

Tesis de Posgrado

Estudio del cloroformo en estado cristalino a partir de datos de espectroscopía de infrarrojo y raman

Pomposiello, María Cristina

1978

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Pomposiello, María Cristina. (1978). Estudio del cloroformo en estado cristalino a partir de datos de espectroscopía de infrarrojo y raman. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1709_Pomposiello.pdf

Cita tipo Chicago:

Pomposiello, María Cristina. "Estudio del cloroformo en estado cristalino a partir de datos de espectroscopía de infrarrojo y raman". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1978.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1709_Pomposiello.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO DEL CLOROFORMO EN ESTADO CRISTALINO

A PARTIR DE DATOS DE LA LITERATURA


MARIA CRISTINA POMPOSIELLO

RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis se desarrollan temas relacionados con las propiedades vibracionales del cloroformo cristalino:

- I) La obtención de espectros de infrarrojo de alta resolución con luz polarizada para películas cristalinas orientadas de cloroformo a 77° K.
- II) La asignación de los modos vibracionales activos infrarrojos usando el modelo de gas orientado.
- III) La obtención de espectros Raman para policristales de cloroformo y cloroformo deuterado a distintas temperaturas.
- IV) Cálculos teóricos de las frecuencias internas y externas usando un modelo de interacción átomo-átomo.

Además, en esta Tesis se ha incluido una comparación entre el método de la "molécula gigante" y el tratamiento clásico de la dinámica de cristales moleculares.



Dr. Enrique A. D'Alessio



Lic. María C. Pomposiello

ESTUDIO DEL CLOROFORMO EN ESTADO CRISTALINO A PARTIR DE DATOS DE ESPECTROS-

COPIA DE INFRARROJO Y RAMAN

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

MARIA CRISTINA POMPOSIELLO

OCTUBRE 1978

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

Al Doctor Enrique A. D'Alessio, mi director de Tesis, quién además de , sugerirme el tema de estas investigaciones, me brindó abiertamente toda su co_laboración, su guía y enseñanza para el logro del presente trabajo.

Al Doctor Hernán A. Bonadeo, por su ayuda en la preparación de esta Te_sis, en particular, su permanente dedicación y esfuerzo, así como la crítica constructiva y sus consejos.

Al Doctor Enrique M. Burgos, por su apoyo, sus atinadas observaciones y el intercambio constante de ideas.

Al Doctor José F. Westerkamp y demás autoridades de la Facultad de Cien_{ci}as Exactas y Naturales, quienes me permitieron concurrir a la Comisión Nacio_nal de Energía Atómica para realizar esta Tesis.

Al Doctor Gerardo Videla y demás autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica, quienes me facilitaron el ingreso a esta institución y la posibilidad de usar instalaciones y equipos para llevar a cabo estas investiga_{ci}ones.

Al Señor Juan S. Orecchia, por su colaboración y asesoramiento en las tareas técnicas.

A CITEFA por el uso del instrumento Perkin -Elmer 225.

INDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE ILUSTRACIONES	vii
Capítulos	iii
I INTRODUCCION	1
II TEORIA	3
II-1 - Molécula libre	4
II-2 - Reglas de selección en infrarrojo y Raman	7
II-3 - Cristales moleculares	10
II-4 - Métodos de cálculo desarrollados para las vibraciones de cristales moleculares	12
III MOLECULA Y CRISTAL DE CLOROFORMO	21
III-1 - Molécula libre	22
III-2 - Efecto isotópico	26
III-3 - Cristal de cloroformo	27
IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
IV-1 - Productos químicos	36
IV-2 - Instrumentos	37
IV-3 - Técnicas de crecimiento de policristales y cristales orientados	39
V RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	40
V-1 - Espectros infrarrojo con luz polarizada del cloroformo cristalino	41
V-2 - Espectros Raman de policristales de cloroformo y cloroformo deuterado	56

Capítulos		Página
VI	CALCULO VIBRACIONAL PARA EL CRISTAL DE CLOROFORMO	72
	VI-1 - Resultados y discusión	73
Apéndices		
A	COMPARACION DEL METODO "MOLECULA GIGANTE" Y UN TRATAMIENTO DE DINAMICA CLASICA PARA EL ANALISIS VIBRACIONAL DE ALGU- NOS CRISTALES MOLECULARES	84
	A-1 - Resultados y discusión	85
B	- PROGRAMAS DE COMPUTACION	89
REFERENCIAS -		92

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
3.1 - Estructura molecular del cloroformo.	23
3.2 - Tabla de caracteres de las representaciones irreducibles del grupo puntual C_{3v}	24
3.3 - Frecuencias fundamentales del cloroformo observadas en infrarrojo y Raman.	25
3.4 - Estructura cristalina del cloroformo a 185°K	32
3.5 - Correlación entre el grupo molecular C_{3v} , el grupo de sitio C_s y el grupo factor D_{2h}	33
3.6 - Espectros observados en infrarrojo y Raman del cloroformo cristalino	34
5.1 - Espectros del cloroformo, frecuencias, asignaciones, polarización e intensidades integradas del cristal	45
5.2 - Modelo de gas orientado.	47
5.3 - Espectros observados en infrarrojo y Raman del cloroformo líquido y cristalino	59
5.4 - Frecuencias reticulares observadas en los espectros Raman del cloroformo cristalino a distintas temperaturas	60
5.5 - Frecuencias Raman observadas en cristales de cloroformo y cloroformo deuterado	61
6.1 - Matriz de rotación que relaciona las coordenadas atómicas en el sistema de ejes principales de inercia (XYZ) y el sistema cartesiano ortogonal (abc)	76
6.2 - Coordenadas atómicas en ejes principales de inercia.	77

Tabla	Página
6.3 - Parámetros de potencial de interacción átomo-átomo	78
6.4 - Frecuencias observadas y calculadas correspondientes a los modos internos activos infrarrojos del cloroformo cristalino a 185°K.	79
6.5 - Desdoblamientos observados y calculados para los modos <u>inter</u> nos activos infrarrojos del cloroformo cristalino a 185°K. .	80
6.6 - Frecuencias observadas y calculadas correspondientes a los modos internos activos Raman del cloroformo cristalino a 185°K.	81
6.7 - Desdoblamientos observados y calculados para los modos <u>inter</u> nos activos Raman del cloroformo cristalino a 185°K.	82
6.8 - Frecuencias reticulares calculadas y observadas del clorofor mo cristalino a 185°K.	83
A.1 - Frecuencias reticulares calculadas de cristales de antraceno, etileno, 1,2-trans-dicloroetano y cloroformo	87 y 88

INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura	Página
3.1 - Estructura criatalina del cloroformo.	29
3.2 - Estructura cristalina del cloroformo. Proyección (100). . . .	30
3.3 - Estructura cristalina del cloroformo. Proyección (001). . . .	31
5.1 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_1(A_1)$	48
5.2 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_2(A_1)$	49
5.3 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_3(A_1)$	50
5.4 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_4(E)$	51
5.5 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_5(E)$	52
5.6 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_6(E)$	53
5.7 - Modo vibracional $\nu_4(E)$ en muestras orientadas y no orientadas	54
5.8 - Modo vibracional $\nu_5(E)$ en muestras orientadas y no orientadas	55
5.9 - Espectro Raman del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_3(A_1)$	62
5.10- Espectro Raman del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\nu_4(E)$	63

Figura	Página
5.11 - Espectro Raman del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\gamma_5(E)$	64
5.12 - Espectro Raman del cloroformo cristalino.	
Modo vibracional $\gamma_6(E)$	65
5.13 - Espectro Raman del cloroformo cristalino.	
Modos reticulares	66
5.14 - Espectro Raman del cloroformo deuterado.	
Modo vibracional $\gamma_3(A_1)$	67
5.15 - Espectro Raman del cloroformo deuterado.	
Modo vibracional $\gamma_4(E)$	68
5.16 - Espectro Raman del cloroformo deuterado.	
Modo vibracional $\gamma_5(E)$	69
5.17 - Espectro Raman del cloroformo deuterado.	
Modo vibracional $\gamma_6(E)$	70
5.18 - Espectro Raman del cloroformo deuterado.	
Modos reticulares	71

CAPITULO I

INTRODUCCION

El análisis de las frecuencias vibracionales de cristales moleculares, provee una importante información sobre el campo de fuerzas intermoleculares. En los últimos años, los avances de la espectroscopía de baja frecuencia han permitido medir las frecuencias reticulares, proporcionando conocimiento adicional de las interacciones intermoleculares. Por otro lado, el uso intensivo de las computadoras electrónicas, ha estimulado el desarrollo de métodos de cálculo de las propiedades vibracionales de cristales moleculares. En tal sentido, es de gran utilidad obtener mayor información a partir de los resultados experimentales, así como estimar la validez de las aproximaciones y métodos de cálculo formulados.

El presente trabajo de Tesis pretende contribuir al estudio de las propiedades vibracionales del cloroformo cristalino mediante:

I) La obtención de espectros de infrarrojo de alta resolución con luz polarizada para películas cristalinas orientadas de cloroformo a 77°K.

II) La asignación de los modos vibracionales activos infrarrojos usando el modelo de gas orientado.

III) La obtención de espectros Raman para policristales de cloroformo y cloroformo deuterado a distintas temperaturas.

IV) Cálculos teóricos de las frecuencias internas y externas usando un modelo de interacción átomo-átomo.

Además, se presenta en esta Tesis, una comparación entre el método de "la molécula gigante" y un tratamiento clásico para el análisis vibracional de algunos cristales moleculares.

CAPITULO II

TEORIA

Las teorías de vibraciones de molécula libre y cristales moleculares, han sido estudiadas ampliamente por varios autores (1-20).

En este capítulo se dará solamente un breve resumen de la teoría de las vibraciones de la molécula libre, suponiendo que el lector está familiarizado con el tema.

Además, se expondrán las aproximaciones y métodos de cálculos usados en esta Tesis para el cómputo de propiedades dinámicas de cristales moleculares.

II-1 - MOLECULA LIBRE

Para el estudio de las vibraciones moleculares se ha adoptado el siguiente modelo molecular: a) La configuración de equilibrio de la molécula es conocida. b) La molécula se considera como un conjunto de masas puntuales (núcleos) que permanecen unidas en virtud de fuerzas intramoleculares. c) Estas fuerzas se aproximan a fuerzas elásticas que obedecen la ley de Hooke.

Los spins nucleares, de importancia en la determinación de intensidades de líneas rotacionales y componentes rotovibracionales, no son considerados en el análisis vibracional.

Por lo tanto, si una molécula posee n átomos, se necesitan $3n$ coordenadas para especificar cualquier movimiento de la misma. Es decir, existen $3n$ coordenadas independientes o grados de libertad de translación atómica, de los cuales 3 son las translaciones del centro de masa; 3 son las rotaciones de un sistema fijo a la molécula con respecto a otro fijo al espacio y $3n-6$ coordenadas de vibración molecular ($2n-5$ en moléculas lineales).

Las coordenadas de base generalmente utilizadas en el cálculo de frecuencias y modos normales de vibración son las siguientes: a) los desplazamientos cartesianos de los átomos, b) las mismas coordenadas pesadas en masa, c) las coordenadas internas, d) las coordenadas internas de simetría.

Las coordenadas internas describen los movimientos relativos de los átomos y están representadas por variaciones de distancia interatómica, variaciones de ángulo entre uniones y torsiones de las uniones. Estas coordenadas no son afectadas cuando la molécula se translada o rota.

Teniendo en cuenta la simetría de la molécula, es posible construir un conjunto de coordenadas internas y externas de simetría como combinaciones lineales de cualquiera de las bases anteriores. Estas nuevas coordenadas forman bases de representaciones reducidas del grupo puntual molecular.

El método que se usa para resolver el problema de las vibraciones moleculares, es llamado "FG" de Wilson (1 y 21). Este método consiste en resolver una ecuación secular de la forma:

$$\begin{vmatrix} FG & - \lambda E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

donde F representa la matriz de constantes de fuerza, G es una matriz que de-

pende de las masas atómicas y de la geometría de la molécula, E es la matriz unidad y $\lambda = 4 \pi^2 \nu^2$ siendo ν la frecuencia vibracional.

Este método permite determinar las coordenadas normales de vibración de finidas de un modo tal que las energías cinética y potencial toman las formas:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \dot{Q}_k^2 \\ U &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k Q_k^2 \end{aligned} \quad (2)$$

donde $\lambda_k = 4 \pi^2 \nu_k^2$ y ν_k es la frecuencia normal o fundamental de vibración de los átomos en el k-ésimo modo normal de vibración de la molécula con N grados de libertad vibracional.

El conjunto de coordenadas normales, que son combinaciones lineales de los desplazamientos cartesianos o de las coordenadas internas, tienen la ventaja, como se verá en los párrafos siguientes, de transformar el problema del oscilador N-dimensional en un problema de N osciladores armónicos unidimensionales.

La ecuación de onda para la parte vibracional en la base de coordenadas normales, es la siguiente:

$$-\frac{h^2}{8 \pi^2} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k Q_k^2 = E_v \Psi_v \quad (3)$$

donde E_v es la energía vibracional y h es la constante de Planck; y se resuelve separando variables:

$$\begin{aligned} \Psi_v(Q_1, Q_2, \dots, Q_N) &= \Psi_{v1}(Q_1) \Psi_{v2}(Q_2) \dots \Psi_{vN}(Q_N) \\ E_v &= \sum_{k=1}^N E_{vK} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \frac{\partial^2 \psi_{vk}(Q_k)}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \psi_{vk}(Q_k) = E_{vk} \psi_{vk}(Q_k) \quad (5)$$

$k=1,2,\dots,N$

Esta ecuación de onda es la ecuación de un oscilador armónico unidimensional expresada en términos de la coordenada normal Q_k . Por lo tanto, cada coordenada normal Q_k describe un modo normal de vibración en el cual todos los átomos vibran con la misma frecuencia ν_k y en fase. La solución es la función de onda siguiente:

$$\psi_{vk}(Q_k) = C_{vk} H_{vk} \left(\sqrt{W_k/\hbar} Q_k \right) \exp(-W_k Q_k^2 / 2\hbar) \quad (6)$$

y la energía:

$$E_{vk} = (1/2 + v_k) \hbar W_k \quad (7)$$

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

La solución general ψ_v del problema vibracional, se expresa entonces como el producto de las funciones de ondas ψ_{vQ} correspondientes a los N osciladores armónicos unidimensionales y la energía total como suma de las energías de los N osciladores armónicos; por lo tanto, un estado vibracional está caracterizado por N números cuánticos v_k .

II-2 - REGLAS DE SELECCION EN INFRARROJO Y RAMAN

Para determinar cuales transiciones producen absorción infrarroja o dispersión Raman observable, se deben usar consideraciones de simetría.

En la absorción infrarroja solamente se considera la interacción dipolar eléctrica, ya que los efectos debidos a los términos dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico, son usualmente mucho más débiles.

Por lo tanto, en la aproximación de interacción dipolar eléctrica, para que una transición sea permitida desde el estado ψ_v al estado $\psi_{v'}$ el elemento de matriz:

$$\langle v | \vec{M} | v' \rangle \quad (8)$$

donde \vec{M} es el operador momento dipolar eléctrico, debe ser no nulo.

La invariancia del elemento de matriz $\langle v | \vec{M} | v' \rangle$ frente a las operaciones de simetría del sistema, establece que el producto entre las autofunciones y el operador momento dipolar eléctrico, debe ser totalmente simétrico. Dado que, el estado fundamental es totalmente simétrico, solamente son permitidas las transiciones a estados de la misma simetría que alguna componente del momento dipolar eléctrico.

El momento dipolar eléctrico, expresado como un desarrollo en serie en la base de las coordenadas normales, tienen la forma:

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \text{términos superiores} \quad (9)$$

y si sólo se consideran los dos primeros términos del desarrollo en serie, el elemento de matriz se puede expresar:

$$\langle v | \vec{M} | v' \rangle = M_0 \langle v | v' \rangle + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v | Q_k | v' \rangle \quad (10)$$

El primer término se anula debido a la ortogonalidad de los polinomios de Hermite a menos que $v = v'$. Por lo tanto, el momento dipolar permanente M_0

responsable del espectro rotacional, no da lugar a transiciones entre estados vibracionales. El segundo término no se anula sólo si:

$$\Delta v_k = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta v_m = 0 \quad \forall m \neq k \quad \text{si} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (11)$$

El resultado neto de todas estas consideraciones puede resumirse de la siguiente manera: si se limita el desarrollo del momento dipolar a los dos primeros términos, y las funciones de onda vibracional se expresan como el producto de funciones de onda del oscilador armónico, entonces las transiciones permitidas son aquellas que involucran solamente el cambio unitario en un número cuántico correspondiente a una coordenada normal que modifique el momento dipolar molecular.

La actividad para las bandas Raman se determina considerando la misma aproximación (interacción dipolar eléctrica) que en el caso de absorción infrarroja.

El vector campo eléctrico (\vec{E}) de la radiación incidente, induce en la molécula un momento dipolar eléctrico (\vec{M}); la relación entre \vec{E} y \vec{M} es la siguiente:

$$\vec{M} = \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E} \quad (12)$$

siendo $\overleftrightarrow{\alpha}$ el tensor de polarizabilidad molecular.

En consecuencia, la probabilidad de transición Raman es proporcional a la suma de los cuadrados de los elementos de matriz:

$$\langle v | \alpha_{ij} | v' \rangle \quad i, j = x, y, z \quad (13)$$

Por lo tanto, las transiciones permitidas son aquellas que la función producto $\psi_v^* \psi_{v'}$ pertenece a la misma especie de simetría que alguna componente del tensor de polarizabilidad molecular. Teniendo en cuenta que el estado fundamental es totalmente simétrico, sólo son permitidas las transiciones desde el estado fundamental a estados de la misma simetría que alguna componente del tensor de polarizabilidad molecular.

Si se desarrolla en serie α_{ij} en función de las coordenadas normales adopta la forma:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \text{términos superiores.} \quad (14)$$

Debido a que la contribución de los términos superiores es despreciable, únicamente se tienen en cuenta los dos primeros términos; entonces el elemento de matriz es:

$$\langle v | \alpha_{ij} | v' \rangle = \alpha_{ij}^0 \langle v | v' \rangle + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v | Q_k | v' \rangle \quad (15)$$

El primer término no contribuye a la dispersión Raman; debe hacerse notar sin embargo, que la polarizabilidad molecular de equilibrio α_{ij}^0 determina la intensidad de la dispersión elástica Rayleigh. El segundo término en el desarrollo es el que determina la regla de selección.

De la misma manera que en la absorción infrarroja, la actividad de las bandas Raman queda determinada por la simetría del estado inicial y final; similarmente la regla de selección es:

$$\Delta v_k = \pm 1 \quad \text{y} \quad \Delta v_m = 0 \quad m \neq k \quad \text{si} \quad \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (16)$$

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

En la práctica, también se observan sobretonos y bandas de combinación en los espectros Infrarrojo y Raman. Esto se debe a dos causas: 1) La exclusión de términos mayores en el desarrollo en serie del momento dipolar eléctrico y de la polarizabilidad molecular. 2) La aproximación armónica del potencial.

Cabe señalar, que las diferencias de intensidades en las bandas fundamentales y los sobretonos justifica las aproximaciones formuladas.

Para concluir, es importante destacar que la intensidad de las bandas infrarrojas es proporcional a $\left| \frac{\partial M}{\partial Q} \right|^2$ y la intensidad de las bandas Raman a $\left| \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|^2$

II-3 - CRISTALES MOLECULARES.

Los cristales moleculares son arreglos periódicos de moléculas. El campo de fuerza intermolecular o cristalino, es generalmente mucho más débil que el campo de fuerza intramolecular o interno. Es por esta razón, que las moléculas no pierden su individualidad cuando forman un cristal molecular.

El modelo más simple de un cristal molecular es el de un "gas orientado" introducido por Pimentel (22). Como su nombre lo indica, el modelo consiste en suponer que el cristal está formado por un conjunto de N moléculas rígidamente orientadas en sus posiciones de equilibrio y que no interactúan entre sí. Este modelo predice el efecto de polarización en los espectros para diferentes orientaciones del cristal con respecto a la polarización de la luz incidente. Además, da cuenta de la pérdida de la estructura rotacional en las bandas vibracionales, pero no prevee importantes efectos observados en los espectros infrarrojos y Raman de cristales moleculares. Sin embargo, este modelo ha sido usado reiteradamente para la interpretación y asignación de espectros de cristales moleculares (23-25).

Además de los efectos de polarización y de la ausencia de la estructura rotacional en los espectros de cristales moleculares, los rasgos observados son los siguientes:

a) La aparición de múltipletes en lugar de las bandas espectrales de la molécula libre, significando una multiplicación de niveles de energía, y por lo tanto de las transiciones permitidas, debida a la interacción dinámica entre las moléculas que integran el cristal.

b) La modificación de la frecuencia del centro del multiplete con respecto a la frecuencia de la banda espectral de la molécula libre. Este corrimiento se debe a la interacción dinámica y al campo estático creado por las restantes moléculas en el sitio de cada molécula.

c) La posible disminución de la simetría de la molécula perturbada por el campo cristalino, puede provocar la alteración de las reglas de selección, modificándose la actividad de las bandas infrarrojas y Raman; y la ruptura de la degeneración de los niveles de energía de la molécula libre en el caso que ésta exista.

d) La aparición de un espectro de bandas a bajas frecuencias ($\nu \leq 150 \text{ cm}^{-1}$). Este nuevo conjunto de bandas observado únicamente en la fase cristalina, es atribuido a oscilaciones translacionales y libraciones de las moléculas sometidas al campo de fuerza intermolecular. Estos modos son denominados reticulares o externos.

Teniendo en cuenta estas características, las vibraciones moleculares en el cristal se pueden dividir en dos grupos:

- 1) Modos internos o moleculares.
- 2) Modos externos o reticulares.

Los primeros están determinados principalmente por el campo intramolecular y perturbados por el campo intermolecular. Los segundos están determinados por el campo intermolecular, y por lo tanto dependen fuertemente de las posiciones y orientaciones de las moléculas. Debido a esto último, se observan fuertes corrimientos de las frecuencias al variar la temperatura del cristal.

Como las frecuencias correspondientes a las vibraciones internas, son generalmente más altas (típicamente 1000 cm^{-1}) que las correspondientes a las vibraciones reticulares, se puede hacer una conveniente separación entre vibraciones intramoleculares y vibraciones intermoleculares, y tratarlas a los efectos del cálculo en forma independiente. Esta aproximación no es siempre correcta: cuando existen modos internos de muy baja frecuencia, los modos externos se acoplan fuertemente a estos, y es necesario tener en cuenta este efecto.

II-4 - MÉTODOS DE CÁLCULO DESARROLLADOS PARA LAS VIBRACIONES DE CRISTALES MOLECULARES.

Las propiedades dinámicas de los cristales moleculares han sido objeto de numerosos estudios; los primeros cálculos fueron realizados para el benceno cristalino por Harada y Shimanouchi (16-17). Otros artículos y recopilaciones sobre el tema, son los de Dows (26), Schnepf (18-19), y Califano (27).

Generalmente, para calcular las frecuencias cristalinas, la composición de los modos normales y la energía del cristal por molécula se usan los siguientes métodos: 1) El método de la "molécula gigante" desarrollado por Shimanouchi (28-29). 2) Un tratamiento clásico de Born y Huang (30) extendido a cristales moleculares (31). En la mayoría de los casos, es necesario suponer algún modelo de energía potencial de las moléculas que forman el cristal; únicamente con cristales muy simples se pueden hacer cálculos ab-initio sin suposiciones previas.

