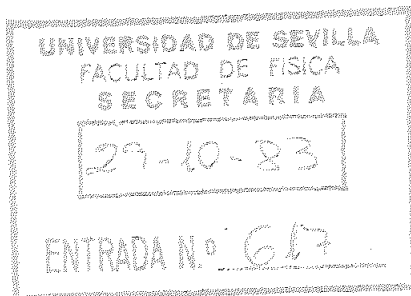


T.S. - 30

R.493

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FISICA



Dinámica reticular y efectos de difracción en cristales moleculares



Memoria presentada para
aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Físicas
por
ALBERTO CRIADO VEGA
Licenciado en Ciencias Físicas

Sevilla, 1983

U N I V E R S I D A D D E S E V I L L A

FACULTAD DE FÍSICA - DEPARTAMENTO DE ÓPTICA

DINAMICA RETICULAR Y EFECTOS DE DIFRACCION
EN CRISTALES MOLECULARES.

EL DIRECTOR



ALEJANDRO CONDE AMIANO
Catedrático de Física
del Estado sólido.

Memoria presentada para
aspirar al grado de Doc-
tor en Ciencias Físicas.



ALBERTO CRIADO VEGA
Licenciado en Ciencias
Físicas.

sevilla, 1983

Quiero expresar mi reconocimiento

Al Prof.Dr. Rafael Márquez Delgado, Catedrático-Director del Departamento de Óptica, a quien agradezco el interés que ha mostrado en todo momento hacia este trabajo, así como la oportunidad que me ha dado de poder realizarlo en dicho Departamento.

Al Prof.Dr. Alejandro Conde Amiano, director de esta Tesis, por la ayuda que siempre me ha prestado y que me ha permitido iniciarme en este tema de investigación.

A las Dras. A. López y E. Moreno por su colaboración y valiosos consejos, especialmente en el aspecto cristalográfico, que me han sido de gran ayuda.

A mi compañera M.D. Estrada, cuya ayuda en la obtención de los cálculos ha contribuido a la conclusión de este trabajo.

A todos mis compañeros del Departamento, por el grato ambiente y el aliento que siempre me han ofrecido.

INDICE

I.	INTRODUCCION.....	1
II.	DINAMICA RETICULAR DE SOLIDOS MOLECULARES.....	5
II.1.	Sólidos moleculares, ideas generales.....	5
II.2.	Formalismo de Born-von-Kármán de la dinámica reticular.....	7
II.2.I	Aproximación de Born-Oppenheimer.....	8
II.2.II	Formalismo de Born-von-Kármán.....	9
II.3.	Teoría formal en la aproximación externa.....	13
II.3.I	Descripción en un sistema fijo.....	14
II.3.II	Descripción en el sistema de ejes principales... ..	23
II.3.III	Curvas de dispersión y distribución de fre- cuencias.....	26
II.4.	Constantes de fuerza en el formalismo externo... ..	28
II.4.I	Obtención de las constantes de fuerza.....	28
II.4.II	Relaciones de invariancia "Self-terms".....	31
II.5.	Cuantización de los modos normales y funcio- nes termodinámicas.....	35

II.6.	Simetría y dinámica reticular.....	39
II.6.i	Simetría de traslación.....	41
II.6.ii	Grupo espacial de simetría.....	45
II.6.iii	Simetría de inversión temporal.....	51
III.	OBTENCION DE LAS CURVAS DE DISPERSION.....	57
III.1.	Método de cálculo de las curvas de dispersión...	57
III.2.	Función potencial.....	65
III.3.	Estructura de equilibrio.....	67
III.4.	Modelo estructural inicial.....	70
III.5.	Análisis de las vibraciones.....	71
III.6.	Curvas de dispersión y distribución de fre-	
	cuencias.....	78
III.7.	Funciones termodinámicas.....	81
IV.	EFFECTOS DE DIFRACCION DE LA DINAMICA RETICULAR...	87
IV.1.	Dispersión de los rayos X por las vibraciones	
	reticulares.....	87
IV.2.	Factor de Debye-Waller.....	96
IV.3.	Movimiento térmico en cristales moleculares.....	99
IV.4.	Dispersión térmica difusa en cristales mole-	
	culares.....	103
IV.5.	Corrección de intensidad difusa de los máximos	
	de Bragg: aproximación de onda larga.....	105
IV.6.	Cálculo de factores térmicos de vibración para	
	la fenotiazina.....	109
IV.7.	Cálculo de la intensidad difusa térmica.....	119
IV.8.	Evaluación de la intensidad difusa en la feno-	
	tiazina.....	122

IV.8.i	Contribución de primer orden.....	123
IV.8.ii	Contribución de segundo orden.....	125
IV.9.	Contribución de la intensidad difusa a los máximos de Bragg.....	127
IV.9.i	Factores de corrección de primer orden.....	128
IV.9.ii	Factores de corrección de segundo orden.....	135
IV.10.	Influencia de la contribución difusa en el mapa de "densidad electrónica".....	139
V.	CONCLUSIONES.....	148
	REFERENCIAS.....	152
	APENDICE A. SIMETRIA Y TEORIA DE GRUPOS.....	156
A.1.	Simetría espacial.....	156
A.2.	Representaciones de grupos.....	159

I. INTRODUCCION

Los sólidos moleculares se caracterizan por una débil cohesión de las moléculas constituyentes, fuertemente unidas por enlaces covalentes, lo que hace que dichas moléculas conserven cierta individualidad dinámica en el cristal de manera que los modos de vibración pueden separarse, en primera aproximación, en modos internos o moleculares y modos externos o reticulares. Ambos tipos de vibraciones; en realidad, están acopladas pero, dada la disimetría entre las fuerzas de enlace moleculares y de cohesión cristalina, los modos externos corresponden, en general, a frecuencias más bajas que las correspondientes a modos internos.

Los estudios dinámicos en este tipo de sólidos se ha limitado, durante mucho tiempo, a los modos internos -campo de la espectroscopía molecular- ya que los datos espectroscópicos (infrarrojo y Raman) correspondían al rango de frecuencias moleculares. El creciente desarrollo y perfeccionamiento de las técnicas experimentales entre las que cabe destacar la dispersión inelástica de neutrones, que proporciona información completa en toda la zona de Brillouin y el avance en la espectroscopía Raman y Brillouin han cambiado, esencial-

mente, la situación en la actualidad, haciendo accesible experimentalmente el estudio de los modos reticulares.

El rápido desarrollo de los métodos experimentales no ha ido acompañado, paralelamente, de un avance comparable en el tratamiento teórico de la dinámica reticular de estos sólidos y fue Pawley(1) en 1967 el primero en publicar un análisis teórico, en el marco del modelo átomo-átomo, para dos cristales moleculares: naftaleno y antraceno. En 1972, Pawley(2) sentó las bases de un método de cálculo de las curvas de dispersión, basado en potenciales átomo-átomo, desarrollándose, a partir de entonces, diversos modelos de potenciales de interacción molecular para la interpretación de datos espectroscópicos. Los potenciales centrales se han extendido, en algún caso(3), a desarrollos multipolares para tener en cuenta la anisotropía de las interacciones moleculares.

El modelo átomo-átomo se ha utilizado también para la obtención de la estructura teórica de equilibrio de cristales moleculares, mediante minimización de la energía reticular, así como en el cálculo de diversas propiedades físicas de estos cristales (dilatación térmica, constantes elásticas, diversas propiedades termodinámicas, etc.), obteniéndose resultados especialmente satisfactorios en el caso de hidrocarburos aromáticos(4) para los que existen funciones potenciales de pares mejor establecidas. En nuestro Departamento se ha utilizado previamente, con éxito, el modelo átomo-átomo en la verificación de estructuras conocidas(5), en la obtención teórica de estructuras no conocidas(6) y en la justificación del polimorfismo estructural(7).

Desde nuestro punto de vista, el conocimiento de la dinámica reticular presenta un enorme interés en el contexto del análisis estructural de sólidos moleculares ya que nos permite evaluar teóricamente los efectos de difracción de dicha dinámica reticular al objeto de poner de manifiesto y corregir, en lo posible, los errores que provoca en los pa-

parámetros estructurales deducidos a partir de las intensidades de difracción experimentales.

Como es sabido, los efectos térmicos en la difracción pueden describirse, básicamente, bajo dos aspectos: el factor de Debye-Waller que supone una atenuación, de tipo exponencial, de las intensidades de difracción de los máximos Bragg al alejarnos del origen de la red recíproca, y la intensidad difusa, distribuida por el espacio recíproco, y cuya contribución a las intensidades Bragg experimentales no es fácil eliminar. Esta contribución difusa produce distorsiones en los parámetros estructurales, en particular, en los denominados factores térmicos de vibración atómica; por lo que debe buscarse la forma de corregirlos en un análisis estructural de alta resolución.

El objeto de nuestro trabajo, en la línea últimamente aludida, ha sido el desarrollo de un método de análisis de la dinámica reticular cuyos resultados puedan utilizarse, más tarde, en la evaluación de las contribuciones difusas a las intensidades Bragg con el fin, ya aludido, de evitar las distorsiones de origen térmico en los parámetros estructurales. El método puesto a punto se ha aplicado a la variedad monoclinica de la fenotiazina(8), cristal molecular para el que los estudios previos llevados a cabo en el Departamento(7) habían puesto de manifiesto que el modelo átomo-átomo era satisfactorio.

Dada la complejidad y volumen de cálculo de las contribuciones de la intensidad difusa a las intensidades Bragg experimentales, nos propusimos también comparar los resultados "exactos" con los obtenidos en la aproximación de onda larga modificada (LWD), al objeto de conocer el grado de fiabilidad en dicha aproximación. Hay que decir que, en nuestro conocimiento, no existía en la bibliografía ninguna evaluación "exacta" de la contribución difusa de segundo orden, que sólo se había evaluado en la aproximación de onda larga (LW).

En la presente Memoria, el capítulo II se dedica a una exposición unificada de los principales aspectos de la dinámica reticular, en el formalismo de Born-von-Kármán, de los cristales moleculares, estableciendo el formalismo externo de moléculas rígidas y algunos elementos de simetría necesarios.

En el capítulo III se expone el método de cálculo de la dinámica reticular desarrollado, y se aplica a la variedad monoclinica de la fenotiazina. Se obtienen las curvas de dispersión, de modos externos, en toda la zona de Brillouin y la correspondiente distribución de frecuencias se utiliza para evaluar algunas funciones termodinámicas.

El capítulo IV, tras un tratamiento general de la dispersión de rayos X por las vibraciones reticulares, se ocupa de la evaluación de los efectos térmicos en la difracción. Se detallan los procedimientos de cálculo desarrollados para la evaluación de los parámetros de vibración térmica y de las contribuciones difusas a las intensidades experimentales.

El método se aplica a la variedad monoclinica de la fenotiazina, lo que permite poner de manifiesto, de un lado, la influencia en los parámetros estructurales y, de otro, la aplicabilidad de las correcciones basadas en la aproximación de onda larga (LW), habitualmente utilizadas.

II. DINAMICA RETICULAR DE SOLIDOS MOLECULARES

II.1 Sólidos moleculares, ideas generales.

Los cristales moleculares constituyen una de las categorías de sólidos en base al modelo de enlaces y se caracterizan por un conjunto de propiedades físicas (pequeña energía de cohesión, bajo punto de fusión, escasa conductividad térmica, carácter aislante, etc.) algunas de ellas claramente vinculadas a su característica estructural: la existencia de moléculas que en el proceso de formación del cristal no pierden completamente su entidad propia. La razón de esta individualidad molecular, conservada en el estado cristalino, estriba en el hecho de que los átomos que componen la molécula están unidos por enlaces covalentes, mucho más intensos que las débiles interacciones de Van der Waals responsables de la cohesión cristalina. Dada esa disimetría de interacciones, las moléculas conservan su estructura prácticamente invariable al pasar del estado gaseoso al cristalino y las pequeñas diferencias observadas en las longitudes y ángulos de enlace entre ambas fases, debidas al efecto del campo cristalino sobre la molécula, pueden ser tratadas como una perturbación.

El espectro vibracional de un cristal molecular presenta un aspecto similar al correspondiente a la molécula libre (fase gas), observándose únicamente un desplazamiento de las frecuencias características del espectro molecular, junto a un desdoblamiento de dichos modos que depende del contenido de la celda unidad. Estos desdoblamientos y desplazamientos son

pequeños, del orden de cm^{-1} , y tienen su origen en la perturbación y ruptura de la degeneración debidas al campo cristalino. Junto a estos modos moleculares perturbados aparecen, sin embargo, en la región de baja frecuencia del espectro del cristal unas bandas de frecuencias, ausentes en el espectro molecular. Estas nuevas bandas son debidas a los movimientos que realizan las moléculas dentro del cristal, que pueden ser descritos como pequeñas traslaciones y rotaciones alrededor de la posición de equilibrio, y que tienen su origen en las fuerzas intermoleculares presentes en el cristal. Estas vibraciones cristalinas se denominan externas o reticulares en contraposición a las internas o moleculares.

Si el cristal es molecular en buena aproximación, ambos tipos de vibraciones cubren distintos rangos de frecuencias y no existe, prácticamente, acoplamiento entre ambos; sólo en este caso tiene sentido dicha clasificación, que permite la separación del estudio vibracional en dos partes independientes. El estudio de la dinámica reticular de las vibraciones cristalinas externas, en el que se consideran separadamente los modos internos, se denomina aproximación de sólido rígido ya que supone que las moléculas se comportan como sólidos rígidos, con seis grados de libertad, reduciéndose así considerablemente el número de parámetros a considerar, siendo esta aproximación muy utilizada en la práctica, especialmente para moléculas de gran tamaño.

La clasificación en vibraciones internas y externas se utiliza incluso en cristales para los cuales la aproximación de sólido rígido no es válida como ocurre en cristales en los que existen modos internos de baja frecuencia, que pueden solaparse con los modos reticulares dando como resultado modos que no son puramente externos o internos, sino una mezcla de ambos tipos. La razón de mantener esta clasificación formal reside en que facilita la adopción de un modelo simple de energía potencial cristalina necesario para el estudio de la dinámica reticular.

11.2. Formalismo de Born-von-Kármán de la dinámica reticular.

El sólido cristalino se caracteriza estructuralmente por su simetría de traslación, sin embargo la estricta periodicidad es una idealización y la realidad es que las posiciones instantáneas de los átomos de un cristal se apartan bastante del modelo periódico, especialmente si la temperatura es elevada; sin embargo, las posiciones atómicas fluctúan en el tiempo alrededor de posiciones bien definidas, que sí se repiten periódicamente en el espacio. Los métodos de difracción permiten determinar dichas posiciones medias de los átomos, mientras que la dinámica reticular estudia los movimientos que los átomos o moléculas efectúan alrededor de dichas posiciones.

La estructura de un cristal a una temperatura dada corresponde a aquella configuración que hace mínima la energía libre del sistema. En el cero absoluto, si despreciamos la contribución energética del punto cero, las posiciones medias de los átomos corresponden a aquella configuración para la cual la energía potencial cristalina ϕ es mínima. En dicha configuración las fuerzas sobre cada átomo son nulas, por lo que se denomina configuración de equilibrio. La energía potencial ϕ depende de las posiciones atómicas $\phi(\vec{r}(t))$ y del conocimiento de las derivadas parciales con respecto a los desplazamientos atómicos, evaluadas en la configuración de equilibrio, pueden deducirse los pequeños movimientos de los átomos alrededor de su posición de equilibrio. Bajo ciertas condiciones, estos movimientos pueden ser descritos mediante vibraciones armónicas siendo sólo necesario, en este caso, el conocimiento de las derivadas parciales segundas respecto a las posiciones atómicas.

11.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Supuesta la existencia de una función cristalina ϕ , para plantear un formalismo que permita analizar los movimientos atómicos de pequeña amplitud en un cristal es necesario demostrar que el concepto de una función cristalina ϕ , que describe los enlaces entre los átomos, es válida para describir los movimientos nucleares (*). Esto no es evidente ya que la dinámica reticular supone movimientos nucleares mientras que los enlaces interatómicos, y por tanto ϕ , dependen de la dinámica electrónica. Born y Oppenheimer(9) fueron los primeros en dar una justificación para el caso de vibraciones moleculares demostrando que podía realizarse el estudio dinámico mediante una función potencial, adoptando la conocida aproximación adiabática, ampliable fácilmente al caso cristalino.

Como es sabido, la aproximación adiabática consiste en considerar separadamente la dinámica nuclear y electrónica, existiendo un potencial efectivo

$$\phi_n(R) = E_n(R) + V_1(R)$$

que describe los movimientos nucleares cuando el sistema electrónico se encuentra en el n-símo estado. Dicha función potencial, en el cero absoluto, corresponde al estado fundamental electrónico $\phi_0(R)$. Al moverse los núcleos, el sistema electrónico cambia de acuerdo con su ecuación de Schrödinger pero sin variar su número cuántico, contribuyendo en cada configuración nuclear de potencial $V_1(R)$ con una energía $E_n(R)$ al potencial cristalino $\phi_n(R)$. Esto sólo es posible cuando los núcleos se mueven muy lentamente en comparación con los electrones, de manera que éstos pueden ajustarse continuamente para permanecer en el mismo estado electrónico, Por tanto, para que

(*) estrictamente, habría que hablar de partículas reticulares más bien que de núcleos.

se cumpla la aproximación adiabática es necesario que las frecuencias de los movimientos nucleares sean mucho menores que las frecuencias correspondientes a las transiciones electrónicas. Este es el caso de los sólidos aislantes, y en particular de los cristales moleculares, en los que debido a la diferencia de energía existente entre los estados electrónicos ocupados y desocupados, las frecuencias de transición son elevadas. Una consecuencia importante del principio adiabático es que, una vez calculada $\phi_0(R)$, las fuerzas que contribuyen a los movimientos nucleares pueden estudiarse en el ámbito de la Mecánica Clásica, dando lugar al formalismo de Born-von-Kármán que estudia el sistema atómico desde un punto de vista mecánico.

11.2.11 Formalismo de Born-von-Kármán.

El formalismo de Born-von-Kármán (10) asigna tres grados de libertad a cada átomo del cristal y plantea en términos clásicos las correspondientes ecuaciones de movimiento; la solución de dicho sistema de ecuaciones describe las vibraciones de los átomos respecto de sus posiciones de equilibrio. Este es el tratamiento utilizado inicialmente por Born y Huang(11) en una monografía clásica en este tema, dirigida principalmente a sólidos iónicos. Sin embargo, esta aplicación ofrece serias dificultades cuando se trata de cristales de estructura más compleja como suelen ser los moleculares. En primer lugar, aparecen problemas de cálculo dado el gran número de grados de libertad por celda unidad; y en segundo lugar, la descripción del movimiento físico de las moléculas en términos de traslaciones y rotaciones o libraciones no es inmediato y debe ser obtenida a partir de la solución de los desplazamientos atómicos individuales.

Dado que vamos a tratar con sólidos moleculares describiremos en primer lugar, brevemente, el formalismo de Born-von-Kármán tradicional, en función de los desplazamientos atómicos, para proceder después a su adaptación en términos de coordenadas moleculares de rotación y traslación, lo que da lugar al denominado formalismo externo.

Consideremos una configuración distorsionada, en la que los átomos ocupan las posiciones:

$$\vec{r}(li) = \vec{x}(li) + \vec{u}(li) = \vec{x}(l) + \vec{x}(i) + \vec{u}(li)$$

donde $\vec{x}(li)$ es la posición de equilibrio del átomo i ($i=1, \dots, n$) de la celda unidad l , $\vec{x}(l)$ la posición del origen de la celda l , $\vec{x}(i)$ la posición de equilibrio del átomo i respecto al origen de su celda l y $\vec{u}(li)$ es un pequeño desplazamiento de dicho átomo respecto a su posición de equilibrio. La energía cinética del cristal viene dada por:

$$T = 1/2 \sum_l \sum_i \sum_\alpha m_i \dot{u}_\alpha^2(li)$$

donde m_i es la masa del átomo i , la suma en l se extiende a todas las celdas unidad del cristal, la suma en i a los n átomos en la celda unidad y la suma en α a las coordenadas cartesianas x, y, z . La energía potencial podemos expresarla por un desarrollo en serie de Taylor de los desplazamientos atómicos respecto de la posición de equilibrio y, admitiendo que el sistema electrónico se encuentra en el nivel fundamental omitiremos el subíndice (0). Así:

$$\phi = \phi^{(1)} + \phi^{(2)} + \dots$$

donde

$$\phi^{(1)} = \phi(\vec{x}(li))$$

$$\phi^{(1)} = \sum_{l\alpha} \sum_{l'\alpha'} \frac{\delta \phi}{\delta u_{\alpha}(l l')} \bigg|_0 \quad u_{\alpha}(l l) = \sum_{l'\alpha'} \phi_{\alpha}(l l') u_{\alpha}(l l')$$

$$\phi^{(2)} = 1/2 \sum_{l\alpha} \sum_{l'\alpha'} \sum_{l''\alpha''} \frac{\delta^2 \phi}{\delta u_{\alpha}(l l') \delta u_{\alpha''}(l'' l''')} \bigg|_0 \quad u_{\alpha}(l l) u_{\alpha''}(l'' l''') =$$

$$= 1/2 \sum_{l\alpha} \sum_{l'\alpha'} \sum_{l''\alpha''} \phi_{\alpha\alpha''}(l l', l'' l''') u_{\alpha}(l l) u_{\alpha''}(l'' l''')$$

estando evaluadas las derivadas en la posición de equilibrio. Si los desplazamientos son pequeños podemos limitar el desarrollo a los términos de 2° orden, dando lugar a la aproximación armónica; en realidad, el desarrollo de ϕ en potencias tiene sentido sólo si los desplazamientos debidos al movimiento en el punto cero son pequeños comparados con las distancias interatómicas, caso en que el formalismo clásico es aplicable. En el equilibrio la fuerza que actúa sobre cada átomo debe ser nula, de donde:

$$\dot{\phi}_{\alpha}(l l) = 0, \text{ para todo } \alpha, l, l' \quad \text{y} \quad \phi^{(1)} = 0$$

y, con una elección adecuada del origen de energía potencial, $\phi^{(0)} = 0$, por lo que

$$\phi \approx 1/2 \sum_{l\alpha} \sum_{l'\alpha'} \sum_{l''\alpha''} \phi_{\alpha\alpha''}(l l', l'' l''') u_{\alpha}(l l) u_{\alpha''}(l'' l''')$$

cuyos coeficientes, $\phi_{\alpha\alpha''}(l l', l'' l''')$, se denominan constantes de fuerza atómicas y controlan la dinámica reticular de los sólidos en la aproximación armónica.

El siguiente paso consiste en formular las ecuaciones dinámicas a partir de la función de Hamilton del átomo i situado en la celda l :

$$H = T + V = \sum_{\alpha} p_{\alpha}^2(l) / 2m_l + 1/2 \sum_{l'\alpha'} \sum_{l''\beta'} \phi_{\alpha\beta}(l, l', l'') u_{\alpha}(l) u_{\beta}(l', l'')$$

donde $p_{\alpha}(l)$ es el momento conjugado de $u_{\alpha}(l)$. Las ecuaciones que así se obtienen son de la forma:

$$-\dot{p}_{\alpha}(l) = -m_l \ddot{u}_{\alpha}(l) = \sum_{l'\beta} \phi_{\alpha\beta}(l, l', l'') u_{\beta}(l', l'') \quad (11.1)$$

con $\alpha = x, y, z$; $i = 1, \dots, n$; y l variando sobre todo el cristal, constituyendo un sistema infinito de ecuaciones diferenciales para el que, teniendo en cuenta la periodicidad del cristal, buscamos soluciones del tipo:

$$u_{\alpha}(l) = m_l^{-1/2} U_{\alpha}(\vec{q}|l) \exp\{i[\vec{q}\vec{x}(l) - \omega(\vec{q})t]\}$$

donde \vec{q} es el vector de onda y $\omega(\vec{q})$ la frecuencia angular asociada. Por sustitución en las ecuaciones de movimiento, se obtiene un sistema de ecuaciones en las amplitudes de onda $U_{\alpha}(\vec{q}|l)$:

$$\omega^2(\vec{q}) U_{\alpha}(\vec{q}|l) = \sum_{l'\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}|l, l') U_{\beta}(\vec{q}|l'), \quad \alpha = x, y, z; \quad l = 1, \dots, n$$

donde

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}|l, l') = (m_l m_{l'})^{-1/2} \sum_{l''} \phi_{\alpha\beta}(l, l', l'') \exp\{i\vec{q}(\vec{x}(l'') - \vec{x}(l))\}$$

o, en forma matricial:

$$\omega^2(\vec{q}) \vec{U}(\vec{q}) = D(\vec{q}) \vec{U}(\vec{q}), \quad \{D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) I\} \vec{U}(\vec{q}) = 0$$

$D(\vec{q})$ es la llamada matriz dinámica del formalismo de Born-von-Kármán y su diagonalización proporciona las frecuencias de vibración y los correspondientes modos normales. Puede probarse fácilmente que la matriz dinámica es hermítica:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}|l'l') = D_{\beta\alpha}^*(\vec{q}|l'l')$$

y, por tanto, sus valores propios, $\omega^2(\vec{q})$, son reales y sus vectores propios, $\vec{U}(\vec{q})$ pueden ser elegidos ortogonales.

11.3 Teoría formal en la aproximación externa.

Supongamos ahora que en cada celda unidad del cristal existen Z moléculas, con p átomos cada una, por lo que existen $6Z$ grados de libertad externos. Hemos de escribir el Hamiltoniano del sistema para las vibraciones externas, lo que requiere adoptar, previamente, un convenio para describir los desplazamientos; de las diferentes elecciones posibles, dos son las más empleadas: la primera de ellas expresa los desplazamientos, tanto lineales como angulares, referidos a un sistema cartesiano fijo en el cristal, mientras que la segunda alternativa consiste en referir los desplazamientos de cada molécula a un sistema de ejes local, orientado de modo que coincida con el sistema de ejes principales de inercia. En lo que sigue, haremos el desarrollo de la teoría en el sistema de coordenadas fijo y, después, hallaremos la conexión que existe entre la formulación en ambos sistemas. En general, los desplazamientos lineales de las moléculas son pequeños en comparación con los parámetros reticulares y, además, supondremos para los desplazamientos angulares un carácter infinitesimal, de manera que puedan ser descritos mediante vectores axiales paralelos al eje de rotación

instantánea. De este modo, tanto los desplazamientos lineales como los angulares pueden ser descritos como vectores, si bien existen diferencias en cuanto a las leyes de transformación frente a la inversión: mientras que los vectores que definen los desplazamientos lineales cambian de sentido frente a la inversión, los correspondientes a las rotaciones permanecen invariantes. Puede demostrarse, en efecto, que bajo una operación ortogonal S , un vector axial se transforma según:

$$\begin{aligned} \vec{u} &\rightarrow \vec{u}' = S\vec{u} && \text{si } |S| = 1 \\ \vec{u} &\rightarrow \vec{u}' = -S\vec{u} && \text{si } |S| = -1 \end{aligned}$$

11.3.1 Descripción en un sistema fijo.

Sea $\vec{x}(lki)$ la posición de equilibrio del átomo i , perteneciente a la molécula k de la celda unidad l , que puede escribirse en la forma:

$$\vec{x}(lki) = \vec{x}(l) + \vec{x}(k) + \vec{x}(ki)$$

donde $\vec{x}(ki)$ representa la posición de equilibrio del átomo i respecto al centro de masas de la molécula k , $\vec{x}(k)$ es la posición de equilibrio del centro de masas de la molécula k respecto a la celda l , y $\vec{x}(l)$ es el vector de posición del origen de dicha celda y notemos mediante $\vec{u}^t(lk)$ y $\vec{u}^r(lk)$, donde los superíndices indican traslación y rotación respectivamente, los desplazamientos lineales y angulares. La energía cinética del cristal vendrá dada por:

$$T = 1/2 \sum_k \sum_{\alpha} m_k \{\dot{u}_{\alpha}^t(1k)\}^2 + 1/2 \sum_k \sum_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta}(k) \dot{u}_{\alpha}^r(1k) \dot{u}_{\beta}^r(1k) =$$

$$= 1/2 \sum_k m_k \{\dot{\vec{u}}^t(1k) \dot{\vec{u}}^t(1k)\} + 1/2 \sum_k \dot{\vec{u}}^r(1k) J(k) \dot{\vec{u}}^r(1k)$$

siendo m_k la masa de la molécula k , $J_{\alpha\beta}$ el elemento $\alpha\beta$ del tensor de inercia de la molécula respecto al centro de masas y $\vec{u}^t(1k)$ el desplazamiento del centro de masas de dicha molécula. Si los desplazamientos son suficientemente pequeños, podemos utilizar la aproximación armónica y la energía potencial cristalina puede expresarse por su desarrollo en serie de Taylor, en la configuración de equilibrio, hasta los términos de 2° orden.

$$\phi = \phi(0) + \left\{ \sum_k \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^t(1k) u_{\alpha}^t(1k) + \sum_k \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^r(1k) u_{\alpha}^r(1k) \right\} +$$

$$+ 1/2 \left\{ \sum_k \sum_{k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, 1'k') u_{\alpha}^t(1k) u_{\beta}^t(1'k') + \right.$$

$$+ \sum_k \sum_{k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tr}(1k, 1'k') u_{\alpha}^t(1k) u_{\beta}^r(1'k') +$$

$$+ \sum_k \sum_{k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(1k, 1'k') u_{\alpha}^r(1k) u_{\beta}^t(1'k') +$$

$$\left. + \sum_k \sum_{k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(1k, 1'k') u_{\alpha}^r(1k) u_{\beta}^r(1'k') \right\}$$

donde el término $\phi(0)$ representa la energía en la configuración de equilibrio y los coeficientes ϕ_{α}^t y $\phi_{\alpha\beta}^{tt}$ son las derivadas del potencial cristalino evaluadas en la posición de equilibrio:

$$\phi_{\alpha}^l(1k) = \left. \frac{\delta \phi}{\delta u_{\alpha}^l(1k)} \right|_0, \quad l = t, r$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'}(lk, l'k') = \frac{\delta^2 \phi}{\delta u_{\alpha}^l(lk) \delta u_{\beta}^{l'}(l'k')} \Big|_0 \quad ; \quad l, l' = t, r$$

Los coeficientes $\phi^t(lk)$ y $\phi^r(lk)$ representan, respectivamente la fuerza y el momento ejercidos sobre la molécula (lk) en la configuración de equilibrio, por lo que deben ser nulos si el cristal se encuentra en equilibrio. Si, además, elegimos el origen de energía potencial de forma conveniente para que $\phi(0)$ sea nulo, el desarrollo de la energía potencial queda reducido a los términos de segundo orden en función de ciertas constantes, las derivadas segundas en la posición de equilibrio, denominadas constantes de fuerza. Estas constantes de fuerza tienen varias importantes propiedades, que reducen el número de parámetros independientes que aparecen en el desarrollo de ϕ . En primer lugar, dada la simetría traslacional de la red cristalina, las constantes de fuerza no dependen de la posición absoluta de las celdas l y l' sino de su posición relativa:

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'}(lk, l'k') = \phi_{\alpha\beta}^{ll'}(l+Lk, l'+Lk')$$

y en particular:

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'}(lk, l'k') = \phi_{\alpha\beta}^{ll'}(l-l'k, 0k') = \phi_{\alpha\beta}^{ll'}(0k, l'-l k')$$

Por otro lado, supuesto que la función ϕ es analítica, las constantes de fuerza son simétricas:

$$\phi_{\alpha\beta}^{ll'}(lk, l'k') = \phi_{\beta\alpha}^{l'l}(l'k', lk)$$

Estas propiedades, válidas para cualquier cristal ya que se deducen de su invariancia traslacional, son fundamentales ya que limitan en gran manera el número de constantes de fuerza independientes; a ellas pueden añadirse otras relaciones entre constantes de fuerza, particulares para cada cristal, que provienen de las operaciones de simetría no traslacionales que

pueden existir en el sólido.

Una vez obtenido el Hamiltoniano, $H=T+V$, las ecuaciones de Hamilton nos llevan directamente a las ecuaciones de movimiento:

$$m_k \ddot{u}^t(1k) = -\left\{ \sum_{l'k\beta} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, l'k') u_{\beta}^t(l'k') + \sum_{l'k\beta} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tr}(1k, l'k') u_{\beta}^r(l'k') \right\}$$

$$J_{\alpha\alpha}(k) \ddot{u}_{\alpha}^r(1k) = -\left\{ \sum_{l'k\beta} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(1k, l'k') u_{\beta}^t(l'k') + \sum_{l'k\beta} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(1k, l'k') u_{\beta}^r(l'k') + \sum_{\alpha \neq \beta} J_{\alpha\beta}(k) u_{\beta}^r(1k) \right\}$$

para todo l, α, k .

Estas ecuaciones son las equivalentes a (11.1), obtenidas en el tratamiento cartesiano, con la diferencia de que aparecen términos de acoplamiento traslación-rotación y rotación-rotación; en la segunda ecuación aparece, además, un término en el intervienen los elementos no diagonales del tensor de inercia, debido a que hemos expresado las ecuaciones en el sistema coordenado fijo, en el que el tensor no es diagonal. La primera ecuación representa la fuerza total, según la dirección α sobre la molécula $(1k)$, y la segunda, la componente α del momento total sobre dicha molécula. Las constantes de fuerza, $\phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, l'k')$, significan la componente α de la fuerza en $(1k)$, cambiada de signo, debida a un desplazamiento unidad lineal de $(l'k')$ en la dirección β , pudiéndose dar interpretaciones análogas para los restantes tipos de constantes de fuerza.

Estas ecuaciones de movimiento constituyen un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales lineales y de nuevo, dado el carácter periódico del cristal, suelen buscarse soluciones de

tipo ondulatorio para reducirías a un conjunto finito. Para soluciones del tipo

$$u_{\alpha}^i(\vec{1}k) = U_{\alpha}^i(\vec{q}|k) \exp\{i[\vec{q}\vec{x}(\vec{1}) - \omega(\vec{q})t]\}$$

y, tras sustituir en las ecuaciones de movimiento, se obtiene:

$$\omega^2(\vec{q}) m_k U_{\alpha}^t(\vec{q}|k) = \sum_{k'\beta} B_{\alpha\beta}^{tt}(\vec{q}|kk') U_{\beta}^t(\vec{q}|k') + \sum_{k'\beta} B_{\alpha\beta}^{tr}(\vec{q}|kk') U_{\beta}^r(\vec{q}|k')$$

y

$$\begin{aligned} \omega^2(\vec{q}) J_{\alpha\alpha}(k) U_{\alpha}^r(\vec{q}|k) &= \sum_{k'\beta} B_{\alpha\beta}^{rt}(\vec{q}|kk') U_{\beta}^t(\vec{q}|k') + \sum_{k'\beta} B_{\alpha\beta}^{rr}(\vec{q}|kk') U_{\beta}^r(\vec{q}|k') - \\ &- \omega^2(\vec{q}) \sum_{\alpha \neq 3} J_{\alpha\alpha}(\vec{q}) U_{\alpha}^r(\vec{q}|k') \end{aligned}$$

para todo α, k , siendo

$$B_{\alpha\beta}^{i'i'}(\vec{q}|kk') = \sum_{l'l'} \phi_{\alpha\beta}^{i'i'}(0k, l'l') \exp\{i\vec{q}\vec{x}(l'l')\}$$

Dicho conjunto de ecuaciones puede escribirse en una forma compacta:

$$\omega^2(\vec{q}) M \vec{U}(\vec{q}) = B(\vec{q}) \vec{U}(\vec{q}) \quad (11.2)$$

donde M y $B(\vec{q})$ son matrices cuadradas de dimensión $6Z$ y $\vec{U}(\vec{q})$ es un vector de la misma dimensión, con 6 componentes por ca-

de molécula; las 3 primeras representan los desplazamientos lineales y las 3 últimas los desplazamientos angulares:

$$\vec{U}(\vec{q}) = \begin{bmatrix} U_x^t(\vec{q} | k=1) \\ U_y^t(\vec{q} | k=1) \\ U_z^t(\vec{q} | k=1) \\ U_x^r(\vec{q} | k=1) \\ \dots \dots \dots \\ U_x^r(\vec{q} | k=Z) \\ U_y^r(\vec{q} | k=Z) \\ U_z^r(\vec{q} | k=Z) \end{bmatrix}$$

La matriz M está compuesta por submatrices 3×3 colocadas en posición diagonal siendo $M^{tt}(kk) = m_k I$ para las componentes relativas a las traslaciones y $M^{rr}(kk) = J(k)$ para las relativas a las rotaciones, siendo I la matriz unidad de dimensión 3×3 , y la matriz $B(\vec{q})$ tiene la forma

$$B(\vec{q}) = \begin{bmatrix} B(\vec{q} | 11) & \dots & B(\vec{q} | 1Z) \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & B(\vec{q} | kk') & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ B(\vec{q} | Z1) & \dots & B(\vec{q} | ZZ) \end{bmatrix}$$

siendo

$$B(\vec{q}|kk') = \begin{bmatrix} B_{xx}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{xy}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{xz}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{xx}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{xy}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{xz}^{tr}(\vec{q}|kk') \\ B_{yx}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{yy}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{yz}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{yx}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{yy}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{yz}^{tr}(\vec{q}|kk') \\ B_{zx}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{zy}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{zz}^{tt}(\vec{q}|kk') & B_{zx}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{zy}^{tr}(\vec{q}|kk') & B_{zz}^{tr}(\vec{q}|kk') \\ B_{xx}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{xy}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{xz}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{xx}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{xy}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{xz}^{rr}(\vec{q}|kk') \\ B_{yx}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{yy}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{yz}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{yx}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{yy}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{yz}^{rr}(\vec{q}|kk') \\ B_{zx}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{zy}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{zz}^{rt}(\vec{q}|kk') & B_{zx}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{zy}^{rr}(\vec{q}|kk') & B_{zz}^{rr}(\vec{q}|kk') \end{bmatrix}$$

La ecuación (11.2) es una ecuación de valores propios que admite la forma:

$$\{B(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q})M\}\vec{U}(\vec{q}) = 0$$

y los valores propios $\omega^2(\vec{q})$ se obtienen de:

$$|B(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q})M| = 0$$

Como puede demostrarse fácilmente, aplicando la simetría de las constantes de fuerza, $B(\vec{q})$ es hermitica, y M es real y simétrica:

$$M_{\alpha\beta}^{i'i'}(k, k') = M_{\beta\alpha}^{i'i'}(k', k)$$

lo que, junto al hecho de ser M definida positiva, hace que los valores propios $\omega^2(\vec{q})$ sean reales (12) y, si son calculados en la configuración estable del cristal (mínimo de energía potencial), son además positivos.

