

MODELOS DE CAMPO DE FUERZAS EN CRISTALES MOLECULARES

E.Burgos

División Física del Sólido, Comisión Nacional de Energía Atómica

Un cristal molecular es un arreglo periódico de moléculas las cuales conservan sus propiedades estructurales y dinámicas de la fase gaseosa (molécula libre). En general las moléculas conservan su neutralidad eléctrica mientras que sus modos propios de vibración y estructura son sólo ligeramente modificados como resultado de la cristalización; por lo tanto, el campo de fuerzas intermoleculares puede ser considerado como una pequeña perturbación del campo de fuerzas intramoleculares. Sin embargo, es el primero el responsable del estado de agregación así como de diferencias en los espectros ópticos en la fase gaseosa y cristalina: los modos internos de vibración molecular exhiben desdoblamientos en el cristal y por otra parte surgen modos de vibración propios del cristal debidos a traslaciones y rotaciones moleculares impedidas. Las frecuencias de estos últimos, así como datos de estructura cristalina y calores de sublimación, son las principales evidencias experimentales para el estudio de los campos de fuerzas intermoleculares.

La complejidad de estos cristales, en los cuales se encuentran normalmente decenas de átomos en la celda unitaria, ha conducido al desarrollo de modelos sencillos de campo de fuerzas intermoleculares, los cuales son considerados como suma de dos tipos de interacciones: átomo-átomo no ligados y electrostáticas.

1. Interacciones del tipo átomo-átomo no ligados

a) Cálculos estáticos.

Los primeros modelos desarrollados para describir cristales moleculares consideraron sólo interacciones del tipo átomo-átomo. Hacia 1965,

A.Kitaigorodski¹⁾ y D.Williams²⁾ comenzaron los cálculos de empaquetamiento cristalino: sus observables eran las estructuras cristalinas y calores de sublimación.

El modelo de interacción átomo-átomo consiste en suponer que la energía de interacción entre dos moléculas A, B (W^{AB}), resulta de la suma de las interacciones W^{ab} entre átomos $a \in A$ y $b \in B$:

$$W^{AB} = \sum_{\substack{a \in A \\ b \in B}} W^{ab} \quad (1)$$

mientras que la energía W^{ab} es calculada empleando una función potencial (llamado potencial semiempírico) dependiente sólo de la distancia R^{ab} entre los átomos. Diversas formas analíticas $V(R)$ han sido usadas para calcular W^{ab} , siendo las más frecuentes:

$$\begin{aligned} V(R) &= B \exp(-A.R) - C R^{-6} && (6\text{-exp ó Buckingham}) \\ &= B R^{-12} - C R^{-6} && (6\text{-12 ó Lennard-Jones}) \end{aligned} \quad (2)$$

donde A, B, C, son "parámetros de potencial" dependientes de la naturaleza química de los átomos involucrados en la interacción.

Todas las funciones potencial de interacción átomo-átomo utilizadas poseen la forma característica mostrada en la Fig.1: una parte repulsiva de

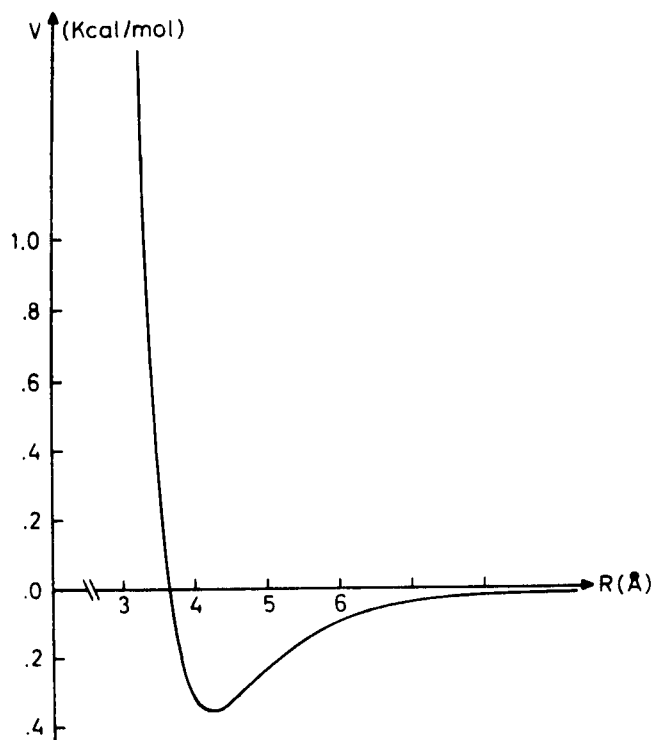


FIGURA 1

corto alcance, debida al recubrimiento de las nubes electrónicas, y una parte atractiva, generalmente considerada proporcional a R^{-6} , asociada a la interacción dipolo-dipolo inducidos.