Si el cristal posee suficiente simetría, las frecuencias se pueden expresar como función de un número limitado de parámetros o "constantes de fuerza", las cuales pueden ser ajustadas con un método similar al descrito por Wilson (1,21) para la molécula libre. Por lo general, el número de parámetros es mucho más grande que el número de frecuencias observadas; por tal razón, es útil establecer una forma explícita del potencial V que contenga un número reducido de parámetros para representar de una manera más realista las interacciones en el cristal. Este potencial tiene la ventaja de correlacionar magnitudes físicas observables tal como la energía del cristal, estructura cristalina, movimientos reticulares, acoplamientos entre y con las vibraciones intramoleculares, comportamiento elástico, etc.

Si sólo se considera la interacción de pares moleculares, el potencial intermolecular V se expresa de la siguiente forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\nu} V_{\alpha\mu}^{\beta\nu} \quad \begin{array}{l} \text{con } \mu = \nu \\ \text{cuando } \alpha = \beta \end{array} \quad (17)$$

donde $V_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$ representa el potencial de interacción entre la molécula μ de la

celda α y la molécula ν de la celda β .

Existen distintos modelos del potencial de interacción molécula- molécula. Las diferencias entre los distintos modelos, consiste en expresar el potencial como: a) una expansión multipolar centrada en las moléculas, b) una suma de todas las posibles interacciones centrales entre átomo-átomo no ligados de la forma de Lennard-Jones (6-12) ó Buckingham (6-exp.), c) una combinación de un potencial central y términos de una expansión multipolar ó d) otras formas.

El modelo de interacción átomo-átomo entre átomos no ligados, parece ser una de las mejores descripciones de las fuerzas intermoleculares, capaz de reproducir propiedades estáticas y dinámicas de cristales moleculares.

En esta Tesis, el potencial molécula-molécula es expresado como suma de potenciales centrales átomo-átomo de la forma de Buckingham, de modo que:

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

donde i, j designan átomos pertenecientes a las moléculas $\alpha\mu, \beta\nu$ respectivamente. Reemplazando por simplicidad:

$$V_{\alpha\mu\beta\nu}^{\beta\nu j} = V_{ij} \quad r_{\alpha\mu\beta\nu}^{\beta\nu j} = r_{ij} \quad (19)$$

$$V_{ij} = A_{ij} \exp. (- B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (20)$$

Los parámetros A_{ij}, B_{ij} y C_{ij} que dependen de la naturaleza de los átomos i y j involucrados en la interacción, pueden obtenerse a partir de las propiedades físicas de un conjunto de cristales moleculares relacionados.

Nosotros hemos usado tres juegos distintos de parámetros de potencial; para los cristales que contienen moléculas con átomos de hidrógeno y carbono se emplearon los parámetros determinados por Williams (12-13), para los cristales que contienen además moléculas con átomos de cloro, se usaron el conjunto obtenido por Bonadeo y D'Alessio (32), y el empleado por Dashevsky (33).

Los cálculos de los modos internos y externos de los cristales moleculares, usando un potencial intermolecular, son generalmente confinados al origen

de la zona de Brioullin, es decir, a los modos ópticamente activos que corresponden a las vibraciones del cristal con $|\vec{k}| : 0$ (\vec{k} : vector de onda). Esta restricción se debe a que los espectros Raman e infrarrojo sólo permiten observar transiciones monofonónicas entre estados vibracionales del cristal con $|\vec{k}| = 0$, es decir, estados para los cuales todas las celdas oscilan en fase. Este hecho se debe a que la longitud de onda de la radiación infrarroja y visible son mucho mayores que las dimensiones de la celda unitaria, a , y la conservación del impulso en el proceso de absorción o dispersión inelástica de fotones establece:

$$\frac{1}{a} \gg \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d} = k \quad (21)$$

siendo λ_i y λ_d las longitudes de onda del fotón incidente y dispersado (si existe).

A continuación, se presentará un breve resumen del método de la "molécula gigante" y se expondrá el método de cálculo empleado en esta Tesis.

METODO DE LA "MOLECULA GIGANTE"

El método de la "molécula gigante" ha sido desarrollado por Shimanouchi y colaboradores (28-29) en la aproximación armónica, y es una extensión del método "FG" para molécula libre de Wilson (1,21). Las frecuencias normales de vibración del cristal se obtienen resolviendo una ecuación secular, que simbólicamente se escribe de la siguiente forma:

$$\left| G F - \lambda E \right| = 0 \quad (22)$$

siendo G la matriz inversa de la energía cinética, F es la matriz de energía potencial, $\lambda = 4\pi^2 \nu^2$ siendo ν la frecuencia de vibración y E una matriz unidad.

Si el cristal es infinito, los órdenes de G y F son también infinitos. Sin embargo, estas matrices pueden factorizarse en bloques finitos, usando las

siguientes coordenadas de simetría:

$$u_{\mu}(\vec{k}) = (1/N)^{1/2} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha\mu}) \quad (23)$$

siendo \vec{k} el vector de onda, $u_{\alpha\mu}$ es la coordenada de la molécula μ en la celda α y $\vec{r}_{\alpha\mu}$ es un vector que une la molécula α con una molécula arbitraria tomada como referencia. Estas coordenadas de simetría satisfacen las condiciones de contorno y son base de representaciones irreducibles del subgrupo translacional.

De esta manera, para cada valor del vector de onda \vec{k} se obtiene una ecuación secular de la forma:

$$|G(k)F(k) - \lambda(k)E| = 0 \quad (24)$$

Para los modos ópticamente activos las coordenadas de simetría se reducen

$$u_{\mu}(0) = (1/N)^{1/2} \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu} \quad (25)$$

y las matrices $G(0)$ y $F(0)$ se expresan como:

$$\begin{aligned} G_{pr}(0) &= \sum_{\alpha} G_{pr\alpha} \\ F_{pr}(0) &= \sum_{\alpha} F_{pr\alpha} \end{aligned} \quad (26)$$

Las coordenadas $u_{\mu}(0)$ son convenientemente expresadas en términos de las coordenadas fijas a la molécula $X(0)$. Estas coordenadas $X(0)$ están relacionadas con las coordenadas internas $R(0)$ y con las coordenadas cartesianas fijas al cristal $Y(0)$, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} R(0) &= A'(0)X(0) \\ Y(0) &= A''(0)X(0) \end{aligned} \quad (27)$$

donde las matrices A' y A'' se obtienen a partir de la estructura cristalina.

En la base de coordenadas $X(0)$, la matriz $F(0)$ se convierte en una suma de dos matrices $F'(0)$ y $F''(0)$ relacionadas con el potencial intra-intermolecular respectivamente, siendo:

$$\begin{aligned} F'(0) &= A'(0)F_R(0)A'(0) \\ F''(0) &= A''(0)F_Y(0)A''(0) \end{aligned} \quad (28)$$

donde $F_R(0)$ es la parte correspondiente del potencial intramolecular en las coordenadas internas $R(0)$ y $F_Y(0)$ es la parte del potencial intermolecular en las coordenadas cartesianas fijas al cristal $Y(0)$.

La matriz $G(0)$ en esta base se expresa:

$$G(0) = M^{-1} \quad (29)$$

donde M es la matriz diagonal de las masas atómicas.

La ecuación secular finalmente queda reducida a:

$$\left| M^{-1/2}(F'(0) + F''(0))M^{-1/2} - E \lambda(0) \right| = 0 \quad (30)$$

Resolviendo esta ecuación se obtienen todas las frecuencias normales ópticamente activas del cristal, incluyendo las tres raíces nulas correspondientes a los tres modos traslacionales del cristal.

En este método, el potencial de interacción entre átomos pertenecientes a distintas moléculas se expresa como:

$$V_{ij} = V_e + \left(\frac{1}{2} V_{ij} / r_{ij}^2 \right)_0 r_{ij}^2 \quad (31)$$

siendo r_{ij} la distancia entre los átomos i y j . Las constantes de fuerza obtenidas de esta forma se reducen a la base de coordenadas cartesianas fijas a la molécula, determinando la matriz potencial intermolecular $F''(0)$.

Sin embargo, es importante destacar que la ecuación (31) constituye una aproximación, teniendo en cuenta que un par individual de átomos i y j , no están ubicados justo en el mínimo de V_{ij} y las derivadas primeras $(\partial V_{ij} / \partial r_{ij})_0$ no pueden ser despreciadas en el desarrollo del potencial de interacción. Como los r_{ij} forman un conjunto de coordenadas redundantes a pesar de que:

$$\sum_{ij} \left(\partial V_{ij} / \partial r_{ij} \right)_0 = 0 \quad (32)$$

cada término individual de la suma no se anula. Estos términos dan cuenta de las tensiones en el cristal y son similares a las tensiones en un anillo molecular o al término lineal que aparece en un potencial del tipo Urey-Bradley.

TRATAMIENTO CLASICO DE BORN Y HUANG EXTENDIDO A CRISTALES MOLECULARES

Este método ha sido desarrollado por Taddei et al. (31), como una extensión a cristales moleculares del tratamiento clásico descrito por Born y Huang (30).

El problema se plantea usando un conjunto de coordenadas normales no redundantes de la molécula libre ($3N-6$), siendo N el número de átomos y b) las coordenadas de Eckart, como coordenadas de translación y rotación pesadas en masa.

La energía potencial y la energía cinética expandida en términos de las coordenadas moleculares y teniendo en cuenta la aproximación armónica, tiene la forma:

$$V = 1/2 \sum_{\alpha\mu} \left[\sum_n \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial Q_{\alpha\mu n}^2} \right)_0 Q_{\alpha\mu n}^2 + \sum_{\beta\gamma} \sum_{lm} \left(\frac{\partial^2 V_c}{\partial Q_{\alpha\mu l} \partial Q_{\beta\gamma m}} \right)_0 Q_{\alpha\mu l} Q_{\beta\gamma m} \right] \quad (33)$$

$$T = 1/2 \sum_{\alpha\mu} \sum_l \bar{Q}_{\alpha\mu l}^2 \quad (34)$$

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

La energía potencial se expresa como un desarrollo en serie hasta el término cuadrático de una función potencial suma de un potencial interno V_m y un potencial externo V_c , ($V = V_m + V_c$).

La condición de equilibrio es la siguiente:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_0 = \left(\frac{\partial V_m}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_0 + \left(\frac{\partial V_c}{\partial Q_{\alpha\mu l}} \right)_0 = 0 \quad (35)$$

El primer término de la ecuación (35) contiene solamente las derivadas segundas del potencial intramolecular V_m con respecto a las coordenadas internas. En principio V_m debería ser el potencial intramolecular relativo a la molécula colocada en su real posición en el cristal. Si la deformación de la molécula es despreciable, en la red cristalina se puede aproximar el campo intramolecular en el cristal con el campo intramolecular de la molécula libre. En

esta aproximación, las derivadas segundas de V_m son los autovalores de la ecuación secular para la molécula libre y los $Q_{\alpha\mu 1}$ son las coordenadas normales; por lo tanto, para cualquier l se satisface que:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial Q_{\alpha\mu 1}} \right)_0 = 0 \quad (36)$$

El segundo término de la ecuación (33) contiene todas las segundas derivadas del potencial intermolecular V_c con respecto a las coordenadas normales de los modos internos y externos. En consecuencia, en esta aproximación la condición de equilibrio para el potencial intermolecular es:

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial Q_{\alpha\mu 1}} \right)_0 = 0 \quad (37)$$

Usando coordenadas que son base de representaciones irreducibles del grupo translacional es posible simplificar la ecuación. Estas coordenadas de simetría son:

$$Q_{\nu m}(\vec{k}) = 1/\sqrt{L} \sum Q_{\beta \nu m} \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\beta}) \quad (38)$$

siendo \vec{k} el vector de onda, \vec{r}_{β} un vector que une la celda unidad con la celda arbitraria tomada como referencia, L es el número de celdas unidad.

En esta nueva base de coordenadas V se expresa como:

$$V = 1/2 \sum_k \sum_{\mu} \left[\sum_l Q_{\mu 1}^2(\vec{k}) + \sum_{\nu} \sum_{lm} F_{\mu 1}^{\nu m}(\vec{k}) Q_{\mu 1}^*(\vec{k}) Q_{\nu m}(\vec{k}) \right] \quad (39)$$

siendo:

$$F_{\mu 1}^{\nu m}(\vec{k}) = \sum_{\beta} \exp(-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\beta}) \left(\partial^2 V_c / \partial Q_{1\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m} \right)_0 \quad (40)$$

La ecuación tiene la forma:

$$\left| F_{\mu 1}^{\nu m}(\vec{k}) - (\lambda(\vec{k}) - \lambda_1) \delta_{\mu\nu} \delta_{1m} \right| = 0 \quad (41)$$

con $\lambda(\vec{k}) = 4\pi^2 \nu_k^2$, $\lambda_1 = 4\pi^2 \nu_1^2$; $\nu(\vec{k})$ y ν_1 son las frecuencias de los

modos normales cristalinos y las frecuencias de los modos normales de la molécula libre, respectivamente.

Para los modos ópticamente activos, si se usan las coordenadas normales de simetría, que forman la base de las representaciones irreducibles del grupo de sitio, la ecuación secular es factorizada en bloques. Cada uno de esos bloques pueden ser nuevamente factorizados usando coordenadas de la simetría del grupo de intercambio que se forman como combinaciones lineales de las coordenadas normales.

Si se consideran interacciones de a pares moleculares, los elementos de la matriz $F_{\mu 1}^{\nu m(0)}$ se calculan de la siguiente manera:

$$F_{\mu 1}^{\nu m(0)} = \sum' \left(\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\beta \nu}}{\partial Q_{1\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m}} \right)_0 + \sum_{\mu'} \sum' \left(\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\beta \nu}}{\partial Q_{1\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m}} \right)_0 \quad (42)$$

siendo $V_{1\mu}^{\beta \nu}$ el potencial de interacción entre la molécula μ de la celda de referencia y la molécula ν de la celda β . La prima indica en la primera suma que cuando $\nu = \mu$ los términos con $\beta = 1$ son omitidos y para la segunda suma cuando $\nu = \beta$ y $\beta \neq 1$.

En función del potencial central átomo-átomo, las constantes de fuerza intermoleculares están dadas por:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\beta \nu}}{\partial Q_{1\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m}} \right)_0 = \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \right)_0 \left(\frac{\partial r_i}{\partial Q_{1\mu 1}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \frac{\partial r_j}{\partial Q_{\beta \nu m}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_j} \right) + \left(\frac{V_{ij}}{r_{ij}} \right)_0 \left(\frac{\partial r_i}{\partial Q_{1\mu 1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial r_j}{\partial Q_{\beta \nu m}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_j} \right) \right) \quad (43)$$

donde $\frac{\partial r_i}{\partial Q_{\beta \nu m}}$ es el vector de los desplazamientos cartesianos de la molécula aislada.

La ecuación (43) puede ser expresada en la forma tensorial, como:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\beta \nu}}{\partial Q_{1\mu 1} \partial Q_{\beta \nu m}} \right) = \left(\frac{\partial \tilde{\pi}}{\partial Q_{\beta \nu m}} \right) \Pi \left(\frac{\partial \pi}{\partial Q_{1\mu 1}} \right) \quad (44)$$

$$\mathbb{I} = -\frac{1}{r_{ij}} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0 \mathbb{E}_{3N} + \left[\frac{1}{r_{ij}^3} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0 - \frac{1}{r_{ij}^2} \left(\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \right)_0 (r_i - r_j)(r_i - r_j) \right] \quad (45)$$

donde $\partial/\partial Q$ es un vector de orden $3N$.

Es importante destacar cual es la principal diferencia entre el método de la molécula "gigante" y el tratamiento clásico de Born y Huang para cristales moleculares.

Como se recordará, el método de la "molécula gigante" utiliza el conjunto de coordenadas fijas a la molécula y calcula las constantes de fuerza a partir de:

$$V_{ij} = V_e + \left(\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \right)_0 \delta r_{ij}^2 \quad (46)$$

Cuando se usa un conjunto de coordenadas no redundantes, las constantes de fuerza se expresan:

$$\frac{\partial^2 V_e}{\partial Q_{1\mu} \partial Q_{\rho} \partial m} = \sum_{ij} \left[\left(\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \right)_0 \frac{\partial r_{ij}}{\partial Q_{1\mu}} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial Q_{\rho} \partial m} + \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0 \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial Q_{1\mu} \partial Q_{\rho} \partial m} \right] \quad (47)$$

Es decir, la diferencia consiste en que el primer método no tiene en cuenta los términos lineales $\left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0$ y el segundo si lo tiene. Por lo tanto, esto conduce apreciables discrepancias cuando se compara los resultados obtenidos por ambos procedimientos. Obviamente, si en la ecuación (47) se omite el término lineal $\left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0$ ambos métodos de cálculo darán resultados idénticos.

CAPITULO III

MOLECULA Y CRISTAL DE CLOROFORMO

En este capítulo se detallarán los datos relativos a las características del cloroformo, necesarias para la realización de esta Tesis.

Se describirá la estructura molecular, se dará una clasificación de los modos normales vibracionales de la molécula libre y los espectros correspondientes. A continuación se discutirá el efecto isotópico y por último se presentará la estructura cristalina, la clasificación de los modos normales y una revisión bibliográfica de los resultados experimentales obtenidos anteriormente a la realización de esta Tesis.

III-1 - MOLECULA LIBRE

Jen y Lide (34) determinaron los parámetros estructurales del cloroformo por Espectroscopía de Microondas. Los resultados se presentan en la Tabla (3.1). La molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v} , cuya tabla de caracteres puede verse en la Tabla (3.2). Posee tres modos normales vibracionales totalmente simétricos de la especie A_1 y tres doblemente degenerados de la especie E. Como lo indica la Tabla (3.2) los modos de simetría A_1 y E son simultáneamente activos en infrarrojo y Raman.

Se han hecho numerosas investigaciones para determinar experimentalmente las frecuencias fundamentales del cloroformo líquido y gaseoso. A partir de los espectros infrarrojos y Raman obtenidos, se han asignado las bandas observadas. En la Tabla (3.3) se presentan los resultados experimentales de las frecuencias fundamentales con sus asignaciones.

TABLA (3.1) - Estructura molecular del cloroformo.

a) distancia-interatómica	r (C-H)	: (1.100 \pm 0.004) Å
	r (C-Cl)	: (1.758 \pm 0.001) Å
b) ángulo de valencia	α (ClCCl)	: (111.3 \pm 0.2) °
	α (HCCl)	: (107.6 \pm 0.2) °
c) momento de inercia	I_A	: 294.66 (a m u Å ²)
	I_B	: 153.05 (a m u Å ²)

TABLA (3.2) - TABLA DE CARACTERES DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES DEL
GRUPO PUNTUAL C_{3v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Simetrías	
A_1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}; \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(\alpha_{zz} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}); (\alpha_{yx}, \alpha_{zx})$

TABLA (3.3) FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DEL CHCl₃ OBSERVADAS EN

INFRARROJO Y RAMAN UNIDADES (cm^{-1}).

FREC.	GAS		LIQUIDO		
	INFRARROJO		INFRARROJO	RAMAN	
A ₁	a) 3034.0	b) 3034.2	a) 3021.0	c) 3019.0	a) 3018.2
	681.0	676.0	667,0	668.0	667.4
	-----	366.8	366.4		366.4
E	1220.0	1221.0	1217.0	1213.0	1215.6
	771.0	775.0	761.0	759.0	761.5
	-----	259.9			261.1

a) Ref. (35)

b) Ref. (36)

c) Ref. (37)

III-2 - EFFECTO ISOTOPICO

El cloro natural contiene 75.4 % de ^{35}Cl y 24.6 % de ^{37}Cl ; por lo tanto existen cuatro variedades isotópicas del cloroformo: 1) $\text{CH}^{35}\text{Cl}_3$ (49.%), 2) $\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ (41 %), 3) $\text{CH}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ (9 %) y 4) $\text{CH}^{37}\text{Cl}_3$ (1 %).

Debido a la sustitución isotópica la simetría de las moléculas puede o no ser alterada; en este caso 1) y 4) conservan la simetría C_{3v} y 2) y 3) simetría C_s . Según la tabla de correlación entre los grupos C_{3v} y C_s la especie $A_1(C_{3v})$ se correlaciona con la especie $A'(C_s)$ y la especie $E(C_{3v})$ con las especies $A'(C_s)$ y $A''(C_s)$. Por lo tanto, debido al efecto isotópico las bandas A_1 se desdoblan en cuatro líneas y las bandas E en seis líneas.

King (38) calculó las frecuencias fundamentales para las cuatro variedades isotópicas, usando el método "FG" de Wilson (1,21), con un campo de fuerzas intramolecular con parámetros transferidos de otras moléculas (39).

Las conclusiones obtenidas por él sobre los corrimientos isotópicos para moléculas de la forma CRCL_3 son las siguientes:

1) No es esperable observar desdoblamientos en bandas fundamentales de frecuencias mayores de 1000 cm^{-1} , porque en ellas los átomos de cloro se mueven muy poco.

2) Las bandas fundamentales por debajo de 500 cm^{-1} muestran en todos los casos desdoblamientos isotópicos, debido a que los cloros se mueven significativamente.

Los resultados experimentales obtenidos por King junto con sus conclusiones, son muy útiles pues permiten distinguir los desdoblamientos isotópicos con los desdoblamientos debidos al campo cristalino, habida cuenta que en ciertos casos los desdoblamientos son del mismo orden.

III-3 - CRISTAL DE CLOROFORMO

Fourme y Renaud (40) determinaron la estructura cristalina del cloroformo a 185°K por difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos por Fourme y Renaud, a pesar de ser erróneos en la posición de los hidrógenos, muestran que el cloroformo cristaliza en el sistema ortorrómbico. El grupo espacial es $Pnma$ (D_{2h}^{16}) con cuatro moléculas por celda unidad ubicada en sitios de simetría C_s . Fig. (3.1-3.3).

Los parámetros de la red y las posiciones atómicas se presentan en la Tabla (3.4). En cada molécula tres átomos (Cl_{II}, C, H) están en posiciones especiales (y/b: $1/4$ ó $3/4$), los otros átomos de cloro (Cl_I, Cl_{III}) están en posiciones generales. Los ángulos de valencia tienen un valor de $(109 \pm 2)^\circ$ característicos de una molécula tetraédrica. Las tres distancias C-Cl son iguales a $(1,750 \pm 0,015 \text{ \AA})$.

La Tabla (3.5) muestra la correlación entre el grupo molecular (C_{3v}), el grupo de sitio (C_s) y el grupo factor (D_{2h}). Las bandas de simetría A_1 , en la molécula aislada, se desdoblan en el cristal en cuatro componentes. Dos de ellas: A_g y B_{2g} , activas Raman y dos B_{1u} y B_{3u} activas en infrarrojo polarizadas a lo largo de los ejes cristalinos c y a respectivamente.

Debido a que las moléculas se encuentran en sitios de simetría C_s , las bandas E tienen un desdoblamiento en dos componentes A' y A'' ; cada una de esas bandas sufre otro desdoblamiento por grupo factor. Las bandas A' se desdoblan en B_{1u} y B_{3u} activas en infrarrojo y en A_g y B_{2g} activas Raman. Las bandas A'' se desdoblan en A_u inactiva, en B_{2u} activa en infrarrojo y con polarización según el eje b cristalino y en B_{1g} y B_{3g} activas Raman.