Una vez conocidos los valores propios $\omega_j^2(\vec{q})$, las correspondientes amplitudes de onda $\vec{U}(\vec{q}j)$, $j=1, \dots, 6Z$, pueden obtenerse por sustitución en la ecuación de vectores propios. Los vectores propios deben ser normalizados, pero la condición de normalización no se aplica directamente a las amplitudes, sino a unas magnitudes $e_{\alpha}^i(\vec{q}|k_j)$, definidas mediante:

$$U_{\alpha}^i(\vec{q}|k_j) = a(\vec{q}j) e_{\alpha}^i(\vec{q}|k_j)$$

de forma que $a(\vec{q}j)$ tiene dimensiones de longitud; así, mientras que \vec{e}^t es adimensional, \vec{e}^r tiene dimensiones de inversa de longitud. El vector $\vec{e}(\vec{q}j)$ es también, evidentemente, un vector propio correspondiente al valor propio $\omega_j^2(\vec{q})$, al igual que $\vec{U}(\vec{q}j)$, y la condición de normalización que se impone a $\vec{e}(\vec{q}j)$ es de la forma:

$$\vec{e}^+(\vec{q}j) M \vec{e}(\vec{q}j) = \text{constante}$$

y dado que, como resulta evidente de lo anterior, el primer miembro de la igualdad tiene dimensiones de masa, la constante de normalización suele tomarse igual a $Zm_k = m_c$, la masa de la celda unidad primitiva.

Los vectores propios $\vec{e}(\vec{q}j)$ correspondientes a valores propios distintos pueden ser elegidos ortogonales, pero con una definición de ortogonalidad ligeramente distinta a la utilizada habitualmente:

$$\vec{e}^+(\vec{q}j) M \vec{e}(\vec{q}j') = 0 \quad j \neq j'$$

y la razón de esta diferencia en la definición de ortogonalidad está ligada al hecho de que la ecuación de valores propios responde a una forma generalizada $A\vec{x} = \lambda B\vec{x}$ (12), que se reduce a la

usual cuando B es la matriz unidad.

Con este método encontramos las frecuencias y vectores propios correspondientes a un vector de onda dado \vec{q} y la cuestión que se presenta es la referente a los valores permitidos de \vec{q} . Para un cristal finito el número de vectores \vec{q} permitidos es también finito, y si adoptamos, como es habitual, las condiciones cíclicas de contorno de Born y von Kármán (10) dichos vectores de onda permitidos tienen la forma:

$$\vec{q} = 2\pi(l_1/L_1 \vec{a}^* + l_2/L_2 \vec{b}^* + l_3/L_3 \vec{c}^*) , \quad \begin{array}{l} l_1 = 1, \dots, L_1 \\ l_2 = 1, \dots, L_2 \\ l_3 = 1, \dots, L_3 \end{array}$$

siendo \vec{a}^* , \vec{b}^* y \vec{c}^* los vectores fundamentales de la red recíproca del cristal y l_1, l_2, l_3 números enteros, por lo que los $N=L_1 \times L_2 \times L_3$ valores permitidos de \vec{q} resultan uniformemente distribuidos en la zona de Brillouin con una densidad igual a N/V_{ZB} .

La solución más general para el desplazamiento $u_\alpha^i(lk)$ puede obtenerse como superposición de las soluciones para todos los valores permitidos de \vec{q} :

$$\begin{aligned} u_\alpha^i(lk) &= N^{-1/2} \sum_{\vec{q}J} e^{i(\vec{q}|kj)} \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{x}(l)\} a(\vec{q}J) \exp\{-i\omega_j(\vec{q})t\} = \\ &= N^{-1/2} \sum_{\vec{q}J} e^{i(\vec{q}|kj)} \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{x}(l)\} A(\vec{q}J) \end{aligned}$$

donde la suma en \vec{q} está extendida a la primera zona de Brillouin. La magnitud $A(\vec{q}J)$ es una amplitud dependiente del tiempo con que contribuye el modo $(\vec{q}J)$.

Las siguientes propiedades de simetría en el espacio recíproco, que pueden demostrarse (13) sin dificultad, suponen una gran simplificación del problema:

- a) $B(\vec{q}) = B(\vec{q} + \vec{G})$
 b) $B(\vec{q}) = B^*(-\vec{q})$
 c) $\omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(\vec{q} + \vec{G})$
 d) $\omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(-\vec{q})$
 e) $\vec{e}(\vec{q}j) = \vec{e}(\vec{q} + \vec{G}j)$
 f) $\vec{e}(\vec{q}j) = \vec{e}^*(-\vec{q}j)$
 g) $B(0)$ y $B(\vec{G}/2)$ reales
 h) $\omega_j^2(S\vec{q}) = \omega_j^2(\vec{q})$
- (11.3)

siendo S una operación de simetría del cristal y \vec{G} un vector de la red recíproca ampliada, obtenida multiplicando los vectores básicos de la red recíproca por el factor 2π . En particular, la última de las relaciones anteriores permite definir, para un cristal dado, la región irreducible de la Z.B. como aquella porción de ella que, mediante la aplicación de las operaciones de simetría del cristal, permite generar toda la zona.

11.3.11 Descripción en el sistema de ejes principales.

Como ya indicamos, una formulación alternativa para la dinámica de cristales moleculares consiste en expresar los desplazamientos de cada molécula en el sistema propio de ejes principales de inercia, una de cuyas ventajas proviene de que el tensor de inercia expresado en este sistema, J^P , tiene forma diagonal lo que simplifica las ecuaciones dinámicas. La relación entre ambas formulaciones vendrá dada por la matriz ortogonal $A(\vec{k})$



que transforma el sistema de ejes coordenados fijos en el sistema de ejes principales: Así, los desplazamientos en el sistema de ejes principales vendrán dados por

$$\vec{u}^{I',P}(1k) = A(k) \vec{u}^I(1k)$$

y, de forma similar, las constantes de fuerza expresadas en dicho sistema tienen la forma:

$$\phi^{I',P}(1k, 1'k') = A(k) \phi^{I',P}(1k, 1'k') A^T(k')$$

La ecuación de valores propios adquiere la forma:

$$B^P(\vec{q}) \vec{U}^P(\vec{q}) = \omega^2(\vec{q}) M^P \vec{U}^P(\vec{q})$$

donde

$$\begin{aligned} B^{I',P}(\vec{q} | kk') &= A(k) B^{I',P}(\vec{q} | kk') A^T(k') = \\ &= \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{I',P}(0k, 1'k') \exp\{i\vec{q}\vec{x}(1')\} \end{aligned}$$

y M^P es diagonal, lo que permite una posterior simplificación que convierte el problema de valores propios a la forma estándar. Para ello basta obtener soluciones de la ecuación de movimiento de la forma:

$$u_{\alpha}^{t,P}(1k) = m_k^{-1/2} v_{\alpha}^{t,P}(\vec{q}|k) \exp\{i[\vec{q}\vec{x}(1) - \omega(\vec{q})t]\}$$

y

$$u_{\alpha}^{r,P}(lk) = J_{\alpha\alpha}^P(k)^{-1/2} \tilde{v}_{\alpha}^{r,P}(\vec{q}|k) \exp\{i[\vec{q}\vec{x}(l) - \omega(\vec{q})t]\}$$

Con esta modificación, la ecuación de valores propios queda en la forma:

$$\{D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q})\} \vec{V}^P = 0$$

con $\tilde{V}(\vec{q}j)^\dagger \tilde{V}(\vec{q}j') = \delta_{jj'}$, siendo

$$D_{\alpha\beta}^{j j'}(\vec{q}|kk') = \{M_{\alpha\alpha}^{j j'}(\vec{q}|kk) M_{\beta\beta}^{j j'}(\vec{q}|kk')\}^{-1/2} B_{\alpha\beta}^{j j'}(\vec{q}|kk') \quad (11.4)$$

La matriz $D(\vec{q})$ es la denominada matriz dinámica en el formalismo externo, y su diagonalización nos proporciona las frecuencias de vibración. Por tanto, mediante la utilización del sistema de ejes principales y el empleo de coordenadas reducidas $v_{\alpha}^{t,P} = m_k^{-1/2} u_{\alpha}^{t,P}$ y $v_{\alpha}^{r,P} = J_{\alpha\alpha}^P(k)^{-1/2} u_{\alpha}^{r,P}$, el problema de valores y vectores propios adquiere la forma usual en el estudio de la dinámica reticular de sólidos iónicos.

11.3.111. Curvas de dispersión y distribución de frecuencias.

Hemos visto que para un cristal finito, la solución del problema de la dinámica reticular exige considerar la matriz dinámica para cada uno de los valores permitidos del vector \vec{q} ; la dimensión de dicha matriz es $6Z \times 6Z$, por lo que el número de valores $\omega_j^2(\vec{q})$ para cada \vec{q} será $6Z$. Si representamos $\omega_j^2(\vec{q})$ frente a \vec{q} obtendremos una función multivaluada, de orden $6Z$, que da lugar a las denominadas curvas de dispersión. La forma de estas curvas depende de la estructura cristalina y de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares; sin embargo, con carácter general, tres de ellas, denominadas ramas acústicas, tienen la importante propiedad de que la frecuencia tiende a cero cuando $\vec{q} \rightarrow 0$, lo que corresponde a modos de traslación global del cristal, y es una consecuencia de la invariancia de la energía potencial bajo una traslación uniforme. Las restantes $6Z-3$ ramas, se denominan ópticas, y tienen frecuencias finitas en $\vec{q}=0$, que pueden ser medidas por espectroscopía Raman o infrarroja. Una característica importante de los modos ópticos con $\vec{q}=0$ es que todas las celdas unidad se mueven en fase, de forma que el centro de masas de la celda unidad permanece fijo, quedando descrito el comportamiento de todo el cristal por el de una celda cualquiera, mientras que si $\vec{q} \neq 0$ existe una diferencia de fase entre las distintas celdas dada por el valor de \vec{q} .

En general, los modos internos tendrán frecuencias más altas que los externos, existiendo un intervalo de separación entre ambos tipos de modos si la aproximación de sólido rígido es válida. Además, las ramas correspondientes a modos internos serán planas, indicando la débil dependencia de $\omega^2(\vec{q})$ con \vec{q} una mayor intensidad de las fuerzas intramoleculares respecto a las intermoleculares. Si la aproximación rígida no es válida, las ramas internas de frecuencia más baja se solaparán con las externas dando como resultado modos que ofrecen una deformación molecular junto a la traslación y la rotación.

La distribución de frecuencias correspondiente a los modos externos se define como

$$g(\omega) = 1/6NZ \sum_{\vec{q}} \sum_J \delta\{\omega - \omega_J(\vec{q})\}$$

de modo que

$$\int g(\omega) d\omega = 1$$

y, aún cuando los modos externos no son en general puramente traslacionales o rotacionales, es costumbre descomponer $g(\omega)$ en la suma de una función de distribución traslacional y otra rotacional definidas como

$$g^t(\omega) = 1/6ZNm_c \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha k} \{ \sum_{\alpha} e_{\alpha}^{t*}(\vec{q}|k) m_k e_{\alpha}^t(\vec{q}|k) \} \delta\{\omega - \omega_J(\vec{q})\}$$

y

$$g^r(\omega) = 1/6ZNm_c \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha k} \{ \sum_{\alpha} e_{\alpha}^{r*}(\vec{q}|k) J_{\alpha\beta}(k) e_{\beta}^r(\vec{q}|k) \} \delta\{\omega - \omega_J(\vec{q})\}$$

tales que:

$$g(\omega) = g^t(\omega) + g^r(\omega)$$

dadas las condiciones de ortonormalización de los vectores propios.

11.4. Constantes de fuerza en el formalismo externo.

11.4.1. Obtención de las constantes de fuerza.

Las constantes de fuerza, magnitudes indispensables para el estudio dinámico, se han tratado hasta ahora desde un punto de vista formal, debiendo ocuparnos del problema de su obtención, para el que existen dos líneas tradicionales bien distintas. Un primer enfoque consiste en considerar dichas constantes como parámetros ajustables a partir de datos experimentales, y ha sido utilizado en el estudio de sólidos de alta simetría, en los que ésta reduce considerablemente el número de parámetros a ajustar; así, por ejemplo, la hexametilтетramina (14), de simetría cúbica T_d , fue uno de los primeros sólidos orgánicos en los que se abordó el estudio de la dinámica reticular. Cochran y Pawley, a partir de tres constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} y de una frecuencia óptica puramente rotacional, obtenida mediante espectroscopía Raman e Infrarroja de 2º orden, obtuvieron las constantes de fuerza y las relaciones de dispersión. Sin embargo, este caso es excepcional entre los sólidos orgánicos que suelen presentar una baja simetría, por lo que el número de constantes de

fuerza independientes es muy elevado, no resultando adecuado el método paramétrico. Por ello, en el caso de cristales moleculares suele adoptarse otro tipo de estrategia, partiendo de la propia definición de las constantes de fuerza y adoptando una forma empírica para la energía potencial cristalina, en función de las posiciones de los átomos que constituyen las moléculas. Es, por tanto, conveniente encontrar relaciones entre las constantes de fuerza $\phi_{\alpha\beta}^{ll'}$ ($l'k, l'k'$) y las utilizadas en el formalismo de Born-von-Kármán tradicional, es decir, en función de los desplazamientos atómicos individuales $\phi_{\alpha\beta}(l'k, l'k')$. Esta conexión no es fácil de obtener en el caso en que las moléculas no sean rígidas, pero consideradas como tales es fácil su obtención.

Sea ϕ la función potencial del cristal, de la forma:

$$\phi = \phi(\dots, \vec{x}(lki) + \vec{u}(lki), \dots)$$

donde $\vec{u}(lki)$ representa el desplazamiento del átomo i , perteneciente a la molécula k de la celda unidad l , de su posición de equilibrio $\vec{x}(lki)$. En la aproximación de sólido rígido podemos expresar $\vec{u}(lki)$ como suma de los desplazamientos debidos a la traslación del centro de masas de la molécula y a la rotación alrededor de él, en la forma:

$$u_{\alpha}(lki) = u_{\alpha}^t(lk) + \{ \vec{u}^r(lk) \wedge \vec{x}(ki) \}_{\alpha}$$

expresión en la que el producto vectorial puede expresarse utilizando el tensor de Levi-Civita:

$$\{ \vec{u}^r(lk) \wedge \vec{x}(ki) \}_{\alpha} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\nu} \epsilon_{\alpha\mu\nu} u_{\mu}^r(lk) x_{\nu}(ki)$$

Por sustitución de la expresión anterior en la que expresa la energía en función de los desplazamientos atómicos individuales:

$$\phi = 1/2 \sum_{i'k' i \alpha \beta} \sum_{i'k' i' i' \alpha \beta} \phi_{\alpha\beta}(1ki, 1'k' i' i') u_{\alpha}(1ki) u_{\beta}(1'k' i' i')$$

y comparando con la expresión de ϕ en función de las coordenadas externas, se obtiene fácilmente (13):

$$\phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, 1'k') = \sum_{i' i'} \phi_{\alpha\beta}(1ki, 1'k' i' i')$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{tr}(1k, 1'k') = \sum_{i' i'} \sum_{\gamma\delta} \phi_{\alpha\gamma}(1ki, 1'k' i' i') \epsilon_{\gamma\beta} x_{\delta}(k' i' i')$$

(11.5)

$$\phi_{\alpha\beta}^{rt}(1k, 1'k') = \sum_{i' i'} \sum_{\mu\nu} \phi_{\mu\beta}(1ki, 1'k' i' i') \epsilon_{\mu\alpha\nu} x_{\nu}(ki)$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{rr}(1k, 1'k') = \sum_{i' i'} \sum_{\mu\nu\gamma\delta} \phi_{\mu\gamma}(1ki, 1'k' i' i') \epsilon_{\gamma\beta\delta} \epsilon_{\mu\alpha\nu} x_{\nu}(ki) x_{\delta}(k' i' i')$$

de esta forma pueden obtenerse las constantes de fuerza en el formalismo externo a partir de las constantes atómicas individuales de fuerza.

11.4.ii Relaciones de invariancia, "Self-terms".

Como hemos visto en un apartado anterior, las operaciones de simetría cristalina dan lugar a relaciones entre las constantes de fuerza, por lo que éstas no son totalmente independientes. Aparte de ello, existen otras condiciones especiales que imponen aún más restricciones a dichas constantes; así, por ejemplo, las derivadas del hecho de que los valores propios de la matriz dinámica deban ser reales y positivos (condición de estabilidad), o las que aparecen como consecuencia de la invariancia de la función potencial frente a una rotación o una traslación infinitesimal (13). En efecto, supongamos que se aplica una traslación infinitesimal ϵ_β al cristal, de forma que $u_\alpha^t(1k) = \epsilon_\beta \delta_{\alpha\beta}$; dado que no se produce variación en la fuerza aplicada a la molécula (1k)

$$\left\{ \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, l'k') \right\} \epsilon_\beta = 0$$

y dado que ϵ_β es arbitrario

$$\sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(1k, l'k') = \sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(0k, l'k') = 0 \quad \text{para todo } \alpha, \beta, k$$

De forma análoga, puede deducirse a partir de la invariancia del momento neto aplicado a la molécula (0k) frente a una traslación

$$\sum_{l'k'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(0k, l'k') = 0 \quad \text{para todo } \alpha, \beta, k$$

Supongamos ahora que se efectúa una rotación del cristal un

ángulo $\delta\vec{\theta}$ alrededor del origen, de modo que los centros de masas de cada molécula experimentarán un desplazamiento $\delta\vec{c}_{\lambda}\vec{x}(1k)$ y, simultáneamente, las moléculas girarán un ángulo $\delta\vec{\theta}$. De la invariancia de la fuerza neta aplicada a la molécula (0k), expresada en un sistema ligado al cristal, frente a esta rotación arbitraria se deriva la siguiente relación:

$$\sum_{l'k'} \sum_{\mu\nu} \phi_{\alpha\nu}^{tt}(0k, l'k') x_{\mu}(l'k') \epsilon_{\beta\mu\nu} + \sum_{l'k'} \phi_{\alpha\beta}^{tr}(0k, l'k') = 0 \quad \alpha, \beta, k$$

y de la invariancia del momento neto aplicado a la molécula (0k), expresado en el sistema ligado al cristal, frente a la rotación se obtiene:

$$\sum_{l'k'} \sum_{\mu\nu} \phi_{\alpha\nu}^{rt}(0k, l'k') x_{\mu}(l'k') \epsilon_{\beta\mu\nu} + \sum_{l'k'} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(0k, l'k') = 0 \quad \alpha, \beta, k$$

Estas cuatro relaciones establecen ciertas condiciones que deben cumplir las constantes de fuerza para que la energía potencial sea invariante frente a una rotación o una traslación arbitrarias y que pueden generalizarse (15) para una configuración de no equilibrio si no se impone la condición de que las primeras derivadas de ϕ en el estado inicial sean nulas. Las dos primeras, correspondientes a la invariancia traslacional, no sufren modificación y mantienen la misma forma para cualquier configuración sea o no de equilibrio.

Las relaciones anteriores son particularmente importantes en el cálculo de las constantes de fuerza mediante el método paramétrico (16); en este caso, hay que asegurar que el campo de fuerzas utilizado es realmente invariante bajo traslaciones y

rotaciones del cristal, lo que se consigue mediante el cálculo de los "self-terms" o constantes de fuerza que relacionan dos desplazamientos de la misma molécula, es decir, de la forma $\phi_{\alpha\beta}^{ii}(0k, 0k)$, a partir de las condiciones de invariancia. Para las constantes de fuerza de la forma traslación-traslación tendremos:

$$\phi_{\alpha\beta}^{tt}(0k, 0k) = -\sum_{l'k'} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(0k, l'k')$$

donde el signo prima significa la omisión del término $l'k'=0k$; esta elección de $\phi_{\alpha\beta}^{tt}(0k, 0k)$ es condición necesaria para que el cristal sea invariante bajo una traslación.

Sin embargo, el cálculo de los "self-terms" ha dado lugar a una intensa polémica en los últimos años, ya que como apuntó por primera vez Powell (17) en el estudio del cristal de Fe, su uso no garantiza la hermiticidad de la matriz dinámica. En efecto, el carácter hermitico de la matriz dinámica proviene de las relaciones de simetría de las constantes de fuerza: $\phi_{\alpha\beta}^{ii}(l'k', l'k') = \phi_{\alpha\beta}^{ii}(l'k', lk)$ y sin embargo, si se calculan los "self-terms" a partir de las relaciones de invariancia en lugar de hacerlo de las derivadas segundas de la función potencial puede comprobarse que, en general, $\phi_{\alpha\beta}^{ii}(0k, 0k) \neq \phi_{\beta\alpha}^{ii}(0k, 0k)$, salvo que se cumpla debido a otros motivos, como la simetría presente en el cristal. Así, como regla general, la matriz dinámica calculada de esta forma no será hermitica en cristales de baja simetría. Posteriormente, Martín (18) concluyó que el carácter hermitico de la matriz dinámica debía ser impuesto como una condición más, junto con la invariancia traslacional y rotacional, para que un modelo de constantes de fuerza fuese válido.

La solución, sin embargo, fue aportada por Scherlinger (19), quien hizo notar que si se calcula la matriz dinámica sin suponer a priori el carácter simétrico de las constantes de fuerza, se obtiene

$$D_{\alpha\beta}^{l'l'}(\vec{q}|kk') = \{M_{\alpha\alpha}^{l'l',P}(kk) M_{\beta\beta}^{l'l',P}(k'k')\}^{-1/2} \times \\ \times \sum_{l''} 1/2 \{ \phi_{\alpha\beta}^{l'l'',P}(0k, l''k') + \phi_{\beta\alpha}^{l'l'',P}(l''k', 0k) \} \exp\{i\vec{q}\vec{x}(l'')\}$$

en lugar de la expresión (11.4) deducida anteriormente. Para los términos $l'k' \neq 0k$ se cumple la simetría y la expresión se reduce a la anterior, pero para los términos $l'k' = 0k$ hay que aplicar la condición de invariancia sobre esta forma, no teniendo sentido físico cada término $\phi_{\alpha\beta}^{l'l'}(0k, 0k)$ por separado sino su suma, que al ser simétrica en α y β , dará como resultado una matriz hermítica sin necesidad de que dicha condición sea impuesta adicionalmente. Por tanto, un tratamiento correcto de las ecuaciones básicas de movimiento produce automáticamente una matriz hermítica de forma que los valores propios sean reales, como es de esperar físicamente.

Alternativamente, la función potencial puede ser calculada a partir de una forma analítica (20, 21) en cuyo caso dicha función es, automáticamente, invariante bajo traslaciones y rotaciones del cristal (22). Aún en este caso, los "self-terms" no suelen calcularse analíticamente sino que se obtienen a partir de las condiciones de invariancia usuales (2), en cuyo caso vuelve a plantearse el carácter hermítico de la matriz dinámica así como la relación entre este método y el analítico en el que todas las constantes de fuerza son calculadas a partir de las derivadas de la función potencial. Puede demostrarse (17) que si la función potencial se expresa como suma de términos que dependen de distancias entre pares de átomos, los "self-terms" calculados a partir de las condiciones de invariancia traslacionales son simétricos y si, además, la configuración es la de equilibrio, los "self-terms" calculados a partir de la invariancia rotacional son también simétricos, dando lugar, por tanto, a una matriz hermítica. Si se cumplen estas condiciones, la utilización de las relaciones de invariancia y el método analítico dan lugar a idénticos resultados (22); por el contrario, si la condi-

ción de equilibrio no se cumpliera, el método de los "self-terms" daría lugar a una matriz no hermítica, mientras que el método analítico que produce, por definición, constantes de fuerza simétricas nos llevaría a una función potencial que no es invariante bajo una rotación.

En el cálculo de los "self-terms" mediante el método analítico pueden emplearse las expresiones de las constantes de fuerza externas en función de las constantes atómicas individuales, particularizando para $k'_i = 0$; sin embargo, si bien para las de los tipos traslación-traslación, traslación-rotación y rotación-traslación pueden utilizarse directamente, para el cálculo de las del tipo rotación-rotación hay que añadir un término adicional (23) que procede de tomar términos hasta el segundo orden, en el desarrollo de los desplazamientos atómicos en función de las coordenadas de rotación. Con esta salvedad pueden calcularse analíticamente todas las constantes de fuerza sin hacer distinción entre ellas, y el formalismo de los "self-terms" resulta innecesario.

11.5. Cuantización de los modos normales y funciones termodinámicas.

Hasta ahora se ha desarrollado la teoría de la dinámica reticular utilizando el formalismo de la Mecánica Clásica para obtener las frecuencias y modos de vibración. Sin embargo, si queremos obtener los desplazamientos reales de los átomos en un cristal, a una temperatura T , así como el comportamiento termodinámico del sólido es necesario considerar la cuantización de dichas vibraciones. Vimos anteriormente que cualquier desplazamiento de un átomo podía expresarse como una combinación lineal de desplazamientos normales de coeficientes $A(\vec{q}_j)$, denominados coordenadas normales, de forma que un desplazamiento cualquiera queda descrito mediante dichas coordenadas cuando se eligen como vectores bá-

sicos los modos normales de vibración. En función de dichas coordenadas el Hamiltoniano del sistema toma la forma:

$$H=T+V= \frac{1}{2}m_c \sum_{\vec{q}} \sum_j \dot{A}^*(\vec{q},j) \dot{A}(\vec{q},j) + \frac{1}{2}m_c \sum_{\vec{q}} \sum_j \omega_j^2(\vec{q}) A^*(\vec{q},j) A(\vec{q},j)$$

es decir, este cambio de coordenadas convierte a T y V en dos formas cuadráticas diagonales y el cristal resulta formalmente equivalente a un sistema de osciladores independientes, correspondiendo una coordenada normal a cada uno, cuyas ecuaciones son de la forma:

$$\ddot{A}(\vec{q},j) + \omega_j^2(\vec{q}) A(\vec{q},j) = 0$$

y, en cada modo normal, sólo la coordenada normal correspondiente varía según la ecuación anterior, mientras que el resto no sufre cambio alguno. En un desplazamiento arbitrario, cada modo contribuye con una energía dada por:

$$E_j(\vec{q}) = m_c \omega_j^2(\vec{q}) |A(\vec{q},j)|^2$$

obteniéndose la siguiente importante expresión para los desplazamientos:

$$\vec{u}(\vec{l},k) = (m_c N)^{-1/2} \sum_{\vec{q}} \sum_j \left\{ \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \right\}^{1/2} \vec{e}(\vec{q}|k) \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{x}(\vec{l})\} \exp\{-i\omega_j(\vec{q})t\}$$

(11.6)

Dado que los modos normales son independientes la energía correspondiente a cada uno, a una temperatura T , está dada por la expresión de la energía media de un oscilador cuántico unidimensional en equilibrio térmico:

$$E_j(\vec{q}) = \frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{\exp\{\hbar\omega_j(\vec{q})/KT\} - 1}$$

que, en el límite clásico $\hbar\omega_j(\vec{q}) \ll KT$, se convierte en $E_j(\vec{q}) = KT$, límite de equipartición de la energía, en el que todos los modos contribuyen con la misma energía KT .

Como es bien sabido, el comportamiento termodinámico de un sistema puede describirse a partir de los llamados potenciales termodinámicos, cuyo nexo con la descripción microscópica del sistema establece la Mecánica Estadística, mediante la función de partición del sistema:

$$Z = \sum_m e^{-E_m/KT}$$

donde la suma se extiende a todos los niveles de energía posibles del sistema. Para un cristal, a temperatura finita, la condición de estabilidad viene expresada por el mínimo del potencial de Gibbs $G = F + pV = U - TS + pV$ donde F es la función de energía libre, S la entropía, U la energía interna y p y V la presión y el volumen respectivamente. Para un cristal ideal, en el que no existen cambios químicos, la energía interna puede considerarse como suma de la energía de empaquetamiento o energía a $0K$, ϕ , más la energía vibracional, y la entropía como debida exclusivamente a los estados vibracionales.

Según la Mecánica Estadística la función G puede calcularse según:

$$G = -KT \ln Z + \phi + PV$$

donde Z es la función de partición vibracional y ϕ la energía potencial y, en el caso de un cristal armónico, adopta la forma:

$$G = KT \sum_{\vec{q}} \sum_j \ln \{ 1 - \exp [-\hbar \omega_j(\vec{q}) / KT] \} + \sum_{\vec{q}} \sum_j \hbar \omega_j(\vec{q}) / 2 + \phi + PV$$

siendo el segundo término E_0 , la contribución energética del punto cero de vibración.

De igual forma, se obtiene para la energía de vibración:

$$E_{vib} = \sum_{\vec{q}} \sum_j \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{\exp\{\hbar \omega_j(\vec{q}) / KT\} - 1} + E_0$$

pudiéndose calcular la entropía como $S = (U - F) / T$.

Estos resultados pueden expresarse en función de la distribución de frecuencias sin más que sustituir la suma sobre todos los modos por una integral respecto a ω e introduciendo el factor $6NZg(\omega)$ cuya normalización corresponde al número de modos presentes en el cristal.

Si la aproximación de sólido rígido es válida, la formulación externa proporciona la contribución externa a las funciones termodinámicas, mientras que la contribución interna puede calcularse a partir del espectro de frecuencias de la molécula en estado libre. Sin embargo, existe un caso en el que la contribución externa es fundamental y es el de los cristales mo-

leculares polimorfos en los que, al ser la contribución interna o molecular prácticamente la misma para las diferentes formas cristalinas, es la contribución reticular la que determina la estabilidad de cada una de ellas.

11.6. Simetría y dinámica reticular.

La simetría presente en el cristal simplifica, en gran manera, la resolución de las ecuaciones de movimiento de los átomos mediante la utilización de la teoría de grupos (Apéndice A), ya que existen propiedades de las vibraciones, independientes del campo de constantes de fuerza utilizado, que dependen sólo de la simetría del cristal. De hecho, ya hemos utilizado la simetría de traslación del medio al buscar soluciones de la forma de ondas planas para dichas ecuaciones, como consecuencia de la existencia del subgrupo invariante de las traslaciones reticulares T , aunque se pueden deducir otras consecuencias como resultado de considerar el grupo espacial de simetría del cristal.

La aplicación de los conceptos de la teoría de representaciones de grupos simplifica el estudio de las vibraciones cristalinas y la solución en forma de onda plana, buscada intuitivamente, surge de forma natural al aplicar dicha teoría. El punto de partida son las ecuaciones de movimiento de los átomos del cristal que, adoptando condiciones cíclicas de contorno, constituyen un sistema de $3nN$ ecuaciones en el formalismo de Born-von-Kármán tradicional, y de $6ZN$ ecuaciones en el formalismo externo. El problema de encontrar los modos normales puede tratarse de forma análoga al de las vibraciones moleculares, considerando el paralelepípedo de N celdas como una molécula gigante; los modos normales se obtienen al resolver la ecuación de valores

proprios que resulta de sustituir soluciones de tipo armónico $\vec{U}(t) = \vec{U} \exp(i\omega t)$ en las ecuaciones de movimiento:

$$D\vec{U} = \omega^2\vec{U}$$

y en la que D es una matriz de orden $3nN$ con elementos

$$D_{\alpha\beta}(l_i, l'_i) = (m_i m'_i)^{-1/2} \phi_{\alpha\beta}(l_i, l'_i)$$

y \vec{U} un vector de $3nN$ dimensiones, que representa los desplazamientos de todos los átomos de la macrocelda. Si el cristal es invariante bajo una operación de simetría S , la forma escalar $\omega^2 = \vec{U}^{-1} D \vec{U}$ debe ser invariante bajo dicha operación:

$$\vec{U}^{-1} D \vec{U} = \vec{U}'^{-1} D' \vec{U}' = \vec{U}^{-1} S^{-1} D' S \vec{U}$$

siendo \vec{U}' y D' los transformados de \vec{U} y D según la operación S . Resulta así

$$D = S^{-1} D' S$$

Por otra parte, al ser indistinguible el cristal antes y después de aplicar la operación S , se sigue que $D = D'$ de donde $SD = DS$; es decir, la matriz D conmuta con todas las operaciones de simetría que dejan invariante al cristal. Ahora bien, si dos operadores conmutan, al aplicar el primer operador a un vector propio del segundo se obtiene un vector propio correspondiente al mismo valor propio; es decir, los vectores propios del segundo operador constituyen una base para una representación del primero. Aún más, esta representación es irre-

ducible ya que cada subespacio formado por los vectores propios correspondientes a un valor propio dado, es invariante bajo la acción del operador y dicho subespacio no puede dividirse en dos que no se solapen bajo dicha acción.

11.6.i. Simetría de traslación.

Llegamos a la conclusión, por tanto, de que los vectores propios de D forman una base para una representación irreducible del grupo espacial y, en particular, del subgrupo de las traslaciones reticulares. Como es sabido, las representaciones irreducibles de dicho subgrupo son monodimensionales y, por tanto, la representación irreducible en el espacio de $3nN$ componentes de los desplazamientos atómicos tendrá forma diagonal, con elementos de la forma $\exp(i\vec{q}\vec{T})$. Si utilizamos como base canónica las coordenadas cartesianas de los átomos, la matriz que representa una traslación \vec{T} en dicha base será, en general, reducible y estará dada por la ley de transformación bajo una traslación:

$$\vec{x}(l) \xrightarrow{(\vec{E}|\vec{T})} \vec{x}'(l) = \vec{x}(l - \vec{T})$$

Como ningún átomo permanece invariante bajo una traslación, la matriz que representa la traslación en esta base tendrá todos los elementos de la diagonal nulos, por tanto, su traza también nula. Como una transformación de semejanza no modifica la traza, la representación irreducible ha de ser de traza nula, por lo que, atendiendo a la propiedad $\sum_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{T}) = 0$ si $\vec{T} \neq 0$ (Apéndice A), se llega a la conclusión de que todos los vectores \vec{q} permitidos aparecen el mismo número de veces en la representa-

bles, es decir, forman una base en la cual la representación es irreducible. Con la obtención de estos vectores, el problema parece estar solucionado y, sin embargo, no es así; en efecto, si una representación irreducible apareciese una sola vez en la reducción de la representación reducible, el correspondiente vector de simetría sí sería un vector propio de D , pero cada representación irreducible aparece $3n$ veces, lo que quiere decir que un vector de simetría correspondiente a un vector \vec{q} dado será, en general, una combinación lineal de vectores propios, que se transforman según la representación irreducible \vec{q} , pero correspondientes a valores propios de D distintos. Los vectores de simetría, por tanto, corresponden a un valor propio de T igual a $\exp(i\vec{q}\vec{r})$, pero no a un valor propio definido de D ; los vectores propios que buscamos son combinaciones lineales de vectores de simetría correspondientes a la misma representación repetida $3n$ veces, por lo que, expresada D en la base de vectores de simetría, adquirirá una forma diagonal por bloques, correspondiendo cada bloque a una representación irreducible \vec{q} distinta y siendo la dimensión de cada bloque $3n$.

