

Determinación de estructuras cristalinas mediante Análisis Vibracional. Aplicación a etilenos clorados.

E. D'ALESSIO *; E. SILBERMAN **

*Depto. de Radiaciones Atómicas y Moleculares - CNEA **Fisk University - Nashville - Tenn. U.S.A.

Recibido el 10 de mayo de 1971

Se analiza la correlación entre la simetría de moléculas aisladas y la simetría de cristales.

En la aplicación a los dicloroetilenos cis y trans se han determinado los espectros de infrarrojo y Raman en la región $33-4000\text{ cm}^{-1}$ para las especies en fase sólida y han sido comparados con los espectros en fase líquida y vapor. De este estudio se han determinado los cambios en las reglas de selección y las simetrías de posición en las respectivas redes cristalinas.

El estudio del empaquetamiento cristalino y la densidad en el estado sólido permitieron determinar una estructura D_{2h}^5 para el cis 1,2-dicloroetileno y C_{2h}^5 para el trans 1,2-dicloroetileno.

Introducción

EL ANALISIS de los espectros de infrarrojo y Raman de cristales moleculares se ha convertido en los últimos años en una poderosa herramienta para el estudio de fuerzas intermoleculares y la determinación de estructuras cristalinas.

El método no substituye las técnicas habituales de rayos X sino que las complementa, especialmente en dos casos: cuando el sólido sólo lo es a bajas temperaturas, y la instrumentación y el muestreo de infrarrojo y Raman resultan más sencillos, y cuando las moléculas contienen átomos de hidrógeno, no visibles en difracción de rayos X.

Se puede obtener buena información especialmente en aquellos casos en que la comparación de espectros de moléculas en fase gaseosa o en solución sólida (moléculas aisladas), con los de moléculas en el estado cristalino, es posible.

Desde los albores de la mecánica cuántica numerosos autores han tratado el problema de las propiedades ópticas y físicas de la materia en fases condensadas. En particular, el análisis de las reglas de selección para transiciones entre niveles vibracionales en cristales fue encarado por H. Bethe⁽¹⁾ quien por primera vez aplicó consideracio-

nes de simetría. Bhagavantam⁽²⁾ y más tarde Halford⁽³⁾ desarrollaron métodos para contar modos de vibración activos en infrarrojo y en Raman. El mismo Halford⁽⁴⁾ estableció la corrección entre simetría molecular, simetría de posición y simetría espacial, pero no pudo verificar sus hipótesis por falta de resolución en los espectros de esa época (1919).

En la actualidad, para moléculas livianas es posible resolver la estructura fina de los niveles vibracionales moleculares. Dicha estructura fina resulta, como veremos más adelante, del desdoblamiento de niveles degenerados por interacción con el campo cristalino.

El análisis de tales desdoblamientos, complementado con el conocimiento de otras propiedades físicas, ha permitido la determinación de algunas estructuras cristalinas tales como la del benceno⁽⁵⁾, acetileno⁽⁶⁾, 1,2-dicloroetano⁽⁷⁾, ciclopropano⁽⁸⁾, 1,2-dibromometano⁽⁹⁾, etc.

En el análisis de tales estructuras resulta de fundamental importancia el concepto de *empaquetamiento denso*, Kitaigorodskii⁽¹⁰⁾, luego de analizar las estructuras de más de quinientos sólidos

moleculares, ha llegado a la conclusión que cuando no existen uniones tipo puente hidrógeno ellos sólo cristalizan con aquellas estructuras que permiten un volumen mínimo, es decir, cuando el empaquetamiento es lo más denso o estrecho posible.

Los modos normales de vibración de una molécula aislada pueden representarse mediante $3N-6$ coordenadas normales Q_k , donde N es el número de átomos; además, tres coordenadas Q_t describirán las posibles traslaciones del centro de masa y tres coordenadas Q_r representarán las rotaciones posibles del sistema. Cuando las moléculas se agrupan para formar un cristal cada una de ellas contribuirá con sus propios modos y frecuencias de vibración. En la aproximación armónica todas las coordenadas normales del sistema pueden representarse mediante expresiones del tipo :

$$Q_i = Q_{0i} \cos (w_i t + \alpha_i) \quad (I)$$

Si las moléculas no interactúan entre sí, modos normales equivalentes pero correspondientes a diferentes moléculas deben estar asociados a frecuencias de vibración exactamente iguales y serán,