La energía de empaquetamiento cristalino o energía de la red (W_{lat}) es calculada sumando todas las interacciones molécula-molécula. La energía por molécula se expresa

$$W_{lat} = \sum_{B \neq A} W^{AB} = \sum_{B \neq A} \sum_{\substack{a \in A \\ b \in B}} W^{ab}(R^{ab}) \quad (3)$$

La suma debe ser forzosamente limitada, para lo cual se define un "radio de interacción", R_m , y los cálculos se limitan a valores $R^{ab} < R_m$. Normalmente se consideran valores de R_m del orden de 10Å a 15Å, existiendo métodos de extrapolación aproximados para $R_m \rightarrow \infty$.

b) Cálculos dinámicos.

Los cálculos de propiedades vibracionales de cristales moleculares se inician hacia 1966: Harada y Shimanouchi³⁾ lo hacen extendiendo el método FG de Wilson⁴⁾ para molécula aislada. Es decir, definen un campo de constantes de fuerza (tipo Urey-Bradley) armónicas entre átomos de moléculas diferentes en el cristal, ajustando dichas constantes de forma de reproducir las frecuencias vibracionales ópticamente activas observadas experimentalmente. Con posterioridad se observó que los valores obtenidos para tales constantes de fuerza podían ser bien aproximados por los valores obtenidos derivando funciones de potencial de interacción como las mencionadas anteriormente.

Lógicamente, si se piensa que el modelo de interacción átomo-átomo no ligados representa apropiadamente el verdadero campo de fuerzas intermoleculares, es posible su uso para cálculos completos, estáticos y dinámicos. Dichos cálculos se inician hacia 1968⁵⁾, permitiendo el mayor número de observables el ajuste de parámetros de potencial más confiables. Las

ventajas del modelo átomo-átomo respecto al uso de constantes de fuerza son inmediatas: menor número de parámetros, posibilidad de transferencia de un cristal a otro formado por moléculas de la misma "familia" (los mismos elementos químicos), posibilidad de efectuar cálculos anarmónicos, etc. Desde 1970 a la fecha, el modelo ha sido usado con relativo éxito para el cálculo de diversas propiedades de numerosos cristales moleculares: W_{lat} , frecuencias de vibración, densidades de estado y funciones termodinámicas, amplitudes media de vibración, etc. .

2. Interacciones electrostáticas

Es razonable preguntarse por qué razón inicialmente se desarrollaron modelos de interacción del tipo átomo-átomo no ligados, y no se consideraron las interacciones electrostáticas, excepto las correspondientes a la interacción dipolo-dipolo inducidos incluídas en el término atractivo de los potenciales átomo-átomo y únicas responsables de la cohesión del cristal.

Los primeros cálculos que incluyen otras formas de interacción electrostática lo hacen considerando interacciones molécula-molécula en el modelo llamado de "multipolos moleculares" en Fig.2 . En dicho modelo a cada molécula es asignado un conjunto de momentos multipolares eléctricos puntuales, ubicados en un único centro de cargas en la molécula. Lógicamente dichos momentos multipolares deben tomar valores aproximados a los experimentalmente observados y/o calculados desde primeros principios para la molécula. Sin embargo, siendo las moléculas neutras y frecuentemente no polares, muchas veces el primer término de interacción electrostática intermolecular corresponde a una interacción cuadrupolo-cuadrupolo (2^2-2^2 polar). En el caso, también frecuente, de moléculas centrosimétricas, el tercer término del desarrollo corresponde a interacciones 2^4-2^4 polar (hexadecapolo-hexadecapolo) y 2^2-2^6 polar. La complejidad rápidamente creciente de las expresiones de tales interacciones así como el desconocimiento de los momentos multipolares moleculares superiores, lleva a

truncar el desarrollo en los primeros (o primer) términos. Esta es la razón por la cual frecuentemente las interacciones electrostáticas no fueron incluidas en los cálculos, o, incluidas al primer término del desarrollo, daban lugar a contribuciones relativamente pequeñas.