En conclusión, se ha factorizado la matriz D , de dimensión $3nN$, en N matrices de dimensión $3n$, correspondiendo los vectores propios de cada bloque a soluciones \vec{u} que, bajo una traslación se comportan según:

$$(E|\vec{r})\vec{u} = \exp(i\vec{q}\vec{r})\vec{u}$$

con lo que se ha reducido el problema de valores propios a uno de dimensión $3n$. Este resultado es análogo al obtenido en un apartado anterior, al buscar soluciones en forma de onda plana, ya que estas soluciones se transforman bajo una traslación como las representaciones irreducibles del grupo de traslaciones. Las coordenadas de simetría, correspondientes a la representación irreducible \vec{q} del grupo de traslaciones, son de la forma:

$$w_{\alpha}(\vec{q}i) = N^{-1/2} \sum_l \exp\{i\vec{q}\vec{x}(l)\} u_{\alpha}(li) m_l^{1/2}, \quad i=1, \dots, n$$

de la que se deduce la relación inversa:

$$u_{\alpha}(li) = N^{-1/2} \sum_{\vec{q}} \exp\{i\vec{q}\vec{x}(l)\} w_{\alpha}(\vec{q}) m_l^{-1/2}$$

que es la forma de onda plana que buscamos como solución y que define el cambio de base $u_{\alpha}(li)$ a la $w_{\alpha}(\vec{q}i)$, que diagonaliza la matriz D por bloques. Puede comprobarse que $w_{\alpha}(\vec{q}i)$ se transforma según la representación irreducible \vec{q} del grupo de las traslaciones:

$$w_{\alpha}(\vec{q}i) \xrightarrow{(E|\vec{T})} w'_{\alpha}(\vec{q}i) = \exp(i\vec{q}\vec{T}) w_{\alpha}(\vec{q}i)$$

y, también, que los elementos de la matriz dinámica, es decir, de cualquiera de los bloques $3n \times 3n$ en que hemos descompuesto D , corresponden a las constantes de fuerza expresadas en las nuevas coordenadas $w_{\alpha}(\vec{q}i)$:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q} | i i') = \frac{\delta^2 \phi}{\delta w_{\alpha}^*(\vec{q}i) \delta w_{\beta}(\vec{q}i')}$$

es decir, no hay acoplamiento en el desarrollo de la energía potencial entre coordenadas correspondientes a distintas representaciones \vec{q} y \vec{q}' del grupo de traslaciones:

$$\phi = 1/2 \sum_{\vec{q}} \sum_{i i'} \sum_{\alpha \beta} w_{\alpha}^*(\vec{q}i) D_{\alpha\beta}(\vec{q} | i i') w_{\beta}(\vec{q}i')$$

11.6.11. Grupo espacial de simetría.

Haciendo uso sólo de la simetría traslacional, se ha reducido el problema $3nN$ -dimensional a N problemas $3n$ -dimensionales independientes, cada uno correspondiente a un vector de onda \vec{q} distinto; veamos, ahora, si la simetría completa del grupo espacial aporta alguna condición adicional. Consideremos, para ello, un nuevo grupo, denominado grupo del vector de onda, formado por el conjunto de operaciones $(R|\vec{c})$ de G , cuya parte rotacional deja invariante la exponencial $\exp(i\vec{q}\vec{r})$:

$$\exp(i\vec{q}\vec{r}) = \exp(iR\vec{q}\vec{r})$$

o bien

$$R\vec{q} = \vec{q} + \vec{G} \quad (11.7)$$

Es fácil demostrar que este conjunto de operaciones forma un subgrupo de G , denominado grupo del vector de onda $G(\vec{q})$, que contiene a su vez, como subgrupo, a las traslaciones, por lo que podemos clasificar, por la izquierda, los elementos de G respecto a su subgrupo $G(\vec{q})$:

$$G = (R_1|\vec{c}_1)G(\vec{q}) + (R_2|\vec{c}_2)G(\vec{q}) + \dots + (R_s|\vec{c}_s)G(\vec{q})$$

donde $(R_i|\vec{c}_i)$ representan aquellas operaciones de G cuya parte rotacional convierte a \vec{q} en un vector esencialmente distinto, es decir, que no se cumple la relación (11.7). El conjunto de los s vectores \vec{q}_i que se obtienen aplicando las operacio-

nes R_i a \vec{q} se denomina "estrella" de \vec{q}

$$R_i \vec{q} = \vec{q}_i, \quad i=1, \dots, s$$

Veamos ahora cómo se transforma el subespacio correspondiente a la representación irreducible \vec{q} , bajo la acción de un elemento del grupo $G(\vec{q})$. Sea ψ un vector correspondiente al subespacio de dimensión $3n$ que pertenece a \vec{q} , por lo que

$$(E|\vec{T})\psi = \exp(i\vec{q}\vec{T})\psi$$

y, si aplicamos un elemento $(R|\vec{E})$ del grupo $G(\vec{q})$:

$$\psi' = (R|\vec{E})\psi$$

Bajo la acción de una traslación ψ' se transforma según

$$\begin{aligned} (E|\vec{T})\psi' &= (E|\vec{T})(R|\vec{E})\psi = (R|\vec{E})(E|R^{-1}\vec{T})\psi = (R|\vec{E})\exp\{i\vec{q}(R^{-1}\vec{T})\} = \\ &= (R|\vec{E})\exp\{i(R\vec{q})\vec{T}\}\psi = \exp\{i(R\vec{q})\vec{T}\}\psi' = \exp\{i(\vec{q}'\vec{T})\}\psi' \end{aligned}$$

es decir, que ψ' también se transforma bajo una traslación según \vec{q}' . El subespacio que se transforma en una traslación según \vec{q}' es, pues, invariante bajo la acción de $G(\vec{q})$ y constituye una base para una representación de $G(\vec{q})$; esta representación será, en general, reducible y, mediante una adecuada elección de los vectores del subespacio que forman la base, podrá ser reducida.

Llegamos, así, al importante resultado de que cada submatriz $3n \times 3n$, correspondiente a un vector \vec{q} - que en realidad es la matriz dinámica para dicho vector de onda - tiene la simetría de $G(\vec{q})$; son por tanto, las representaciones irreducibles de dicho grupo las que poseen interés para su resolución.

Para buscar las representaciones del grupo $G(\vec{q})$ distingamos entre vectores \vec{q} situados en el interior de la zona de Brillouin y vectores situados en la frontera de zona; en ambos casos, la parte rotacional de los elementos de $G(\vec{q})$ forman un grupo, $G_0(\vec{q})$, que es un subgrupo del grupo puntual del cristal, definido como el conjunto de operaciones del grupo puntual que dejan invariante al vector de onda \vec{q} . Si el vector de onda está situado en el interior de la zona de Brillouin, entonces la condición de invariancia de \vec{q} es de la forma $R\vec{q} = \vec{q}$, siendo $\vec{t} = 0$, ya que ninguna operación de simetría puede enviar a \vec{q} fuera de la zona de Brillouin.

Cualquier elemento de $G(\vec{q})$ puede escribirse en la forma

$$(R|\vec{t}) = (E|\vec{t})(R|\vec{v})$$

siendo \vec{v} una traslación fraccionaria primitiva, que será cero si el grupo es simórfico. La representación de $(R|\vec{t})$, en el subespacio correspondiente a \vec{q} , será

$$D(R|\vec{t}) = \exp(i\vec{q}\vec{t}) D(R|\vec{v})$$

donde $D(R|\vec{v})$ es la representación en dicho subespacio de $(R|\vec{v})$ y, por el mismo razonamiento:

$$D(R|\vec{t}) = \exp\{i\vec{q}(\vec{t} + \vec{v})\} \Gamma(R)$$

donde queda por determinar $\Gamma(R)$, que depende de R , por lo que existirán muchos elementos en $G(\vec{q})$ a los que corresponda la misma matriz $\Gamma(R)$: todos aquellos que pertenezcan a la misma clase en la descomposición

$$G(\vec{q}) = (R_1 | \vec{c}_1)T + (R_2 | \vec{c}_2)T + \dots$$

Para determinar $\Gamma(R)$ imponemos la condición de que se cumpla la ley

$$(R_1 | \vec{v}_1) (R_2 | \vec{v}_2) = (R_1 R_2 | R_1 \vec{v}_2 + \vec{v}_1)$$

en términos de las representaciones

$$(R_1 | \vec{v}_1) (R_2 | \vec{v}_2) = \exp(i\vec{q}\vec{v}_1) \exp(i\vec{q}\vec{v}_2) \Gamma(R_1) \Gamma(R_2)$$

La representación del producto es de la forma:

$$\begin{aligned} \exp\{i\vec{q}(R_1 \vec{v}_2 + \vec{v}_1)\} \Gamma(R_1 R_2) &= \exp(i\vec{q}R_1 \vec{v}_2) \exp(i\vec{q}\vec{v}_1) \Gamma(R_1 R_2) = \\ \exp\{i(R_1^{-1} \vec{q}) \vec{v}_2\} \exp(i\vec{q}\vec{v}_1) \Gamma(R_1 R_2) &= \exp(i\vec{q}\vec{v}_2) \exp(i\vec{q}\vec{v}_1) \Gamma(R_1 R_2) \end{aligned}$$

y, por comparación, se obtiene $\Gamma(R_1) \Gamma(R_2) = \Gamma(R_1 R_2)$

es decir, las matrices $\Gamma(R)$ constituyen las representaciones normales del grupo puntual $G_0(\vec{q})$, que figuran tabuladas en múltiples referencias (25).

Si el vector \vec{q} se encuentra en la frontera de zona, la con-

dición de invariancia del vector \vec{q} es $R\vec{q} = \vec{q} + \vec{G}$, con $\vec{G} \neq 0$, es decir, un vector \vec{q} en la frontera de zona puede transformarse en otro, también en la frontera y tales que difieran en un vector \vec{G} . En este caso, la representación correspondiente al producto adquiere la forma:

$$\begin{aligned} \exp\{i\vec{q}(R_1\vec{v}_2 + \vec{v}_1)\} \Gamma(R_1 R_2) &= \exp\{i(R_1^{-1}\vec{q})v_2\} \exp(i\vec{q}\vec{v}_1) \Gamma(R_1 R_2) = \\ &= \exp\{i(\vec{q} - R_1^{-1}\vec{G})\vec{v}_2 + i\vec{q}\vec{v}_1\} \Gamma(R_1 R_2) = \exp\{i(\vec{q}\vec{v}_2 + \vec{q}\vec{v}_1)\} \exp\{-i\vec{G}(R_1\vec{v}_2)\} \times \\ &\times \Gamma(R_1 R_2) = \exp\{i\vec{q}(\vec{v}_2 + \vec{v}_1)\} \exp\{i(R_1^{-1}\vec{q} - \vec{q})\vec{v}_2\} \Gamma(R_1 R_2) \end{aligned}$$

resultando, en general:

$$\Gamma(R_1 R_2) = \exp\{i(\vec{q} - R_1^{-1}\vec{q})\vec{v}_2\} \Gamma(R_1) \Gamma(R_2)$$

lo que indica que $\Gamma(R)$ no es una representación normal del grupo puntual $G_0(\vec{q})$, debido al factor exponencial, si bien, para puntos interiores de la zona de Brillouin o para grupos simétricos en los cuales \vec{v}_2 es nulo, sí coincide con las representaciones ordinarias del grupo puntual.

Para paliar este problema se introduce el concepto de representaciones proyectivas del grupo puntual, definidas de la forma:

$$\Gamma(R_1) \Gamma(R_2) = \gamma(R_1, R_2) \Gamma(R_1 R_2)$$

donde el factor asociado γ es

$$\gamma(R_1, R_2) = \exp\{i(R_1^{-1}\vec{q} - \vec{q})\vec{v}_2\}$$

y que sólo para grupos no simmórficos y en puntos de la frontera de zona es distinto de la unidad. Al igual que para los grupos puntuales, existen referencias (26, 27) en las que se encuentran tabuladas las representaciones proyectivas de los grupos $G_0(\vec{q})$, en los distintos puntos de la zona de Brillouin, para todos los grupos espaciales.

Una vez conocidas las representaciones Irreducibles, mediante la fórmula de reducción (A.1) puede saberse el número de veces que cada una aparece en la representación 3n-dimensional. Dado que esta es la forma que adoptan los operadores de simetría cuando se expresan en la base de los vectores propios de $D(\vec{q})$, dichos vectores se comportarán, bajo una operación de simetría, según dichas representaciones Irreducibles, lo que permite una clasificación de los vectores propios, adscribiéndoles a aquella representación bajo la cual se transforman. Aún más, salvo en el caso de una degeneración accidental, es decir, que no tiene su origen en la simetría cristalina, la dimensionalidad de las representaciones Irreducibles condiciona la degeneración de los valores propios $\omega^2(\vec{q})$; si la dimensionalidad de una representación es p, dado que el transformado de un vector propio mediante una operación de simetría es otro vector propio, correspondiente al mismo valor propio, existirán p vectores propios correspondientes a la misma frecuencia y, por tanto, la degeneración de un valor propio coincide con la dimensión de la correspondiente representación Irreducible.

Por otro lado, dado que el subespacio Invariante bajo $G(\vec{q})$ es, de por sí, Irreducible frente a las traslaciones, podemos hacer abstracción de éstas, de modo que es el grupo cociente $G(\vec{q})/T$, isomorfo al grupo $G_0(\vec{q})$, el que determina las propiedades de los vectores y valores propios de la matriz dinámica. Esto es evidente, dado que las matrices $I(R)$ son idénticas para aquellos elementos del grupo $G(\vec{q})$ que difieren en una traslación, siendo, por tanto, una representación del grupo cociente $G(\vec{q})/T$.

11.6.111. Simetría de inversión temporal.

Junto a las restricciones que la simetría cristalina espacial imponen sobre las soluciones de las ecuaciones de movimiento de la red cristalina, existen otras que se derivan de la propia naturaleza de las ecuaciones de movimiento. En Mecánica Clásica las ecuaciones dinámicas de un sistema cerrado son invariantes frente a una inversión de las velocidades de todas las partículas, cambio equivalente a $t \rightarrow -t$, es decir, a una inversión en el tiempo; en efecto, las fuerzas que actúan sobre el sistema, al estar dadas por las derivadas segundas de las coordenadas respecto al tiempo, no cambian y el movimiento obtenido es también una posible solución de movimiento para el sistema.

Dado que el cristal puede considerarse como un sistema aislado, podemos hacer uso del principio de inversión temporal y usar las mismas ecuaciones de movimiento para calcular los desplazamientos para el movimiento invertido, que correspondería a una onda que se propaga en dirección opuesta:

$$u_{\alpha}(\vec{r}) = u_{\alpha}(-\vec{q} | i) \exp\{i[-\vec{q}\vec{x}(\vec{r}) - \omega(-\vec{q}) t]\}$$

que sustituida en las ecuaciones de movimiento

$$D(-\vec{q}) \vec{e}(-\vec{q} | j) = \omega_j^2(-\vec{q}) \vec{e}(-\vec{q} | j)$$

y como

$$D(-\vec{q}) = D(\vec{q})^*$$

resulta

$$D^*(\vec{q}) \vec{e}^*(\vec{q}_j) = \omega_j^2(-\vec{q}) \vec{e}(-\vec{q}_j)$$

Por otra parte, tomando el complejo conjugado de la ecuación dinámica correspondiente al vector \vec{q} :

$$D^*(\vec{q}) \vec{e}^*(\vec{q}_j) = \omega_j^2(\vec{q}) \vec{e}^*(\vec{q}_j)$$

y comparando las dos ecuaciones, se obtiene que el conjunto de vectores y valores propios de ambas deben ser idénticos:

$$\omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(-\vec{q})$$

y

$$\vec{e}^*(\vec{q}_j) = \vec{e}(-\vec{q}_j)$$

relaciones ya mencionadas anteriormente y que son consecuencia directa de la simetría de inversión temporal, siendo válidas, por tanto, incluso en cristales que sólo poseen la simetría traslacional. Sin embargo, la simetría de inversión temporal puede proporcionar degeneraciones, aparte de la anterior, $\omega^2(\vec{q}) = \omega^2(-\vec{q})$, si \vec{q} y $-\vec{q}$ pertenecen a la misma "estrella". En efecto, si existen operaciones $(R_{\vec{v}})$ en el grupo espacial tales que $R_{\vec{v}}\vec{q} = -\vec{q}$, pueden obtenerse operadores que conmutan con la matriz dinámica de la forma $K(R_{\vec{v}})$, donde K es un operador que representa la conjugación compleja. Estos operadores tienen la propiedad de dejar invariante a la matriz dinámica y

deben ser añadidos a los derivados de la simetría espacial. Formalmente, por tanto, podemos ampliar el grupo $G(\vec{q})$ de las transformaciones que dejan invariante a la matriz dinámica a un nuevo grupo $G(\vec{q}, -\vec{q})$ de la forma:

$$G(\vec{q}, -\vec{q}) = G(\vec{q}) + K(R_{\vec{v}}|\vec{v})G(\vec{q})$$

donde $R_{\vec{v}}$ es un elemento del grupo puntual del cristal, tal que $R_{\vec{v}}\vec{q} = -\vec{q}$ y el problema es análogo al de clasificar las vibraciones cristalinas respecto a un subgrupo del grupo espacial. Dada una representación irreducible de un grupo, evidentemente será representación de cualquier subgrupo suyo, pero podrá ser irreducible o reducible. Si es irreducible respecto al subgrupo, la dimensionalidad de la representación no varía y la clasificación respecto al subgrupo proporciona una igual degeneración del problema vibracional, pero si, por el contrario, es reducible, la clasificación respecto al subgrupo proporciona una degeneración menor que la auténtica, debido a que no hemos considerado toda la simetría del cristal. En este caso, el grupo espacial $G(\vec{q})$ juega el papel de subgrupo, por lo que la adición de estos nuevos operadores que conmutan con la matriz dinámica, puede variar la degeneración.

Formalmente, el problema se reduce a encontrar las representaciones irreducibles del nuevo grupo $G(\vec{q}, -\vec{q})$ y estudiar su dimensionalidad; sin embargo, el operador K es antiunitario y antilineal por lo que las representaciones del grupo $G(\vec{q}, -\vec{q})$, llamadas correpresentaciones, tienen características distintas de las de los grupos unitarios. Por ello, si simplemente se desea saber la existencia de degeneraciones adicionales debidas a la simetría de inversión temporal, no suelen calcularse explícitamente las correpresentaciones, sino que se utiliza otro método más sencillo.

Supongamos que hemos clasificado las vibraciones cristalinas según las representaciones irreducibles del grupo $G(q)$; ca-

de subespacio de vectores propios correspondiente a una representación irreducible, es decir, a una frecuencia distinta, es invariante bajo todas las operaciones del grupo $G(\vec{q})$. La aparición de nuevas degeneraciones, debidas a la inclusión de los operadores antiunitarios $K(R_{\vec{v}})G(\vec{q})$, depende de la actuación de dichos operadores sobre cada subespacio irreducible de $G(\vec{q})$. Si cada subespacio es invariante bajo estas nuevas operaciones no hay modificación de la degeneración pero sí, por el contrario, una de estas operaciones transforma un subespacio en otro, perteneciente a una representación irreducible de $G(\vec{q})$ diferente, este segundo subespacio corresponderá a la misma frecuencia que el primero, aún cuando pertenezcan a representaciones irreducibles de $G(\vec{q})$ distintas, modificándose en este caso la degeneración prevista por la simetría espacial. El problema se reduce, pues, a obtener la representación irreducible de $G(\vec{q})$, bajo la cual se transforman los vectores obtenidos aplicando los operadores antiunitarios de $G(\vec{q}, -\vec{q})$ sobre el subespacio correspondiente a una representación irreducible dada. Si ambas representaciones son no equivalentes, el subespacio no es invariante frente a $G(\vec{q}, -\vec{q})$ y la degeneración se modifica; si por el contrario, las representaciones son equivalentes puede ocurrir que el subespacio sea invariante bajo $G(\vec{q}, -\vec{q})$, en cuyo caso la degeneración no se modifica, o bien que el subespacio se transforme en otro independiente, que pertenezca a la misma representación (una representación aparece en la reducción más de una vez), en cuyo caso la degeneración aumenta.

El problema de si los vectores transformados mediante las operaciones antiunitarias son linealmente dependientes o independientes puede ser analizado mediante los criterios de Frobenius-Schur, aplicados a problemas relacionados con el estado sólido por primera vez por Herring (28). En función de las representaciones proyectivas de $G_0(\vec{q})$ se calcula la suma (29):

$$V(\vec{q}) = \sum_{R \in G_0(\vec{q})} \gamma(\vec{q}, R, R) \chi^s(\vec{q}, (R, R)^2)$$

donde γ es un factor de fase dado por:

$$\gamma = \exp -i\{\vec{q} + (R_R)^{-1}\vec{q}\} \cdot \vec{V}(R_R)$$

y, dado que R_R transforma \vec{q} en $-\vec{q}$, $(R_R)^2$ pertenece a $G_0(\vec{q})$ por lo que el carácter $\chi^s(\vec{q}, (R_R)^2)$ es el carácter del elemento $(R_R)^2$ de $G_0(\vec{q})$ en la representación proyectiva s .

Deben considerarse, en este punto, tres casos distintos:

a) $\gamma(\vec{q}) = g$, orden del grupo.

En este caso, no hay degeneración adicional; las dos representaciones son equivalentes y el subespacio es invariante bajo $G(\vec{q}, -\vec{q})$.

b) $\gamma(\vec{q}) = -g$

En este caso hay degeneración adicional; las representaciones son equivalentes pero los vectores transformados corresponden a otro subespacio, que se transforma según la misma representación. Para ello es necesario que la representación aparezca un número par de veces en la reducción.

c) $\gamma(\vec{q}) = 0$

En este caso hay, también, degeneración adicional; las representaciones no son equivalentes, debiendo aparecer ambas representaciones el mismo número de veces en la reducción.

Existen dos casos en los que no es necesario buscar elementos en el grupo espacial, de la forma $(R_R | \vec{V})$, para obtener simetría de inversión temporal; estos dos casos corresponden al centro de la zona de Brillouin y a los vectores \vec{q} tales que $\vec{q} = \vec{G}/2$ y, en ellos, la matriz dinámica es real y el operador K

conmuta directamente con ella. La degeneración adicional puede ser analizada con el mismo criterio anterior siendo (29) $Y(\vec{q})$, respectivamente:

$$Y(0) = \sum_{R \in G_0} \chi^S(0, R^2) \quad \text{para } \vec{q} = 0$$

y

$$Y(\vec{G}/2) = \sum_{R \in G_0(\vec{q})} \exp 1/2 \{-i(\vec{G} + R^{-1}\vec{G})\vec{V}(R)\} \chi^S(\vec{G}/2, R^2)$$

para $\vec{q} = \vec{G}/2$.

III. OBTENCION DE LAS CURVAS DE DISPERSION.

El presente capítulo describe la aplicación del formalismo externo de la dinámica reticular de los sólidos moleculares, desarrollado en el capítulo anterior, y comprende dos apartados bien definidos: el primero, describe el método de cálculo que hemos desarrollado para la obtención de los modos de vibración de cristales moleculares, utilizando la aproximación cuasi-armónica y la hipótesis de sólido rígido y adoptando el modelo átomo-átomo para describir la función potencial. Una vez comprobado el correcto funcionamiento del programa, la segunda parte trata de la aplicación del método puesto a punto a un cristal molecular: la fase monoclinica del compuesto fenotiazina, para el que la hipótesis de sólido rígido resulta aceptable y el campo de fuerzas cristalino admite una representación adecuada en el contexto del modelo átomo-átomo, como ponen de manifiesto los resultados obtenidos.

III.1 Método de cálculo de las curvas de dispersión.

Para el cálculo de las curvas de dispersión hemos confeccionado un programa, escrito en lenguaje FORTRAN, que calcula los modos de vibración de cristales pertenecientes a los sistemas monoclinico y ortorrómbico, utilizando la aproximación armónica, el formalismo externo, ya descrito, y una fun-

ción potencial de pares, del tipo átomo-átomo. El programa está inspirado en el método expuesto por Pawley(2), y en él las derivadas necesarias para el cálculo de las constantes de fuerza se obtienen analíticamente y los "self-terms" se calculan separadamente, haciendo uso de las condiciones de invariancia, lo que produce resultados correctos, al ser la función potencial suma de pares, siempre que la configuración a partir de la cual se calculan las curvas de dispersión sea la de mínima energía (fuerzas y momentos nulos sobre cada molécula). Dado que la función potencial se elige empíricamente, la estructura experimental no corresponderá exactamente al mínimo de energía, aunque será muy próxima si la función potencial ha sido bien elegida; por ello, en general, es necesario un proceso previo de minimización de la energía potencial mediante rotaciones y traslaciones de las moléculas dentro de la celda unidad hasta obtener la configuración teórica de equilibrio, cuya proximidad con la estructura experimental constituye una primera prueba de que el campo de fuerzas elegido es adecuado. En este proceso de minimización, partiendo de la estructura experimental, se minimiza la energía en función de los grados de libertad de la celda unidad, compatibles con la simetría espacial, mediante un procedimiento de Newton-Raphson(32).

A partir de la configuración teórica, así obtenida, se calculan las constantes de fuerza del formalismo de Born-von-Kármán tradicional entre pares de átomos que, en el caso en que los potenciales átomo-átomo $V(r)$ sean centrales, es decir, función sólo de la distancia r entre pares de átomos II' , adquieren la forma(11):

$$\phi_{\alpha\beta}(l'k', l''k''II') = \left. \frac{\partial^2 V_{II'}(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \right|_0 = \left\{ -\frac{1}{r} V'_{II'}(r) \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right] - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} V''_{II'}(r) \right\} \Big|_0$$

Al utilizar el sistema de ejes principales de la molécula, si la molécula k a la que pertenece el átomo i y la molécula k' a la que pertenece i' están relacionadas por la operación espacial $(R|\vec{c})$, cada derivada parcial ha de calcularse en el sistema principal propio de cada molécula, adoptando el tensor de fuerzas la forma:

$$\phi(iki, i'k'i') = -\vec{e}(k) \left(V_{j_1 j_1}^{ii} - \frac{V_{j_1 j_1}^{i i'}}{r} \right) \vec{e}^T(k') - \frac{V_{j_1 j_1}^{i i'}}{r} G$$

donde $e_\alpha = r_\alpha / r$, el paréntesis expresa que el vector está calculado en el sistema de ejes principales propio de k ó de k' y G es la operación que transforma un vector expresado en el sistema de k' al sistema de k y tiene la forma:

$$G = J(k)^{-1} R J(k)$$

siendo R la parte rotacional de la operación del grupo espacial que transforma k en k' .

A continuación, se calculan los tensores de fuerzas en el formalismo externo utilizando las expresiones (II.5), evaluando la contribución de cada par $i i'$ de átomos a los tensores, en función de rotaciones y traslaciones moleculares, y sumando luego para todos los pares posibles entre dos moléculas. Para cada par de átomos, en el formalismo externo, el tensor puede expresarse en un espacio de 6 dimensiones, de las que las tres primeras corresponden a traslaciones y las otras tres a rotaciones. En forma compacta se obtiene:

$$\phi(0ki, i'k'i') = \begin{bmatrix} \phi & & \vdots & \phi R(k'i') \\ \dots & \dots & \vdots & \dots \\ -R(ki)\phi & & \vdots & -R(ki)\phi R(k'i') \end{bmatrix} \quad (III.1)$$

donde $\phi = \phi(0k_i, l'k'_{l'})$ y

$$R(k_i) = \begin{bmatrix} 0 & x_3(k_i) & -x_2(k_i) \\ -x_3(k_i) & 0 & x_1(k_i) \\ x_2(k_i) & -x_1(k_i) & 0 \end{bmatrix}$$

siendo $\phi(0k, l'k') = \sum_i \sum_{l'} \phi(0k_i, l'k'_{l'})$ y $x_\alpha(k_i)$ la coordenada del átomo i , expresada en el sistema principal de la molécula k .

Si la operación R que relaciona los sistemas principales es impropia, el triedro transformado no es directo, pero las relaciones anteriores siguen siendo válidas siempre que tomemos como rotación positiva, en el triedro inverso, una rotación en el sentido horario.

Los "self-terms" se calculan mediante las condiciones de invariancia que, utilizando el espacio de 6 dimensiones, adquieren la forma compacta:

$$\phi(0k, 0k) = - \sum_{l'k'} \phi(0k, l'k') \begin{bmatrix} G^{-1} & & & G^{-1}R(k') \\ & \dots & & \dots \\ & & \dots & \dots \\ 0 & & & s G^{-1} \end{bmatrix}; \quad s = \det R$$

(111.2)

donde $R(k')$ tiene la misma forma de $R(k_i)$ pero con las coordenadas del origen del sistema de ejes de k' expresadas en el sistema de k . Aquí sí tiene importancia el carácter propio o

impropio de la operación R , ya que los "self-terms" expresan cambios de energía debidos a desplazamientos de la propia molécula, que se calculan como suma de cambios debidos a desplazamientos de la molécula considerada y de otra diferente, por lo que, si el convenio de rotación positiva es distinto para ambas, debe incluirse un factor s que unifique dicho convenio.

Con el objeto de reducir el volumen de cálculo, tanto en el proceso de minimización de la energía como en la obtención de las constantes de fuerza se considera una distancia máxima de interacción de forma que si dos átomos están separados por una distancia superior a la de corte, se supone despreciable la interacción entre ambas. El valor de esta distancia de corte debe elegirse de modo que un aumento de ella no produzca resultados significativamente distintos.

Una vez obtenidos los tensores de fuerza, se calcula la matriz dinámica en la forma:

$$D(\vec{q}) = \begin{bmatrix} D(\vec{q}|11) & \dots & D(\vec{q}|1Z) \\ \vdots & & \vdots \\ D(\vec{q}|Z1) & \dots & D(\vec{q}|ZZ) \end{bmatrix}$$

siendo Z el número de moléculas de la celda unidad. La primera fila de esta matriz está compuesta por bloques 6×6 cada uno de los cuales representa la interacción de la molécula $k=1$, tomada como molécula de referencia, con el conjunto de todas las moléculas del tipo k ($k=1, \dots, Z$), obtenidas aplicando a la de referencia una operación del grupo espacial $S = (R|\vec{v})$ junto con una traslación reticular; si hay Z moléculas en la celda unidad habrá Z operadores del tipo $(R|\vec{v})$ que, aplicados a la molécula de referencia, generan la celda unidad. En realidad, só-

lo es necesario calcular los tensores de fuerzas del tipo $\phi(01, 1'k')$, es decir, aquellos que relacionan la molécula de referencia con todas las demás del cristal, que corresponden a la primera fila de la matriz $D(\vec{q})$, ya que cualquier otro bloque, correspondiente a otra fila, puede ser reducido a uno de la primera fila, correspondiente a otro vector de onda \vec{q} distinto. En efecto, sea S una operación que transforma la molécula de referencia en la molécula k ; si aplicamos al cristal y a un vector de onda \vec{q} la operación S^{-1} , la molécula k pasa a ocupar el lugar de la molécula $k=1$ y cada molécula k' , obtenida a partir de la de referencia mediante la operación U , pasa a ocupar la posición $S^{-1}U$, en tanto que el vector de onda \vec{q} se transforma en $R^{-1}\vec{q}$. Dado que cada molécula se refiere a su propio sistema de coordenadas, que también gira con R^{-1} , se cumple:

$$D(\vec{q}|kk') = D(R^{-1}\vec{q}|1 S^{-1}Uk)$$

formándose, por este procedimiento el resto de la matriz dinámica. Una vez obtenida, se procede a su diagonalización mediante el método de Householder(33); sin embargo, este método diagonaliza matrices reales y simétricas, por lo que es necesario descomponer la matriz dinámica, hermítica, en su parte real, simétrica, y su parte imaginaria, antisimétrica:

$$D(\vec{q}) = A + Bi$$

El problema de valores propios, una vez descompuesta en ambas partes, toma la forma:

$$(A + Bi)(u + vi) = \lambda(u + vi)$$

$$Au - Bv = u$$

$$Bu + Av = v$$

que, en forma matricial, puede escribirse:

$$\begin{bmatrix} A & & & -B \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ B & & & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ \\ \\ v \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} u \\ \\ \\ v \end{bmatrix}$$

Los valores propios, doblemente degenerados, de esta matriz real y simétrica coinciden con los de la matriz hermítica, así como los vectores propios, y pueden ser obtenidos mediante el método de Householder.

El programa de cálculo que hemos desarrollado, cuyo diagrama de flujo puede verse en la Fig.1, utiliza como datos de partida las constantes reticulares y las coordenadas fraccionarias de los átomos de la molécula de referencia que, junto con las operaciones de simetría, permiten generar el cristal completo. Son también datos de entrada los parámetros de la función potencial y la tabla del grupo cociente de operaciones, necesaria para obtener todos los bloques de la matriz dinámica. El tensor de inercia se calcula inicialmente en un sistema ortogonal de coordenadas, fijo en el cristal, elegido de forma que el eje y coincide con \vec{b}^* , el eje x con \vec{a} y el eje z perpendicular a los dos anteriores. Una vez calculado el tensor de inercia de la molécula de referencia, se diagonaliza con objeto de obtener el sistema de ejes principales así como los momentos de inercia principales, necesarios para construir las coordenadas reducidas. A continuación, se calculan los tensores de fuerzas utilizando la expresión (III.1) y los self-

terms" (III.2) , considerando las interacciones hasta un radio de corte máximo, y se construye la matriz dinámica, para el vector de onda deseado, que, más tarde, se diagonaliza. Dado que los operadores de simetría están expresados en función de los vectores básicos del cristal, para generar el cristal se utilizan las coordenadas atómicas fraccionarias, mientras que para calcular los tensores de fuerzas hay que transformarlas a cartesianas al objeto de calcular las distancias entre pares de átomos, así como el sistema de ejes principales de la molécula y las matrices G.

III.2. Función potencial.

La forma de función potencial más extendida en el contexto de la aproximación de pares es una función átomo-átomo del tipo Buckingham, $V_{ij}(r) = -A_{ij}/r^6 + B_{ij}\exp(-C_{ij}r)$, en la que la parte repulsiva se describe mediante un término exponencial, sin justificación teórica pero que ofrece ventajas de cálculo, y la parte atractiva mediante una función inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre átomos. Los coeficientes A, B y C son constantes características del par atómico, ajustables empíricamente a partir de datos experimentales, tales como calores de sublimación, estructura cristalina y datos espectroscópicos. Dichas funciones potenciales se suponen universales(34), de forma que, al depender sólo del par implicado, son transferibles de una molécula a otra, aceptándose igualmente la aditividad de dichas funciones para describir el potencial intermolecular, responsable del empaquetamiento exhibido por cada cristal molecular.

Existe en la bibliografía (35,36,37,38,39) una gran variedad de parámetros potenciales ajustados empíricamente, especialmente para hidrocarburos, que han sido las moléculas más

extensamente estudiadas mediante el método átomo-átomo y para las que mejores resultados se han obtenido. De entre ellos, y tras algunas pruebas, hemos seleccionado para los átomos del tipo C y H los parámetros de Williams(38) que, hasta el momento, han demostrado ser los de mayor aceptación(40,41,42) especialmente en el cálculo de factores térmicos cristalográficos(43). Otros potenciales, tales como los de Mirskaya(39), si bien reproducían correctamente la estructura experimental, proporcionaron valores de los parámetros térmicos de vibración bastante alejados de los experimentales. Para las interacciones en las que intervienen átomos de S y N, no existen en la bibliografía muchos parámetros disponibles y, por otro lado, su bondad es más discutible; en nuestro caso, sin embargo, al ser los átomos de S y N minoría frente al resto y ser, además, átomos interiores, apantallados en gran parte por los átomos más externos de la molécula, cabe esperar que la dinámica reticular esté controlada, básicamente, por las interacciones entre átomos del tipo C y H. Los parámetros seleccionados para los átomos de S y N son los ajustados por Mirskaya(44,45) que ya han sido utilizados en alguna ocasión(46).

