Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio de fuerzas electrostáticas en cristales moleculares

Gamba, Zulema B.

1984

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

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

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

Cita tipo APA:
Gamba, Zulema B.. (1984). Estudio de fuerzas electrostáticas en cristales moleculares. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1850_Gamba.pdf

Cita tipo Chicago:
Gamba, Zulema B.. "Estudio de fuerzas electrostáticas en cristales moleculares". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1850_Gamba.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DE FUERZAS ELECTROSTATICAS EN CRISTALES MOLECULARES

LIC. ZULEMA B. GAMBA

DIRECTOR DE TESIS: DR. HERNÁN A. BONADEO

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR EN FÍSICA

- 1984 -

1950
ej. 2

Informe sobre el trabajo de Tesis de la

Lic. Zulema Beatriz GAMBA

La Lic. Zulema Gamba trabaja en la División Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica desde 1978, investigando en el tema de dinámica reticular de cristales moleculares; los resultados de esta Tesis fueron obtenidos en los últimos cuatro años. La presente Tesis constituye un trabajo original cuidadosamente elaborado, con excelentes ideas muy bien desarrolladas.

La Tesis está centrada en el estudio de interacciones electrostáticas en cristales moleculares. Fueron elegidos dos ejemplos opuestos para verificar las hipótesis de trabajo: por una parte, los azabencenos son moléculas relativamente grandes, por lo que las interacciones no son muy específicas; sin embargo, al tomar en cuenta una serie de moléculas pertenecientes a la misma familia, las reparametrizaciones capaces de simular efectos particulares no son posibles. Por otra, el cristal de acetileno, en sus dos fases cristalinas exige una descripción detallada del campo intermolecular para reproducir las propiedades observadas. En ambos casos, se encontró que las interacciones electrostáticas de alto orden multipolar, representados mediante un sencillo modelo de dipolos distribuídos, contribuyen fuertemente a las propiedades estáticas y dinámicas de estos cristales, descartándose de este modo los desarrollos multipolares centrados en las moléculas, truncados a bajo orden, frecuentemente utilizados en estos cálculos. El esclarecimiento del mecanismo de la transición de fase del acetileno cristalino constituye, por otra parte, un interesante aporte per se, y muestra como es posible aprovechar aparentes dificultades de cálculo para obtener información física acerca de estos problemas.

Quisiera señalar que esta Tesis es, a mi juicio, del más alto nivel. Esta opinión está avalada, además, por el hecho de que dos trabajos tomados de ella han sido publicados en el Journal of Chemical Physics, la revista más prestigiosa en el tema a nivel internacional.

Dr. Hernán BONADEO

Agradecimientos

Al Dr. H. Bonadeo, mi Director de Tesis, quien además de sugerir el tema de estas investigaciones, brindó su apoyo y guía para la elaboración de este trabajo.

A los Dres. V. Kovalewski y E. Caselli por su apoyo y asesoramiento.

Al Dr. E. Burgos y Lic. J. Hernando por sus interesantes discusiones.

Al Dr. H. Bonadeo y Dra. M. Benyacar, por la oportunidad de realizar el trabajo de investigación que ha dado lugar a la presentación.

A todos los miembros de la División Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica, gracias a quienes el trabajo se realiza en un agradable y eficiente ambiente.

A María Amalia Raffaelli por el paciente y cuidadoso mecanografiado de esta Tesis.

Indice

Capítulo:

I. Introducción 1

II. Teoría

II-a Cristales moleculares y fuerzas de interacción intermoleculares..... 4

II-b El Potencial intermolecular: Modelo de dipolos distribuídos.....12

II-c Datos experimentales empleados para determinar el potencial intermolecular en los cristales moleculares 15

II-d Propiedades de simetría de los cristales moleculares 19

II-e Cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de los cristales moleculares.....21

II-f Refinamiento de los parámetros del potencial intermolecular.....33

III. Los Cristales de azabencenos

III-a Datos experimentales 36

III-b Antecedentes 39

III-c Distribución de cargas.....41

III-d Cálculo preliminar: el cristal de pirazina..42

III-e Resultados del cálculo y discusión.....46

III-f Aplicación al cristal de pirimidina.....52

IV. Los Cristales de acetileno

IV-a Datos experimentales.....55

IV-b Trabajos previos 57

IV-c La distribución de cargas en la molécula de acetileno.....58

IV-d Resultado del cálculo y discusión.....62
IV-e Curvas de dispersión y transición de fase 69

V. Conclusiones 78

Referencias.....82

Capítulo I: Introducción

Los cristales moleculares presentan la característica de que las propiedades de las moléculas que los forman son solo ligeramente modificadas como resultado de la cristalización. Esto implica que el campo de fuerzas intermoleculares puede considerarse como una pequeña perturbación del campo de fuerzas intramoleculares; sin embargo, es el responsable de la cohesión del cristal y de la modificación de los modos de vibración al pasar de la fase gaseosa a la cristalina: para los modos internos vibracionales existe la posibilidad de una ruptura de degeneraciones de acuerdo con la simetría del sitio que ocupa la molécula en el cristal, y de acoplamiento dinámico de las moléculas en la celda unidad, y por otra parte surgen los modos de vibración de la red, debidos a traslaciones y rotaciones moleculares impedidas.

Las frecuencias de los modos de la red, asi como los datos de estructura cristalina y calor de sublimación, son las evidencias experimentales que se utilizan para el estudio de las fuerzas de interacción intermoleculares.

La complejidad de estos cristales, en los cuales se encuentran normalmente decenas de átomos en la celda unitaria, ha conducido al desarrollo de expresiones sencillas para representar el campo de fuerzas intermoleculares. Los modelos más simples están basados en interacciones del tipo átomo-átomo con términos repulsivos debidos al recubrimiento de nubes electrónicas y términos atractivos que representan fuerzas de dispersión

de London, a los que se agrega una interacción electrostática que se representa mediante expansiones multipolares centradas en las moléculas. Sin embargo, debido a la proximidad de las moléculas en los cristales, estas expansiones , que usualmente se extienden a pocos términos del desarrollo, deben ser estudiadas con cuidado.

Aún cuando las propiedades estáticas y dinámicas de muchos cristales (por ejemplo hidrocarburos e hidrocarburos halogenados) pueden ser descriptas adecuadamente con los modelos simples, existen muchos otros para los cuales aparecen notorias contradicciones entre las predicciones de éstos y la evidencia experimental.

En la presente Tesis se efectúa un estudio detallado de las interacciones electrostáticas en un grupo de cristales, los azabencenos, cuyas propiedades no habían sido explicadas satisfactoriamente, para determinar la influencia que tienen los términos multipolares de orden superior sobre las mismas y establecer criterios más generales sobre la forma correcta de representar estas interacciones. Asimismo se estudia exhaustivamente el modelo de una molécula simple, el acetileno, que presenta dos fases cristalinas para las cuales no había sido posible encontrar un modelo de interacción correcto. Para el último caso, se intenta una explicación de los mecanismos que conducen a la transición de fase, identificando los modos blandos que intervienen en dicha transición estructural.

El resultado más importante obtenido en este trabajo, es que las interacciones electrostáticas de alto orden, fuertemente

anisotrópicas, y que son habitualmente despreciadas, juegan un papel muy importante en las propiedades cristalinas bajo estudio.

Es de hacer notar que los programas de cómputos desarrollados para calcular la contribución electrostáticas a las distintas cantidades observables han sido escritos en forma general, y pueden ser aplicados a otros cristales moleculares, no necesariamente isomorfos a los incluídos en esta Tesis.

La teoría general incluída en este capítulo ha sido desarrollada en detalle por varios autores[1-5], y se presenta aquí un resúmen de la misma.

Además se incluyen en detalle las aproximaciones y métodos de cálculos usados en esta Tesis para la determinación de los potenciales de interacción intermoleculares, y de las propiedades estáticas y dinámicas de los cristales moleculares que se calculan con ellos.

II a) Cristales moleculares y fuerzas de interacción intermolecular

Existe un esquema simple de clasificación de cristales, según el tipo de fuerzas de cohesión que involucren: metálicos, covalentes, iónicos, y de van der Waals; los moleculares pertenecen a esta última categoría. En este caso, el potencial de ionización de las moléculas es mucho mayor que la energía de cohesión; los electrones resultan estar fuertemente ligados a las moléculas, y la energía de interacción intermolecular puede calcularse en forma aproximada usando la teoría cuántica de perturbaciones. La consecuencia más importante de esto es que las interacciones pueden considerarse esencialmente como de dos cuerpos, y la energía total en el cristal es entonces la suma de las interacciones entre moléculas tomadas de a pares. Los cristales de gases nobles constituyen el ejemplo más típico de cristales de van der Waals.

Respecto a las vibraciones de los cristales moleculares, como las moléculas conservan su identidad, las vibraciones internas cambian poco con la condensación. Las vibraciones de la

red o externas se deben a los movimientos de rotación y traslación impedidas de las moléculas como un todo, que se toman en cuenta esencialmente como movimientos de cuerpo rígido; generalmente son vibraciones de baja frecuencia y están bien separados en energía de las vibraciones internas.

Las fuerzas intermoleculares (esencialmente eléctricas) son las que determinan las propiedades de estos cristales, y en ellas se pueden separar términos repulsivos de corto alcance, que aparecen debido al principio de exclusión de Pauli cuando las nubes electrónicas se superponen, y términos de cohesión dados por las interacciones coulombianas entre las dos distribuciones de carga.

Para calcular la energía de interacción intermolecular se considera a la molécula como una distribución localizada de cargas, que puede ser descripta por sus momentos multipolares. Si e_n es el elemento de carga en el sitio $\underline{r}$, con respecto a un sistema de coordenadas cartesianas fijo al centro de carga de la molécula, con componentes i, j, k..., podemos definir los momentos multipolares como: (6)

carga total $$q = \sum_m e_m$$

momento dipolar $$\mu_i = \sum_m e_m r_i \qquad (II-1)$$

momento cuadrupolar $$Q_{ij} = \frac{1}{2} \sum_m e_m (3 r_i r_j - r^2 \delta_{ij})$$

momento octupolar $$Q_{ijk} = \frac{1}{2} \sum_m e_m (5 r_i r_j r_k - r^2 (r_i \delta_{jk} + r_j \delta_{ik} + r_k \delta_{ij})) \text{ ; etc.}$$

Desarrollando la energía de interacción entre dos moléculas A y B, en término de sus respectivos momentos multipolares, tenemos:

$$W(\underline{R}) = \frac{q^A q^B}{R} + \left(q^B \mu_i^A - q^A \mu_i^B \right) \frac{R_i}{R^3} +$$

$$- \left(\mu_i^A \mu_j^B - \frac{q^B Q_{ij}^A}{3} - \frac{q^A Q_{ij}^B}{3} \right) \frac{1}{R^5} (3 R_i R_j - R^2 \delta_{ij}) + \ldots \qquad (II-2)$$

donde $\underline{R}$ es la distancia intermolecular, e índices repetidos indican sumas sobre las tres componentes cartesianas i, j, k.... La convergencia de esta serie depende de la razón entre el tamaño de las moléculas y su separación.

La interacción estática entre multipolos no es la fuerza cohesiva dominante en cristales moleculares, pero sí lo es la fuerza de van der Waals que resulta de considerar las interacciones multipolares en forma cuántica. Se obtiene una simplificación substancial de la ecuación de Schrödinger correspondiente al sistema de moléculas interactuantes considerando por separado el movimiento de los núcleos y electrones (aproximación de Born-Oppenheimer o adiabática); esto puede realizarse debido a la diferencia de masa de estas partículas, que hace que los electrones sigan instantáneamente el movimiento de los núcleos. Esta aproximación es válida solo para el caso en que los estados electrónicos del sistema sean no degenerados; de esta forma la energía asociada al movimiento de los electrones es la energía potencial para el movimiento de los núcleos; conociendo este potencial podemos estudiar el comportamiento de las moléculas interactuantes.

Para encontrar este potencial, se plantea la ecuación(II-2)

en términos de operadores cuánticos, y se obtiene la función de onda no perturbada del sistema como el producto de las funciones de onda de las moléculas aisladas. Entonces la energía de interacción a primer orden es el valor medio de (II-2) con respecto a la función de onda no perturbada del sistema. Este término es el clásico de interacción electrostática entre dos distribuciones de carga.

La energía de interacción de van der Waals se obtiene con el segundo orden de perturbaciones. Si ψ_o^A y ψ_o^B designan las funciones de onda de las moléculas A y B no perturbadas, y ψ_n^A, $\psi_{n'}^B$, sus estados excitados, el primer término multipolar de la energía a segundo orden (para moléculas neutras), está dado por:

$$E^{(2)}(\underline{R}) = \sum_{m}{}' \sum_{m'}{}' \frac{\left| \sum_{ij} \langle \psi_o^A | \mu_i | \psi_m^A \rangle \langle \psi_o^B | \mu_j | \psi_{m'}^B \rangle (3R_iR_j - R^2\delta_{ij})/R^5 \right|^2}{E_o^A + E_o^B - E_m^A - E_{m'}^B} ,$$

donde las sumas primadas excluyen los términos n=o y n'=o; E_o^A, E_o^B, E_n^A, $E_{n'}^B$, son los autovalores de la energía de las moléculas no perturbadas; y $\langle \psi_o^A | \mu_i | \psi_m^A \rangle$ es el elemento de matriz dipolar entre los estados o y n de la molécula A. $E^{(2)}$ depende no sólo de R sino también de las orientaciones relativas de las moléculas.

Los términos de segundo orden se dividen usualmente en dos clases. En la primera se separan los términos en los que una de las dos moléculas está en el estado fundamental: son los términos de inducción. En la segunda clase, las dos moléculas están en estados excitados, y estos términos dan la energía de dispersión. Debe tenerse en cuenta que, a primer orden en el desarrollo multipolar, siempre tenemos una contribución a la energía de dispersión aún para moléculas que no tienen momento dipolar permanente.

En una primera aproximación se puede estimar esta energía dispersiva haciendo un promedio sobre las orientaciones de las dos moléculas, resultando:

$$\overline{E^{(2)}} = -\frac{2B}{3R^6} \qquad (II-3)$$

$$\text{con} \quad B = -\sum_m{}' \sum_{m'}{}' \frac{\left(\sum_i |\langle \psi_0^A | \mu_i | \psi_m^A \rangle|^2\right)\left(\sum_j |\langle \psi_0^B | \mu_j | \psi_{m'}^B \rangle|^2\right)}{E_0^A + E_0^B - E_m^A - E_{m'}^B}$$

Si las moléculas están en el estado fundamental, todos los denominadores en (II-3) son negativos; entonces $E^{(2)}$ es negativa y la fuerza de van der Waals atractiva.

El cálculo de esta expresión es muy complicado, pero London [7] ha relacionado en forma aproximada este término con la polarizabilidad de las moléculas (α). El resultado que obtiene es:

$$\overline{E^{(2)}} = -\frac{C}{R^6} \quad , \text{ con} \quad C = -\frac{2}{3}B = -\frac{3}{2}\left(\frac{\Delta_A \Delta_B}{\Delta_A + \Delta_B}\right)\alpha_A \alpha_B \quad ,$$

$$\text{y} \quad \alpha_A = \frac{2}{3}\sum_m{}' \sum_i \frac{|\langle \psi_0^A | \mu_i | \psi_m^A \rangle|^2}{\Delta_A} \quad ;$$

donde Δ_A debe tomarse como la energía de la absorción electrónica más intensa, que en ausencia de este dato puede aproximarse con el potencial de ionización; y los α_A definen la polarizabilidad molecular. En general se estima que la aproximación de London da el valor de C con un error del orden del 20%.

De la misma forma se puede estimar la contribución del término de interacción dispersivo dipolo-cuadrupolo, que resulta de la forma $\frac{-C'}{R^8}$, la correspondiente interacción cuadrupolo-cuadrupolo es de la forma $\frac{-C''}{R^{10}}$, etc.

Hasta aquí se han considerado sólo las interacciones a gran distancia. Cuando la separación entre las moléculas interactuantes es del orden de su tamaño, hay que tener en cuenta además la

existencia de una fuerte repulsión entre las nubes electrónicas, debido al principio de exclusión. Habitualmente se estudian las interacciones en un sistema formado por dos moléculas (un dímero); pero en general, existen datos sobre un conjunto muy restringido de sistemas, que no son expresables en forma analítica. Debido a estas dificultades, para las fuerzas de corto alcance se ha buscado una representación empírica sencilla. Las formas empíricas más usadas son: $\sigma/_R 12$ y Be^{-CR}.

Debido a la extensión y dificultades intrínsecas del cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de los cristales moleculares, todo el estudio anterior sobre las energías de interacción es usado simplemente para sugerir formas adecuadas del potencial intermolecular. La experiencia ha mostrado que se obtienen muy buenos resultados con un potencial intermolecular que consiste en la suma de las interacciones entre los átomos no ligados de las dos moléculas interactuantes; cada uno de ellos dado por un potencial semiempírico de la forma $\frac{-A}{R^6} + Be^{-CR}$ (de Buckingham) ó $\frac{-a}{R^6} + \frac{b}{R^{12}}$ (de Lennard-Jones); y con parámetros que dependen de la naturaleza del par de átomos que están interactuando. Cada término del potencial es isotrópico, depende sólo de la distancia átomo-átomo; pero sumando todas las interacciones posibles átomo-átomo, se puede simular el volúmen de las moléculas y su orientación relativa. Los mejores resultados de este modelo átomo-átomo se han obtenido para cristales de moléculas con un número grande de átomos.

Williams [8] ha calculado parámetros para las interacciones C-C, C-H e H-H, ajustando las propiedades estáticas de una serie de cristales de hidrocarburos. Estos parámetros reproducen bien las propiedades estáticas de otros cristales fuera de la serie usada

para el cálculo, e incluso han podido ser usados para reproducir las propiedades dinámicas de este tipo de compuestos. También en nuestro laboratorio (Laboratorio de Espectroscopía Molecular de CNEA) se han calculado parámetros de potencial para una serie de bencenos clorados [9] y otra de bencenos bromados [10], esta vez ajustando simultáneamente las propiedades estáticas y dinámicas de estos cristales; nuevamente estos parámetros pueden usarse para reproducir las propiedades de cristales que no fueron incluídos en el ajuste, demostrando de este modo la transferibilidad de los potenciales.

