\nu_z = 10 \text{ cm}^{-1}$ para PK .

	Sim.	calc (cm^{-1})	T_z	T_y	T_x	q_z	q_{iu}	q_{ou}
PW	A_u	40.3	0.02	-0.04	-0.88	0.47	-0.03	-0.02
	B_u	63.9	0.43	0.62	-0.02	-0.64	-0.02	-0.15
	A_u	70.7	0.16	-0.10	0.47	0.85	0.00	-0.11
	B_u	74.1	0.37	0.54	-0.01	0.74	0.04	0.17
	A_u	85.8	0.79	-0.55	-0.05	-0.16	-0.05	0.21
	B_u	113.6	0.00	0.00	0.00	0.22	0.05	-0.97
	A_u	119.6	0.16	-0.11	-0.05	-0.14	0.13	-0.96
	B_u	166.0	-0.01	-0.01	0.00	-0.05	0.99	0.04
	A_u	174.0	0.02	-0.01	-0.02	0.02	0.99	0.14
PK	A_u	37.5	0.05	-0.05	-0.73	0.68	-0.04	-0.06
	B_u	67.6	0.38	0.55	-0.01	-0.71	-0.04	-0.20
	A_u	71.4	0.18	-0.11	0.68	0.70	0.03	-0.12
	B_u	81.5	0.42	0.61	-0.02	0.64	0.05	0.20
	A_u	95.1	0.76	-0.52	-0.07	-0.15	-0.09	0.35
	B_u	110.3	-0.01	-0.01	0.00	-0.28	-0.13	0.95
	A_u	122.6	-0.27	0.19	0.07	0.19	-0.19	0.90
	B_u	160.6	-0.01	-0.01	0.00	-0.10	0.99	0.11
	A_u	174.1	0.01	-0.01	-0.04	0.03	0.98	0.21

Tabla XVI. Comparación de los resultados de extrapolar $V_e(\infty)$ desde los valores de $V_e(R_0)$ calculados para diferentes radios de interacción, R_0 . (Las energías en kcal/mol, las distancias en Å).

R_0	$V_e(R_0)$	$\Delta V_e(R_0)$	$V_e(\infty)$
3.0	0.28	-16.32	-16.04
4.0	-5.59	-16.15	-21.74
5.0	-12.82	-8.80	-21.62
5.3	-14.51	-7.41	-21.92
6.0	-16.60	-5.12	-21.72

CAPITULO VI

APLICACION DEL MODELO DE GAS ORIENTADO AL CALCULO DE INTENSIDAD RAMAN DE MODOS NORMALES DE VIBRACION DE LA RED.

En el presente Capítulo se expone un análisis de las posibilidades que ofrece el modelo de gas orientado para predecir intensidades relativas Raman de modos de la red y se discute la capacidad del modelo de decidir asignaciones en espectros no polarizados, a través de su aplicación a un conjunto de 11 cristales moleculares, incluyendo hidrocarburos aromáticos y bencenos clorados y bromados.

Para los compuestos elegidos se conoce la estructura cristalina y ha sido observado y asignado mediante espectros polarizados un numeroso conjunto de bandas Raman, lo que permite discutir las posibilidades cualitativas del modelo. Por otra parte, excepto para los bencenos bromados, se dispone de potenciales intermoleculares que permiten la aplicación cuantitativa del modelo de gas orientado (Cap.II,Sec.C).

A - ANÁLISIS CUALITATIVO.

En primer lugar se discute la aplicabilidad del modelo de gas orientado a modos externos de vibración de cristales moleculares. Es decir, se determinan las características espectrales requeridas por el modelo, en forma independiente del campo de fuerzas intermolecular.

El cálculo de intensidades relativas Raman por el modelo de gas orientado involucra los campos de fuerza intermolecular e intramolecular, ccs.(24),(24'), Cap.II-C . Sin embargo, el modelo establece una clara distinción entre ambos campos al considerar que las polarizabilidades moleculares determinadas por el campo interno no se modifican durante movimientos vibracionales de la molécula debidos a modos reticulares. Esta suposición implica que la traza del tensor polarizabilidad, la cual es invariante con respecto a transformaciones de similaridad, se conserva durante libraciones o traslaciones en cualquier sistema ortogonal de coordenadas, y en consecuencia

$$\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_n} + \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial Q_n} + \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial Q_n} = 0$$

para cada molécula en el n-ésimo modo normal reticular Q_n . A partir de la hipótesis de aditividad es posible extender la expresión anterior a la celda unitaria

$$\frac{\partial (\alpha_u)_{xx}}{\partial Q_n} + \frac{\partial (\alpha_u)_{yy}}{\partial Q_n} + \frac{\partial (\alpha_u)_{zz}}{\partial Q_n} = 0 \quad (33)$$

Es de notar que esta relación resulta sólo de las hipótesis básicas del modelo y es independiente de los restantes factores que intervienen en el cálculo de intensidades, tales como estructura cristalina, polarizabilidades y autovectores de la ecuación secular.

La ecuación (33) establece una relación entre las intensidades relativas permitidas por el modelo en tres polarizaciones ortogonales $\rho\rho$, $\sigma\sigma$ y $\tau\tau$ con $\rho \perp \sigma \perp \tau$, la cual puede resumirse en las formas

$$4 I_2 \geq I_1 \geq 4 I_3 \tag{34}$$

$$2 (I_2 + I_3) \geq I_1 \geq (I_2 + I_3)$$

para $I_1 \geq I_2 \geq I_3$. En la tabla XVII se dan los valores de intensidades relativas permitidas por el modelo en tres polarizaciones ortogonales.

Aun cuando los restantes invariantes del tensor polarizabilidad no proporcionan relaciones directas entre observables, la ec.(34) constituye una primera guía para la aplicabilidad del modelo.

Frecuentemente las intensidades Raman son determinaciones experimentales poco precisas. En particular, las intensidades en tres polarizaciones ortogonales no pueden ser comparadas directamente debido a inevitables modificaciones en el montaje de la experiencia. Sin embargo, tanto las relaciones expresadas en

la ec.(34) como los resultados de cálculos más refinados (ecs. (20),(24), Cap.II-C), pueden ser aplicados admitiendo un posible factor de corrección común a las intensidades de todas las bandas observadas en cada polarización. La magnitud de dicho factor puede ser estimada dentro de las hipótesis del modelo. En general, debido a la ortogonalidad de los modos normales,

$$C_{\rho\sigma} = \text{cte.} \sum_n \nu_n [1 - \exp(-h\nu_n/kT)] I_{\rho\sigma}(Q_n) \quad (35)$$

$$= \text{cte.} \sum_m \sum_k \left| \frac{\partial(\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial q_{km}} \right|^2$$

q_{km} puede ser reemplazado por \hat{r}_{km} ; y la relación observable $C_{\rho\sigma}/C_{\rho'\sigma'}$ es independiente de la mezcla de libraciones en los modos normales. El modelo del gas orientado sólo puede predecir espectros compatibles con valores de $C_{\rho\sigma}$ calculados de acuerdo a (35) junto con intensidades relativas restringidas por la ec.(34).

Por último, las posibilidades del modelo pueden ser analizadas considerando para cada especie de simetría γ un espacio vectorial cuya base está dada por las coordenadas de simetría correspondientes $S_k(\gamma)$ (Cap.II-C). Las derivadas

$$\frac{\partial (\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial Q_n(\delta)} = \sum_k \frac{\partial (\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial S_k(\delta)} \frac{\partial S_k(\delta)}{\partial Q_n(\delta)} = \sum_k [\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)]_k \frac{\partial Q_n(\delta)}{\partial S_k(\delta)}$$

con

$$[\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)]_k = \frac{\partial (\alpha_u)_{\rho\sigma}}{\partial S_k(\delta)} \quad (36)$$

pueden ser interpretadas como el producto escalar $\bar{Q}_n(\delta) \cdot \bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)$ y las intensidades $I_{\rho\sigma}$ resultan proporcionales al cuadrado de la proyección de $\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)$ sobre $\bar{Q}_n(\delta)$ considerado como un vector en el espacio de simetría- δ . El módulo de $\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)$ es

$$|\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)| = \begin{cases} \text{cte. } C_{\rho\sigma} & , \text{ si } (\alpha_u)_{\rho\sigma} \in \delta \\ 0 & , \text{ en otro caso.} \end{cases} \quad (37)$$

Para movimientos externos, en la aproximación de cuerpo rígido, los seis vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)$ no nulos están determinados, dentro de las hipótesis del modelo, por la polarizabilidad molecular y la estructura cristalina solamente. Aun cuando el espacio es hexadimensional, para moléculas no centrosimétricas en el cristal, las tres componentes de $\bar{F}_{\rho\sigma}(\delta)$ según las coordenadas traslacionales son nulas, de acuerdo a la ec.(23), Cap.II-C. En general, esta descripción establece que el máximo número de modos $Q_n(\delta)$ de intensidad nula predicho por el modelo para cada especie de simetría δ , está dado por la diferencia entre las dimensiones del espacio de simetría- δ y el subespacio ba

rrido por los vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(\chi)$ no nulos. En este sentido, la invariancia de la traza, ec.(33), y la definición en ec.(36), muestran que

$$\sum_{\rho=1}^3 \bar{F}_{\rho\rho}(\chi) = 0$$

resultando estos vectores coplanares, de modo que el modelo acepta que un modo normal $\bar{Q}_n(\chi) \sim \bar{F}_{\rho\rho}(\chi) \times \bar{F}_{\sigma\sigma}(\chi)$, $\rho \neq \sigma$, pueda tener intensidad nula en tres polarizaciones ortogonales aun cuando él sea activo Raman por simetría.