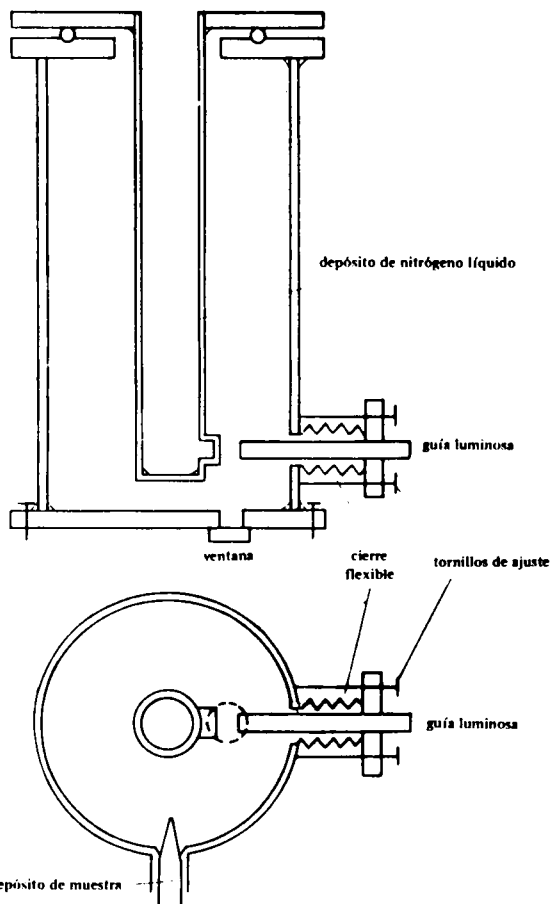


Fig. 1 Celda para la obtención de espectros Raman a bajas temperaturas.

Tabla I

Frecuencias vibracionales observadas en el 1,2 cis dicloroetileno (cm^{-1})

Asignación	Gas	Líquido	Cristal	Sol. sólida	Actividad en cristal
$\nu_1 (A_1)$	3087		3087		IR R
$\nu_2 (B_2)$	3081	3081	3081	3080	IR
$\nu_3 + \nu_{1v}$			1709		IR
$\nu_3 (A_1)$	1589	1604	1653 1649	1651	IR R
$\nu_3 \nu_{1v}$			1589		IR
$\nu_4 (A_1)$	1297	1290	1291,4 1288,6	1291	IR R
$\nu_4 (h.b.)$			1271	1271	IR
$\nu_5 (B_1)$	1181	1180	1181 \pm 1 1189,0	1181 \pm 1	IR R
$\nu_5 (h.b.)$			1168+1	1168+1	IR
$\nu_6 (A_2)$		875 \pm 1	876,5 875,0	875,0	IR R
$\nu_7 (B_1)$	798	844	840,1 837,2	840,0	IR R
$\nu_8 (A_1)$	709	713	711(?) 709,0	706	IR R
$\nu_9 (B_1)$	702	701	698,1 697,0	700,3	IR R
$\nu_{10} (B_2)$	565	576	571,1 564,5	572	IR R
$\nu_{11} (A_1)$		409	408,0 406,5	408	IR R
$\nu_{12} (A_1)$	(173)		(173)		IR
Vibraciones de red			104,8		R
Vibraciones de red			83,5		R
Vibraciones de red			61,0		R

en consecuencia, degenerados.

Las coordenadas normales de cada molécula formarán una base completa en la que se podrán desarrollar las coordenadas normales del cristal.

Por lo tanto, las vibraciones de un cristal pueden ser descritas por coordenadas normales que son combinaciones lineales de las coordenadas normales moleculares. Sólo aquellas combinaciones lineales que son invariantes frente a las operaciones de simetría del cristal deberán ser tenidas en consideración: únicamente ellas dejarán invariante la energía total del sistema.

Los modos normales externos, representados por las coordenadas Q_r y Q_t corresponden a frecuencias nulas en la molécula aislada. Sin embargo en el cristal formarán combinaciones lineales con las traslaciones y rotaciones de otras moléculas, dando lugar a las llamadas *vibraciones de la red*

crystalina .

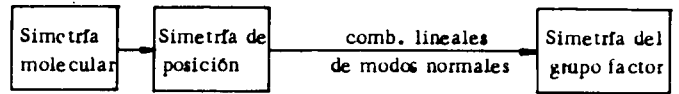
Como un cristal posee simetría traslacional y un número arbitrariamente grande de moléculas, las coordenadas normales tendrán infinitos términos como reflejo del hecho que el grupo espacial tiene dimensión infinita. Siendo las traslaciones un subgrupo invariante H del grupo espacial, es posible construir un *grupo factor* (finito) tomando el subgrupo H como unidad y construyendo sus *cosets* con las operaciones R_i no contenidas en H :

$$HR_1, HR_2, \dots, HR_n$$

Las operaciones del grupo factor transforman cada celda unidad en sí misma, con prescindencia de las traslaciones; ahora será necesario considerar solamente las combinaciones lineales de coordenadas normales que permanecen invariantes frente a las operaciones del grupo factor.