A pesar de éstos resultados el modelo átomo-átomo presenta algunas limitaciones. Por ejemplo: no son únicos: en la literatura pueden encontrarse conjuntos muy distintos de parámetros que reproducen más o menos igualmente bien los datos experimentales existentes.[3] También se encuentra en algunos de los casos estudiados, que los parámetros del potencial no son todos totalmente independientes y carecen de la suficiente flexibilidad; por ejemplo, variando los parámetros es muy difícil cambiar significativamente la secuencia de las frecuencias calculadas, lo único que puede hacerse fácilmente es correr y expandir o contraer la escala. Otro problema inherente al potencial átomo-átomo es que no hace una referencia directa a las propiedades eléctricas de las moléculas que forman el cristal; de esta forma, el cálculo de intensidades infrarrojas o Raman de los modos normales de vibración ópticos se introduce en forma artificial y lo mismo ocurre, por ejemplo con la separación LO-TO de los modos ópticos degenerados activos infrarrojo.

A pesar de estos inconvenientes, y teniendo en cuenta la su extrema simplicidad,el modelo átomo-átomo ha dado resultados

asombrosamente buenos para los casos mencionados anteriormente. En el capítulo III se intentará una explicación de este hecho.

Además de los puntos mencionados anteriormente, el modelo átomo-átomo falla en la descripción de las propiedades de un cierto número de cristales moleculares. En particular no se pudo encontrar ningún conjunto de parámetros que reproduzca satisfactoriamente las propiedades de una serie de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno [11]. En este tipo de moléculas, una unión C-H de un anillo bencénico es reemplazada por un átomo de nitrógeno. El nitrógeno, al igual que la unión C-H, muestra una interacción fuertemente direccional (aunque distinta en los dos casos) con los átomos no ligados de una molécula vecina [12]. La falla del modelo podría deberse a que el efecto direccional de la unión C-H está dado por la existencia de los dos átomos, y en cambio el nitrógeno en este modelo está representado por uno sólo, que entonces posee simetría esférica para su interacción con otros átomos de la molécula vecina. Este problema se estudia con más detalle en el Capítulo III de esta Tesis.

El modelo átomo-átomo también falla en la determinación de las propiedades de los cristales formados por moléculas de muy pocos átomos [13], sobre todo diatómicas y lineales en general. Probablemente esto ocurra por la existencia de un potencial intermolecular altamente anisotrópico, que no puede simularse con la interacción isotrópica entre unos pocos átomos. En los casos de moléculas formadas por muchos átomos, existe la posibilidad de que una variación de los parámetros del potencial átomo-átomo no ligado simule contribuciones promediadas de distintos términos del potencial intermolecular. Se estudia un cristal de este tipo en el Capítulo IV.

II-b) El Potencial intermolecular: Modelo de dipolos distribuídos

Vamos a usar un modelo de potencial intermolecular que tiene en cuenta no sólo las interacciones átomo-átomo no ligado, sino también las electrostáticas intermoleculares. En los capítulos siguientes se estudian con este modelo los problemas planteados en la sección anterior.

Existen algunos antecedentes que indican que las interacciones electrostáticas no son despreciables en los cristales moleculares que nos interesan, aún para el caso de moléculas sin momento dipolar permanente. Righini et.al. [14] estudiaron los cristales de benceno y naftaleno y encontrando que la interacción cuadrupolo-cuadrupolo puede dar una contribución nada despreciable a las frecuencias de los modos normales de la red; en particular, en el caso del naftaleno, con este término fue ordenada correctamente la secuencia de los modos Ag y Bg, resultado no obtenible con el potencial átomo-átomo. Neto et.al. [15] estudian el cristal de amoníaco, que tiene momento dipolar permanente, encontrando que las interacciones dipolo-octupolo y cuadrupolo-cuadrupolo contribuyen apreciablemente a las frecuencias calculadas. Mulder y Huiszoon [16] calcularon los dos primeros momentos distintos de cero de la pirazina (cuadrupolo y hexadecapolo), haciendo notar que el término de interacción cuadrupolo-hexadecapolo contribuye con más del 25% a la energía de interacción electrostática en este cristal.

Estos antecedentes nos llevan a investigar las interacciones intermoleculares en los problemas planteados, usando un modelo de potencial que tiene en cuenta no sólo el habitual primer orden en el desarrollo multipolar electrostático sino las inter-

acciones electrostáticas completas. Hay dos formas prácticas de calcular la interacción electrostática: haciendo un desarrollo multipolar centrado en las moléculas, o representando la distribución de cargas molecular por un arreglo de cargas o multipolos convenientemente localizados en distintos puntos de las moléculas.

La primera forma es bastante sencilla, especialmente cuando se trunca el desarrollo multipolar en los primeros términos. Presenta el problema de que es necesario estudiar la convergencia del desarrollo multipolar para cada cristal, sobre todo teniendo en cuenta que el tamaño de las moléculas es del orden de las distancias intermoleculares. Al igual que en las ref. (14) y (15), puede suponerse que los términos de orden superior se incluyen en una reparametrización del potencial átomo-átomo; pero en este caso la transferencia de éstos parámetros a otros cristales es muy dudosa.

La otra forma de calcular la interacción electrostática es simulando la distribución de cargas en la molécula con un arreglo de cargas o multipolos puntuales. Este puede no ser único, pero debe cumplir algunas condiciones para ser útil: debe reproducir la verdadera distribución de cargas en la forma más simple posible, con el menor número de parámetros a ajustar, y dar información sobre compuestos relacionados (o sea ser transferible). Se puede hacer la simulación usando cargas discretas, y de esta forma se han realizado cálculos estáticos [17,18] y dinámicos [19,20]. Sin embargo, la distribución de cargas presenta varios inconvenientes: la convergencia de las sumas sobre la red es muy lenta, y deben usarse un número grande de cargas para representar la distribución verdadera, introduciendo de esta forma muchas variables en el problema. Para los casos que vamos a estudiar, hemos encon-

trado que, la forma más conveniente es la distribución de dipolos puntuales. Con ellos la convergencia de las sumas sobre la red es más rápida, y se introducen menos parámetros para simular la distribución de cargas. Otra ventaja de este modelo es la siguiente: el dipolo es el mínimo orden multipolar para el cual no es necesario imponer condiciones adicionales a las dadas por la simetría de la molécula; con una distribución de cargas, en cambio, es necesario cumplir con la neutralidad de la molécula, llevando la carga total a cero en un modo artificioso. Existen cálculos ab-initio de los momentos multipolares electrostáticos para las moléculas cuyos cristales vamos a estudiar [21]. Para reproducir estos momentos, se fija la posición $\underline{r}$ y valor de los dipolos $\underline{\mu}^m$ distribuídos en los sitios n de la molécula. En coordenadas cartesianas, y para moléculas sin carga neta, de las ecuaciones (II-1) se deduce:

momento dipolar $$\mu_i = \sum_m \mu_i^m \qquad (II\text{-}4)$$

momento cuadrupolar $$Q_{ij} = \sum_m \left[\frac{3}{2}(\mu_i^m r_j + \mu_j^m r_i) - \underline{\mu}^m \cdot \underline{r}\, \delta_{ij} \right]$$

momento octupolar $$Q_{ijk} = \sum_m \Big[\frac{5}{2}(r_i r_j \mu_k^m + r_i r_k \mu_j^m + r_j r_k \mu_i^m) + - (\underline{r}\cdot\underline{\mu}^m)(r_i \delta_{jk} + r_j \delta_{ik} + r_k \delta_{ij}) + - r^2(\mu_i^m \delta_{jk} + \mu_j^m \delta_{ik} + \mu_k^m \delta_{ij}) \Big] \text{ ; etc.}$$

En estas ecuaciones i,j,k.. designan componentes cartesianas de los vectores $\underline{r}$ y $\underline{\mu}^m$

Es necesario hacer notar que los dipolos resultantes no necesariamente están localizados en las posiciones atómicas, o en las ligaduras de cada molécula. Lo que se busca no es tanto una descripción detallada de la distribución de cargas en la molécula, sino una correcta simulación del potencial electrostático intermolecular a las distancias intermoleculares que se tienen en el cristal. En los capítulos siguientes se darán más detalles sobre la forma en que se realizó esta simulación en cada problema.

II- C) Datos experimentales empleados para determinar el potencial intermolecular en los cristales moleculares.

C1: el calor de sublimación:

Usualmente el calor de sublimación de un cristal es comparado directamente con la energía de empaquetamiento de una molécula [3]. Esta última se calcula como $E_{emp} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}$, sumando la energía de interacción sobre todos los pares posibles de moléculas en el cristal, y usando la estructura cristalina observada a una determinada temperatura To. Sin embargo, las diferencias entre las dos cantidades no son despreciables, sobre todo cuando To es del orden de la temperatura ambiente. En nuestro laboratorio se estudió la forma de calcular esta diferencia [22], encontrandose que la aproximación de Debye-Einstein da una muy buena estimación de ella, y de las propiedades termodinámicas del cristal. Resulta:

$\Delta H_{sub}(To) = 4R\,To - E_{emp} - E_{red} - \Delta E_{int}$, donde R es la constante de gases ideales, E_{red} es la contribución entrópica de los

modos de la red (calculada con la aproximación de Debye-Einstein), y ΔE_{int} es la contribución de los modos internos debido al corrimiento en la frecuencias al cristalizar (este término es positivo, y del orden de pocas décimas de kcal/mol).

Para los casos en que la temperatura a la que se midió el calor de sublimación (Ts) no coincide con To, puede estimarse (suponiendo que To y Ts sean mayores que la temperatura de Debye del sistema) que:

$$\Delta H_{sub}\ (To) \simeq \Delta H_{sub}\ (Ts) - 2R\ (To-Ts);$$

corrección a la que habría que sumar el calor de transición si existe un cambio de estructura entre las dos temperaturas.

Estas correcciones son por lo general del orden de la kcal/mol; o sea del orden del 10-20% de los valores del calor de sublimación de los cristales bajo estudio, que son del orden de las 10 kcal/mol.

En estos estudios no se tienen en cuenta otros datos termodinámicos, (calor específico, etc.),porque son muy poco sensibles al modelo de potencial intermolecular usado.

C2: estructura cristalina:

Los cálculos estáticos y dinámicos se realizan utilizando los datos de la estructura cristalina observada a temperatura To. En este estudio no se imponen condiciones de equilibrio, para el potencial intermolecular, con respecto a variaciones del valor de los parámetros de la celda unitaria; de esta forma se introducen implícitamente los efectos de temperatura en el cálculo de las propiedades cristalinas. Esto se debe a que la estructura de equilibrio estático corresponde a la de 0°K (despreciando los efectos del punto cero).

Al realizar cálculos a una temperatura finita, se toma en cuenta la expansión térmica causada por la anarmonicidad del potencial intermolecular fijando los parámetros de la celda unitaria en los valores observados, los cuales no corresponden a los valores de equilibrio estático (aproximación cuasi armónica).

El potencial intermolecular también debe verificar las condiciones de equilibrio de la molécula en el cristal; la energía cristalina calculada debe tener un mínimo en la posición observada, con respecto a las traslaciones y rotaciones de cuerpo rígido de la molécula.

Designando con Q una rotación alrededor de un eje principal de inercia de la molécula, o una traslación de la misma, se puede calcular $\Delta Q = [(\partial E_{emp}/\partial Q)/(\partial^2 E_{emp}/\partial Q^2)]_{obs.}$ Esta cantidad nos da una estimación del cambio necesario en la cantidad Q para llegar a la posición de equilibrio, calculada en la posición de la estructura observada.

C3: frecuencias observadas de la red, modos activos Raman e infrarrojo:

Las frecuencias vibracionales de la red se observan en los espectros Raman e infrarrojos, o en las experiencias de dispersión inelástica de neutrones; y nos permiten estudiar el comportamiento dinámico de los cristales moleculares. De ellos se puede obtener información sobre los potenciales de interacción intermoleculares y sobre los desplazamientos de las moléculas en el cristal.

Debemos recordar que los fotones de la radiación incidente interactúan sólo con vibraciones de la red de muy larga

longitud de onda, debido a la conservación de la energía e impulso del sistema fotón-fonón. Por lo tanto, los espectros infrarrojo y Raman nos muestran las frecuencias de vibración del cristal en el origen de la zona de Brillouin (punto Γ).

La intensidad de absorción infrarroja (Γ_λ) se relaciona teóricamente con el momento dipolar inducido en la celda unitaria por los desplazamientos (Q_λ) del modo normal λ : (24

$$\Gamma_\lambda = \frac{M \pi g_\lambda}{v_{cel}\, 3c^2 \bar{n}} \left| \frac{\partial P}{\partial Q_\lambda} \right|^2 \qquad (II-5)$$

donde v_{cel} es el volúmen de la celda unitaria, M el número de moléculas en esa celda, $\frac{\partial P}{\partial Q_\lambda}$ el momento dipolar inducido, $\bar{n}$ el índice de refracción y g_λ la degeneración del modo λ .

En forma análoga se calcula la intensidad Raman, producida por la dispersión inelástica de fotones ópticos por fonones Q_λ ; teóricamente está relacionada con la variación de la polarizabilidad eléctrica de la celda debido a los desplazamientos moleculares asociados al modo normal λ. Resulta: (24

$$I_{\alpha\beta}(Q_\lambda) = \frac{\hbar\, \omega_s^4\, (n_\lambda + 1)}{2\pi c^3\, \omega_\lambda} \left| \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial Q_\lambda} \right|^2$$

$$I(Q_\lambda) = \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}(Q_\lambda) \qquad (II-6)$$

donde α y β designan la polarización del fotón incidente y del dispersado; I (Q_λ) es la intensidad del modo en un espectro no polarizado; ω_s es la frecuencia del fotón incidente y ω_λ es la del modo normal; n_λ es el número de ocupación del modo, que está dado por la estadística de bosones y depende de la temperatura; y $\frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial Q_\lambda}$ es la variación de componente ($\alpha\beta$) del

tensor de susceptibilidad eléctrica, producido por los desplazamientos moleculares asociados al modo λ . A su vez, la susceptibilidad eléctrica es la polarizabilidad de la celda unitaria, por unidad de volumen.

Como se verá en la sección siguiente, las propiedades de simetría de los tensores $\underline{P}$ y $\underline{X}$ cristalinos determinan qué modos normales de Γ son activos infrarrojos y/ó Raman, y también bajo que polarizaciones de la radiación se observan. No sólo se utiliza el valor de la frecuencia de un determinado modo vibracional, sino también su clasificación como perteneciente a una dada especie de simetría, según bajo que condiciones de polarización es observada la correspondiente banda. Este punto se trata en la siguiente sección.

II-d) Propiedades de simetría de los cristales moleculares:

En esta sección se menciona brevemente la aplicación de las propiedades de la simetría cristalina al cálculo de las cantidades enumeradas en la sección anterior; un planteo riguroso del tema puede encontrarse, por ejemplo, en la ref.(4)

Cuando se calculan las condiciones de equilibrio de una molécula en el cristal, la simetría del sitio que ocupa la molécula determina cuáles desplazamientos respecto a la posición observada, debidos a un potencial intermolecular no adecuado para ese cristal, son compatibles con las condiciones de simetría. Por ejemplo, si la molécula está en un sitio con simetría de inversión, no puede trasladarse respecto a la posición observada, pero sí rotar.

Cuando se estudian los modos normales de la red, el grupo de simetría espacial permite clasificar los desplazamientos asociados de las moléculas como pertenecientes a alguna de las especies de simetría de este grupo. También permite determinar, para cada uno de ellos, su degeneración, y la posible mezcla de coordenadas externas en los desplazamientos moleculares asociados a dicho modo.

En el caso de los modos ópticos, el vector de onda $\underline{k}$ es nulo (punto Γ de la Z.B.), y todas las celdas del cristal vibran en fase. Se puede definir entonces el grupo factor del grupo espacial con respecto al subgrupo invariante de las traslaciones. Este grupo factor es homomórfico con un grupo puntual y define la simetría de las vibraciones ópticamente activas del cristal. Los modos ópticos se clasifican, de acuerdo con la simetría de sus desplazamientos asociados, como pertenecientes a alguna de las especies de simetría de este grupo factor. De la misma forma se puede estudiar a que especie de simetría pertenecen los componentes del vector de polarización $\underline{P}$ y los componentes del tensor de susceptibilidad eléctrica $\underline{\underline{X}}$ teniendo así la correspondencia entre los desplazamientos moleculares asociados a un modo normal, y su actividad óptica. Por ejemplo, para todos los grupos espaciales los modos de vibración totalmente simétricos son Raman activos. También se deduce que si la inversión es elemento de simetría del grupo factor, todos los modos normales con desplazamiento simétrico respecto a la inversión activos Raman son prohibidos en infrarrojo y a la inversa, los modos antisimétricos

con respecto a la inversión activos infrarrojos son prohibidos Raman.

Los modos de vibración con $\underline{k} \neq o$ también se pueden clasificar como pertenecientes a alguna especie de simetría, según los desplazamientos asociados. Sin embargo, el grupo de simetría involucrado en este caso, es un subgrupo del grupo factor que respeta la simetría de $\underline{k}$.

II-e) Cálculo de las propiedades estáticas y dinámicas de los cristales moleculares:

En esta sección vamos a hacer un breve resúmen del tema, que se encuentra desarrollado con todo detalle en la referencia [5].