Es interesante, como ejemplo, un breve análisis del grupo espacial C_{2h}^5 con dos moléculas por celda unitaria ubicadas en centros de inversión, un caso muy común para cristales moleculares⁽³⁶⁾. El espacio de simetría χ es tridimensional. Para modos B_g , como sólo \bar{F}_{ab} y \bar{F}_{bc} son no nulos, y excepto por degeneración accidental, sólo un modo puede tener intensidad nula. Asimismo, $\bar{F}_{ac}(A_g)$ no es necesariamente coplanar con los vectores $\bar{F}_{\rho\rho}(A_g)$ y en tal caso el modelo no permite bandas A_g de intensidad nula. Pueden existir degeneraciones accidentales debidas a la estructura molecular o cristalina. Si el tensor de polarizabilidades molecular en su forma diagonal posee dos elementos iguales (ec.(24'), Cap.II-C), todos los elementos $\bar{F}_{\rho\sigma}(\chi)$ yacen en el plano de degeneración:

$$\text{Si } \alpha_i = \alpha_j \neq \alpha_k, \quad i \neq j, \quad \text{es } (\bar{F}_{\rho\sigma})_k = 0 \quad \forall \rho\sigma \quad (38)$$

En tal caso resulta permitida al menos una banda A_g de intensidad nula: aquella que sólo involucra libraciones alrededor del eje normal al plano de degeneración. Si el eje único del cristal (eje b) coincide con un eje principal molecular, todos los vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(A_g)$ son paralelos a dicho eje:

$$\text{Si } b//k, \text{ es } (\bar{F}_{\rho\sigma})_i = 0 \quad \forall i \neq k, \quad \rho\sigma = aa, bb, cc, ac \quad (38')$$

y el modelo admite hasta dos bandas A_g de intensidad nula. En tal caso sería $\bar{F}_{bb}(A_g) = 0$, no existiendo espectro Raman en la polarización bb.

La Tabla XVIII resume el resultado de analizar en términos semi-cualitativos la aplicabilidad del modelo a un conjunto de espectros Raman de 11 cristales moleculares. En la misma se establece la compatibilidad de los espectros observados con aquellas características requeridas por el modelo en forma independiente del campo de fuerzas intermolecular.

Para naftaleno y antraceno, la relación de intensidades de los modos A_g y los valores de $C_{\rho\rho}$ en las tres polarizaciones ortogonales son compatibles con el modelo, y las 3 bandas A_g permitidas en cada cristal son observadas. También los valores de $C_{\rho\sigma}$ ($\rho \neq \sigma$) son consistentes y el modelo resulta aplicable a priori.

Para el cristal de benceno, si bien la relación de intensidades de las bandas A_g en polarizaciones ortogonales es compatible con el modelo, el valor relativo de C_{ac} , que predice un

espectro muy débil en esta polarización no es confirmado experimentalmente.

Para el bifenilo, la banda observada en 54 cm^{-1} escapa al esquema de la Tabla XVII. Como no existe degeneración estructural, la ausencia de una banda A_g no es explicada por el modelo, excepto si se supone la existencia de dos bandas A_g no resueltas, como ha sido sugerido en el Capítulo anterior. Lo mismo ocurre en los cristales de β -p-diclorobenceno y p-dibromobenceno, donde sólo 2 bandas A_g han sido observadas.

En los cristales de 1,3,5-triclorobenceno y 1,3,5-tribromobenceno, las bandas en 57 cm^{-1} y 48 cm^{-1} , respectivamente, son observadas sólo en la polarización bb y en consecuencia incompatibles con el modelo. En el cristal de 1,2,4,5-tetraclorobenceno la relación de intensidades de bandas A_g en polarizaciones ortogonales está en dudoso acuerdo con el esquema permitido por el modelo. Asimismo, la magnitud del desacuerdo entre valores calculados y observados de $C_{\rho\sigma}$ para estos cristales, no puede ser atribuida sólo a cambios en las condiciones experimentales.

Para el cristal de α -p-diclorobenceno no existen espectros polarizados, mientras que para el hexaclorobenceno los datos disponibles son incompletos. En este último, el modelo parecería resultar aplicable.

Tabla XVII. Intensidades relativas Raman en tres polarizaciones ortogonales compatibles con el modelo de gas orientado.

I_1	\geq	I_2	\geq	I_3
100		100		0
100		81		1
100		64		4
100		49		9
100		36		16
100		25		25

Tabla XVIII. Compatibilidad del modelo de gas orientado con espectros polarizados observados.

Cristal	Restricciones del modelo		
	Intensidades relativas en 3 polarizaciones ortogonales ($I_{aa}:I_{bb}:I_{cc}$)	Capacidad de predecir bandas de intensidad nula	Compatibi- lidad con $C_{\rho\sigma}/C_{\rho'\sigma'}$
Naftaleno ^a	si	si	si
Antraceno ^a	si	si	si
Bifenilo ^b	si ^h	si ^h	si
Benceno ^c	si	si	no
-p-diclorobenceno ^a	si	no	si
p-dibromobenceno ^a	si	no	si
1,3,5-tricloro ^d benceno	no	si	no
1,3,5-tribromo ^e benceno	no	si	no
1,2,4,5-tetracloro ^f benceno	no	si	no
Hexaclorobenceno ^g	si	si

- a) Espectros de ref.(29).
b) Nuestros espectros, Cap.III-C .
c) Espectros de ref.(67).
d) Espectros de refs.(68) y (69).
e) Espectros de ref.(68).
f) Espectros de ref.(70).
g) Espectros de ref.(71). Datos incompletos.
h) Si existen dos bandas A_g no resueltas.

B - CALCULOS.

Aun cuando el sólo análisis cualitativo ya demuestra la severa limitación de las posibilidades del modelo, el mismo ha sido cuantitativamente aplicado a los cristales mencionados, excepto los bencenos bromados (para los cuales no se dispone de un campo de fuerzas intermoleculares), con el objeto de determinar características espectrales predecibles por el modelo, así como analizar la influencia de los restantes factores participantes del cálculo (composición de modos normales y polarizabilidad molecular).

El método de cálculo empleado ha sido expuesto en el Capítulo II, utilizándose PE para las interacciones C...C, C...H y H...H, y PBD para las interacciones Cl...C, Cl...H y Cl...Cl. Para el cristal de benceno, los autovectores que proporcionan la composición de los modos normales de la red en términos de las coordenadas de rotación y traslación moleculares, han sido tomados directamente de ref.(24). Para los restantes cristales, los autovectores fueron calculados en la aproximación de cuerpo rígido⁽²⁵⁾, considerando para todas las interacciones un radio de interacción de 6.0 Å.

Las matrices de transformación que relacionan ejes principales moleculares y ejes cristalinos ortogonales fueron obtenidas de datos de estructura cristalina. En los cristales monoclinicos se empleó como sistema cristalino ortogonal (a'bc) con $a' \perp bc$, o bien (abc') con $c' \perp ab$, de acuerdo a los espectros polarizados disponibles. En todos los casos se utilizó la polarizabilidad molecular de la molécula libre sin refinamiento.

to alguno. En la misma aproximación, justificada por la pequeña distorsión molecular en el cristal (excepto para el bifenilo), el tensor polarizabilidad fué considerado diagonal en ejes principales de inercia, empleando ec.(24') para el cálculo. En consecuencia, la polarizabilidad molecular no interviene en el cálculo para el 1,3,5-triclorobenceno, hexaclorobenceno y benceno, donde sólo una diferencia entre elementos diagonales es no nula, entrando como un factor de escala. En los casos restantes, las polarizabilidades moleculares utilizadas se incluyen en las Tablas correspondientes.

La Tabla XIX resume los resultados del cálculo: frecuencia y composición de cada modo normal e intensidad Raman para los mismos en espectros polarizados y no polarizados. Las Figs. 16-25 muestran los espectros observados e intensidades calculadas para las bandas, indicadas por segmentos verticales, en unidades arbitrarias.

Los autovectores listados en la Tabla XIX muestran que en la mayoría de los casos no es correcta la descripción de modos normales cristalinos como rotaciones puras alrededor de los ejes principales de inercia moleculares. En efecto, la mayoría de los modos muestran una mezcla de rotaciones superior al 20% y sólo en el antraceno las rotaciones alrededor de diferentes ejes moleculares están muy debilmente acopladas. Esto indica que, excepto para unos pocos casos donde los momentos de inercia moleculares son muy diferenciados, sería poco realista considerar los modos del cristal como provenientes de rotaciones desaco-

pladas. Por otra parte, las intensidades calculadas pueden depender fuertemente de los autovectores. En el antraceno, por ejemplo, la suposición de rotaciones puras conduce a la relación 46 : 100 para las intensidades de la banda en 121 cm^{-1} en polarizaciones aa y bb , respectivamente; mientras que el cálculo empleando un autovector que contiene un 90% de rotación alrededor del eje de menor momento de inercia conduce a la relación 148 : 100 (Tabla XIX). Sin embargo, diferencias como la mencionada no alterarían el orden de magnitud de las intensidades calculadas.