El problema se reduce pues a analizar una supermolécula de tamaño equivalente a la celda unidad. Sin embargo, el análisis debe completarse teniendo en cuenta que las vibraciones de cada molécula en principio perderán su simetría original y adoptarán la *simetría de posición* del lugar que ocu-

pen en la celda unidad. Esquemáticamente el análisis a realizar será el siguiente :



Resumiendo, cada modo de vibración de la molécula aislada intervendrá en una o más combinaciones lineales del grupo factor; como cada combinación lineal tiene en principio su propia frecuencia de vibración, el efecto neto será el reemplazo de cada frecuencia aislada por un multiplete. No siempre será posible resolverlo, pues la magnitud del desdoblamiento podrá ser menor que el ancho de cada línea individual, y la intensidad será variable en un amplio rango.

Cuánticamente el problema puede resumirse diciendo que el nivel fundamental para todas las vibraciones es totalmente simétrico tanto en la molécula como en el cristal, y por lo tanto no se desdobra, en tanto que el primer excitado es degenerado

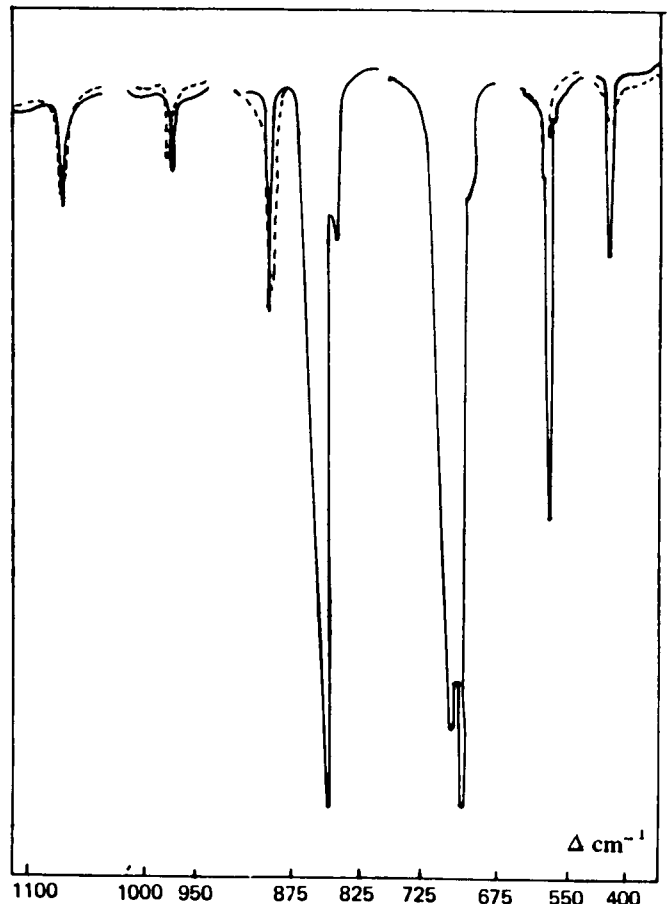
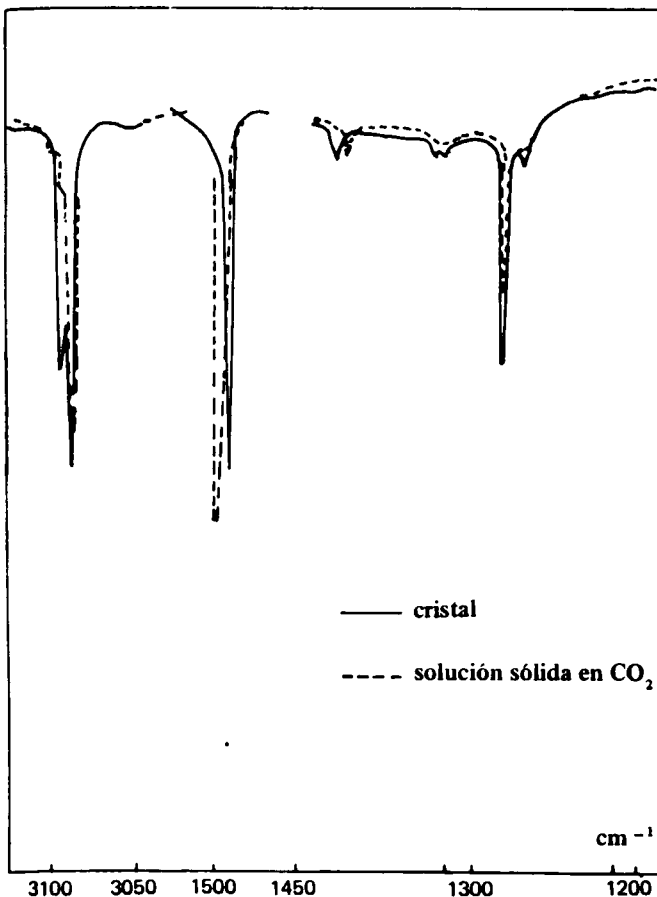


Fig. 2 Espectro de infrarrojo del 1,2-cis-dicloroetileno en fase cristalina y en solución sólida en CO_2 .