Para calcular la energía potencial del cristal (V), se considera que el potencial intermolecular es aditivo de a pares:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N'} \sum_{\mu,\nu=1}^{M'} V_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$$

donde α y β designan celdas (N en total) y μ,ν moléculas en la celda (M en total); las sumas primadas implican que $\mu \neq \nu$ si $\alpha = \beta$. Para calcular la energía de empaquetamiento de una molécula en el cristal, esta expresión, teniendo en cuenta las condiciones de contorno cíclicas (Born-von Karman), se reduce a:

$$E_{emp} = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{N'} \sum_{\nu=1}^{M'} V_{11}^{\beta\nu} \qquad \text{,con} \qquad \nu \neq 1 \text{ si } \beta = 1 .$$

Suponiendo que los modos internos (de molécula aislada) estén bien separados, en energía, de los modos de la red, se

pueden estudiar las propiedades dinámicas del cristal considerando a la molécula como un cuerpo rígido. Los movimientos de cuerpo rígido se describen mediante coordenadas de Eckart , que son traslaciones de la molécula pesados por su masa, y rotaciones infinitesimales alrededor de los ejes principales de inercia pesados por el valor correspondiente del momento de inercia. Con $Q_{\beta\nu\lambda}$ se designa el desplazamiento de la molécula $\beta\nu$ con la coordenada de Eckart λ , con $\lambda=1,..n$; y n es el número de grados de libertad del cuerpo rígido(6,ó 5 para moléculas lineales). Las condiciones de equilibrio de una molécula en su cristal se calculan con respecto a los desplazamientos posibles para cada grado de libertad:

$$\left.\frac{\partial V}{\partial Q_{11\lambda}}\right)_o = \sum_{\alpha\mu}{}' \left.\frac{\partial V_{11}^{\alpha\mu}}{\partial Q_{11\lambda}}\right)_o \qquad \text{con} \quad \alpha \neq 1 \quad \text{si} \quad \mu = 1 \,,$$

y con o se indica que estas derivadas se calculan en la posición observada de la molécula de referencia: 11, y para la coordenada de Eckart λ .

Para calcular las frecuencias del cristal conviene pasar a otro sistema de coordenadas que refleje la periodicidad de la red. Usando las condiciones de contorno cíclicas para el cristal de $N=N_x \times N_y \times N_z$ celdas, pueden escribirse coordenadas de simetría traslacionales:

$$Q_{\nu\lambda}(\underline{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta} Q_{\beta\nu\lambda}\, e^{2\pi i\, \underline{k}\cdot\underline{R}_\beta}$$

donde $\underline{k}$ es el vector de onda del modo λ ; y $k_x = \frac{m}{N_x}$, m entero $\leq N_x$

En este sistema de coordenadas, la energía cinética, y la energía potencial (en la aproximación armónica), resultan ser

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\underline{k}} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \dot{Q}^{*}_{\nu\lambda}(\underline{k})\, \dot{Q}_{\nu\lambda}(\underline{k})$$

y $$V = \frac{1}{2} \sum_{\underline{k}} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\lambda,\gamma} F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k})\, Q^{*}_{\mu\lambda}(\underline{k})\, Q_{\nu\gamma}(\underline{k})$$

con $$F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k}) = \sum_{\beta}{}' \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{1\mu\lambda}\, \partial Q_{\beta\nu\gamma}} \right) e^{-2\pi i\, \underline{k}.\underline{n}_\beta} \quad , \beta \neq 1 \text{ si } \mu = \nu ;$$

donde las $F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k})$ son las constantes de fuerza del potencial armónico entre las moléculas μ y ν , con desplazamientos de Eckart λ y γ , respectivamente, calculadas en el punto $\underline{k}$ de la Z.B..

Escribiendo la ecuación de movimiento para este sistema, se obtiene su ecuación secular:

$$\left| F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k}) - \Lambda(\underline{k})\, \delta_{\mu\nu}\, \delta_{\lambda\gamma} \right| = 0 \quad ,$$

donde los autovalores dan las frecuencias de los modos normales de la red: $\Lambda(\underline{k}) = 4\pi^2 \nu^2(\underline{k})$, y los autovectores los desplazamientos de las moléculas asociadas al modo correspondiente. Para calcular esta ecuación, de MxNxn componentes, se la factoriza pasando a coordenadas de simetría del grupo [illegible] (si $\underline{k} = o$), o de alguno de sus subgrupos (si $\underline{k} \neq o$, según la simetría que resulte).

Para calcular los elementos $F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k})$ de la matriz dinámica, estos se expresan en términos de las interacciones intermoleculares tomadas de a pares:

$$F^{\nu\gamma}_{\mu\lambda}(\underline{k}) = \sum_{\beta}{}' \left(\frac{\partial^2 V^{\beta\nu}_{1\mu}}{\partial Q_{1\mu\lambda}\, \partial Q_{\beta\nu\gamma}} \right)_0 e^{2\pi i\, \underline{k}.\underline{n}_\beta} + \qquad (II-7)$$

$$+ \sum_{\alpha,\theta} \left(\frac{\partial^2 V^{\alpha\theta}_{1\mu}}{\partial Q_{1\mu\lambda}\, \partial Q_{1\mu\gamma}} \right)_0 \delta_{\mu\nu} \quad ;$$

en la contribución dada por el segundo término se reflejan las propiedades de simetría del sitio que ocupa la molécula 1μ en el cristal, y en el primero las del grupo factor.

En las secciones siguientes se calculan las expresiones anteriores para el potencial intermolecular planteado:

$$V = V_{a-a} + V_e$$

donde V_{a-a} es la contribución de los términos de interacción átomo-átomo no ligado y V_e es la contribución electrostática.

Finalmente, se estudia la contribución de los distintos términos de interacción a cada una de las propiedades calculadas. Esta separación es inmediata en el caso de la energía de empaquetamiento y condiciones de equilibrio de la molécula en el cristal, porque son suma directa de los términos correspondientes. Pero en el caso de las frecuencias hay que tener en cuenta el proceso intermedio de diagonalización de la matriz dinámica. Esta última puede separarse en las contribuciones deseadas, por ejemplo: átomo-átomo y electrostática; en este caso, la ecuación secular se escribe como:

$$\tilde{L}\,\underline{F}\,L = \tilde{L}\,\underline{F}_{a-a}\,L + \tilde{L}\,\underline{F}_e\,L = \Lambda$$

donde Fa-a y Fe son las contribuciones átomo-átomo y electrostática a la matriz dinámica $\underline{F}$, L es la matriz de autovectores y Λ es la matriz de autovalores, $\Lambda_{ij} = 4\pi^2 \nu_i^2 \delta_{ij}$. Entonces se calcula la contribución de cada término (en fracciones del total) a la frecuencia ν_i como $(\tilde{L}\,\underline{F}_{a-a}\,L)_{ii}/\Lambda_{ii}$ y $(\tilde{L}\,\underline{F}_e\,L)_{ii}/\Lambda_{ii}$.

e1: <u>contribución átomo-átomo</u>:

Esta contribución a las distintas propiedades calculadas

se plantea con todo detalle en la referencia (5). La energía de interacción entre el par de moléculas $l\mu$ y $\beta\nu$ se calcula como:

$$V_{l\mu}^{\beta\nu} = \sum_{ij} V_{l\mu i}^{\beta\nu j}\left(r_{l\mu i}^{\beta\nu j}\right) = \sum_{ij} V_{ij}\left(r_{ij}\right) \text{ con } \beta \neq l \text{ si } \mu = \nu .$$

En esta expresión i numera los átomos de la molécula $l\mu$ y j los de la molécula $\beta\nu$. Como fué explicado en la sección(II-a) este es un potencial de simetría radial para cada par de átomos, sólo depende de la distancia $r_{ij} \equiv |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$ que los separa. En este trabajo usamos para V_{ij} la forma de Buckingham:

$$V_{ij} = \frac{-A}{r_{ij}^{6}} + Be^{-Cr_{ij}}$$

donde A, B y C son parámetros que dependen de la clase de átomos que están interactuando.

De esta forma, la contribución átomo-átomo a la energía de empaquetamiento es:

$$E_{emp}^{a\text{-}a} = \frac{1}{2}\sum_{\beta\nu}{}' \sum_{ij} \left(-\frac{A}{r_{ij}^{6}} + B e^{-C r_{ij}} \right), \text{ con } r_{ij} = |\underline{r}_{l\mu i} - \underline{r}_{\beta\nu j}|,$$
$$\text{y } \beta \neq l \text{ si } \nu = l .$$

Para las condiciones de equilibrio tenemos:

$$\left.\frac{\partial V}{\partial Q_{l\mu\lambda}}\right)_0 = \sum_{\beta\nu}{}' \sum_{ij} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}} \left(\underline{r}_{ij} \cdot \underline{R}_{i\lambda}\right) ,$$

aquí $\underline{R}_{i\lambda} = \dfrac{\partial \underline{r}_{l\mu i}}{\partial Q_{l\mu\lambda}}$ es el desplazamiento cartesiano del átomo i de la molécula $l\mu$ para la coordenada de Eckart λ.

Para el cálculo de la matriz dinámica, cada uno de los términos de la ecuación (II-7) es de la forma:

$$\left.\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\beta\nu}}{\partial Q_{1\mu\lambda}\,\partial Q_{\beta\nu\gamma}}\right)_0 = \sum_{ij}\Big[-\left.\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}^2}(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{i\lambda})(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{j\gamma}) +$$

$$-\left.\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}}\Big((\underline{R}_{i\lambda}\cdot\underline{R}_{j\gamma}) - \frac{1}{r_{ij}^2}(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{i\lambda})(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{j\gamma})\Big)\Big] ,$$

con, $i \in 1\mu$ y $j \in \beta\nu$.

(II - 8)

y $$\left.\frac{\partial^2 V_{1\mu}^{\alpha\theta}}{\partial Q_{1\mu\lambda}\,\partial Q_{1\mu\gamma}}\right)_0 = \sum_{ij}\Big[\left.\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}^2}(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{i\lambda})(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{j\gamma}) +$$

$$+\left.\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}}\Big((\underline{R}_{i\lambda}\cdot\underline{R}_{j\gamma}) - \frac{1}{r_{ij}^2}(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{i\lambda})(\underline{r}_{ij}\cdot\underline{R}_{j\gamma})\Big) +$$

$$+\left.\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}}\right)_0 \frac{1}{r_{ij}}\left(\underline{r}_{ij}\cdot\left.\frac{\partial^2 \underline{r}_i}{\partial Q_{1\mu\lambda}\,\partial Q_{1\mu\gamma}}\right)_0\right)\Big] ,$$

con $i \in 1\mu$ y $j \in \alpha\theta$;

en estas expresiones:

$$\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} = \frac{6A}{r_{ij}^7} - BC\,e^{-C r_{ij}}$$

y $$\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial r_{ij}^2} = -\frac{42A}{r_{ij}^8} + B\,C^2\,e^{-C r_{ij}}$$

Como se discutió anteriormente [5], la inclusión de términos que dependen de la derivada primera del potencial V_{ij}, en las ecuaciones (II-8), se debe a que cada uno los átomos no necesariamente está en el mínimo del potencial átomo-átomo correspondiente, lo que debe tener un mínimo es la energía de empaquetamiento total en las posiciones atómicas observadas.

Para calcular la suma sobre la red de estos términos, se toman en cuenta las interacciones hasta una distancia de 6 Å para cristales de moléculas con muchos átomos (como los azabencenos, capítulo III), y hasta 7 u 8 Å para los de pocos átomos (como el acetileno, capítulo IV). Para calcular las condiciones de equilibrio y las frecuencias, este radio de interacción máximo ya asegura la convergencia de las sumas. Para la energía, se calcula explícitamente las sumas hasta esta distancia, y luego se extrapola su valor [10] a distancia infinita, suponiendo una distribución uniforme de moléculas fuera del radio fijado, e integrando su contribución a la energía de interacción con la de origen.

e2: <u>Contribución electrostática: el modelo de los dipolos distribuídos</u>:

La contribución de los dipolos distribuídos i,j a la energía de interacción entre el par de moléculas $l\mu$ y $\beta\nu$ es de la forma:

$$V_{l\mu}^{\beta\nu} = \sum_{ij} V_{l\mu i}^{\beta\nu j}(\underline{R}_{ij}) \quad ,$$

con $i \in l\mu$ y $j \in \beta\nu$, $\underline{R}_{ij} = \underline{R}_{l\mu i} - \underline{R}_{\beta\nu j}$ j

donde i,j designan los sitios donde se ubican los dipolos distribuídos en la molécula; este potencial depende fuertemente de las orientaciones relativas de las moléculas:

$$V^{\beta\nu j}_{1\mu i} = -\sum_{kl} p^{1\mu i}_{k} \; T2^{\beta\nu j}_{1\mu i}(k,l)\, p^{\beta\nu j}_{l} \qquad (II-9)$$

donde $p^{1\mu i}_{k}$ es la componente cartesiana k del momento dipolar p en el sitio i de la molécula 1μ . Los tensores $Tn^{\beta\nu j}_{1\mu i}(x_1..x_n)$ se definen como:[25]

$$Tm^{\beta\nu j}_{1\mu i}(x_1,..x_m) = \frac{\partial}{\partial x_1} \cdots \frac{\partial}{\partial x_m}\left(\frac{1}{R}\right) \quad ,$$

con $x_1..x_n$ componentes cartesianos de R_{ij}, cuyo módulo se indica con R . En el caso particular n = 2:

$$T2^{\beta\nu j}_{1\mu i}(k,l) = \frac{1}{R^5}\left(3 x_k x_l - R^2 \delta_{kl}\right)$$

La contribución electrostática a la energía de empaquetamiento es:

$$E^{e}_{emp} = -\frac{1}{2}\sum_{\beta\nu}{}' \sum_{ij} \sum_{kl} p^{11i}_{k} \; T2^{\beta\nu j}_{11i}(k,l)\, p^{\beta\nu j}_{l} \;, \; \beta\neq 1 \text{ si } \nu = 1 .$$

También vamos a definir los siguientes tensores [25] que son necesarios para calcular la derivada primera y segunda de esta energía de interacción

$$T3^{\beta\nu j}_{1\mu i}(k,l,m) = \frac{\partial\, T2^{\beta\nu j}_{1\mu i}(k,l)}{\partial x_m} =$$

$$= \frac{1}{R^7}\left(-15\, x_k x_l x_m + 3R^2\left(\sum_3 x_k \delta_{lm}\right)\right)$$

$$y \quad T4^{\beta\gamma j}_{i\mu i}(k,\ell,m,n) = \frac{\partial T3^{\beta\gamma j}_{i\mu i}(k,\ell,m)}{\partial x_n} =$$

$$= \frac{3}{R^9}\left(35\, x_k x_\ell x_m x_n - 5R^2\left(\sum_6 x_k x_\ell \delta_{mn}\right) + \right.$$

$$\left. + R^4\left(\sum_3 \delta_{k\ell}\delta_{mn}\right)\right)$$

donde se indica debajo de los signos de suma al número de términos que se pueden formar por permutación de los índices en el término típico escrito.

Para calcular la suma sobre la red del tensor T2, hay que tener en cuenta que es condicionalmente convergente, porque su dependencia radial es proporcional a $1/R^3$.

Este cálculo se realiza usando el método de Ewald [1], extendiendo la suma sobre el espacio directo hasta una distancia del órden de los 15 Å. Para los tensores T3 y T4 se tiene buena convergencia ya con las sumas sobre el espacio directo hasta esta distancia.

Para estudiar como cambia la energía de interacción electrostática con el movimiento de las moléculas, tenemos que tener en cuenta que una traslación relativa cambian solo las distancias que separan a los dipolos (o sea los tensores T2, T3 y T4). pero una rotación relativa cambia la distancia y orientación de los mismos. Para este caso nos conviene escribir explícitamente las expresiones para cada tipo de desplazamiento, en vez de coordenadas $Q_{\alpha\mu\lambda}$ vamos a usar la nomenclatura $T_{\alpha\mu\lambda}$ y $R_{\alpha\mu\lambda}$ para las coordenadas de Eckart traslacionales y rotacionales respectivamente.

En ese caso, para las condiciones de equilibrio tenemos:

$$\frac{\partial V}{\partial T_{111\lambda}} = \sum_{\beta\bar{\gamma}}{}' \sum_{ij} \frac{\partial V_{111i}^{\beta\bar{\gamma}j}}{\partial T_{111\lambda}} \quad , \text{ con } \beta \neq 1 \text{ si } \bar{\gamma}=1 \ .$$

$$= -\sum_{\beta\bar{\gamma}}{}' \sum_{ij} \sum_{klm} p_k^{111i} \, T_{111i}^{\beta\bar{\gamma}j}(k,l,m) \frac{\partial x_m}{\partial T_{111\lambda}} p_l^{\beta\bar{\gamma}j} \ ,$$

donde X_m es la componente de m de la distancia $\underline{r} = \underline{r}_{\beta\bar{\gamma}j} - \underline{r}_{111i}$ Si A es la matriz de transformación para pasar del sistema de coordenadas fijo a la molécula de referencia al sistema fijo al cristal resulta

$$\frac{\partial x_m}{\partial T_{111\lambda}} = - A(m\lambda)$$

En forma análoga se calcula:

$$\frac{\partial V}{\partial R_{111\lambda}} = -\sum_{\beta\bar{\gamma}}{}' \sum_{ij} \sum_{kl} \left(\frac{\partial p_k^{111i}}{\partial R_{111\lambda}} \, T2_{111i}^{\beta\bar{\gamma}j}(k,l) \, p_l^{\beta\bar{\gamma}j} + \right.$$

$$\left. + \sum_m p_k^{111i} \, T3_{111i}^{\beta\bar{\gamma}j}(k,l,m) \frac{\partial x_m}{\partial R_{111\lambda}} p_l^{\beta\bar{\gamma}j} \right) \ ,$$

donde ahora $\frac{\partial x_m}{\partial R_{111\lambda}} = - \sum_m \frac{\partial A(m,m)}{\partial R_\lambda} \, xc_m^i$, y xc_n^i es la componente n de la posición que tiene el dipolo i en el sistema de coordenadas fijo a la molécula de referencia.