La Tabla XX muestra los resultados obtenidos para el β -p-diclorobenceno y el bifenilo utilizando tres conjuntos diferentes de polarizabilidades moleculares. Puede verse que el esquema general de intensidades no es sustancialmente modificado en espectros no polarizados, aun cuando algunas intensidades relativas pueden verse alteradas por factores de hasta ~ 5 . Las diferencias en las predicciones de espectros polarizados son mayores. La intensidad calculada para algunas bandas puede variar hasta aproximadamente un 20% de la banda más intensa.

Como se ha mencionado, el modelo de gas orientado es compatible a priori con los espectros polarizados de naftaleno y antraceno. Puede verse en las Figs. 16 y 17 que el resultado del cálculo de intensidades es aceptable, dentro de la simpleza del modelo y las incertezas en las intensidades experimentales. Para el bifenilo, Fig. 18, el resultado es también aceptable en la hipótesis de que existan dos bandas A_g no resueltas alrededor de 54 cm^{-1} .

Para el cristal de benceno, cuando aun no se disponía de espectros polarizados, Elliot y Leroi⁽³⁰⁾ emplearon el modelo de gas orientado para el cálculo de intensidades en el espectro no polarizado. Si bien el cálculo les permitió asignar correctamente la banda en 61 cm^{-1} a la especie B_{3g} , fueron conducidos a atribuir la banda en 100 cm^{-1} a una superposición de modos B_{2g} y B_{3g} , mientras que los espectros polarizados mostraron que la misma pertenece a la especie B_{1g} . Sus resultados no coinciden con los aquí presentados, probablemente debido al uso de diferentes autovectores, pero ambos predicen un espectro de muy baja intensidad en la polarización ac , un resultado independiente del campo intermolecular empleado y en desacuerdo con las observaciones experimentales (ver la Fig.19).

Para el hexaclorobenceno, Fig.20, las predicciones del modelo son acertadas en las polarizaciones bb y $c'b$. Sin embargo, en la polarización ab es importante la discrepancia entre las intensidades observadas y calculadas.

También para el β -p-diclorobenceno el modelo falla en su descripción de los espectros observados (ver la Fig.21). En particular, el modelo predice que el modo A_g de menor frecuencia, no observado experimentalmente, corresponde a la banda más intensa. En la Fig.22 se muestran el espectro no polarizado y las intensidades calculadas. Puede verse que, de acuerdo a los cálculos, la banda B_g en 55 cm^{-1} sería erróneamente asignada a la especie A_g . Este tipo de resultados previene contra el uso del modelo en la asignación de bandas.

En el α -p-diclorobenceno las intensidades calculadas y observadas están de acuerdo (Fig.23), pero el resultado no es muy significativo pues sólo están involucradas 3 bandas.

En los cristales de 1,3,5-triclorobenceno (Fig.24) y 1,2,4,5-tetraclorobenceno (Fig.25), no puede esperarse un buen acuerdo debido a las discrepancias cualitativas antes mencionadas. En efecto, los cálculos producen resultados totalmente discrepantes con los datos experimentales.

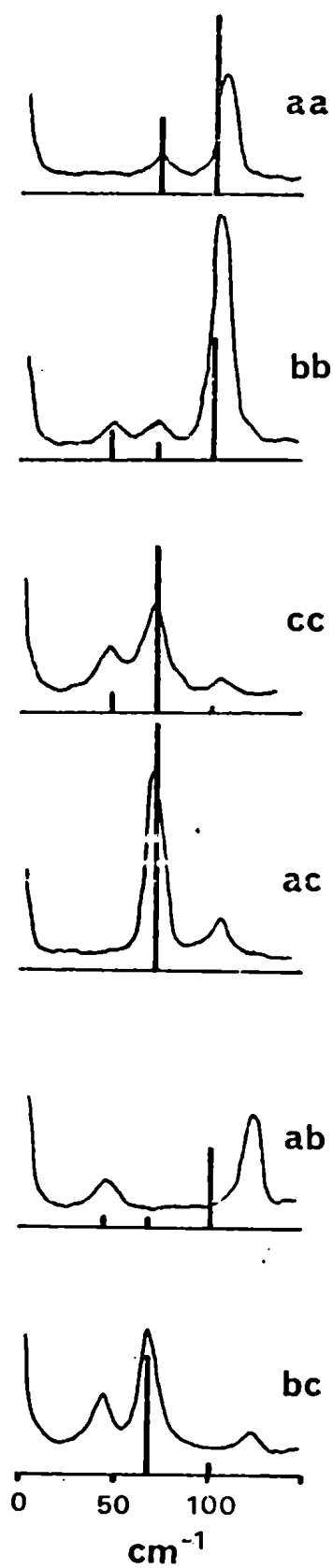


Figura 16 . Espectros Raman polarizados del naftaleno, ref.(29). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

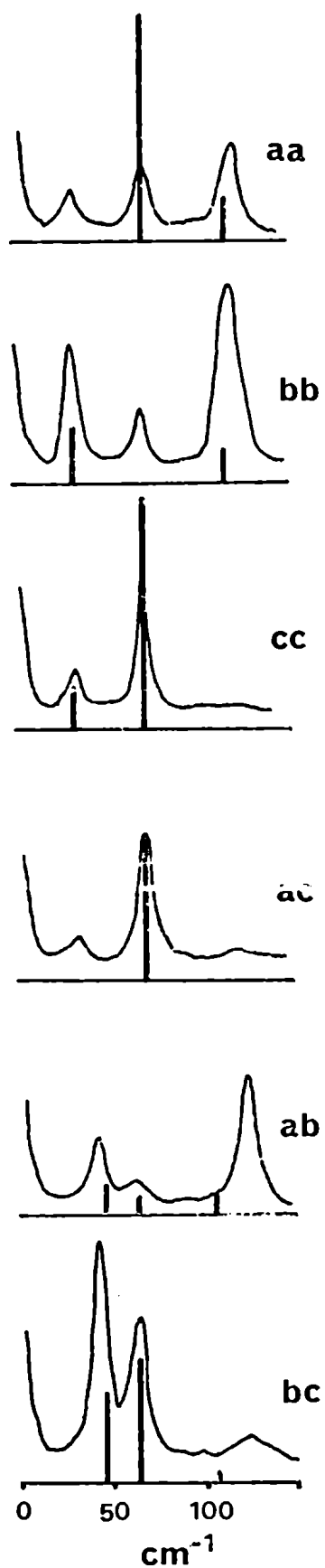


Figura 17 . Espectros Raman polarizados del antraceno, ref.(29). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

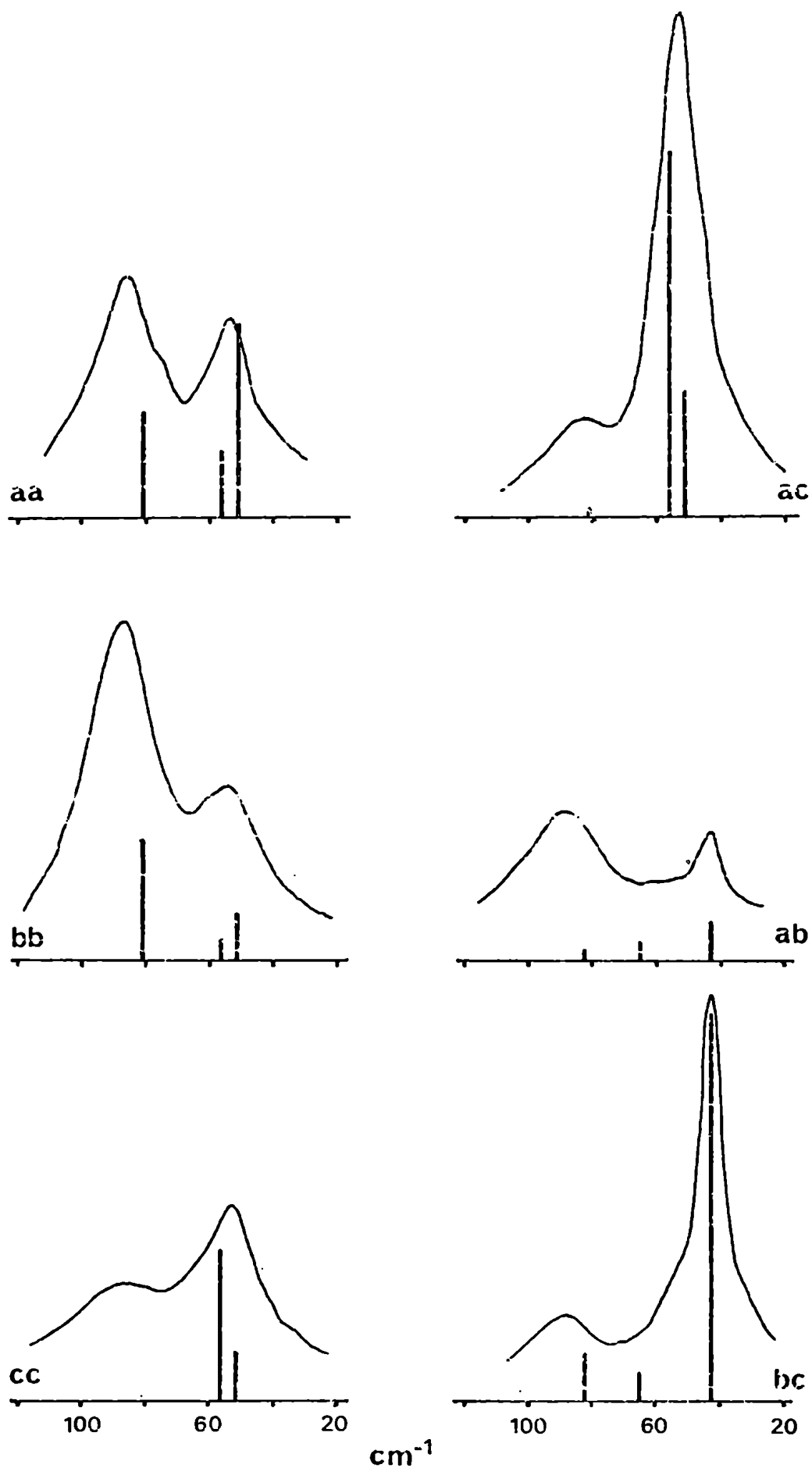


Figura 18 . Espectros Raman polarizados del bifenilo. Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

