

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

**ALEACIONES MOLECULARES
BINARIAS EN FASE PLÁSTICA.
ESTUDIO TERMODINÁMICO GLOBAL
EN ALGUNOS DERIVADOS DEL
NEOPENTANO.**

Autor: Josep Salud Puig

Barcelona, gener de 1999

CAPÍTULO IV

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN COMPONENTES DERIVADOS DE I_0

Muchas de las propiedades de los cristales moleculares tienen su origen en las fuerzas existentes entre sus moléculas, siendo su naturaleza fundamentalmente de tipo electrostático y su origen consecuencia de una serie de factores tales como: su carácter más o menos polar, la distribución de su densidad de carga electrónica y la posible presencia de átomos constituyentes susceptibles de formar puentes de hidrógeno entre las mismas (1).

En el presente capítulo se hará un estudio cualitativo de la intensidad y dependencia direccional de estas interacciones, así como su evolución con la temperatura para las fases sólidas ordenadas que presentan las estructuras cristalinas de las moléculas pertenecientes a I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 , con objeto de profundizar en el conocimiento no sólo de su estructura cristalina, sino también de los factores que gobiernan la sincristalización en sus aleaciones binarias.

IV.1. El tensor de dilatación térmica

Una forma usual y relativamente simple para el tratamiento de la anisotropía e intensidad de las interacciones intermoleculares consiste en la determinación de su deformación elástica inducida por la variación de alguna magnitud escalar. En tales condiciones, y de acuerdo con Nye (2), la deformación que experimenta la red cristalina de una sustancia se puede expresar mediante un tensor simétrico de segundo orden, denominado *tensor de deformación*, u_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), la determinación del cual se efectúa a partir de la variación de los parámetros de la red. Si a_i ($i=1, 2, 3$) son los parámetros lineales de la celda cristalina unidad y ε_i ($i=1, 2, 3$) sus parámetros angulares, de forma que ε_j es el ángulo que forman los ejes cristalinos sobre los que se miden a_i , entonces una deformación infinitesimal de la celda unitaria será tal que sus parámetros cristalinos

iniciales ($a_i, \varepsilon_i, i = 1, 2, 3$) se convertirán en ($a_i + da_i, \varepsilon_i + d\varepsilon_i, i = 1, 2, 3$). En estas condiciones, las componentes del tensor de deformación, en la base de los ejes cristalográficos, se expresan de la forma:

$$\left. \begin{aligned} u_{ii} &= a_i da_i \quad (i = 1, 2, 3) \\ u_{ij} &= \frac{1}{2} \{ (a_i da_j + a_j da_i) \cos \varepsilon_k - a_i a_j \operatorname{sen} \varepsilon_k \} \quad (i \neq j \neq k) \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \end{aligned} \right\} \quad \text{[IV.1]}$$

El estudio de dicho tensor permite determinar la deformación que se produce en cualquier dirección al variar una propiedad escalar, así como las direcciones en las que esta deformación es máxima o mínima. Todo ello la hace potencialmente útil a la hora de evaluar la estructura de la red, pues los valores extremales corresponden a máximos y mínimos de las interacciones intermoleculares.

En este capítulo se estudiará la deformación de la red cristalina de compuestos puros debida a la variación de la temperatura, es decir, la dilatación térmica de la misma. Si esta magnitud experimenta una variación elemental, dT , entonces las componentes del tensor de deformación son proporcionales a dT , de manera que:

$$u_{ij} = \alpha_{ij} dT \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad \text{[IV.2]}$$

constituyendo los coeficientes de proporcionalidad otro tensor simétrico de segundo orden, denominado *tensor de dilatación térmica*. De acuerdo con la expresión genérica del tensor de deformación, se puede demostrar que las componentes del tensor de dilatación, en el sistema de referencia ligado a la red, son:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ii} &= a_i \frac{da_i}{dT} \quad (i = 1, 2, 3) \\ \alpha_{ij} &= \frac{1}{2} \left[\left(a_i \frac{da_j}{dT} + a_j \frac{da_i}{dT} \right) \cos \varepsilon_k - a_i a_j \frac{d\varepsilon_k}{dT} \operatorname{sen} \varepsilon_k \right] \quad (i \neq j \neq k) \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \end{aligned} \right\} \quad \text{[IV.3.]}$$

Por su simplicidad, es usual efectuar el cálculo del tensor de dilatación respecto a un sistema de ejes ortonormales definido por unos vectores unitarios \bar{e}_i ($i=1,2,3$). La elección de estos ejes se efectúa en función de los que definen el sistema de referencia de la red, de tal manera que si \bar{a}_i ($i=1,2,3$) son los vectores dirigidos según este último sistema de referencia y cuyos módulos son los valores de los parámetros $a_1=a$, $a_2=b$ y $a_3=c$, entonces los vectores unitarios del sistema de referencia ortonormal se eligen de manera que la direcciones de los vectores \bar{e}_1 , \bar{e}_2 y \bar{e}_3 sean paralelas a las de los vectores \bar{a}_1 , $(\bar{a}_1 \wedge \bar{a}_2) \wedge \bar{a}_1$ y $\bar{a}_1 \wedge \bar{a}_2$, respectivamente, donde el símbolo (\wedge) significa producto vectorial.