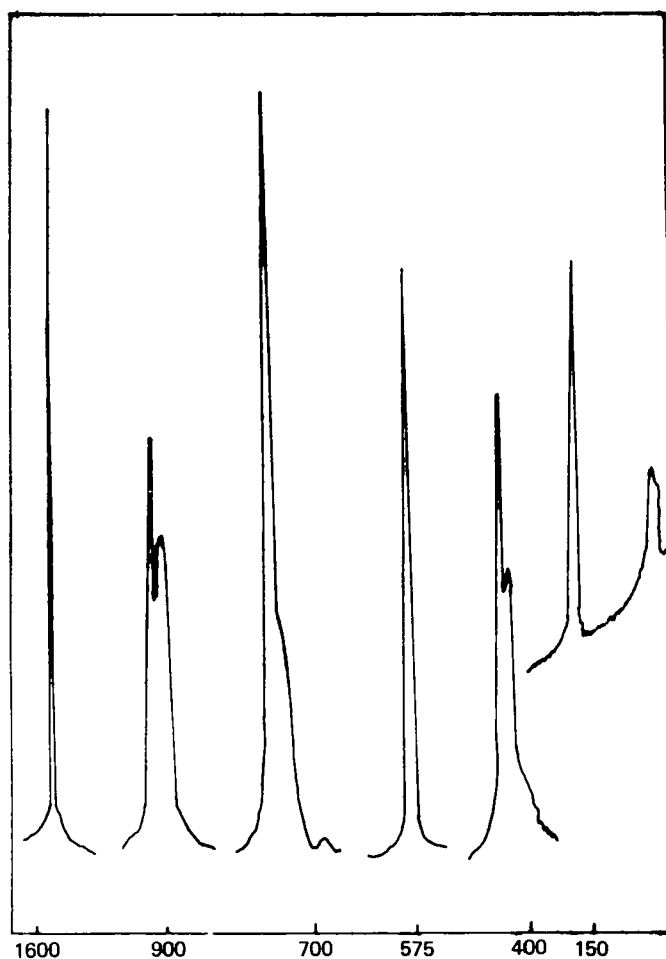


Fig. 3 Espectro Raman del 1, 2 cis dicloroetileno en fase cristalina.

mientras las moléculas no interactúen. La presencia de un término de interacción intermolecular en el Hamiltoniano del sistema rompe la degeneración y da origen al multiplete. Las reglas de selección para cada transición dependerán de la simetría de la función de onda en cada nivel individual, o sea, al valor del elemento de matriz del momento dipolar (infrarrojo) o del tensor de polarizabilidad (Raman).

I - Aplicación al 1,2 dicloroetileno, cis y trans-

1.1 - Resultados experimentales

El dicloroetileno cis 1,2- ($C_2H_2Cl_2$) es sólido a $-80,6^\circ C$, mientras que el trans ($C_2H_2Cl_2$) lo es a $-56^\circ C$. Se obtuvieron mediante sublimación de vapor sobre una ventana de Ioduro de Cesio (transparente al infrarrojo hasta $\lambda = 50$ micrones), mantenida a $-190^\circ C$ mediante nitrógeno líquido en un crióstato especialmente diseñado, y recocidos a temperatura entre 5 y $10^\circ C$ por debajo de los puntos de fusión. Esta técnica permite el crecimiento de polí-cristales ordenados al azar pero de buena calidad

para su observación al infrarrojo. El proceso de recocido es ajustado para cada muestra en particular, pues resulta de un compromiso entre la agitación térmica necesaria para el reordenamiento y la tendencia a evaporación de la muestra.

Para obtener los espectros Raman hemos utilizado una celda especialmente diseñada al efecto (ver fig. 1).

En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos para ambos compuestos tanto en el cristal como en soluciones sólidas (con CO_2 para el cis y CS_2 para el trans). Asimismo se incluyen las asignaciones para el grupo molecular (C_{2v} en cis $C_2H_2Cl_2$ y C_{2h} en el trans $C_2H_2Cl_2$).

En las figuras 2, 3, 4 y 5 se han dibujado los espectros infrarrojo y Raman correspondientes al

Tabla II

Frecuencias vibracionales observadas en el 1,2 trans dicloroetileno (cm^{-1})