Lisitas y Tayashchenko (41) midieron la dependencia de las frecuencias vibracionales ν_1 , ν_4 y ν_5 del cloroformo cristalino con la temperatura. Las experiencias fueron realizadas con baja resolución y sus conclusiones acerca del modelo cristalino son erróneas. En su modelo, el cristal contiene dos moléculas por celda unidad, con sus ejes C_3 prácticamente paralelos. Este trabajo ofrece muy poca ayuda para la asignación de los modos intramoleculares del cristal.

Kimoto y Yamada (42) midieron la intensidad absoluta de las bandas de infrarrojo para el cloroformo cristalino y encontraron desdoblamientos en algunas frecuencias fundamentales. Ver Tabla (3.6).

Recientemente Shurvell (43) obtuvo espectros Raman de películas policristalinas del cloroformo a 77°K. Los resultados se presentan en la Tabla (3.6).

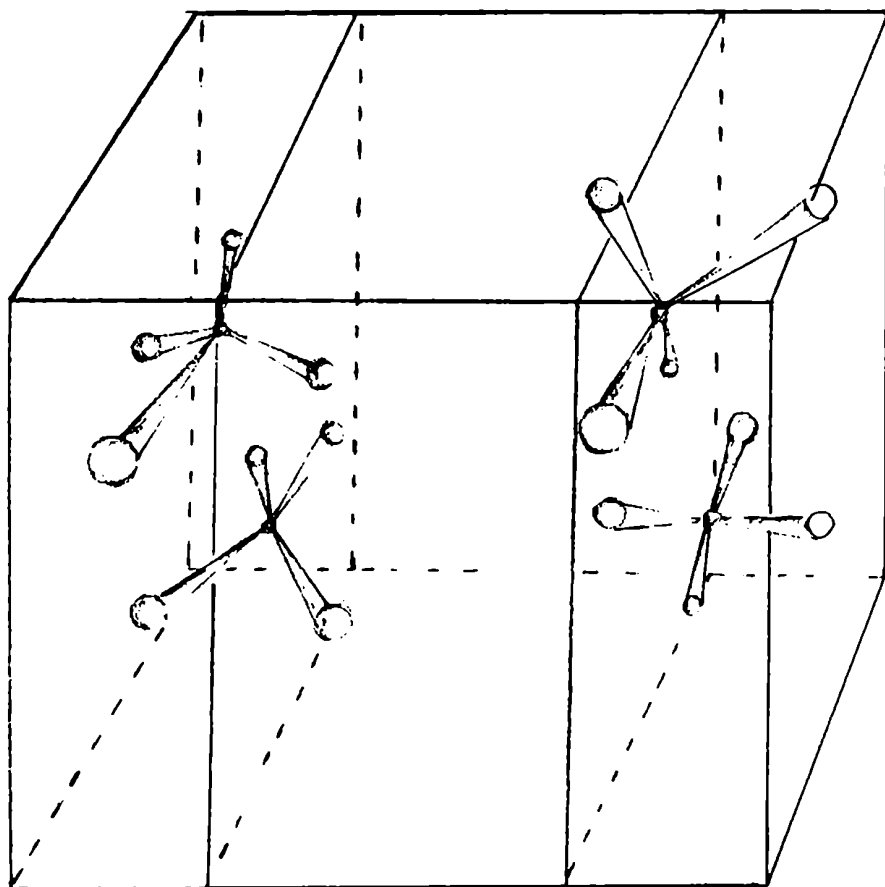


FIGURA 3-1 - Estructura cristalina del cloroformo.
Sistema ortorrómbico, grupo espacial $Pnma$ (D_{2h}^{16}).

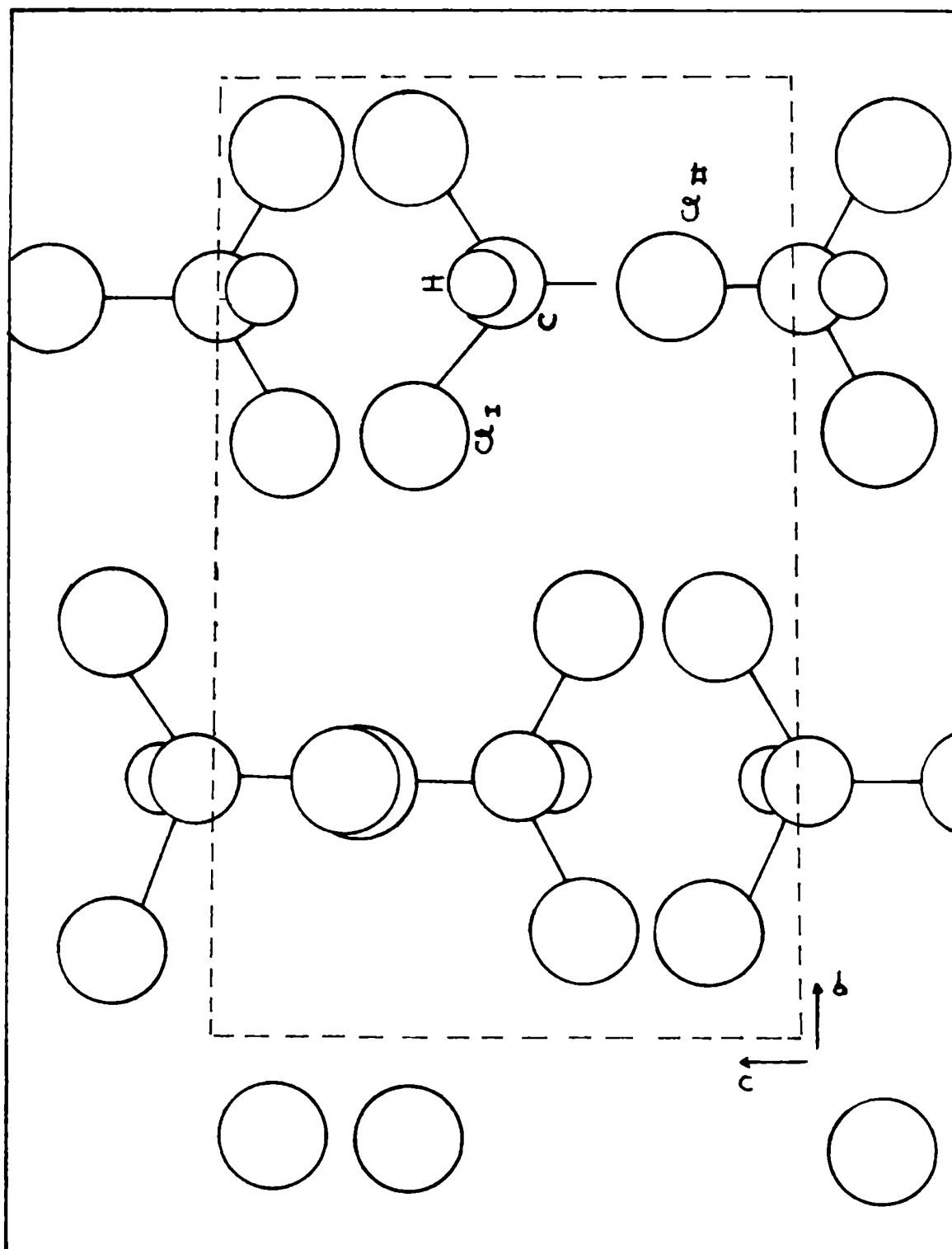


FIGURA 3-2 - Estructura cristalina del cloroformo. Proyección (100).

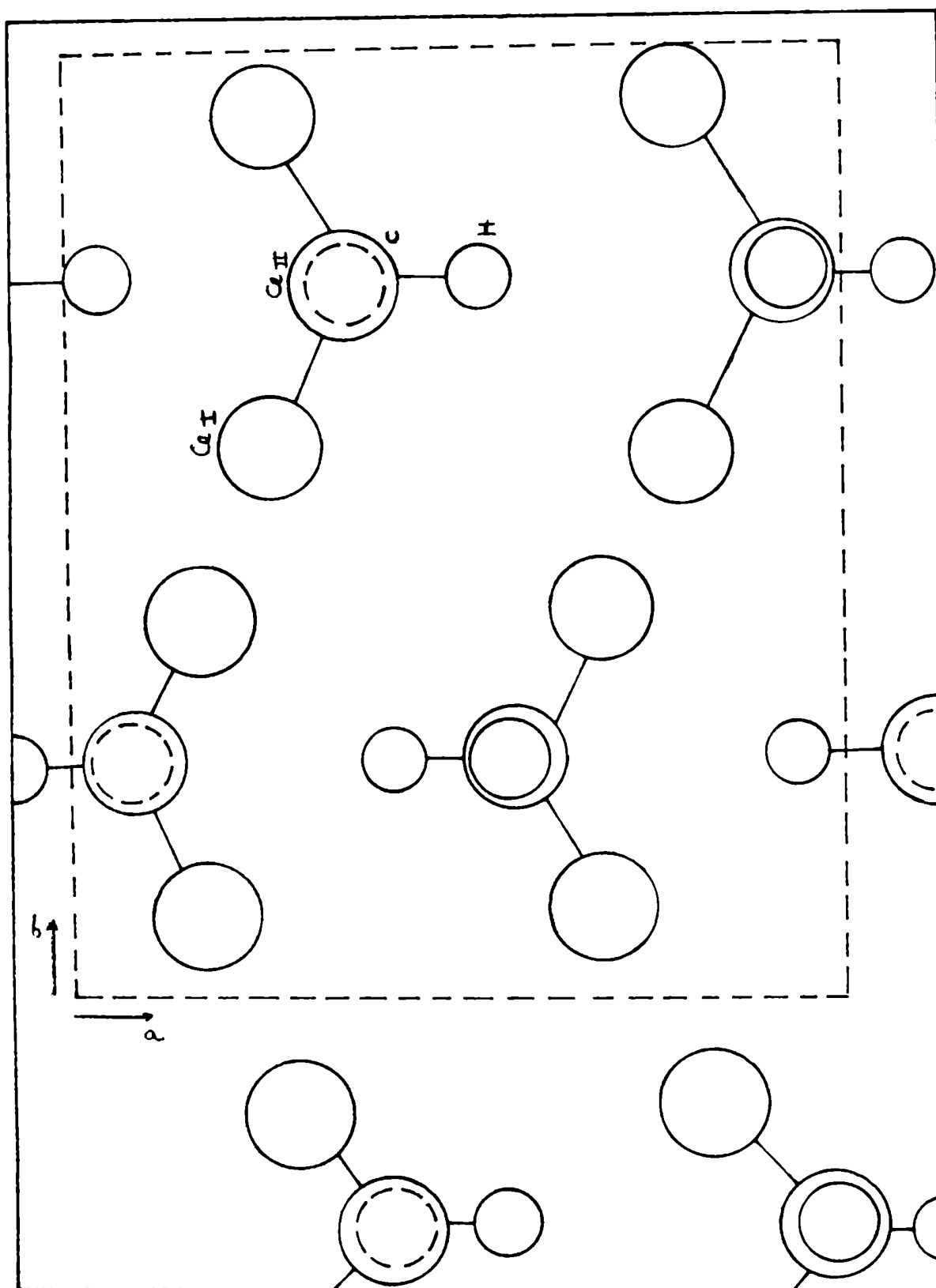


FIGURA 3-3 - Estructura cristalina del cloroformo. Proyección (001).

TABLA (3.4) ESTRUTURA CRISTALINA DEL CLOROFORMO A 185°K

<u>SISTEMA CRISTALINO:</u>	ORTORROMBICO
<u>GRUPO ESPACIAL:</u>	Pnma (D $\frac{16}{2h}$)
<u>GRUPO DE SITIO:</u>	C _S
<u>NUMERO DE MOLECULAS:</u>	4
<u>POR CELDA DE UNIDAD</u>	

PARAMETROS DE LA RED

a:	(7.485 ± 0.005) Å
b:	(9.497 ± 0.100) Å
c:	(5.841 ± 0.010) Å

DENSIDAD: 1.9106 gr/cm³

COORDENADAS ATOMICAS

	x/a	y/b	z/c
C1 (I)	0.1892	0.0995	0.1420
C1 (II)	0.1072	0.25	-0.2720
C	0.0900	0.25	0.0270
H (cal.)	-0.0472	0.25	0.091

TABLA (3.5) - CORRELACION ENTRE EL GRUPO MOLECULAR (C_{3v}), EL GRUPO DE SITIO (C_s) y EL GRUPO FACTOR (D_{2h})

	C_{3v}	C_s	D_{2h}	
<u>MODOS INTERNOS</u>				
	$3A_1$	$6A'$	$6A_g$	(R) a)
			$6B_{1g}$	(R)
			$6B_{2u}$	(IR) b)
			$6B_{3u}$	(IR)
	$3E$	$3A''$	$3A_u$	(NA) c)
			$3B_{1u}$	(IR)
			$3B_{2g}$	(R)
			$3B_{3g}$	(R)
<u>MODOS EXTERNOS</u>				
T_z	$3A_1$	$3A'$	$3A_g$	(R)
			$3B_{1g}$	(R)
			$3B_{2u}$	(IR ac.) d)
			$3B_{3u}$	(IR ac.)
T_x, T_y	$2E$	$3A''$	$3A_u$	(NA)
R_x, R_y			$3B_{1u}$	(IR ac.)
			$3B_{2g}$	(R)
R_z	A_2		$3B_{3g}$	(R)

a) Modo activo Raman, b) Modo activo infrarrojo, c) Modo inactivo, d) Modo acústico activo infrarrojo.

TABLA (3.6) - ESPECTROS OBSERVADOS EN INFRARROJO Y RAMAN DEL CLOROFORMO

CRISTALINO . UNIDADES (cm^{-1}).

FREC.	INFRARROJO		RAMAN	
	a)	b)	c)	d)
ν_1	3012.0	3007.0	3014.0	3014.0
ν_2	----	673.0	670.0	672.0
				369.4
				366.7
ν_3		----	369.0	365.5
				360.6
	1235.0	1225.0		1227.9
	1220.0	1210.0	1229.0	1212.4
ν_4	1217.5	1206.0	1204.0	1205.8
	767.0	765.0	779.0	776.9
ν_5		756.0		751.8
	748.0		752.0	
		738.0		747.7
				271.8
			272.0	268.8
				264.8
ν_6				261.4
			258.0	259.4
				255.9

a) Ref. (41)

b) Ref. (42)

c) Ref. (44)

d) Ref. (43)

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán todos los instrumentos, celdas y otros accesorios empleados en esta Tesis.

También se explicarán las técnicas de crecimiento de policristales y cristales orientados.

IV-1 - PRODUCTOS QUIMICOS

CLOROFORMO (CHCl_3): Se utilizó cloroformo pro-análisis con una pureza de 99,99 % obtenido comercialmente (Sintorgan). Su peso molecular es: 119,39 gr./mol; el punto de fusión (-63.5°C) y el punto de ebullición: ($61,26^\circ \text{C}$) (45).

Se destiló la muestra al vacío y en ausencia de luz, y se secó con cloruro de calcio.

Con un cromatógrafo de gases Varian Aerograph (modelo 152) se estimó su pureza; se encontraron en el producto final menos de 10 partes por millón de tetracloruro de carbono y alcohol etílico.

CLOROFORMO DEUTERADO (CDCl_3): Se utilizó cloroformo deuterado especial para espectroscopía de Merck, con una pureza isotópica de 99 % y con 1 % por volumen de tetrametilsileno.

IV-2 - INSTRUMENTOS.-

Los espectros infrarrojos fueron registrados en la región entre 200 a 4.000 cm^{-1} para cloroformo líquido y cristalino. Los espectros Raman fueron obtenidos únicamente en fase cristalina.

Se emplearon dos espectrómetros infrarrojos; la elección de uno en particular se debió a la región del espectro a ser estudiada. Para la región entre 700 a 4.000 cm^{-1} , se usó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 225, perteneciente a CITEFA (46). Los espectros infrarrojos entre 200 a 780 cm^{-1} , fueron obtenidos con un instrumento Beckman modelo IR11, perteneciente a la División Espectroscopía Molecular de la CNEA (47).

Detalles sobre construcción, fuentes, detectores, monocromadores, etc. de estos instrumentos, pueden ser encontrados en sus respectivos manuales (48-49).

Se mantuvo el instrumento Beckman IR11 con una sobrepresión de aire seco durante las experiencias, para lograr una atmósfera con bajo contenido de vapor de agua. Se hizo pasar un flujo de aire, a una presión de aproximadamente 100 lbs/sq.in por un sistema de columnas secadoras autorregenerantes y diversos filtros descompresores. Todo ello permitió obtener un caudal de aproximadamente 20 lts/min. de aire con menos de 70 p.p.m. de vapor de agua, libre de polvo y aceite.

En todo el rango la resolución fué mejor que $0,5\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros infrarrojos de alta resolución con luz polarizada, fueron obtenidos usando un polarizador comercial Perkin-Elmer. Este es un polarizador a grilla de oro depositado sobre bromuro de plata.

Los espectros Raman fueron obtenidos con un instrumento Jarrel-Ash 25-300 de alta resolución (50) provisto de doble monocromador, perteneciente a la División Espectroscopía Molecular de la CNEA. La fuente excitadora es un laser de Argón de 1 W, con 200 mW la línea de 4880 Å . El detector es un fotomultiplicador (modelo FW 130 de la firma ITT), enfriado por efecto Peltier. La resolución varió entre 1 y 5 cm^{-1} dependiendo de la intensidad de la banda en estudio. Los espectros fueron barridos a partir de 10 cm^{-1} ; para frecuencias menores la radiación espúrea y la dispersión Raleigh enmascaran el efecto Raman.

Los espectros infrarrojos para cristales orientados o policristales de cloroformo, fueron determinados usando un criostato de metal construido esencial

mente siguiendo el modelo diseñado por Morgan en ORNL (51).

La celda se enfrió con nitrógeno líquido, alcanzando la muestra una temperatura próxima a 77 °K. Para variar la temperatura se conectó un calefactor a una fuente de tensión alterna variable, sin dejar de colocar nitrógeno líquido en la celda. La temperatura se midió con una termocupla de cobre-constantan puesta sobre la muestra.

Los espectros Raman a baja temperatura fueron obtenidos con una celda de vidrio diseñada especialmente para el instrumento Jarrel-Ash 25-300.

Esta celda contiene un dedo frío para bajar la temperatura con nitrógeno líquido, o con un flujo de gas de nitrógeno frío. La parte inferior del dedo frío termina en un cono de cobre, donde se deposita la muestra. Para medir la temperatura se introdujo en el cono de cobre una termocupla de cobre-constantan.

IV-3 - TECNICAS DE CRECIMIENTO DE POLICRISTALES Y CRISTALES ORIENTADOS.-

Para la obtención de espectros infrarrojos del cloroformo cristalino, se crecieron policristales orientados a partir de láminas de líquido encerrado entre dos ventanas de CsI de la celda de infrarrojo. Los efectos de orientación se logran estableciendo un gradiente de temperatura a lo largo de la lámina de líquido. Haciendo uso de esta técnica, fué factible conseguir muestras de 2cm^2 que exhibían extinción total entre polarizadores cruzados.

La intensidad del espectro fué controlada usando distintos separadores entre ventanas. El espesor del cristal fué determinado por interferencia o comparando algunas bandas del cloroformo líquido con las obtenidas con una celda calibrada de paso variable.

Los cristales no orientados se lograron haciendo incidir un flujo de vapor sobre una ventana de CsI a temperatura de nitrógeno líquido. La cristalización fué observada sólo después de repetidos templados de la muestra a temperaturas entre 5°C a 10°C por debajo del punto de fusión. Los espectros barridos a diferentes temperaturas entre 77°K y 185°K no exhiben significativos cambios después del templado.

Los policristales para las observaciones Raman, fueron crecidos en la celda Raman descripta anteriormente. Los policristales se obtuvieron a partir de un lento flujo de vapor que incide sobre la parte de la celda (cono de cobre), destinado a mantener el cristal y que previamente se enfrió con nitrógeno líquido.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de los espectros infrarrojos con luz polarizada obtenidos para películas de cloroformo cristalino orientados a 77°K.

Además, se han determinado las relaciones de intensidad de las componentes de Davydov, para distintos ángulos de polarización y se han comparado con los cálculos obtenidos a partir del modelo de gas orientado. Posteriormente, se han asignado a cuáles especies de simetría del grupo factor pertenecen las bandas activas infrarrojas.

Por último, se presentan los espectros Raman obtenidos para policristales de cloroformo a distintas temperaturas y los espectros Raman del cloroformo deuterado.

V-1 - ESPECTROS INFRARROJO CON LUZ POLARIZADA DEL CLOROFORMO CRISTALINO.-

El espectro infrarrojo del cloroformo líquido fue obtenido a temperatura ambiente, usando una celda para líquidos con ventanas de CsI y un espesor de 50μ ; todas las bandas fueron observadas y las frecuencias concuerdan con las medidas por otros autores (35-37). Como las bandas $\nu_6(E)$ y $\nu_3(A_1)$ no se distinguen claramente por su baja intensidad, se midió además, con un espesor de 200μ , registrando $\nu_6(E)$ en 252 cm^{-1} y $\nu_3(A_1)$ en 366 cm^{-1} .

Conforme con la estructura cristalina del cloroformo, las bandas de simetría A_1 en la molécula aislada, se desdoblan en el cristal en dos componentes activas en infrarrojo B_{1u} y B_{3u} polarizadas a lo largo de los ejes cristalinos c y a respectivamente. Las bandas de simetría E , se desdoblan en tres componentes activas en infrarrojo B_{1u} , B_{2u} y B_{3u} polarizadas a lo largo de los ejes cristalinos c , b y a respectivamente.

Es evidente que el estudio con luz polarizada permite clasificar las bandas en tres grupos de acuerdo a su simetría, siempre que se irradie con un haz polarizado paralelamente a cada uno de los ejes cristalinos. Esto no es siempre posible de realizar experimentalmente porque el cristal crece generalmente con una cara arbitraria (hkl) sobre la superficie de la ventana CsI.

Las figuras (5.1-5.6) muestran los espectros infrarrojos obtenidos con luz polarizada y alta resolución de películas cristalinas orientadas de cloroformo a 77°K .

Estos espectros manifiestan que cada banda está totalmente polarizada en la dirección del gradiente de temperatura (dirección α) o en la dirección perpendicular a ésta (dirección β).

Además, se puede advertir que: I) el cristal está totalmente ordenado (con un error experimental menor que el 2%), y II) una cara definida y siempre la misma, crece sobre la ventana de CsI. Esto último lo confirma la relación constante de intensidades para las direcciones perpendiculares (α y β) observadas para todas las muestras cristalinas preparadas.

La Tabla (5.1) proporciona las frecuencias observadas en el cristal, juntamente con sus asignaciones y frecuencias en el líquido, los estados de polarización, las intensidades relativas y una asignación tentativa en el grupo factor cristalino D_{2h} .

La intensidad relativa de las componentes de Davydov para cristales orientados correspondientes a una banda en la molécula libre, depende de los siguientes factores: I) La intensidad intrínseca, II) Las reflexiones en la superficie cristalina, III) El ángulo entre cada dirección de vibración y el vector eléctrico incidente sobre la muestra, IV) El grado de polarización producida por el espectrómetro.

El factor (IV) es conocido para los instrumentos y se aplica una corrección para cada banda y ángulo de polarización.

El factor (II), es pequeño para la superficie de contacto C_6I -cloroformo y la pérdida no excede el 2 % (37).

La intensidad intrínseca es independiente en primera aproximación del estado de orientación de la muestra. Esto significa que las diferencias entre policristales orientados y muestras desordenadas, sólo se debe atribuir al factor (III). Teniendo en cuenta, que la intensidad relativa de las componentes de Davydov en un cristal orientado, depende del ángulo entre la dirección de vibración y el vector eléctrico que incide sobre la muestra, se puede estimar la orientación del cristal.