Si bien lo ideal es obtener un conjunto autoconsistente de parámetros de potencial para los distintos tipos de interacciones, en orden a reducir el número de parámetros a ajustar y a poder relacionar parámetros para distintos tipos de átomos, obtenidos de distintas fuentes, se suele emplear ciertas reglas de combinación para obtener los parámetros correspondientes a interacciones mixtas, a partir de los parámetros característicos de las interacciones entre dos átomos del mismo tipo. Para los términos atractivos y repulsivos del potencial se utiliza, a menudo, la regla de la media geométrica de Mason y Riche(47), que lleva a $A_{ij}=(A_{ii}A_{jj})^{1/2}$, $B_{ij}=(B_{ii}B_{jj})^{1/2}$ y $C_{ij}=(C_{ii}+C_{jj})/2$. Sin embargo, resultados teóricos y experimentales sugieren que la media geométrica es válida sólo para la energía total de interacción y no para cada término por separado, lo que conduce a reglas de combinación diferentes. Este es el método seguido por Mirskaya(48), que da lugar a pará-

metros A_{ij} que no cumplen exactamente la media geométrica, lo que es un inconveniente para la utilización del método de Ewald-Bertaut-Williams para evaluar las sumas reticulares de la energía de Van der Waals, por lo que hemos mantenido la media geométrica para el parámetro A, la media aritmética para el C, y B se ajustado de forma que el mínimo de la función potencial mixta coincida con la media aritmética de las distancias correspondientes al mínimo de las funciones potenciales de los dos átomos de que se trate. Este procedimiento proporciona curvas de potencial muy próximas a las obtenidas con el método anterior, con la ventaja de mantener la media geométrica para el parámetro A. En la Tabla 1 se muestran los parámetros de potencial utilizados junto con la distancia de equilibrio, o mínima energía (r_0), y la profundidad del pozo de potencial (ϵ_m), y en la Fig.2 se representan las curvas correspondientes a las interacciones no mixtas.

III.3. Estructura de equilibrio.

Una vez elegidos los parámetros de potencial es necesaria una minimización de la energía cristalina, previa al cálculo de las curvas de dispersión, para ajustar la estructura experimental al mínimo de energía potencial. Como hemos indicado, el punto de partida son las coordenadas fraccionarias de los átomos en la celda, obtenidas mediante estudios de difracción. Sin embargo, el escaso poder dispersor de los átomos de hidrógeno para los rayos X los sitúa en el límite de resolución de dicho análisis y, por otro lado, las longitudes de enlace C-H obtenidas por difracción de rayos X son algo más cortas que las obtenidas mediante difracción de neutrones, por lo que hemos ajustado las posiciones de los átomos H a la longitud de enlace 1.09 Å, manteniendo los ángulos de enlace experimentales. Este desplazamiento de los átomos de H ha sido empleado

Tabla 1. Parámetros de potencial

$$V(r) = -A/r^6 + B \exp(-Cr)$$

	A (KJ/molÅ ⁶)	B (KJ/mol)	C (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	ϵ_m (J/mol)
C-C	136.3	20071.2	3.60	3.88	-22.8
C-H	29.9	2103.8	3.67	3.30	-11.5
H-H	6.5	637.0	3.74	3.37	-2.2
N-N	62.2	10080.0	3.78	3.59	-16.8
S-S	563.0	56400.0	3.49	3.88	-91.2
C-N	92.0	14275.1	3.69	3.73	-18.9
C-S	277.0	32732.4	3.54	3.88	-45.6
H-N	20.2	1562.9	3.76	3.19	-9.3
H-S	60.7	3753.0	3.61	3.34	-21.8
N-S	187.1	23573.5	3.63	3.73	-38.4

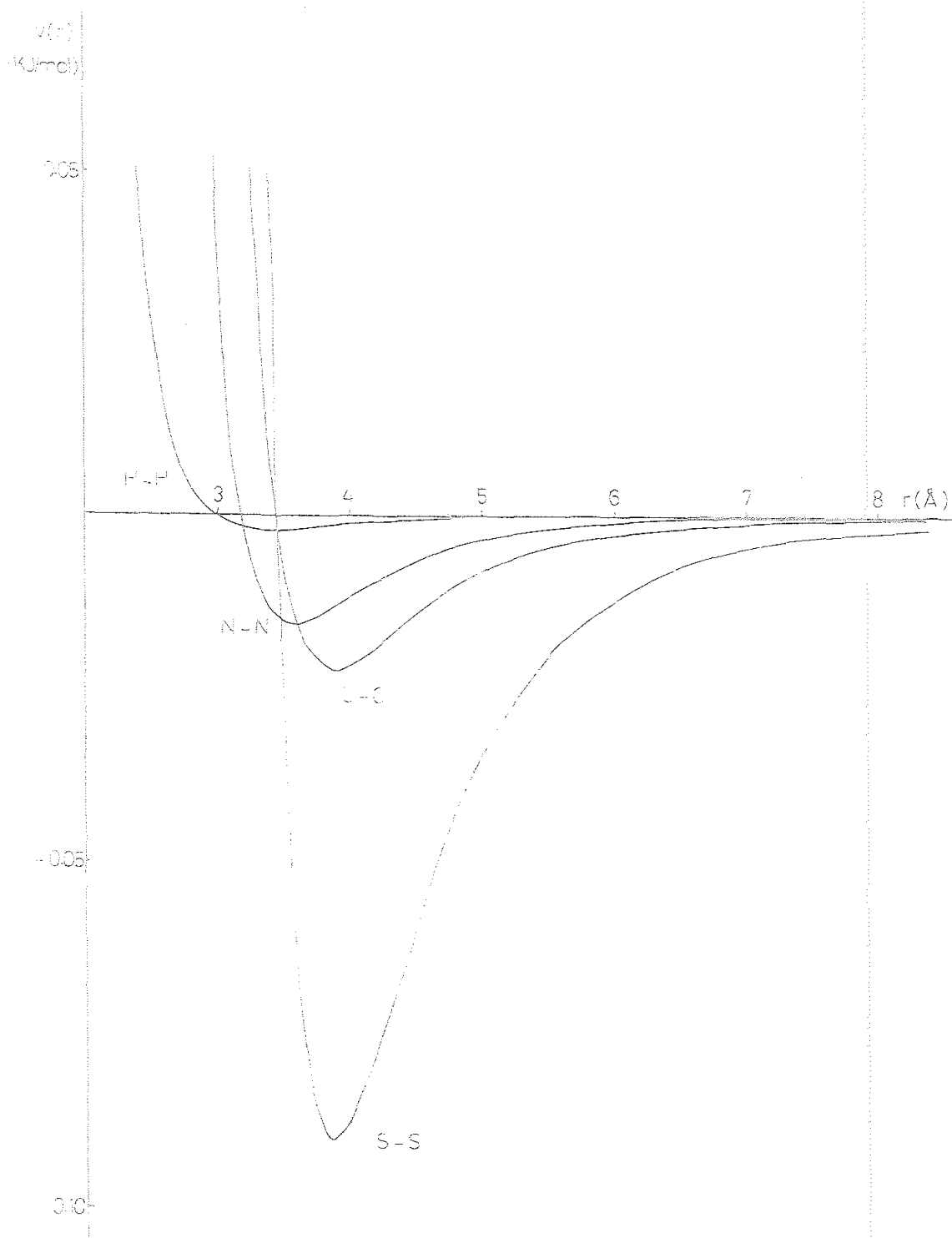


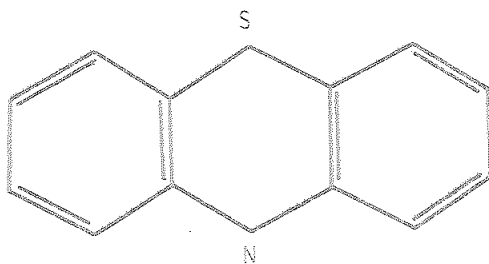
Fig.2. Curvas de energia potencial de interacciones no mixtas.

por diversos autores(49,50) a fin de corregir los efectos de polarización de la distribución electrónica detectada por los rayos X y proporciona un mejor acuerdo entre las frecuencias de vibración teóricas y experimentales así como un mejor ajuste de los factores térmicos cristalográficos.

Tanto para la minimización de la energía como para el cálculo de las curvas de dispersión hemos utilizado un radio de corte de 6 Å para las interacciones interatómicas, ya que, como hemos podido comprobar, un aumento de dicha distancia no altera significativamente la estructura cristalina de equilibrio calculada ni las frecuencias de vibración que, en algunos casos incluso empeoran ya que, generalmente, los parámetros de potencial se ajustan empíricamente utilizando dicho valor del radio de corte.

III.4. Modelo estructural inicial.

La fenotiazina, $C_{12}H_9S N$,



como otros compuestos de estructura molecular análoga, no presenta características favorables para la consecución de un empaquetamiento compacto al formarse el cristal, por lo

que exhibe polimorfismo, conociéndose dos fases cristalinas diferentes: una monoclinica(8), grupo espacial $P2_1$, y otra ortorrómbica(51), grupo espacial Pnma.

La variedad monoclinica cristaliza con dos moléculas por celda unidad, de parámetros:

$$\begin{aligned} a &= 7.82(3) \text{ \AA} \\ b &= 5.93(1) \text{ \AA} \\ c &= 10.70(8) \text{ \AA} \\ \beta &= 105.99^\circ (*) \end{aligned}$$

y las coordenadas fraccionarias de la base estructural se detallan en la Tabla 2.

Como ya se ha indicado, las posiciones de los átomos de hidrógeno se han modificado, conservando los ángulos de enlace, para obtener longitudes de enlace C-H de 1.09 Å. Las coordenadas resultantes para los átomos de hidrógeno, tras esta modificación de la estructura experimental, son las que figuran en la Tabla 3.

11.5. Análisis de las vibraciones.

En la Fig.3 se muestra la zona de Brillouin de la fenotiazina en la que los puntos y direcciones de simetría se no-

(*) En el artículo de referencia figura el valor $\beta = 74.01^\circ$; suplementario del valor utilizado por nosotros, que hemos tenido que alterar para hacer consistentes los datos estructurales.

Tabla 2. Coordenadas fraccionarias experimentales ($\times 10^4$).

	x/a	y/b	z/c
S	2247	4997	2636
N	367	629	2959
C(1)	3545	4384	5242
C(2)	3834	3139	6391
C(3)	2983	1094	6378
C(4)	1832	296	5254
C(5)	-2248	1414	1160
C(6)	-3155	2824	155
C(7)	-2490	4902	-38
C(8)	-869	5568	767
C(9)	84	4166	1749
C(10)	-598	2075	1973
C(11)	1531	1478	4104
C(12)	2420	3519	4105
H(1)	3970	5960	5380
H(2)	4750	3730	7120
H(3)	3140	170	7060
H(4)	1100	970	5230
H(5)	-2840	-130	1450
H(6)	-4330	2330	-460
H(7)	-3200	5950	-860
H(8)	-390	6940	750
H(N)	-170	-740	3060

Tabla 3. Coordenadas corregidas de los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c
H(1)	4013	6120	5394
H(2)	4865	3804	7212
H(3)	3174	-33	7209
H(4)	680	1356	5216
H(5)	-2830	-108	1445
H(6)	-4416	2293	-505
H(7)	-3196	5945	-856
H(8)	-287	7233	746
H(N)	-208	-836	3067

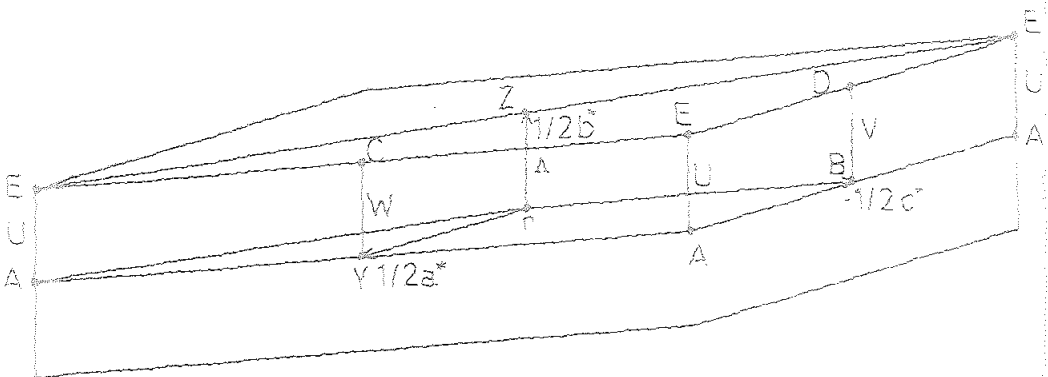


Fig.3. Zona de Brillouin de la fenotiazina.

tan siguiendo la nomenclatura de Bradley y Cracknell (27), de donde se han tomado también las representaciones irreducibles. En cristales monoclónicos la dirección de mayor interés es la coincidente con el eje \vec{b}^* (Δ) que, siguiendo el convenio de la referencia citada, coincide con el eje z; en efecto, en dicha dirección el grupo del vector de onda, $G(\vec{q})$, es el grupo espacial completo, formado por las operaciones $(E|000)$, $(C_{2z}|001/2)$ y todas las traslaciones reticulares, que posee dos representaciones proyectivas que se exponen en la Tabla 4,

	E	C_{2z}
$\Delta_1 (S)$	1	1
$\Delta_2 (A)$	1	-1

Tabla 4

Estas dos representaciones son monodimensionales, por lo que no existe degeneración a lo largo de la dirección Δ , siendo la primera simétrica y la segunda antisimétrica, respecto al eje de simetría binaria. Sin embargo, el eje binario helicoidal implica una traslación fraccionaria, por lo que la representación completa de la operación espacial se obtiene multiplicando la representación proyectiva por el factor $\exp(i\vec{q}\vec{v})$, igual a $\exp(iqb/2)$, de forma que tanto la representación Δ_1 como la Δ_2 rompen la simetría 2_1 del cristal. Por ello, la asignación del tipo S (simétrica) ó A (antisimétrica) a las vibraciones, si pertenecen respectivamente a Δ_1 ó Δ_2 , implica que

si aplicamos la operación $(C_{2z}|0\ 0\ 1/2)$ a un modo de vibración obtendremos, bien él mismo ó bien cambiado de signo pero no correspondiente al mismo instante, sino a un instante distinto, que es función del desfase $\exp(iqb/2)$.

Para el punto Z, situado en la frontera de zona, las representaciones proyectivas son las mismas que para la dirección Λ , a la cual pertenece, y, al ser $q = 2\pi b^*/2$, el factor de fase toma el valor 1, lo que conduce a que ambas representaciones sean conjugadas una de la otra. Dado que la matriz dinámica en dicho punto es real, el operador K de conjugación conmuta directamente con ella y al aplicar dicho operador a un vector propio, correspondiente a una representación, lo convierte en el conjugado, que pertenece a la otra representación, por ser conjugada de la primera. Por tanto, cada subespacio no es invariante bajo la acción de K, existiendo degeneración adicional debido a la simetría de inversión temporal que relaciona dos representaciones diferentes, pudiéndose comprobar que $\chi(\vec{q}) = 0$ (tipo c). En resumen, en el punto Z de la zona de Brillouin, las curvas de dispersión correspondientes a dos representaciones S y A se unen, presentando la misma frecuencia de vibración, por lo que las dos clases de representaciones degeneran por pares.

De lo expuesto anteriormente puede deducirse directamente que deben existir, a lo largo de la dirección Λ ; el mismo número de vibraciones correspondientes a S que a A siendo el total igual a 12, que es el número de grados de libertad de la celda unidad; sin embargo, este resultado puede obtenerse a partir de la expresión (A.1), que nos da el número de veces que una representación irreducible está contenida en una reducible:

$$n_i = 1/g \sum_{\alpha \in G} \chi(\alpha) \chi^{i*}(\alpha)$$

donde g es el orden del grupo, χ^i el carácter de la representación irreducible y χ la traza de la representación reducible.

El grupo espacial, en este caso, está formado por la identidad y la operación helicoidal, más todas las traslaciones y, admitiendo que la dimensión de la macrocelda utilizada para las condiciones de contorno es $L_1 \times L_2 \times L_3$, se obtiene $g = 2 \times L_1 \times L_2 \times L_3$. Dado que la representación de la operación espacial se obtiene multiplicando el factor de fase por la representación proyectiva, se obtiene, con $\alpha = (R | \vec{t})$:

$$n_i = 1 / (2 \times L_1 \times L_2 \times L_3) \sum_{\vec{t}} \sum_{R} \exp(i\vec{q}\vec{t}) \chi(R) \exp(-i\vec{q}\vec{t}) \chi^{i*}(R)$$

Igual a

$$n_i = 1/2 \sum_R \chi^{i*}(R) \chi(R) \quad (III.3)$$

donde hemos utilizado, para evaluar $\chi(\alpha)$, la propiedad de que el subespacio de $G(\vec{q})$ es irreducible respecto a las traslaciones, perteneciendo a la representación \vec{q} , por lo que, aunque el representante de α no sea irreducible respecto a $G(\vec{q})$, su componente traslacional siempre será irreducible y, por tanto, de forma exponencial.

El problema que se presenta a continuación es calcular la traza, $\chi(R)$, de la representación reducible y, para ello, tengamos en cuenta que el espacio sobre el que actúan la matriz dinámica y las operaciones de simetría es un espacio de 12 dimensiones, correspondientes a las 3 coordenadas de traslación y las 3 de rotación de cada molécula. Las operaciones espaciales pueden representarse por matrices 3×3 que actúan sobre las

coordenadas de traslación o de rotación de una molécula y, en nuestro caso, dichas matrices tienen la forma:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_{2z} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\chi(E) = 3$$

$$\chi(C_{2z}) = -1$$

siendo el eje de rotación el eje z; si hubiéramos utilizado el sistema de ejes principales de la molécula, la operación tendría una expresión distinta, pero con la misma traza. Por tanto, la representación 12-dimensional estará formada por bloques 3x3, que representan la actuación de las operaciones sobre las coordenadas de traslación o rotación de cada molécula. Puede ocurrir que, al aplicar una operación de simetría a una molécula, la transforme en otra diferente; en este caso, el bloque 3x3 correspondiente estará situado en posición no diagonal, de forma que relacione las coordenadas de la primera molécula con las de la segunda, y no contribuirá, por tanto, a la traza; por consiguiente, sólo contribuyen a la expresión anterior (III.3) aquellas operaciones que dejan invariantes alguna molécula, en cuyo caso el bloque correspondiente está situado en posición diagonal. Para el grupo espacial en estudio, la única operación que deja invariante las moléculas es la identidad, que tiene todos los bloques en posición diagonal y, por tanto, $\chi(E) = 12$. Se obtiene, así:

$$n(\Delta_1) = 1/2 \times 1 \times 12 = 6$$

$$n(\Delta_2) = 1/2 \times 1 \times 12 = 6$$

III.6. Curvas de dispersión y distribución de frecuencias.

Partiendo de la estructura experimental, descrita en el apartado III.4, y adoptando la aproximación cuasi-armónica, es decir, manteniendo las constantes reticulares experimentales a temperatura ambiente, hemos minimizado la energía cristalina variando todos los grados de libertad de la molécula compatibles con la simetría cristalina. La traslación del centro de masas de la molécula ha resultado ser de 0.05 Å y la rotación de 1.4°; las pequeñas diferencias entre las coordenadas atómicas antes y después de la minimización hacen pensar que la función potencial elegida representa, de forma adecuada, las interacciones presentes en el cristal. En la Tabla 5 figuran las coordenadas atómicas fraccionarias halladas después de la minimización y el acuerdo con los valores experimentales puede expresarse por el Índice R, que se calcula según $(\sum |x_\alpha(\text{cal}) - x_\alpha(\text{exp})|) / (\sum |x_\alpha(\text{exp})|)$, y cuyo valor resulta ser 0.03.

A partir de dicha configuración teórica de equilibrio, hemos calculado las curvas de dispersión a lo largo del eje \vec{b}^* , que pueden verse en la Fig.4, junto con la etiqueta de la representación a la que pertenecen. La adjudicación de representaciones se ha realizado a partir de la salida de ordenador correspondiente a los vectores propios, comparando las compo-

Tabla 5. Coordenadas teóricas de equilibrio ($\times 10^5$)

	x/a	y/b	z/c
S	21593	50657	26066
N	3576	6292	29139
C(1)	34680	44357	52104
C(2)	37791	31741	63550
C(3)	29647	11018	63346
C(4)	18282	2918	52077
C(5)	-22708	13686	11174
C(6)	-32027	27713	1173
C(7)	-25749	48752	-682
C(8)	-9661	55762	7393
C(9)	116	41836	17164
C(10)	-6330	20654	19329
C(11)	15062	14901	40619
C(12)	23586	35599	40703
H(1)	39050	61832	53686
H(2)	47980	38542	71784
H(3)	31758	-377	71616
H(4)	6576	13140	51733
H(5)	-28256	-1788	13969
H(6)	-44540	22138	-5447
H(7)	-32993	59133	-8826
H(8)	-4139	72605	7243
H(N)	-1912	-8570	30166

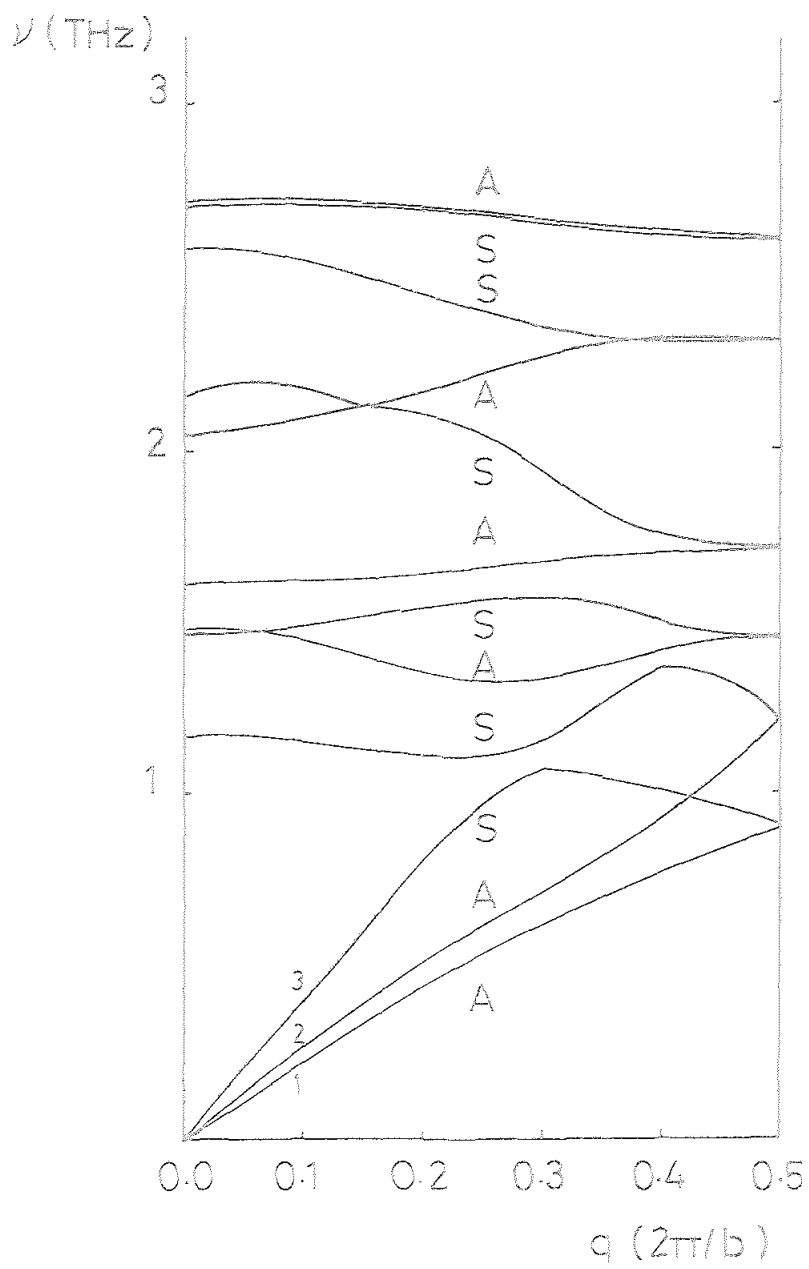


Fig.4. Curvas de dispersión de la fenotiazina en la dirección de b^* .

rentes correspondientes a la primera molécula con las de la segunda, relacionada con aquella mediante el eje helicoidal.

La función de distribución de frecuencias, en el formalismo de Born-von-Kármán, puede calcularse mediante un muestreo suficientemente denso en la zona de Brillouin, o mejor, en su unidad irreducible, eligiendo un intervalo de frecuencias, para una representación en forma de histograma, de acuerdo con la densidad del muestreo en orden a que la función no presente fluctuaciones importantes. En nuestro caso, hemos realizado una división de cada vector recíproco en 24 partes, obteniéndose un total de 41472 modos diferentes en la unidad irreducible, y un intervalo de frecuencia de $1\text{cm}^{-1} \sim 0.03\text{THz}$. En la Fig.5 puede compararse la función de distribución total obtenida, con las contribuciones traslacional y rotacional (Figs. 6 y 7), observándose que, en la región de bajas frecuencias, la distribución total se confunde, prácticamente, con la traslacional; ello indica el carácter predominantemente traslacional que corresponde a los modos acústicos. Por otro lado, puede comprobarse cómo el comportamiento parabólico (aproximación de Debye) desaparece en el límite de la zona óptica ($\sim 1\text{THz}$). En la zona de altas frecuencias hay un predominio libracional, que corresponde a los modos ópticos, aunque en ningún caso puede decirse que existe un carácter puramente traslacional o rotacional, sino mixto con predominio de uno u otro; es decir, tanto los modos acústicos como los ópticos tienen componentes de traslación y de rotación.

III.7. Funciones termodinámicas.

A partir de la distribución de frecuencias calculada he-

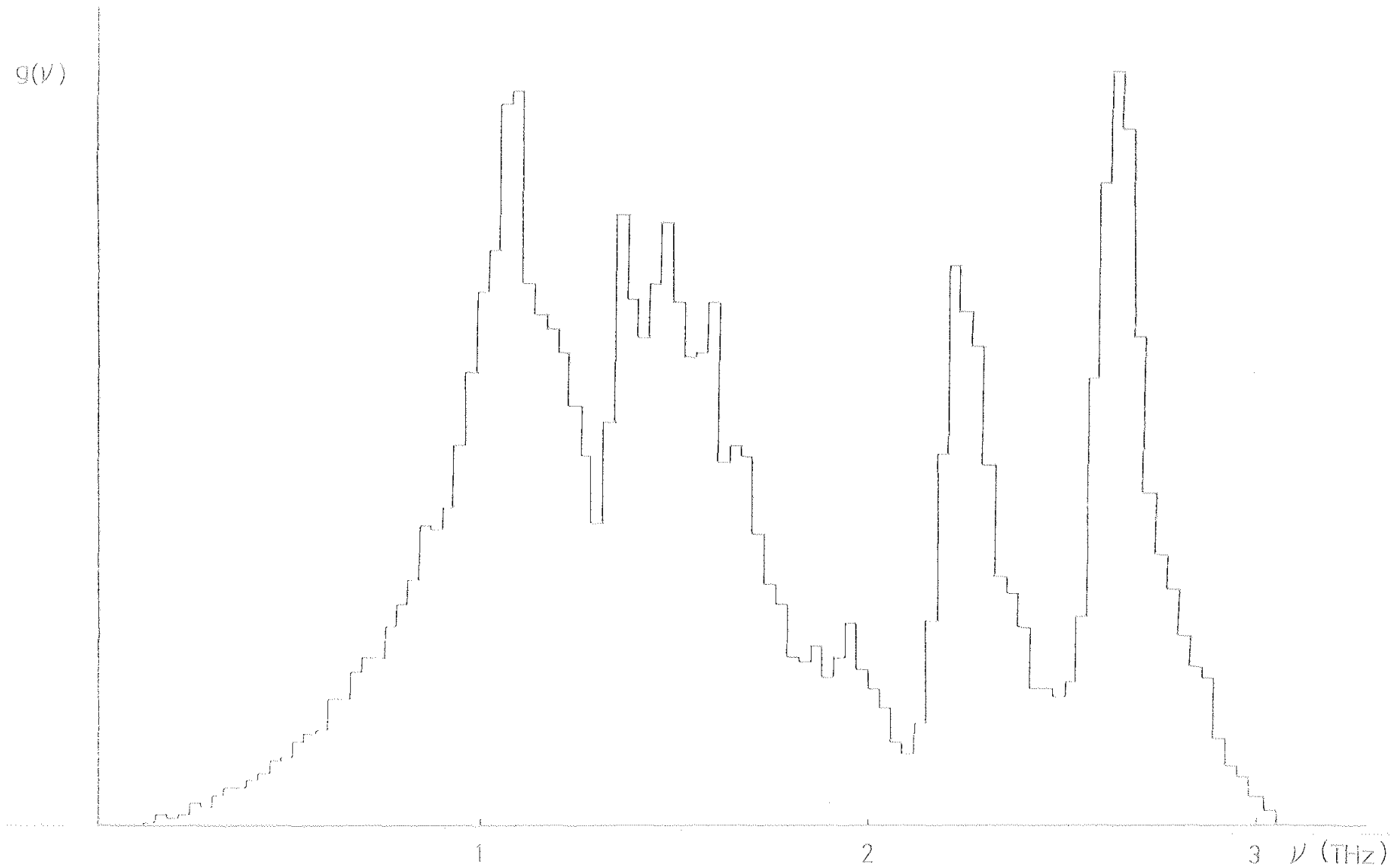


Fig.5. Función de distribución de frecuencias de los modos externos de la fenotiazina.

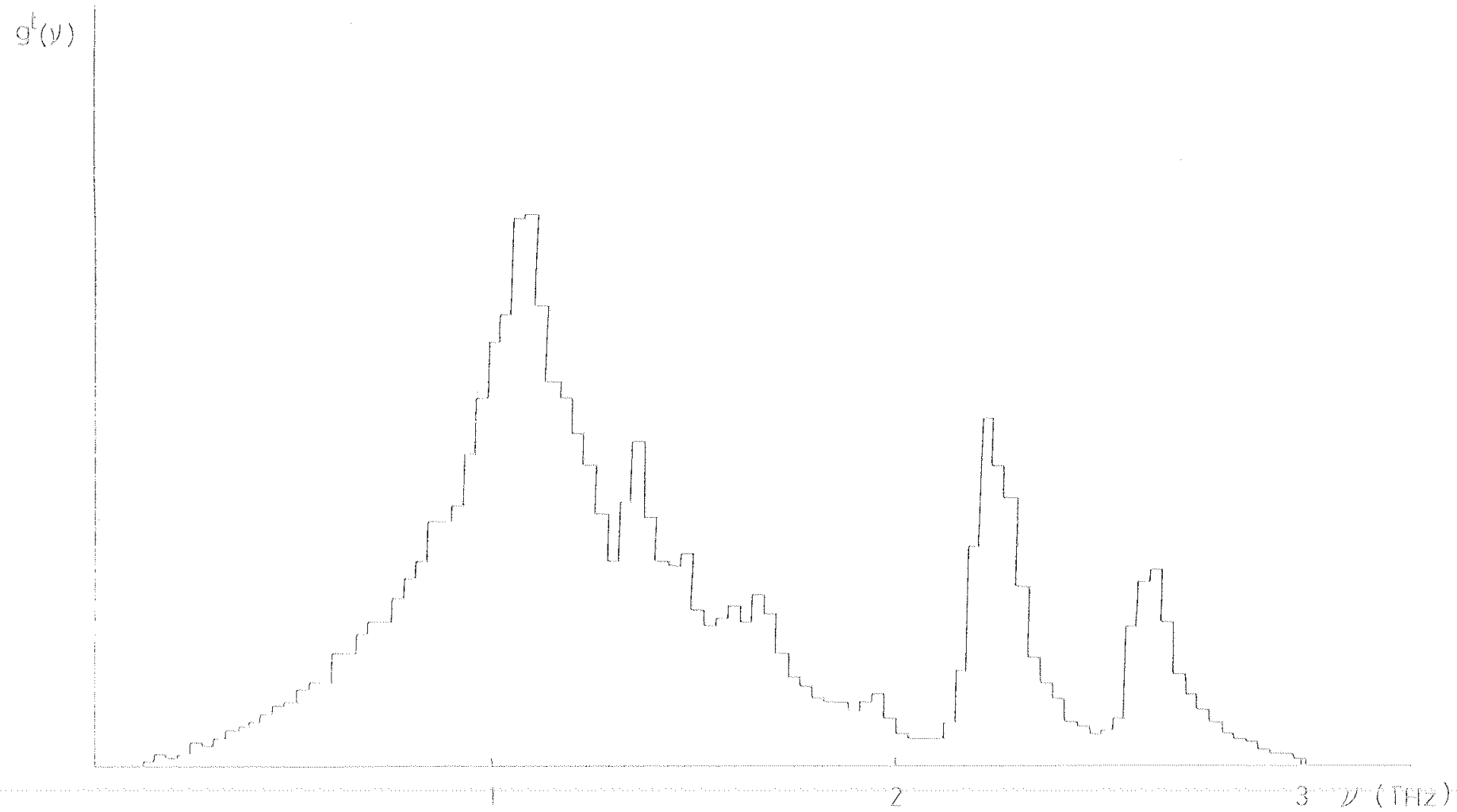


Fig.6. Función de distribución de frecuencias traslacional de la fenotiazina.

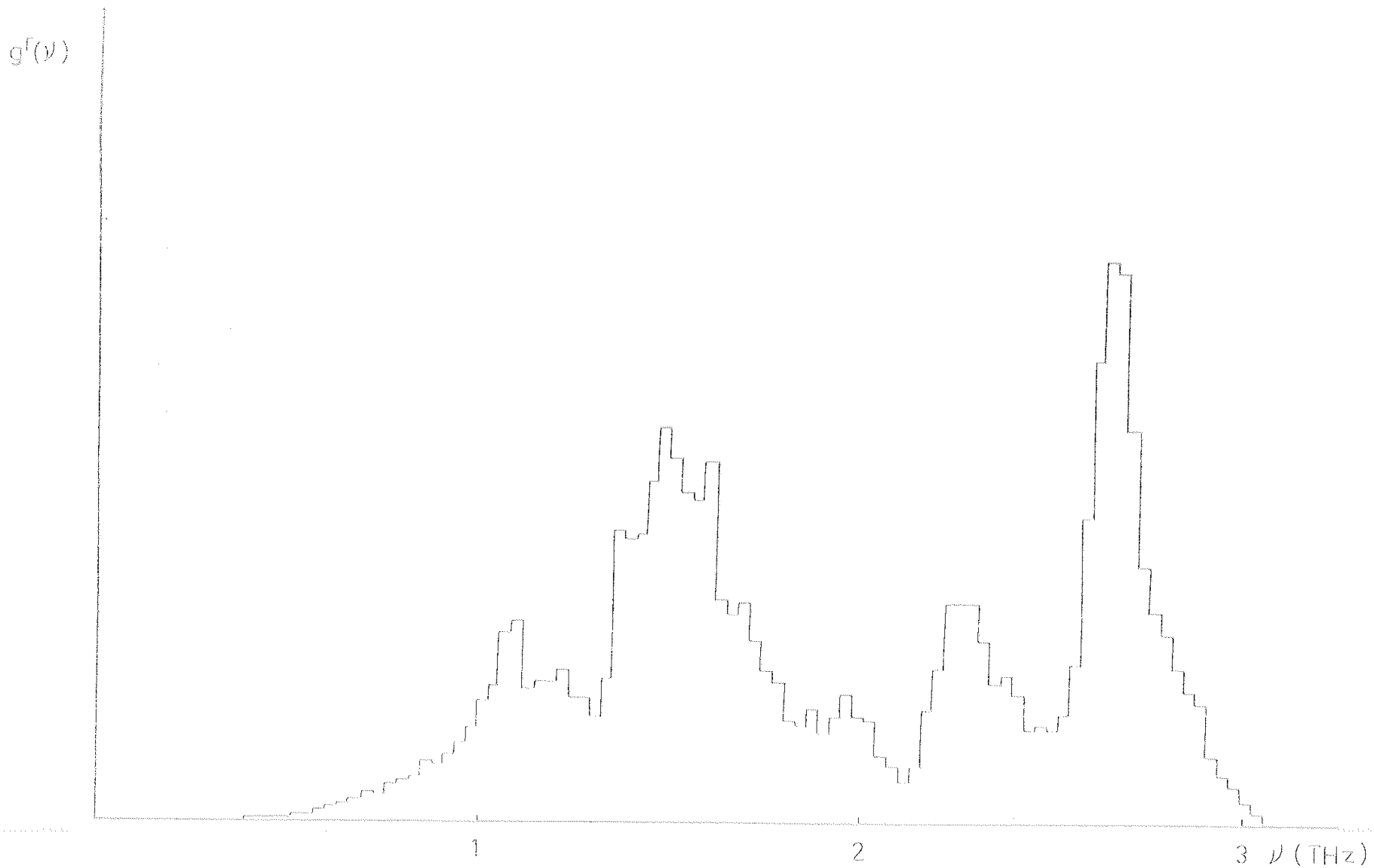


Fig.7. Función de distribución de frecuencias libracionales de la fenotiazina.

mos obtenido las contribuciones de los modos externos a las funciones termodinámicas U , F , G , así como a E_{vib} . Dichas funciones, como hemos podido comprobar, son poco sensibles a la densidad del muestreo utilizado, lo que puede asociarse a su carácter de promedio sobre toda la zona de Brillouin, junto con la lenta variación de la función \ln que aparece en la expresión de G ; en efecto, los resultados obtenidos para una división de cada vector recíproco en 24 y en 12 partes son idénticos y, por otro lado, no existe diferencia entre las funciones F y G a presión y temperatura ambiente, dado que el término pV es varios órdenes de magnitud inferior a los demás.