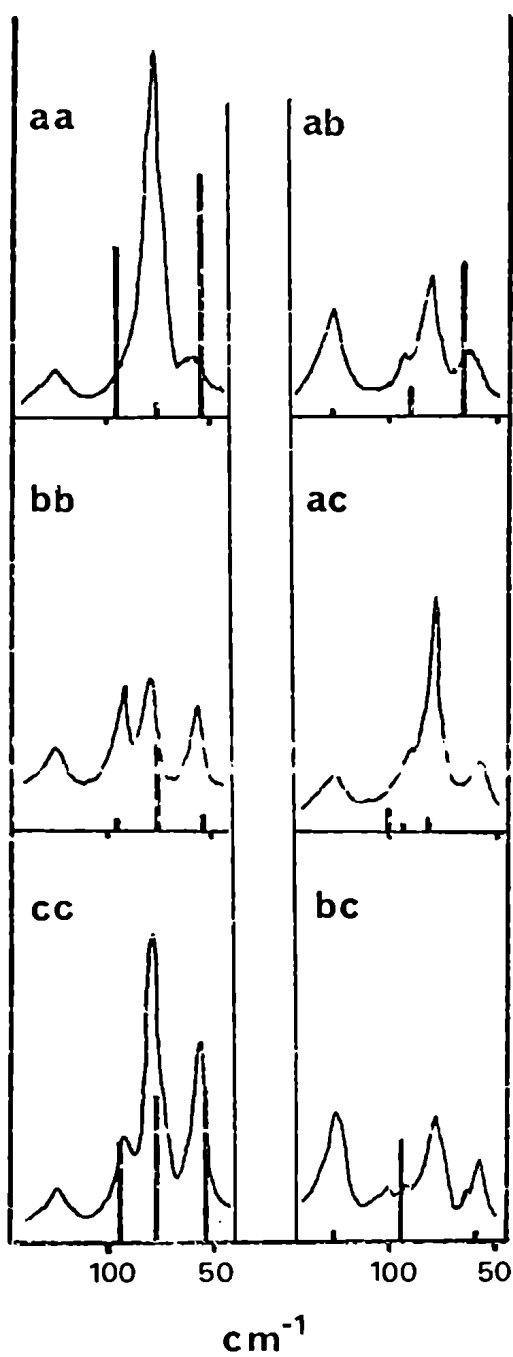


Figura 19 . Espectros Raman polarizados del benceno. ref.(67). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

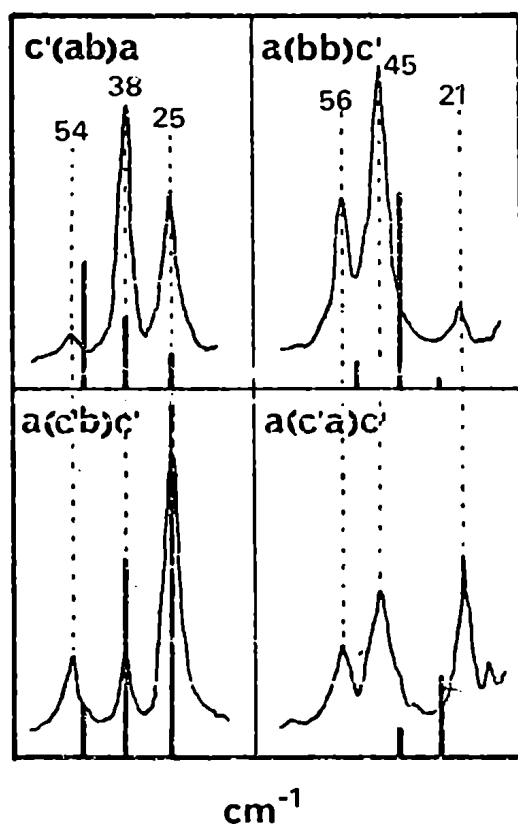


Figura 20 . Espectros Raman polarizados del hexaclorobenceno, ref.(71). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

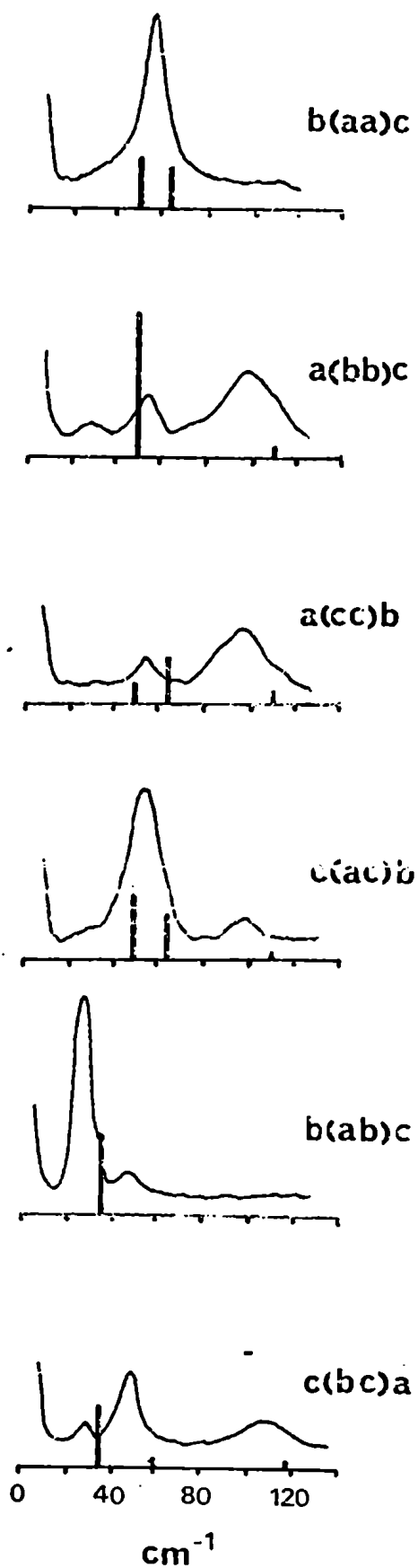


Figura 21 . Espectros Raman polarizados del β -p-diclorobenceno a 300^oK , ref.(29). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas a 138^oK son representadas por líneas llenas.

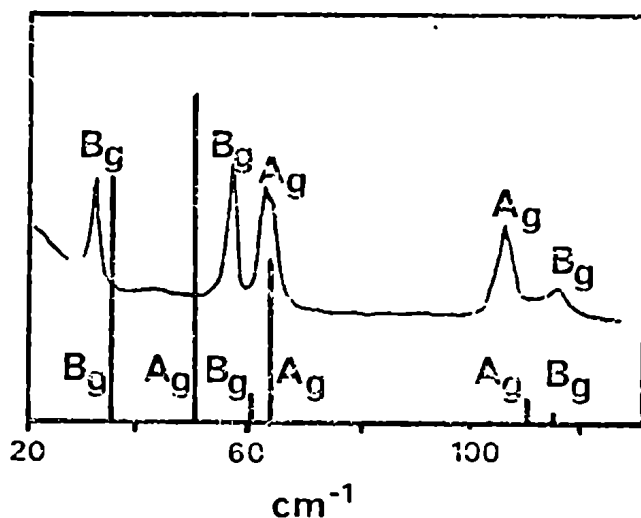


Figura 22 . Espectro Raman no polarizado del β -p-diclorobenceno a 108°K , ref.(78). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas a 138°K son representadas por líneas llenas.

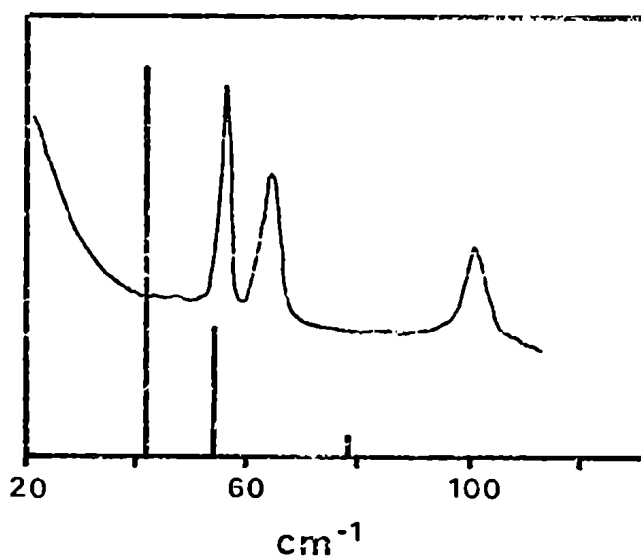


Figura 23 . Espectro Raman no polarizado del α -p-diclorobenceno a 106°K , ref.(78). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas a 300°K son representadas por líneas llenas.