El modelo de gas orientado (52-53), en la aproximación de orden cero permite predecir las intensidades relativas de las componentes de Davydov en un dado multiplete. Esta aproximación sólo estima el orden de magnitud de las intensidades relativas, el cual a veces es suficiente para asignar las componentes a las especies de simetría correspondiente del grupo factor.

En la Tabla (5.2) se presentan los cálculos estimativos de las intensidades de las bandas pertenecientes al grupo espacial $Pnma$.

La banda de simetría A_1 en la molécula aislada, se desdobla en dos componentes, mientras que las de simetría E en tres componentes, en total acuerdo con el esquema de correlación propuesto.

Como lo muestran las figuras (5.1-5.6) las tres componentes de las bandas de simetría E en la molécula aislada, tienen polarizaciones definidas, dos de ellas están polarizadas en la dirección α y la otra en la dirección β . Esto significa que uno de los ejes cristalinos debe coincidir o estar próximo a la dirección α .

Los espectros registrados para las componentes correspondientes a las bandas de simetría A_1 en la molécula libre, manifiestan que la componente de mayor

intensidad es la polarizada en la dirección α . Teniendo en cuenta que el modelo de gas orientado (Tabla 5.2), predice que la componente más intensa tiene simetría B_{1u} , el eje cristalino \underline{c} debe coincidir o estar próximo a la dirección α .

Las figuras (5.7-5.8) presentan los espectros registrados para las bandas $\nu_4(E)$ y $\nu_5(E)$ de cristales orientados y policristales desordenados.

Una de las componentes de las bandas de simetría E polarizada en la dirección β disminuye marcadamente en intensidad en el espectro correspondiente al cristal orientado comparado con el espectro del policristal desordenado. Por otro lado, la componente polarizada en la dirección β de las bandas A_1 (B_{3u}) y la componente restante polarizada en la dirección β de las bandas E, no muestran variaciones de intensidad significativas en uno u otro espectro. Por lo tanto, la componente más intensa (en el cristal orientado) polarizada en la dirección β de las bandas E debe pertenecer a la especie de simetría B_{3u} y la componente más débil a la especie de simetría B_{2u} . Con este resultado se concluye que el eje cristalino \underline{b} coincide aproximadamente (en el cristal orientado), con la dirección perpendicular a la ventana de C_5I .

La relación de intensidades observadas para las dos componentes de la banda $\nu_1(A_1)$ es aproximadamente 1/0.15; teniendo en cuenta que este valor coincide prácticamente con el estimado por el modelo de gas orientado (1/0.13 para I_α / I_β) y el desdoblamiento es sólo de 1 cm^{-1} se puede establecer que el modo correspondiente a la deformación de la distancia C-H está muy poco perturbada por el campo cristalino.

La banda $\nu_3(A_1)$ tiene un desdoblamiento por grupo factor de alrededor de 0.5 cm^{-1} mientras que el corrimiento isotópico es de 2 a 3 cm^{-1} (38). Sólo tres componentes isotópicas están resueltas y el desdoblamiento por grupo factor fué medido únicamente con luz polarizada. La relación de intensidades observadas para las dos componentes es 1/0.74; este valor es diferente del estimado por el modelo de gas orientado (1/0.13) debido a que el ancho de la ranura es mayor que el verdadero valor del ancho de banda medido a $77^\circ K$ en solución sólida.

La banda $\nu_6(E)$ sólo fue estudiada con luz parcialmente polarizada (debido a que el polarizador no transmite en esta región del espectro). Los espectros se obtuvieron rotando la celda y aprovechando la polarización producida

por el espectrómetro. Las características advertidas en esta banda son similares a las observadas en las bandas $\nu_4(E)$ y $\nu_5(E)$.

La componente de frecuencia 271cm^{-1} se asignó a la especie de simetría B_{1u} ; mientras que la asignación de las componentes de frecuencia 269 cm^{-1} y 263cm^{-1} permanece indeterminada. Las medidas de intensidad no son concluyentes por el hecho de no trabajar con luz totalmente polarizada. A pesar de esto, la intensidad relativa en muestras no orientadas, conduciría a asignar a las componentes de frecuencias 269 cm^{-1} y 263 cm^{-1} a las especies B_{3u} y B_{2u} respectivamente.

Como se dijo antes, existen cuatro variedades isotópicas del cloroformo, dos con simetría C_{3v} y dos con simetría C_s . Las dos moléculas que tienen simetría más baja (C_s), pueden tener dos orientaciones en el cristal; una con el átomo de cloro desigual en el plano de simetría (simetría de sitio C_s) y otra con el átomo desigual fuera de éste (simetría de sitio C_1), lo que produce un desdoblamiento adicional. No obstante, la distorsión en los modos normales es tan pequeña (sólo 2% del cambio en la masa y 0.6% en la frecuencia), que la nueva componente es muy débil para ser observada y por lo tanto, el espectro para las cuatro variedades isotópicas debe ser muy similar.

Solamente en la banda $\nu_3(A_1)$, los corrimientos isotópicos no están enmascarados por el gran ancho de banda medio; en esta banda no se ha observado ningún otro pico extra y los desdoblamientos se observan como si los cuatro tipos de molécula tuvieran simetría C_{3v} .

TABLA (5.1) - ESPECTROS DEL CLOROFORMO - FRECUENCIAS, ASIGNACIONES, POLARIZACION E INTENSIDADES INTEGRADAS EN EL CRISTAL

Modos (Mol.)	Frecuencias Observadas (cm ⁻¹)		Polarización	Intensidades ^{b)} Integradas	Modos (crist.)
	Líquido ^{a)}	Cristal			
ν_1 (A ₁)	3019	3013	β	0.15	B _{3u}
		3012	α	1.00	B _{1u}
ν_2 (A ₁)	668	672	α	1.00	B _{1u}
		670.5	β	0.21	B _{3u}
ν_3 (A ₁)	366	369.8	β	0.74	B _{3u} (C ³⁵ Cl ₃ H)
		369.5	α	1.00	B _{1u} (C ³⁵ Cl ₃ H)
		367.3	β		B _{3u} (C ³⁵ Cl ₂ ³⁷ ClH)
		366.7	α		B _{1u} (C ³⁵ Cl ₂ ³⁷ ClH)
		364.2	β		B _{3u} (C ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂ H)
		363.8	α		B _{1u} (C ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂ H)
ν_4 (E)	1213	1223	β	1.00	B _{3u}
		1207	α	0.20	B _{1u}
		1203	β		B _{2u}
ν_5 (E)	759	767	α	0.20	B _{1u}
		750	β	1.00	B _{3u}
		737	β		B _{2u}
ν_6 (E)	252	271	α		B _{1u}
		269	β		B (?)
		263	β		B (?)

a) ν_1 , ν_2 ; ν_4 , y ν_5 medidas por M. P. Lisitas y Tsyashchenko; ν_3 y ν_6 medidas en este trabajo.

b) Las intensidades están definidas relativas a la componente más intensa del multiplete, con el propósito de compararlas con el modelo de gas orientado.

Los valores fueron corregidos teniendo en cuenta la polarización selectiva del espectrómetro y medidos en cristales orientados. La precisión de estos valores experimentales varían entre 5 % - 10 %.

TABLA (5.2) - MODELO DE GAS ORIENTADO

MODOS MOLECULARES	MODOS CRISTALINOS		
	$B_{1u} (z)$	$B_{2u} (y)$	$B_{3u} (x)$
A_1	1.00		0.13
E	0.13	$1.13^a)$	1.00

a) $B_{3u}(x)$ se toma como unidad por razones de comparación.

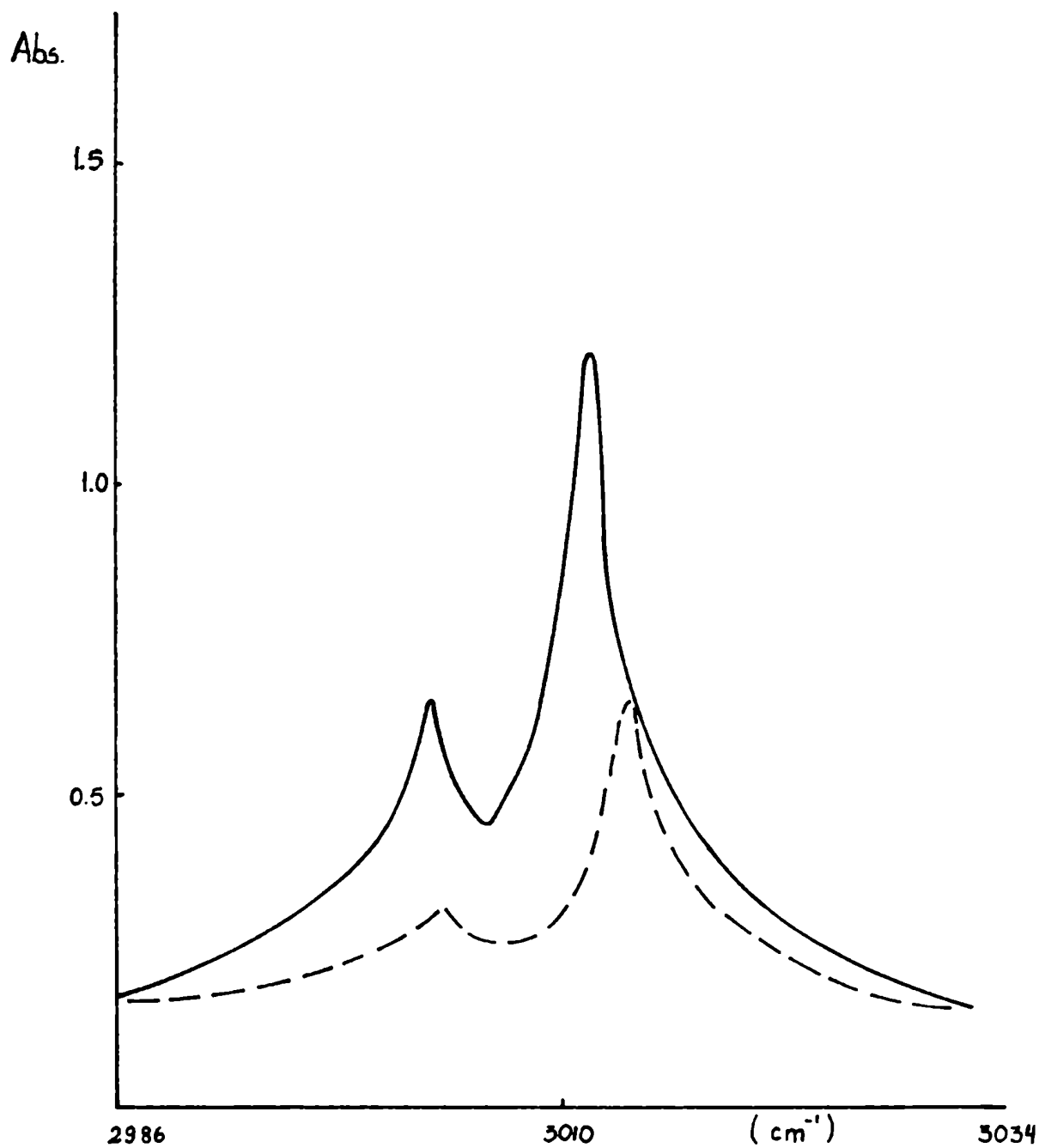


Fig. 5.1 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino. Modo vibracional ν_1 (A_1). Línea llena: polarización α ; línea puntea da: polarización β .

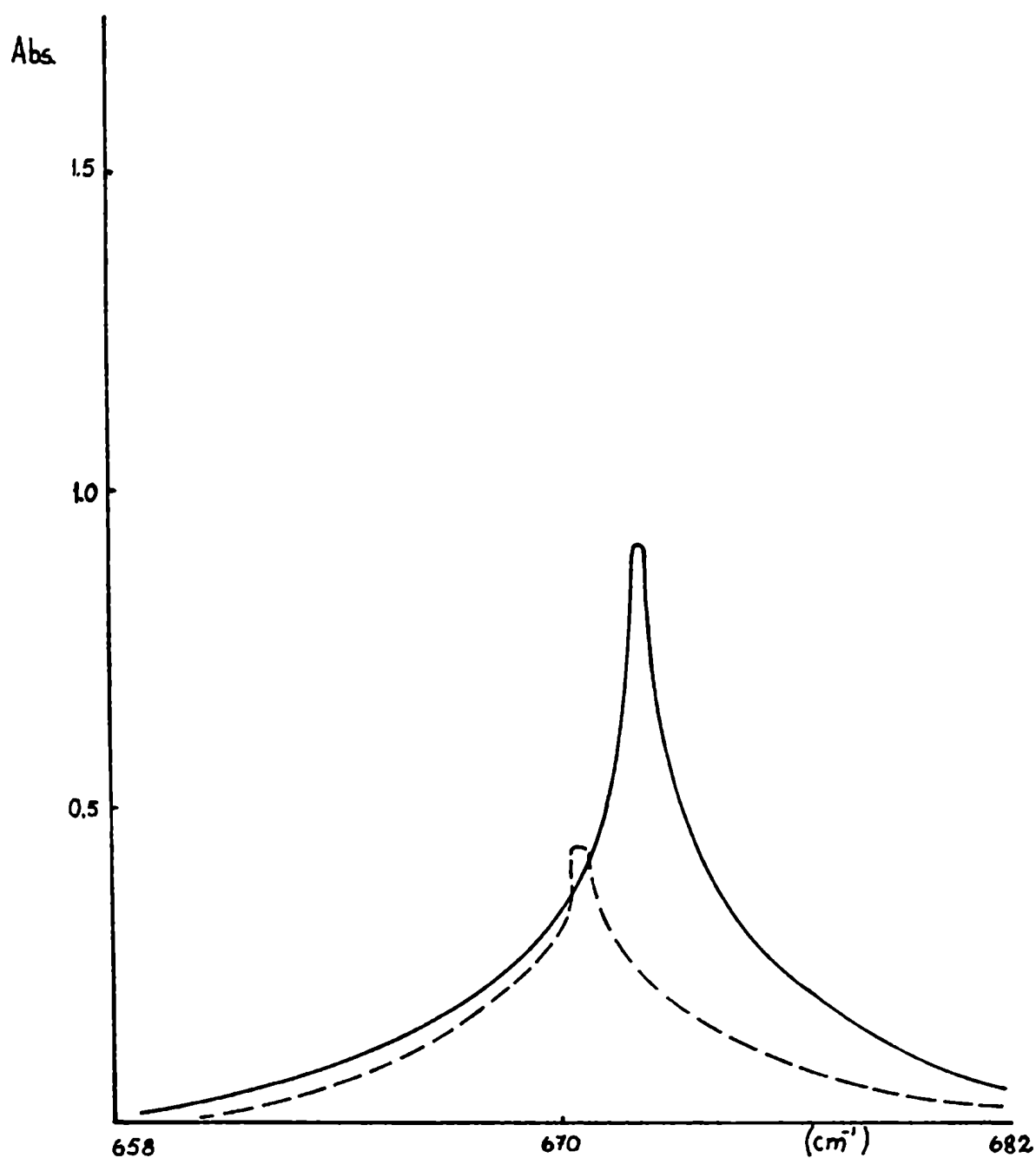


Fig. 5.2 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino. Modo vibracional ν_2 (A_1). Línea llena: polarización α , línea punteada: polarización β .

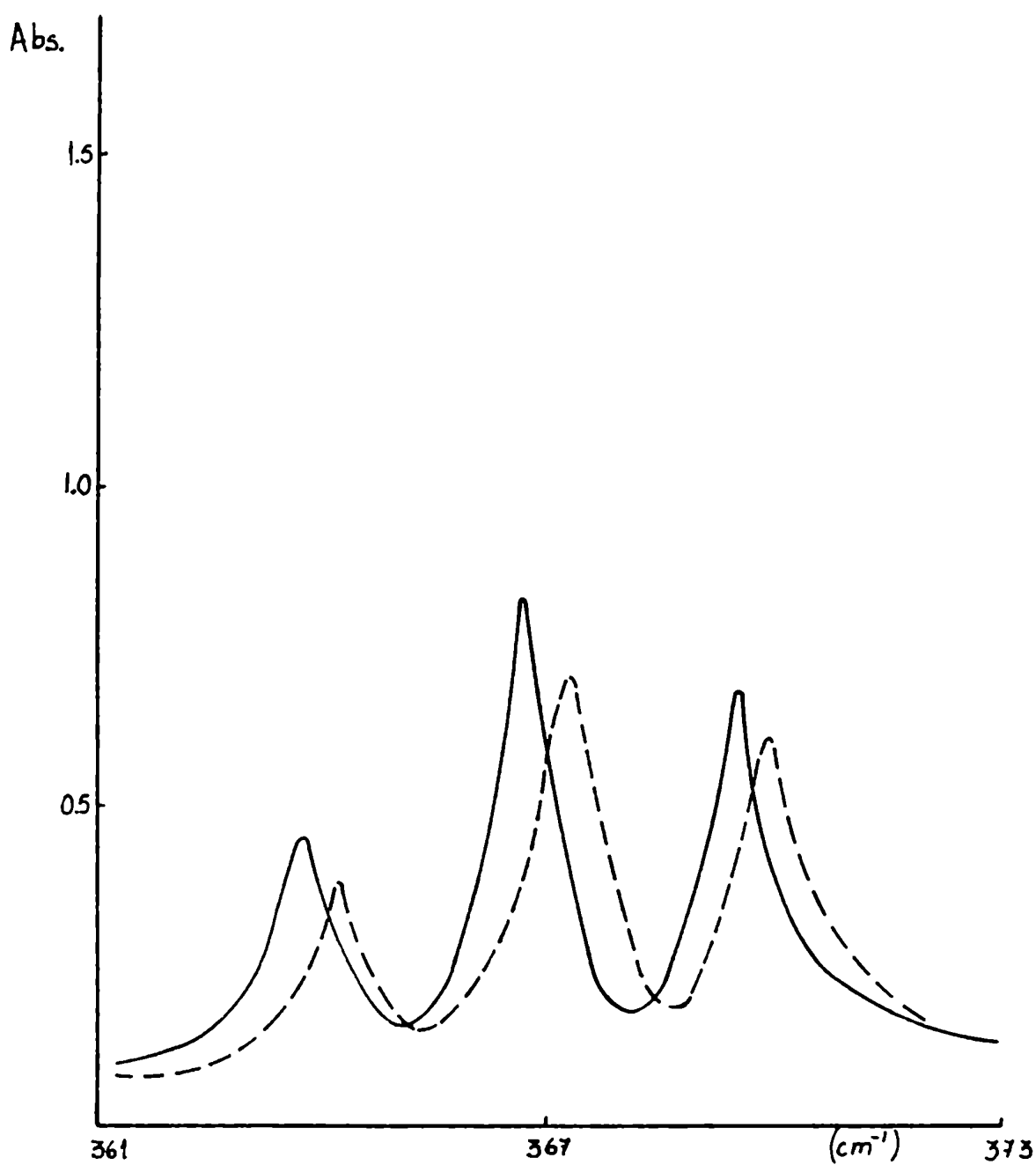


Fig. 5.3 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino. Modo vibracional ν_3 (A_1). Línea llena: polarización α , línea punteada: polarización β .

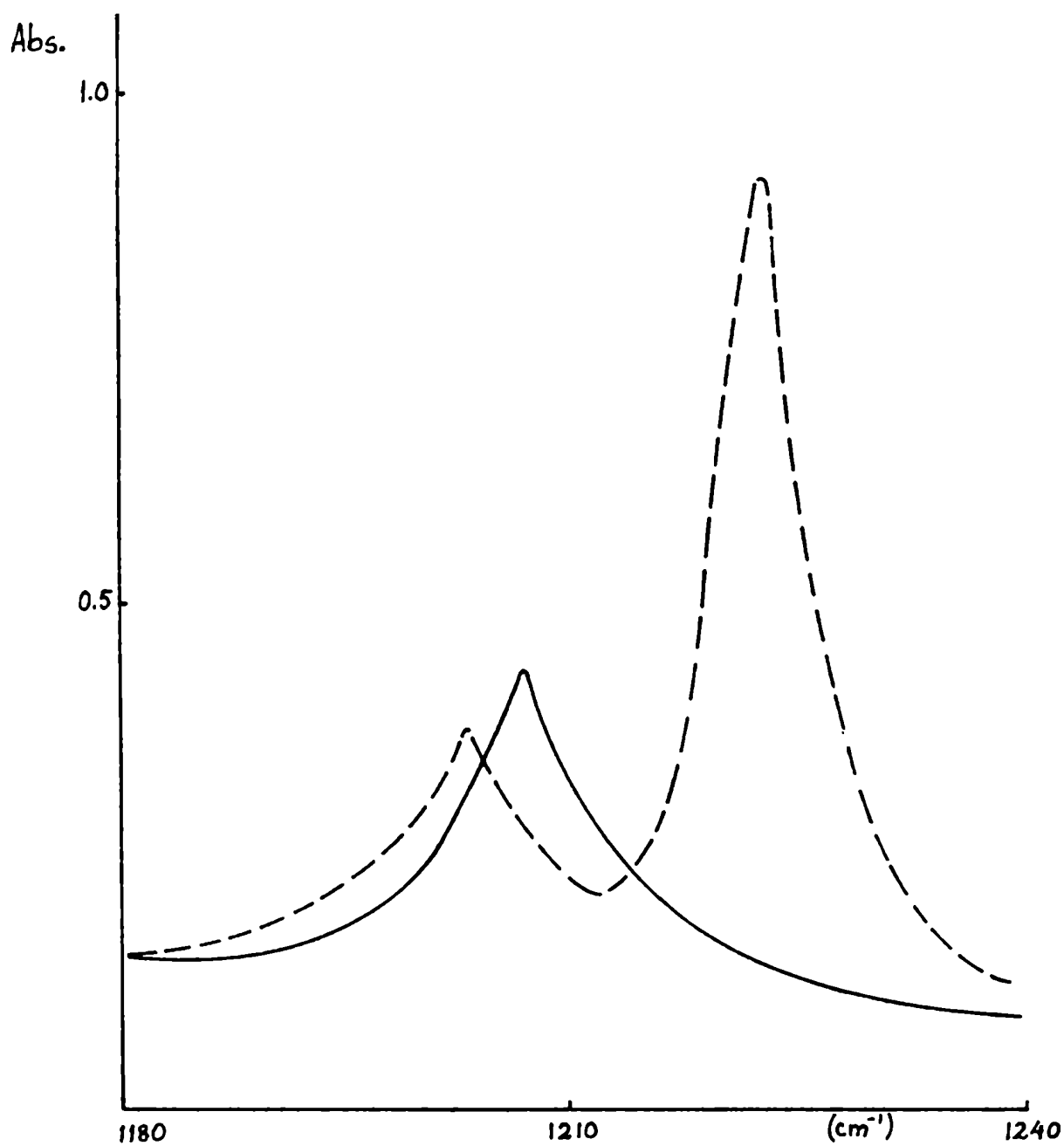


Fig. 5.4 - Espectro infrarrojo del cloroformo cristalino. Modo vibracional ν_4 (E). Línea llena: polarización α ; línea punteada: polarización β .