La energía de empaquetamiento, obtenida en el proceso de minimización, para un radio de corte de 6\AA , es -4.64 KJ/mol ; sin embargo, la energía total supone extender dicho límite al infinito o, en la práctica, a 15\AA (4), valor para el que se admite que la energía ha alcanzado su valor límite. Esto se traduce en un aumento considerable del tiempo de cálculo por lo que, para obtener una rápida convergencia de las sumas reticulares, hemos utilizado el método de Ewald-Bertaut-Williams (52) para evaluar el término atractivo $-A/r^6$, que es el que muestra una convergencia más lenta debido a su mayor alcance. Este método consiste en descomponer las sumas reticulares en una suma en el espacio real y otra en el espacio recíproco, cada una de ellas con una convergencia mucho más rápida que la de la suma original. Las condiciones de cálculo han sido: un límite de 6\AA en el espacio real y de 0.6\AA^{-1} en el recíproco, con una constante de convergencia (52) de 0.27, estimándose un error relativo en la suma reticular del orden de 10^{-4} . El valor obtenido para la energía potencial es -6.17 KJ/mol , lo que nos indica que el valor obtenido con el método usual para un radio de corte de 6\AA da cuenta del 75% de la energía cristalina. Los valores obtenidos para las funciones termodinámicas a $T = 300\text{K}$ y $p = 1\text{atm}$ son:

$$G = -7.37 \text{ KJ/mol}$$

$$E_{\text{vib}} = 0.86 \text{ KJ/mol}$$

$$E_0 = 0.11 \text{ KJ/mol}$$

$$U = -5.31 \text{ KJ/mol}$$

$$S = 6.87 \text{ J/mol}$$

El valor obtenido de E_{vib} es aproximadamente igual a $6RT$ lo que confirma que, a esta temperatura, es aplicable el principio de equipartición de la energía y nos encontramos en el límite clásico, como era lógico esperar al tratarse de un sólido molecular.

IV. EFFECTOS DE DIFRACCION DE LA DINAMICA RETICULAR.

IV.1. Dispersión de los rayos X por las vibraciones reticulares.

Es bien sabido que si sobre un cristal perfecto incide una radiación que, en las hipótesis cinemáticas, asimilamos a una onda plana monocromática, de vector de onda \vec{k} , se produce el fenómeno de difracción, apareciendo haces difractados en direcciones bien definidas, \vec{k}' , tales que $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$; se trata, además de un proceso elástico, es decir, las frecuencias de la radiación incidente y difractada son iguales. En presencia de vibraciones reticulares, es un hecho conocido de la teoría de la difracción cristalina que el efecto de dichas vibraciones, en los máximos de difracción, es una reducción de la intensidad de los mismos, dependiente de la amplitud de las vibraciones y, por tanto, de la temperatura a que se encuentra el cristal.

Pero, aparte de esta reducción de las intensidades de los máximos de difracción, correspondientes a este fenómeno de interacción elástica entre la radiación y la red cristalina conocido como difracción de Bragg, la presencia de ondas reticulares en el cristal induce un mecanismo de dispersión inelásti-

ca en el que entra en juego un cuanto de energía reticular o fonón, dando como resultado una onda dispersada de distinta energía que la incidente. Este fenómeno, denominado dispersión térmica difusa (TDS), tiene como efecto la aparición de intensidad dispersada en todos los puntos del espacio recíproco cumpliéndose, en primera aproximación, que la intensidad perdida, por efecto de la temperatura, en la dispersión elástica, localizada en los máximos de Bragg, aparece en forma de radiación dispersada inelásticamente y distribuida por todo el espacio recíproco; en el diagrama de difracción se hace notar como un fondo difuso -de ahí su nombre- sobre el que aparecen los máximos de difracción de Bragg. La presencia de radiación difusa puede tener su origen en cualquier tipo de imperfecciones (defectos) presentes en el cristal; sin embargo, aquí nos limitaremos al estudio de la dispersión difusa de origen térmico.

Según la teoría de la dispersión, la amplitud de la onda dispersada por un átomo y observada a una distancia R es

$$\psi \sim \frac{\phi_0}{R} e^{iKR} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

supuesto que R es mucho mayor que la longitud de onda de la radiación incidente. ϕ_0 es la amplitud dispersada a la distancia unidad y depende del átomo dispersor según

$$\phi_0 = -f_0 \frac{e^2}{mc^2} \vec{e}_{in} \cdot \vec{e}_{dis}$$

donde e y m son la carga y masa del electrón, c la velocidad de la luz y \vec{e}_{in} y \vec{e}_{dis} los vectores de polarización de la radiación incidente y dispersada y f_0 es el factor atómico de

dispersión, función del ángulo de dispersión y de la longitud de onda de la radiación incidente.

Supongamos ahora que en el cristal cada átomo i de la celda unidad l está separado de la posición de equilibrio $\vec{x}(li)$ mediante un desplazamiento dado por $\vec{u}(li)$ y admitimos que la amplitud de la onda incidente en todos los átomos del cristal es la misma, es decir, la dispersión es lo suficientemente débil como para que la energía de la onda dispersada sea despreciable frente a la incidente. Admitiremos también que los electrones siguen de forma instantánea el movimiento de los núcleos (aproximación adiabática), de forma que la dispersión puede calcularse suponiendo que la distribución electrónica del cristal es la superposición de las distribuciones atómicas individuales, situadas en las posiciones $\vec{r}(li) = \vec{x}(li) + \vec{u}(li)$, y que las distribuciones de los átomos en el cristal corresponden a las de los átomos aislados. Bajo estas hipótesis, la amplitud dispersada es, salvo una constante de proporcionalidad, de la forma:

$$A(\vec{s}) = \sum_l \sum_i f_i(\vec{s}) \exp\{i\vec{s}[\vec{x}(li) + \vec{u}(li)]\}$$

donde \vec{s} es el vector de dispersión

$$\vec{s} = \vec{k}' - \vec{k}$$

Dado que los desplazamientos pueden ser expresados como combinación de oscilaciones independientes, cada una con una frecuencia distinta, la frecuencia de la onda dispersada será diferente de la incidente; sin embargo, debido a que las frecuencias características de las vibraciones reticulares son del or-

den de 10^{12} s^{-1} y las de los rayos X del orden de 10^{18} s^{-1} , el cambio de frecuencia es despreciable. Por otro lado, los desplazamientos atómicos son función del tiempo, por lo que la intensidad que se observa experimentalmente es el promedio, sobre un tiempo mucho mayor que el periodo de vibración atómico; dicha intensidad, proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda dispersada, será:

$$I(\vec{s}) = \sum_{j,j'} \sum_{l,l'} f_j(\vec{s}) f_{j'}(\vec{s}) \exp\{i\vec{s}[\vec{x}(j,l) - \vec{x}(j',l')]\} \times$$

$$\times \langle \exp\{i\vec{s}[\vec{u}(j,l) - \vec{u}(j',l')]\} \rangle \quad (\text{IV.1})$$

donde el símbolo $\langle \rangle$ indica promedio en el tiempo. Los términos a los que afecta el promedio pueden desarrollarse en serie:

$$\exp i\vec{s}\vec{u} = 1 + i\vec{s}\vec{u} - 1/2 (\vec{s}\vec{u})^2 + \dots$$

Dentro de la aproximación armónica y admitiendo pequeños desplazamientos, utilizando la expresión (II.6), el valor medio de cada coordenada normal es cero y $\langle \vec{s}\vec{u} \rangle = 0$, y los términos superiores al segundo orden pueden despreciarse con lo que:

$$\langle \exp i\vec{s}\vec{u} \rangle = \exp\{-1/2 \langle (\vec{s}\vec{u})^2 \rangle\}$$

Utilizando esta expresión y el desarrollo de $\vec{u}(j,l)$ en función de las coordenadas normales, el argumento de la segunda exponencial de la expresión (IV.1) toma la forma:

$$\exp\left\{-1/2\left[(NM)^{-1/2}\sum_{\vec{q}}\vec{S}^{\vec{q}}\cdot\vec{e}^{\vec{q}}(1j)\left(\frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})}\right)^{1/2}\exp[i(\vec{q}\vec{x}(1))-\omega_j(\vec{q})t]\right]^2\right\}$$

$$\times \exp\left\{i(\vec{q}\vec{x}(1))-\omega_j(\vec{q})t\right\}$$

Las fases de los distintos modos son independientes, de forma que, al tomar el promedio en la expresión anterior, todas las contribuciones de los productos cruzados se anulan. Desarrollando esta expresión y sustituyendo en la de la intensidad dispersada, se obtiene una forma exponencial que, desarrollada en serie, toma la forma:

$$I(\vec{S}) = I_0 + I_1 + I_2 + \dots$$

donde

$$I_0 = \left| \sum_j f_j(\vec{S}) \exp(-W_j(\vec{S})) \exp(i\vec{S}\vec{x}(1)) \right|^2 \left| \sum_j \exp(i\vec{S}\vec{x}(1)) \right|^2$$

siendo $\exp(-W_j(\vec{S}))$

$$W_j(\vec{s}) = \frac{1}{2NM} \sum_{\vec{q}} \sum_j |\vec{s} \cdot \vec{e}(\vec{q} | j)|^2 \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})}$$

el factor de Debye-Waller y

$$\left| \sum_l \exp\{i\vec{s}\vec{x}(l)\} \right|^2 = \frac{(2\pi)^3 N}{V_c} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{s} - \vec{G})$$

siendo V_c el volumen de la celda unidad del cristal.

Esta expresión de I_0 , intensidad difractada elásticamente, es el producto de dos factores: uno de ellos, denominado factor de estructura y otro, conocido como función de Interferencia de Laue, que sólo toma valores distintos de cero - para un cristal infinito - en los nudos de la red recíproca, satisfaciendo la condición de Bragg de difracción:

$$\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$

de donde

$$I_0 = \frac{(2\pi)^3}{V_c} N |F(\vec{G})|^2 = \left| \sum_l f_l(\vec{G}) \exp(-W_l(\vec{G})) \exp(i\vec{G}\vec{x}(l)) \right|^2 \frac{(2\pi)^3 N}{V_c}$$

El factor exponencial es el denominado habitualmente factor de temperatura en cristalografía, y representa la disminución

ción de la intensidad de los máximos de difracción al variar la temperatura y, como podemos ver, depende de los vectores de polarización y de la energía de la onda reticular.

El siguiente término del desarrollo, I_1 , adquiere la forma:

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \frac{E_J(\vec{q})}{\omega_J^2(\vec{q})} \left| \sum_i M^{-1/2} f_i(\vec{S}) \exp(-W_i(\vec{S})) \vec{S} \cdot \vec{e}(\vec{q} | i) \exp\{i(\vec{S} + \vec{q}) \cdot \vec{x}(i)\} \right|^2 \left| \sum_i \exp\{i(\vec{S} + \vec{q}') \cdot \vec{x}(i)\} \right|^2$$

en la que, de nuevo, aparece la función de interferencia de Laue, de modo que sólo existirá valor distinto de cero para esta expresión si

$$\vec{S} = \vec{K} - \vec{K}' = \vec{G} - \vec{q}$$

por lo que

$$I_1(\vec{S}) = \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \frac{E_J(\vec{q})}{\omega_J^2(\vec{q})} \left| \sum_i M^{-1/2} f_i(\vec{S}) \exp(-W_i(\vec{S})) \vec{S} \cdot \vec{e}(\vec{q} | i) \right|^2 \times \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{x}(i)\} \left| \sum_i \exp\{i(\vec{S} + \vec{q}') \cdot \vec{x}(i)\} \right|^2 \frac{(2\pi)^3}{V_c} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{S} + \vec{q} - \vec{G})$$

Esta es la expresión de la intensidad dispersada en la dirección \vec{S} y será debida a aquel modo tal que $\vec{S} = \vec{G} - \vec{q}$ pero, dado que los modos están uniformemente distribuidos en la zona de Brillouin, con una densidad $N V_c / (2\pi)^3$, podemos integrar sobre todos los modos muy próximos a \vec{q} obteniendo la intensidad por unidad de volumen recíproco:

$$\frac{dI_1(\vec{S} = \vec{G} - \vec{q})}{d\vec{q}} = \frac{NS^2}{M} \sum_j \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})} |F_1(\vec{S}, \vec{q}, j)|^2 \quad (IV.2)$$

donde $F_1(\vec{S}, \vec{q}, j)$ es el factor de estructura de dispersión de primer orden:

$$F_1(\vec{S}, \vec{q}, j) = \sum_l f_l(\vec{S}) \exp(-W_l(\vec{S})) \vec{s} \cdot \vec{e}(\vec{q} | j) \exp\{i\vec{G} \cdot \vec{x}(l)\}$$

siendo \vec{s} un vector unitario en la dirección de \vec{S} . Por tanto, los modos de vector de onda \vec{q} dispersan en puntos del espacio dados por $\vec{S} = \vec{G} - \vec{q}$.

De igual forma, se obtiene para el término de segundo orden, denominado dispersión térmica de segundo orden, la expresión:

$$\frac{dI_2(\vec{S} = \vec{G} - \vec{q})}{d\vec{q}} = \frac{S^4}{2M^2} \sum_{\vec{q}'} \sum_{j'} \sum_{j''} \frac{E_{j'}(\vec{q}') E_{j''}(\vec{q}'')}{\omega_{j'}^2(\vec{q}') \omega_{j''}^2(\vec{q}'')} |F_2(\vec{S}, \vec{q}', j', \vec{q}'', j'')|^2 \quad (IV.3)$$

siendo $F_2(\vec{S}, \vec{q}', j', \vec{q}'', j'')$ el factor de estructura de dispersión difusa de 2º orden y $\vec{q} = \vec{q}' + \vec{q}''$:

$$F_2(\vec{s}, \vec{q}' | J' \vec{q}'' | J'') = \sum_j f_j(\vec{s}) \vec{s} \cdot \vec{e}(\vec{q}' | J') \vec{s} \cdot \vec{e}(\vec{q}'' | J'') \exp(-W_j(\vec{s})) \times \exp\{i\vec{q}'\vec{x}(j)\}$$

Por tanto, la condición para que haya dispersión en un punto del espacio recíproco $\vec{s} = \vec{G} - \vec{q}$ es

$$\vec{s} = \vec{G} - \vec{q}' - \vec{q}''$$

contribuyendo, por tanto, todos los pares \vec{q}' , \vec{q}'' , tales que $\vec{q} = \vec{q}' + \vec{q}''$.

En las Figs. 8a y 8b puede visualizarse gráficamente las condiciones de dispersión de 1° y 2° orden utilizando la esfera de Ewald.

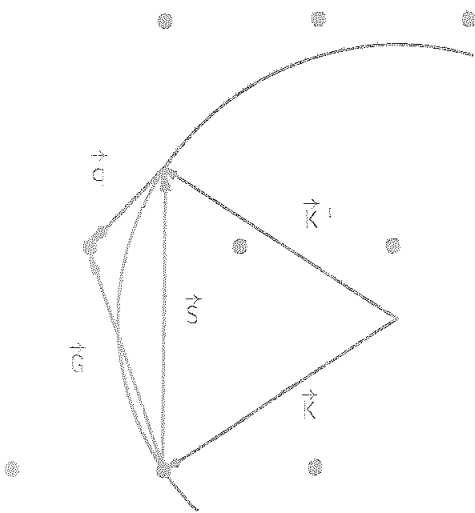


Fig. 8a

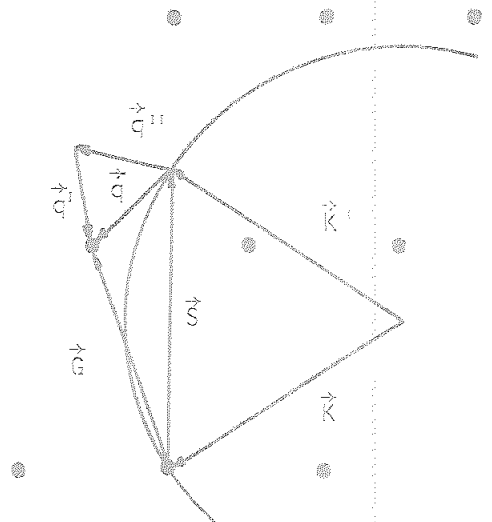


Fig. 8b

Estos resultados para las contribuciones de 1° y 2° orden, coinciden con los que se obtienen en un estudio riguroso en la mecánica cuántica en el que, además, resulta:

$$\hbar c(K-K') = \pm \hbar \omega_j(\vec{q}) \quad \text{para 1° orden}$$

$$\hbar c(K-K') = \pm \hbar \omega_{j_1}(\vec{q}') \pm \hbar \omega_{j_2}(\vec{q}'') \quad \text{para 2° orden}$$

A la vista de los resultados obtenidos, la dispersión de 1° orden se puede interpretar como un proceso en el que interactúan un fotón y un fonón, o cuanto vibracional de la red, dando lugar a otro fotón de distinta energía y momento que el incidente. De igual forma, la dispersión de 2° orden sería un proceso en el que un fotón incidente interactúa con dos fonones, dando lugar a un fotón dispersado de energía y momento dados por las leyes de interacción anteriores. Los términos superiores al segundo representan, análogamente, procesos multifonónicos en los que la interacción se produce con más de dos fonones, tanto menos probables, a una temperatura dada, cuanto mayor es el número de fonones que intervienen, por lo que no suelen considerarse.

IV.2 Factor de Debye-Waller.

En general, los desplazamientos térmicos no son isotrópicos, por lo que el factor de Debye-Waller, denominado en cristalografía factor de temperatura, va a depender de una magnitud tensorial, la denominada matriz de los desplazamientos cuadráticos medios, $B(i)$. Como vimos anteriormente, el factor

de temperatura del átomo i , correspondiente a una reflexión \vec{G} , venía dado por:

$$T_i(\vec{G}) = \exp\{-1/2\langle (\vec{G}\vec{u}(i))^2 \rangle\}$$

que, en notación matricial, puede escribirse como:

$$T(\vec{G}) = \exp\{-1/2\vec{G}^T \langle \vec{u}\vec{u}^T \rangle \vec{G}\}$$

y, en términos de la matriz de los desplazamientos cuadráticos medios:

$$B(i) = \langle \vec{u}(i)\vec{u}(i)^T \rangle \quad \text{o} \quad B_{\alpha\beta}(i) = \langle u_{\alpha}(i)u_{\beta}(i) \rangle$$

el factor de temperatura adopta la forma:

$$T_i(\vec{G}) = \exp\{-1/2\vec{G}^T B(i) \vec{G}\}$$

donde \vec{u} y \vec{G} suelen definirse en un sistema ortogonal de coordenadas, elegido según el convenio habitual.

La ecuación cuadrática $\vec{u}^T B^{-1} \vec{u} = 1$ define un elipsoide, el denominado elipsoide de vibración térmica, cuyos semiejes principales tienen una longitud igual al desplazamiento cuadrático medio a lo largo de dichas direcciones.

En el análisis de estructuras cristalinas no suelen uti-

lizarse las coordenadas cartesianas, sino las coordenadas fraccionarias en los ejes del cristal, no necesariamente ortogonales, mientras que los vectores \vec{G} suelen expresarse en la red recíproca; por ello, es costumbre utilizar, en lugar de la matriz B, una matriz β cuyos elementos -adimensionales- están expresados en el sistema del cristal y, en función de ella, el factor de temperatura adquiere la forma:

$$\tau(\vec{G}) = \exp(-\vec{H}^T \beta \vec{H})$$

donde

$$\vec{G} = 2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \quad , \quad \vec{H} = (h, k, l)$$

la relación entre ambas está dada por

$$\vec{H}^T \beta \vec{H} = 1/2 \vec{G}^T_B \vec{G}$$

y depende de la elección del sistema coordinado ortogonal.

Sustituyendo el desplazamiento $\vec{u}(l)$ por su desarrollo en coordenadas normales y utilizando la propiedad de que el promedio de los términos cruzados es nulo, ya que las fases de los distintos modos son independientes, se obtiene la siguiente expresión para B que concuerda con la obtenida para $W_l(\vec{S})$:

$$B(l) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \vec{e}(\vec{q}|l) \vec{e}^{*T}(\vec{q}'|l) \quad (IV.4)$$

La expresión (IV.4) permite la obtención de la matriz B mediante diagonalización de la matriz dinámica en un número suficientemente alto de puntos de la zona de Brillouin, proceso que puede reducirse, teniendo en cuenta la simetría cristalina, a un muestreo en la zona irreducible de Brillouin.

IV.3. Movimiento térmico en cristales moleculares.

Si el cristal está compuesto por unidades moleculares, dada la diferencia existente entre las frecuencias reticulares y las correspondientes a los modos internos, la contribución de éstos últimos a la expresión anterior de $B(i)$ es pequeña por lo que suele aplicarse el modelo cristalográfico de "sólido rígido" en el que se ignoran los movimientos internos de las moléculas, ya que éstos producen oscilaciones de amplitud muy pequeña en comparación con los reticulares. Los cálculos realizados recientemente para un cierto número de hidrocarburos(53) muestra que la inclusión en el cálculo de B de los modos internos de vibración produce cambios muy pequeños en los valores de los parámetros térmicos, siempre que la aproximación de sólido rígido sea válida. La ventaja de la utilización de esta aproximación para describir el movimiento térmico reside, aparte del hecho de poder describir los movimientos en términos de traslaciones y rotaciones globales, en el hecho de que en el análisis cristalográfico los factores de movimiento térmico son parámetros ajustables en proceso de afinado de la estructura cristalina, por lo que la descripción molecular reduce el número de grados de libertad del sistema y, por tanto, el número de parámetros a ajustar; por otro lado, esta descripción permite, además, la corrección de las distancias de enlace debida a los modos libracionales; en efecto, si un enlace gira en torno a uno de sus

extremos, el otro extremo describe un arco de circunferencia, con lo que su posición media, que es la obtenida en el análisis de la estructura, dista del otro extremo una longitud menor que la verdadera longitud de enlace, siendo necesario corregir este efecto.

Para la descripción del movimiento térmico en función de traslaciones y rotaciones de las unidades moleculares se realiza una extensión de la expresión (IV.4) a la molécula, siendo ahora los vectores propios de seis dimensiones, indicando los tres primeros la traslación y las tres últimas componentes la libración:

$$B^{\text{mol}}(k) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q}} \sum_j \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \vec{e}(\vec{q}|k_j) \vec{e}^{*T}(\vec{q}|k_j)$$

y el sumatorio se extiende ahora a los $6ZN$ modos externos de vibración. La matriz, 6×6 , está formada por bloques 3×3 de la forma:

$$B^{\text{mol}}(k) = \begin{bmatrix} T & & & S \\ & \dots & & \\ & & \dots & \\ S^{*T} & & & L \end{bmatrix}$$

donde T, L y S son los denominados tensores de movimiento de sólido rígido, introducidos por primera vez por Schoemaker y Trueblood(54), y tienen la forma:

$$T(k) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q}} \sum_j \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \vec{e}^t(\vec{q}|k_j) \vec{e}^{t*}(\vec{q}|k_j)^T$$

$$L(k) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q}} \sum_j \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \vec{e}^r(\vec{q}|kj) \vec{e}^{r*}(\vec{q}|kj)^T \quad (\text{IV.5})$$

$$S(k) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q}} \sum_j \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j(\vec{q})} \vec{e}^t(\vec{q}|kj) \vec{e}^{r*}(\vec{q}|kj)^T$$

o

$$T(k) = \langle \vec{u}^t(k) \vec{u}^t(k)^T \rangle$$

$$L(k) = \langle \vec{u}^r(k) \vec{u}^r(k)^T \rangle$$

$$S(k) = \langle \vec{u}^t(k) \vec{u}^r(k)^T \rangle$$

El tensor simétrico T describe el movimiento de traslación de la molécula, de forma análoga al B para los átomos, y los ejes de su elipsoide asociado representan los desplazamientos cuadráticos medios de la molécula. El tensor L representa el movimiento libracional de la molécula y, de igual forma, los ejes de su elipsoide están relacionados con el desplazamiento angular cuadrático medio. Por último, S representa un tensor de libración-traslación, que correlaciona ambos tipos de movimiento ya que, como sabemos, los modos de vibración no son puramente traslacionales o rotacionales, aunque puede ser nulo sin necesidad de este último requisito: por ejemplo, en el caso de una molécula centrosimétrica situada en un centro de inversión, en la que el desfase entre la componente libracional y la de traslación es de $\pi/2$.

En el caso más general se necesitan 21 parámetros para caracterizar dichos tensores T, L y S y, por tanto, el movimiento térmico de la molécula, en lugar de los 6 que definen el tensor B de cada átomo perteneciente a dicha molécula, por lo que la reducción del número de parámetros a ajustar puede ser considerable. Evidentemente, existe una relación entre ambas descripciones, cuyo punto de unión es la expresión del desplazamiento atómico en función de las coordenadas externas:

$$\vec{u}(ki) = \vec{u}^t(k) + \vec{u}^r(k) \wedge \vec{x}(ki)$$

estando $\vec{x}(ki)$ referido al sistema principal de inercia de la molécula. Si utilizamos la matriz $R(ki)$, ya introducida anteriormente, obtenemos

$$\vec{u}(ki) = \vec{u}^t(k) + R(ki) \vec{u}^r(k)$$

y aplicamos la definición del tensor de movimiento térmico atómico

$$B(ki) = T(k) + R(ki)L(k)R(ki)^T + S(k)R(ki)^T + R(ki)S(k)^T \quad (IV.6)$$

que relaciona ambas descripciones del movimiento térmico molecular. Una vez conocidos los tensores T, L y S, es fácil obtener los tensores individuales por aplicación de esta relación; sin embargo, el problema inverso, es decir, la obtención de T, L y S a partir de los tensores atómicos individuales no está perfectamente determinada ya que, si desarrollamos la expresión anterior, se puede observar que los elementos diagonales de S no aparecen individualmente sino en combinaciones de la forma $(S_{22} - S_{11})$, $(S_{11} - S_{33})$ y $(S_{33} - S_{22})$ y, da-

do que estas combinaciones no son linealmente independientes, sólo se obtienen 8 de los 9 elementos de S, el último suele ajustarse en los análisis cristalográficos de forma que la traza de S sea nula. Por tanto, la obtención de T, L y S a partir de los tensores B, obtenidos en el proceso de determinación de la estructura, introduce una indeterminación en la traza de S.

IV.4. Dispersión térmica difusa en cristales moleculares.

Las expresiones que definen la intensidad difusa de 1° y 2° orden pueden transformarse al formalismo externo, obteniéndose (14,55) las siguientes expresiones para los factores de estructura de 1° y 2° orden:

$$F_1(\vec{S}, \vec{q}J) = \sum_{kI} \sum_{kI} f_{kI}(\vec{S}) \exp(-w_I(\vec{S})) \vec{s} \{ \vec{e}^t(\vec{q}|kI) + \vec{e}^r(\vec{q}|kI) \wedge \vec{x}(kI) \} \times \\ \times \exp\{i\vec{S}\vec{x}(kI)\} \exp\{i\vec{q}\cdot\vec{x}(k)\}$$

y

$$F_2(\vec{S}, \vec{q}''J'' | \vec{q}'J') = \sum_{kI} \sum_{kI} f_{kI}(\vec{S}) \exp(-w_I(\vec{S})) \vec{s} \{ \vec{e}^t(\vec{q}'|kI) + \vec{e}^r(\vec{q}'|kI) \wedge$$

$$\Lambda \vec{x}(k_i) \} \vec{s} \{ \vec{e}^t(\vec{q}''|k_j'') + \vec{e}^r(\vec{q}''|k_j'') \Lambda \vec{x}(k_i) \} \exp\{i\vec{s}\vec{x}(k_i)\} \times$$

$$\times \exp\{i\vec{G}\vec{x}(k)\}$$

en las que la intensidad dispersada se obtiene mediante suma sobre los modos externos de vibración.

Un tema que ha suscitado interés, y hacia el que se han dirigido en gran medida los estudios de la dispersión térmica de rayos X en cristales moleculares, es la relación existente entre la intensidad de 1° orden y la transformada de Fourier de la distribución electrónica de la molécula, con el consiguiente interés en el análisis estructural, campo en el que han trabajado extensivamente Hoppe(56) y Amorós(57). En efecto, si consideramos el caso de una sola molécula por celda, puede verse que el término traslacional del factor de estructura de 1° orden es proporcional al factor de estructura de Bragg, correspondiente al vector de dispersión \vec{s} , $F(\vec{s})$, que coincide también con la transformada de Fourier de la función densidad de dispersión de la molécula; por tanto, en aquellos casos en los que los modos sean predominantemente traslacionales, o en aquellos en que los modos en que predomina la vibración sean de frecuencia mucho más alta que la de los traslacionales, la intensidad difusa de 1° orden será un reflejo de $|F(\vec{s})|^2$. Cuando existen más de una molécula por celda la transformada de Fourier molecular puede controlar la intensidad difusa en los casos citados antes, pero ahora puede existir interferencia entre las contribuciones de las distintas moléculas, a través de los vectores de polarización y del factor $\exp\{i\vec{G}\vec{x}(k)\}$, por lo que la interpretación de la intensidad difusa no es tan fácil como en el caso monomolecular.

Es interesante hacer referencia a la validez de la aproximación de sólido rígido en el cálculo de la intensidad difusa ya que, aún cuando la aproximación de sólido rígido no sea per-

fectamente válida y, por tanto, los modos externos de frecuencia más alta se solapan con los modos internos más bajos, debido a la dependencia de la intensidad difusa con la frecuencia reticular, dicha intensidad provendrá, principalmente, de los modos externos de frecuencia más baja que, según los cálculos realizados por Pawley y Cyvin(58) para el naftaleno, son los menos afectados por la no rigidez y, en consecuencia, la aproximación de sólido rígido seguirá siendo aceptable.

IV.5. Corrección de intensidad difusa de los máximos de Bragg: aproximación de onda larga.

Cuando en un estudio estructural se miden las intensidades de los máximos de Bragg, debido a distintas causas tales como la divergencia del haz incidente, el tamaño finito del cristal o la estructura de mosaico del mismo, dicha intensidad se extiende a un volumen finito en torno al nudo de la red recíproca y los datos que suelen tomarse para el estudio de la estructura cristalina son las intensidades integradas sobre dicho volumen finito. Estas intensidades medidas tienen una contribución inelástica debida a la difusión térmica, cuyo efecto es el de sobrevalorar las intensidades de Bragg reales. Si el sólido fuese de Einstein, la intensidad difusa en torno al nudo recíproco tendría un comportamiento aproximadamente uniforme, por lo que su efecto sería anulado al sustraer la contribución del fondo; sin embargo, en un sólido real la intensidad difusa tiene un máximo en la posición de Bragg por lo que no se elimina su efecto al restar la intensidad de dicho fondo. La contribución puede ser importante y, en estudios de alta precisión, las intensidades deben ser corregidas de dicho efecto y para efectuar esta corrección, además de conocer la zona del espacio recíproco barrida en el pro-

ceso de medida, que depende de la geometría del instrumento y del procedimiento de medida empleados, es necesario el conocimiento de la dinámica reticular del cristal, lo que queda, generalmente, fuera del alcance experimental de un cristalógrafo. Una práctica habitual consiste en aplicar la llamada aproximación de longitud de onda larga (LW), que se aplica a los modos acústicos que son los que contribuyen preferentemente en los nudos recíprocos. Esta aproximación fue estudiada por primera vez por Born(11), que realizó un desarrollo perturbativo de la matriz dinámica alrededor del origen de la zona de Brillouin, y encontró que, en el primer orden de aproximación en \vec{q} , la dispersión es lineal y depende sólo de la dirección de \vec{q} . Los átomos de la celda unidad tienen desplazamientos iguales y en fase; es decir, cada celda unidad se desplaza como un todo, existiendo un desfase entre una celda l y otra l' dado por $\exp\{i\vec{q}[\vec{x}(l')-\vec{x}(l)]\}$. El caso límite de una traslación global del cristal, $\vec{q}=0$, puede comprobarse que corresponde a un desfase nulo entre las distintas celdas unidad del cristal.

La aproximación de longitud de onda larga consiste en suponer que este resultado es válido para todo el espacio recíproco y se justifica en la corrección de los máximos de Bragg si el volumen barrido en el entorno del nudo de la red recíproca es pequeño en comparación con los vectores recíprocos, como suele ocurrir habitualmente. Adoptando esta aproximación, la expresión de la intensidad de 1º y 2º orden adquiere la forma simplificada:

$$\frac{dI_1(\vec{s}=\vec{G}-\vec{q})}{d\vec{q}} = \frac{NS^2}{M} |F(\vec{G})|^2 \sum_{Jac} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})} \{\vec{s} \cdot \vec{e}^{LW}(\vec{q})\}^2$$

$$\frac{dI_2(\vec{s} = \vec{G} - \vec{q})}{d\vec{q}} = \frac{S^4}{2M^2} |F(\vec{G})|^2 \sum_{\vec{q}'} \sum_{J'_{ac}} \sum_{J''_{ac}} \frac{E_{J'_1}(\vec{q}') E_{J''_1}(\vec{q}'')}{\omega_{J'_1}^2(\vec{q}') \omega_{J''_1}^2(\vec{q}'')} \times$$

$$\times \{ \vec{s} \cdot \vec{e}^{LW}(\vec{q}' J'_1) \vec{s} \cdot \vec{e}^{LW}(\vec{q}'' J''_1) \}^2$$

Ahora bien, en el límite $\vec{q} \ll$ la teoría de la dinámica reticular tiende hacia la teoría de la elasticidad, de manera que los modos acústicos con longitud de onda larga, en comparación con la traslación fundamental de la red, son ondas elásticas, cuyas frecuencias y vectores de polarización \vec{e}^{LW} pueden obtenerse a partir de las constantes elásticas del cristal; este método se emplea, por tanto, en la corrección de las intensidades de difracción para cristales cuyas constantes elásticas son conocidas, y suele definirse un factor α que mide la razón de la intensidad total TDS respecto a la de Bragg:

$$I_{\text{med}} = I_{\text{real}}(1 + \alpha)$$

α indica, pues, la contribución TDS expresada en tantos por uno.