Para calcular los componentes de la matriz dinámica, debemos tener en cuenta que la matriz de transformación $\vec{A}^{\bar{\gamma}}$ para pasar del sistema de coordenadas fijo a la molécula $\bar{\gamma}$ al sistema fijo al cristal, está relacionada con la matriz A por una operación de simetría del grupo factor [5]. Al calcular la derivada segunda del potencial intermolecular aparecen términos de la forma:

$$\frac{\partial x_m}{\partial T_{\beta\delta\lambda}} = A^{\vec{}}(m,\lambda) \quad ,$$

$$\frac{\partial x_m}{\partial R_{\beta\delta\lambda}} = \sum_m \frac{\partial A^{\vec{}}(m,m)}{\partial R_\lambda} \; xc^i_m \quad ,$$

y $$\frac{\partial^2 x_m}{\partial R_{11\lambda}\partial R_{11\delta}} = \sum_m \frac{\partial^2 A(m,m)}{\partial R_\lambda \partial R_\delta} \; xc^i_m$$

Definidas estas cantidades podemos calcular la contribución de las interacciones electrostáticas a los dos términos de la ecuación (II-7), que define a los elementos de la matriz dinámica. Considerando por separado los casos en que las coordenadas Q corresponden a traslaciones o rotaciones de la molécula, resultan términos de la forma:

$$\frac{\partial^2 V^{\beta\delta j}_{11i}}{\partial T_{11\delta}\,\partial T_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\sum_{mm} p^{11i}_k \; T4^{\beta\delta j}_{11i}(k,l,m,m) \frac{\partial x_m}{\partial T_{11\delta}} \frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}} p^{\beta\delta j}_l$$

$$\frac{\partial^2 V^{\beta\delta j}_{11i}}{\partial T_{\beta\delta\gamma}\,\partial T_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\sum_{mm} p^{11i}_k \; T4^{\beta\delta j}_{11i}(k,l,m,m) \frac{\partial x_m}{\partial T_{\beta\delta\gamma}} \frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}} p^{\beta\delta j}_l$$

$$\frac{\partial^2 V^{\beta\delta j}_{11i}}{\partial R_{11\delta}\,\partial T_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\sum_{m}\Big[\frac{\partial p^{11i}_k}{\partial R_{11\delta}} \; T3^{\beta\delta j}_{11i}(k,l,m) \frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}} p^{\beta\delta j}_l +$$

$$+\sum_m p^{11i}_k \; T4^{\beta\delta j}_{11i}(k,l,m,m) \frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}} \frac{\partial x_m}{\partial R_{11\delta}} p^{\beta\delta j}_l -$$

$$\frac{\partial^2 V_{111}^{\beta\gamma j}}{\partial R_{\beta\gamma j}\,\partial T_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\sum_{m}\Big[\sum_{m} \rho_k^{111} T4_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m,m)\frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}}\frac{\partial x_m}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \rho_k^{111} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial x_m}{\partial T_{11\lambda}}\frac{\partial \rho_l^{\beta\gamma j}}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}}\Big]$$

$$\frac{\partial^2 V_{111}^{\beta\gamma j}}{\partial R_{11\gamma}\,\partial R_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\Big[\frac{\partial^2 \rho_k^{111}}{\partial R_{11\gamma}\partial R_{11\lambda}} T2_{111}^{\beta\gamma j}(k,l)\,\rho_l^{\beta\gamma j} + \sum_m \frac{\partial \rho_k^{111}}{\partial R_{11\lambda}} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \sum_m \frac{\partial \rho_k^{111}}{\partial R_{11\gamma}} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\lambda}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \sum_{mm} \rho_k^{111} T4_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\lambda}}\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \sum_m \rho_k^{111} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial^2 x_m}{\partial R_{11\lambda}\partial R_{11\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j}\Big]$$

$$\frac{\partial^2 V_{111}^{\beta\gamma j}}{\partial R_{\beta\gamma j}\,\partial R_{11\lambda}} = -\sum_{kl}\Big[\sum_m \frac{\partial \rho_k^{111}}{\partial R_{11\lambda}} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \frac{\partial \rho_k^{111}}{\partial R_{11\lambda}} T2_{111}^{\beta\gamma j}(k,l)\frac{\partial \rho_l^{\beta\gamma j}}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}} + \sum_{m,m} \rho_k^{111} T4_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\lambda}}\frac{\partial x_m}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}}\rho_l^{\beta\gamma j} + \sum_m \rho_k^{111} T3_{111}^{\beta\gamma j}(k,l,m)\frac{\partial x_m}{\partial R_{11\lambda}}\frac{\partial \rho_l^{\beta\gamma j}}{\partial R_{\beta\gamma\gamma}}\Big]$$

II-f) Refinamiento de los parámetros del potencial intermolecular

El potencial planteado es en parte semiempírico y tiene un determinado número de parámetros a fijar. Para que esto sea de alguna utilidad debe poder conseguirse un modelo que con pocos parámetros libres reproduzca un número significativo de propiedades estáticas o dinámicas observadas, y que sea transferible a otros sistemas similares. Por ser un modelo semiempírico, puede no asignarse un valor especial al resultado numérico conseguido; pero sí hay que tener en cuenta que estos cálculos constituyen en ese sentido esencialmente una prueba para la forma funcional del modelo elegido.

Para nuestro modelo de potencial intermolecular, los parámetros a determinar son: A, B y C de la contribución átomo-átomo, para cada clase de interacción, y con un factor ϵ^2 que multiplica al potencial electrostático. La necesidad de incluír este parámetro puede deberse a varios efectos posibles: no se conocen los cambios en los momentos electrostáticos multipolares al cristalizar la molécula; tampoco se tienen en cuenta los efectos de la polarizabilidad molecular; y finalmente es probable que exista una diferencia apreciable entre los valores calculados de los multipolos y los experimentales. (21)

Para determinar el valor de los parámetros del potencial, éstos se refinan siguiendo un proceso iterativo de ajuste por cuadrados mínimos de la función $\sigma^2 = \sum_\alpha (Y_\alpha - Y_\alpha^{obs.})^2 P_\alpha$, donde α numera los datos a reproducir: Y_α^{obs}, Y_α es el valor calculado, y a esta diferencia se le da un cierto peso P_α : este peso está relacionado con el error en la determinación

experimental de cada dato. De esta forma se da el mismo peso a diferencias de centésimos de Å ó par de grados en las condiciones de equilibrio que a diferencias de algunos cm^{-1} en las frecuencias. El calor de sublimación tiene un peso del orden de tres veces el de las frecuencias, esto es necesario para unificar el resultado del refinamiento: sin este dato se pueden encontrar distintos conjuntos de parámetros que reproducen los datos restantes con la misma dispersión.

Como se dijo en la sección anterior, los datos Y_α^{obs} que se consideran para cada cristal son: el calor de sublimación, 6 condiciones de equilibrio (5 si es en una molécula lineal) y las frecuencias de la red.

Si con Y_p designamos a un determinado dato calculado (n_y en total), y con Rq a un determinado parámetro (n_R en total), se puede calcular el Jacobiano $Jpq = \frac{\partial Y_p}{\partial R_q}$, con un determinado conjunto inicial de parámetros. Si P es la matriz de pesos escrita en forma diagonal, se puede calcular la corrección ΔRq que hay que hacer a cada parámetro para reproducir los datos experimentales. El proceso debe ser iterativo debido a la aproximación lineal involucrada. En forma matricial, se calcula:

$$\Delta R = (J^t P J)^{-1} J^t P \Delta Y$$

La forma de realizar estos cálculos se detalla en la ref. (3), y fue utilizada para todos los refinamientos realizados en nuestro laboratorio (9-11). Solo mencionaremos un detalle relevante para nuestro caso: al igual que en los refinamientos previos, los parámetros B y C resultan estar fuertemente correlacionados, y por lo tanto puede fijarse el parámetro C, refinando

solo los parámetros A y B. Esto permite una gran simplificación en el método de cálculo: con los valores iniciales de los parámetros se calcula solo una vez la contribución de cada término del potencial átomo-átomo y de la interacción electrostática a cada una de las cantidades calculadas, que ahora dependen linealmente de los parámetros.

Estas contribuciones se multiplican por un factor, que es al que finalmente se refina, antes de sumarlos y calcular cada cantidad. Esto permite realizar las sumas sobre la red solo en el primer ciclo de refinamiento y usar los resultados como datos de entrada para los ciclos siguientes. De esta forma se agiliza el tiempo de cálculo en casi dos ordenes de magnitud con respecto a cálculos previos. Este ahorro en tiempo nos ha permitido realizar varias verificaciones cruzadas, y asegurarnos realmente que se encontró un mínimo (no local) de la función σ^2.

Capítulo III

Los cristales de azabencenos:

En este capítulo se presenta un estudio detallado de las interacciones electrostáticas en un grupo de cristales de azabencenos, cuyas propiedades estáticas y dinámicas no habían sido anteriormente explicadas satisfactoriamente, y se determina la influencia de los términos multipolares de orden cuadrupolar y superior sobre las propiedades mencionadas [26].

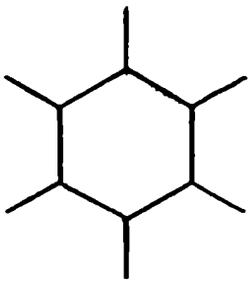
III-a) Datos experimentales:

Los azabencenos son anillos bencénicos heterocíclicos que contienen nitrógeno. En la Fig.III-1 se muestran las moléculas cuyos cristales han sido incluídos en este estudio. Para completar este estudio se ha incluído también el cristal de benceno.

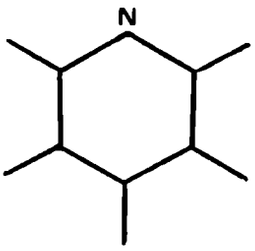
La molécula aislada de benceno tiene simetría hexagonal D_{6h}, y la longitud de las uniones es [28]: ℓ(C-C) = 1.398 Å y ℓ(C-H) = 1.090 Å. Para los azabencenos, la presencia del nitrógeno en el anillo cambia la simetría hexagonal de la molécula, pero las longitudes de las uniones se alteran sólo en algunas centésimas de Å. Por ejemplo, en la s-triazina las longitudes son [12]: ℓ(C-N) = 1.338 Å y ℓ(C-H) = 1.085 Å.

En la tabla III-1 se muestran los datos experimentales existentes para las estructuras cristalinas de éstas moléculas, y la temperatura a la que fueron determinadas.

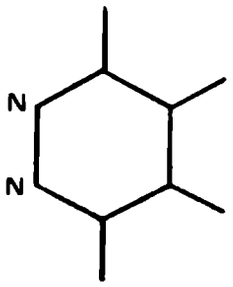
Existen mediciones del calor de sublimación de los cristales de benceno [36], pirazina [37] y α- s-triazina [12], y



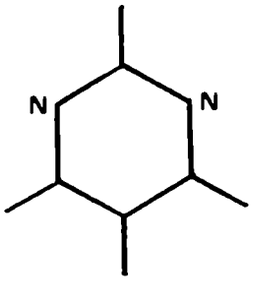
benceno



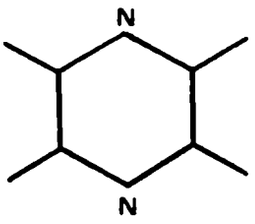
piridina



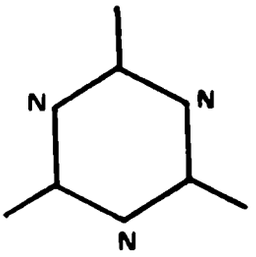
piridazina



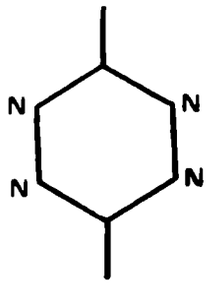
pirimidina



pirazina



s-triazina



s-tetrazina

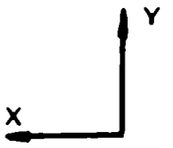


Figura (III-1): Moléculas de azabencenos incluídas en el estudio, se indica el sistema de ejes usados en el cálculo.

Tabla III-1: Estructuras cristalinas de los azabencenos.

Molécula	Referencia para estructura Cristalina	Temperatura de la determinación (K)	Grupo Espacial	N°de moléculas por celda primitiva	Constantes de la celda unitaria			
					a	b	c	β
benceno	28	138	$Pbca(D_{2h}^{15})$	4	7.39	9.42	6.81	--
piridina	29	153	$Pna2_1(C_{2v}^{9})$	16	17.524	8.969	11.352	--
piridazina	--	--	---					
pirimidina	30	300	$Pna2_1(C_{2v}^{9})$	4	11.698	9.493	3.806	--
pirazina	31	184	$Pmnn\ (D_{2h}^{12})$	2	9.325	3.733	5.850	--
	32	300			9.316	3.815	5.911	--
α -s-triazina	33	300	$R\bar{3}c\ (D_{3d}^{6})$	2	9.647	9.647	7.281	-- [a]
β -s-triazina	34	150	$C2/c\ (C_{2h}^{6})$	2	6.884	9.569	7.093	126.61
s-tetrazina	35	253	$P2_1/c\ (C_{2h}^{5})$	2	5.23	5.79	6.63	115.50

a - Esta celda trigonal está dada en el sistema de coordenadas hexagonal ($\gamma = 120°$).

del calor de la transición $\alpha - \beta$ en s-triazina [38]. Existen las siguientes mediciones de los modos normales de la red: el espectro Raman polarizado de benceno [39], pirazina [40] y pirimidina [40]; el espectro por dispersión de neutrones de pirazina $-d_4$ [41]; el espectro i.r. no polarizado de benceno [42,43] y pirimidina [44]; el espectro Raman e i.r. no polarizado de α y β - s-triazina [45,46] y de pirazina [47-49].

Conviene aclarar algunos detalles relacionados con los datos usados: El espectro i.r. no polarizado de las dos fases de s-triazina en la ref.(46) es confuso, y solo se tienen en cuenta las líneas más intensas del espectro. Además, aunque fueron medidos los parámetros de celda y la orientación molecular de la s-triazina en la fase β [34], no han sido determinadas las posiciones atómicas; a ese efecto fué utilizada la estructura molecular de la fase α.

III-b) Antecedentes

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos sobre los cristales de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, la mayoría de los cálculos fueron realizados usando potenciales intermoleculares de la forma átomo-átomo. En general, la información es parcial, en el sentido de que la mayoría de los trabajos se basan en algún cristal en particular.

Reynolds [41] calculó las propiedades estáticas y dinámicas del cristal de pirazina usando un potencial del tipo átomo-átomo más un término de interacción electrostática entre el momento dipolar del nitrógeno y el de la unión C-H; esta

suposición se basa en que las distancias N-H entre las moléculas primeras vecinas son del orden de 2.6 Å, lo que indicaría la existencia de una ligadura débil de hidrógeno. Besnainou y Cummings [50] refinaron parámetros átomo-átomo para el cristal de pirazina y de imidazol ($C_3H_3N_2$); en éste último cristal las moléculas forman puentes de hidrógeno. Govers [51] refinó parámetros átomo-átomo ajustando las propiedades estáticas de 6 cristales de moléculas aromáticas y alifáticas que contienen nitrógeno: cianógeno (C_2N_2), dicianoacetileno (C_4N_2), tetracianoetileno (C_6N_4), s-tetrazina ($C_2H_2N_4$), pteridina ($C_6H_4N_4$) y piridazino -[4,5d] piridazina ($C_6H_4N_4$). Sin embargo Luty y van der Avoird [52] encontraron que los parámetros resultantes no reproducen adecuadamente las frecuencias de la red del tetracianoetileno. Bougeard et.al. [53] calcularon las frecuencias del 1,2,4-triazol ($C_2H_3N_3$) y de la purina ($C_5H_4N_4$), dos cristales que forman fuertes ligaduras de hidrógeno.

Esta copiosa información, sin embargo, es muy heterogénea: muchos de los cristales considerados forman puentes de hidrógeno, se mezclan moléculas alifáticas con anillos aromáticos, algunas moléculas tienen momento dipolar; la mayoría de los refinamientos se basa en un solo cristal, y la transferibilidad de los parámetros a otros cristales es muy dudosa.

Además, en un trabajo anterior [11], se intentó reproducir, con un potencial atomo-átomo, las propiedades estáticas y dinámicas de una serie de estos cristales. Se encontró que era imposible refinar un conjunto aceptable de parámetros, y algunas estimaciones del efecto de las interacciones electros-

táticas de orden más bajo (cuadrupolo-cuadrupolo) mostraron que éstas influyen fuertemente en las cantidades calculadas.

III-c) Distribución de cargas en las moléculas

Mulder y Huiszoon [16] calcularon los dos primeros momentos multipolares distintos de cero de pirazina: el cuadrupolo y el hexadecapolo; así como la energía de empaquetamiento de éste cristal, encontrando que la interacción cuadrupolo-hexadecapolo contribuye con un 25% a la energía de interacción electrostática. Posteriormente, los mismos autores calcularon los multipolos eléctricos hasta el orden 2^6 para una serie de azabencenos [21]. Estos datos nos permitieron realizar este nuevo estudio sobre las interacciones intermoleculares en los cristales de azabencenos, teniendo en cuenta las interacciones electrostáticas en forma correcta, o sea incluyendo todos los órdenes necesarios del desarrollo multipolar.

Para que el potencial de interacción resulte razonablemente sencillo y fácil de transferir a otras moléculas no incluídas en el refinamiento, se buscó la forma de reproducir la distribución de cargas en estas moléculas del modo más simple posible. Es posible distribuír dipolos μ_N en la línea que une los nitrógenos con el centro de las moléculas y dipolos μ_{CH} en la línea definida por las uniones C-H. De esta forma se tienen cuatro parámetros libres (la magnitud de los dos dipolos y su distancia a los átomos del anillo), que se pueden variar para tratar de reproducir los momentos electrostáticos multipolares

de los azabencenos.