Asignación	Gas	Líquido	Cristal	Sol. sólida	Actividad en cristal
$\nu_1 (B_g)$		3080	3083		IR
$\nu_2 (A_g)$	3076	3071	3072 3071		IR R
$\nu_3 (A_g)$		1576	1575,5 1574 1572,5 1570,4	1572	IR IR R R
$\nu_4 (A_g)$		1270	1273,5 1270 1268 1260	1261	IR IR R R
$\nu_5 (B_u)$	1201	1200	1204 (1199,8, 1196,8	1198	IR IR IR
$\nu_6 (A_u)$	903		925 896,5 \pm 1	914	IR IR
$\nu_7 (A_g)$		844	842 838,1 834,5 830,2	840	IR IR R R
$\nu_8 + \nu_{1v}$			822		IR
$\nu_8 (B_u) (C^{135})$ (C^{137})			808,1 807	804	IR IR
$\nu_8 (C^{135})$ (C^{137})	830	817	800,5 798	802,1	IR IR
$\nu_9 (B_g) (C^{135})$ (C^{137})			768 766,5	769 767,2	IR L.I.
$\nu_9 (C^{135})$ (C^{137})		758	764 762,5		IR IR
$\nu_{10} (A_g)$		349	354 349	349	IR IR R
$\nu_{11} (A_u)$	273	265	228 208	236 \pm 2	IR IR
$\nu_{12} (A_u)$?	192	197(?)		IR

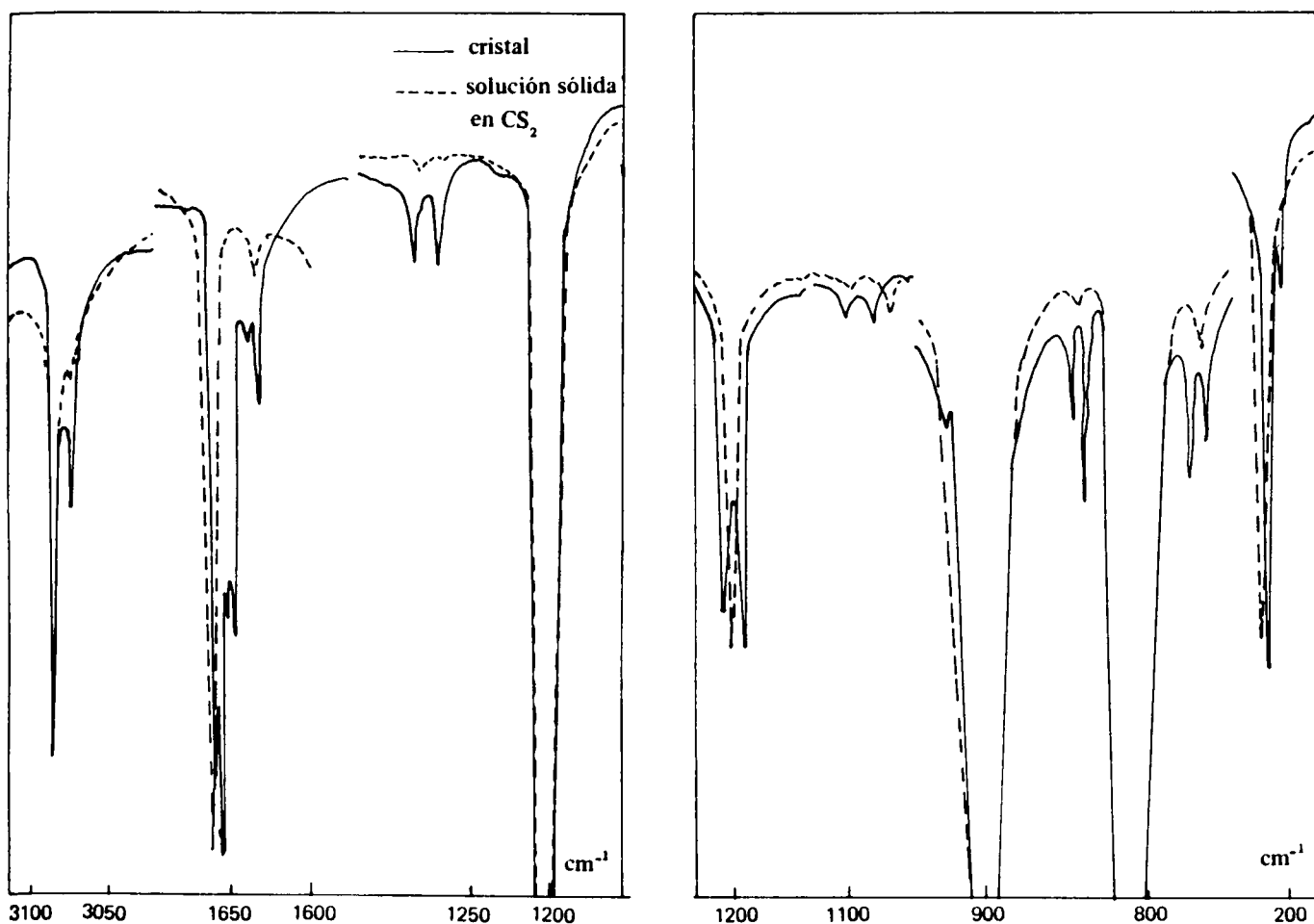


Fig. 4 Espectro de infrarrojo del trans 1, 2 dicloroetileno en fase cristalina y en solución sólida en CS₂.

estado sólido; en el compuesto trans se puede observar también una banda correspondiente al CS₂ que no se superpone con las bandas de interés.