Si se utiliza el convenio de Einstein, las componentes del tensor de dilatación en el sistema de referencia ortonormal, β_{ij} , se obtienen a través de la conocida relación:

$$\beta_{ij} = S_i^k S_j^l \alpha_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad [\text{IV.4}]$$

donde S_i^k y S_j^l son las matrices del cambio de base:

$$\bar{e}_i = S_i^k \bar{a}_k \quad [\text{IV5}]$$

A parte de ser simétrico por naturaleza, la simetría de la propia red cristalina impone restricciones sobre la forma de los coeficientes del tensor, pues, de acuerdo con el principio de Neumann (2), los elementos de simetría de toda propiedad física de un cristal han de incluir los elementos de simetría del grupo puntual al que pertenece su red cristalina. El cumplimiento de este requisito reduce todavía más el número de coeficientes independientes del tensor. En la Tabla IV.1 se muestra la forma que adquiere el tensor de dilatación (válida también para cualquier tensor de deformación) referido a sus ejes ortonormales \bar{e}_i ($i = 1, 2, 3$), así como la orientación de éstos respecto a los de la red en los distintos tipos de redes cristalinas.

Finalmente, un sistema de referencia todavía de mayor relevancia es el denominado de los ejes principales. El proceso de diagonalización del tensor proporciona no sólo la dirección de dichos ejes (vectores propios), sino también los valores de la propiedad asociada al tensor en estas direcciones (valores propios). Estos valores pueden ser

Red	Orientación	Tensor
Cúbica	$\bar{e}_1 // \bar{a}_1$	$\beta_{11} \ 0 \ 0$
	$\bar{e}_2 // \bar{a}_2$	$0 \ \beta_{22} \ 0$
	$\bar{e}_3 // \bar{a}_3$	$0 \ 0 \ \beta_{33}$
Tetragonal	$\bar{e}_1 // \bar{a}_1$	$\beta_{11} \ 0 \ 0$
Hexagonal	$\bar{e}_2 // \bar{a}_2$	$0 \ \beta_{22} \ 0$
Romboédrica	$\bar{e}_3 // \bar{a}_3$	$0 \ 0 \ \beta_{33}$
Ortorrómbica	$\bar{e}_1 // \bar{a}_1$	$\beta_{11} \ 0 \ 0$
	$\bar{e}_2 // \bar{a}_2$	$0 \ \beta_{22} \ 0$
	$\bar{e}_3 // \bar{a}_3$	$0 \ 0 \ \beta_{33}$
Monoclínica	$\bar{e}_1 // \bar{a}_1$	$\beta_{11} \ 0 \ \beta_{13}$
	$\bar{e}_2 // \bar{a}_2$	$0 \ \beta_{22} \ 0$
	$\bar{e}_3 // \bar{a}_1 \wedge \bar{a}_2$	$\beta_{13} \ 0 \ \beta_{33}$
Triclínica	$\bar{e}_1 // \bar{a}_1$	$\beta_{11} \ \beta_{12} \ \beta_{13}$
	$\bar{e}_2 // (\bar{a}_1 \wedge \bar{a}_2) \wedge \bar{a}_1$	$\beta_{12} \ \beta_{22} \ \beta_{23}$
	$\bar{e}_3 // \bar{a}_1 \wedge \bar{a}_2$	$\beta_{13} \ \beta_{23} \ \beta_{33}$

Tabla IV.1. Orientación relativa entre los ejes ligados a la red y los ejes ortonormales y forma del tensor de dilatación, respecto a la base ortonormal $\bar{e}_i (i = 1,2,3)$, para los distintos tipos de redes cristalinas.

positivos o negativos, indicando, en el caso de la deformación térmica, que ésta corresponde a una dilatación o a una compresión, respectivamente

En la Tabla IV.1 se puede ver que, en el caso de cristales cuya red tiene simetría cúbica, tetragonal, hexagonal o romboédrica, los ejes principales de dilatación son los de la propia red. En cambio, en un cristal monoclinico, uno de los ejes principales es paralelo al eje de orden 2 de la red (\bar{a}_2), mientras que las otras dos direcciones principales se encuentran en el plano definido por los ejes cristalográficos \bar{a}_1 y \bar{a}_3 . Finalmente, en un cristal triclinico no hay ninguna imposición acerca de la orientación del sistema ortonormal respecto al de la red, aunque es usual la mostrada en la mencionada tabla.