Para calcular el valor de estos cuatro parámetros, se realizó un ajuste por cuadrados mínimos, tomando como datos los multipolos hasta el orden hexadecapolar del benceno y seis azabencenos. Se obtuvo el siguiente resultado: definiendo como positivos los dipolos que apuntan hacia afuera de los centros de las moléculas, resultan $\mu_N = (-0.4513 \pm 0.0088)$ e Å y $\mu_{CH} = (0.2049 \pm 0.0042)$ e Å. El dipolo μ_N está en la línea que une los átomos de nitrógeno con el centro de la molécula, una distancia $d_N = (0.012 \pm 0.010)$ Å del átomo de nitrógeno, hacia afuera del anillo; μ_{CH} está sobre las ligaduras C-H, a una distancia dc = (0.700 ± 0.014) Å del átomo de carbono. Estos valores y posiciones parecen ser físicamente muy razonables [12].

En la tabla III-2 se comparan los multipolos calculados con este modelo con los resultados del cálculo ab initio de Mulder y Huiszoon [21]. Excepto para unos pocos casos, el acuerdo es extremadamente bueno; incluso para momentos de orden superior al hexadecapolar, no incluídos en el ajuste. Esto resulta notable, especialmente teniendo en cuenta la extrema sencillez del modelo, que con sólo cuatro parámetros reproduce más de 70 momentos multipolares independientes.

III-d) Cálculo preliminar: el cristal de pirazina:

Como un primer paso para probar este modelo de dipolos distribuídos, se estudia el cristal de pirazina. Este cristal es particularmente interesante: su estructura cristalina, de-

Tabla (III-2): Momentos multipolares permanentes $Q_{l,m}$, en coordenadas Tesseral, formadas por combinaciones lineales de coordenadas armónicas esféricas. En las líneas superiores se muestran los valores calculados por Mulder et.al.[21]; en las inferiores, los valores calculados con el modelo de dipolos distribuídos.
$Q_{l,m}$ en a_o^l ; a_o = 0.529177 Å

(*)	benceno	piridina	piridazina	pirimidina	pirazina	s- triazina	s- tetrazina
$Q_{1,-1}$	—	-1.10 -1.19	-2.04 -2.04	-1.17 -1.23	—	—	—
$Q_{2,0}$	-7.22 -9.21	-4.36 -5.31	-1.90 -1.61	-1.33 -1.47	-1.44 -1.39	1.74 2.32	3.58 6.02
$Q_{2,2}$	—	5.46 6.33	-6.00 -6.20	-5.25 -5.77	11.9 12.4	—	-12.6 -12.5
$Q_{3,-1}$	—	20.8 22.0	33.8 36.2	22.1 22.2	—	—	—
$Q_{3,-3}$	—	29.3 27.5	-0.90 -7.01	-57.5 -54.2	—	-88.1 -79.2	—
$Q_{4,0}$	202 217	144 150	95.8 93.1	85.9 86.9	85.5 82.9	27.2 22.8	-9.60 -32.06
$Q_{4,2}$	—	-75.0 -79.9	74.7 73.2	78.8 74.8	-162 -160	—	161 156
$Q_{4,4}$	—	-119 -117	101 93	128 136	-241 -255	—	224 200

Tabla (III-2) (continuación):

$Q_{5,-1}$	—	-343 -347	-538 -543	-361 -345	—	—	—
$Q_{5,-3}$	—	-269 -322	18.1 99.1	547 625	—	890 890	—
$Q_{5,-5}$	—	-647 -653	804 1001	-530 -621	—	—	—
$Q_{6,0}$	-4274 -4266	-3263 -3134	-2387 -2246	-2250 -2100	-2192 -1997	-1230 -996	-530 -225
$Q_{6,2}$	—	1121 1067	-1139 -883	-1246 -1025	2521 2200	—	-2492 -2011
$Q_{6,4}$	—	1486 1340	-1221 -960	-1617 -1607	3023 3040	—	-2722 -2140
$Q_{6,6}$	-5756 -9170	-3876 -6680	-2395 -4644	-2168 -4428	-1956 -4197	-364 -2140	1057 -484

(*) Ejes moleculares como se indican en la referencia (21), se muestran en la figura (III-1). Para piridazina, para todos los momentos $Q_{l,m}$ con l impar, se debe reemplazar m por -m

terminada a 180[31] y 300K [32], es ortorrómbica, y tiene dos moléculas por celda unitaria ubicadas en puntos de simetría C_{2h}. Esto hace que, por razones de simetría, no se mezclen los desplazamientos libracionales y traslacionales de la molécula en la dirección paralela y perpendicular al eje C_2 del sitio; de modo que cada término del potencial afecta de distinta forma los diferentes desplazamientos.

Para calcular las propiedades del cristal de pirazina, primeramente se calculan las interacciones electrostáticas en el cristal, distribuyendo los dipolos en las posiciones indicadas anteriormente, pero referidas a la molécula en el cristal, que está levemente deformada respecto de la molécula libre. Como punto de partida del refinamiento de los parámetros átomo-atomo del potencial, se usaron los valores refinados por Califano et.al.[36] con los cristales de benceno y naftaleno, para las interacciones C-C, C-H e H-H. En dicho cálculo los autores toman en cuenta las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo, y entonces éstos parecen ser más adecuados que los parámetros usuales de Williams [8], que fueron obtenidos sin tener en cuenta ningún tipo de interacción electrostática. En un primer intento sólo se refinaron los parámetros correspondientes a las interacciones N-N, N-H y N-C; encontrándose que no es posible ajustar adecuadamente los datos experimentales sin modificar también los parámetros correspondientes a las interacciones C-C, C-H e H-H. Esto último probablemente se deba a que el ajuste de estos contactos ha sido realizado sin tener en cuenta las interacciones electrostáticas de orden superior a la cuadrupolo-cuadrupolo,

y que la diferencia fue cubierta por una reparametrización del potencial átomo-átomo.

Permitiendo variar todos los parámetros del potencial fue posible encontrar un conjunto de ellos que reproducen los datos experimentales de las dos temperaturas en que fué determinada la estructura cristalina. Se ha verificado además que este ajuste no se podía realizar usando solo parámetros átomo-átomo, ni átomo-átomo más interacción cuadrupolar.

III-e) Resultados del cálculo y discusión:

En base a estos antecedentes se decidió realizar un nuevo cálculo de parámetros teniendo en cuenta los datos de varios cristales de azabencenos, incluyendo el cristal de benceno. Se tuvieron en cuenta sólo cristales de moléculas no polares; posteriormente se verificará la transferibilidad del potencial obtenido calculando las propiedades del cristal de una molécula polar no incluída en el refinamiento: la pirimidina; los resultados obtenidos se muestran en la última sección de este capítulo.

El refinamiento de parámetros de potencial realizado con el modelo átomo-átomo [11] presentaba una serie de problemas que hacían imposible llegar a un resultado con baja dispersión standard: algunas frecuencias mostraban una fuerte tendencia a tomar valores imaginarios; para s-triazina se calculaba siempre una mayor energía de empaquetamiento para la fase de alta temperatura que para la fase de baja temperatura; no se podía reproducir el arreglo de frecuencias del espectro Raman en triazina; y la separación entre las dos bandas i.r. de pirazina

era siempre mucho menos que la experimental. Pero cuando se realizó el refinamiento de parámetros usando un modelo de potencial de la forma átomo-átomo más dipolos distribuídos, no existía ninguno de los problemas enumerados; el ajuste de parámetros rápidamente llega a un punto de convergencia y con un error final bajo. Primeramente se refinaron solo los parámetros de la contribución átomo-átomo. El resultado final, aunque ya es medianamente bueno, puede ser notablemente mejorado si de agrega en el refinamiento el parámetro ϵ^2 que multiplica a la contribución dada por la interacción electrostática; este factor es el mismo para todos los cristales y todos los momentos multipolares de todas las moléculas.

En la Tabla III-3 se muestran los parámetros de potencial refinados, con su desviación standard. El parámetro repulsivo para la interacción N-N fue fijado en los últimos pasos del refinamiento, por tener una desviación standard mayor que el valor del parámetro,indicación de que existe una fuerte correlación con los parámetros restantes. El valor del parámetro ϵ^2 implica una reducción de la magnitud de los momentos multipolares del orden del 20%; esto puede deberse a la diferencia que existe entre los momentos multipolares calculados por Mulder y Huiszoon [21] y los pocos valores experimentales con los que se los puede comparar (datos citados en esa misma referencia).

Los resultados del cálculo realizado con los parámetros de la Tabla III-3 se muestran en la Tabla III-4. En ella también se muestra la contribución a las distintas propiedades de los términos átomo-átomo, cuadrupolo-cuadrupolo, y los términos

Tabla (III-3):

Parámetros refinados para el potencial intermolecular.

contacto	A ($\AA$ kcal/mole)	B (kcal/mole)	C (A^{-1})
C - C	170 ± 20	30200 ± 3700	3.909
C - N	400 ± 15	222600 ± 2300	3.909
N - N	430 ± 30	2700 ± 4200	3.909
C - H	35 ± 7	11080 ± 220	3.703
N - H	82 ± 7	7600 ± 130	3.703
H - H	248 ± 5	7130 ± 130	3.746

factor multiplicativo para los momentos multipolares, ϵ 0.7930±0.0030

μ_{CH} =(0.1625 ± 0.0006) eA; d_{CH} =0.700 A del átomo de C.

μ_{N} =(-0.3579 ± 0.0013) eA; d_{N} =0.012 A del átomo de N.

Tabla (III-4): Propiedades estáticas y dinámicas, experimentales y calculadas para los cristales de benceno y azabenceno. Unidades: ΔH_{sub} y E_{emp} en Kcal/mole, $\bar{\nu}$ en cm^{-1} La definición de las condiciones de equilibrio se da en el texto, R_i son rotaciones alrededor de los ejes principales de inercia en grados, T_i son traslaciones en Å; ejes moleculares como en la Tabla (III-2).

			exp.	calc.	átomo-átomo	cuad.-cuad.	términos superiores
benceno							
	ΔH_{sub}		10.7				
	E_{emp}		-11.4	-12.2	.73	.26	.01
	frec.red	A_u	-	97	.94	.01	.05
			-	65	.95	.05	.00
			-	53	1.02	.01	-0.03
		B_{1u}	85	84	.97	.00	.03
			70	71	.94	-0.07	.13
		B_{2u}	94	97	.98	.04	-0.02
			53	56	1.13	-0.01	-0.12
		B_{3u}	94	95	1.07	-0.04	-0.03
			53	50	1.14	.01	-0.15
		A_g	92	93	.87	.03	.10
			79	72	.62	.28	.10
			51	48	1.26	.04	-0.30
		B_{1g}	128	131	.74	.08	.18
			100	96	.68	.64	-0.32
			57	52	1.42	.11	-0.53
		B_{2g}	-	101	.70	.54	-0.24
			90	92	.98	.05	-0.03
			79	80	.79	.38	-0.17
		B_{3g}	128	128	.77	.15	.08
			92	86	.91	.06	.03
			61	64	.45	.27	.28
	Cond.eq.	R_x		0.1	9.84	-0.70	-8.14
		R_y		-0.9	.84	-0.03	.19
		R_z		0.8	3.42	0.00	-2.42

Tabla (III-4) (continuación):

pirazina-d_4 300 K						
ΔH_{sub}		12.8				
E_{emp}		13.7	13.0	.62	.05	.33
frec.red	A_u		103	1.14	-0.15	.01
	B_{1u}	68	66	.49	.36	.15
	B_{2u}	48	49	1.30	0.00	-0.30
	A_g	94	94	.62	.27	.11
	B_{3g}	105	101	.59	.28	.13
	B_{1g}	87	89	-0.28	.12	1.16
		42	42	.24	-1.80	2.56
	B_{2g}	67	65	1.51	-0.72	.21
		42	38	-1.66	-1.65	4.31
cond. eq.	R_y		0.2	15.17	-36.80	22.63
pirazina 180 K						
E_{emp}		-14.5	-13.5	.58	.05	.37
frec. red	A_u	-	127	1.11	-0.11	0.00
	B_{1u}	75	75	.56	.30	.14
	B_{2u}	52	58	1.25	.01	-0.26
	A_g	114	114	.64	.30	.06
	B_{3g}	123	124	.62	.29	.09
	B_{1g}	93	102	-0.29	.10	1.19
		47	50	.28	-1.64	2.36
	B_{2g}	77	80	1.46	-0.54	.08
		47	42	-2.18	-1.80	4.80
cond. eq.	R_y		0.9	3.86	-7.24	4.38
α- s- triazina						
ΔH_{sub}		10.3				
E_{emp}		-11.3	-11.7	.71	-0.07	.36
frec. red	A_{2g}	-	100	.21	.01	.78
		-	84	.79	.14	.07
	A_{2u}	-	56	1.75	0.00	-0.75
	E_g	91.4	93	1.03	-0.06	.03
		67.5	66	.29	-0.30	1.01
	E_u	84	80	.71	-0.04	.33

Tabla (III-4) (continuación):

s- triazina						
$E_{emp.}$		11.4	12.0	.71	-0.07	.36
frec. red	A_g	101	100	1.06	-0.06	0.00
		75	73	.83	-0.20	.37
	A_u	85	97	.78	-0.03	.25
	B_g	-	111	.86	.02	.12
		104	100	.72	.06	.22
		-	98	.45	-0.03	.58
		80	76	.05	-0.22	1.17
	B_u	106	100	.83	-0.02	.19
		70	60	1.69	0.00	-0.69
cond. eq.	T_y		-0.004	11.95	0.00	-10.95
	R_y		0.6	3.01	3.67	-5.68
s- tetrazina						
E_{emp}		-	-19.6	.46	.50	.04
frec. red	A_u	-	96	.85	.12	.03
		-	64	1.90	-0.62	-0.28
	B_u	-	116	.83	.11	.06
	A_g	-	107	.71	-0.04	.33
		-	56	1.21	.73	-0.94
		-	43	.21	1.26	-0.47
	B_g	-	126	.88	-0.05	.17
		-	96	-0.51	2.72	-1.21
		-	87	.09	.59	.32
cond. eq.	R_x		2.4	-0.54	4.82	-3.28
	R_y		0.8	2.15	-1.56	.41
	R_z		-1.5	-1.52	-0.37	2.89

de interacción electrostática de orden superior. El acuerdo general es muy bueno, y no aparece ninguno de los problemas nombrados anteriormente. Las mayores desviaciones se encuentran para β-triazina [34], quizá porque no se conocen exactamente las posiciones atómicas en esta fase cristalina.

Es interesante analizar cómo afectan las distintas interacciones a las propiedades cristalinas calculadas. En benceno, la contribución principal está dada por el término átomo-átomo del potencial, y éste debe ser el motivo por el que este modelo siempre dió muy buenos resultados en los hidrocarburos aromáticos (8,3). Pero para los compuestos heterocíclicos la situación es totalmente distinta: en las energías de empaquetamiento la contribución principal sigue estando dada por la interacción átomo-átomo, pero para muchas frecuencias vibracionales (principalmente las que ofrecían problemas en el refinamiento inicial [11]), la contribución principal está dada por las interacciones electrostáticas. También se puede ver que la contribución cuadrupolo-cuadrupolo en muchos casos es menor, y aún de signo contrario a los términos de orden superior, normalmente despreciados.

III-f) Aplicación al cristal de pirimidina:

Formalmente el modelo de dipolos distribuídos es directamente aplicable a otro cristal molecular de la misma familia de la estudiada. Como se indicó al comienzo del capítulo, la pirimidina tiene momento dipolar permanente, a diferencia de los cristales utilizados para refinar los parámetros de potencial.

La elección de este cristal en particular, se debe a que existen suficientes datos experimentales para verificar la transferibilidad del potencial (ver sección III-a).

En la Tabla (III-5) se comparan los datos experimentales con los resultados del cálculo realizado con los parámetros de potencial de la Tabla(III-3). Como las bandas del espectro Raman no se resuelven bien a temperatura ambiente, se incluye también el espectro observado a 90K; al comparar los datos de baja temperatura con los valores calculados, debe tenerse en cuenta que en general se espera que los últimos estén a frecuencias menores.

Puede verse que, en general, el acuerdo con los datos experimentales es muy bueno. Aunque este hecho no asegure la transferibilidad general del modelo, el resultado es ciertamente alentador en ese sentido.

Nuevamente, el primer término en el desarrollo multipolar de la interacción electrostática (dipolo-dipolo en este caso), no da la contribución principal a la interacción electrostática, y todas las consideraciones al respecto hechas en la sección anterior se aplican a este caso.

Tabla (III-5): Propiedades experimentales y calculadas del cristal de pirimidina; en las mismas unidades de la Tabla (III-4). Los ejes moleculares se indican en la figura (III-1).

		exp.		calc.	atomo-atomo	dipolo-dipolo	términos superiores
		90 K	290 K				
ΔH_{sub}			11.9				
E_{emp}			-13.1	-13.2	.62	-0.04	.42
frec. red .	A_1	106(R)	94(R)	97	.33	-0.02	.69
		95(R),97(IR)	88(IR)	83	.65	-0.03	.38
		83(R)	67(R)	70	.78	-0.03	.25
				65	.55	-0.03	.48
				54	.42	-0.03	.61
	A_2			99	.42	.04	.54
				98	.72	.01	.27
				76	.96	-0.03	.07
		58(R)		60	.32	-0.19	.87
		43(R)		41	.43	-0.04	.61
				23	-0.39	.13	1.26
	B_1	108(R),106(IR)	99(IR)	96	.53	-0.07	.54
		86(R)		74	1.00	-0.01	.01
		74(R),72(IR)	63(IR)	62	1.02	-0.04	.02
		52(R)	50(R)	56	.51	.03	.46
		39(R)	34(R)	33	.42	0.00	.58
	B_2			82	1.04	-0.02	-0.02
		89(R)	77(R)	76	.71	-0.04	.33
		66(R)		67	.39	.03	.58
				58	.39	-0.22	.83
				35	.92	.01	.07
cond. eq.	T_x			-0.001	-62.2	30.6	32.6
	T_y			0.020	-0.3	-1.6	2.9
	T_z			0.009	1.3	3.4	-3.7
	R_x			-2.01	1.1	.5	-0.6
	R_y			0.49	13.3	.8	-13.1
	R_z			0.21	17.7	2.5	-19.2

Capítulo IV:

Los cristales de acetileno

Como se indicó en la sección (II-a), en este capítulo se presenta un estudio detallado de las interacciones electrostáticas en un cristal constituído por moléculas lineales. El acetileno (C_2H_2) presenta dos fases cristalinas, para las cuales no habría sido posible encontrar un modelo de potencial de interacción correcto. También se estudiaron los mecanismos que conducen a la transición de fase; con las curvas de dispersión calculadas, y consideraciones de simetría de los grupos espaciales involucrados, se pudieron identificar los fonones blandos que posiblemente están ligados a la transición de fase estructural[55].