La presencia de ³⁵Cl y ³⁷Cl en proporción 3:1 obliga a ser extremadamente cautos en la interpretación de los resultados en fase cristalina: los anchos de banda son mucho menores que en la fase líquida y en la fase vapor, y por lo tanto la estructura fina de origen isotópico puede aparecer y ser confundida con los desdoblamiento de origen cristalino. El campo de fuerzas generalizado (GVFF)* nos ha permitido en este caso resolver la cuestión: nuestro cálculo realizado para las especies

C₂H₂³⁵Cl₂, C₂H₂³⁷Cl₂ y C₂H₂³⁵Cl³⁷Cl muestra que el máximo desdoblamiento isotópico es 2,16 cm⁻¹ en ν_{10} del C₂H₂Cl₂ cis, y 1,47 en ν_{12} de C₂H₂Cl₂ trans.

En el caso del cis dicloroetileno no se observa ningún componente isotópico, mientras que en trans dicloroetileno las bandas ν_8 y ν_9 presentan componentes isotópicos con espaciados en perfecto acuerdo con nuestro cálculo. Los valores observados también se incluyen en la tabla 2.

1.2 - C₂H₂Cl₂ 1,2 cis

Del análisis de los espectros de infrarrojo y Raman pueden extraerse dos conclusiones:

- i) todas las bandas activas infrarrojo en la molécula pertenecientes a las especies A₁, B₁ y B₂ se desdoblan en el cristal en dos componentes, una activa infrarrojo y otra activa Raman.
- ii) la banda que es inactiva infrarrojo en la molécula (ν_6 (A₂)) permanece inactiva en el cristal aún observando cristales de hasta 1 mm de espesor.

La simetría de posición de la molécula debe

El GVFF es el conjunto de constantes de fuerza que integran la matriz F en la ecuación de autovalores

$$GFL = L \Delta$$

y que han sido especialmente elegidos para tener significado físico. Corresponden a coordenadas que representan estiramientos de uniones químicas, cambios de ángulo entre ligaduras, etc.

Su principal característica es la transferibilidad de unas moléculas a otras.

Tabla III

Correlación entre los grupos molecular, de posición y factor para el 1,2 cis dicloroetileno.

Grupo molecular	Grupo de posición	Grupo factor	
C_{2v}	C_{2v}	D_{2h}	
A_1	A_1	A_g	(R)
		B_{1u}	(IR)
A_2	A_2	B_{1g}	(R)
		A_u	
B_1	B_1	B_{2g}	(R)
		B_{3u}	(IR)
B_2	B_2	B_{3g}	(R)
		B_{2u}	(IR)

R : Activa en Raman
 IR : Activa en Infrarrojo

ser igual o menor a la simetría de la molécula misma en este caso C_{2v} -puesto que el grupo de posición debe ser subgrupo del grupo molecular.

Los posibles subgrupos de C_{2v} son C_{2v} mismo, C_2 , C_s ó C_1 . Los últimos tres implican que la molécula ocupa una posición tal que la distorsión sufrida torna activa la especie A_2 .

La conclusión ii) nos permite entonces asegurar que la molécula ocupa una posición C_{2v} en el cristal.

Los posibles grupos factores son aquellos que contienen el grupo de posición como subgrupos, en este caso: C_{2v} , C_{4v} , C_{6v} , D_{3h} , D_{4h} , D_{6h} , D_{2d} , D_{4d} , T_d .

El grupo T_d debe excluirse pues pertenece a el sistema cristalino cúbico mientras que los microcristales de cis $C_2H_2Cl_2$ son dicrísticos y por lo tanto seguramente no cúbicos.

De todos los grupos factores mencionados solamente el D_{2h} puede explicar desdoblamiento en una componente activa infrarrojo y otra activa Raman.

En la tabla 3 se muestran las correlaciones entre los grupos moleculares, de posición y factor.

Al introducir nuevamente la simetría espacial total del cristal las posiciones locales C_{2v} deben

transformarse en sí mismas. Ello sólo ocurre en los grupos D_{2h}^1 , D_{2h}^5 , D_{2h}^{13} (primitivos), D_{2h}^{17} , D_{2h}^{19} , D_{2h}^{21} , D_{2h}^{23} y D_{2h}^{28} . De ellos solamente D_{2h}^5 , D_{2h}^{13} y D_{2h}^{19} pueden dar empaquetamientos densos.