La contribución de 2° orden también presenta un máximo en las proximidades del nudo recíproco pero, dada su forma funcional (IV.3), es menos abrupto y su comportamiento asintótico es de la forma q^{-1} (59), frente al q^{-2} correspondiente a la de 1° orden. Las contribuciones multifonónicas, así como las debidas a otras causas tales como la radiación Compton, suelen considerarse uniformes a través del máximo y,

por tanto, se eliminan con la corrección del fondo (Fig. 9).

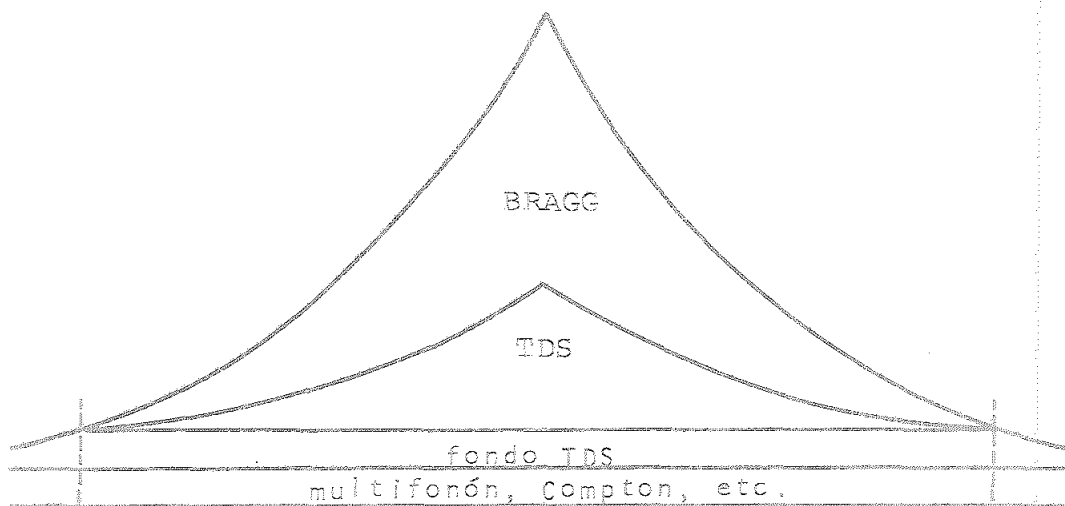


Fig. 9

La característica principal que distingue a la dispersión térmica difusa de otras contribuciones tales como la debida al efecto Compton es que, mientras que esta última es independiente de la temperatura, la radiación difusa depende de ésta, lo que permite separar ambas contribuciones a partir de intensidades medidas a diferentes temperaturas. Para altas temperaturas se cumple el teorema de equipartición y la energía de cada modo es proporcional a KT , mientras que el factor de estructura de 1° orden, además de esta dependencia, decrece exponencialmente con la temperatura a través del factor de Debye-Waller; así, si bien el factor de corrección TDS es aproximadamente proporcional a T , debido a la dependencia también exponencial con la temperatura del factor de estructura de Bragg, la intensidad neta difusa presenta un máximo con la temperatura, denominado punto de inversión, y para temperaturas superiores predomina el efecto decreciente del factor de temperatura. Este punto de inversión depende del cristal en estudio y de cada reflexión, \vec{G} , considerada.

El límite de longitud de onda larga dentro del formalismo externo implica que, al ser iguales los desplazamientos de

todos los átomos de la celda unidad, la parte rotacional ha de ser nula, por lo que esta aproximación supone despreciar la componente rotacional del modo lo que, como dijimos anteriormente, es sólo estrictamente válido en el límite $q \ll 1$.

IV.6. Cálculo de factores térmicos de vibración para la fenotiazina.

La falta de datos experimentales concernientes al espectro Raman e infrarrojo en la región de las vibraciones reticulares, así como la no existencia de datos termodinámicos experimentales, nos impide comprobar la bondad del campo de fuerzas utilizado en los cálculos de la dinámica reticular de la fenotiazina. Como una prueba de la idoneidad de dicho campo, hemos pensado en el cálculo de los tensores de vibración cristalográficos, ya definidos, que podemos comparar con los obtenidos experimentalmente en el proceso de afinado de la estructura cristalina. En dicho proceso se obtienen, por un ajuste de mínimos cuadrados, los factores térmicos anisotrópicos individuales de los átomos y, a partir de ellos, si la molécula se comporta como un sólido rígido, pueden obtenerse los tensores de movimiento de sólido rígido T, L y S mediante un ajuste por mínimos cuadrados(60). Una vez obtenidos dichos tensores, pueden volver a calcularse, a partir de ellos, los factores térmicos individuales, cuya comparación con los experimentales nos da una idea de la validez de la aproximación de sólido rígido. Para ello, suele definirse un factor de acuerdo de la forma $R = \sum |\beta_{ij}(\text{obs}) - \beta_{ij}(\text{ca})| /$

$\sum |\beta_{ij}(\text{obs})|$ que, en el caso de la fenotiazina, ha resultado ser 11.6%, valor que, dada la precisión de los parámetros de vibración obtenidos en los estudios normales de cristalografía, puede admitirse como indicativo de que la aproximación de sólido rígido es válida.

Una vez comprobada la validez de dicha aproximación, hemos procedido al cálculo de los factores térmicos teóricos a partir de los resultados de dinámica reticular, utilizando las expresiones (IV.5) para el cálculo de los tensores T, L y S y la fórmula (IV.6) para la obtención de los factores individuales. Para dichos cálculos hemos escrito un programa que, al igual que para el cálculo de funciones termodinámicas, efectúa un muestreo en la zona de Brillouin y suma las contribuciones al movimiento térmico de cada modo de vibración, siendo $E_j(\vec{q}) = K T$ ya que, como ya hemos comprobado, nos encontramos en la zona de alta temperatura. Este comportamiento proporcional a T se extiende incluso a temperaturas inferiores, donde $\hbar\omega$ puede ser comparable a KT, ya que debido al factor ω^{-2} los modos que más contribuyen son los de frecuencia baja y, aún cuando existan modos para los que no sea estrictamente válida la aproximación anterior, su contribución será mucho menor que la de los de frecuencia baja, manteniéndose el comportamiento lineal.

El cálculo de la suma extendida a todos los modos que, cuando su número tiende a infinito se convierte en una integral, ofrece un inconveniente ya que, el cálculo de dicha integral dividiendo la Z.B. en elementos de volumen, suponiendo que el valor del integrando en el elemento es constante, nos conduce a un error cuando se trata de las ramas acústicas: a medida que nos aproximamos al origen de la Z.B. ($\vec{q} \rightarrow 0$) la contribución tiende rápidamente a infinito, aunque la integral permanece finita, porque el número de modos con frecuencia ω tiende a cero con la misma rapidez con que la contribución tiende a infinito.

Para paliar este problema se han empleado dos métodos distintos: uno de ellos se basa en un muestreo no uniforme (61) de la Z.B., con una densidad de puntos superior en la zona en la que la función varía más rápidamente, es decir, en las proximidades del origen de zona y, para tener en cuenta la disparidad de los intervalos, se asigna un peso a cada contribución proporcional al tamaño del elemento de volumen correspondiente; este método, según sus autores, proporciona una convergencia hacia el valor límite, para un mismo número de intervalos, más rápida que la de un muestreo uniforme. El segundo método (62) consiste en un muestreo uniforme, dividiendo cada vector recíproco en un número impar de intervalos, de modo que queda un elemento de volumen centrado sobre el origen, cuya contribución se calcula analíticamente. Nosotros hemos elegido este segundo método porque, aparte de su mayor sencillez, ofrece ventajas en el cálculo de la intensidad térmica difusa, donde nos encontramos con un problema análogo.

En el límite $\vec{q} \rightarrow 0$, los vectores de polarización del modo son aproximadamente constantes y dependen sólo de la dirección de \vec{q} , existiendo además una relación lineal entre w y q dada por la velocidad de propagación de la onda (aproximación de onda larga); por tanto, la integración de la expresión de los tensores cristalográficos tiene como integrando una función de la forma $F(\vec{q})/q^2$, donde $F(\vec{q})$ es una función que varía suavemente con \vec{q} . Si utilizamos coordenadas esféricas, tomando como origen el centro de la Z.B., el valor integrado correspondiente a un ángulo sólido $d\Omega$, a una distancia del origen q_0 , tiene la forma $F(\vec{q}_0)q_0 d\Omega$. Para calcular la contribución del elemento de volumen centrado en el origen lo aproximamos por una esfera inscrita en él, que se divide en pirámides con vértice en el origen y base en los 26 elementos de volumen que rodean al centrado en el origen; éstos pertenecen a 3 tipos diferentes, a, b y c, como se puede observar en la Fig.10.

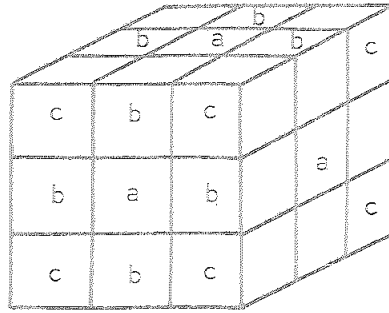


Fig. 10

Si para estos 26 elementos de volumen se supone el carácter lineal $\omega = vq$, y que F no varía al pasar del interior de una de las pirámides al elemento de volumen que le corresponde y que está situado en la misma dirección, es posible calcular fácilmente la contribución del elemento $\vec{d} = 0$ a partir de las contribuciones de los 26 restantes. Si llamamos I a dicha contribución, obtenemos:

$$I(\vec{d} = 0) = 0.222 \sum_a I(a) + 0.521 \sum_b I(b) + 0.770 \sum_c I(c)$$

Sin embargo, la aproximación del elemento de volumen por la esfera introduce un error, así como el hecho de que para elementos próximos al del origen q^{-2} varía apreciablemente dentro del mismo elemento, por lo que su sustitución por el valor en el centro de dicho elemento no es exacta. Por ello, y para corregir estos efectos, introducimos un parámetro ajustable por el que se multiplica la contribución del elemento del origen, y que hemos calculado realizando una integración de la función q^{-2} en una esfera; dicho valor puede calcularse analíticamente, para distintas densidades de muestreo y, para densidades de puntos suficientemente elevadas (a partir de 13 divisiones por diámetro), resulta ser apro-

ximadamente constante e igual a 1.38.

Pudiera parecer que si calculamos los tensores de vibración de la molécula de referencia, la información concerniente a las componentes de los vectores propios de las demás moléculas, que se obtienen aplicando a la primera las operaciones del grupo espacial, no es necesaria ya que, al describir dichos tensores un promedio en el tiempo, los tensores T, L y S de otra molécula, relacionada con la primera por una operación de simetría, se obtienen aplicando dicha transformación directamente. Sin embargo, si limitamos el muestreo a la región irreducible de la zona de Brillouin, la contribución de un modo de vibración \vec{q}' , que se obtenga aplicando una operación del grupo puntual a \vec{q} , a los tensores de movimiento térmico de la molécula de referencia se puede obtener a partir de las componentes del vector propio, correspondientes a la molécula que se obtiene aplicando dicha operación a la de referencia; de esta forma, se utiliza toda la información contenida en los vectores propios ahorrando tiempo de cálculo. Hay que recordar que, aún cuando no exista ninguna operación de simetría, las relaciones entre vectores y valores propios que se derivan de la simetría de inversión temporal limitan ya la zona de muestreo a media zona de Brillouin.

En nuestro caso, el eje binario junto con la inversión temporal reducen la zona a considerar a un cuadrante del espacio recíproco, que hemos elegido como la correspondiente al sentido positivo de \vec{b}^* y \vec{a}^* y al eje \vec{c}^* completo. Los resultados se multiplican por dos, para tener en cuenta la simetría de inversión temporal (sentido negativo de \vec{b}^*), salvo los correspondientes al estrato perpendicular a \vec{b}^* que contiene al origen, que tiene multiplicidad unidad. Así mismo, los modos contenidos en el eje binario, paralelo a \vec{b}^* , contienen sólo contribuciones de la molécula de referencia, ya que su vector \vec{q} es invariante frente a la rotación.

De este modo, a partir de la configuración de equilibrio,

hemos llevado a cabo el cálculo de los tensores de vibración a 300K, dividiendo cada vector recíproco en el mismo número de intervalos. En la Fig.11 se representan las componentes principales de los tensores T y L en función de $1/n$ siendo $(2n+1)$ el número de divisiones de cada vector y, como puede observarse, la convergencia del tensor L es mucho más rápida que la de T, debido a que los modos acústicos con $\omega \approx 0$, que según lo expuesto anteriormente son los que afectan en mayor medida a la convergencia, son predominantemente traslacionales. En la Tabla 6 figuran los tensores T, L y S, calculados para una división de 27 intervalos ($n=13$) de cada eje, expresados en el sistema de ejes principales de la molécula; el error estimado de las componentes principales de T y L, respecto al valor extrapolado para $n \rightarrow \infty$, es inferior al 0.6%.

A partir de los tensores así calculados, hemos obtenido los parámetros térmicos β_{ij} de movimiento individual para su comparación directa con los experimentales(63). En la Tabla 7 se detallan los valores obtenidos experimentalmente junto con los obtenidos a partir de la dinámica reticular, así como los obtenidos a partir del ajuste de sólido rígido de los experimentales. El valor obtenido para el factor de acuerdo de los teóricos respecto de los experimentales es 14.0%, ligeramente superior al 11.6% correspondiente al simple ajuste de sólido rígido de los valores experimentales, lo que parece indicar claramente que la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales se debe, en gran parte, a pequeñas desviaciones respecto de la rigidez dinámica reticular o a errores en el ajuste de los parámetros experimentales más que a la inexactitud de los parámetros de potencial utilizados para describir la función potencial del cristal.

Hemos calculado también un valor $\Delta\beta = \frac{\sum \sum (\beta_{ij}(\text{obs}) - \beta_{ij}(\text{cal}))}{\sum \sum \beta_{ij}(\text{obs})}$, que ha resultado ser -2.1, lo que indica que, en promedio, los factores calculados son ligeramente más altos que los experimentales; este resultado es completamente lógico ya que la contribución TDS tiende a disminuir los fac-

tores experimentales, introduciendo un error sistemático de dicho signo.

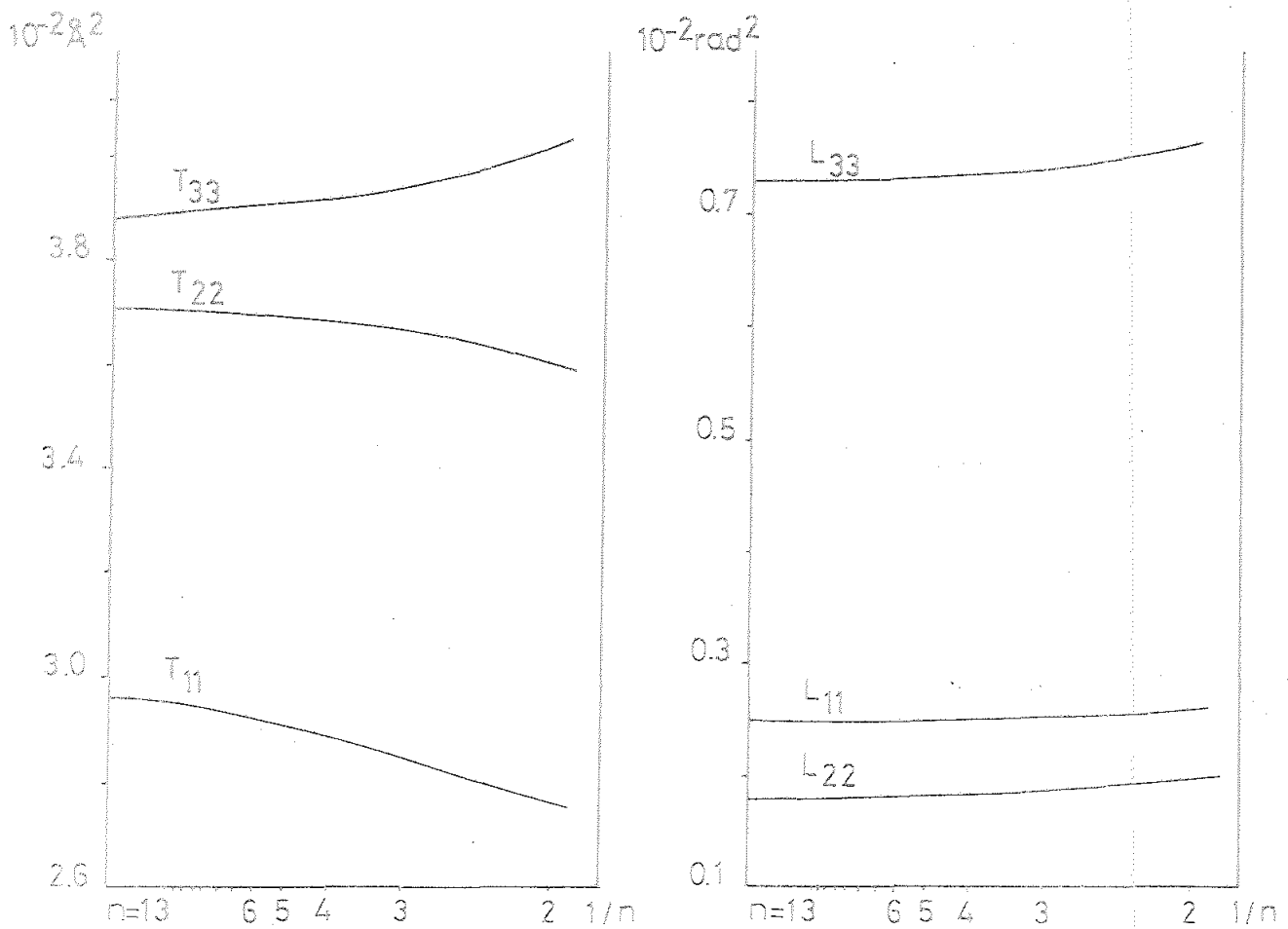


Fig.11. Convergencia de los tensores de movimiento de sólido rígido.

Tabla 6. Tensores cristalográficos de movimiento de sólido rígido.

$$T = \begin{bmatrix} 295.2 & -30.1 & 9.7 \\ -30.1 & 369.9 & 4.2 \\ 9.7 & 4.2 & 389.6 \end{bmatrix} \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$$

$$L = \begin{bmatrix} 24.8 & 3.8 & -2.0 \\ 3.8 & 17.8 & 0.6 \\ -2.0 & 0.6 & 72.9 \end{bmatrix} \times 10^{-4} \text{ rad}^2$$

$$S = \begin{bmatrix} 2.5 & 2.1 & -5.0 \\ -7.8 & -1.4 & 4.7 \\ -2.6 & -13.3 & -6.0 \end{bmatrix} \times 10^{-4} \text{ rad \AA}$$

Tabla 7. Parámetros térmicos cristalográficos ($\times 10^4$)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	a) 168 (2)	240 (4)	87 (1)	-64 (3)	15 (1)	38 (1)
	b) 148	289	82	-38	37	8
	c) 156	265	88	-34	25	32
N	192 (8)	217 (15)	10 (4)	-16 (8)	15 (5)	9 (6)
	162	211	86	1	36	-1
	175	192	83	-4	39	8
C (1)	154 (8)	239 (18)	92 (5)	18 (9)	30 (5)	-9 (7)
	149	348	81	-11	17	-12
	159	297	84	8	14	-6
C (2)	172 (10)	422 (23)	78 (5)	49 (13)	28 (6)	-4 (9)
	164	442	78	28	14	2
	159	396	75	51	22	0
C (3)	190 (10)	424 (23)	85 (5)	66 (13)	53 (6)	75 (9)
	186	425	83	50	26	45
	174	414	78	53	39	45
C (4)	164 (8)	281 (19)	106 (5)	18 (12)	43 (5)	61 (10)
	186	312	91	28	34	44
	185	312	87	17	42	51
C (5)	154 (8)	259 (16)	91 (5)	-30 (10)	38 (5)	-17 (7)
	159	310	85	-41	25	-17
	165	290	82	-40	30	-10
C (6)	147 (9)	394 (23)	77 (5)	-12 (11)	17 (5)	-15 (9)
	158	401	77	-16	18	-14
	153	362	73	-9	27	-14

Tabla 7. (Cont.)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
c (7)	173 (9) 180 168	331 (19) 374 329	84 (5) 71 73	27 (15) 26 32	32 (5) 21 25	12 (11) 11 11
c (8)	183 (9) 183 179	224 (17) 284 255	72 (4) 73 81	0 (10) 8 10	38 (5) 30 23	10 (7) 18 27
c (9)	132 (7) 138 142	215 (13) 233 207	70 (4) 67 71	0 (9) -1 5	31 (5) 36 34	-4 (7) 0 9
c (10)	144 (8) 136 144	214 (14) 228 206	75 (4) 72 71	6 (9) -7 -4	33 (5) 35 38	-5 (7) -10 -4
c (11)	136 (8) 139 148	227 (16) 238 216	85 (5) 77 74	23 (10) 20 18	28 (5) 36 41	12 (7) 10 16
c (12)	135 (8) 124 135	228 (15) 261 223	82 (5) 73 74	33 (9) 3 12	28 (5) 31 31	6 (9) -3 5

a) Factores térmicos experimentales.

b) Factores térmicos obtenidos mediante dinámica reticular.

c) Factores térmicos obtenidos mediante ajuste de sólido rígido de los experimentales.

IV.7. Cálculo de la intensidad difusa térmica.

A partir de los resultados del estudio de la dinámica reticular es posible evaluar las contribuciones de la intensidad difusa, de los diferentes órdenes, a la intensidad experimental de los máximos de Bragg -base del análisis estructural- lo que tiene gran importancia en orden a conocer su efecto distorsionante en los parámetros estructurales y, en su caso, efectuar la correspondiente corrección.

Para el cálculo de la intensidad difusa térmica hemos escrito un programa, cuyo diagrama de flujo puede verse en la Fig.12, que calcula el valor de dicha intensidad punto a punto del espacio recíproco; para ello se requiere conocer los vectores de polarización correspondientes al punto considerado del espacio \vec{q} si se trata de la contribución de 1º orden, y en toda la zona de Brillouin en el caso de la contribución de 2ºorden.

Previamente, han de obtenerse las frecuencias y modos de vibración en la porción asimétrica de la zona de Brillouin, lo que se hace mediante muestreo considerando un reticulado de puntos, uniformemente espaciados, obtenido por división de cada eje recíproco en 25 intervalos, lo que supone un total de 15625 puntos de muestreo en la zona. En cada uno de los puntos se calcula la matriz dinámica y sus correspondientes vectores y valores propios, que se almacenan en un fichero de acceso directo; el registro que corresponde a un modo queda caracterizado por las componentes de su vector \vec{q} según los tres ejes recíprocos.

En un segundo fichero se almacenan los restantes datos necesarios para el cálculo de la intensidad difusa mediante las expresiones (IV.2) y (IV.3) : los factores térmicos de vibración, calculados también para una división de 25 inter-

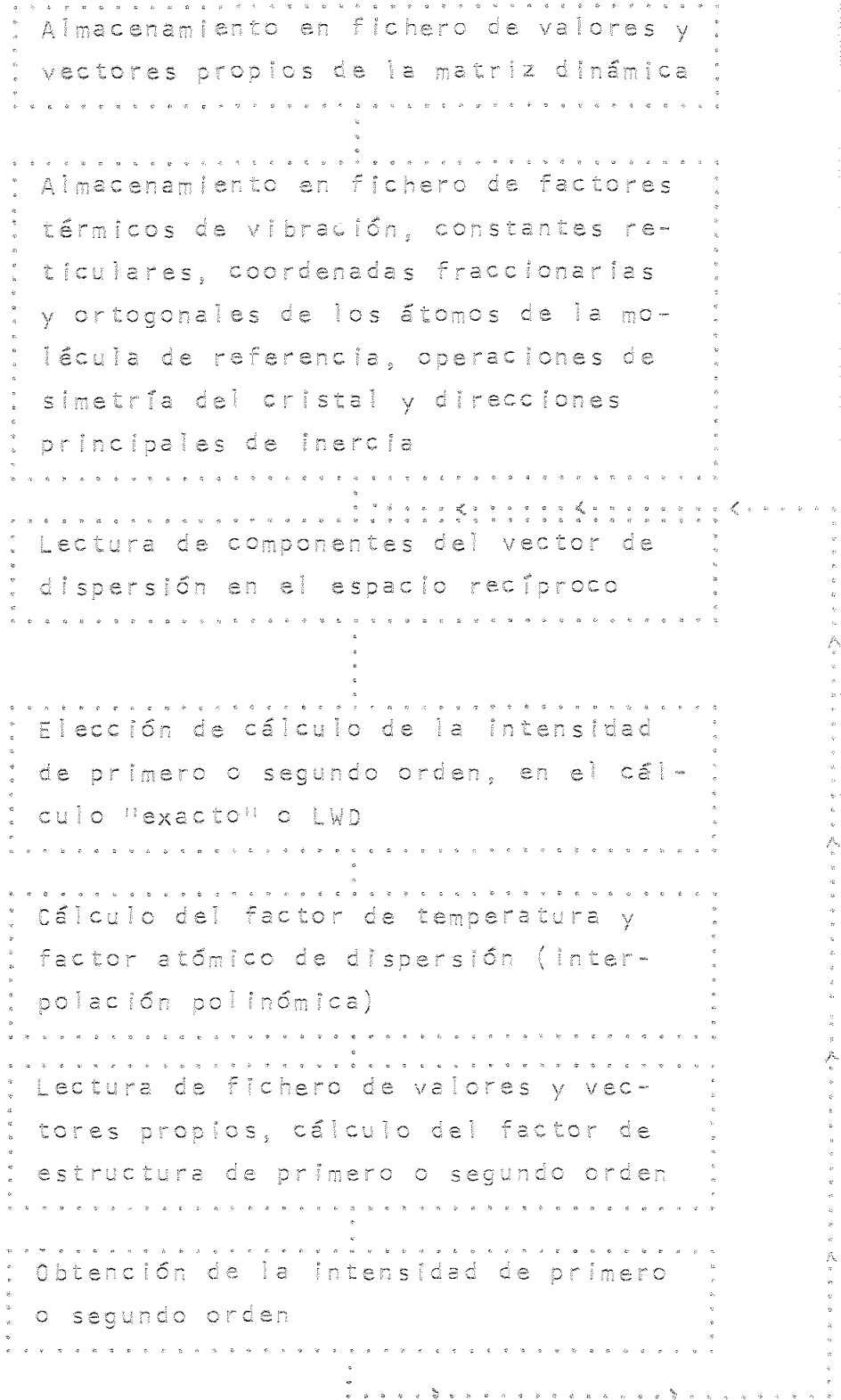


Fig.12. Diagrama de flujo del programa de cálculo de la intensidad difusa térmica.

valos según lo expuesto anteriormente, las constantes reticulares del cristal, las coordenadas fraccionarias y ortogonales de los átomos de la molécula de referencia, las operaciones de simetría y los vectores básicos del sistema de ejes principales de inercia de la molécula. Los factores atómicos de dispersión se han tomado de las Tablas Internacionales de Cristalografía (64), utilizándose un método de interpolación polinómica de 3° grado.

Junto al cálculo "exacto" de la intensidad difusa, se ha evaluado también, a efectos de comparación, el valor de dicha intensidad en la aproximación de onda larga (LW), aunque adoptando la aproximación LWD(50) que consiste en utilizar las fórmulas correspondientes a la aproximación LW pero, en lugar de utilizar la frecuencia que correspondería a un comportamiento lineal $\omega = \omega(q) = vq$ de las ramas acústicas en toda la zona de Brillouin, se utilizan las frecuencias obtenidas del cálculo de la dinámica reticular, despreciando las componentes rotacionales de los vectores de polarización; esta aproximación, por tanto, corrige los efectos de dispersión de los modos acústicos.

Al igual que para la contribución de primer orden, el cálculo de la intensidad difusa térmica de segundo orden se realiza a partir de la fórmula "exacta" (IV.3), y en la aproximación LWD. El cálculo de la intensidad difusa de segundo orden en un punto del espacio recíproco $\vec{s} = \vec{G} - \vec{q}$, como ya hemos indicado, requiere evaluar una suma-integral si el número de modos es elevado - de pares de vectores \vec{q}' , \vec{q}'' , tales que $\vec{q} = \vec{q}' + \vec{q}''$ y de estos pares, aquellos que corresponden a $\vec{q}' = 0$ o $\vec{q}'' = 0$ presentan los mismos problemas de integración que el elemento de volumen $\vec{q} = 0$, en los factores térmicos de vibración. En efecto, también en este caso existe un factor ω^{-2} que varía rápidamente, mientras que el resto del integrando presenta una lenta variación y para el cálculo de estos dos pares hemos utilizado el algoritmo ya citado en el apartado IV.5 de considerar las contribuciones de

Los 26 elementos de volumen que rodean al elemento centrado en el origen. Dado que, para cada valor de \vec{q} , existen dos pares \vec{q}' , \vec{q}'' y \vec{q}''' , \vec{q}' cuya contribución al valor de la intensidad de 2º orden es la misma, sólo hay que calcular uno de ellos y aplicarle la multiplicidad 2. Por otro lado, dado un \vec{q} puede ocurrir que, para un determinado \vec{q}' , el valor resultante de \vec{q}'' no esté contenido en la zona de Brillouin, en cuyo caso hemos de aplicar las expresiones (11.3) de periodicidad en el espacio recíproco de valores y vectores propios para reducirlo a la zona.

Una consideración final se refiere al elevado tiempo de cálculo necesario para la evaluación de la intensidad difusa de segundo orden en un punto del espacio recíproco: para una división en 25 intervalos de cada uno de los ejes recíprocos el tiempo necesario en nuestro ordenador es de unas 4 horas, gran parte del cual se invierte en acceso al fichero de almacenamiento de valores y vectores propios de la matriz dinámica. Al objeto de reducir el tiempo de cálculo, y teniendo en cuenta que la contribución de segundo orden presenta un comportamiento más suave que la de primer orden (65), hemos recurrido a un muestreo menos denso de la zona de Brillouin, considerando una división en 13 intervalos de cada eje recíproco. La escasa repercusión en los resultados del cambio de densidad de muestreo a que nos hemos referido se ha comprobado, al igual que para el caso de los factores térmicos y de las funciones termodinámicas.

IV.8. Evaluación de la intensidad difusa en la fenotiazina.

Una vez comprobado que los parámetros de potencial utilizados en la descripción de la dinámica reticular de la va-

riedad monoclinica de la fenotiazina reproducen de forma satisfactoria los parámetros atómicos de vibración térmica obtenidos en el análisis estructural, hemos procedido al cálculo de la intensidad difusa, basado en dicha descripción. Para ello, hemos utilizado el programa descrito en el apartado anterior y considerando 8125 puntos, correspondientes a la mitad del volumen de la zona de Brillouin, por cuanto la otra mitad está relacionada con ella por la simetría de inversión temporal.

IV.8.1. Contribución de primer orden.

En la Fig.13 se representan los valores de la intensidad difusa de 1º orden, calculados a partir de la configuración de equilibrio a 300K, a lo largo del eje \vec{b}^* , correspondientes al cálculo "exacto" (EX) considerando las 12 ramas de dispersión, y en la aproximación LWD utilizando solamente las 3 ramas acústicas. Como cabía esperar, puede observarse un decrecimiento de la intensidad al aumentar el módulo del vector de onda, consecuencia del factor exponencial de temperatura en la expresión del factor de estructura de 1º orden. En los puntos próximos a los nudos de la red recíproca la intensidad tiende rápidamente a infinito, salvo en aquellos nudos que corresponden a extinciones sistemáticas de máximos de difracción: $0 \ k \ 0$, $k = 2n+1$, en los que el factor de estructura de 1º orden es nulo para las ramas acústicas, dando lugar a una intensidad finita en el cálculo "exacto" y a una intensidad nula en la aproximación LWD.

Puede observarse también cómo en las proximidades de los nudos de la red recíproca el cálculo "exacto" y la aproxima-



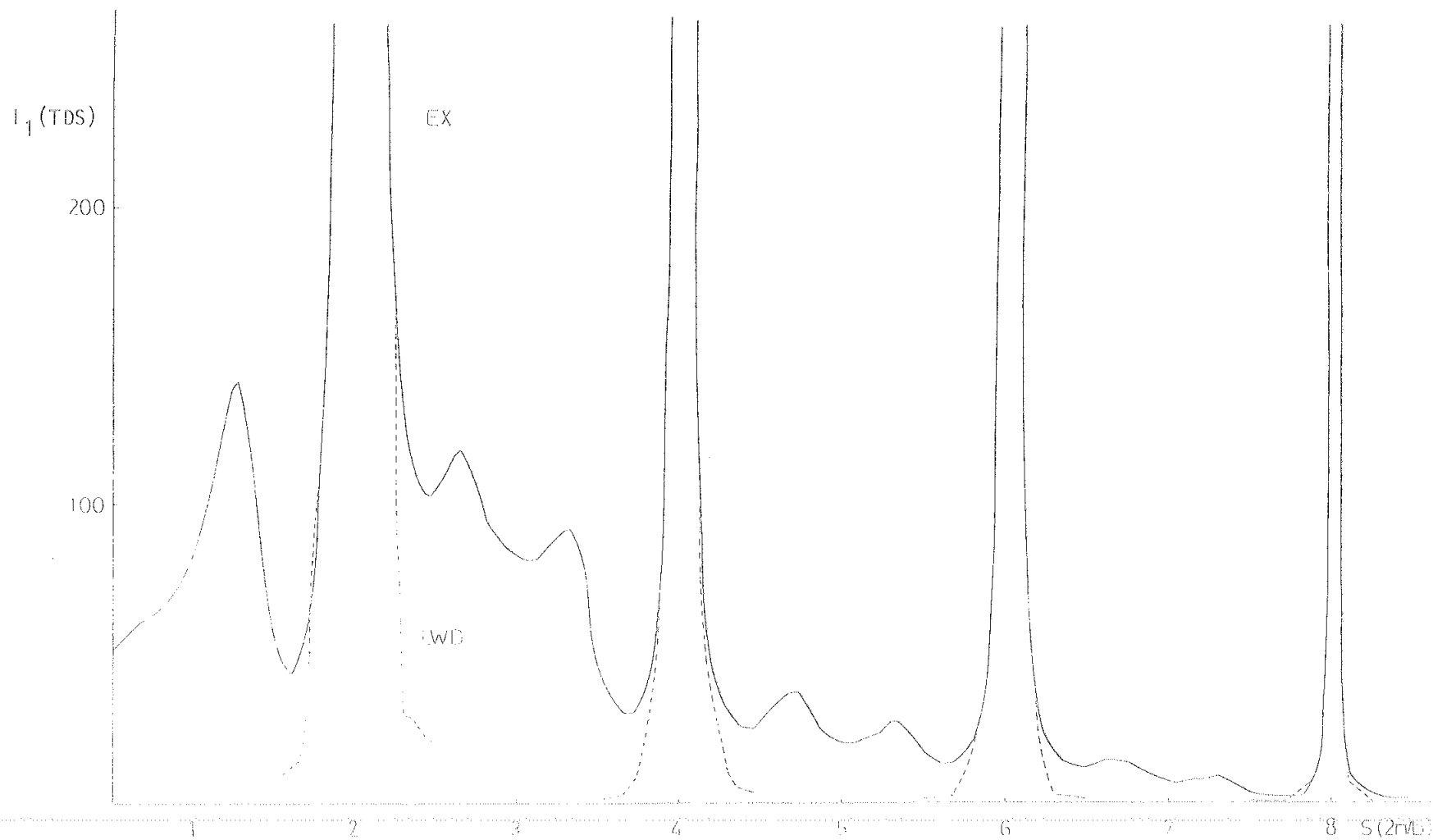


Fig.13. Intensidad difusa de primer orden a lo largo del eje \vec{b}^* .

ción LWD se confunden, indicando que la contribución de los modos ópticos es despreciable frente a la de los acústicos y que, para estos últimos, resulta aplicable la aproximación de onda larga; sin embargo, a medida que nos acercamos al límite de zona ambas curvas se separan, lo que indica tanto la desviación del límite elástico -comportamiento dispersivo- como la creciente importancia de la contribución de los modos ópticos frente a la de los acústicos, resultado lógico al ser más próximas las frecuencias de unos y otros.

IV.3.11. Contribución de segundo orden.