El modelo de "multipolos moleculares" ofrece un inconveniente insalvable: la necesidad de truncar el desarrollo multipolar, generalmente en los primeros términos. Dicha aproximación no es justificada a priori en el caso de cristales moleculares, dado que las dimensiones características de las moléculas (D) y las distancias características entre moléculas en el cristal (por ejemplo, el menor parámetro de celda, L), no satisfacen la relación $D/L \ll 1$.

En el extremo opuesto, Fig.2c, se encuentra el modelo de "cargas puntuales distribuidas". En dicho modelo, utilizado en cálculos para cristales moleculares en la última década, la distribución real de cargas en la molécula es simulada mediante un conjunto de monopolos puntuales, q_i , distribuidos en "centros de interacción electrostática" (no necesariamente los átomos). Lógicamente tal conjunto de cargas distribuidas debe satisfacer la condición de molécula neutra, $\sum q_i = 0$, y reproducir aproximadamente los valores conocidos de momentos multipolares moleculares. Este modelo no trunca el desarrollo de momentos multipolares moleculares; es decir, da cuenta en forma implícita de multipolos moleculares superiores de orden arbitrario. Sin embargo, el modelo ofrece algunos inconvenientes: el mayor número de "centros de interacción" en cada molécula incrementa en forma cuadrática el número de interacciones que contribuyen a la energía de interacción molécula-molécula; aumenta también el número de parámetros involucrados en el modelo de molécula (valores de las cargas y sus posiciones) resultando los mismos menos confiables y reduciendo su posibilidad de transferencia entre moléculas similares; por último, las interacciones monopolo-monopolo son las de más lenta convergencia entre las interacciones multipolares (resultando necesario el uso de métodos de

suma tipo Ewald).

MODELO

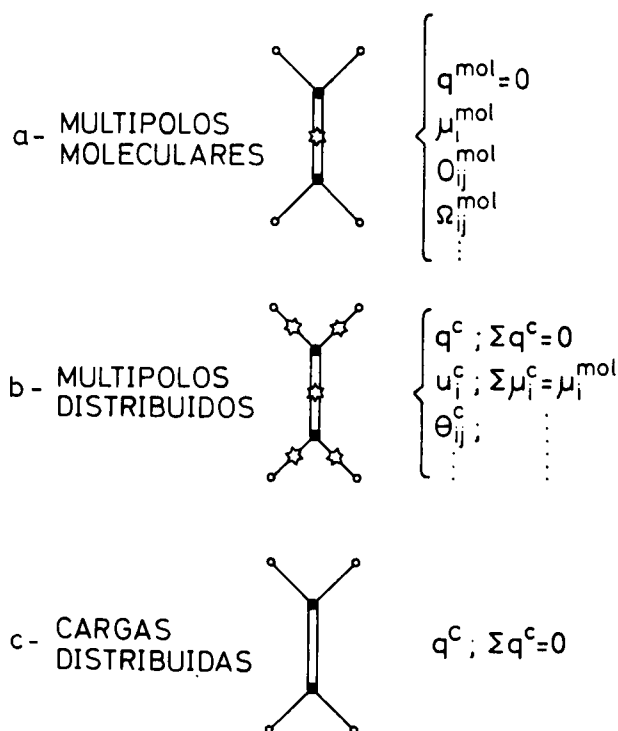


FIGURA 2

El modelo intermedio, llamado de "multipolos distribuidos", Fig.2b, contiene los dos anteriores como casos extremos: todos los multipolos ubicados en un único centro de carga molecular (Fig.2a), o bien distribuir sólo monopolos (Fig.2c). El modelo permite conservar la ventaja de no truncar el desarrollo multipolar molecular, permitiendo el uso de un menor número de parámetros y/o considerar interacciones de más rápida convergencia. Este modelo se ha iniciado a usar hacia 1980 con dipolos distribuidos, quizá la forma más apropiada del mismo por cuanto los momentos dipolares asociados a uniones covalentes toman valores característicos relativamente transferibles entre moléculas. También en este modelo, los multipolos distribuidos pretenden representar la distribución real de cargas en la molécula y son ajustados para reproducir los valores conocidos de los momentos multipolares moleculares.