Hemos medido la densidad de las fases líquida y cristalina a la temperatura de congelamiento mediante el siguiente sistema: se selló en un tubo capilar una determinada cantidad de muestra; se midió la longitud total de la columna a diversas temperaturas en la fase líquida; luego se sumergió lentamente un extremo en nitrógeno líquido, se cristalizó la muestra y se midió la nueva longitud. Mediante espectroscopía Raman se verificó que la

Tabla IV

Correlación entre los grupos molecular, grupo de posición y tres posibles grupos factores para el 1,2 trans dicloroetileno.

Grupo molecular	Grupo de posición	Grupo factor	
C_{2h}	C_1	C_{2h}	
A_g	A	A_g	R
B_g		B_g	R
A_u		A_u	IR
B_u		B_u	IR
C_{2h}	C_1	D_{3d}	
A_g	A	A_{1g}	R
B_g		A_{2g}	
		E_g	R
A_u		A_{1u}	
B_u		A_{2u}	IR
		E_u	IR
C_{2h}	C_1	S_6 (C_{3i})	
A_g	A	A_g	R
B_g		E_g	R
A_u		A_u	IR
		E_u	IR
B_u			

R : Activa en Raman
 IR : Activa en Infrarrojo

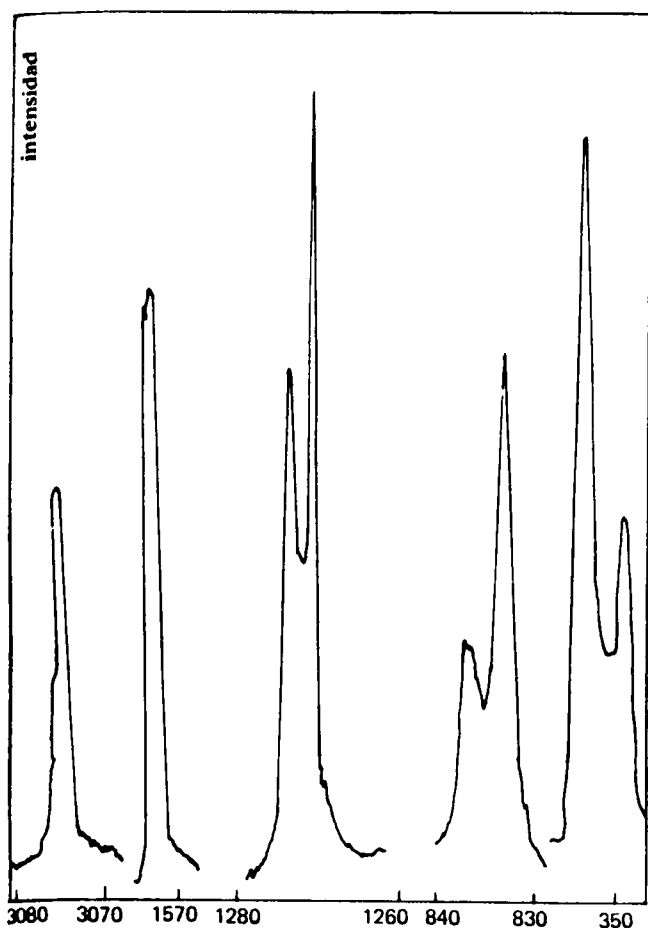


Fig. 5 Espectro Raman del 1, 2 trans dicloroetileno en fase cristalina.

muestra era cristalina y no de tipo vítreo. Se obtuvieron los siguientes resultados :

$$\rho_{\text{líq.}}^{-80^{\circ}\text{C}} = 1,452 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho_{\text{crist}}^{-80^{\circ}\text{C}} = 1,611 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$$

La variación de densidad es del orden de 9% lo que muestra que estamos en presencia de una estructura densamente empaquetada, por otra parte típica de compuestos orgánicos.

Con los radios de Van der Waals (C = 1,80 Å Cl = 1,80 Å e H = 1,20 Å) hemos calculado la densidad para cada estructura posible.

Obtuvimos los siguientes valores :

$$\rho (D_{2h}^5) = 1,625 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,06 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho (D_{2h}^{13}) = 1,555 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,06 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho (D_{2h}^{19}) = 1,475 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,06 \text{ gr/cm}^3$$

Aunque la coincidencia con la densidad medida puede ser meramente casual, los valores relativos obtenidos tienden a favorecer la estructura

como la más probable para el cis 1,2 dicloroetileno

Esta estructura pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, está formada por planos generados

por un eje binario combinado con traslaciones; dichos planos están relacionados entre sí por centros de inversión (fig. 6). En ella -como en todas las estructuras con grupo factor D_{2h} y posición C_{2V} - hay dos moléculas por celda unidad primitiva.

1.3 - $C_2H_2Cl_2$ 1.2 trans

El análisis espectral del trans dicloroetileno (simetría molecular C_{2h}) muestra que las bandas inactivas en infrarrojo (especies A_g y B_g) se tornan activas en el cristal. Además todas las bandas se desdoblan en cuatro componentes de frecuencia no coincidente : dos activas en infrarrojo y dos activas Raman.