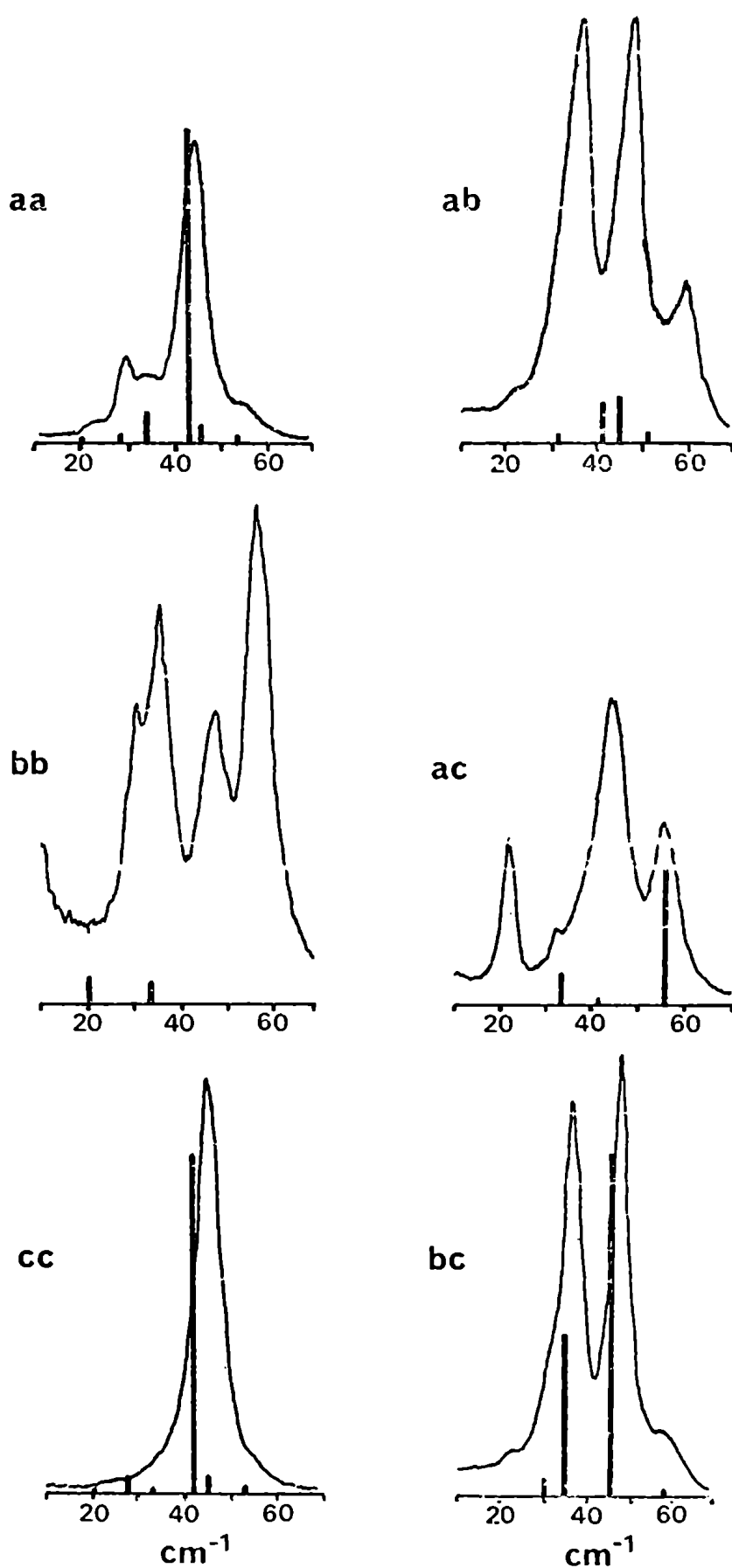


Figura 24 . Espectros Raman polarizados del 1,3,5-triclorobenceno, ref.(69). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

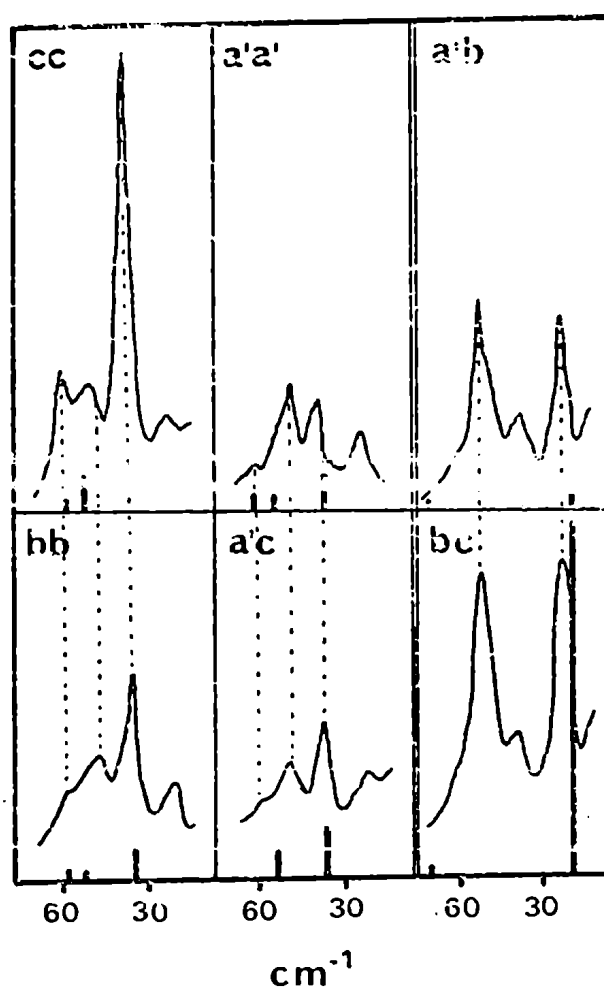


Figura 25 . Espectros Raman polarizados del 1,2,4,5-tetracloro_benceno, ref.(70). Las frecuencias e intensidades relativas calculadas son representadas por líneas llenas.

Tabla XIX. Frecuencias observadas y calculadas, composición de modos normales e intensidades relativas calculadas para los cristales bajo consideración.

Cristal	Modos normales Sim.	ν_{exp} ν_{calc}			Intensidades relativas ^k								
		(cm^{-1})	R_x	R_y	R_z	aa	bb	cc	ac	ab	bc	Tot.	
C_{10}H_8 (a)		109	104.9	.84	.53	-.12	23	16	1	0		40	
	A_g	74	75.7	.53	-.85	-.06	10	2	22	33		100	
		51	51.5	.13	.02	.99	0	3	2	0		5	
		125	101.1	.99	.09	.07					10	1	21
	B_g	71	70.6	.10	-.96	-.26					1	16	33
		46	45.4	.04	.27	-.96					1	0	3
	$C_{p\sigma}^j$												100 62 46 64 34 30
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (b)		121	116.5	.95	.22	-.23	6	4	0	0		10	
	A_g	70	72.9	.25	-.96	.10	32	0	33	18		100	
		39	38.9	.20	.15	.97	0	8	6	0		15	
		125	107.7	.99	.08	-.05					3	1	7
	B_g	65	64.7	.07	-.99	-.14					2	17	38
		45	47.4	.06	-.13	.99					5	12	35
$C_{p\sigma}$												100 26 76 39 22 43	

cont.

cont.1

$C_{12}H_{10}$ (c)		88	80.9	.41	-.06	.91	11	12	0	1		24	
	A_g	54	56.6	.68	.68	-.26	7	2	16	38		100	
		..	51.5	.61	-.73	-.32	20	5	5	13		55	
		88	82.0	.37	.84	-.40					1	5	12
	B_g	..	65.3	.15	.38	.91					2	3	9
		43	42.9	.92	-.40	.02					4	41	90
		C_{pc}						92	58	41	100	14	77
C_6H_6 (a)		92	95.0	.64	-.47	.60	40	2	25			67	
	A_g	79	75.0	.58	.81	.01	3	20	37			59	
		57	55.0	.50	-.34	.80	59	2	39			100	
		128	128.0	.94	-.30	-.15						2	5
	B_{1g}	100	96.0	.26	.94	-.22						23	46
		(57)	60.0	.21	.17	.96						1	3
		..	101.0	.39	-.92	-.09					3		5
	B_{2g}	90	93.0	.34	.23	-.91					0		1
		79	83.0	.86	.32	.40					1		2
		128	127.0	.96	-.27	-.03						1	2
	B_{3g}	(92)	89.0	.16	.46	.87						7	14
		61	66.0	.22	.85	-.48						36	72
		C_{pc}						100	24	100	6	41	42

cont.

										cont.2	
1,3,5 $C_{6H_3Cl_3}$ (e)	A_1	57	53.7	.09	-.16	-.05	1	0	1		2
		..	45.5	.79	-.24	-.04	3	0	3		6
		46	43.7	.31	.93	.14	45	0	49		94
		34	34.0	.16	-.17	.79	5	3	1		8
		30	28.5	.44	-.14	-.01	2	0	3		5
		23	20.0	.23	.02	-.59	1	4	1		6
	B_1	61	58.6	.18	-.93	-.18				2	3
		54	47.0	.72	-.03	-.06				0	0
		46	45.0	.38	-.01	.85				50	100
		34	33.9	.55	.36	-.46				24	49
		..	30.0	.07	-.01	.13				3	5
		B_2	56	55.2	.11	-.91	-.09			19	
	44		42.7	.08	.22	-.11			2		4
	..		36.8	.64	.18	.57			0		1
	32		32.8	.52	-.24	.16			4		9
	22		22.2	.55	-.16	-.79			0		0
	B_3		58	54.8	.21	-.37	.08				0
		..	51.5	.55	.69	.29				2	5
		48	45.3	.37	-.32	-.61				7	14
		36	41.2	.15	.42	-.70				6	13
31		31.1	.71	-.34	.22				1	1	
$C_{\rho\sigma}$						74	3	77	50	23	100

cont.