IV-a) Datos experimentales:

El acetileno es una molécula lineal, con una ligadura triple en la unión C-C. Sus dimensiones [56] son: unión C-C=1.18 Å y unión C-H=1.025 Å.

En el estado cristalino tiene una transición de fase a 133K, y funde a 191K. La estructura de la fase de alta temperatura es cúbica [57] Pa3 (T_h^6) con cuatro moléculas por celda primitiva, ubicadas en la dirección de las diagonales principales del cubo; de lado a = 6.091 Å a 141K. La estructura cristalina de la fase de bajas temperaturas es ortorrómbica [58], grupo espacial Cmca (D_{2h}^{18}) con lados a = 5.547 Å, b = 6.002 Å, y c = 6.188 Å a 4.2K; tiene dos moléculas por celda primitiva que forman una configuración plana en zig-zag. Las dos estructuras

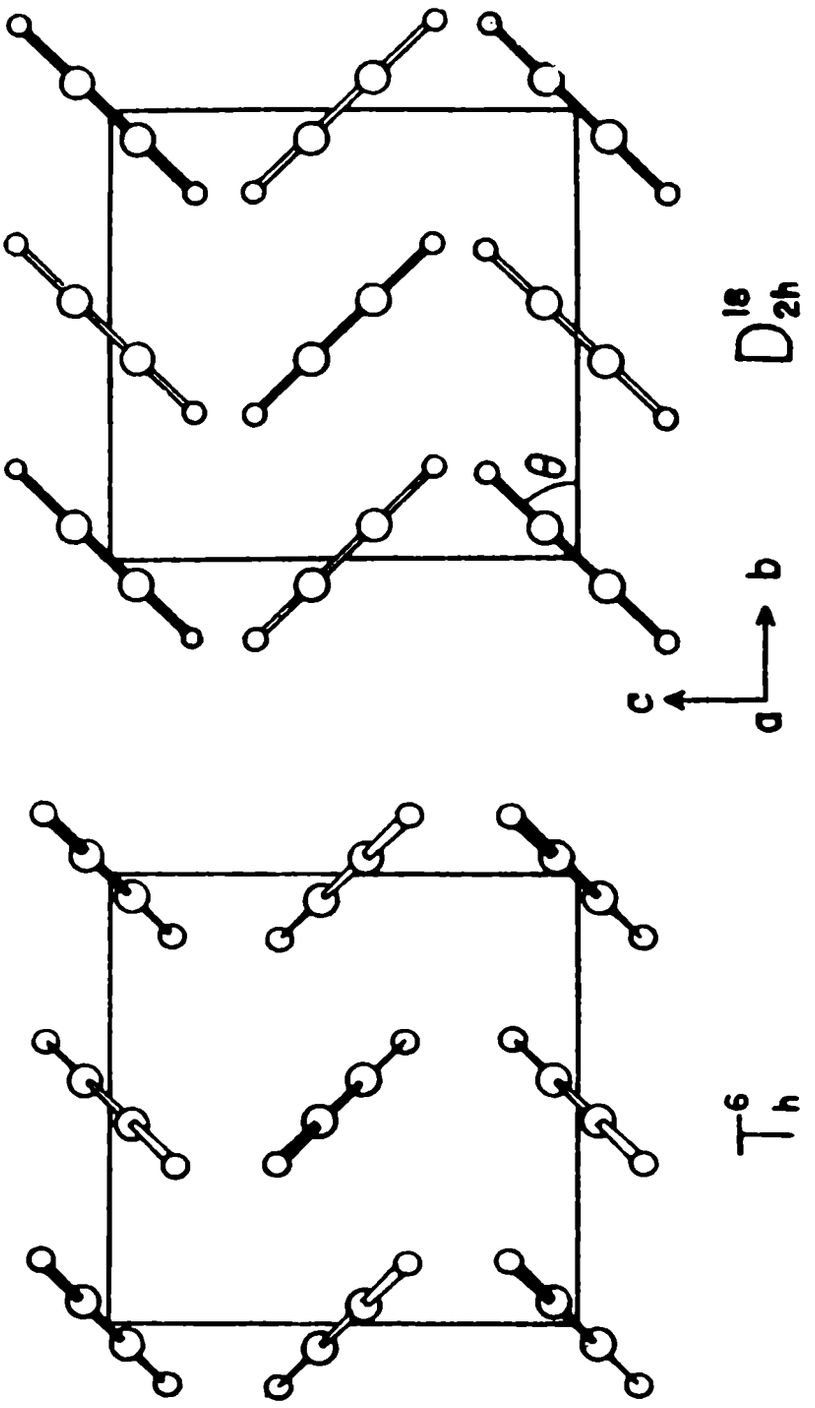


Figura (IV-1): Estructuras cristalinas de las dos fases del acetileno.

se muestran en la figura(IV-1).

Han sido medidos los espectros Raman [59] e infrarrojo lejano [60,61] a varias temperaturas entre 4 y 180K, y el calor de sublimación a 163K[62,63].

En la fase cúbica existen 20 modos de la red; con las propiedades de simetría del grupo espacial T_h^6 se puede determinar que 8 son rotacionales y activos Raman (un modo doblemente degenerado Eg y dos triplemente degenerados Fg); hay 12 modos traslacionales, de los cuales 6 son activos infrarrojos (dos modos F_μ triplemente degenerados), 3 no son activos (el A_μ y el doblemente degenerado E_μ), y los tres restantes son los acústicos F_μ. En la fase ortorrómbica existen 10 modos normales de degenerados, 4 son activos Raman: Ag, B_{1g}, B_{2g} y B_{3g}; 2 son activos infrarrojo: el $B_{3\mu}$ y el $B_{2\mu}$; uno es inactivo: el A_μ y los acústicos tienen simetría: $B_{1\mu}$, $B_{2\mu}$ y $B_{3\mu}$.

IV-b) Trabajos previos:

En 1980 Filippini et al.[64] realizaron un estudio teórico exhaustivo de las propiedades estáticas y dinámicas de las dos fases cristalinas del acetileno. Para ello utilizaron interacciones del tipo átomo-átomo de la forma de Buckingham: $V = Ae^{-Br} - C/r^6$, agregando una interacción electrostática de la forma $\frac{q\,q'}{r}$. Todas las pruebas realizadas ya sea utilizando juegos de parámetros ya existentes o intentando refinamientos de éstos, presentaron los siguientes problemas: a) los calores de sublimación calculados son muy bajos (en la mayoría de los casos del orden del 50% del valor experimental); b) el calor de sublimación de la fase de alta temperatura es mayor que el

de la fase de baja temperatura; c) las frecuencias Raman de la fase cúbica se calculan muy altas (dos de las tres frecuencias observadas se calculan un 100% mayor en todos los casos); y d) se calculan frecuencias imaginarias a $\underline{k}=0$ ó $\underline{k}\neq 0$ para la fase ortorrómbica.

Estos inconvenientes subsisten al cambiar la forma de la interacción átomo-átomo de Buckingham a Lennard - Jones. Solo resultó posible reproducir las propiedades de una fase, la cúbica, y aún así el calor de sublimación calculado es un 30% menos que el observado. Filippini et al. [64] atribuyen este defecto a errores experimentales en mediciones que datan de 1960 [62,63].

Klein y McDonald[65] realizaron un cálculo de propiedades de la fase líquida usando técnicas de dinámica molecular, encontrando problemas relacionados con los potenciales de interacción intermolecular (los mismos usados por Filippini et al.), aunque concluyen que no hay razones para dudar del valor experimental del calor de sublimación, ni de los momentos multipolares eléctricos calculados para esta molécula.

Parece evidente que las fallas enunciadas se deben a que la forma de potencial utilizado es incorrecta, o al menos incompleta. En las próximas secciones se describirán los cálculos realizados teniendo en cuenta las interacciones electrostáticas de orden superior entre las moléculas.

IV-c) <u>La distribución de cargas en la molécula de acetileno</u>:

En el capítulo anterior se mostró que era posible repro-

ducir las propiedades estáticas y dinámicas de los cristales de azabencenos usando un modelo de potencial intermolecular del tipo átomo-átomo más un término que represente adecuadamente la interacción electrostática. El modelo adoptado finalmente consistió en una distribución de dipolos que reproducen los momentos multipolares calculados ab initio para estas moléculas, y de esta forma se tienen en cuenta implícitamente todos los momentos de orden igual o superiores al dipolar, que son habitualmente despreciados.

El modelo más sencillo de dipolos distribuídos para el acetileno consiste en colocar dos dipolos simétricamente opuestos en la uniones C-H. Amos y Williams [66] realizaron un cálculo ab initio de los dos primeros momentos distintos de cero de esta molécula: el cuadrupolo (Q_2) y el hexadecapolo (Q_4); debido a la simetría de la molécula aislada, sólo un término de cada tensor es independiente. Con estos dos datos, se determina unívocamente la magnitud de cada dipolo y su distancia al centro de masa de la molécula, resultando μ = .3138 eÅ y d = 1.218 Å. Con este modelo se calcularon las contribuciones electrostáticas a la energía de empaquetamiento, condiciones de equilibrio y matriz dinámica de las dos fases cristalinas; pero se comprobó que con él no es posible refinar un conjunto de parámetros para el potencial intermolecular. El resultado obtenido presentaba problemas semejantes a los encontrados por Filippini et al. [64]: algunas frecuencias tienden a ser imaginarias, el calor de sublimación de la fase de bajas temperaturas se calcula mayor que el de la fase de altas temperaturas,

y además, algunos parámetros tienden a ser negativos.

Aquí podemos suponer que el modelo de potencial intermolecular planteado no es el adecuado, o que la contribución electrostática no está correctamente planteada.

Hirshfeld y Mirsky [56] calcularon la energía de interacción electrostática para la fase cúbica usando un modelo propuesto por Hirshfeld [67]. En él, la distribución de carga molecular es representada por cargas, dipolos y cuadrupolos localizados en los núcleos atómicos; también calcularon el valor de una carga equivalente q^*, localizada en los núcleos atómicos, con la cual se reproduce el momento cuadrupolar de la molécula. En la Tabla (IV-1) se muestran los valores para los tres primeros momentos multipolares distintos de cero obtenidos con los siguientes modelos de cargas: el primer modelo planteado de dos dipolos, el modelo con cargas equivalentes q^* de Hirshfeld y Mirsky [56], y su modelo con multipolos localizados en los núcleos. Se puede ver que los dos primeros momentos Q_2 y Q_4 son semejantes para los tres modelos de cargas, pero el momento siguiente (el 2^6-polo, Q_6) tienen con el último modelo un valor que es alrededor del doble de los otros dos.

Filippini et al.[64] usaron el modelo electrostático de una carga puntual cuyo valor era variable, pero de esta forma no es posible cambiar el valor relativo de los distintos momentos multipolares. Como este modelo y el de dos dipolos dan valores muy parecidos para los tres primeros momentos multipolares, no es extraño que las dificultades encontradas en los dos refinamientos de parámetros sean las mismas. Estos antecedentes

Tabla (IV-1): momentos multipolares permanentes, $2^l\ (Q_\ell)$, en eA^l

	Q_2	Q_4	Q_6
Modelo de dos dipoles con $\mu = \pm 0.3138$ eA y $d = \pm 1.218$ A	1.53	4.54	10.10
Modelo de Hirshfeld y Mirsky[56] con cargas $q = \pm 0.312$ e localizadas en los núcleos atómicos.	1.50	4.68	13.15
Modelo de Hirshfeld y Mirsky[56] con cargas, dipolos y cuadrupolos localizados en los núcleos atómicos.	1.50	5.60	21.15

nos llevaron a estudiar la influencia del valor del momento multipolar Q_6 en las propiedades cristalinas del acetileno; hemos verificado numéricamente que el término siguiente, el multipolo de orden 2^8 no contribuye en las propiedades bajo estudio.

Realizar el cálculo de propiedades estáticas y dinámicas usando el modelo electrostático detallado de Hirshfeld y Mirsky (56) significa complicar innecesariamente las expresiones analíticas para las interacciones. Es preferible, por razones de simplicidad, reproducir los tres momentos multipolares distribuyendo cuatro dipolos (dos independientes) en el eje molecular. Estos dipolos no están necesariamente sobre una ligadura, pero debe cuidarse que estén dentro del volúmen efectivo que ocupa la molécula en el cristal; este volumen se puede calcular aproximadamente con un método descripto por Nyburg (68).

IV-d) Resultados del cálculo y discusión:

Se realizaron varios refinamientos de parámetros de potencial con este modelo electrostático, cambiando en cada uno las posiciones de los dipolos y sus magnitudes de modo tal que el multipolo de orden 2^6 tomara valores entre 10 y 24 $e\mathring{A}^6$ (ver Tabla IV-1) manteniendo los valores de Q_2 y Q_4 constantes. A medida que se aumenta el valor del 2^6-polo, todos los problemas del refinamiento tienden a desaparecer: mejora el ajuste con los datos experimentales, y los parámetros átomo-átomo que inicialmente tenían valores negativos pasan a tener menos valor absoluto, para luego tomar valores positivos.

Con el 2^6-polo igual a 24 $e\mathring{A}$, se pudieron reproducir

todas las propiedades de las dos fases cristalinas incluídas en el refinamiento. Sin embargo, cuando se usaron estos parámetros para calcular las curvas de dispersión en las correspondientes zonas de Brillouin (Z.B.), se encontró que para la fase ortorrómbica todos los autovalores de la matriz dinámica son positivos, pero en la fase cúbica los autovalores de algunas de las ramas acústicas cerca del punto Γ tomaban valores negativos. La ocurrencia de estas frecuencias armónicas imaginarias implica que la red cristalina es inestable frente a determinadas deformaciones [1]; a su vez, estas inestabilidades, pueden llegar a relacionarse con la transición de fase estructural.

Sin embargo, como las estructuras cristalinas usadas en el cálculo fueron determinadas a temperaturas que están suficientemente lejos de la temperatura de la transición de fase, se tendrían que obtener frecuencias reales para todos los modos normales. Koski y Sándor [69] estiman en aproximadamente dos grados la histéresis máxima para la temperatura de transición (a 133K), por lo que al hacer los cálculos con las estructuran a 141K (fase cúbica) y 4.2K (fase ortorrómbica) estamos bien fuera de este rango.

El programa de refinamiento fue modificado como para tener en cuenta el problema encontrado: primeramente se calculan las frecuencias en algunos puntos relevantes de la Z.B. (previamente determinados); si son reales no se incluye en el refinamiento; si son imaginarios se calcula su Jacobiano con respecto a los parámetros del potencial y se los condiciona a tomar valores reales en el ciclo siguiente del refinamiento.

Con este programa se realizó un nuevo refinamiento, incluyendo como datos adicionales a reproducir, los autovalores de las ramas acústicas de un punto de la Z.B., cerca de Γ en la dirección (1,1,0) de la fase cúbica. El resultado de este cálculo indica que condicionar a los autovalores de la rama acústica indicada a tomar valores positivos es contradictorio con que los autovalores de otros dos modos tomen también valores positivos, estos son: el modo Y_4 (siguiendo la notación de ak $^{(70)}$) en el extremo de la Z.B. de la fase ortorrómbica, y el modo $\Gamma_{2,3}$ de la celda cúbica; este último es un modo óptico con un valor de frecuencia muy bajo ($\sim$ 20 cm^{-1}), y que tiende a tomar valores imaginarios en todos los refinamientos realizados. Se debe hacer notar que siempre son estos tres puntos los que presentan problemas para el refinamiento de parámetros, hecho que más adelante relacionaremos con la transición de fase estructural.

A pesar de estos problemas es posible obtener un conjunto de parámetros que dan autovalores positivos para todas las Z.B. de las dos fases, a costa de desmejorar un poco el ajuste de datos anteriores (que incluía sólo datos dinámicos para $\underline{k} = o$): la desviación cuadrática media aumenta solo un 10% cuando se le agregan las restricciones para $k \neq o$.

En la Tabla (IV-2) se muestran los valores observados y calculados de las propiedades cristalinas de las dos fases; también se desglosa la contribución de las distintas interacciones a cada uno de los valores calculados. La columna indicada con Q_2 contiene las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo, la indicada con Q_4 contiene las interacciones cuadrupolo-hexadecapolo y hexadecapolo-

Tabla (IV-2): Propiedades estáticas y dinámicas experimentales y calculadas de los cristales de acetileno. Unidades: ΔH_{sub} y E_{emp} en Kcal/mol; ν en cm^{-1}; condición de equilibrio R en grados, corresponde a una rotación de moléculas alrededor del eje C_2 del sitio. Para la definición de Q_2, Q_4 y Q_6, ver el texto.