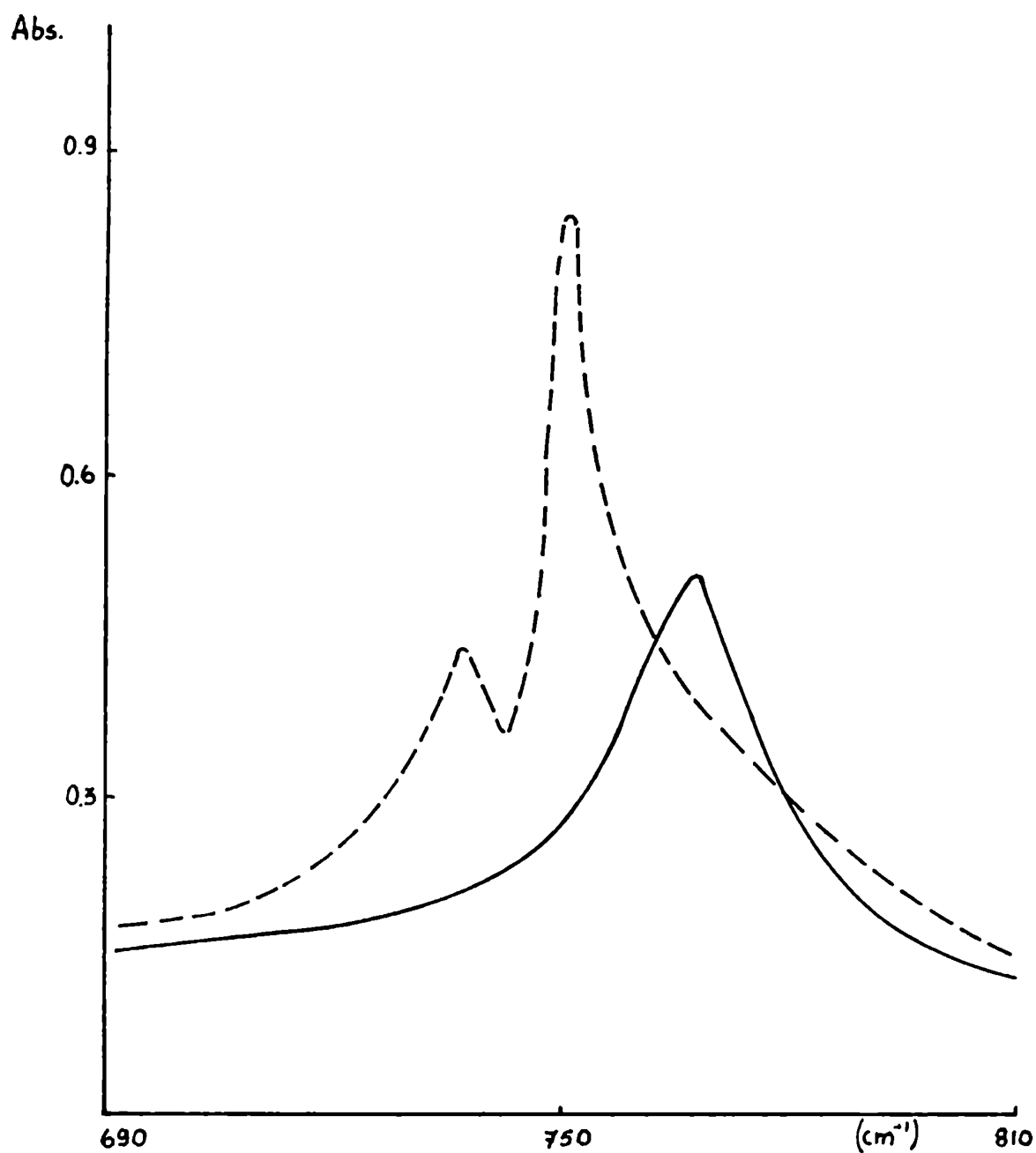


Fig. 5.5 - Espectros infrarrojos del cloroformo cristalino. Modo vibracional $\nu_5(E)$. Línea llena: polarización α ; línea punteada: polarización β .

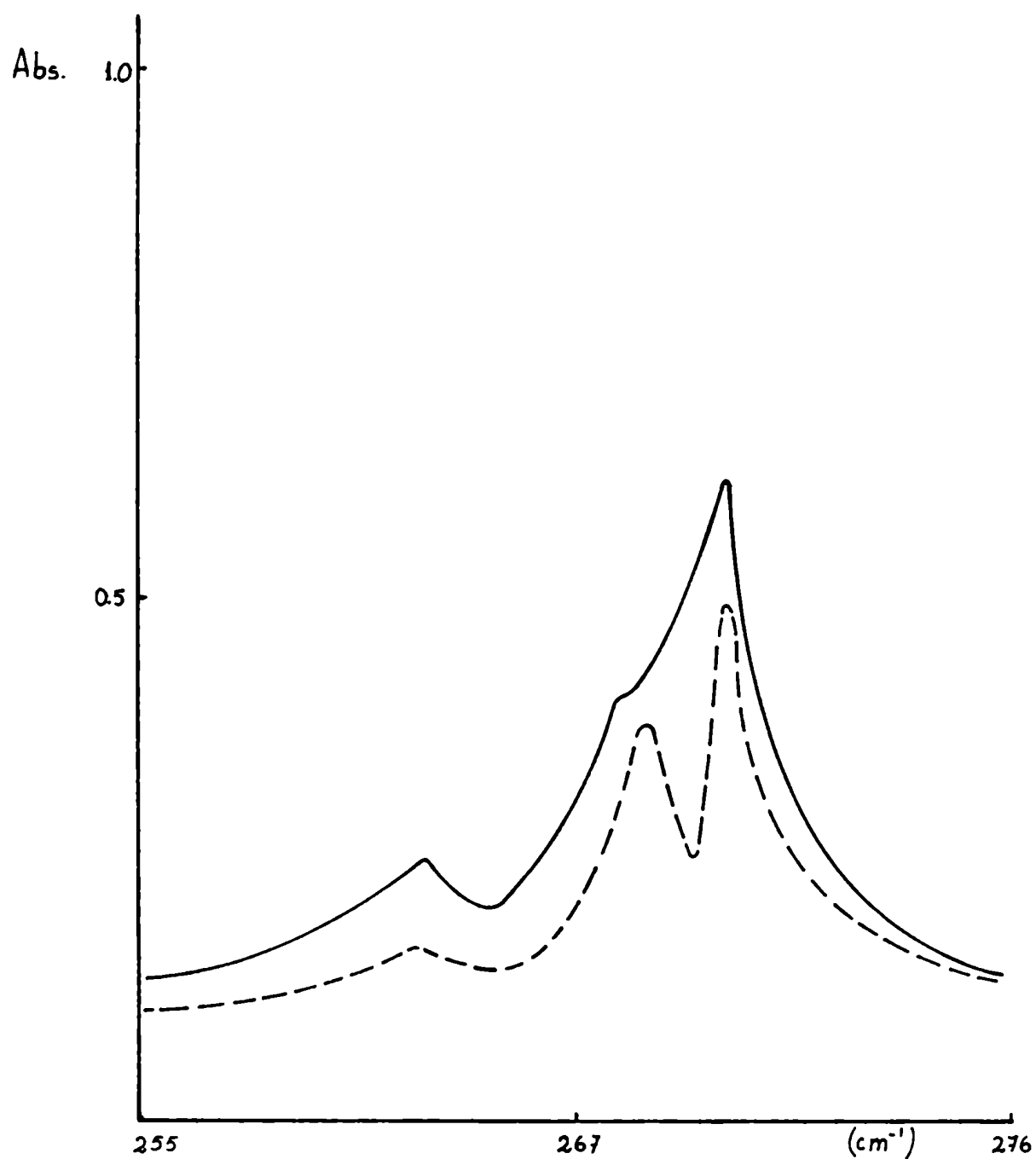


Fig. 5.6 - Espectros infrarrojo del cloroformo cristalino. Modo vibracional γ_6 (E). Línea llena y punteada: Dos posiciones de polarización parcial.

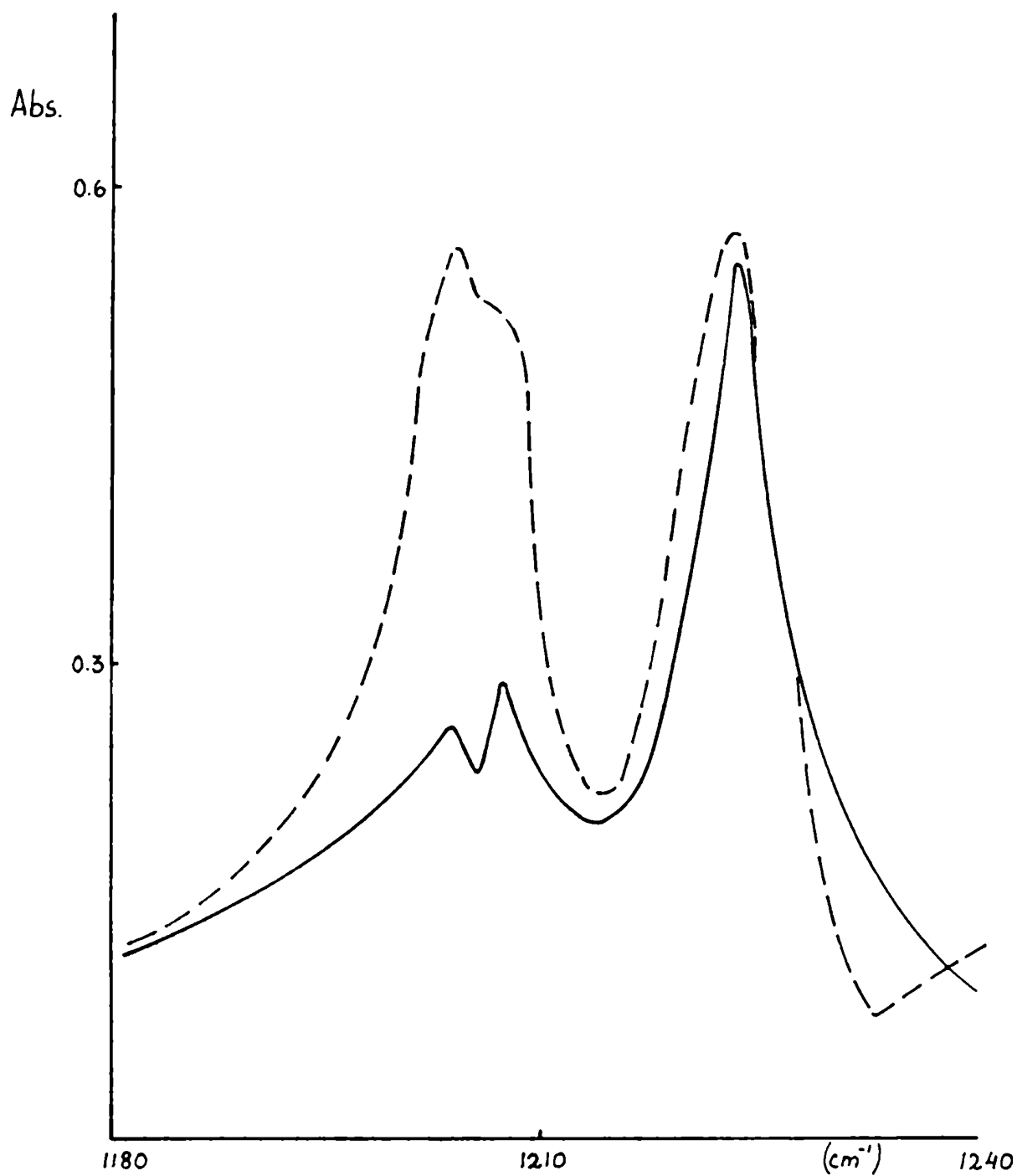


Fig. 5.7 - Modo vibracional ν_4 (E) en muestras orientadas y no orientadas. Línea llena: cristal orientado; Línea punteada: policristal no orientado.

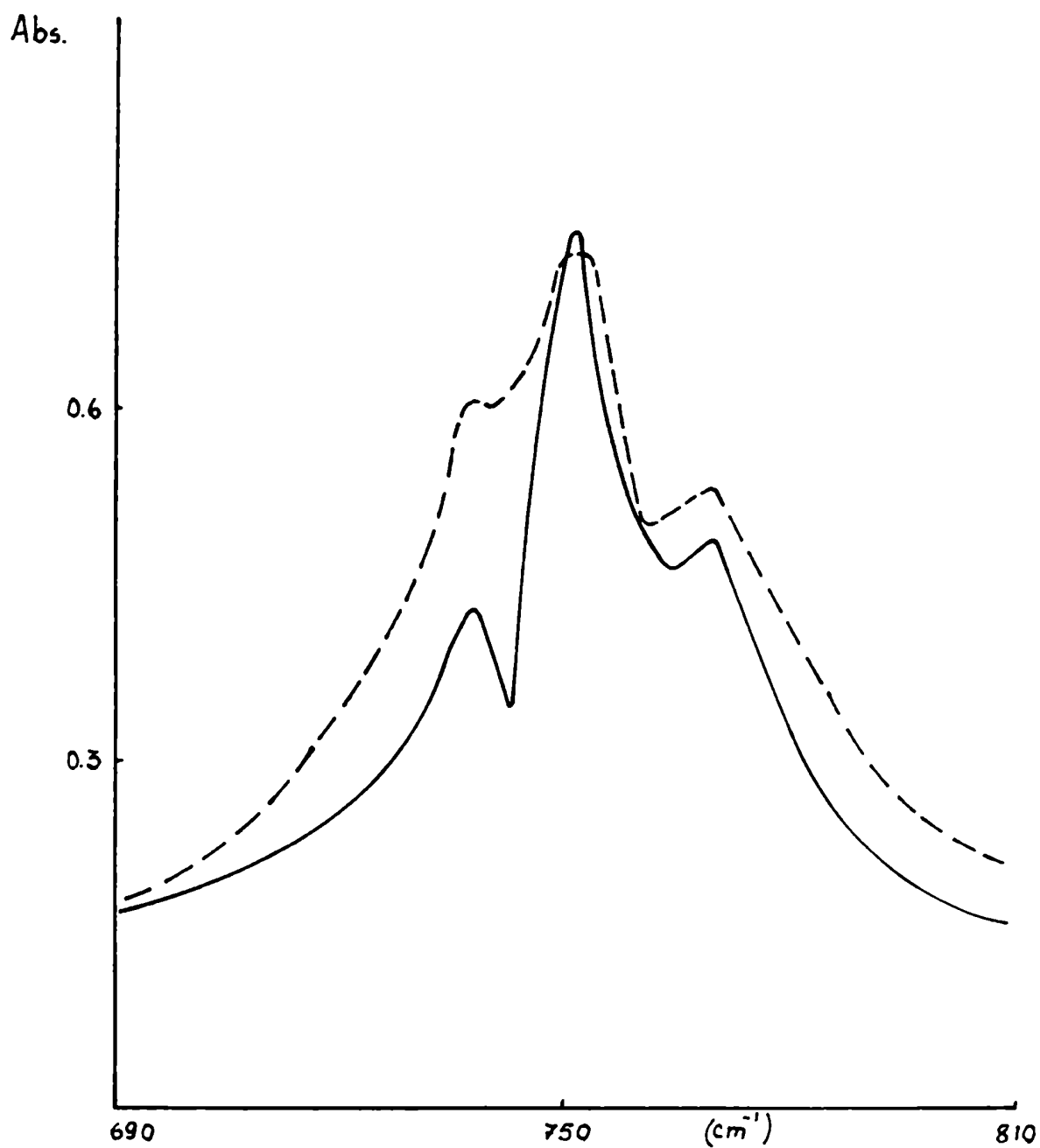


Fig. 5.8 - Modo vibracional γ_5 (E) en muestras orientadas y no orientadas. Línea llena: cristal orientado; línea punteada: policristal no orientado.

V-2 - ESPECTROS RAMAN DE POLICRISTALES DE CLOROFORMO Y CLOROFORMO DEUTERADO.-

A partir de la Tabla de correlación (3.5) se puede establecer que las bandas de simetría A_1 en la molécula de cloroformo, se desdoblan en el cristal en dos componentes activas Raman (A_g y B_{2g}), mientras que las bandas de simetría E se desdoblan en cuatro componentes (A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g}) activas Raman.

Los espectros con luz polarizada permiten asignar las componentes activas Raman cuando se trabaja con un cristal único. Sin embargo, esto es particularmente difícil en muestras que no son sólidas a temperatura ambiente. Por lo tanto, solamente se trabajó con muestras policristalinas y no se llevó a cabo ningún tipo de estudio con luz polarizada.

Los espectros Raman del cloroformo cristalino se presentan en las figuras (5.9-5.12). Las frecuencias observadas en el cristal, se muestran en la Tabla (5.3). junto con las frecuencias en el líquido y los resultados obtenidos en infrarrojo.

No se advierte ningún cambio en los espectros Raman registrados desde $77^\circ K$ hasta una temperatura de $180^\circ K$, próxima al punto de fusión del cloroformo.

En las bandas $\nu_1 (A_1)$ y $\nu_2 (A_1)$ no se observó ningún desdoblamiento por grupo factor. Sólo en la banda $\nu_2 (A_1)$ se advierte un pequeño hombro en el lado de las frecuencias decrecientes. Estos resultados son comparables con los obtenidos en infrarrojo. Los desdoblamientos observados en los espectros de infrarrojo para las bandas $\nu_1 (A_1)$ y $\nu_2 (A_1)$ son de 1 cm^{-1} y 1.5 cm^{-1} , y fué posible observarlos únicamente cuando se trabajó con cristales orientados y luz polarizada.

En la banda $\nu_3 (A_1)$ tampoco se resuelve el desdoblamiento por grupo factor. Lo que se observan son las cuatro componentes correspondientes a la presencia de las cuatro variedades isotópicas.

La máxima separación entre componentes observada es 8.0 cm^{-1} ; este valor está de acuerdo con el calculado en 8.4 cm^{-1} por Ruoff y colaboradores (36).

En la banda $\nu_4 (E)$ se observan cuatro componentes bien definidas. La máxima diferencia entre componentes es de 25 cm^{-1} , comparable con la medida en infrarrojo de 20 cm^{-1} para la misma banda. Las cuatro componentes se interpretan como desdoblamientos producidos por el efecto cristalino y no como consecuencia de las sustituciones isotópicas.

En la banda $\nu_5(E)$ se registran tres componentes; una de ellas, la de mayor frecuencia, está separada en 28 cm^{-1} de la segunda, que dista a su vez en 3 cm^{-1} de la tercera. Este resultado coincide nuevamente con la máxima separación (30 cm^{-1}) observada en infrarrojo.

En la banda $\nu_6(E)$ se ven dos componentes intensas separadas por 12 cm^{-1} . Además se observan en los lados de las frecuencias decrecientes, varias componentes mucho menos intensas.

Ruoff y colaboradores (36) calcularon la máxima separación entre componentes para esta banda, debido al efecto isotópico, en 6.9 cm^{-1} . Teniendo en cuenta este resultado, es difícil determinar el origen de los desdoblamientos, ya que existe una superposición de los efectos isotópicos y cristalinos. Sin embargo, por el orden del desdoblamiento se ha interpretado que la separación entre las dos componentes más intensas, se debe al efecto del grupo de sitio.

Debido a su estructura cristalina, el cloroformo posee doce modos reticulares ópticamente activos Raman, de simetrías ($3A_g$, $3B_{1g}$, $3B_{2g}$, $3B_{3g}$).

Los espectros Raman, se muestran en la figura (5.13), estos espectros fueron registrados en la región correspondiente a los modos reticulares y diferentes temperaturas entre 85°K y 205°K . Las frecuencias observadas correspondientes a los modos externos y para distintas temperaturas, están tabuladas en la Tabla (5.4).

A bajas temperaturas ocho líneas Raman fueron observadas; para temperaturas mayores de 170°K algunas bandas no se resuelven. Al aumentar la temperatura, las bandas Raman se ensanchan, y sus correspondientes frecuencias dependen más fuertemente de la temperatura que las de baja frecuencia. Por ejemplo, la línea que está en 96 cm^{-1} a 85°K , sufre un corrimiento de 11 cm^{-1} cuando la temperatura aumenta 120°K ; mientras que la banda que está en 37 cm^{-1} se modifica en 2 cm^{-1} para la misma variación de temperatura.

Las figuras (5.14-5.17) muestran los espectros Raman del CDCl_3 cristalino a 77°K . Las frecuencias observadas correspondientes a los modos internos del CDCl_3 cristalino, junto con las frecuencias observadas del CHCl_3 cristalino, se presentan en la Tabla (5.5).

En ninguna banda de simetría A_1 (ν_1 , ν_2 , ν_3) se ha observado un desdoblamiento por grupo factor. En las bandas $\nu_4(E)$ y $\nu_5(E)$ se ven tres componentes mientras que la banda $\nu_6(E)$ consiste en un doblete separado en 11.5 cm^{-1} y al

gunos pequeños hombros a los lados de cada componente. Solamente en la banda $\nu_3(A_1)$, se observan los desdoblamientos debidos al efecto isotópico del cloro.

También fueron medidas las componentes Raman correspondientes a los modos reticulares del cloroformo deuterado cristalino a 77°K. El espectro Raman se presenta en la figura (5.18).

Los espectros Raman del cloroformo deuterado cristalino, son en general muy similares a los del cloroformo cristalino; sólo las bandas $\nu_4(E)$ y $\nu_5(E)$ presentan considerables diferencias en intensidad y separación de las componentes.

Por último, cabe destacar que los espectros Raman obtenidos con muestras policristalinas de cloroformo y cloroformo deuterado, si bien sólo se han discutido cualitativamente, y ninguna asignación se puede hacer, muestran que son compatibles con la estructura cristalina y con los resultados logrados en infrarojo.

TABLA (5.3) - ESPECTROS OBSERVADOS EN INFRARROJO Y RAMAN DEL CLOROFORMO

LIQUIDO Y CRISTALINO - FRECUENCIAS en cm^{-1} .-

Frec.	Líquido a)	CRISTAL	
		Infrarrojo	Raman
$\nu_1(A_1)$	3019	3013	
		3012	3015
$\nu_2(A_1)$	668	672	
		670.5	672
		369.8	
		369.5	369
$\nu_3(A_1)$	366	367.3	
		366.7	367
		364.2	
		363.8	364
$\nu_4(E)$	1213	1223	1230
		1207	1214
		1203	1209
			1205
$\nu_5(E)$	759	767	779
		750	751
		737	748
$\nu_6(E)$	252		273
		271	270
		269	
		263	265
			262

a) ν_1 , ν_2 , ν_4 y ν_5 medidas por M. P. Lisitsa y Tsyashchenko;
 ν_3 y ν_6 medidas en este trabajo.

TABLA (5.4) - FRECUENCIAS RETICULARES OBSERVADAS EN LOS ESPECTROS RAMAN
DEL CLOROFORMO CRISTALINO A DISTINTAS TEMPERATURAS

FRECUENCIAS EN cm^{-1}

85°K	92°K	178°K	188°K	198°K	205°K
96	95	88	88	87	85
81	79.5				
76	75	72	72	72	70
71	70				
65	64	62	60	60	
48	47	44	44	44	43
37	36	35	35	35	35
26	25

TABLA (5.5) - FRECUENCIAS RAMAN OBSERVADAS EN CRISTALES DE CLOROFORMO Y
CLOROFORMO DEUTERADO - UNIDADES cm^{-1} .