Las simetrías de posición con centro de inversión (C_{2h} y C_i) no pueden tornar activas aquellas bandas inactivas, mientras que los grupos C_2 y C_s no explican el desdoblamiento observado. Las moléculas deben pues ocupar posiciones generales en el cristal (simetría C_i) y sólo los grupos factores C_{2h} , D_{3d} y S_6 (C_{3i}) son compatibles con toda esta evidencia experimental (Tabla 4).

Nuevamente aquí la medición de densidades permite afirmar que se está frente a una estructura

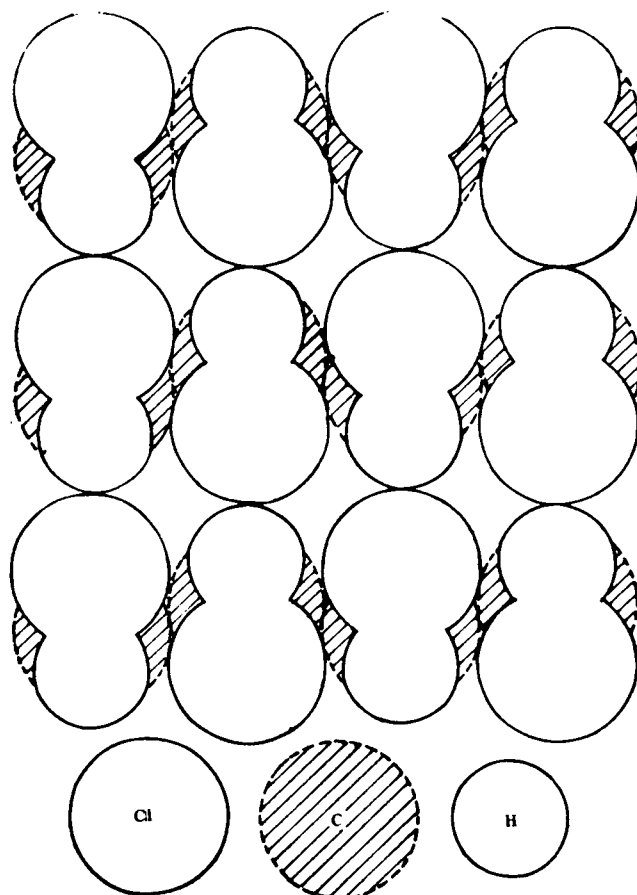


Fig. 6 Estructura propuesta para el 1, 2 cis dicloroetileno. Cara (001) de D_{2h}^5

densamente empaquetada

$$\rho_{\text{liq.}}^{-56^{\circ}\text{C}} = 1,584 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho_{\text{cris.}}^{-56^{\circ}\text{C}} = 1,634 \text{ gr/cm}^3 \pm 0,03 \text{ gr/cm}^3$$

Solamente el grupo factor C_{2h} admite estructuras densamente y en particular las estructuras C_{2h}^5 y C_{2h}^3 . Siendo C_1 la simetría de posición, la orientación de las moléculas respecto de los ejes cristalográficos no queda fijada, y las posibilidades de calcular densidades mediante el uso de masas moleculares y radios de Van der Waals están seriamente limitadas. Más aún, C_{2h} pertenece al sistema cristalino monoclinico, por lo tanto el ángulo de la celda unidad permanece indeterminado. Un computo de densidad de función de todas las posibles orientaciones relativas muestra que $\rho(C_{2h}^5)$ varía entre $1,645 \text{ gr/cm}^3$ y $1,546 \text{ gr/cm}^3$ mientras que $\rho(C_{2h}^3)$ lo hace entre $1,566 \text{ gr/cm}^3$ y $1,493 \text{ gr/cm}^3$. Aunque el argumento no es particularmente fuerte, nos hace pensar que $\rho(C_{2h}^5)$ en la estructura más probable.

Bibliografía

- 1) H. Bethe, *Ann. d. Phys.* 3, 133 (1929).
- 2) S. Bhagavantam, *Proc. Indian Acad. Sci.* 13A, 543 (1941).
- 3) R. S. Halford; *J. Chem. Phys.* 14, 8 (1946).
- 4) H. Winston and R. S. Halford. *J. Chem. Phys.* 17, 607 (1949).
- 5) E. Zwerdlig and R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* 23, 2221 (1955).
- 6) E. Krikorian; Ph. D. dissertation, Columbia Univ (1956).
- 7) M. Gershenson; Ph. D. dissertation, Columbia Univ (1956).
- 8) C. Brecher, E. Krikorian and R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* 35, 1097 (1961).
- 9) M. P. Marzocchi, P. Manzelli, V. Schettino and S. Califano; *J. Chem. Phys.* 49, 5438 (1968).
- 10) A. I. Kitaigorodskii; "Organic Chemical Crystallography", translated to English by Consultants Bureau N. Y. (1955).