3. Cristales de "moléculas pequeñas"

En la actualidad, para el cálculo de propiedades estáticas y dinámicas de cristales moleculares, la energía de interacción molécula-molécula es expresada como suma de los dos tipos de interacciones mencionadas:

$$W_{\text{mol-mol}} = \sum W_{\text{at-at}} + W_{\text{elect.}} \quad (4)$$

usando alguno de los modelos mencionados para el cálculo de $W_{\text{elect.}}$ y alguna forma de potencial central para $W_{\text{at-at}}$. Los resultados de los cálculos efectuados pueden considerarse satisfactorios para numerosos cristales moleculares. Sin embargo, los modelos han resultado inapropiados en el caso de algunos cristales formados por "moléculas pequeñas", llamando así a moléculas de 2, 3 ó 4 átomos. En esta categoría pueden incluirse cristales de importancia, como los halógenos, HCl , CS_2 , N_2 , etc. La falla de los modelos en estos cristales es atribuida a la ausencia de un efecto de "promediación" presente en los cristales de moléculas no pequeñas. A modo de ejemplo, se puede observar que mientras a la energía $W_{\text{mol-mol}}$ para el benceno contribuyen 144 interacciones átomo-átomo, para el Cl_2 lo hacen sólo 4 interacciones átomo-átomo. Una relación similar existe para el número de contactos átomo-átomo en los cálculos para ambos cristales. Esto conduce a la existencia de pocas interacciones de corto alcance (primeros vecinos) en cristales de moléculas pequeñas, referidas como "interacciones específicas", las cuales pueden ser determinantes de la orientación de la molécula en el cristal (forma de empaquetamiento) y frecuencias de modos de vibración del cristal. La descripción inadecuada de tales interacciones no es resuelta por efectos de "bulk".

En lo sucesivo me referiré en particular a los cristales de Cl_2 y CS_2 . Dichos cristales son isomorfos, ortorrómbicos, grupo espacial Cmca (D_{2h}^{18}), dos moléculas en la celda primitiva, y las moléculas dispuestas en planos paralelos al plano cristalográfico bc , Fig.3. En estos cristales los resultados de los cálculos empleando diversos modelos de potencial han mostrado básicamente 3 deficiencias:

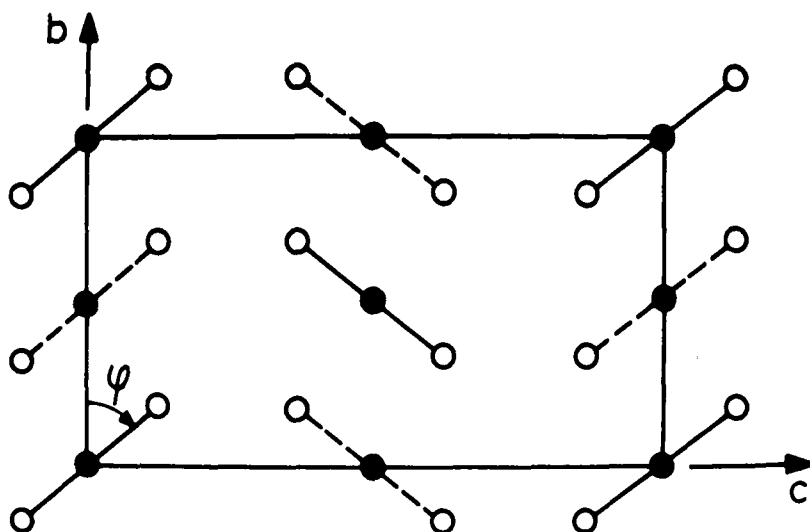


FIGURA 3

- i) Entre las frecuencias de modos vibracionales ópticamente activos, resultan dos frecuencias de modos traslacionales (B_{1u}, B_{2u}) mayores que las frecuencias de modos libracionales, y experimentalmente es observada la relación inversa.
- ii) La frecuencia del tercer modo traslacional ópticamente activo (A_u) y algunas frecuencias de modos vibracionales para $k \neq 0$ resultan imaginarias. Estos resultados expresan la inestabilidad del cristal en el modelo utilizado, haciéndolo inaceptable.
- iii) Empleando parámetros de celda que minimizan W_{lat} en supuestas estructuras ortorrómbica y cúbica, resulta W_{lat} (ortorrómbica) $>$ W_{lat} (cúbica), y tratándose de cristales ortorrómbicos sería de esperar la relación inversa.