FRECUENCIAS	CHCl_3	CDCl_3
$\nu_1(\text{A}_1)$	3015	2249
$\nu_2(\text{A}_1)$	672	651
$\nu_3(\text{A}_1)$	369	369
	367	366
	364	363
	361	360
$\nu_4(\text{E})$	1231	917
	1215	904
	1209	896
	1206	
$\nu_5(\text{E})$	779	750
	751	736
	748	724
$\nu_6(\text{E})$	272	272
	270	269
	265	265
	262	260

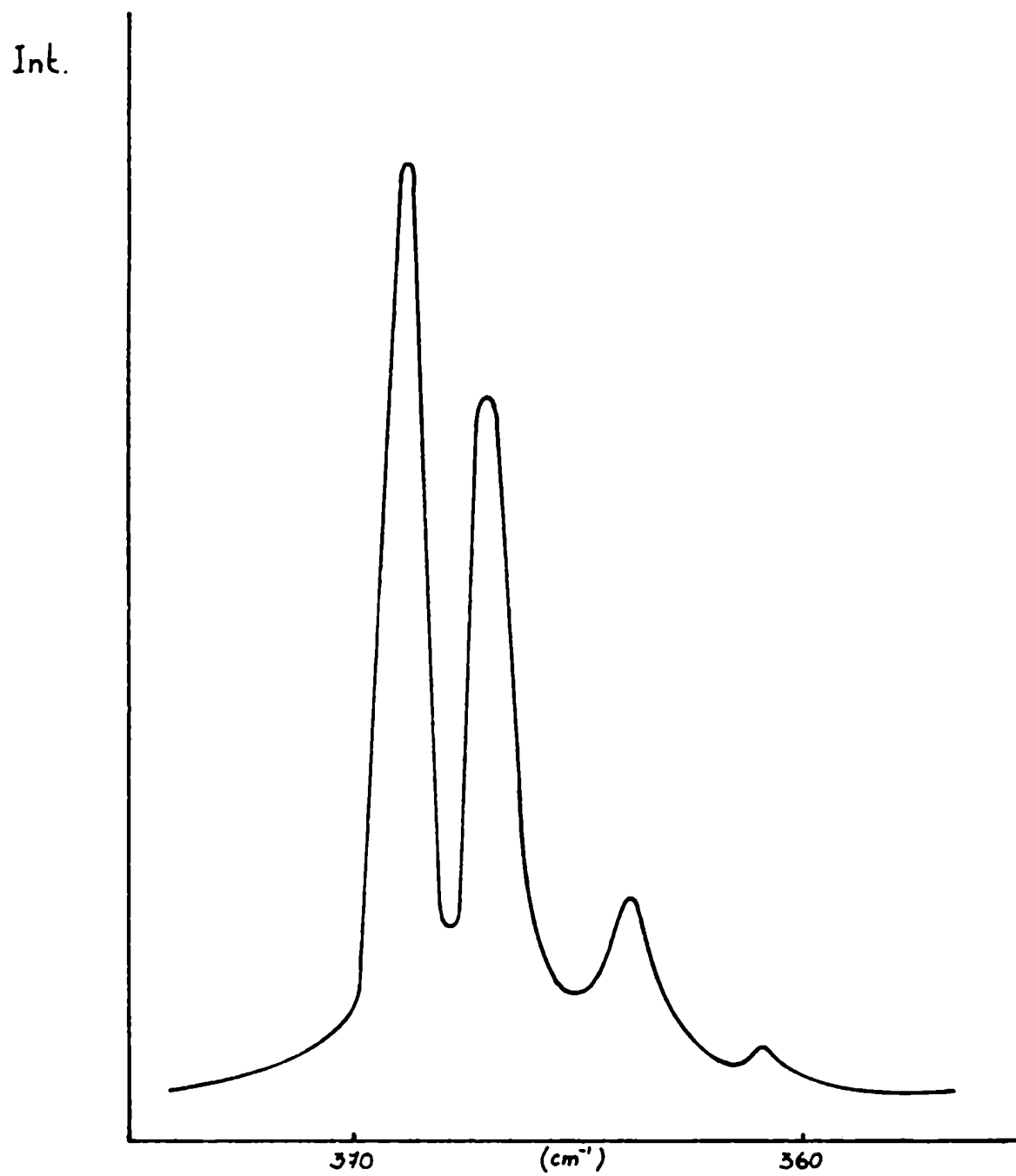


Fig. 5.9 - Espectro Raman del cloroformo cristalino. Modo vibracional γ_3 (A_1).

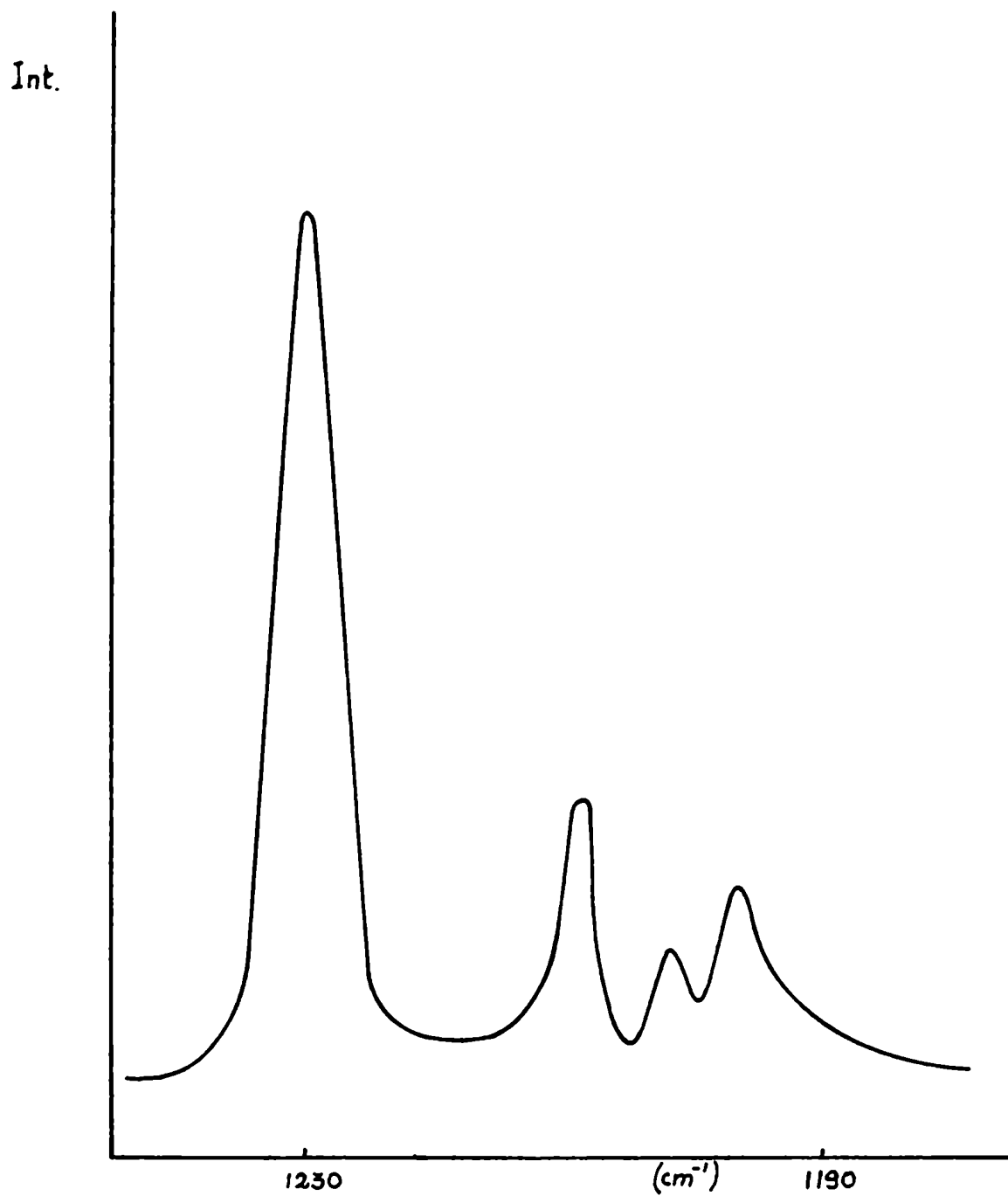


Fig. 5.10 - Espectro Raman del cloroformo cristalino. Modo vibracional ν_4 (E).

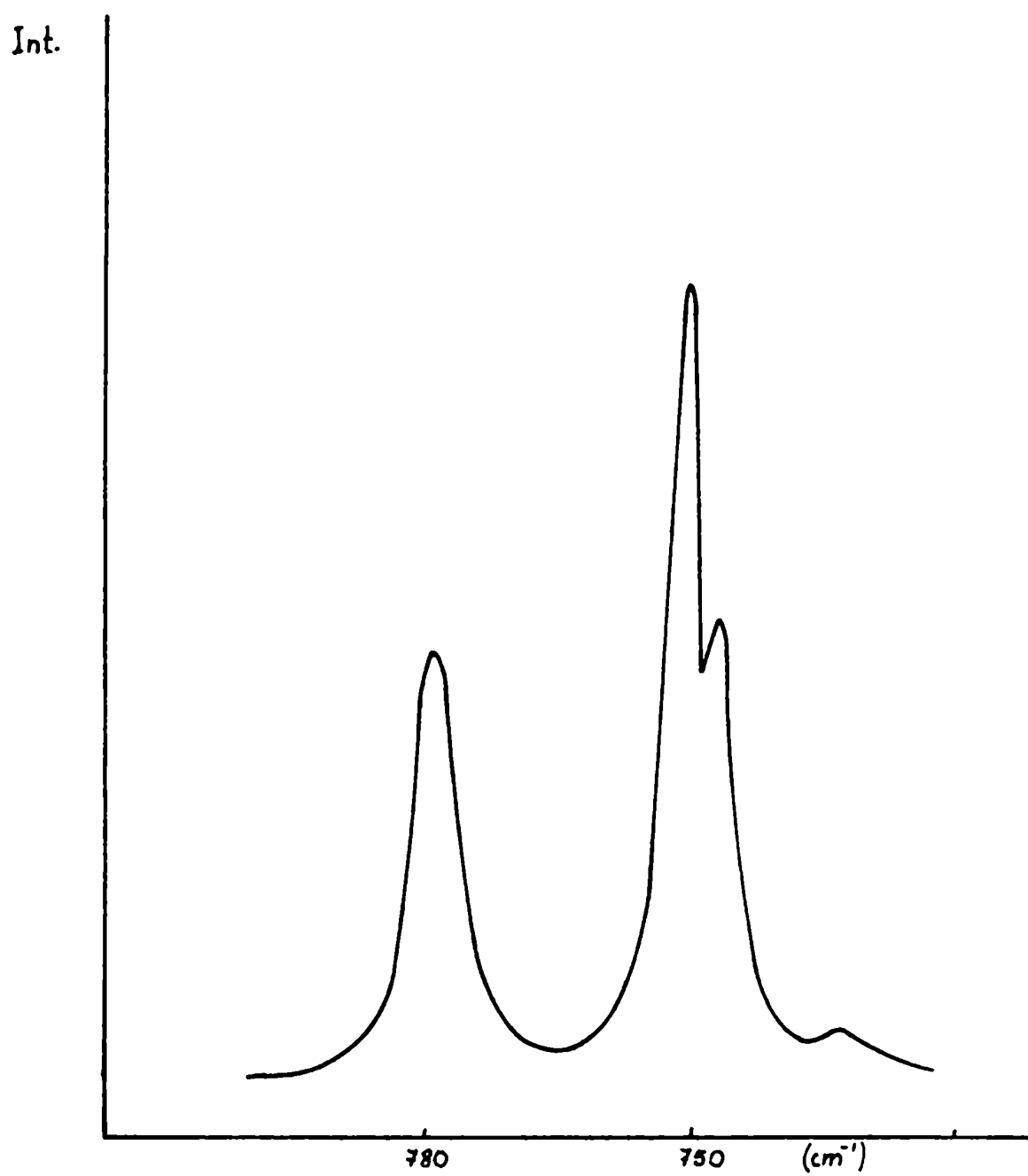


Fig. 5.11 - Esepctro Raman del cloroformo cristalino. Modo vibracional $\gamma_5(E)$.

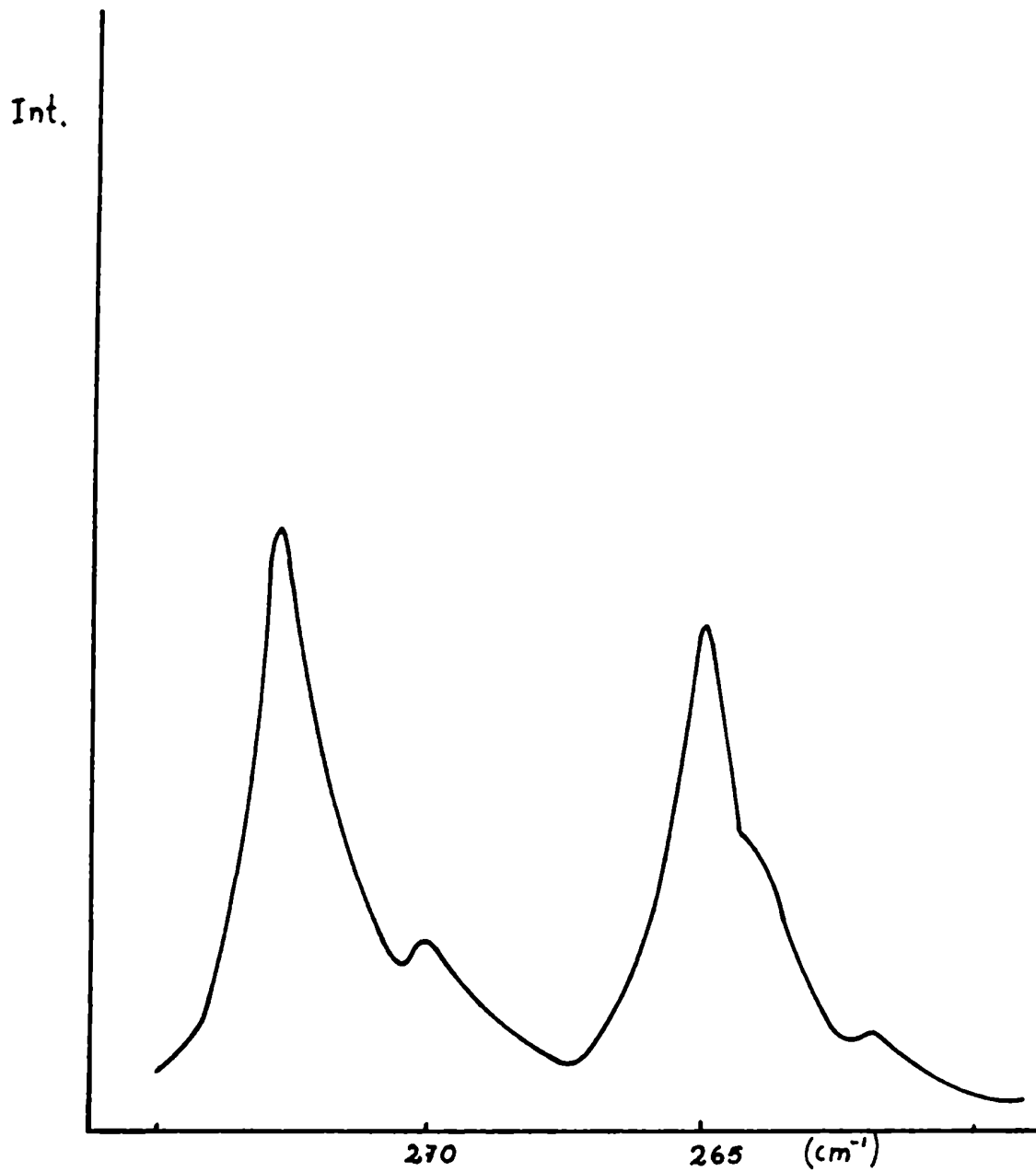


Fig. 5.12 - Espectro Raman del cloroformo cristalino. Modo vibracional $\gamma_6(E)$.

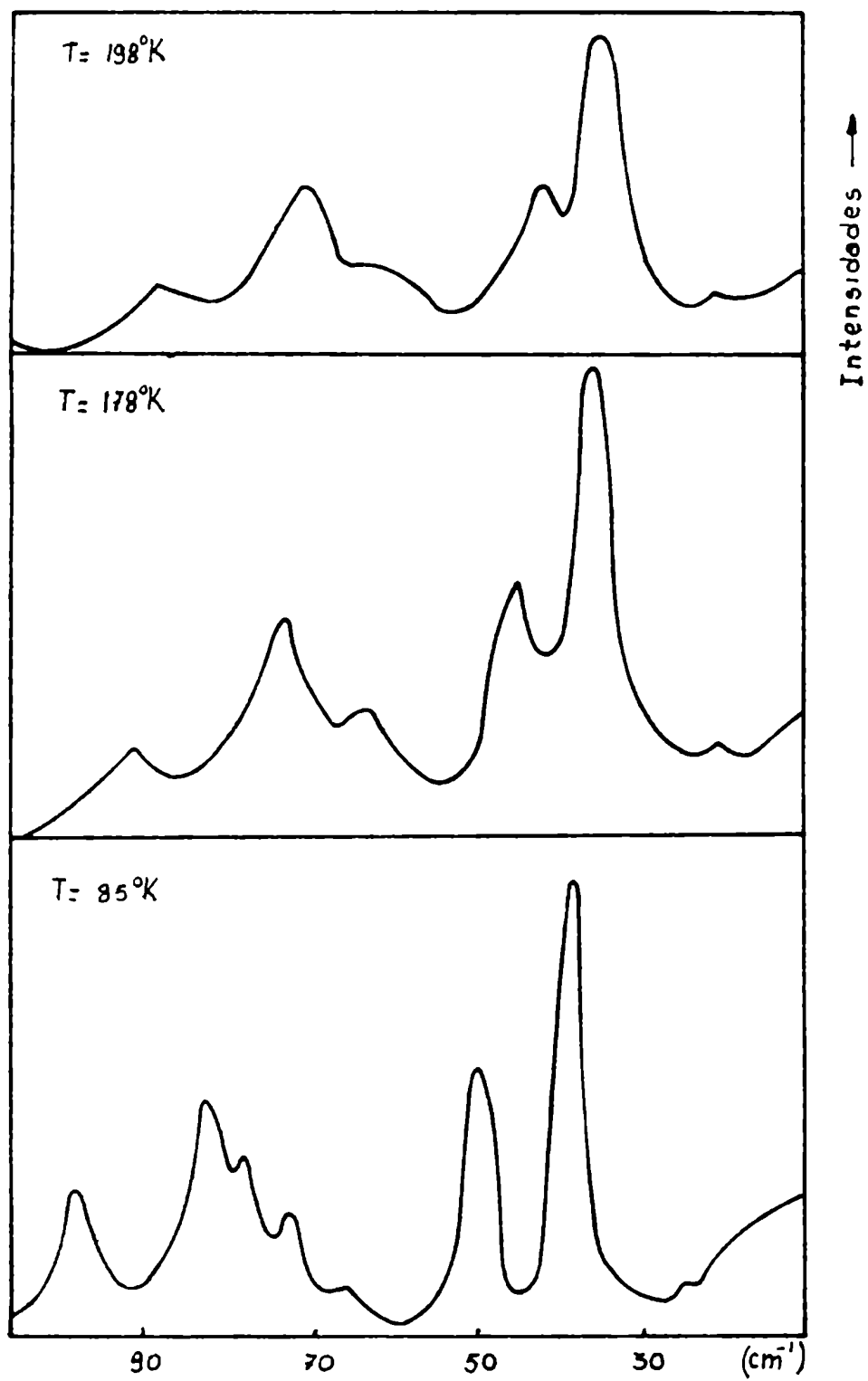


Fig. 5.13 - Espectros Raman del cloroformo cristalino a distintas temperaturas. Modos reticulares.

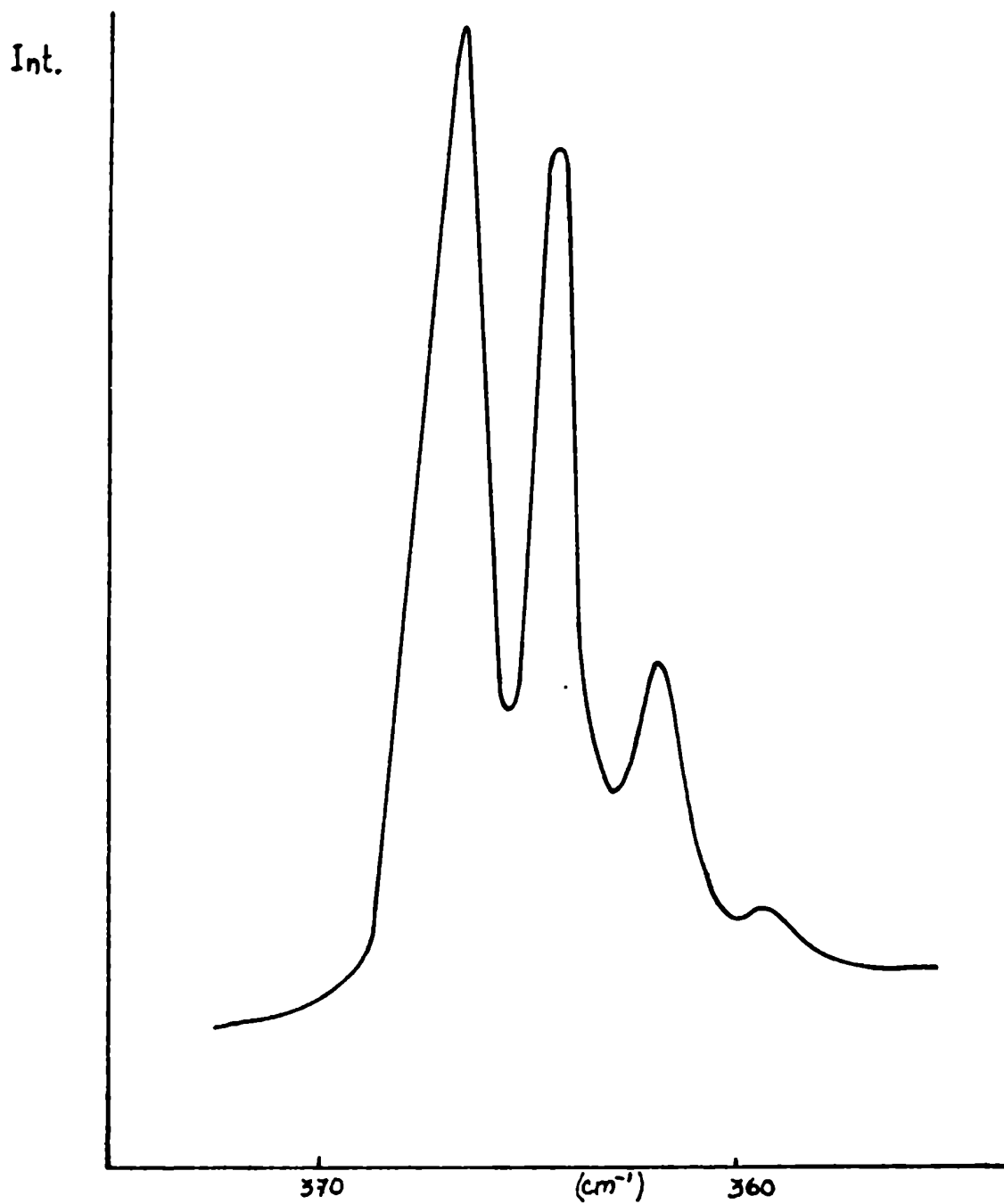


Fig. 5.14 - Espectro Raman del cloroformo deuterado. Modo vibracional $\gamma_3(A_1)$.