En la Fig.14 se muestran los valores de la intensidad difusa térmica de 2º orden "exacta" y en la aproximación LWD, a 300K, calculada a lo largo del eje recíproco \vec{b}^* , no apreciándose la rápida disminución de la intensidad al aumentar el módulo del vector de dispersión que ocurría en la contribución de 1º orden; ello se debe a que el efecto decreciente del factor de temperatura se ve compensado por el factor S^4 presente en la contribución de 2º orden. La intensidad aumenta en las proximidades de los nudos de la red recíproca, aunque su variación es mucho más suave que la del término de 1º orden, salvo en aquellos nudos que corresponden a extinciones sistemáticas, en los que el factor de estructura de 2º orden correspondiente a pares $\vec{q}' = -\vec{q}''$ con $\vec{q}', \vec{q}'' \ll$ se anula dando como resultado un valor de la intensidad finito (EX) o nulo (LWD). Como puede observarse, la aproximación LWD también proporciona valores de la intensidad que aumentan al aproximarnos a los nudos de la red recíproca, resultado lógico ya que la divergencia en dichos puntos surge de los pares $\vec{q}' \sim -\vec{q}''$ con $\vec{q}', \vec{q}'' \ll$, que son precisamente aquellos pa-

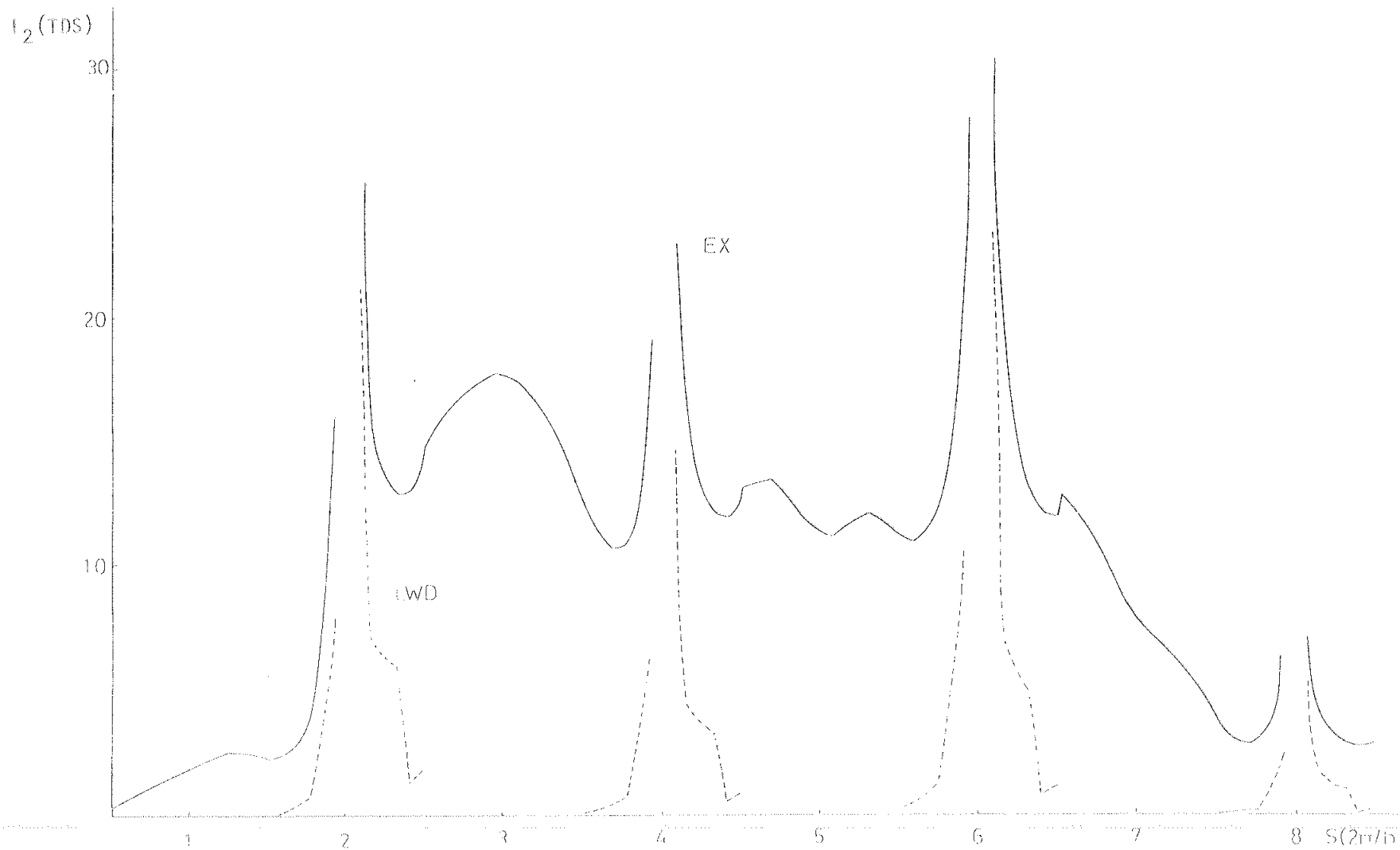


Fig.14. Intensidad difusa de segundo orden a lo largo del eje \vec{b}^* .

ra los que la aproximación LWD es estrictamente válida. Este resultado, sin embargo, difiere del encontrado por Kroon y Vos(66) quienes en la aproximación LW, a partir de las 3 ramas acústicas, obtienen un resultado divergente mientras que en el cálculo "exacto", incluyendo las 12 ramas de la relación de dispersión, encuentran un resultado prácticamente uniforme a través del máximo de difracción, de donde deducen que la contribución $\alpha_2(\vec{G})$ a las intensidades de Bragg es depreciable. No podemos precisar la razón de esta discrepancia, si bien la contribución de las ramas ópticas suaviza el comportamiento divergente proveniente de las ramas acústicas, actuando de pantalla, por lo que, quizás, estos autores no se ha aproximado lo suficiente al nudo de la red recíproca para poner de manifiesto la divergencia.

Mientras que en la intensidad difusa de 1° orden la aproximación LWD, para puntos próximos a un nudo de la red recíproca, puede ser utilizada con excelentes resultados, podemos observar que los valores obtenidos para la intensidad de 2° orden con dicha aproximación distan bastante de los "exactos", lo que es fácil de explicar si tenemos en cuenta que en el cálculo de la intensidad de 1° orden, en un punto $\vec{S} = \vec{G} - \vec{q}$, sólo intervienen los modos de vibración que corresponden al vector \vec{q} , mientras que en el cálculo de la intensidad de 2° orden intervienen todos los modos de la zona de Brillouin y, si bien los que más contribuyen son los próximos al origen, no hay que olvidar que los situados lejos del origen de la zona distan bastante del comportamiento LW.

IV.9. Contribución de la intensidad difusa a los máximos de Bragg.

Una vez evaluados los términos de primero y segundo órde-

nes de la intensidad difusa podemos estudiar su contribución a las intensidades de los máximos de difracción determinadas experimentalmente, a través de los respectivos factores de corrección.

IV.9.1. Factores de corrección de primer orden.

La contribución de la intensidad difusa a las intensidades de Bragg experimentales puede expresarse por(67):

$$I(\text{TDS}, \vec{G}) = \left[\int_{V_m(\vec{G})} I(\text{TDS}, \vec{s}) d\vec{s} - \frac{V_m(\vec{G})}{V_f(\vec{G})} \right] \int_{V_f(\vec{G})} I(\text{TDS}, \vec{s}) d\vec{s}$$

donde $V_m(\vec{G})$ y $V_f(\vec{G})$ son, respectivamente, los volúmenes del espacio recíproco barridos para obtener las intensidades del máximo de difracción y del fondo, cuya diferencia mide la intensidad neta del máximo. El volumen barrido depende de las condiciones experimentales de medida(68) y, en general, varía de una reflexión a otra. En los casos en que se tiene en cuenta, la corrección de dichas intensidades(68,69,70,71) de los efectos de la intensidad difusa suele hacerse en la aproximación LW, y sólo muy recientemente(72) se ha considerado el carácter dispersivo de los modos de vibración mediante cálculos de dinámica reticular o resultados de dispersión inelástica de neutrones.

Dado que el volumen barrido experimentalmente puede no coincidir con un número exacto de elementos de volumen en los que hemos dividido la zona de Brillouin, y que pretendemos obtener resultados aproximados, hemos optado por considerar un volumen de barrido único para todas las reflexiones, en forma de un paralelepípedo, centrado en el nudo de la red recíproca, de 7 divisiones de arista y para la contribución del fondo hemos aumentado una división más, a cada lado, según la dirección de \vec{a}^* .

La intensidad difusa de 1° orden presenta una forma funcional análoga a la de los factores térmicos de vibración, proporcional a ω^{-2} , por lo que la contribución del elemento centrado en el origen puede calcularse de forma análoga a la utilizada en aquel caso, a partir de las contribuciones de los 26 elementos de volumen que lo rodean. Sin embargo, como el número de elementos de volumen sobre los que se efectúa la suma es 7 a lo largo de cada eje, el parámetro n debe ajustarse para corregir los errores en la integración sobre dicho número de elementos, ya que el valor de n obtenido para el cálculo de los parámetros de vibración térmica corresponde al caso $n \rightarrow \infty$, siendo $(2n+1)$ el número de divisiones de cada eje. Para obtener el valor del parámetro n para n pequeño, hemos realizado una integración numérica de la función ω^{-2} en un cubo, con un número elevado de elementos de volumen, de forma que el valor obtenido sea el correcto, y a continuación hemos efectuado la misma integración dividiendo cada arista en $(2n+1)$ intervalos y calculando la contribución del elemento centrado en el origen de la forma ya citada; comparando el valor obtenido para n variable con el obtenido con una gran densidad de puntos hemos ajustado el parámetro n , cuya dependencia con n puede observarse en la Tabla 8.

De esta forma hemos calculado las contribuciones de los modos acústicos y ópticos, a 300K, a un conjunto de reflexio-

n	n
0	1.19
2	1.48
3	1.34
4	1.35
.	.
8	1.38

Tabla 8.

nes y en la Tabla 9 se detallan dichas contribuciones junto con el factor de estructura al cuadrado correspondiente a cada reflexión. De dicha tabla puede deducirse que la contribución óptica a través del máximo de difracción es aproximadamente constante (Fig.15) y en consecuencia, se anula con la del fondo, siendo, por tanto, las ramas acústicas las que contribuyen, casi exclusivamente, al factor $\alpha_1(\vec{q})$.

En la Tabla 10 se presentan los valores del factor $\alpha_1(\vec{q})$, a 300K, calculados a partir de la expresión "exacta" y mediante la aproximación LWD, para distintas reflexiones, pudiéndose observar que la aproximación LWD proporciona valores de $\alpha_1(\vec{q})$ muy próximos a los "exactos"; ello se debe a que, en el volumen que hemos considerado para calcular $\alpha_1(\vec{q})$, la aproximación de onda larga es todavía válida, como puede observarse en la Fig.16 que muestra la dispersión de los modos de vibración respecto del límite $\vec{q} \ll$ (para $\vec{q} = 7/25 \cdot \vec{b}^*$,

Tabla 9. Contribuciones acústica y óptica a los máximos de difracción.

h	k	l	$\text{sen}\theta/\lambda$	$ F(\vec{G}) ^2$	$I_1(\text{ac})$	$I_1(\text{opt})$
1	1	0	0.1074	266.2	2.794	-0.077
1	-1	-1	0.1101	3737.0	42.68	-0.063
2	-1	1	0.1753	229.7	6.180	-0.015
2	2	1	0.2282	39.31	2.072	-0.026
0	3	1	0.2576	436.6	25.43	-0.037
3	2	1	0.2756	69.91	4.126	-0.032
4	0	1	0.2833	577.4	40.91	-0.094
2	-4	-1	0.3609	18.70	2.236	-0.009
4	-3	2	0.3981	282.9	37.85	-0.024
3	3	4	0.4037	61.61	8.123	-0.028
6	1	1	0.4236	12.41	2.087	-0.066
3	-5	-2	0.4651	33.60	6.576	-0.009
7	-2	-3	0.4786	29.49	6.969	-0.033
8	2	-1	0.5474	14.68	4.446	-0.025
6	-4	2	0.5512	5.785	1.563	-0.018
7	5	-1	0.6398	6.329	2.326	-0.002
-5	6	-3	0.6438	5.618	2.013	-0.003
5	6	5	0.6857	1.251	0.501	-0.006
12	0	0	0.7981	0.0842	0.0472	-0.002
-8	7	7	0.8047	0.9212	0.5785	-0.001
7	7	7	0.8765	0.3885	0.2423	-0.001
0	0	20	0.9722	0.00032	0.00027	-0.000

Tabla 10. Factores de corrección de primer orden obtenidos mediante el cálculo "exacto" y LWD.

h	k	l	$\text{sen}\theta/\lambda$	$ F(\vec{G}) ^2$	$\alpha_1(\vec{G})(\%)$	$\alpha_1^{\text{LWD}}(\vec{G})(\%)$
1	1	1	0.1252	176.3	1.2	1.3
2	0	3	0.2228	89.60	3.3	3.8
-3	2	1	0.2555	147.3	6.7	6.3
3	-2	0	0.2612	177.6	6.2	6.3
4	1	0	0.2791	250.5	7.6	7.4
1	-3	-4	0.3148	240.9	8.8	8.9
2	4	-4	0.3937	149.2	14.1	14.4
1	5	-3	0.4451	5.274	17.2	17.7
-3	5	-2	0.4875	19.04	20.1	20.6
0	1	10	0.4934	71.65	19.4	19.8
4	-5	-3	0.4984	6.633	23.7	23.5
7	0	3	0.5248	1.968	23.9	23.8
5	5	5	0.6260	4.913	34.5	32.6
3	-7	-3	0.6272	5.214	35.7	35.8
9	2	1	0.6365	0.5038	31.0	37.4
10	1	-1	0.6588	12.96	41.9	42.3
5	1	10	0.6656	3.780	30.7	33.5
9	5	-4	0.7140	5.720	51.1	50.7
6	6	6	0.7513	0.6240	42.8	46.9
-6	-8	4	0.7806	0.8806	56.4	56.9
10	5	0	0.7875	0.2883	58.3	57.8
-7	-8	2	0.8101	1.790	61.4	60.6
7	8	6	0.9119	0.1041	70.1	70.3
0	11	7	0.9879	0.0189	85.1	85.2

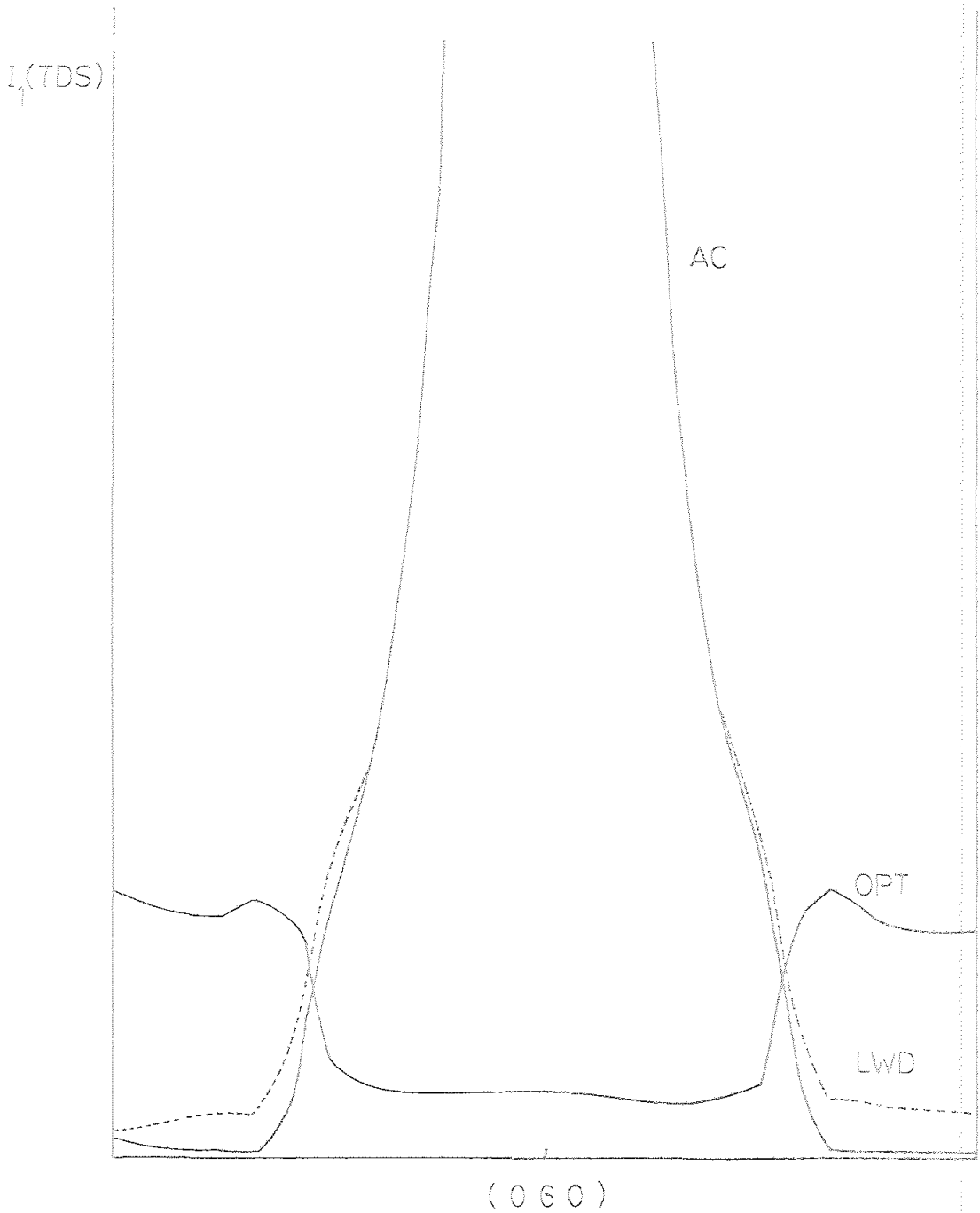


Fig.15. Contribuciones óptica y acústica a la Intensidad difusa de primer orden a través de un máximo de difracción a lo largo de la dirección de \vec{b}^* .

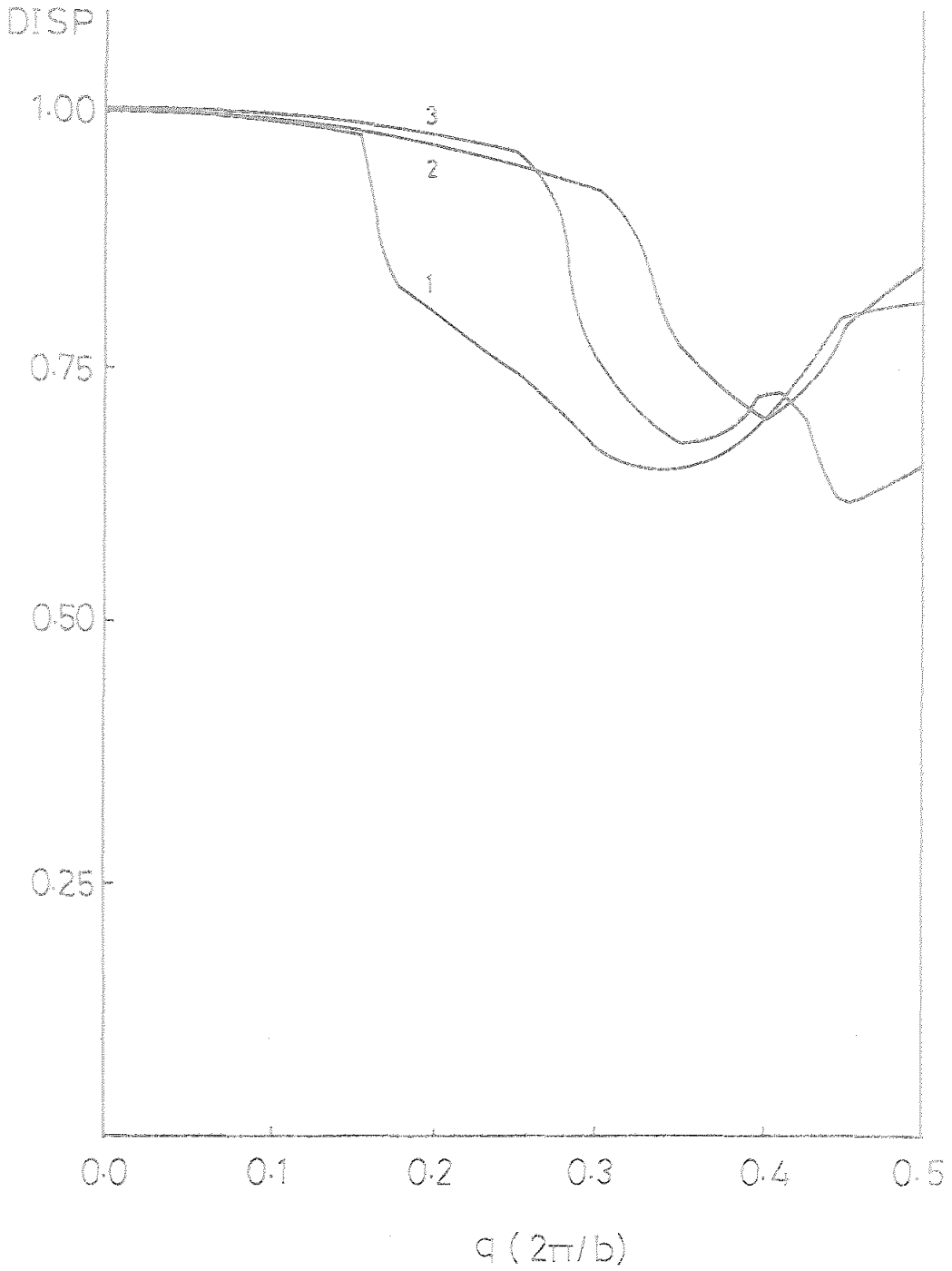


Fig.16. Dispersión de los modos de vibración a lo largo de \vec{b}^* .

límite del paralelepípedo en la dirección \vec{b}^* , sólo la rama 1 se desvía apreciablemente del límite de onda larga). Esta dispersión ha sido obtenida calculando el producto escalar del vector propio correspondiente al valor \vec{q} por el vector propio correspondiente al límite $q \ll$ en la misma dirección:

$$\text{DISP}(\vec{q} \text{ } J_{ac}) = |\vec{e}(\vec{q})_{ac} \cdot \vec{e}(\vec{q} \ll J_{ac})|$$

IV.9.11. Factores de corrección de segundo orden.

Los programas de cálculo que existen para la corrección de la intensidad de 2° orden(71) utilizan la aproximación de onda larga y, aún más, con objeto de reducir el tiempo de cálculo realizan una segunda aproximación sobre ésta(71) que consiste en desarrollar la expresión integral de la intensidad de 2° orden LW en potencias de a y considerar solamente el primero, por lo que la expresión es válida en el entorno de los nudos de la red recíproca, obteniéndose el siguiente resultado:

$$I_2^{LW}(\vec{s} = \vec{b} - \vec{q}) \ll |F(\vec{b})|^2 \frac{a^4}{a} \sum_{J_{ac}} \{ \vec{s} \cdot \vec{e}^{LW}(\vec{q}J) \}^4 / v^4(\vec{q}J) \quad (\text{IV.7})$$

No existen, por tanto, cálculos explícitos que permitan comparar los resultados de un cálculo "exacto" de la contri-

bucción de 2° orden con los obtenidos mediante la aproximación LW y es por ello, por lo que hemos realizado la programación de los factores $\alpha_2(\vec{G})$, tanto en la aproximación LWD como a partir de la expresión "exacta". Sin embargo, aún con la reducción de la densidad de muestreo ya citada (13 puntos por eje recíproco) el cálculo de la intensidad sobre el volumen de barrido de un máximo resulta excesivamente largo, por lo que hemos dividido la intensidad en tres contribuciones distintas: acústica-acústica, que resulta de los términos correspondientes a dos ramas acústicas, acústica-óptica, procedente de una acústica y una óptica, y óptica-óptica, originada por dos ópticas.

En la Fig.17 pueden observarse las tres contribuciones, a lo largo del eje \vec{b}^* , a través de la reflexión 0 4 0. Las contribuciones ac-opt y opt-opt presentan un comportamiento plano en las proximidades del nudo de la red recíproca y son menores que la ac-ac, por lo que podemos concluir que su contribución a $\alpha_2(\vec{G})$ es despreciable frente a esta última. Por tanto, para el cálculo de los factores $\alpha_2(\vec{G})$ basta tener en cuenta solamente las ramas acústicas, y ello no sólo en la aproximación LWD sino también en el cálculo "EX", con lo que la evaluación de los factores de corrección se hace asequible si reducimos el volumen de barrido a un paralelepípedo, de 3 elementos de volumen por arista, y una división más a lo largo de \vec{a}^* para la contribución del fondo.

En cuanto a la contribución del elemento centrado en el origen, hemos supuesto para su cálculo un comportamiento dado por la expresión (IV.7) , dependiente de $1/q$, calculándolo a partir de los 26 elementos de volumen que lo rodean con un procedimiento semejante al de la intensidad de 1° orden:

$$I(\vec{q}=0) = \sum_a 0.055 I(a) + \sum_b 0.09 I(b) + \sum_c 0.11 I(c)$$

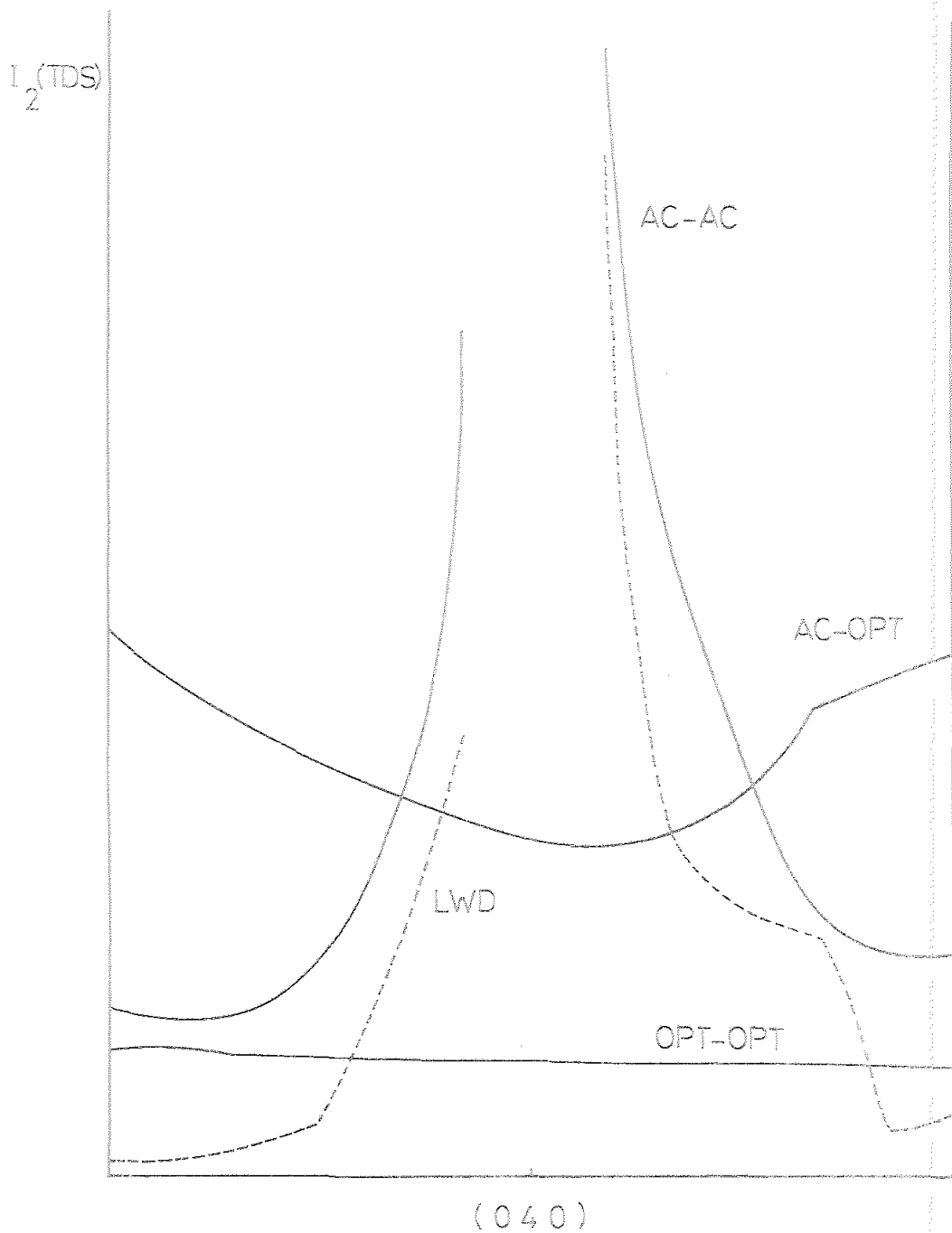


Fig.17. Distintas contribuciones a la intensidad difusa de segundo orden a través de un máximo de difracción a lo largo del eje \vec{b}^* .

pero ahora, la contribución de este elemento respecto a las de los elementos circundantes es mucho más pequeña que la de 1° orden debido a que la intensidad de 1° orden ($\propto 1/q^2$) está fuertemente concentrada en el nudo de la red recíproca, mientras que la de 2° orden ($\propto 1/q$) está más uniformemente distribuida entre los distintos elementos de volumen.

Siguiendo un procedimiento análogo al utilizado en el cálculo de $\alpha_1(\vec{G})$, hemos ajustado el parámetro n en función de $(2n+1)$, número de elementos de volumen por arista del paralelepípedo, cuyos valores figuran en la Tabla 11.

n	η
0	1.54
1	1.44
2	1.44
.	...
∞	1.78

Tabla 11.

De esta forma, hemos calculado $\alpha_2(\vec{G})$, a 300K, para un conjunto de reflexiones, tanto en la aproximación LWD como a partir de la expresión "exacta" y, hemos calculado el factor $\alpha_1(\vec{G})$ para estas mismas reflexiones, utilizando un mues-

treo de 25 puntos a lo largo de cada eje recíproco y dos volúmenes de barrido distintos: uno consistente en un paralelepípedo de arista igual a 5 divisiones, es decir, $1/5$ de cada vector recíproco; y otro con una arista de 7 divisiones, igual a $7/25$ de cada vector recíproco, de forma que el paralelepípedo utilizado para $\alpha_2(\vec{G})$, $3/13$ de los correspondientes vectores recíprocos, tenga un volumen intermedio en orden a poder comparar los resultados de 1° y 2° órdenes.

En la Tabla 12 figuran los valores calculados en un amplio intervalo de ángulos de difracción. Mientras que a ángulos pequeños la contribución de 1° orden predomina sobre la de 2° orden, esta última aumenta rápidamente con el ángulo, tomando valores muy superiores a la de 1° orden para ángulos de difracción elevados. Además, los valores de $\alpha_2(\vec{G})$, calculados mediante la aproximación LWD, difieren en algunos casos apreciablemente de los "exactos", a diferencia de lo que ocurría para la contribución de 1° orden. Estas diferencias se refieren a la aproximación LWD, que utiliza valores "exactos" de las frecuencias de vibración, por lo que es de esperar que la aproximación LW, utilizada normalmente en las correcciones, se aparte aún más de los valores "exactos"; concretamente, debe producirse un aumento de los factores $\alpha_2(\vec{G})$ calculados, al igual que ocurre para la de 1° orden (50), ya que la aproximación LW tiende a decrecer el valor de la intensidad calculada al aumentar ω , al suponer un carácter no dispersivo $\omega = vq$. Este decrecimiento afecta en mayor medida a la contribución del fondo, por estar más alejada del origen de la zona de Brillouin, dando lugar a una intensidad neta superior.

IV.10 Influencia de la contribución difusa en el mapa de "densidad electrónica".

Tabla 12. Factores de corrección de segundo orden obtenidos en el cálculo "exacto" y LWD junto con los correspondientes de primer orden.

h	k	l	$\sin\theta/\lambda$	$ F(\vec{G}) ^2$	$\alpha_2(\vec{G})$ (%)	$\alpha_2^{LWD}(\vec{G})$ (%)	$\alpha_1(\vec{G})$ (%) ^(a)	$\alpha_1(\vec{G})$ (%) ^(b)
1	1	0	0.1074	266.2	0.2	0.1	0.8	1.0
2	2	1	0.2282	39.31	3.4	1.4	3.7	5.2
-3	2	1	0.2555	147.3	5.1	5.7	4.8	6.7
0	3	1	0.2576	436.6	4.1	3.3	4.3	5.8
3	2	1	0.2756	60.91	5.8	3.3	5.0	6.7
4	0	1	0.2833	577.4	5.7	6.9	5.3	7.1
2	4	-4	0.3937	149.2	23.6	19.0	10.4	14.1
3	3	4	0.4037	61.61	21.4	13.4	10.0	13.1
6	1	1	0.4236	12.41	39.2	29.4	12.1	16.3
5	5	5	0.6260	0.05	141.6	74.3	25.2	34.5
-2	6	8	0.6296	1.331	175.5	139.5	26.2	35.2
-5	6	-3	0.6438	5.618	154.5	176.8	26.3	35.8
5	6	5	0.6857	1.251	187.0	105.0	29.3	39.5

Tabla 12. (Cont.)

h	k	l	$\text{sen}\theta/\lambda$	$ F(\vec{G}) ^2$	$\alpha_2(\vec{G})$ (%)	$\alpha_2^{\text{LWD}}(\vec{G})$ (%)	$\alpha_1(\vec{G})$ (%) (a)	$\alpha_1(\vec{G})$ (%) (b)
6	6	6	0.7513	0.624	273.3	153.0	32.8	42.8
12	0	0	0.7981	0.0841	313.5	451.8	42.0	53.5
-8	7	7	0.8047	0.9212	467.4	568.0	45.9	62.7
7	7	7	0.8765	0.3885	476.1	282.2	46.3	62.1
7	8	6	0.9119	0.1041	618.4	328.2	52.1	70.1
0	0	20	0.9722	0.0003	1799.2	717.9	52.9	58.5
0	11	7	0.9879	0.0189	930.4	677.8	62.8	85.1

a) Volumen barrido de aristas 1/5 de cada vector recíproco.

b) Volumen barrido de aristas 7/25 de cada vector recíproco.

Los cálculos de los factores de corrección a las intensidades Bragg permiten estudiar la influencia de la contribución difusa térmica en el mapa de "densidad electrónica" obtenido en el proceso de resolución de una estructura cristalina. En este apartado detallamos el efecto de la contribución de primer orden en el caso de la variedad monoclinica de la fenotiazina, para lo cual hemos calculado los factores $\alpha_1(\vec{G})$, a 300K, correspondientes a 1026 reflexiones independientes con $h < 10$, $k < 8$, $l < 13$ y $\sin\theta/\lambda < 0.6$, utilizando la aproximación LWD, a la vista del apartado IV.8.1., lo que supone un ahorro considerable de tiempo de cálculo, y como recinto de integración un paralelepípedo de análogas características al utilizado en la comparación del cálculo LWD con el "exacto".

La estructura teórica, obtenida minimizando la energía potencial cristalina, se ha considerado como estructura "verdadera", exenta de todo error, de modo que las intensidades, expresadas en unidades de dispersión electrónica, que deberían observarse experimentalmente serían de la forma:

$$|F_{\text{Obs}}(\vec{G})|^2 = |F_{\text{Real}}(\vec{G})|^2 \{1 + \alpha_1(\vec{G})\} \quad (\text{IV.8})$$

Una vez calculados los factores de estructura, a partir de dicha estructura de equilibrio, hemos calculado, de acuerdo con (IV.8), las amplitudes de estructura observadas para las 1026 reflexiones, siendo $\alpha_1(\vec{G}) < 37\%$, que han sido archivadas en una cinta magnética.

La influencia directa que la contribución TDS incluida en las intensidades medidas tiene sobre el mapa de densidad electrónica puede observarse calculando la denominada síntesis de Fourier de diferencias -suma de Fourier con coeficientes $(F_{\text{Obs}}(\vec{G}) - F_{\text{Real}}(\vec{G}))$ -; en efecto, dicha síntesis nos per-

mite detectar aquella "densidad electrónica" adicional que estaría ausente en el caso de no existir contribución TDS. La síntesis de diferencias se ha calculado con ayuda del programa FOURR del sistema XRAY 70(73), utilizando 193 reflexiones con $k=0$, por lo que el mapa que resulta corresponde a la proyección perpendicular a \vec{b} (plano $(0\ 1\ 0)$) de la "densidad electrónica" en la celda unidad. La fig.18 muestra dicha proyección para la zona en que se encuentra la molécula de referencia, correspondiendo los puntos a la proyección de los átomos de la molécula en la estructura de equilibrio.