A fin de resolver algunas de estas deficiencias, (en la última década para el Cl_2), se han propuesto diversas soluciones: suponer uniones parcialmente covalentes o transferencia de carga entre moléculas (efectos que pueden ser simulados agregando a las interacciones átomo-átomo potenciales semiempíricos de interacción molécula-molécula, o bien centros de cargas entre moléculas y éstas no neutras); se han propuesto soluciones "poco realistas", tal como asociar cargas $\pm q$ a cada átomo de Cl en el Cl_2 (aunque la molécula en el cristal posee centro de inversión) o asociar dipolos $\pm \vec{\mu}$ a cada átomo de S en CS_2 , no alineados con el eje molecular.

En ningún caso se han considerado simultáneamente todos los aspectos: propiedades vibracionales, estructura y energía reticular. Sin embargo los trabajos precedentes permiten concluir que son importantes las interacciones electrostáticas superiores a la interacción cuadupolo-cuadrupolo, así como la necesidad de incluir anisotropías en las interacciones átomo-átomo no ligados. En consecuencia hemos estudiado los cristales de Cl_2 y CS_2 usando un modelo de interacciones átomo-átomo anisótropas ($W_{\text{at-at}}(\text{anis.})$) e interacciones electrostáticas en la forma de multipolos distribuidos, expresando:

$$W_{\text{mol-mol}} = \sum W_{\text{at-at}}(\text{anis.}) + W_{\text{elect.}}(\text{mult.dist.}) \quad (5)$$

4. Interacciones átomo-átomo anisótropas⁶⁾

Por interacciones átomo-átomo anisótropas entendemos aquellas que además de ser dependientes de la distancia entre el par de átomos involucrados, son dependientes de la orientación relativa del radio vector que los une y las uniones intramoleculares de cada átomo, definida por 3 ángulos. Dada la complejidad del problema, hemos utilizado el mismo formalismo matemático que para las interacciones multipolo-multipolo electrostáticos, un ejemplo bien conocido de interacción anisótropa entre dos centros. En consecuencia expresamos:

$$W_{\text{at-at}}(\text{anis.}) = \sum_{n,m} \frac{(-1)^n}{n! m!} q_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}^a T_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n \beta_1 \dots \beta_m} T_{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_m}^b \quad (6)$$

(con suma sobre índices repetidos) siendo $q_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}^a$, $q_{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_m}^b$, simples "parámetros de anisotropía" atómica, a los cuales no asociamos otro significado físico que el de dar cuenta de las anisotropías en las interacciones, y $T_{\alpha_1 \dots \beta_m}$ un "tensor de interacción" a definir. Pensando que la anisotropía en las interacciones es sólo una corrección a la interacción isótropa, hemos considerado diversas formas de tensor de interacción de modo que el término monopolito-monopolito reproduzca la interacción isótropa (los monopolitos pueden ser arbitrariamente fijados a la unidad, adimensionales, pues constituyen

factores de escala de los parámetros de potencial y parámetros de anisotropía). Hemos considerado las siguientes formas generales:

$$a) \quad T_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = f_n(R) \nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} g(R) \quad (7)$$

donde $f_n(R)$, $g(R)$, son funciones centrales a definir, y

$$b) \quad T_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = f_n(R) C_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \quad (8)$$

siendo $f_n(R)$ funciones radiales a definir y $C_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ las constantes "geométricas" que darán cuenta de la anisotropía de la interacción.