		Exp.	Calc.	Atomo - Atomo	Q_2	Q_4	Q_6
Fase cúbica a 141 K [a]							
ΔH_{sub}		5.3 [b]					
E_{emp}		-5.6 [c]	-6.0	0.81	0.28	-0.09	0.00
Frec. red	A_u	-	67	0.58	0.61	-0.28	0.09
	E_u	-	65	1.05	-0.04	-0.05	0.04
	F_u	-	90	0.98	-0.06	0.05	0.03
		-	62	1.16	-0.09	0.04	-0.11
	E_g	22 [d]	20	5.76	8.46	-6.83	-6.39
	F_g	67 [d]	61	-1.17	3.41	-1.76	0.52
		33 [d]	38	-0.22	6.24	-4.27	-0.75
Fase ortorrómbica a 4.2 K [e]							
E_{emp}		-6.3 [f]	-6.3	0.78	0.24	-0.08	0.06

Tabla (IV-2): continuación

frec. red	A_u	-	87	0.74	0.25	-0.05	0.06
	B_{3u}	106 [g]	96	1.02	-0.18	0.10	0.06
	B_{2u}	127 [g]	132	1.10	-0.01	-0.03	-0.06
	A_g	88 [h]	88	0.40	0.81	-0.94	0.73
	B_{1g}	(122) [h]	133	-0.28	0.91	-0.47	0.84
	B_{3g}	86 [h]	85	0.33	0.71	-1.12	1.08
	B_{2g}	86 [h]	86	-0.55	2.10	-0.95	0.40
condición de equilibrio	$R(^o)$ [i]	-	4.0	0.52	0.52	-0.60	0.56

a) Estructura cristalina de ref.(57); estructura molecular de la ref. (58)

b) Referencias (62) y (63)

c) Estimado como en la ref.(26), usando la aproximación de Deybe-Einstein para calcular las contribuciones entrópicas[22].

d) Frecuencias Raman a 173K, ref. (59).

e) Referencia (58).

f) Estimado como en c) con un límite superior aproximado de ΔH_{sub}; e ignorando el calor de transición, dato no disponible.

g) Frecuencias infrarrojas a 40K, referencia (60).

h) Frecuencias Raman a 4.2K, referencia (59).

i) Se calcula $[(\partial V/\partial R) / (\partial^2 V/\partial R^2)]_{obs}$; ver texto.

hexadecapolo, y la indicada con Q_6 incluye el término 2^6-polar-cuadrupolo y los términos de interacción restantes; o sea que la separación corresponde a la inclusión de sucesivos términos de orden superior en el desarrollo multipolar (no en el Hamiltoniano).

Igual que para los cristales de azabencenos[26], los momentos de orden superior al cuadrupolar contribuyen muy poco a los calores de sublimación; moderadamente a las condiciones de equilibrio y muy apreciablemente a algunas frecuencias. Se puede ver que las frecuencias fuertemente afectadas corresponden a los modos normales que involucran una rotación de las moléculas. La explicación de este hecho se encuentra en que el potencial intermolecular electrostático es fuertemente anisotrópico, y consiste en una superposición de términos proporcionales a $\cos^n(\theta)$ con n orden del multipolo (2^n) y θ angulo azimutal respecto al eje de la molécula lineal; entonces las traslaciones relativas de las moléculas no cambian mucho la energía de interacción, pero las variaciones de orientación relativa sí.

Los parámetros de potencial refinados se muestran en la Tabla (IV-3). Igual que en el capítulo anterior, el factor ϵ^2 que multiplica a las interacciones electrostáticas es menor que uno. Esto probablemente se corresponda con la diferencia entre los momentos calculados y los reales, aunque la evidencia experimental es escasa en este caso: sólo hay una medición del momento cuadrupolar (citada en la ref. (56)), no ratificada, y que da un valor de casi la mitad de todos los cálculos de orbitales moleculares existentes

Tabla (IV-3): Parámetros refinados para el potencial intermolecular.

Contacto	A (kcal. A^6/mole)	B (kcal/mole)	C (A^{-1})
C - C	485 ± 35	437100 ± 7600	3.909
C - H	100 ± 15	5600 ± 280	3.703
H - H	330 ± 15	7330 ± 430	3.746

Factor multiplicativo para los momentos multipolares, ϵ : 0.544 ± 0.005

Momentos electrostáticos multipolares

$\epsilon Q_2 = (0.832 \pm 0.008)\ eA^2$

$\epsilon Q_4 = (2.470 \pm 0.030)\ eA^4$

$\epsilon Q_6 = (13.060 \pm 0.150)\ eA^6$

Modelo equivalente de dipolos distribuídos

$d_1 = 0.528$ A $\quad \mu_1 = (0.2667 \pm 0.0024)\ eA$

$d_2 = 2.0$ A $\quad \mu_2 = (0.0337 \pm 0.0003)\ eA$

IV-e) Curvas de dispersión y transición de fase:

En las figuras (IV-2) y (IV-3) se muestran las curvas de dispersión para algunas direcciones relevantes de la Z.B. de cada fase cristalina. Para relacionar estos datos con la transición de fase estructural, veamos primero las características geométricas de los dos cristales.

La figura (IV-1) muestra la celda cúbica primitiva, que tiene cuatro moléculas por celda, con los centros de masa ubicados en las posiciones de una red f.c.c.; las moléculas están orientadas en la dirección de las diagonales principales del cubo, y la simetría del sitio es S_6. En la fase ortorrómbica las moléculas están ubicadas en planos perpendiculares al lado más corto; la celda que se muestra en la figura (IV-1) es la unitaria, con un volúmen igual al doble de la primitiva. Como fue sugerido anteriormente [59,71], si no se tiene en cuenta al deformación de la celda, el efecto de la transición es esencialmente una rotación entre las dos orientaciones moleculares.

En el estudio de las transiciones de fase estructurales hay dos suposiciones implícitas habituales: al primera es que en la transición estructural el movimiento de las moléculas se debe a modos de la red que se ablandan, y que debe haber alguna continuidad entre los modos de una fase y de la otra si la transición es reversible; la segunda suposición es que los modos blandos que intervienen en la transición son los que tienden a tener frecuencias armónicas imaginarias (por estar asociados a inestabilidades de la red).

En base a estas suposiciones, vamos a identificar más de-

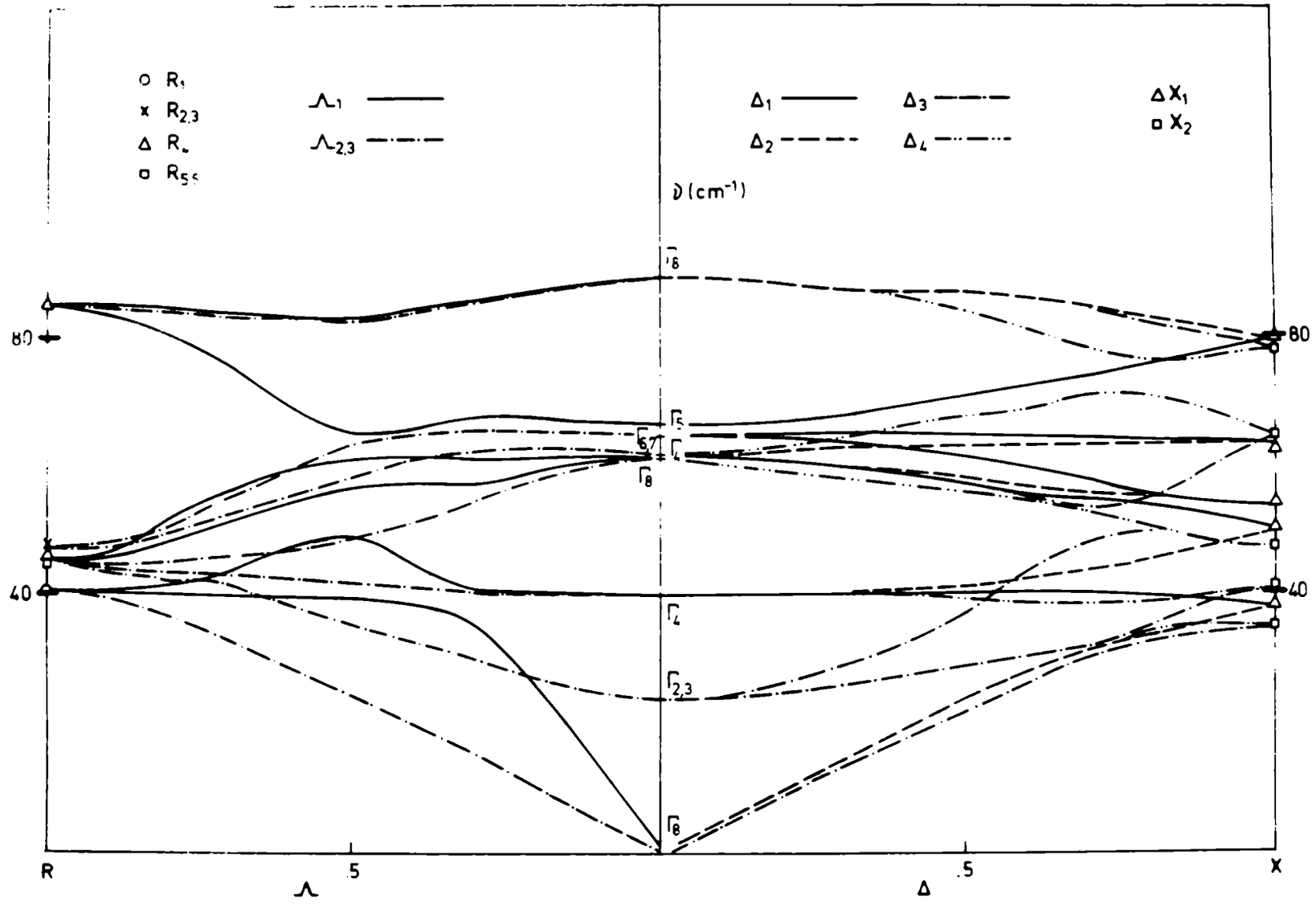


Figura (IV-2): Curvas de dispersión para el acetileno cúbico a 141K, en las direcciones Γ-X(ξ,0,0) y Γ-R(ξ,ξ,ξ). Las especies de simetría de los modos normales se indican siguiendo la nomenclatura de Zak [70].

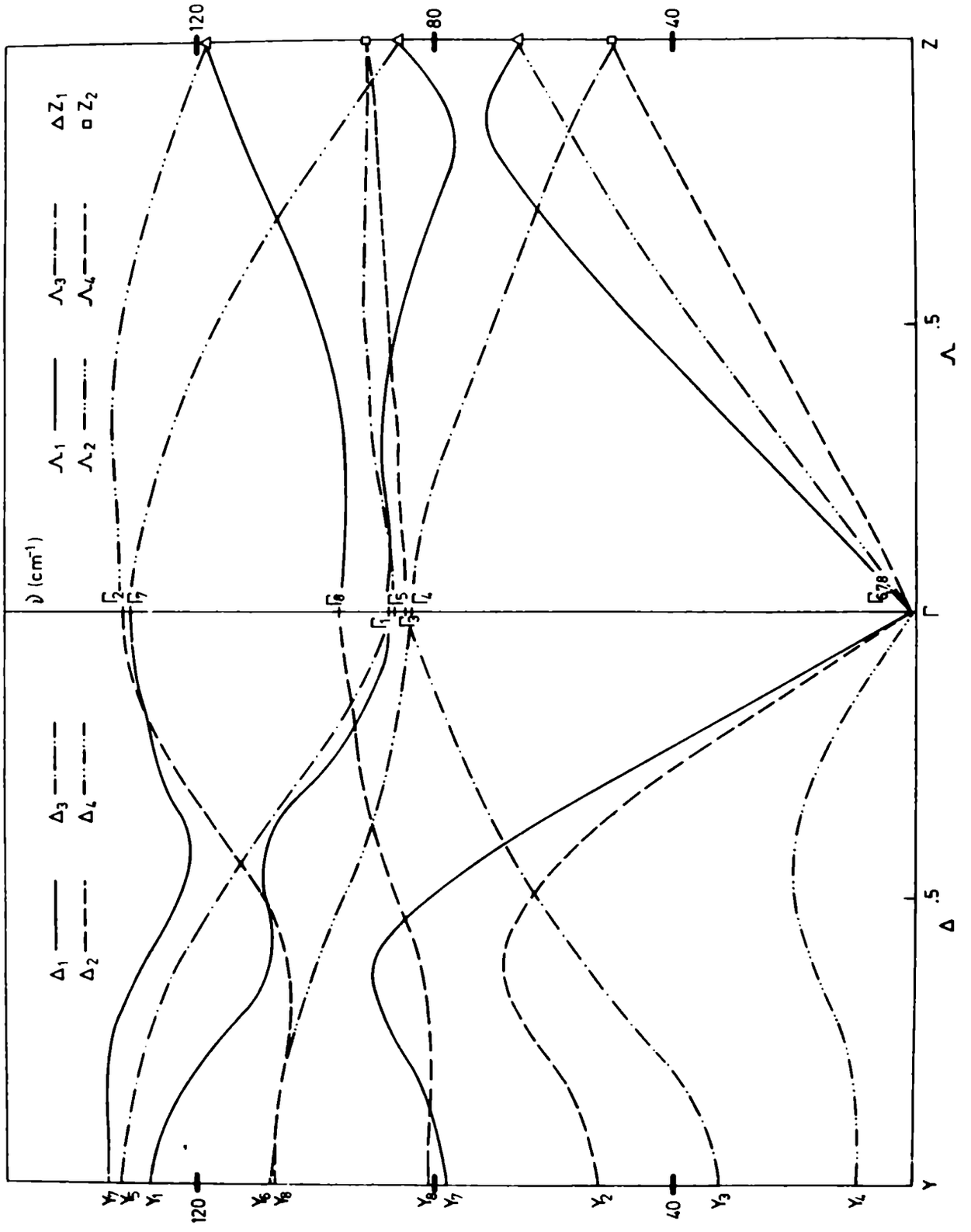

ν (cm⁻¹)
Δ1 Δ2 Δ3 Δ4
Λ1 Λ2 Λ3 Λ4
Δ Z1 □ Z2
120
80
40
Γ2 Γ7 Γ6 Γ1 Γ3 Γ5 Γ4 Γ6,7,8
Z
Λ .5
Γ
Δ .5
Y
Y7 Y5 Y1 120 Y6 Y8 Y8 Y7 Y2 40 Y3 Y4

Figura (IV-3): Curvas de dispersión para el acetileno ortorrómbico a 4.2K, en las direcciones Γ-Y(0, ξ ,0) y Γ-Z(0,0, ξ). Las especies de simetría de los modos normales se indican siguiendo la nomenclatura de Zak [70].

talladamente los autovectores de los modos que tenderían a tener frecuencias imaginarias durante el refinamiento de parámetros del potencial. Ellos son:

1) Los autovalores de una rama acústica de la fase cúbica, que tiende a tener pendiente negativa en el origen. Estos modos se propagan en la dirección (0,1,1) y tienen polarización $(0,\bar{1},1)$. Como se ve en la figura (IV-4), los desplazamientos moleculares asociados a uno de estos fonones implican una deformación de la red cúbica para pasar a una ortorrómbica.

2) El modo óptico $\Gamma_{2,3}$ de la fase cúbica; los desplazamientos moleculares asociados consisten en una rotación pura de las moléculas en el sentido de proyectarlas en un plano paralelo a alguna de las caras de la celda cúbica, pasando a formar una configuración en zig-zag plana.

3) El modo Y_4 de la fase ortorrómbica, es un modo puramente rotacional, en el extremo de la Z.B.; una transición asociada a este modo dobla el volúmen de la celda primitiva. Este modo tiende a sacar a las moléculas del plano en que se encuentran, orientándolas en las direcciones de las diagonales principales de la celda, en posición muy semejante a la de la celda cúbica.

La descripción de estos modos muestra que existe una relación entre los modos rotacionales de las dos fases como para pasar de una a otra orientación molecular; el problema es que no existe una relación semejante entre los modos traslacionales.

Koski y Sándor [69] encuentran que muy probablemente la transición de fase sea de primer orden, porque se observa

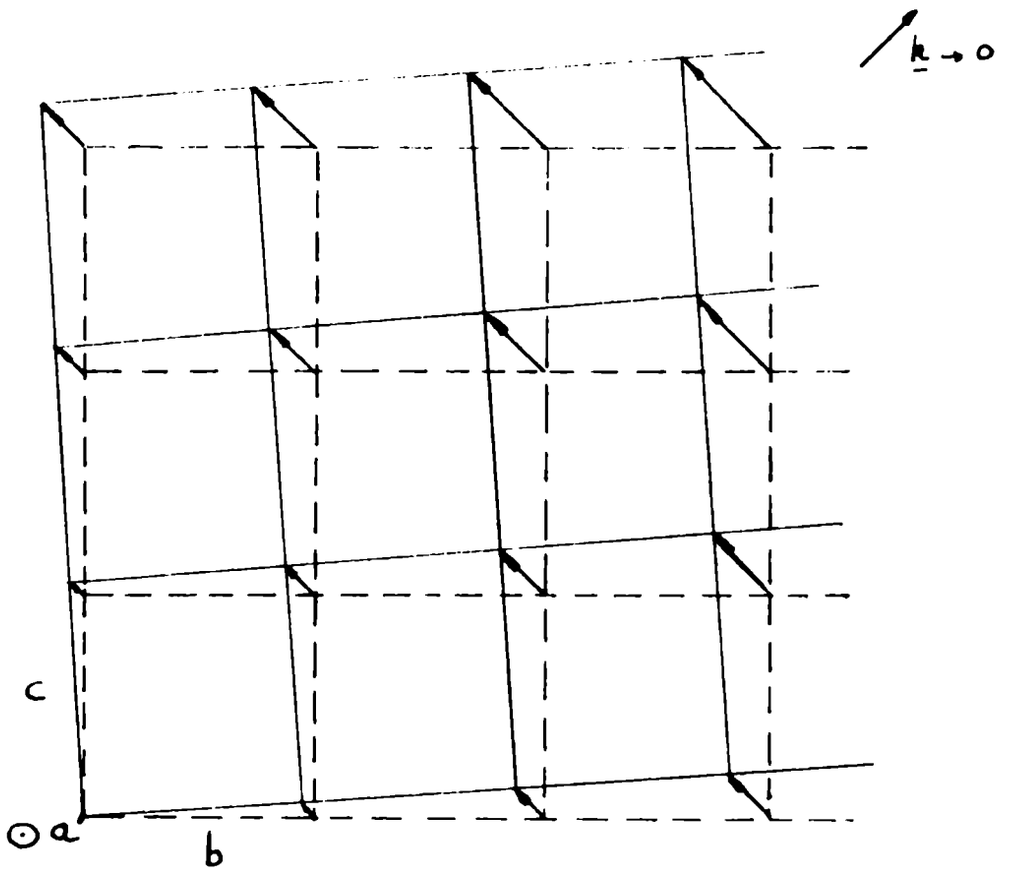


Figura (IV-4): Deformación de la red cúbica (línea punteada) producida por los desplazamientos asociados a un fonón acústico que se propaga en la dirección (0,1,1) y con polarización $(0,\bar{1},1)$; se puede ver que la red distorsionada (línea llena) tiene simetría ortorrómbica.

cierta histéresis en la transición, y coexistencia de dominios de ambas fases. En el caso en que esto sea cierto (la evidencia experimental no es del todo concluyente), es posible aplicar las ideas de Boyle et al.[72], sobre las propiedades de simetría de las transiciones de fase de primer orden: en muchas transiciones de este tipo es posible encontrar un grupo de simetría intermedio, de existencia real o no, que además es un subgrupo o un supergrupo de los grupos de simetría de ambas fases, y que ayuda a determinar cuáles son las deformaciones del cristal para pasar de una a otra fase. La suposición implícita en este resultado es que hay continuidad entre los modos vibracionales de las dos fases y en los grupos intermedios postulados.