cont. 3

C_6Cl_6 (f)		56	52.4	.75	.64	-.14	6	3	0	0		10	
	A_g	45	39.9	.44	-.65	-.62	18	24	1	3		49	
		21	28.1	.49	-.40	.77	2	1	5	10		28	
		54	51.0	.47	.88	-.10					15	6	42
	B_g	38	38.3	.43	-.33	-.84					9	24	67
		25	26.2	.77	-.35	.54					4	46	100
	C_{po}						54	59	7	16	67	100	
1,2,4,5 $C_6H_2Cl_4$ (g)		58	61.4	.90	.23	.36	2	1	1	0		4	
	A_g	46	54.8	.42	-.32	-.85	2	1	4	3		12	
		36	35.5	.08	-.92	.39	4	4	0	6		19	
		..	59.1	.00	.00	.00					1	1	3
	B_g	49	47.6	.98	.19	-.01					0	0	0
		21	18.5	.19	-.98	.08					2	48	100
	C_{po}						82	38	65	73	17	100	
β -p- $C_6H_4Cl_2$ (h)		103	110.4	.15	.11	.98	0	3	2	1		7	
	A_g	65	63.4	.71	-.70	-.03	10	0	14	12		49	
		..	49.7	.69	.70	-.18	14	39	6	20		100	
		108	115.3	.02	.35	.94					0	2	3
	B_g	55	59.9	.98	.17	-.08					1	2	6
		31	35.2	.18	-.92	.34					21	18	77
	C_{po}						60	100	67	79	23	38	

cont. 4

cont.4

α -p-	84	76.8	.15	-.01	-.99	6
$C_6H_4Cl_2$	56	54.2	.88	.45	.13	34
(i)	45	41.7	.45	-.89	.08	100

- a) Frecuencias a 300°K , refs.(29) y (72). Estructura cristalina a 300°K , ref.(73). $\alpha_{xx}=20.2$; $\alpha_{yy}=18.8$; $\alpha_{zz}=10.7$ (\AA^3), $I_{zz} > I_{yy} > I_{xx}$, ref.(74).
- b) Frecuencias a 300°K , refs.(29) y (72). Estructura cristalina a 300°K , ref.(75). $\alpha_{xx}=35.2$; $\alpha_{yy}=25.6$; $\alpha_{zz}=15.2$ (\AA^3), $I_{zz} > I_{yy} > I_{xx}$, ref.(74).
- c) Frecuencias a 300°K , nuestros espectros (Cap.III-C). Estructura cristalina a 300°K , ref.(57). $\alpha_{xx}=15.84$; $\alpha_{yy}=20.28$; $\alpha_{zz}=24.74$ (\AA^3), $I_{xx} > I_{yy} > I_{zz}$, ref.(60).
- d) Frecuencias a 140°K , ref.(67). Frecuencias calculadas y composición de modos de ref.(24). $I_{zz} > I_{yy} \approx I_{xx}$.
- e) Frecuencias a 300°K , ref.(69). Estructura cristalina a 300°K ref.(76). $I_{xx} > I_{yy} \approx I_{zz}$. Sólo están tabuladas las componentes libracionales de los autovectores.
- f) Frecuencias a 300°K , ref.(71). Estructura cristalina a 300°K ref.(76). $I_{xx} > I_{yy} \approx I_{zz}$.
- g) Frecuencias a 300°K ; ref.(70). Estructura cristalina a 300°K ref.(77). $\alpha_{xx}=12.3$; $\alpha_{yy}=19.7$; $\alpha_{zz}=22.4$ (\AA^3), estimadas como suma de polarizabilidades por unión, $I_{xx} > I_{yy} > I_{zz}$.
- h) Frecuencias interpoladas a 138°K , de acuerdo a refs.(29) y (78). Estructura cristalina a 138°K , ref.(76). $\alpha_{xx}=9.4$; $\alpha_{yy}=13.1$; $\alpha_{zz}=18.6$ (\AA^3), $I_{xx} > I_{yy} > I_{zz}$, ref.(74).
- i) Frecuencias a 300°K , nuestros espectros. Estructura cristalina a 300°K , ref.(76). Polarizabilidades moleculares de ref.(74). $I_{xx} > I_{yy} > I_{zz}$.
- j) Los valores tabulados están normalizados a 100 para el mayor $C_{\rho\sigma}$.
- k) Los valores tabulados están normalizados a 100 para la mayor intensidad en el espectro no polarizado para cada cristal.

Tabla XX. Intensidades relativas del β -p-diclorobenceno y del bifenilo calculadas para 3 conjuntos diferentes de polarizabilidades moleculares.

Cristal	Sim.	V_{calc}	α	aa	bb	cc	ac	ab	bc	total
β -p-C ₆ H ₄ Cl ₂	A _g	110.4	a	0	3	2	1			7
			b	0	2	1	0			4
			c	0	7	6	3			19
		a	10	0	14	12			49	
		b	13	0	14	11			48	
		c	4	4	16	14			52	
		a	14	39	6	20			100	
		b	18	45	5	17			100	
		c	6	28	8	29			100	
	B _g	115.3	a					0	2	3
			b					0	1	2
			c					0	4	8
		a					1	2	6	
		b					1	3	8	
		c					1	1	3	
35.2	a					21	18	77		
	b					17	18	71		
	c					31	16	93		

cont.

							cont.		
$C_{12}H_{10}$	A_g	80.9	d	16	19	0	1	38	
			e	25	32	1	3	63	
			f	13	14	0	1	29	
		d	5	3	16	38	100		
		e	2	4	13	34	87		
		f	6	2	16	38	100		
	e	51.5	d	28	7	7	16	74	
	e	40	e	10	10	20	100		
	f	22	f	5	6	14	61		
	B_g	82.0	d				2	6	17
			c				3	8	23
			f				2	5	14
d		65.3	d			2	4	13	
e			e			4	6	20	
f			f			2	3	10	
e	42.9	d			3	32	70		
e		e			1	16	34		
f		f			4	33	33		

a: $\alpha_{xx} = 9.4$; $\alpha_{yy} = 13.1$; $\alpha_{zz} = 18.6 (A^3)$, ref.(74).

b: $\alpha_{xx} = 8.83$; $\alpha_{yy} = 12.48$; $\alpha_{zz} = 21.29(A^3)$, ref.(79).

c: $\alpha_{xx} = 9.36$; $\alpha_{yy} = 15.12$; $\alpha_{zz} = 18.02(A^3)$, ref.(80).

d: $\alpha_{xx} = 12.85$; $\alpha_{yy} = 21.26$; $\alpha_{zz} = 24.74(A^3)$, valores calculados en Cap.IV-C.

e: $\alpha_{xx} = 11.58$; $\alpha_{yy} = 23.46$; $\alpha_{zz} = 24.90(A^3)$, valores calculados en Cap.IV-C.

f: $\alpha_{xx} = 14.81$; $\alpha_{yy} = 21.28$; $\alpha_{zz} = 25.04(A^3)$, valores calculados en Cap.IV-C.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

A - ANALISIS DE MODOS VIBRACIONALES DE BAJA FRECUENCIA EN EL CRISTAL DE BIFENILO.

El estudio del comportamiento dinámico del cristal de bifenilo en términos de potenciales de interacción átomo-átomo condujo a un buen acuerdo de los cálculos con los resultados experimentales (Caps. IV y V), permitiendo reexaminar algunas asignaciones:

- i) Se confirmó, desde un punto de vista nuevo, el carácter esencialmente interno del doblete en $115-118 \text{ cm}^{-1}$ observado en espectros IR a temperatura ambiente, estableciéndose que el mismo corresponde a un modo de vibración fuera del plano. Asimismo, los resultados numéricos de la Tabla XV confirman la hipótesis de Lecolier y col.⁽⁵⁶⁾ basadas en argumentos cualitativos y sus resultados experimentales, en el sentido que mientras que el modo B_u en 115 cm^{-1} es interno casi-puro, el modo A_u en 118 cm^{-1} ofrece una mezcla apreciable de vibración-traslación. Este resultado, junto al importante corrimiento de frecuencias debido al campo cristalino ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente) permite predecir para estos modos de vibración del cristal, especialmente para el A_u , una dependencia con la temperatura mayor que la habitualmente exhibida por los modos internos.
- ii) Se estableció la posible existencia de dos modos de vibración A_g no resueltos en la banda observada en 54 cm^{-1} en espec

tros Raman a temperatura ambiente.

iii) Se obtuvo un buen acuerdo de resultados calculados y datos experimentales con una excelente relación número de observables/número de parámetros. La correcta distribución espectral de las frecuencias de los 22 modos de vibración libracionales y de traslación-torsión en $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$ (14 de ellas experimentalmente asignadas) fué obtenida con el ajuste de un único parámetro independiente, \sqrt{z} . La magnitud y sentido de los 10 desdoblamientos de Davydov para los 5 modos internos restantes en $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$ (4 de ellos observados) fué calculada correctamente sin parámetros adicionales.