Obviamente la elección $f_n = 1$, $g = 1/R$, da lugar al tensor de interacciones electrostáticas. El término monopolo-monopolo reproducirá la interacción isótropa $V(R)$ (Buckingham, Lennard-Jones, etc.) eligiendo $f_0(R) g(R) = V(R)$ en a), $f_0(R) = V(R)$ en b). En consecuencia hemos probado 3 formas posibles para $T_{\alpha_1 \dots \alpha_m}$:

$$a) \quad f_n(R) = 1 \quad ; \quad g(R) = V(R) \quad (V(R) = 6\text{-exp} ; 6\text{-12} ; \text{etc.}) \quad (9)$$

$$T_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} V(R)$$

Es una generalización directa del caso electrostático. Sin embargo, esta forma de tensor de interacciones ofrece varios inconvenientes: i) siendo

$\nabla_{iijk} \dots V(R) \neq 0$ es $T_{iijk} \dots \neq 0$ y no permite definir una relación de traza entre parámetros de anisotropía, con un mayor número de parámetros independientes en el modelo; ii) la contribución a la energía de todos los términos superiores al monopolo-monopolo contendrán derivadas de $V(R)$ y en consecuencia dependencia en R^{-7} , R^{-8} , etc., correspondientes a interacciones dipolo-cuadrupolo inducidos y superiores, las cuales resultan incluidas en forma inadecuada (como $(-6/R)W_{dd}$, $(42/R^2)W_{dd}$, etc., siendo W_{dd} la energía dipolo-dipolo inducidos); iii) la forma al) del tensor de interacción permitiría interpretar la expresión de la energía átomo-átomo, ec.(6), como el desarrollo en serie de un tipo de interacción para la cual es válido un principio de superposición (como ocurre en el caso electrostático) y no existe razón física para ello, teniendo presente que la interacción átomo-átomo pretende dar cuenta, entre otras, de energías de intercambio

$$\begin{aligned} \text{a2)} \quad f_n(R) &= V(R) R^{n+1} \quad ; \quad g(R) = 1/R \\ T_{\alpha_1 \dots \alpha_n} &= V(R) R^{n+1} \nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} (1/R) \end{aligned} \quad (10)$$

En este caso, la dependencia angular, contenida en $\nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} (1/R)$, será formalmente la misma que para las interacciones electrostáticas, mientras que siendo $R^{n+1} \nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} (1/R)$ adimensional, la dependencia radial de todos los términos en el desarrollo de la energía, ec.(6), será la del potencial átomo-átomo isótropo. También, $T_{iijk\dots} = 0$, y es posible reducir el número de parámetros de anisotropía independientes mediante la relación de traza.

$$\text{b1)} \quad T_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = V(R) [R^{n+1} \nabla_{\alpha_1 \dots \alpha_n} (1/R)]_{\vec{R}=\vec{R}_0} \quad (11)$$

Es una forma simplificada de la anterior en la cual el factor angular es tomado constante en su valor correspondiente a la configuración de equilibrio. Ambas formas producen la misma energía de interacción átomo-átomo, mientras que las diferencias en las constantes de fuerza, en los cálculos de prueba efectuados para el Cl_2 , mostraron ser relativamente pequeñas (corrimientos en frecuencias inferiores a 10 cm^{-1}) justificando el uso de la forma b1), la cual reduce apreciablemente los tiempos de cómputo.

5. Algunos resultados para el Cl_2 y CS_2

Se han obtenido resultados relativamente satisfactorios para estos cristales, utilizando interacciones átomo-átomo anisótropas e interacciones electrostáticas en forma de multipolos distribuidos.

La distribución de carga eléctrica en las moléculas ha sido representada por un cuadrupolo puntual θ_{zz} en cada átomo de Cl (para el Cl_2) y en cada átomo de S (para el CS_2), como muestra la Fig.4. Dichas representaciones son las que mejor aproximan los momentos cuadrupolar y hexadecapolar calculados por métodos ab initio, usando el menor número posible de multipolos distribuidos.

Para las interacciones átomo-átomo fue incluido sólo un parámetro de anisotropía de segundo orden, q_{zz} , asociado a cada átomo de Cl (para el Cl_2) y cada átomo de S (para el CS_2), Fig.4. En consecuencia, para cada cristal, solo hemos agregado un parámetro de potencial respecto a los cálculos en los modelos átomo-átomo isótropo. El efecto de la anisotropía atómica en ambos cristales es el deseado: incrementar la frecuencia del modo A_u y modos libracionales respecto a los restantes modos traslacionales, producir frecuencias reales en toda la B.Z., y estabilizar la estructura ortorrómbica respecto a la hipotética estructura cúbica.