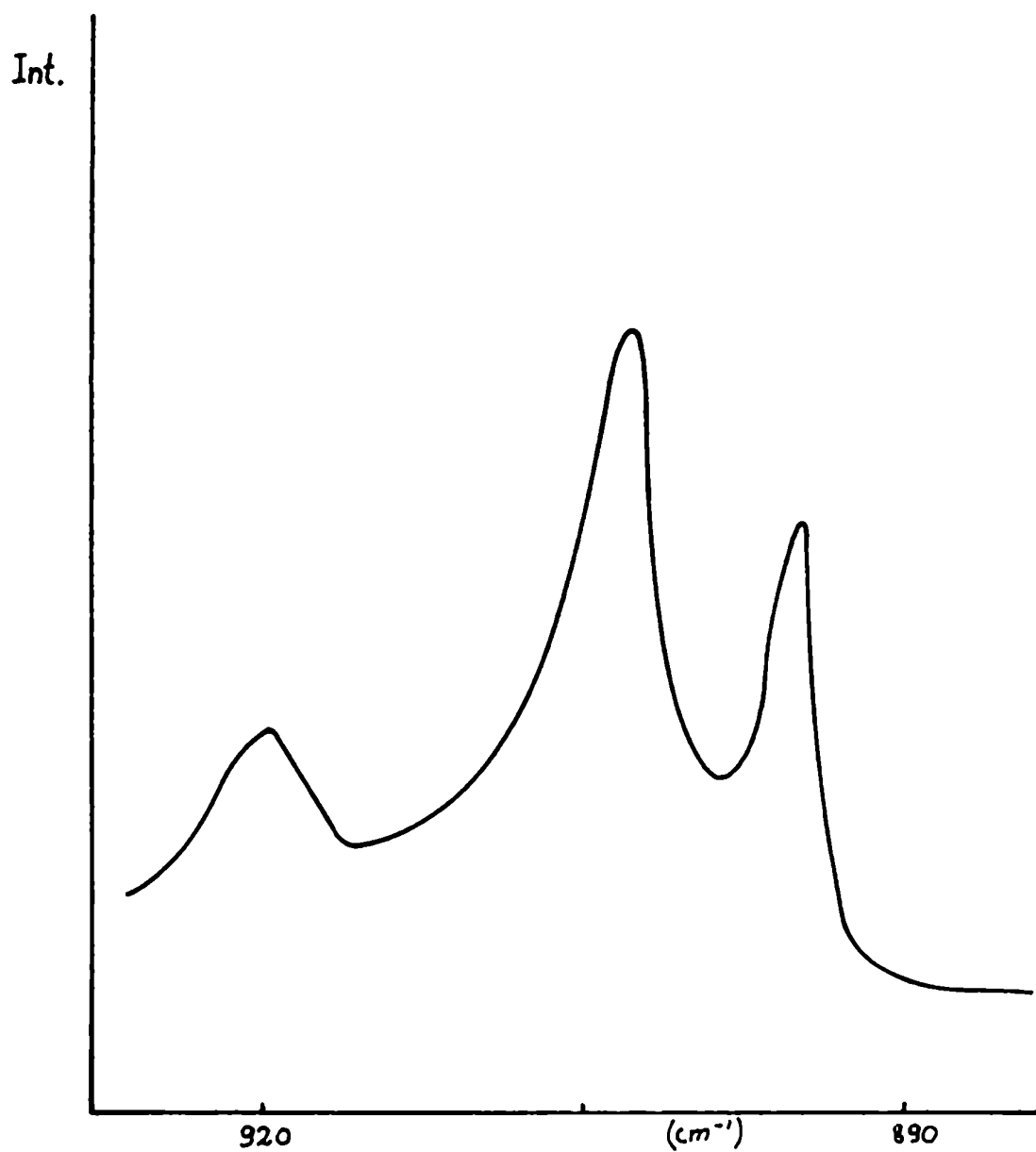


Fig. 5.15 - Espectro Raman del cloroformo deuterado. Modo vibracional γ_4 (E).

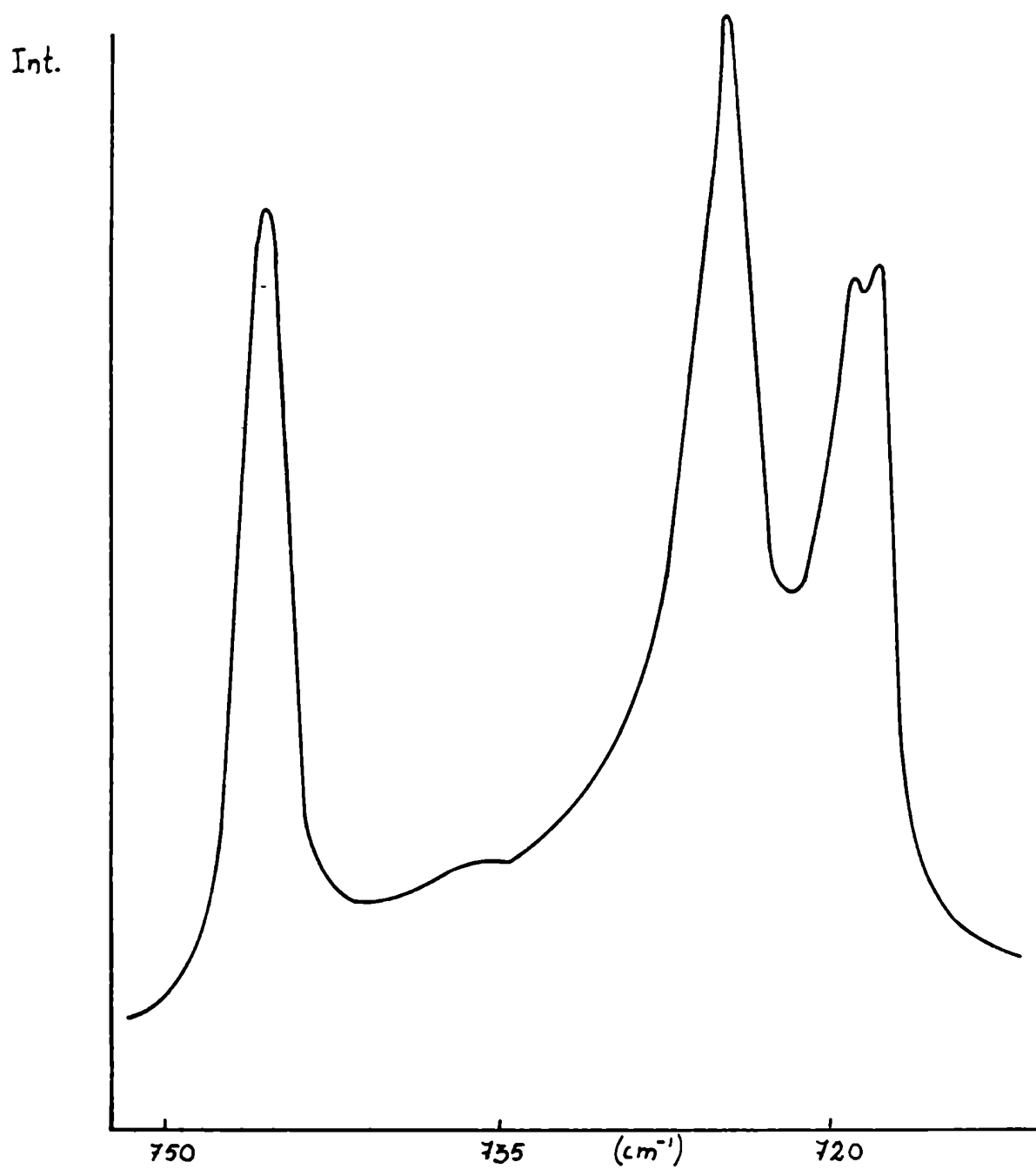


Fig. 5.16 - Espectro Raman del cloroformo deuterado. Modo vibracional $\nu_5(E)$.

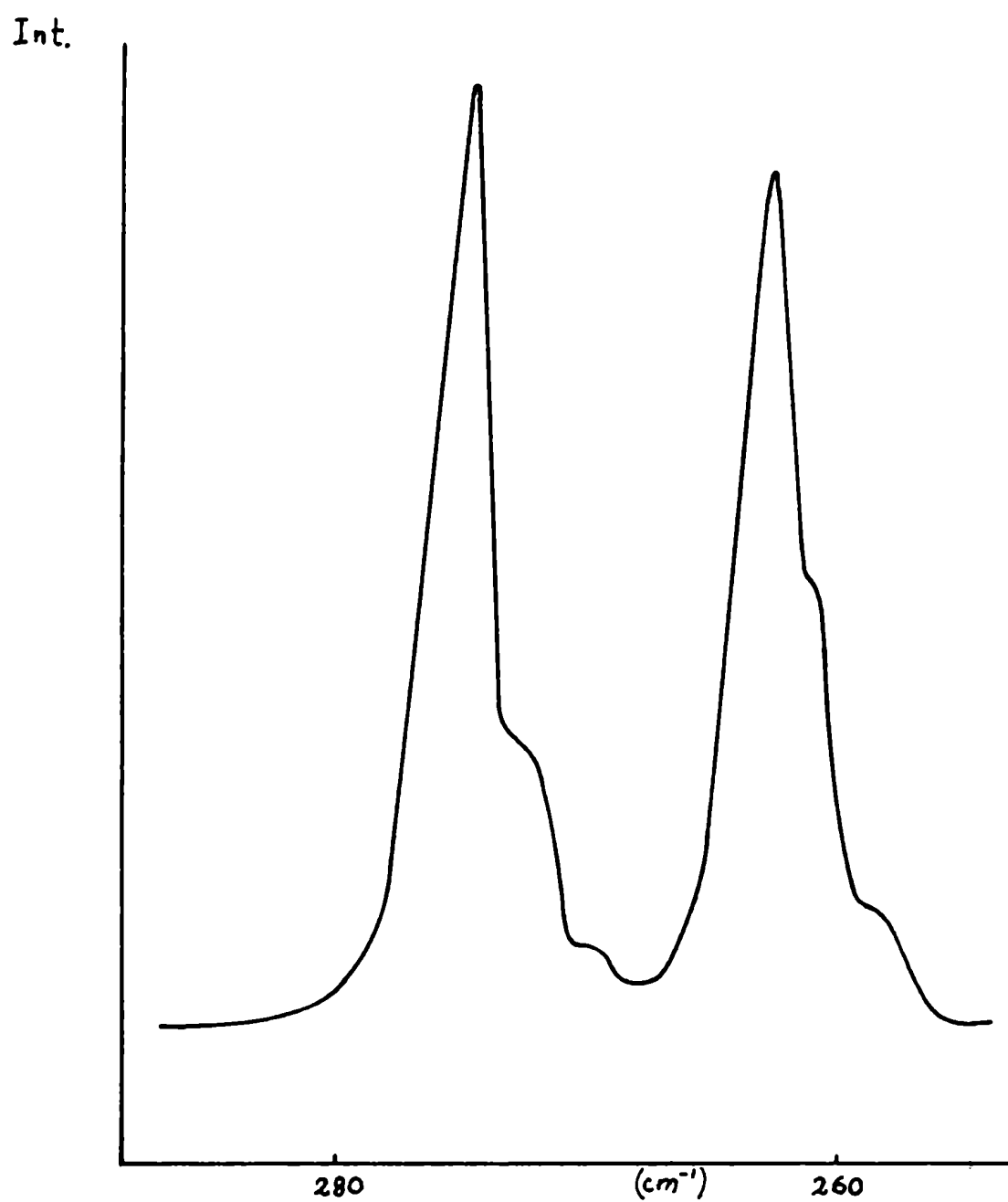


Fig. 5.17 - Espectro Raman del cloroformo deuterado. Modo vibracional $\nu_6(E)$.

Int.

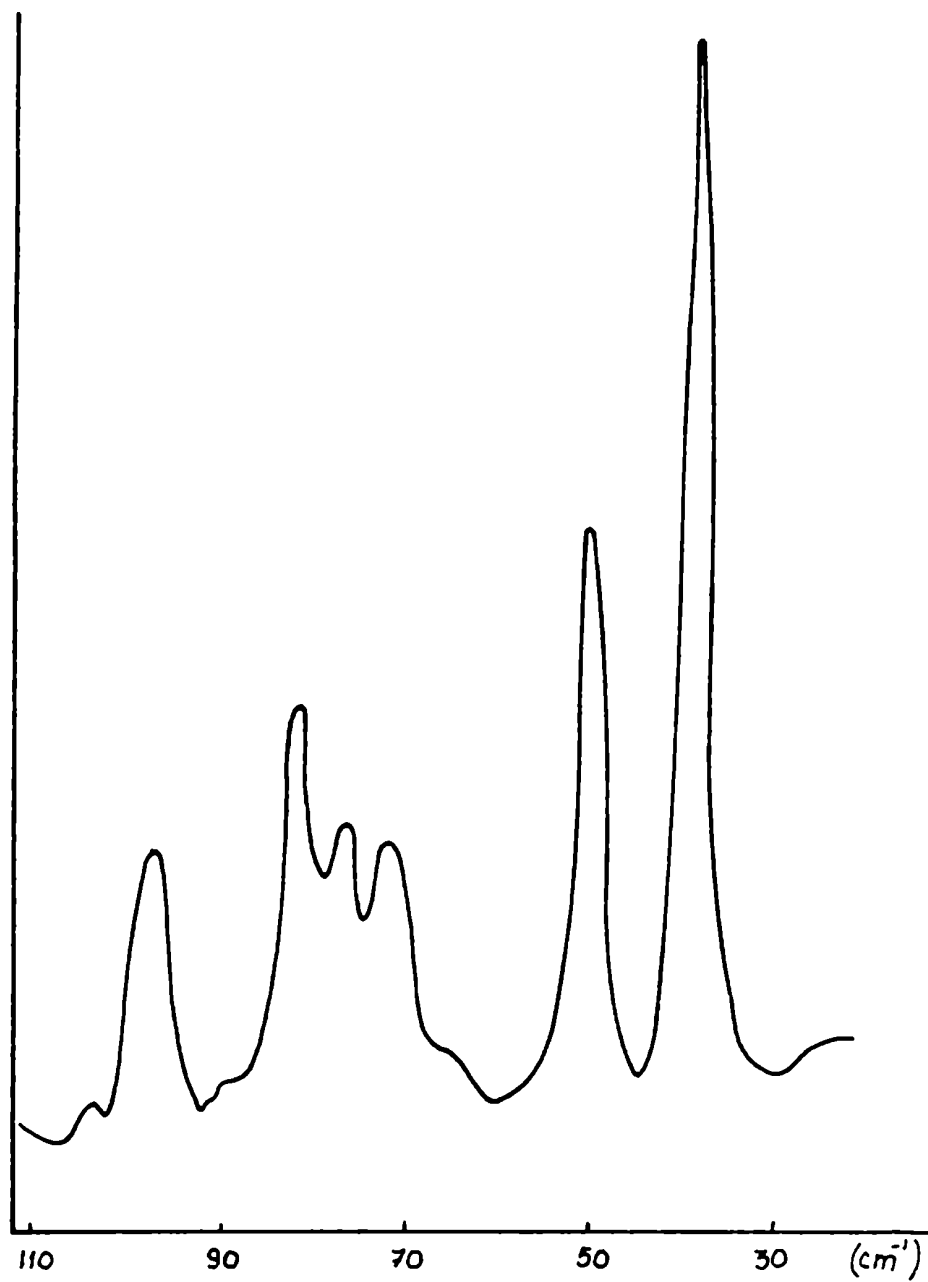


Fig. 5.18 - Espectro Raman del cloroformo deuterado. Modos reticulares.

CAPITULO VI

CALCULO VIBRACIONAL PARA EL CRISTAL DE CLOROFORMO

En este capítulo se presentan los cálculos teóricos de las frecuencias correspondientes a los modos internos y externos del cristal de cloroformo realizados usando un potencial de interacción átomo-átomo.

VI-1 - RESULTADOS Y DISCUSION

El método utilizado para calcular las frecuencias vibracionales de los modos internos y externos del cloroformo cristalino, fue desarrollado en el Capítulo II.

Se emplearon los datos de la estructura cristalina determinada por Fourme y Renaud (40) a 185° K por difracción de Rayos X.

La matriz de rotación y las coordenadas atómicas en ejes principales de inercia, se presentan en las Tablas (6.1 y 6.2) respectivamente.

Se usó el potencial intermolecular átomo-átomo, obtenido por Bonadeo y D'Alessio (32). Para las frecuencias reticulares, también se usó el conjunto de parámetros de interacción átomo-átomo, ajustado por Dashevsky (33). Los dos conjuntos de parámetros de potencial se presentan en la Tabla (6.3).

Los cálculos fueron realizados considerando un radio de interacción máximo entre átomos no ligados de 6 Å, con un total de 206 contactos átomo-átomo. Se adoptó este radio de interacción máximo, porque se ha comprobado que para el etileno (54) y el benceno (31) cristalinos, las frecuencias calculadas convergen para un radio de interacción mayor que 5,5 Å. La energía calculada usando este radio de interacción máximo, da aproximadamente el 85 % de la energía total ($R(\text{max}): \infty$).

Para los modos externos, también se usó un radio de interacción variable dependiente del tipo de contacto átomo-átomo. Se consideró la interacción entre átomos no ligados, cuya distancia no excediera de: 5,0; 4,0; 5,5; 4,5; 5,0; y 5,0 Å; para C-C, H-H, Cl-Cl, C-H, C-Cl, y H-Cl respectivamente. La inclusión de pares de átomos que sobrepasen estos límites, producen un efecto despreciable en las frecuencias calculadas.

Los desplazamientos cartesianos fueron calculados usando dos conjuntos distintos de constantes de fuerza intramoleculares. El primero, determinado por Shimanouchi (39), consiste de un potencial del tipo de Urey-Bradley obtenido a partir de las frecuencias vibracionales del cloroformo y otras moléculas. El segundo conjunto fue obtenido por Rouff y Bürguer (36). Este es un potencial de valencia y se ajustó a partir de los espectros del CHCl_3 y CDCl_3 en fase gaseosa y de los corrimientos isotópicos de las frecuencias.

Cuando se trabajó con el primer conjunto de desplazamientos cartesianos,

se usó las frecuencias de la molécula libre determinadas experimentalmente por Shimanouchi (39). Para el segundo conjunto se usaron las frecuencias calculadas con el campo de fuerza ajustado por Rouff y Bürguer (36).

En la Tabla (6.4) se presentan las frecuencias calculadas y observadas correspondientes a los modos cristalinos activos en infrarrojo y los desdoblamientos se dan en la Tabla (6.5).

En la Tabla (6.6) se presentan las frecuencias calculadas y observadas para los modos cristalinos activos Raman. Teniendo en cuenta que no fue posible hacer ninguna asignación experimental para los modos activos Raman, las frecuencias observadas fueron colocadas en orden decreciente en frecuencia en la Tabla (6.6) sin adjudicarles ninguna simetría. Los desdoblamientos correspondientes a estos modos, se proporcionan en la Tabla (6.7).

Las frecuencias reticulares calculadas y observadas, se dan en la Tabla (6.8). Nuevamente, como no se hizo ninguna asignación experimental, las frecuencias observadas a 185 °K, se ordenaron de mayor a menor.

Para los modos internos se ha observado que los desdoblamientos de frecuencias calculados son bastante chicos, excepcionalmente superan los 4 cm^{-1} . Estos resultados se han comparado con los obtenidos experimentalmente. Ver Tablas (6.5) y (6.7).

Para los modos correspondientes a los modos moleculares (A_1), el acuerdo es excelente. No sucede lo mismo con los modos moleculares (E), en los cuales se ha observado experimentalmente grandes desdoblamientos (hasta 17 cm^{-1}), atribuidos a efectos de sitio; mientras que los desdoblamientos calculados son como ya dijimos, mucho más pequeños.

La no concordancia entre nuestros cálculos y los resultados experimentales, se podría deber al hecho de que la molécula de cloroformo es fuertemente polar y por lo tanto, faltaría considerar algún otro tipo de interacción, no tenida en cuenta en el modelo.

Las frecuencias reticulares de los modos activos Raman, determinados experimentalmente a 185 °K, configuran un espectro donde la primera banda se encuentra en 35 cm^{-1} , y la última en 88 cm^{-1} . En la Tabla (6.8) se presentan las frecuencias calculadas usando los dos conjuntos de parámetros de potencial. Solamente la banda observada en 88 cm^{-1} , se escapa del rango predicho por los cálculos. Se observó, que esta banda depende fuertemente de la temperatura y pro-

blemente corresponda a un movimiento rotacional alrededor del eje de menor momento de inercia. La máxima frecuencia calculada es de 74 cm^{-1} , es decir que hay una diferencia de 14 cm^{-1} con la máxima frecuencia observada.

De acuerdo a nuestros cálculos, las frecuencias calculadas no están en to tal acuerdo con las observadas como se mencionó antes.

Burgos et al. (55) recientemente han calculado las frecuencias reticulares del 1,2,3 triclorobenceno, usando el mismo método y los parámetros de potencial empleados en esta Tesis. Comparando los cálculos con los resultados experimentales, han encontrado que mientras el acuerdo para las bandas (g) es excelente, hay una diferencia de 18 cm^{-1} entre la frecuencia calculada y observada correspondiente a la banda más activa infrarroja.

Probablemente estas discrepancias encontradas en cristales con moléculas polares, no se debe a la elección de los parámetros de potencial, sino a la naturaleza del potencial átomo-átomo. Tal vez sea necesario incluir términos específicos que describan correctamente la parte de interacción entre moléculas.

TABLA (6.1) - MATRIZ DE ROTACION QUE RELACIONA LAS COORDENADAS ATOMICAS EN
EL SISTEMA DE EJES PRINCIPALES DE INERCIA (X, Y, Z,) Y EL SIS-
TEMA CRISTALINO ORTOGONAL (a, b, c,).-

a	-0.969542	0.0	0.244925	X
b	0.0	-1.0	0.0	Y
c	0.244025	0.0	0.969542	Z

Correspondiente a los ángulos:

	X	Y	Z
a	165,82°	90°	75,82°
b	90°	180°	90°
c	75,82°	90°	14,17°

TABLA (6.2) - COORDENADAS ATOMICAS EN EJES PRINCIPALES DE INERCIA

MOLECULARES. (UNIDADES \AA).-

ATOMO	X	Y	Z
- C	0.48415	0.0	-0.00227
Cl _I	-0.07123	1.42930	0.83084
Cl _{II}	-0.06843	0.0	-1.66401
Cl _{III}	-0.07123	-1.42930	0.83084
H	1.57137	0.0	0.10864

TABLA (6.3) - CONJUNTOS DE PARAMETROS DE POTENCIAL PARA LA FORMA DE

BUCKINGHAM: $V = (A \exp (-Br) - Cr^{-6})$.-

	INTERACCION	A (kcal / mol)	B \AA^{-1}	C (\AA^6 kcal/mol)
PBA ^{a)}	C-C	83630.0	3.6	568.0
	C-Cl	44200.0	3.65	-631.0
	Cl-Cl	263000.0	3.51	3650.0
	C-H	8766.0	3.67	125.0
	H-Cl	33300.0	3.623	1005.0
	H-H	2654.0	3.74	27.3
PD ^{b)}	C-C	37450.0	3.52	470.0
	C-Cl	92292.0	3.52	1164.5
	Cl-Cl	227470.0	3.52	2880.5
	C-H	18389.0	4.08	100.1
	H-Cl	45316.7	4.08	247.5
	H-H	9020.0	4.64	21.3

a) Ref. (32)

b) Ref. (33)

TABLA (6.4) - FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS CORRESPONDIENTES A LOS
MODOS INTERNOS ACTIVOS INFRARROJO DEL CLOROFORMO CRISTALINO
A 185°K. FRECUENCIAS EN cm^{-1} .-

MODO	C_{3v}	D_{2h}	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{cal.}}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{cal.}}^{\text{b)}$
ν_1	A_1	B_{3u}	3013	3028.7	3053.7
		B_{1u}	3012	3028.8	3053.7
ν_2	A_1	B_{3u}	670	670.9	681.4
		B_{1u}	672	671.5	682.5
ν_3	A_1	B_{3u}	369.8	369.4	370.8
		B_{1u}	369.5	369.8	371.4
ν_4	E	B_{3u}	1223	1213.3	1225.3
		B_{1u}	1207	1213.3	1224.8
		B_{2u}	1203	1217.0	1227.6
ν_5	E	B_{3u}	750	759.9	778.1
		B_{1u}	767	759.6	777.7
		B_{2u}	737	759.9	777.8
ν_6	E	B_{3u}	269	258.9	264.9
		B_{1u}	263	256.8	264.6
		B_{2u}	271	261.2	279.2

a) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (39)

b) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (36)

TABLA (6.5) - DESDOBLAMIENTOS OBSERVADOS Y CALCULADOS PARA LOS MODOS INTERNOS
ACTIVOS INFRARROJOS DEL CLOROFORMO CRISTALINO A 185°K.