Los resultados presentados, obtenidos sin refinamiento alguno en los parámetros de potencial, confirman la validez del modelo de interacción átomo-átomo para el cálculo de propiedades dinámicas de cristales de hidrocarburos. Asimismo, para una propiedad estática, el calor de sublimación, se halló un excelente acuerdo entre los valores calculados y los datos experimentales. Debe destacarse que cálculos previos efectuados para este cristal por Luty⁽⁸¹⁾ y Kitaigorodskii y col.⁽⁸²⁾ empleando diferentes métodos de cálculo y sin considerar el acoplamiento de modos externos e internos, condujeron a resultados poco satisfactorios, como se muestra en la Tabla XXI. Asimismo puede verse que las desviaciones cuadráticas media resultantes del uso de PK o PK no son significativamente diferentes. Cuando se consideran todas las frecuencias, internas y externas en $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$, se reducen las diferencias, con desviaciones cuadráticas medias de

aproximadamente 4.3 cm^{-1} para PW y 4.0 cm^{-1} para FK. En líneas generales, el uso de PW mejora el cálculo de relaciones isotópicas y la descripción de algunas características espectrales, tales como la cuasi-degeneración en $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ y su desdoblamiento en $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$ para los dos modos libracionales de mayor frecuencia, aun cuando para los mismos la desviación cuadrática resultante es mucho mayor que usando FK.

De acuerdo a los resultados obtenidos, es sumamente importante considerar el acoplamiento de las coordenadas torsional y traslacionales. Aun cuando para el naftaleno, por ejemplo, se ha hallado una mezcla apreciable de vibraciones de la red y modos internos de baja frecuencia⁽⁸³⁾, el cristal de bifenilo constituye el primer caso estudiado para el cual un modo interno, la torsión, y modos externos, las traslaciones, pierden por completo su identidad en las vibraciones del cristal: de acuerdo a los autovectores calculados no es posible referirse a 4 de estos modos como "traslacionales" o "torsionales".

Es claro que este efecto aparecerá en cualquier cristal molecular para el cual las moléculas sufran un apreciable cambio conformacional al cristalizar: las fuerzas intermoleculares y algunas intramoleculares serán comparables, impidiendo el tratamiento perturbativo habitual. El cambio conformacional afectará en forma indirecta a diversos modos de vibración, aun aquellos relativamente desacoplados de las vibraciones de la red: para ellos también el método de cálculo empleado permite obtener información del campo interno de la molécula en el cristal. En

el cristal de bifenilo, en particular para el modo totalmente simétrico, el cálculo en el cristal confirma la hipótesis de atribuir el corrimiento de frecuencias esencialmente al endurecimiento del campo interno. También para los restantes modos internos la modificación estimada para el campo intramolecular es en el sentido cualitativamente esperado. Asimismo, como resultado de los cálculos se desprende que la configuración molecular plana es efectivamente la forma estable en el cristal, en tanto se acote superiormente la curvatura de la barrera de potencial torsional intramolecular para la forma plana, a través del parámetro $\nu_2 \leq 50-60 \text{ cm}^{-1}$ (Figs. 13a, 13b). Valores mayores de ν_2 resultarían incompatibles con la estructura cristalina observada experimentalmente.

Las coordenadas de base usadas en los cálculos anteriores son particularmente adecuadas para cristales como el estudiado, pues permiten una interpretación directa de los resultados. El cálculo ha sido posible aun cuando no se dispone de una información completa acerca del campo de fuerzas intramolecular, mientras que la separación a priori de la matriz dinámica ha simplificado apreciablemente el problema computacional. Sin embargo, debe hacerse notar que el cristal de bifenilo constituye un caso particularmente afortunado, pues la conformación plana de la molécula corresponde a un extremo - en este caso un máximo - del campo torsional interno. Si este no hubiera sido el caso, habrían sido necesarias modificaciones más sustanciales al método de cálculo, pues no sería posible dar formas cuadráticas separables a las energías interna e intermolecular.

Tabla XXI. Resumen de los resultados obtenidos para las frecuencias de libración y traslación-torsión para el cristal de $C_{12}H_{10}$ y comparación de los mismos con los resultados experimentales y valores calculados en las refs.(81) y (82) en las cuales no se considera el acoplamiento de modos internos y externos.

Exp. ^a	Sim.	Ref.(81) ^b		Ref.(82) ^c	Esta Tesis	
		PK	FPS		PK	PK
38	A_u	26.0	25.0	57	40.3	37.5
68	D_u	61.0	58.5		63.9	67.6
..	A_u				70.7	71.4
(68)	B_u			80	74.1	81.5
91	A_u	96.5	88.5	92	85.8	95.1
42	B_g	19.0	15.0	50	42.7	44.1
(54)	A_g	18.5	12.0	36	51.5	52.4
54	A_g	44.5	41.0	94	56.2	58.2
(54)	B_g	49.0	34.0	82	65.2	57.9
88	A_g	72.0	63.5	119	80.7	91.0
88	B_g	70.0	59.0	88	82.0	82.9
n		7	7	6	7	7
$[\sum(\Delta\nu)^2/n]^{1/2}$		14.2	19.7	22.3	4.5	3.2

a) Refs.(29), (35), (36), (56).

b) PK, FPS: cálculos efectuados usando parámetros de potencial de interacción átomo-átomo de Kitaigorodskii y Poltev-Sukhomukov, respectivamente.

c) Cálculos efectuados usando PK.

B - INTENSIDADES RELATIVAS RAMAN DE CRISTALES REVICULARES Y EL MO-
DELO DE GAS ORIENTADO.

Del análisis de aplicabilidad del modelo de gas orientado al cálculo de intensidades relativas Raman de vibraciones de la red en 11 cristales moleculares se desprende que sólo 2 de ellos (naftaleno y antraceno) cumplen claramente las condiciones impuestas por las hipótesis básicas del modelo. También el bifenilo puede ser incluido en esta categoría, con suposiciones adicionales sobre la interpretación de los espectros, mientras que para el hexaclorobenceno y α -p-diclorobenceno los datos son incompletos. Para los 6 cristales restantes, consideraciones a priori muestran que el modelo es inadecuado.

El cálculo realizado para 3 de estos cristales, utilizando campos de fuerzas disponibles, muestra que sólo en los cristales de naftaleno, antraceno, bifenilo y α -p-diclorobenceno el modelo produce resultados aproximadamente acordes con los datos experimentales.

Los resultados son desalentadores, pues la aplicabilidad a priori, que parece ser un criterio de confiabilidad en las intensidades calculadas, es sólo verificable si se dispone de los espectros polarizados, en cuyo caso la asignación de las bandas es asegurada experimentalmente. En consecuencia, la utilidad del modelo en cuanto a su capacidad de predicción de intensidades espectrales resulta severamente limitada: se ha mostrado que asignaciones basadas en los resultados del modelo pueden

facilmente ser erróneas. Por otra parte, no resulta evidente ninguna otra propiedad particular que permita diferenciar los cristales para los cuales el modelo es adecuado de aquellos para los cuales no lo es.

Por último, la incompatibilidad de las hipótesis básicas del modelo con diversos espectros polarizados lleva a una inmediata conclusión: la distribución electrónica en las moléculas debe distorsionarse apreciablemente durante los movimientos reticulares. Sólo un modelo más elaborado, posiblemente basado en cálculos de orbitales moleculares, permitirá establecer bajo que condiciones el simple modelo de gas orientado, en su forma actual, es una aceptable aproximación de orden cero para el cálculo de intensidades Raman de vibraciones de la red. Recientemente Schrader⁽⁸⁴⁾, como resultado del cálculo y medición de intensidades Raman en imidazola y tiurea, también ha cuestionado las hipótesis básicas del modelo de gas orientado.



Dr. Hernán A. Bonadeo

Director de Tesis



Lic. Enrique M. Burgos

REFERENCIAS.

- 1) R. McWeeny , The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics , Mathematical Methods , Vol.3 : Symmetry ; Pergamon Press (1963).
- 2) R. S. Knox y J. Gold , Symmetry in the Solid State ; W. A. Benjamin Inc (1964).
- 3) S. Bhagavantam , Crystal Symmetry and Physical Properties ; Academic Press (1966).
- 4) E. B. Wilson Jr , J. Chem. Phys. 7 , 1047 (1939).
- 5) M. V. Volkenstein, M. A. Eliashevich y B. I. Stepanov , Vibrations of Molecules , State Publishers of Technical and Theoretical Literature , Moscow-Leningrad (1949).
- 6) E. B. Wilson Jr, J. C. Decius y P. C. Cross , Molecular Vibrations , McGraw-Hill (1955).
- 7) G. Herzberg , Molecular Spectra and Molecular Structure , D. Van Nostrand (1945); Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules , D. Van Nostrand (1945).
- 8) K. Nakamoto , Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds , John Wiley and Sons (1963).
- 9) G. M. Barrow , Introduction to Molecular Spectroscopy , McGraw-Hill (1962).
- 10) C. V. Raman , Indian J. Phys. 2 , 387 (1928).
- 11) G. Landsberg y L. Mandelstam , Naturwissenschaften 16 , 557 (1928).
- 12) G. Placzek , Handbuch der Radiologie , Akademische Verlagsgesellschaft , Leipzig (1934). Vol VI , P 2 .
- 13) M. Davies , Infrared Spectroscopy and Molecular Structure , Elsevier Publishing Co. (1963). Cap VI , J. C. Evans , Raman Spectroscopy.