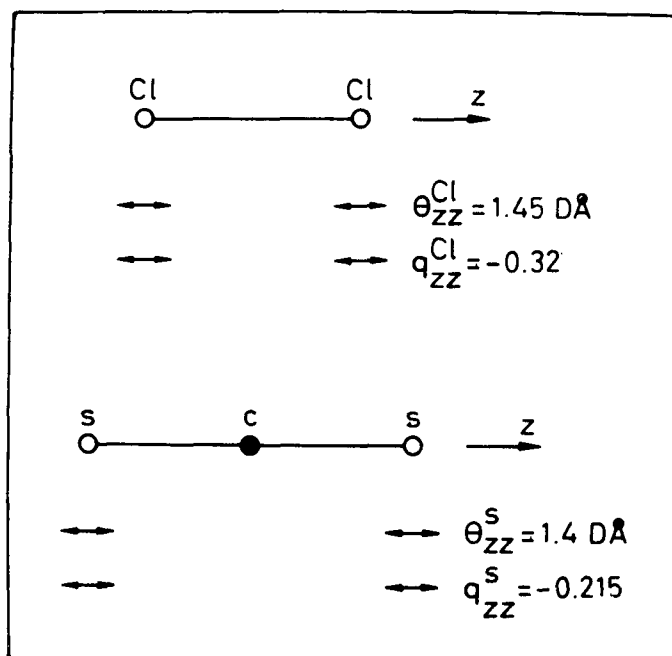


FIGURA 4

La Tabla 1 proporciona un posible conjunto de parámetros de potencial, utilizados para los cálculos mostrados en la Tabla 2, donde se comparan las estructuras experimentales y calculadas. La Tabla 3 ilustra el efecto de la anisotropía atómica y la distribución de multipolos sobre las posibles estructuras, para el caso del cristal de Cl_2 . La Tabla 4 incluye las frecuencias vibracionales ópticamente activas observadas y calculadas para ambos cristales. No existiendo espectros polarizados Raman o IR, los modos vibracionales han sido ordenados de acuerdo a los resultados del cálculo. Sin embargo, tal asignación es sólo tentativa, pues como puede apreciarse en la misma Tabla, el ordenamiento de frecuencias calculadas puede ser alterado

modificando la importancia relativa de momentos multipolares eléctricos superiores al cuadrupolo. Para el Cl_2 la Tabla muestra que el efecto de tales multipolos, así como el de la anisotropía en las interacciones átomo-átomo es el descripto: incrementar las frecuencias de modos-g y A_u respecto a las frecuencias de los restantes modos-u.

El trabajo no intenta ser concluyente en cuanto a la asignación de los modos vibracionales y la existencia (o no) de transferencia de cargas en cristales como el Cl_2 . Tampoco ha sido el objetivo mejorar el acuerdo cálculo experimental, mediante la introducción de parámetros adicionales. Por el contrario, hemos intentado reducir al mínimo el número de parámetros involucrados, mostrando que las deficiencias observadas en cálculos previos pueden ser sustancialmente resueltas mediante la introducción de anisotropías en las interacciones átomo-átomo, así como la apropiada descripción de las interacciones electrostáticas. Asimismo, hemos presentado un método matemático sencillo para incluir dichas anisotropías en las interacciones átomo-átomo.

TABLA 1

Parámetros de potencial . $V = B \exp(-\alpha R) - CR^{-6}$

Cristal	Interac.	α ($\text{\AA}^{-1}$)	B (Kcal/mol)	C ($\text{\AA}^6$ Kcal/mol)	q_{zz}^{at}	θ_{zz}^{at} ($\text{\AA}$)
Cl_2	Cl - Cl	2.50	17800.	4620.	-0.32	1.45
	S - S	3.0	70600.	3070.	-0.215	1.40
CS_2	C - S*	3.3	66000.	1320.		
	C - C**	3.6	83630.	568.		

* Se han fijado los parámetros $\alpha_{\text{SC}} = \frac{(\alpha_{\text{CC}} + \alpha_{\text{SS}})}{2}$, $C_{\text{SC}} = (C_{\text{CC}} S_{\text{SS}})^{\frac{1}{2}}$.