Es posible hallar este grupo de simetría intermedio usando dos Tablas de Grupos Espaciales de Boyle y Lewrenson: una da el conjunto de supergrupos, para cada grupo espacial, del tipo 'zellengleich' [73], o sea reducciones en simetría que conservan el volúmen de la celda primitiva. La otra Tabla da el conjunto de supergrupos de cada grupo espacial del tipo "klassengleich' [74], o sea que conservan la clase de simetría del cristal. El grupo de simetría intermedio que resulta, para esta transición, es el D_{2h}^{15} ; por lo cual la continuidad en la transición estaría dada por la secuencia:

$$T_h^6(Pa3) \leftrightarrow D_{2h}^{15}(Pbca) \longleftrightarrow D_{2h}^{18}(Cmca)$$

fase cúbica — grupo ortorrómbico intermedio — fase ortorrómbica

De la fase cúbica T_h^6 es posible llegar a la intermedia

D_{2h}^{15} con una reducción en simetría del tipo 'zellengleich', que afecta solo a las rotaciones y reflexiones de la celda unitaria, pero no las traslaciones asociadas, manteniendo constante de esta forma el volúmen de la celda primitiva. Generalmente las transiciones de segundo orden pertenecen a este tipo. En nuestro caso, con una pequeña deformación que diferencia los tres lados de la celda cúbica se eliminan los cuatro ejes de simetría C_3 de la celda primitiva, pasando al grupo D_{2h}^{15} ; el modo asociado a esta deformación es el acústico de la fase cúbica, anteriormente descripto. Esta deformación se aplica en los dos sentidos, porque las celdas están relacionadas por pequeñas deformaciones; lo que implica en la práctica, que al calcular cualquier cantidad observable, los resultados van a ser esencialmente ideñticos para los dos grupos.

La transición $D_{2h}^{15} \longrightarrow D_{2h}^{18}$ es del tipo 'klassengleich', que conserva la simetría del cristal, pero aumenta la simetría del sitio que ocupa la molécula; esto a su vez implica una reducción del volúmen de la celda primitiva (en fracciones enteras). En este caso, un plano σ_h de la celda cúbica, pasa a estar en el sitio de las moléculas, lo que significa reducir a la mitad el volúmen de la celda primitiva. Los modos de ambas fases que intervienen en esta transición son: el modo rotacional Y_4 en el extremo de la Z.B. de la fase ortorrómbica, y el rotacional $\Gamma_{2,3}$ de la fase cúbica (que salvo pequeñas deformaciones va a ser también el modo blando del sistema intermedio con simetría D_{2h}^{15}).

De esta forma, la descripción de la transición de fase

estructural, en términos de dinámica de redes y consideraciones de simetría generales de los grupos espaciales resulta notablemente completa.

Capítulo V: Conclusiones

Se pueden obtener varias conclusiones de este trabajo, algunas confirmando resultados previos, y otros nuevos.

En primer lugar se han verificado las limitaciones del modelo de potencial átomo-átomo, tal como se planteó en la sección II-a. En el capítulo III se comprobó que en moléculas de muchos átomos esta limitación está dada por la clase de átomo al que se aplique este modelo; en particular el nitrógeno con su distribución electrónica en lóbulos es un excelente ejemplo de prueba para verificar la validez del modelo. En forma análoga, en el capítulo IV se encontró que para la molécula lineal de acetileno, el potencial átomo-átomo no puede reproducir la anisotropía del potencial real.

También se ha comprobado que el cálculo de la energía de interacción electrostática basado en el desarrollo multipolar, y en función de los multipolos centrados de la molécula, debe hacerse con cuidado en los cristales moleculares: en el cristal de benceno puede alcanzar con considerar sólo el primer término; pero en general, a las distancias intermoleculares existentes en estos cristales, esta aproximación puede ser totalmente incorrecta para estudiar la energía de interacción, ó sus derivadas. En principio es mejor, y no más complicado, usar alguna distribución espacial de cargas ó multipolos que reproduzcan la distribución de cargas en la molécula, y que automáticamente tenga en cuenta todos los órdenes de interacción. El modelo simple de distribuír dipolos ha probado ser de utilidad para este tipo de problemas. En el caso de los azabencenos, el hecho

de que los dipolos estén asociados a átomos del anillo ó a las ligaduras, hace que el modelo sea facilmente transferible.

Por otra parte también se vió que el ajuste simultáneo de las propiedades estáticas y dinámicas de una familia de compuestos da una buena herramienta para estudiar un determinado modelo de interacción, simplemente porque es más difícil simular algún efecto particular por una reparametrización del potencial.

En general, se mostró la importancia de calcular las interacciones electrostáticas más allá del primer orden. Más precisamente, en el caso de una molécula lineal, estos resultados muestran la necesidad de tener en cuenta que las interacciones intermoleculares son fuertemente anisotrópicas, sobre todo al considerar las interacciones con los primeros vecinos, que van a estar fuertemente determinados por los momentos multipolares de alto orden. Recientemente, otros autores han resuelto problemas análogos en otras moléculas lineales, planteando un modelo de interacción átomo-átomo anisotrópico [75]. Hemos preferido el planteo descripto porque la magnitud y los valores relativos de los coeficientes del desarrollo anisotrópico multipolar no resultan ser parámetros libres sino que están determinados directamente por la distribución de cargas molecular.

Como resultado lateral de este estudio, al realizar el cálculo dinámico de los cristales de acetileno, se encontraron algunas frecuencias que tendían a tomar valores imaginarios; en general esto es atribuído a una falla en el potencial de

interacción usado. Aunque puede ser así en algunos casos, para el acetileno esto está relacionado con causas físicas muy claras: esos modos normales son los que proveen un mecanismo para la transición de fase estructural.

Existen otros cristales moleculares isomorfos a algunos de los considerados en esta tesis, y para los cuales el estudio de sus propiedades presentan problemas similares a los discutidos. El estudio detallado de las interacciones electrostáticas en ellos darían verificaciones independientes de las conclusiones obtenidas en esta Tesis.

Es bien conocido que las estructura cristalinas de los halógenos Cl_2, Br_2, e I_2 [13] no se pueden explicar considerando sólo interacciones intermoleculares del tipo átomo-átomo más cuadrupolo-cuadrupolo. Estos cristales son isoestructurales con la fase ortorrómbica del acetileno; con el potencial mencionado, la estructura calculada más estable es una cúbica T_h^6, isomorfa a la fase cúbica del acetileno. Se han dado diversas razones para explicar esto, pero al igual que en los cristales de acetileno, hemos encontrado [76] que la inclusión de los momentos electrostáticos multipolares de orden mayor al cuadrupolar, hace que la energía de empaquetamiento de la fase cúbica sea mayor que la de la fase ortorrómbica.

También hemos estudiado la intensidad de los modos normales de la red de las dos fases cristalinas del acetileno [77]. Los cálculos fueron realizados siguiendo un modelo creciente de complejidad para la distribución de carga y pola-

rizabilidad de la molécula. Se encontró que las intensidades absolutas de las líneas de absorción i.r. de las dos fases cristalinas sólo se podían reproducir cuando se tomaban en cuenta los momentos electrostáticos multipolares de alto orden, al igual que en los casos anteriores.

Todos estos estudios tienden a confirmar la importancia de realizar un cálculo detallado de las interacciones electrostáticas en cristales moleculares.

Finalmente, aunque no se le puede dar un significado claro al valor de los parámetros de potencial refinado en cada problema, con la forma del potencial que es necesario tener en cuenta para reproducir los datos experimentales, se tiene una buena descripción cualitativa del tipo de fuerzas que son responsables de la cohesión y dinámica de los sistemas estudiados.

Referencias

1 - M.Born y K.Huang, 'Dynamical Theory of Crystal Lattices' (Oxford, Clarendon Press, 1954).

2 - J.O. Hirshfelder, C.F.Curtiss y R.B. Bird, 'Molecular Theory of Gases and Liquids' (Wiley, N.Y., 1954).

3 - 'Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course LV.Editor: S.Califano (Academic Press, New York, 1975).

4 - J.C. Decius y R.M. Hexter, 'Molecular Vibrations in Crystals' (Mc Graw- Hill, 1977).

5 - S. Califano, V.Schettino y N. Neto, 'Lattice Dynamics of Molecular Crystals' (Springer-Verlag, Berlin, 1981).

6 - A.D. Buckingham, Adv.Chem.Phys. 12, 107 (1967)

7 - F. London, Zeit. fur Phys. 63, 245 (1930); citado en las referencias (1) y (2).

8 - D.E. Williams, J. Chem. Phys. 45, 3770 (1966); 47, 4680 (1967).

9 - H. Bonadeo and E. D'Alessio, Chem. Phys. Lett. 19, 117 (1973).

10 - E. Burgos and H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett. 49, 475 (1977).

11 - Z. Gamba y H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett. 69, 525 (1980).

12 - R. Mason and A. I. M. Rae, Proc. R. Soc. London Ser. A 304, 501 (1968).

13 - C.A. English y J.A. Venables, Proc. Royal Soc. London A 340, 57 (1974); P.S. English y J.W. Leech, Chem. Phys. Lett. 23, 24 (1973).

14 - R. Righini, N. Neto, S. Califano and S.H. Walmsley, Chem. Phys. 33 (1978) 345.

15 - N. Neto, R. Righini, S. Califano and S.H. Walmsley, Chem. Phys. 29, 167 (1978).

16 - F. Mulder and C. Huiszoon, Mol. Phys. 34, 1215 (1977)

17 - D.E. Williams, Acta Crystallogr. Sect. A30, 71 (1974); D. Hall and D.E. Williams, Acta Crystallogr. Sect. A31, 56 (1975); D. Hall, T.H. Starr, D.E. Williams, and M.K. Wood, Acta Crystallogr. Sect. A36, 494 (1980); D.E. Williams, Acta Crystallogr. Sect. A36, 715 (1980).

18 - G.E. Bauer y C. Huiszoon, Mol. Phys. 47, 565 (1982)

19 - A. Warshel and S. Lifson, J.Chem. Phys. 53, 582 (1970).

20 - G. Filippini, C.M. Gramaccioli, and M. Simonetta. J.Chem. Phys. 73, 1376 (1980).

21 - F. Mulder, G. van Dijk, and C. Huiszoon, Mol. Phys. 38, 577 (1979);Mol. Phys. 40, 247 (1980).

22 - H. Bonadeo, E. D'Alessio, E. Halac and E. Burgos, J. Chem. Phys. 68, 4714 (1978).

23 - B. Widom, Science 157, 375 (1967).

24 - E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross, 'Molecular vibrations' (Mc Graw Hill, New York, 1955).

25 - F. Burgos y H. Bonadeo, Mol. Phys. 44, 1 (1981).

26 - Z. Gamba and H. Bonadeo, J. Chem. Phys. 75, 5059 (1981).

27 - M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel and M. Laffite, J. Chim. Phys.,Phys.-Chim. Biol. 74, 115 (1977).

28 - G.E. Bacon, N.A. Curry, and A. Wilson, Proc. R. Soc. London Ser. A279, 99 (1964).

29 - D. Mootz, H.G.Wussow, J. Chem. Phys. 75, 1517 (1981).

30 - P.J. Wheatley, Acta Crystallogr. 13, 80 (1960).

31 - G. de With, S. Harkema, and D. Feil, Acta Crystallogr. Sect. B32, 3178 (1976).

32 - P.J. Wheatley, Acta Crystallogr. 10, 182 (1957).

33 - P. Coppens, Science 158, 1577 (1967).

34 - J.H. Smith and A.I.M. Rae, J. Phys. C11, 1761 (1978).

35 - F. Bertinotti, G. Giacomello, and A.M. Liquori, Acta Crystallogr. 9, 510 (1956).

36 - S. Califano, R. Righini, and S.H. Walmsley, Chem. Phys. Lett. 64, 491 (1979).

37 - T. Tjebbes, Acta Chem. Scand. 16, 916 (1962)

38 - J.H. Smith and A.I.M. Rae, J. Phys. C11, 1771 (1978).

39 - H. Bonadeo, M.P.Marzocchi, E. Castelluci, and S. Califano, J. Chem. Phys. 57, 4299 (1972).

40 - R.H. Larkin and H.D. Stidham, Spectrochim. Acta Part. A29, 781 (1973).

41 - P.A. Reynolds, J. Chem. Phys. 59, 2777 (1973).

42 - I. Harada and T.Shimanouchi, J. Chem. Phys.55, 3605 (1971).

43 - G.W. Chantry, H.A. Gebbie, B. Lassier, and G. Wyllie, Nature (London) 214, 163 (1967).

44 - R. Foglizzo and A. Novak, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 64, 1484 (1967).

45 - G.R. Elliot and Z. Iqbal, J. Chem. Phys. 63, 1914 (1975).

46 - S.J. Daunt, H.F. Shurvell, and L. Pazdernik, J. Raman Spectrosc. 4, 205 (1975).

47 - G. Sbrana, V. Schettino, and R. Righini, J. Chem. Phys. 59, 2441 (1973).

48 - X. Gerbaux and A. Hadni, J.Chem.Phys. 49, 955 (1968).

49 - D. Bougeard, N. Le Calvé y A. Novak, Mol. Cryst. Liq. Cryst.44, 113 (1978)

50 - S. Besnainou and D.L. Cummings, J. Mol. Struct. 34, 131 (1976)

51 - H.A.J. Govers, Acta Cryst. A 31, 380 (1975).

52 - T. Luty and A. van der Avoird, Chem. Phys. Lett. 61, 10 (1979)

53 - D. Bougeard, A. Lautie and A. Novak, J. Raman Spectry. 6, 81 (1977).

54 - S. Califano,'Vibrational states' (J. Wiley, 1976).

55 - Z. Gamba y H. Bonadeo, J. Chem. Phys. 76, 6215 (1982).

56 - F.L. Hirshfeld and K. Mirsky, Acta Crystallogr. Sect. A35, 366 (1979).

57 - J.H. Van Nes, Doctoral thesis, University of Groningen, 1978.

58 - H.K. Koski, Acta Crystallogr. Sect. B31, 933 (1975); H.K. Koski and E. Sándor, ibid. 31, 350 (1975).

59 - M. Ito, T. Yokoyama, and M. Susuki, Spectrochim. Acta. Part. A26, 695 (1970).

60 - Y.A. Schwartz, A. Ron and S. Kimel, J. Chem. Phys. 54, 99 (1971).

61 - A. Anderson, B. Andrews y B.H. Torrie, J. Mol. Structute 79, 409 (1982).

62 - A.H. Jones, J. Chem. Eng. Data 5, 196 (1960).

63 - D. McIntosh, J. Phys. Chem. 11, 3-6 (1907).

64 - G. Filippini, C.M. Gramaccioli, and M. Simonetta, J. Chem. Phys. 73, 1376 (1980).

65 - M.L. Klein and R. McDonald, Chem. Phys. Lett. 80, 76 (1981).

66 - R.D. Amos and J.H. Williams, Chem. Phys. Lett.66, 471 (1979).

67 - F.L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta 44, 129 (1977).

68 - S.C. Nyburg, Acta Cryst. A35, 641 (1979).

69 - H.K. Koski and E. Sándor, Chem. Phys. Lett. 30, 501 (1975).

70 - J. Zak,'The Irreductible Representations of Space Groups' (Benjamin, New York, 1969).

71 - M. Hashimoto, M. Hashimoto and T. Isobe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 649 (1971).

72 - L.L. Boyle, J.R. Walker, and A.C. Wanjie, Faraday Discuss. Chem. Soc. 69, 115 (1980).

73 - L.L. Boyle and J. E. Lawrenson, Acta Crystallogr. Sect. A28, 485 (1972).

74 - L.L. Boyle and J. E. Lawrenson, Acta Crystallogr., Sect. A28, 489 (1972).

75 - E. Burgos, C.S. Murthy y R. Righini, Mol. Phys. 47, 1391 (1982); E. Burgos y R. Righini, Chem. Phys. Lett. 96, 584 (1983).

76 - Z. Gamba, E. Halac y H. Bonadeo, J. Chem. Phys. 80, 2756 (1984).

77 - Z. Gamba y H. Bonadeo, a publicarse en J. Chem. Phys.