- 14) S. Montero Martin , Rev. Real Acad. Ciencias Ex. Fis. Nat. Madrid , 66(4) , 643 (1972).
- 15) S. Bhagavantam y T. Venkatarayud , Proc. Indian Acad. Sci. 9A , 224 (1929).
- 16) R. S. Halford , J. Chem. Phys. 14 , 8 (1946).
- 17) D. F. Hornig , J. Chem. Phys. 16 , 1063 (1948).
- 18) D. E. Williams , J. Chem. Phys. 45 , 3770 (1966).
D. E. Williams , J. Chem. Phys. 47 , 4680 (1967).
- 19) A. I. Kitaigorodskii , J. Chim. Phys. 65 , 6 (1966).
A. I. Kitaigorodskii , Acta Cryst. 18 , 585 (1965).
- 20) I. Harada y T. Shimanouchi , J. Chem. Phys. 46 , 2708 (1967).
I. Harada y T. Shimanouchi , J. Chem. Phys. 44 , 2016 (1966).
- 21) D. A. Dows , Physics and Chemistry of the Organic Solid State , Cap II , New York (1963).
- 22) O. Schnepp , Adv. At. Mol. Phys. 5 , 155 (1969).
O. Schnepp y E. Jacobi , Adv. Chem. Phys. 22 , 205 (1972).
- 23) Un excelente tratado que comprende los diferentes aspectos de la teoría de cristales moleculares, en su estado actual, a través de un conjunto de artículos, ha sido recientemente editado por S. Califano : Lattice Dynamics and Intermolecular Forces , Proc. of the Int. School of Physics "Enrico Fermi" , Course LV , Varena 1972 ; Academic Press Inc London (1975).
- 24) G. Taddei , H. Bonadeo, M. P. Marzocchi y S. Califano , J. Chem. Phys. 58 , 966 (1973).
- 25) H. Bonadeo y E. D'Alessio , Chem. Phys. Lett. 19 , 117 (1973).
- 26) P. A. Reynolds , J. K. Kjems y J. W. White , Symp. on Neutron Inelastic Scattering , Grenoble , France (1972) IAEA/SM-155/B-2.
- 27) A. Fruhling , J. Chem. Phys. 18 , 1119 (1950).
A. Fruhling , Ann. Phys. (Paris) , 6 , 40 (1951).

- 28) M. Suzuki, T. Yokoyama y M. Ito ; Spectrochim. Acta A 24 , 1091 (1968).
M. Suzuki y M. Ito , Spectrochim. Acta A 25 , 1017 (1969).
- 29) M. Ito, M. Suzuki y T. Yokoyama , "Excitons, Magnons and Phonons" , Proc. Int. Symp. Mol. Cryst., Beirut 1967 ; Cambridge U.P., London (1968).
- 30) G. R. Elliott y G. E. Leroi , J. Chem. Phys. 58 , 1253 (1973).
- 31) G. R. Elliott y G. E. Leroi , J. Chem. Phys. 59 , 1217 (1973).
- 32) M. Suzuki, T. Yokoyama y M. Ito , J. Chem. Phys. 50 , 3392 (1969).
- 33) Jarrel-Ash 25-300 Instruction Manual.
- 34) P. Bridgman , Proc. Am. Acad. 60 , 305 (1925).
- 35) A. Bree, C. Y. Pang y L. Rabeneck , Spectrochim. Acta , Part A , 27 , 1293 (1971).
- 36) B. Pasquier , Mol. Cryst. Liquid Cryst. 11 , 35 (1970).
- 37) R. C. Weast , "Handbook of Chemistry and Physics" (The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio , 51-st ed. , 1970-71). Pag. C716.
S. Seki y K. Suzuki , Bull. Chem. Soc. Japan 26 , 209 (1953).
- 38) R. S. Bradley y T. G. Cleasby , J. Chem. Soc. 1690 (1953).
- 39) R. S. Bradley y T. G. Cleasby , J. Chem. Soc. 1681 (1953).
- 40) N. Wakayama y H. Inokuchi , Bull. Chem. Soc. Japan , 40 , 2267 (1967).
- 41) P. N. Walsh y N. O. Smith , J. Chem. Eng. Data , 6 , 33 (1961).
- 42) Friz , Kuhlbörsch , Mehren y Reiter , Atomkernenergie 13 , 25 (1968).
- 43) H. Aleman y J. Lielmezs , Thermochim. Acta 7 , 69 (1973).
- 44) A. I. Krupnyj , K. C. Aleksandrov y H. S. Bielikova , Kristallografiya 15 , 589 (1970).

- 45) O. Bastiansen , Acta Chem. Scand. 3 , 403 (1949).
- 46) A. Sournia , V. Tabacick , G. Fleury y S. Suzuki , C. R. Acad. Sci., Ser B , 275(21) , 793 (1972).
- 47) I. A. Bogdanov y M. F. Vuks , Vestn. Leningr. Univ. 20(16), Ser. Fiz i Khim. 3 , 46 (1965).
- 48) E. D. Schmid y B. Brosa , J. Chem. Phys. 56(12) , 6267 (1972).
- 49) A. D'Annibales , L. Lunazzi , A. Boicelli y D. Macciantelli , J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 2 , 1396 (1973).
- 50) A. Gamba , G. F. Tantardini y M. Simonetta , Spectrochim. Acta , Part A , 28 , 1877 (1972).
- 51) D. Perahia y A. Pullman , Chem. Phys. Lett. 19 , 73 (1973).
- 52) A. Tajiri , S. Tagaki y M. Hatano , Bull. Chem. Soc. Japan , 46 , 1067 (1973).
- 53) P. Franchini y G. Sbrana , Trans. of the Faraday Soc. 66 , 572 (1970).
- 54) M. Dewar y A. Harget , Proc. Roy. Soc. Lond. A , 315 , 443 (1970).
- 55) J. Katton y E. Lippincott , Spectrochim. Acta 19 , 627 (1959).
- 56) G. Villermain Lecolier , B. Wyncke y A. Hadni , J. Chim. Phys. 68(11-12) , 1606 (1971).
- 57) A. Hargreaves y S. H. Rizvi , Acta Cryst. 15 , 365 (1962).
- 58) J. Trotter , Acta Cryst. 14 , 1135 (1961).
- 59) J. Robertson , Nature 191 , 593 (1961).
- 60) R. J. W. LeFevre y D. S. N. Murthy , Aust. J. Chem. 21 , 1903 (1968).
- 61) LANDOLT-BORNSTEIN (1951). L. Band , 3 Teil , Molekeln II , Pag 510.
- 62) M. F. Vuks , Optics and Spectr. 20 , 361 (1966).
- 63) B. Pasquier y J. M. Lebas , J. Chim. Phys. 64 , 765 (1967).

- 64) G. Zerbi y S. Sandroni , Spectrochim. Acta 24A , 483 (1968).
G. Zerbi y S. Sandroni , Spectrochim. Acta 24A , 511 (1968).
- 65) P. Friedman , R. Kopelman y P. Prasad , Chem. Phys. Lett. 24 , 15 (1974).
- 66) A. I. Kitaigorodskii , Organic Chemical Crystallography ; Consultants Bureau , New York (1961).
- 67) H. Bonadeo , M. P. Marzocchi , E. Castellucci y S. Califano , J. Chem. Phys. 57 , 4299 (1972).
- 68) D. E. Muller , T. Inoue , R. H. Larkin y H. D. Stidham , Spectrochim. Acta A 27 , 405 (1971).
- 69) D. Swanson , L. C. Brunel y D. A. Dows , J. Chem. Phys. (en prensa).
- 70) E. A. D'Alessio y H. Bonadeo , Chem. Phys. Lett. 22 , 559 (1973).
- 71) J. B. Bates, D. M. Thomas , A. Bandy y E. R. Lippincott , Spectrochim. Acta A 27 , 637 (1971).
- 72) D. A. Dows , L. Hsu , S. S. Mitra , O. Braffman , M. Hayek , W. B. Daniels y R. K. Crawford , Chem. Phys. Lett. 22 , 595 (1973).
- 73) D. W. J. Cruickshank , Acta Cryst. 10 , 504 (1957).
- 74) C. L. Cheng , D. S. N. Murthy y G. L. D. Ritchie , Aust. J. Chem. 25 , 1301 (1972).
- 75) D. W. J. Cruickshank , Acta Cryst. 9 , 915 (1956).
- 76) R. W. G. Wyckoff , Crystal Structures , Vol 6 , The Structure of Benzene Derivatives ; Interscience , New York (1969).
- 77) C. Dean , M. Pollack , B. M. Craven y G. A. Jeffrey , Acta Cryst. 11 , 710 (1958).
- 78) M. Ghelfenstein y H. Szwarc , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 14 , 283 (1971).
- 79) H. A. Stuart y V. Schiessl , Ann. Phys. 2 , 321 (1948).

- 80) E. Manghi , C. A. de Caroni , M. R. de Benyacar y M. J. de Abeledo , Acta Cryst. 23 , 205 (1967).
- 81) T. Luty , Mol. Cryst. Liquid Cryst. 17 , 327 (1972).
- 82) A. I. Kitaigorodskii y E. I. Mukhtarov , Opt. Spektrosk. 31 706 (1971).
- 83) G. S. Pawley y S. J. Cyvin , J. Chem. Phys. 52 , 4073 (1970).
G. S. Pawley , Discuss. of the Faraday Soc. 48 , 125 (1969).
- 84) B. Schrader , Angewandte Chemie , 12 , 882 (1973).