** Ref.(2).

TABLA 2

Parámetros de estructura (Cmca) y W_{lat} , Ψ : definido en Fig. 3 .

Cristal		a($\text{\AA}$)	b($\text{\AA}$)	c($\text{\AA}$)	$\Psi(^{\circ})$	W_{lat} (Kcal/mol)
Cl_2	exp*	6.207	4.441	8.117	35.0	-7.30
	calc.	6.66	4.77	8.40	30.5	-7.68
CS_2	exp**	6.086	5.278	9.463	48.19	-9.2
	calc.	6.151	5.316	9.500	48.00	-9.14

* : T = 90K, ref.(7)

** : T = 5.3K, ref.(8)

TABLA 3

Crystal de Cl_2 . W_{lat} calculada con las estructuras ortorr6mbica (Cmca) y c6bica (Pa3) que minimizan la energa, con y sin anisotropa at6mica ($q_{\text{zz}}^{\text{Cl}}$) y multipolos moleculares ($\theta_{\text{zz}}^{\text{mol}}$) 6 distribuidos ($\theta_{\text{zz}}^{\text{Cl}}$)

Modelo	W_{lat} (Kcal/mol)	
	Cmca	Pa3
$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = 0$; $\theta_{\text{zz}}^{\text{mol}} = 2.9 \text{ \AA}$	-7.71	-8.43
$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = 0$; $\theta_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = 1.45 \text{ D\AA}$	-7.71	-8.14
$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = -0.32$; $\theta_{\text{zz}}^{\text{mol}} = 2.9 \text{ \AA}$	-7.74	-8.14
$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = -0.32$; $\theta_{\text{zz}}^{\text{Cl}} = 1.45 \text{ D\AA}$	-8.0	-7.85

TABLA 4

Frecuencias (en cm^{-1}) observadas y calculadas para el CS_2 y Cl_2

Crystal	Cl_2				CS_2	
Sim.	Modelo				Modelo	
	$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}}=0$ $Q_{\text{zz}}^{\text{Cl}}=1.45 \text{ D\AA}$	$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}}=-0.32$ $\theta_{\text{zz}}^{\text{mol}}=2.9 \text{ D\AA}$	$q_{\text{zz}}^{\text{Cl}}=-0.32$ $\theta_{\text{zz}}^{\text{Cl}}=1.45 \text{ D\AA}$	exp	$q_{\text{zz}}^{\text{S}}=-0.215$ $\theta_{\text{zz}}^{\text{S}}=1.40 \text{ D\AA}$	exp
Ag	73.6	85.1	81.7	81	78.2	75
B _{1g}	53.7	83.6	90.4	94	86.0	85
B _{2g}	50.6	83.5	88.4		69.9	72
B _{3g}	103.5	105.0	112.5	111	80.4	79
Au	111	28.3	29.6	--	42.4	--
B _{1u}	111.4	86.5	86.3	90	70.7	68.2
B _{2u}	93.7	68.9	68.6	62	62.6	66.5

Referencias:

- 1) A.Kitaigorodskii, Acta Cryst. 18,585(1965); J.Chem.Phys. 63,9(1966).
- 2) D.E.Williams, J.Chem.Phys. 45,3770(1966); J.Chem.Phys. 47,4680(1967).
- 3) I.Harada and T.Shimanouchi, J.Chem.Phys. 44,2016(1966); J.Chem.Phys. 46,2708(1967).
- 4) E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius and P.C.Cross, Molecular Vibrations, Mc Grow-Hill, Book Company Inc., 1955.
- 5) Ver por ejemplo: N.Rich and D.A.Dows, Mol.Cryst. 5,111(1968);
H.Wlamsley, Excitons, Magnons and Phonon in molecular crystals, Beiout
Symposium (Cambridge U.P., Cambridge, England, 1968).
E.R.Bernstein, J.Chem.Phys. 52,4701(1970).
G.Taddei, H.Bonadeo, M.P.Marzocchi and S.Califano, J.Chem.Phys. 58,966(1973).
- 6) E.Burgos, C.S.Murthy and R.Righini, Mol.Phys. (en prensa).
- 7) E.D.Stevens, Molec. Phys. 37,27(1979).
- 8) B.M.Powel, G.Dolling and B.H.Torrie, Acta Cryst. B38, 28-32 (1982).