(UNIDADES cm^{-1}) .-

MODO	C_{3v}	D_{2h}	$\Delta \nu_{\text{exp.}}$	$\Delta \nu_{\text{cal.}}^{\text{a)}$	$\Delta \nu_{\text{cal.}}^{\text{b)}$
ν_1	A_1	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	-1.0	0.1	0.1
ν_2	A_1	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	1.5	0.6	0.9
ν_3	A_1	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	-0.3	0.4	0.5
ν_4	E	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	-16.0	0.0	-0.5
		B_{2u}	-4.0	3.7	2.3
ν_5	E	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	17.0	-0.3	-0.4
		B_{2u}	-13.0	0.0	-0.2
ν_6	E	B_{3u}	0.0	0.0	0.0
		B_{1u}	-6.0	-2.0	-0.4
		B_{2u}	2.0	2.0	14.2

a) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (39)

b) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (36)

TABLA (6.6) - FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS CORRESPONDIENTES A LOSMODOS INTERNOS ACTIVOS RAMAN DEL CLOROFORMO CRISTALINO A185°K. FRECUENCIAS EN cm^{-1} .-

MODOS	C_{3v}	D_{2h}	$\nu_{\text{exp.}}^{\#}$	$\nu_{\text{cal.}}^{\text{a)}$	$\nu_{\text{cal.}}^{\text{b)}$
ν_1	A_1	A_g	3015	3028.8	3053.7
		B_{2g}		3028.7	3053.6
ν_2	A_1	A_g	672	671.9	682.6
		B_{2g}		670.6	681.0
ν_3	A_1	A_g	369	369.9	371.5
		B_{2g}		369.4	370.5
ν_4	E	A_g	1230	1213.2	1224.9
		B_{1g}	1214	1217.4	1227.8
		B_{2g}	1209	1213.2	1225.3
		B_{3g}	1205	1216.9	1227.6
		A_g	779	759.6	777.6
ν_5	E	B_{1g}	751	760.2	777.9
		B_{2g}	748	759.9	778.1
		B_{3g}		759.9	777.9
		A_g	273	257.9	265.3
ν_6	E	B_{1g}	270	259.7	280.5
		B_{2g}	265	260.3	265.7
		B_{3g}	262	254.8	271.6

Las frecuencias están ordenadas de mayor a menor.

a) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (39).

b) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (36).

TABLA (6.7) - DESDOBLAMIENTOS OBSERVADOS Y CALCULADOS PARA LOS MODOS INTER-
NOS ACTIVOS RAMAN DEL CLOROFORMO CRISTALINO A 185°K.

(UNIDADES cm^{-1}).~

MODOS	C_{3v}	D_{2h}	$\Delta \nu_{\text{exp.}}^{\#}$	$\Delta \nu_{\text{cal.}}^{\text{a)}$	$\Delta \nu_{\text{cal.}}^{\text{b)}$
ν_1	A_1	A_g	0.0	0.0	0.0
		B_{2g}	0.0	-0.1	-0.1
ν_2	A_1	A_g	0.0	0.0	0.0
		B_{2g}	0.0	-1.3	-1.6
ν_3	A_1	A_g	0.0	0.0	0.0
		B_{2g}	0.0	-0.6	-0.9
ν_4	E	A_g	0.0	0.0	0.0
		B_{1g}	-16.0	4.1	2.9
		B_{2g}	-21.0	0.0	0.5
		B_{3g}	-25.0	3.7	2.7
		A_g	0.0	0.0	0.0
ν_5	E	B_{1g}	0.0	0.5	0.3
		B_{2g}	-28.0	0.3	0.5
		B_{3g}	-31.0	0.3	0.3
		A_g	0.0	0.0	0.0
		B_{1g}	-3.0	1.8	15.2
ν_6	E	B_{2g}	-8.0	2.4	0.3
		B_{3g}	-11.0	-3.1	6.3

Los desdoblamientos están ordenados de mayor a menor.

a) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (39).

b) Usando los desplazamientos cartesianos calculados a partir de la Ref. (36).

TABLA (6.8) - FRECUENCIAS RETICULARES CALCULADAS Y OBSERVADAS DEL CLOROFORMO
CRISTALINO A 185°K. (UNIDADES cm^{-1}) .-

SIMB.	$\nu_{\text{cal. a)}$	$\nu_{\text{cal. b)}$	SIMB.	$\nu_{\text{cal. a)}$	$\nu_{\text{cal. b)}$	$\nu_{\text{exp. \#}}$
A_g	47.9	47.1	B_{1g}	74.4	70.7	88
	35.0	32.6		44.4	41.6	72
	22.2	21.6		19.3	18.8	60
B_{2g}	69.7	64.0	B_{3g}	61.2	57.9	44
	54.3	50.8		54.7	50.7	35
	47.9	43.2		32.8	30.9	
B_{1u}	63.2	58.8	B_{2u}	70.4	66.5	
	42.3	42.5		41.7	40.8	
B_{3u}	69.9	64.1				
	42.3	38.2				

Las frecuencias están ordenadas de mayor a menor.

a) Potencial ajustado por Bonadeo. Ref. (32).

b) Potencial ajustado por P. G. Dashevsky. Ref. (33).

APENDICE A

COMPARACION DEL METODO "MOLECULA GIGANTE" Y UN TRATAMIENTO DE DINAMICA CLASICA PARA EL ANALISIS VIBRACIONAL DE ALGUNOS CRISTALES MOLECULARES.-

En este apéndice se presentan las frecuencias vibracionales de una serie de cristales orgánicos calculados usando el método "molécula gigante" y un tratamiento de dinámica clásica.

A-1 - RESULTADOS Y DISCUSION.-

Para poder comparar los resultados obtenidos por diferentes autores, es necesario investigar la importancia de los parámetros de potencial y las aproximaciones hechas en los cálculos. Se han hecho estudios variando la máxima distancia de interacción (31,54) teniendo en cuenta la importancia relativa de diferentes tipos de interacción y parámetros de potencial (56-57) mezcla de modos (31) etc...

Dada la diferencia entre el método de la "molécula gigante" y el tratamiento clásico, nos propusimos investigar el efecto de omitir los términos lineales $\left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)_0$ en las constantes de fuerza (eq. 45). Con tal fin, se calcularon incluyendo y omitiendo los términos lineales, las frecuencias reticulares de un gran número de cristales moleculares, tales como: naftaleno, antraceno, p-diclorobenceno en las fases α y β , hexaclorobenceno, monoclorobenceno, etileno, 1,2-trans-dicloroetano, bifenilo y cloroformo.

Las frecuencias calculadas omitiendo los términos lineales para el etileno y el dicloroetano, coinciden dentro de 1 cm^{-1} con los calculados por Elliot y Leroi (58), y Ozora y Nakawaga (59) respectivamente, quienes usaron el método de la "molécula gigante".

Taddei y colaboradores (31) mostraron que para el benceno la inclusión de los términos lineales modifica las frecuencias calculadas en cantidades despreciables. Para otros cristales, sin embargo, hemos encontrado que la corrección puede ser de hasta 12 cm^{-1} , y en muchos casos es del mismo orden que las diferencias entre las frecuencias observadas y calculadas.

En la Tabla (A.1) se presentan los resultados más significativos, correspondientes a los cristales moleculares de antraceno, etileno, 1,2-trans-dicloroetano y cloroformo.

El efecto neto de omitir los términos lineales depende de la geometría particular y de los movimientos involucrados. Es importante analizar cómo esta corrección es afectada por otros factores que intervienen en el cálculo, tales como la estructura cristalina y la distancia de interacción máxima. Nosotros hemos encontrado que en general su comportamiento es similar al observado en las frecuencias calculadas. Diferencias entre la estructura de equilibrio y la observada contribuyen con una corrección menor del 10%, y la dependencia con el

radio de interacción máxima entre átomos no ligados, es del mismo orden de magnitud. Dado que estas son correcciones de correcciones, y teniendo en cuenta que la contribución, debido a los términos lineales es del 10%, el efecto no excede el 1% de las frecuencias calculadas y puede ser ignorado.

El potencial átomo-átomo es una descripción colectiva de las interacciones intermoleculares, y por lo tanto, dos conjuntos de parámetros pueden producir frecuencias calculadas muy similares, a pesar que cada conjunto tenga parámetros muy diferentes. Es claro, sin embargo, que la importancia de los términos lineales, depende fuertemente de la forma de la función potencial de interacción átomo-átomo, como se puede ver en la Tabla (A.1), para el caso del 1,2-trans-dicloroetano y cloroformo. Por otro lado, para cristales donde algunas distancias interatómicas entre átomos no ligados son muy cortas, correspondiente a la sección repulsiva de la función potencial de interacción, como es el caso de la distancia Cl-C en el cloroformo, las correcciones debido a los términos lineales, son muy importantes.

Concluyendo, nosotros pensamos que es importante hacer notar las apreciables discrepancias entre los resultados obtenidos usando los dos métodos de cálculo diferentes, dado que esto puede ser la fuente de considerable confusión, cuando debe evaluarse la validéz del modelo átomo-átomo o de un conjunto de parámetros de potencial considerados como un todo, o cuando los parámetros son transferidos de diferentes cristales.

TABLA (A-1) - FRECUENCIAS RETICULARES CALCULADAS DE CRISTALES DE ANTRACENO,
ETILENO, 1,2-TRANS-DICLOROETANO Y CLOROFORMO.

Sim.	<u>ANTRACENO</u> ^{a)}			<u>ETILENO</u> ^{a)}		
	γ_1	γ_0	$\Delta\gamma$	γ_1	γ_0	$\Delta\gamma$
A _g	116.3	117.8	1.5	138.8	141.6	2.8
	72.9	75.4	2.5	82.4	83.9	1.5
	38.9	43.9	5.0	63.7	64.2	0.5
B _g	107.7	108.8	1.1	138.0	141.6	3.6
	64.7	66.3	1.6	90.7	91.0	0.3
	47.4	51.6	4.2	43.4	48.5	5.1
A _u	98.9	99.0	0.1	61.1	60.5	-0.6
	37.5	40.1	2.6	49.5	49.6	0.1
B _u	59.9	60.6	0.7	83.7	83.4	-0.3
<u>1,2-trans-DICLOROETANO</u>						
Sim.	γ_1 ^{b)}	γ_0 ^{b)}	$\Delta\gamma$	γ_1 ^{c)}	γ_0 ^{c)}	$\Delta\gamma$
A _g	105.9	105.0	-0.9	101.1	108.8	7.7
	93.1	90.7	-2.4	86.4	87.1	0.7
	57.7	57.9	-0.2	56.0	58.0	2.0
B _g	90.1	90.7	0.6	92.0	99.0	7.0
	81.0	80.3	-0.7	74.9	77.8	2.9
	52.4	52.7	0.3	52.1	60.1	8.0
A _u	99.1	99.4	0.3	96.6	97.2	0.6
	74.8	74.5	-0.3	70.4	71.5	1.1
B _u	60.7	60.7	0.0	49.8	52.7	2.9

cont.

cont.

CLOROFORMO						
Sim.	$\nu_1^{b)}$	$\nu_o^{b)}$	$\Delta\nu$	$\nu_1^{c)}$	$\nu_o^{c)}$	$\Delta\nu$
A _g	47.9	42.7	-5.2	47.1	43.9	-3.2
	35.0	31.2	-3.8	32.6	29.4	-3.2
	22.2	10.5	-11.7	21.6	10.5	-11.1
B _{1g}	74.4	72.6	-1.8	70.7	69.3	-1.4
	44.4	41.1	-3.3	41.6	38.9	-2.7
	19.3	14.0	-5.3	18.8	6.6	-12.2
B _{2g}	69.7	67.1	-2.6	64.0	62.1	-1.9
	54.3	51.4	-2.9	50.8	48.2	-2.6
	47.9	44.3	-3.6	43.2	42.6	-0.6
B _{3g}	61.2	59.3	-1.9	57.9	56.6	-1.3
	54.7	53.7	-1.0	50.7	49.8	-0.9
	32.8	26.7	-6.1	30.9	27.9	-3.0
A _u	67.5	64.6	-2.9	61.5	59.9	-1.6
	45.5	42.1	-3.4	43.0	40.2	-2.8
	25.1	21.8	-3.3	24.7	24.9	0.2
B _{1u}	63.2	60.3	-2.9	58.8	56.5	-2.3
	42.3	37.2	-5.1	42.5	39.2	-3.3
B _{2u}	70.4	67.6	-2.8	66.5	64.1	-2.4
	41.7	38.1	-3.6	40.8	38.9	-1.9
B _{3u}	69.9	67.8	-2.1	64.1	62.6	-1.5
	42.3	39.3	-3.0	38.2	38.5	-0.3

a) Ref. (12) - b) Ref. (32) - c) Ref. (33) -

APENDICE B

PROGRAMAS DE COMPUTACION

En este apéndice se dará una breve explicación de los programas de computación utilizados en esta Tesis.

Para calcular los desplazamientos cartesianos de la molécula libre, se usan dos programas:

- a) GMAT.
- b) EIGEN.

Estos se refieren a los cálculos concernientes al problema vibracional de la molécula libre en la aproximación armónica y siguiendo el método "FC" de Wilson (1,21).

Estos programas con ligeras adaptaciones, integran el conjunto escrito por J.H. Schachtschneider (60), para el análisis vibracional de moléculas poliatómicas.

GMAT

El programa evalúa los elementos de las matrices B y G para los diferentes tipos de coordenadas internas. Es posible hacer el cálculo para una molécula y para sus distintas variedades isotópicas.

Los datos de entrada son: las masas atómicas, las coordenadas atómicas, las coordenadas internas y la matriz U si se efectúa el cálculo en coordenadas internas de simetría.

Los datos de salida son: las distancias interatómicas, que es la manera de verificar los datos de entrada, la matriz B y G para cada molécula isotopada y la matriz g si se trabaja en coordenadas internas de simetría.

EIGEN

Este programa resuelve la ecuación secular vibracional determinando los autovalores, los autovectores y los desplazamientos cartesianos. También puede ser usado para refinar constantes de fuerza.

Los datos de entrada son: las matrices F y G, la matriz U opcionalmente si se trabaja en coordenadas de simetría, las frecuencias observadas y para el caso de calcular los desplazamientos cartesianos la matriz B y las masas atómicas.

Los datos de salida son: los autovalores, los autovectores y opcionalmente, los desplazamientos cartesianos, las amplitudes medias de vibración y los coeficientes de Coriolis.

Para calcular las frecuencias vibracionales de la molécula en el cristal, la composición de modos normales y la energía por molécula, se usan dos programas:

- c) ROCOR
- d) SPLITTING

ROCOR

Este programa calcula la matriz de transformación entre los sistemas cristalino ortogonal y el sistema de ejes principales de inercia.

Los datos de entrada son: las coordenadas atómicas fraccionales en el sistema cristalográfico, parámetros de la celda unitaria y masas atómicas.

Los datos de salida son: las coordenadas del centro de masa en el sistema cristalográfico, las coordenadas atómicas en ejes principales de inercia y la matriz de transformación.

SPLITTING

Este programa que resuelve la ecuación secular vibracional para el cristal determinando las frecuencias y la composición de modos normales, fue escrito por Taddei y Bonadeo (31).

Los datos de entrada son: los parámetros de la red, la extensión del cristal (número de celdas unidad que se consideran) posición de los centros de masa moleculares, matrices de intercambio de las moléculas, las coordenadas atómicas en ejes principales de inercia, radio de interacción, parámetros del potencial átomo-átomo, matriz de rotación, y la matriz U para generar las coordenadas de simetría del grupo de intercambio. Además, cuando se quieren calcular los modos internos, hay que incluir las frecuencias de la molécula libre y los desplazamientos cartesianos.

Los datos de salida son: la energía del cristal por molécula, el número de contactos, la matriz dinámica, las frecuencias cristalinas, y la composición de los modos normales.

Este programa admite las siguientes posibilidades:

1) Se pueden calcular separadamente los modos externos de los modos internos. Además, se puede considerar el acoplamiento de uno o más modos internos en particular con los modos externos.

2) Se puede hacer el cálculo en la aproximación de Shimanouchi (28-29), es decir, omitiendo de las constantes de fuerza intermoleculares, los términos que contienen $\left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right)_0$.

Para realizar los cálculos presentados en esta Tesis, se hicieron las siguientes modificaciones al programa original:

I) Para el cálculo de modos externos, se adoptó el programa para que sólo se acoplaran los movimientos (translaciones y rotaciones), que tienen la misma simetría de sitio.

II) Se cambió el radio de interacción entre átomos no ligados constante (6 Å) por un radio de interacción variable para cada tipo de contacto átomo-átomo. De tal manera, se consideró la interacción entre átomos no ligados cuya distancia no excediera de 5,0; 4,0; 5,5; 4,5; 5,0; 5,0 Å para C-C; H-H; Cl-Cl; C-H; C-Cl; y H-Cl, respectivamente.



Dr. Enrique A. D'Alessio

Director de Tesis



Lic. María Cristina Pomposiello

REFERENCIAS

- 1) E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross, Molecular Vibration, McGraw Hill (1955).
- 2) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II D, Van Nostrand (1945); Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D, Van Nostrand (1945).
- 3) R. McWeeny, The international Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemistry Physics, Vol. 3, McMillan Company (1963).
- 4) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, (1963).
- 5) G.M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw Hill, (1962).
- 6) M. Davis, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier Publishing Co. (1963).
- 7) S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, Prod. Indian Acad. Sci 9A, 224 (1929).
- 8) S. Bhagavantam, Crystal Symmetry and Physical Properties, Academic Press (1966).
- 9) R.S. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
- 10) D.F. Horning, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948).
- 11) A.S. Davydov, Theory of Molecular Excitons, McGraw Hill (1962).
- 12) D.E. Williams, J. Chem Phys. 45, 3770, (1966).
- 13) D.E. Williams, J. Chem Phys. 47, 4680, (1967).
- 14) A.I. Kitaigorodskii, J. Chem. Phys. 63, 6 (1966).
- 15) A.I. Kitaigorodskii, Acta Cryst. 18, 585 (1965).
- 16) I. Harada y T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. 46, 2708, (1967).
- 17) I. Harada y T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. 44, 2016, (1966).
- 18) O. Schnepp, Adv. At. Mol. Phys. 5, 155, (1969).
- 19) O. Schnepp, y N. Jacobi, Adv. Chem. Phys. 22, 205, (1972).
- 20) Un excelente tratado que comprende los diferentes espectros de la teoría de cristales moleculares, ha sido editado por S. Califano: Lattice Dynamics and Intermolecular Forces, Proc. of the Int. School of Physics "Enrico Fermi" Course IV, Varena 1972, Academic Press Inc. London (1975).

- 21) E.B. Wilson, Jr. J. Chem. Phys. 7, 1047 (1939).
- 22) F.B. Pimentel, J. Chem. Phys. 19, 1936 (1951).
- 23) A.L. McClellan and G.C. Pimentel, J. Chem. Phys. 23, 245 (1955).
- 24) G.C. Pimentel, A.L. McClellan, W.B. Person and O. Schnepp, J. Chem. Phys. 23, 230 (1955).
- 25) W.B. Person, G.C. Pimentel and O. Schnepp, J. Chem. Phys. 23, 230 (1955).
- 26) D. Dows, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Cap. II Wiley, New York (1963).
- 27) G. Taddei and S. Califano, Rivista del Nuovo Cimento, 1, 547 (1969).
- 28) T. Shimanouchi, T. Tsuboi and T. Miyazawa, J. Chem. Phys. 35, 1597 (1961).
- 29) I. Harada and T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. 40, 2641 (1964).
- 30) M. Born and K. Huang, Dynamical theory of Crystal Lattices, Oxford Univ. Press, London, (1954).
- 31) G. Taddei, H. Bonadeo, M.P. Marzocchi and S. Califano, J. Chem. Phys. 58, 966 (1973).
- 32) H. Bonadeo and E. D'Alessio, Chem. Phys. Lett., 19, 117 (1972).
- 33) P.G. Dashevsky, U.T. Steruchukof, and S.A. Akappayan, J. Struct. Chem. URSS, 7, 594 (1966).
- 34) M. Jen and D. Lide, J. Chem. Phys. 36, 2525 (1962).
- 35) J.R. Madigan, F.F. Cleveland, J. Chem. Phys. 19, 119 (1951).
- 36) A. Rouff, H. Bürger, Spectrochim. Acta 26A, 989 (1970).
- 37) M.P. Lisitsa, Yu. P. Tsyashchenko, Opt. Spectrosc. 6, 396 (1959).
- 38) S.T. King, J. Chem. Phys. 49, 1321 (1968).
- 39) T. Shimanouchi, Pure Appl Chem. 7, 131 (1963).
- 40) R. Fourme, M. Renaud, Compt. Rend. 263, 69 (1966).
- 41) M.P. Lisitsa, Yu. P. Tsyashchenko, Opt. Spectrosc. 10, 157 (1961).
- 42) A. Kimoto, H. Yamea, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 243 (1967).
- 43) H.F. Shurvell, J. Chem. Phys. 58, 5807 (1973).
- 44) M. Ito, J. Chem. Phys. 40, 3128 (1964).
- 45) Handbook of Chemistry and Physics, Thirtieth Editions.
- 46) Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas.
- 47) Comisión Nacional de Energía Atómica.
- 48) Beckman IR11, Instruction Manual.

- 49) Perkin Elmer 225, Instruction Manual.
- 50) Jarrel-Ash 25-300, Instruction Manual.
- 51) Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge - Tennessee, U.S.A.
- 52) G.C. Pimentel, A.L. McClellan, J. Chem. Phys. 20, 270 (1952).
- 53) E.J. Ambrose, A. Elliot, R.B. Temple, Proc. Roy. Soc. (London) A206, 192 (1951).
- 54) G. Taddei, E. Giglio. J. Chem. Phys. 53, 2768 (1970).
- 55) E. Burgos, E. D'Alessio and H. Bonadeo (en prensa).
- 56) H. Bonadeo and E. D'Alessio, Rend. Scuola Intern. Fis. Enrico Fermi 55 (1972)
- 57) E.R. Bernstein, J. Chem. Phys. 52, 4701 (1970).
- 58) G.R. Elliot and G.E. Leroi, J. Chem. Phys., 59, 1917 (1973).
- 59) A. Ozora, T. Nakagawa and M. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 95 (1972).
- 60) J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963).