Puede observarse que el efecto de la contribución TDS de 1° orden se traduce en una densidad de carga positiva adicional, centrada aproximadamente en las posiciones atómicas "verdaderas", rodeada de una zona de densidad de carga fuertemente negativa. Esto nos indica, por una parte, que el efecto TDS no supone un apreciable desplazamiento de las posiciones atómicas ya que, su efecto consiste en concentrar densidad de carga en sus alrededores, pero por otra parte, la presencia de una densidad de carga positiva, centrada en las posiciones atómicas, rodeada de una región negativa (Fig.19), en una síntesis de diferencias, suele indicar una infravaloración de los factores térmicos cristalográficos(74). En efecto, la vibración térmica hace que un átomo que, en reposo ocuparía un volumen determinado, ocupe un volumen -promedio en el tiempo- mayor correspondiendo, por tanto, a cada elemento de volumen una "densidad electrónica" menor. Así, la distribución de "densidad electrónica" encontrada supone una disminución en los bordes del volumen ocupado y una concentración en el centro de la distribución, es decir, una disminución del volumen efectivo del átomo o, lo que es lo mismo, de los factores térmicos de vibración obtenidos. Por tanto, de estos resultados obtenidos para la fenotiazina se deduce que el principal efecto de la contribución TDS de primer orden debe ser la obtención de unos factores de temperatura mas bajos que los verdaderos.

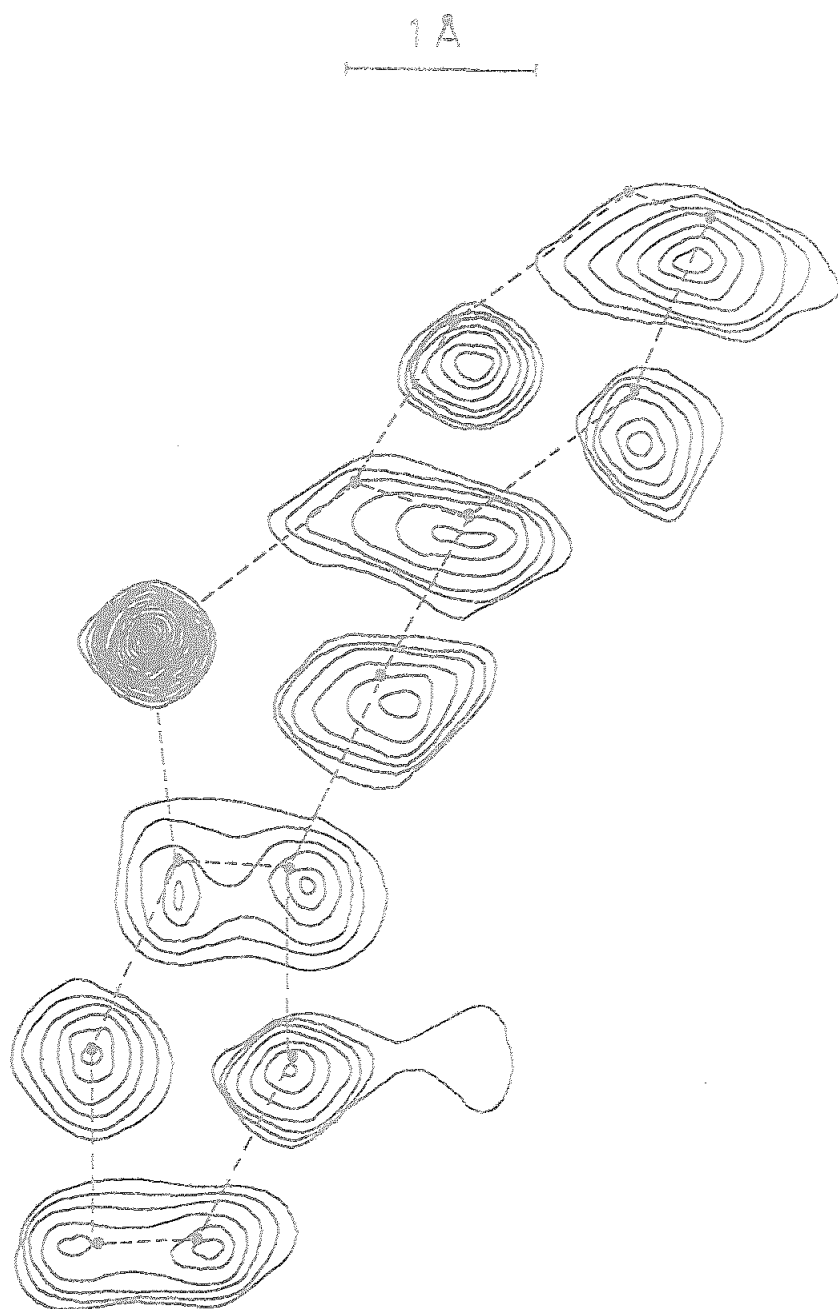


Fig.18. Proyección perpendicular a \vec{b} de la "densidad electrónica" correspondiente a la molécula obtenida en la síntesis de diferencias.

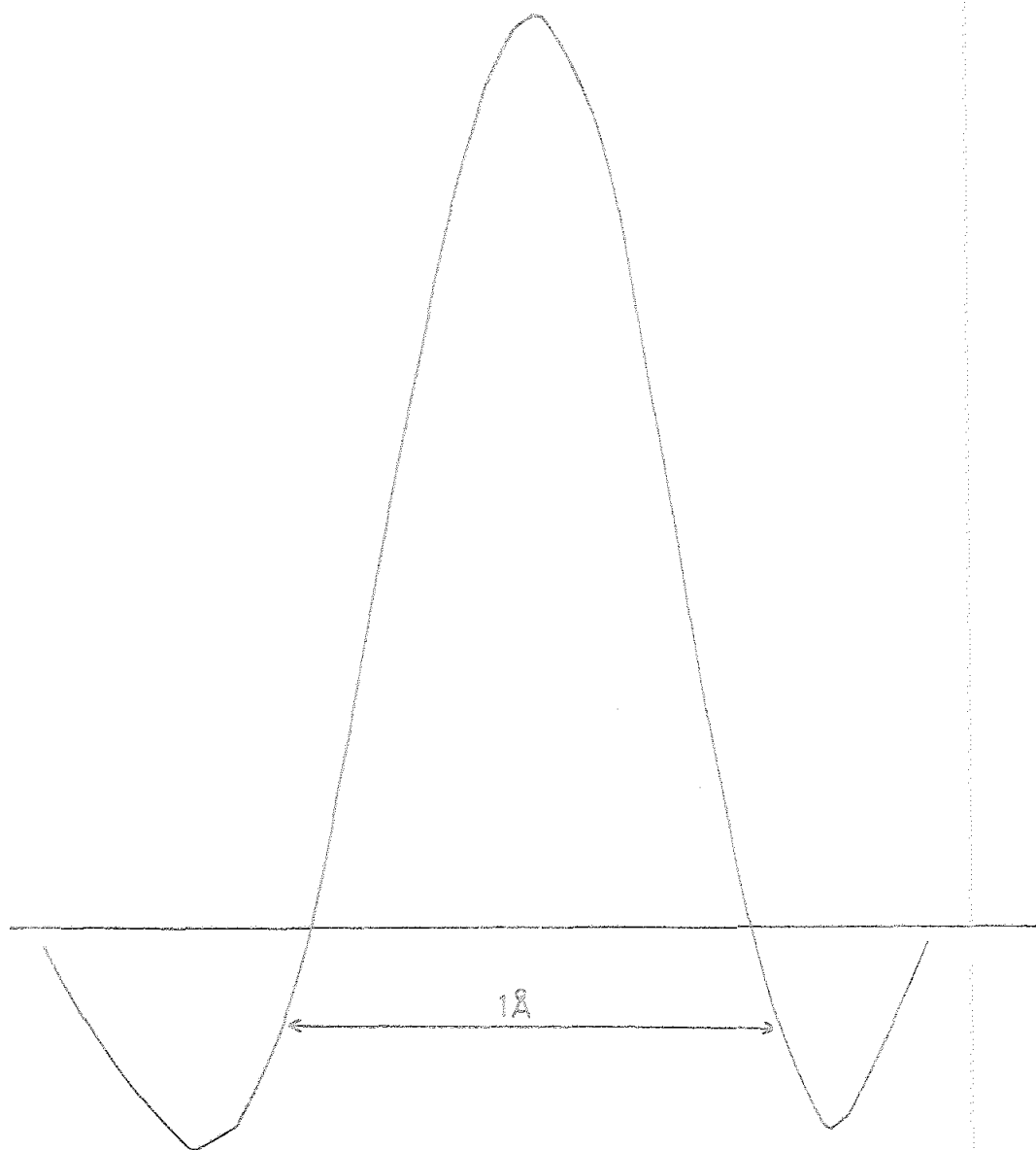


Fig.19. Perfil del máximo correspondiente al átomo S obtenido en la síntesis de diferencias según la dirección de \vec{a} .

Sería interesante estudiar la influencia que la intensidad difusa térmica de 2° orden tiene sobre los mapas de densidad electrónica, pero el volumen de cálculo que esto requeriría lo hace impracticable; sin embargo al no ajustarse el comportamiento de $(1 + \alpha_2(\vec{G}))$ con el vector de difracción $(\alpha_2(\vec{G}) \sim S^4)$ al de un factor de temperatura ficticio, puede suponerse que debe tener una mayor influencia sobre las posiciones atómicas que la del término de 1° orden. Por ello, ante la inviabilidad práctica de una corrección adecuada es conveniente adoptar condiciones de medida en las que se reduzca la contribución de la intensidad difusa de 2° orden, lo que puede conseguirse, principalmente, realizando las medidas de intensidades a baja temperatura, ya que $\alpha_1(\vec{G})$ es proporcional a T y $\alpha_2(\vec{G})$ a T^2 ; igualmente conviene reducir al máximo el volumen de barrido, lo que afecta, fundamentalmente al término de 2° orden ya que, al estar la intensidad de 1° orden más concentrada en el entorno del nudo de la red recíproca, es menos sensible a la disminución de dicho volumen que la de 2° orden.

Con objeto de comprobar lo deducido anteriormente hemos realizado un proceso de ajuste, por mínimos cuadrados de las posiciones atómicas teóricas y de los factores de temperatura calculados mediante dinámica reticular, a partir de las 1026 intensidades observadas y que incluyen la contribución TDS, minimizando la expresión $\sum_{\vec{G}} \{ |F_{obs}(\vec{G})| - k |F_{cal}(\vec{G})| \}^2$. El proceso se ha realizado con ayuda del programa CRYLSQ(73) y ha consistido en 3 ciclos de afinado, manteniendo constantes los parámetros térmicos de los átomos de hidrógeno. Las variaciones máximas obtenidas en las coordenadas fraccionarias son 0.001 para los átomos de hidrógeno y 0.0001 para los restantes, del orden de las desviaciones standard habituales en los análisis estructurales, mientras que, por el contrario, los factores térmicos disminuyen apreciablemente ($\sim 10\%$); por otro lado, la variación es aproximadamente igual para todos los átomos de la molécula, lo que indica que la máxima variación corresponde al tensor T de traslación, en el modelo di-

námico de sólido rígido, resultado que coincide con el obtenido por Kroon y Vos(50). El factor de escala k de los factores de estructura calculados, variable también en el proceso, pasó de la unidad a 0.98 y el factor de acuerdo R del ajuste experimentó una disminución del valor inicial 6.4% a 0.2% al final de los 3 ciclos de afinado, indicando que la contribución TDS ha sido casi totalmente absorbida en el proceso de mínimos cuadrados.

Finalmente, esta gran influencia que la contribución TDS tiene sobre los parámetros térmicos de vibración atómica, puede explicarse fácilmente si tenemos en cuenta que el factor de temperatura varía, en promedio, según $\exp(-C G^2)$ siendo C una constante y G el módulo del vector de difracción, y que la corrección sobre F_{real} para considerar la contribución TDS es de la forma $(1 + \alpha_1(\vec{G})) \sim \exp(\alpha_1(\vec{G}))$ si α es pequeño. Ahora bien, la intensidad difusa de 1° orden también varía en promedio según S^2 por lo que si su contribución es pequeña su efecto se ajusta a una forma funcional similar a la del factor de temperatura y por ello al ajustar éste en el proceso de mínimos cuadrados obtenemos un factor artificial que tiene en cuenta el efecto TDS.

V. CONCLUSIONES

1. Se ha desarrollado, programado y puesto a punto un método de cálculo de la dinámica reticular de sólidos moleculares, utilizando el tratamiento de Born-von-Kármán, la aproximación cuasi-armónica y el formalismo externo en la hipótesis de sólido rígido. La función potencial cristalina se construye en el marco de la aproximación átomo-átomo y los parámetros característicos de las funciones potenciales de pares proceden de ajustes empíricos.
2. Mediante aplicación del método de cálculo citado se han obtenido las diferentes ramas de la relación de dispersión, correspondientes a modos externos, para la variedad monoclinica de la fenotiazina. El punto de partida lo constituye la estructura teórica de equilibrio, a temperatura ambiente, obtenida por minimización de la energía cristalina. Se han obtenido, así, los modos de vibración de las

moléculas en el cristal y el espectro de frecuencias externas, en toda la zona de Brillouin.

3. De los resultados del cálculo de la dinámica reticular y, en particular, de la distribución de frecuencias hemos podido calcular la contribución externa, a temperatura ambiente, a algunas funciones termodinámicas y, al mismo tiempo, comprobar el efecto del radio de corte en las sumas reticulares del término de largo alcance.
4. Se ha desarrollado y puesto a punto un método de cálculo de los tensores característicos del movimiento térmico molecular en la aproximación dinámica de sólido rígido. A partir de dichos tensores pueden evaluarse los parámetros térmicos anisotrópicos individuales, que definen el movimiento térmico de los átomos, y que pueden compararse con los obtenidos del ajuste experimental, en un análisis estructural a partir de datos de difracción.
5. Para la variedad monoclinica de la fenotiazina hemos comprobado que el modelo dinámico de sólido rígido resulta aceptable -el factor de acuerdo global en la representación es 11.6%-. Los parámetros de vibración que se obtienen de los tensores calculados a partir de los resultados de la dinámica reticular presentan un acuerdo razonable -un factor de acuerdo de 14.0%- con los experimentales; ello representa una primera comprobación de la idoneidad de la función potencial utilizada.
6. Se ha desarrollado un método de cálculo de la intensidad difusa de origen térmico y su contribución a las intensidades experimentales de los máximos de Bragg de difracción. En dicho cálculo se obtienen los resultados "exactos" y en

la aproximación de onda larga (LWD), al objeto de apreciar la fiabilidad de esta última, habitualmente utilizada.

7. Se ha aplicado el método expuesto en el punto anterior al cálculo de la intensidad difusa, a temperatura ambiente, en la variedad monoclinica de la fenotiazina. Los resultados indican que la representación LWD resulta satisfactoria en la evaluación del factor de corrección de primer orden, no así en la del factor de segundo orden para el que se obtienen discrepancias respecto de los valores "exactos"; estas discrepancias serían aún más notables utilizando la aproximación de onda larga (LW).
8. La contribución inelástica a la intensidad experimental de los máximos Bragg, a temperatura ambiente, es apreciable y, para ángulos de difracción elevados, en los que la contribución difusa de segundo orden predomina sobre la de primer orden, puede superar en magnitud a la contribución elástica.

Dada la dificultad de la evaluación del término de segundo orden, en estudios de difracción de alta precisión se hace necesario obtener las intensidades de difracción a baja temperatura, con lo que se disminuye la contribución de segundo orden relativa a la de primer orden, y proceder a una corrección de esta última mediante un modelo adecuado como, por ejemplo, la aproximación LWD.

9. Se ha analizado el efecto de la intensidad difusa en los parámetros estructurales obtenidos de un análisis normal basado en datos de difracción. Una síntesis de Fourier de diferencias muestra que el efecto de la contribución TDS de primer orden en la distribución de "densidad electrónica" consiste, fundamentalmente, en una reducción del vo-

lumen atómico efectivo (promedio temporal), es decir, una disminución de los factores térmicos experimentales respecto de los valores "reales". En efecto, un ajuste por mínimos cuadrados de matriz completa, incluyendo la contribución TDS de primer orden, a partir de la estructura teórica de equilibrio muestra que los cambios en las coordenadas atómicas son del orden de las desviaciones standard habituales en los estudios estructurales; por el contrario, los parámetros térmicos experimentan una notable disminución que afecta, fundamentalmente, al tensor T de traslación de la representación sólido-rígido.

REFERENCIAS

- (1) PAWLEY, G.S., Phys.Stat.Sol. 20, 347 (1967)
- (2) PAWLEY, G.S., Phys. Stat. Sol.(b), 39, 475 (1972)
- (3) LUTY, J., PAWLEY, G.S., Phys. stat. sol.(b), 66, 309 (1974)
- (4) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFFRITI, G.B.
Chem. Phys. 8, 136(1975).
- (5) BENAVENTE, J., Tesina de Licenciatura, Junio 1975.
- (6) VILLARES, P., JIMENEZ-GARAY, R., CONDE, A., MARQUEZ, R.,
Act.Cryst. B32, 2293(1976).
- (7) ESTRADA, M.D., CONDE, A., MARQUEZ, R., Act.Cryst. B39, (1983)
En prensa.
- (8) BELL, J.D., BLOUNT, J.F., BRISCOE, O.V., Chem.Comm. 1656(1968)
- (9) BORN, M., OPPENHEIMER, J.R., Ann.Physik 84, 457(1927).
- (10) BORN, M., VON KARMAN, TH., Z.Physik 13, 297(1912).
- (11) BORN, M., HUANG, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices
(Clarendon, Oxford, 1954).
- (12) GOLDSTEIN, H., Classical Mechanics (Addison-Wesley, Cambridge, Mass. 1950)
- (13) VENKATARAMAN, G., SAHNI, V.C., Rev.Mod.Phys. 42, 409(1970).
- (14) COCHRAN, W., PAWLEY, G.S., Proc.Roy.Soc.(London) A280, 1(1964)

- (15) CHAPLOT, S.L., SAHNI, V.C., RAO, K.R., Phys.Stat.Sol.(b) 95, K99(1979)
- (16) SHIMANOUCI, T., TSUBOI, M., MIYAZAWA, T., J.Chem.Phys. 35, 1597(1961).
- (17) POWELL, B.M., Sol.State Comm. 8, 2157(1970).
- (18) MARTIN, R., Sol. State Comm. 9, 2269(1971).
- (19) SCHERINGER, C., Act.Cryst. A30, 295, 359(1974).
- (20) TADDEI, G., BONADEO, H., MARZOCCHI, M.P., CALIFANO, S., J.Chem.Phys. 58, 1966(1973).
- (21) RIGHINI, R., NETO, N., CALIFANO, S., WALMSLEY, S.H., Chem.Phys. 33, 345(1978).
- (22) NETO, N., KIRIN, D., Chem.Phys. 44, 245(1979).
- (23) CHAPLOT, S.L., SHANI, V.C., RAO, K.R., Act.Cryst. A37, 374(1981).
- (24) TINKHAM, M., Group Theory and Quantum Mechanics (Mac.Graw-Hill, New York, 1964).
- (25) TURREL, G., Infrared and Raman Spectra of Crystals, Ac. Press, 1972).
- (26) KOVALEV, O.V., Irreducible Representations of The Space Groups, (Gordon & Breach, New York, 1965).
- (27) BRADLEY, C.J., CRACKNELL, A.P., The Mathematical Theory of Symmetry in Solids, (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- (28) HERRING, C., Phys,Rev. 52, 361(1937).
- (29) MARADUDIN, A.A., VOSKO, S.H., Rev.Mod.Phys. 40, 1(1968); WARREN, J.L., Rev.Mod.Phys. 40, 38(1968).
- (30) SEITZ, F., Z.Krist. 88, 433(1934).
- (31) LENTIN RIVAUD, A., Algebra Moderna, Ed.Aguilar (1967)
- (32) Programa WMIN, BUSING, W.R., Act.Cryst. A28, S252(1972).

- (33) FROBERG, C.E., *Introducción al análisis numérico*, (Vicens Univ. Barcelona, 1977).
- (34) KITAIGORDSKII, A.I., *Molecular Crystals and Molecules* (Ac. Press, 1973).
- (35) KITAIGORDSKII, A.I., *J.Chim.Phys.* 63, 6(1966).
- (36) WILLIAMS, D.E., *J.Chem.Phys.* 45, 3770(1966).
- (37) WILLIAMS, D.E., STARR, T.L., *Comp.Chem.* 1, 173(1977).
- (38) WILLIAMS, D.E., *J.Chem.Phys.*, 47, 4680(1967).
- (39) MIRSKAYA, K.V., KOZLIVA, I.E., BEREZNITSKAYA, V.F., *Phys.Stat.Sol.(b)* 62, 291(1974).
- (40) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFFRITTI, G.B., *Chem.Phys.Lett.* 26, 301(1974).
- (41) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SIFFRITTI, G.B., *Chem.Phys.Lett.* 35, 17(1975).
- (42) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., *Act.Cryst.* A37, 335(1981).
- (43) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFFRITTI, G.B., *Chem.Phys.Lett.* 26, 301(1974).
- (44) MIRSKAYA, K.V., NAUCHITEL, V.V., *sov.Phys.Cryst.* 17, 56 (1972).
- (45) NAUCHITEL, V.V., MIRSKAYA, K.V., *sov.Phys.Cryst.* 16, 891(1971).
- (46) HIRSHFELD, F.L., MIRSKY, K.V., *Act.Cryst.* A35, 366(1979).
- (47) MASON, E.A., RICE, W.E., *J.Chem.Phys.*, 22, 522(1954).
- (48) MIRSKAYA, K.V., *Tetrahedron*, 29, 679(1973).
- (49) GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SIFFRITTI, G., *Chem.Phys.Lett.* 20, 23(1973).
- (50) KROON, P.A., VOS, A., *Act.Cryst.* A35, 675(1979).
- (51) MC.DOWELL, J.H., *Act.Cryst.* B32, 5(1976).
- (52) WILLIAMS, D.E., *Act.Cryst.* A27, 452(1971).
- (53) GRAMACCIOLI, M., FILIPPINI, G., SIMONETTA, M., *Act.Cryst.*

A38, 350(1982).

- (54) SCHOMAKER, V., TRUEBLOOD, K.N., Act.Cryst. B24, 63(1968).
- (55) COCHRAN, W., Rep.Prog.Phys., 26, 1(1963).
- (56) HOPPE, W., WILL, G., Z.Krist. 113, 104(1960).
- (57) AMOROS, J.L., CANUT, M.L., ACHA, A., Z.Krist. 114, 39(1960).
- (58) PAWLEY, G.S., CYVIN, S.J., J.Chem.Phys. 52, 4073(1970).
- (59) RAMACHANDRAN, G.N., WOOSTER, W.A., Act.Cryst. 4, 335(1951).
- (60) Programa RIBO, FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., Consiglio Nazionale della Ricerche, Roma.
- (61) FILIPPINI, G., GRAMACCIOLI, M., SIMONETTA, M., SUFFRITTI, G.B., Act.Cryst. A32, 259(1976).
- (62) KROON, P., VOS, A., Act.Cryst. A34, 823(1978).
- (63) BELL, J.D., Comunicaci6n Privada.
- (64) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY.Vol.4
Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- (65) PAWLEY, G.S., Act.Cryst. A25, 702(1969).
- (66) KROON, P., VOS, A., Computing in Crystallography, International Summer School, Twente, Delft Univ. Press.(1978).
- (67) WILLIS & PRYOR, Thermal Vibrations in Crystallography,
(Cambridge U.P. 1975).
- (68) HELMHOLDT, R.B., VOS, A., Act.Cryst. A33, 38(1977).
- (69) ROUSE, K.D., COOPER, M.J., Act.Cryst. A25, 615(1969).
- (70) WALKER, C.B., CHIPMAN, D.R., Act.Cryst. A26, 447(1970).
- (71) STEVENS, E.D., Act.Cryst. A30, 184(1974).
- (72) HELMHOLDT, R.B., BRAAM, A.W., VOS, A., Act.Cryst.A39, 90(1983)
- (73) Sistema XRAY70, STEWART, J.M., KUNDELL, F.A., BALDWIN, J.C.,
Computer Science Center, Univ. of Maryland,(1970).
- (74) BUERGER, M.J., Crystal-structure analysis,(J.Wileysons,
New York, 1960).

APENDICE A

SIMETRIA Y TEORIA DE GRUPOS.

A.1. Simetría espacial.

El conjunto de todas las operaciones de simetría que dejan invariante al cristal (rotaciones, traslaciones o combinaciones de ambos tipos) constituye el grupo espacial de simetría. Las traslaciones, presentes en todos los cristales, constituyen su característica fundamental y definen la periodicidad espacial (red de Bravais) del cristal.

En general, una operación del grupo espacial consta de una rotación más una traslación y puede expresarse, utilizando la notación de Seitz (30), en la forma $(R|\vec{t})$ donde R representa la operación puntual y \vec{t} la traslación; en particular, una traslación reticular vendrá dada por $(E|\vec{t})$ siendo E la rotación identidad. Si aplicamos a un punto \vec{r} una operación $(R|\vec{t})$ del grupo espacial, obtendremos otro punto \vec{r}' :

$$\vec{r}' = (R|\vec{c})\vec{r} = R\vec{r} + \vec{c}$$

El producto de dos operaciones del grupo, definido como su aplicación sucesiva, resulta ser:

$$(R_1|\vec{c}_1)(R_2|\vec{c}_2) = (R_1R_2|R_1\vec{c}_2 + \vec{c}_1)$$

por lo que la inversa de cualquier operación, tendrá la forma:

$$(R|\vec{c})^{-1} = (R^{-1}|-R^{-1}\vec{c})$$

Si hacemos abstracción de la parte traslacional y tomamos de cada elemento del grupo espacial sólo la parte rotacional el nuevo conjunto de elementos resultante forma un grupo, G_0 , denominado grupo puntual del cristal.

El subconjunto de las traslaciones forma un subgrupo invariante T del grupo espacial G , ya que el subgrupo conjugado coincide con él mismo (31):

$$(R|\vec{c})^{-1}(E|\vec{r})(R|\vec{c}) = (E|R^{-1}\vec{r}) = (E|\vec{r}')$$

Esto permite descomponer el grupo espacial G en n clases de equivalencia por la izquierda respecto al subgrupo T (31) de forma que la clase a la que pertenece $(R_1|\vec{c}_1)$ se obtiene multiplicando por la derecha de dicho elemento todos los elementos de T :

$$G = T + (R_1 | \vec{c}_1)T + (R_2 | \vec{c}_2)T + \dots + (R_n | \vec{c}_n)T$$

y, al ser un subgrupo invariante, se deduce que la clasificación es estable a izquierda y derecha, es decir, las clases a la izquierda y a la derecha son idénticas:

$$G = T + T(R_1 | \vec{c}_1) + T(R_2 | \vec{c}_2) + \dots + T(R_n | \vec{c}_n)$$

donde los elementos de una misma clase tienen la misma parte rotacional R y difieren sólo en la traslación.

Al ser T subgrupo invariante, la operación del grupo espacial es regular respecto a la clasificación, es decir, puede definirse una ley de operación de clases y un grupo cociente G/T , a partir de la ley del grupo espacial, de forma que el producto de dos clases se obtiene multiplicando un representante de una clase por otro de la otra, siendo la clase producto aquella a la que pertenezca el producto de los representantes. El representante de cada clase se suele tomar de forma que la traslación sea lo más pequeña posible, es decir, una traslación fraccionaria primitiva, \vec{v} , asociada a R y que depende del origen alrededor del cual se define, siendo $(R | \vec{v} + \vec{t})$ un elemento cualquiera de la clase que representa $(R | \vec{v})$.

Para cualquier grupo espacial es siempre posible encontrar un origen adecuado, de forma que el representante de una clase dada tenga la forma $(R | \vec{0})$; sin embargo, para la mayoría de los grupos espaciales no es posible hacer $\vec{v}(R) = 0$, simultáneamente para todos los representantes, por lo que algunas de las operaciones constarán de una rotación junto con una traslación fraccionaria (ejes helicoidales o planos de deslizamiento). De los 230 grupos espaciales sólo 73 no presentan traslaciones fraccionarias y se denominan simórficos, formando sus represen-

tantes $(R|\vec{0})$ un grupo isomorfo al grupo puntual G_0 . Para el resto de los grupos espaciales, no simmórficos, la multiplicación de dos representantes

$$(R_1|\vec{v}_1)(R_2|\vec{v}_2) = (R_1R_2|R_1\vec{v}_2 + \vec{v}_1)$$

produce un elemento que, en general, difiere de otro representante en una traslación reticular; es decir, el producto de dos representantes de clase es otro representante, módulo un elemento del subgrupo invariante de las traslaciones.

A.2. Representaciones de grupos.

Para aplicar la teoría de grupos al problema de las vibraciones reticulares es necesario utilizar las representaciones irreducibles del grupo espacial por lo que vamos a hacer una breve revisión de algunos conceptos de la teoría de representaciones de grupos.

Una representación de un grupo G asocia a cada elemento del grupo una matriz D , de forma que

$$D(\alpha)D(\beta) = D(\alpha\beta)$$

Para cada elemento debe existir, pués, una matriz, pero puede ocurrir que una misma matriz represente a más de un elemento del grupo.

Dos representaciones D^1 y D^2 son equivalentes si están re-

relacionadas por una transformación de semejanza de la forma:

$$D^1(\alpha) = T^{-1} D^2(\alpha) T \quad \alpha \in G$$

siendo T una matriz no singular, lo que implica que existe una relación lineal entre sus bases. Se puede demostrar que para un grupo finito cualquier representación es equivalente a una representación unitaria, en la que las matrices representativas lo son, cumpliéndose además que si dos representaciones son unitarias y equivalentes, la matriz T que las relaciona debe serlo también.

Una representación se denomina reducible si, mediante una transformación de semejanza, es posible obtener una forma diagonal por bloques para todas las matrices de la representación, siendo irreducible en caso contrario.

El conjunto de trazas, χ , de las matrices de la representación se denomina carácter. Dos representaciones equivalentes tienen caracteres iguales, ya que están conectadas mediante una relación de semejanza y la recíproca también es cierta: si dos representaciones tienen idénticos caracteres, son equivalentes.

Dos representaciones D^m y D^n irreducibles y unitarias cumplen la relación de ortogonalidad:

$$\sum_{\alpha \in G} D^m(\alpha)_{ik} D^{n*}(\alpha)_{jl} = \frac{g}{f_m} \delta_{mn} \delta_{ij} \delta_{kl}$$

donde g es el orden del grupo y f_m la dimensionalidad de la representación, extendiéndose la suma a todos los elementos del grupo. A partir de esta relación se puede obtener, para los caracteres:

$$\sum_{\alpha \in G} \chi^m(\alpha) \chi^n(\alpha) = g \delta_{mn}$$

Si una representación es reducible su carácter puede escribirse como la suma de los caracteres de cada parte irreducible:

$$\chi(\alpha) = \sum_i n_i \chi^i(\alpha)$$

donde n_i es el número de veces que la representación irreducible i aparece en la representación reducible D .

De las dos últimas relaciones se obtiene:

$$n_i = 1/g \sum_{\alpha \in G} \chi(\alpha) \chi^{i*}(\alpha) \quad (A.1)$$

Otra propiedad es que la suma de los cuadrados de las dimensionalidades de todas las representaciones irreducibles de un grupo es igual al orden del grupo

$$\sum_n f_n^2 = g$$

Para grupos finitos el número de representaciones irreducibles no equivalentes es igual al número de clases del grupo, estando definida una clase por todos los elementos $\beta^{-1} \alpha \beta$, con α fijo y β variando sobre todo el grupo. En un grupo abeliano, por tanto, cada elemento formará una clase, siendo el número de representaciones irreducibles igual al número de elementos del grupo por lo que atendiendo a la última relación se deduce que las representaciones irreducibles de los grupos abelianos

deben ser monodimensionales.

El grupo formado por todas las traslaciones es infinito, por lo que, para utilizar las propiedades de la teoría de grupos finitos, se utilizan las condiciones cíclicas de contorno de forma que

$$(E|\vec{\xi}_i)^{L_i} = (E|\vec{0}) \quad , \quad i=1,2,3$$

De esta forma, el grupo de las traslaciones T se convierte en finito, de orden $L_1 \times L_2 \times L_3$. Este grupo es abeliano y puede considerarse como producto directo de tres subgrupos cíclicos de traslaciones en una dimensión:

$$(E|\vec{\tau}) = (E|n_1\vec{\xi}_1) (E|n_2\vec{\xi}_2) (E|n_3\vec{\xi}_3)$$

Las representaciones irreducibles de T se obtendrán como producto directo de las representaciones de los grupos monodimensionales, y el problema se reduce a encontrar dichas representaciones, que deben cumplir las condiciones cíclicas:

$$\{D(E|\vec{\xi}_i)\}^{L_i} = 1$$

siendo D la representación de la operación $\vec{\xi}_i$. De esta condición se deduce:

$$D(E|\vec{\xi}_i) = \exp(2\pi i p_i / L_i) \quad , \quad p_i = 0, 1, 2, \dots, L_i - 1$$

y, por tanto, la representación de una traslación $\vec{\tau} = n_1\vec{\xi}_1 + n_2\vec{\xi}_2 +$

$+n_3 \vec{e}_3$, vendrá dada por:

$$D(E|\vec{r}) = D(E|n_1 \vec{e}_1) D(E|n_2 \vec{e}_2) D(E|n_3 \vec{e}_3) = D(E|\vec{e}_1)^{n_1} D(E|\vec{e}_2)^{n_2} D(E|\vec{e}_3)^{n_3}$$

$$= \exp 2\pi i (p_1 n_1 / L_1 + p_2 n_2 / L_2 + p_3 n_3 / L_3)$$

e introduciendo un vector \vec{q} de la red recíproca ampliada,

$$\vec{q} = (p_1 / L_1 \vec{e}_1^* + p_2 / L_2 \vec{e}_2^* + p_3 / L_3 \vec{e}_3^*) = q_1 \vec{e}_1^* + q_2 \vec{e}_2^* + q_3 \vec{e}_3^*$$

siendo $\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$, se obtiene:

$$D(E|\vec{r}) = \exp(i\vec{q}\vec{r})$$

Estas representaciones son irreducibles ya que son monodimensionales, y además existe una para cada valor de \vec{q} , es decir, $N = L_1 \times L_2 \times L_3$ distintas, número igual al orden del grupo.

La representación que se obtiene sumando un vector de la red recíproca, \vec{G} , a \vec{q} es equivalente:

$$\exp i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r} = \exp(i\vec{q}\vec{r}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) = \exp(i\vec{q}\vec{r})$$

no da lugar a una nueva representación, lo que permite definir los valores de \vec{q} , que dan lugar a representaciones independientes, como pertenecientes a la primera zona de Brillouin del cristal.

Aplicando la propiedad de ortogonalidad de las representa-

ciones irreducibles se obtiene:

$$\sum_n \exp(i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}_n) = N \delta_{\vec{q}\vec{q}'}$$

$$\sum_q \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})) = N \delta_{nn'}$$

de las que derivan fácilmente las siguientes importantes relaciones:

$$\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_n) = \begin{cases} 0 & \vec{q} \neq \vec{q}' \\ N & \vec{q} = \vec{q}' \end{cases}$$

$$\sum_q \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_n) = \begin{cases} 0 & \vec{r}_n \neq 0 \\ N & \vec{r}_n = 0 \end{cases}$$

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Tribunal Integrado

En el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

Albino Criado Vega

titulada "Dinámica reticular y efectos de dispersión en cristales moleculares"

se acordó otorgarle la calificación de

SOBRESALIENTE CON LAUDE

Sevilla, de diciembre 1983

El Vocal,

El Vocal.

El Vocal,

Buáquez

J. M. López

Agustín Martínez Ferrer

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

J. M. López

J. Conde

Alfredo J. de