El valor de la dilatación térmica en una dirección definida, en el sistema de referencia de ejes principales, por un vector de cosenos directores $l^i (i = 1,2,3)$ es:

$$\alpha = \gamma_{ij} l^i l^j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad [\text{IV.6}]$$

donde $\gamma_{ij} (i,j=1,2,3)$ son los coeficientes del tensor de dilatación referidos a la base de estos ejes. Haciendo variar dicho vector sobre una esfera de radio unidad se obtienen los valores de la dilatación según las diferentes direcciones en el espacio. Para cada temperatura, la representación del valor del tensor en el sistema de ejes principales produce una superficie tridimensional cuya forma pone de manifiesto tanto la intensidad como el carácter direccional de las interacciones intermoleculares, bajo una variación dT de la temperatura.

En aquellas direcciones en las que existen enlaces intermoleculares fuertes, la magnitud de los coeficientes principales será cuasi nula (no hay deformación), indicando que a lo largo de ellas las distancias intermoleculares serán más pequeñas y, en consecuencia, tendrán mayor densidad atómica.

IV.2. Análisis de datos

El cálculo del tensor de dilatación térmica se ha realizado mediante el método propuesto por Filhol (3), con la utilización del programa DEFORM, escrito por Filhol et al. (4). Para ello se precisa la obtención de los parámetros de la red para el componente puro a diversas temperaturas. Dichos parámetros son afinados utilizando los métodos ya descritos en el capítulo relativo a las técnicas experimentales.

Con los parámetros afinados para cada temperatura como entrada, el programa realiza un ajuste polinómico de los mismos mediante un método de mínimos cuadrados y, de acuerdo con los principios expuestos en el apartado anterior, calcula, para un intervalo de temperaturas seleccionado comprendido en el rango de los datos de entrada, las componentes del tensor de deformación $\alpha_{ij} (i,j=1,2,3)$ respecto al sistema de referencia de la red y respecto la base ortonormal relativa a la red, $\bar{e}_i (i = 1,2,3)$. Seguidamente, diagonaliza el tensor, con lo cual se deducen las direcciones en las que son máximas (o

mínimas) las deformaciones (ejes principales del tensor) y los valores de dichas deformaciones (valores propios del tensor). Las direcciones de máxima deformación corresponden habitualmente a las interacciones intermoleculares más débiles, mientras que las de mínima deformación, corresponden habitualmente a interacciones intermoleculares fuertes. En la presente memoria se las ha denominado direcciones "blandas" y direcciones "duras", respectivamente.

IV.3. La dilatación térmica en las fases ordenadas de algunos cristales moleculares derivados de I_0

En lo que sigue, se efectuará un tratamiento de la evolución con la temperatura de las interacciones intermoleculares en las fases sólidas ordenadas de cuatro cristales moleculares derivados del neopentano, que son: I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 . Un estudio similar para los compuestos I_3 y I_4 ha sido realizado por Barrio et al. (5).

Para cada uno de dichos compuestos, en la Tabla IV.2 se dan las ecuaciones del ajuste polinómico para los parámetros en el intervalo de temperaturas considerado, en el que es estable su fase sólida ordenada, junto con el coeficiente de correlación R relativo a dicho ajuste. Dicho coeficiente cuantifica el acuerdo entre los n valores experimentales, y_o , y los calculados, y_c , y se define como:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^n y_{ci}^2} \quad [IV.7]$$

Compuesto	p	p_0	$p_1 \times 10^3$	$p_2 \times 10^5$	$R \times 10^5$
I₁	a	10.065(5)	1.07(3)	-	30
	b	10.144(26)	1.5(3)	-0.14(10)	37
	c	11.030(17)	1.6(1)	-	98
	α	89.92(7)	0.8(4)	-	51
	β	99.6(2)	-5.0(3)	2.2(1.0)	37
	γ	106.8(3)	6.8(4)	-2.6(1.4)	47
I₂	a	5.978(2)	0.73(7)	-	27
	b	10.507(5)	1.15(5)	0.05(1)	16
	c	10.764(8)	-0.21(8)	0.16(2)	24
	β	113.86(5)	-3.6(5)	0.41(12)	14
III₀	a	9.856(37)	1.85(15)		
	b	9.207(77)	3.4(3)		
	c	5.96(4)	1.10(18)		
IV₀	a	9.229(19)	-0.60(2)	0.45(6)	55
	b	10.709(8)	-0.11(4)	-	69
	c	6.339(5)	1.08(2)	-	72
	α	102.4(2)	6.0(3)	-4.5(7)	63
	β	95.09(9)	5.0(5)	-	90
	γ	104.60(2)	7(1)	-	21

Tabla IV.2. Ajustes de los parámetros p (en Å los lineales y en grados los angulares) de la malla a un polinomio del tipo $p = p_0 + p_1T + p_2T^2$ (T en K). R es el factor de correlación entre los valores de los parámetros medidos y los calculados.

IV.3.1. I₁

Para este compuesto, en su fase ordenada (estable hasta 237 K) se han realizado nueve espectros de difracción correspondientes a otras tantas temperaturas repartidas entre 90 K y 235 K, a partir de las cuales se han obtenido las características cristalinas de dicha fase. La variación de los parámetros de la red con la temperatura se muestra en la Figura IV.1 y las curvas polinómicas de ajuste se encuentran en la Tabla IV.2. A partir

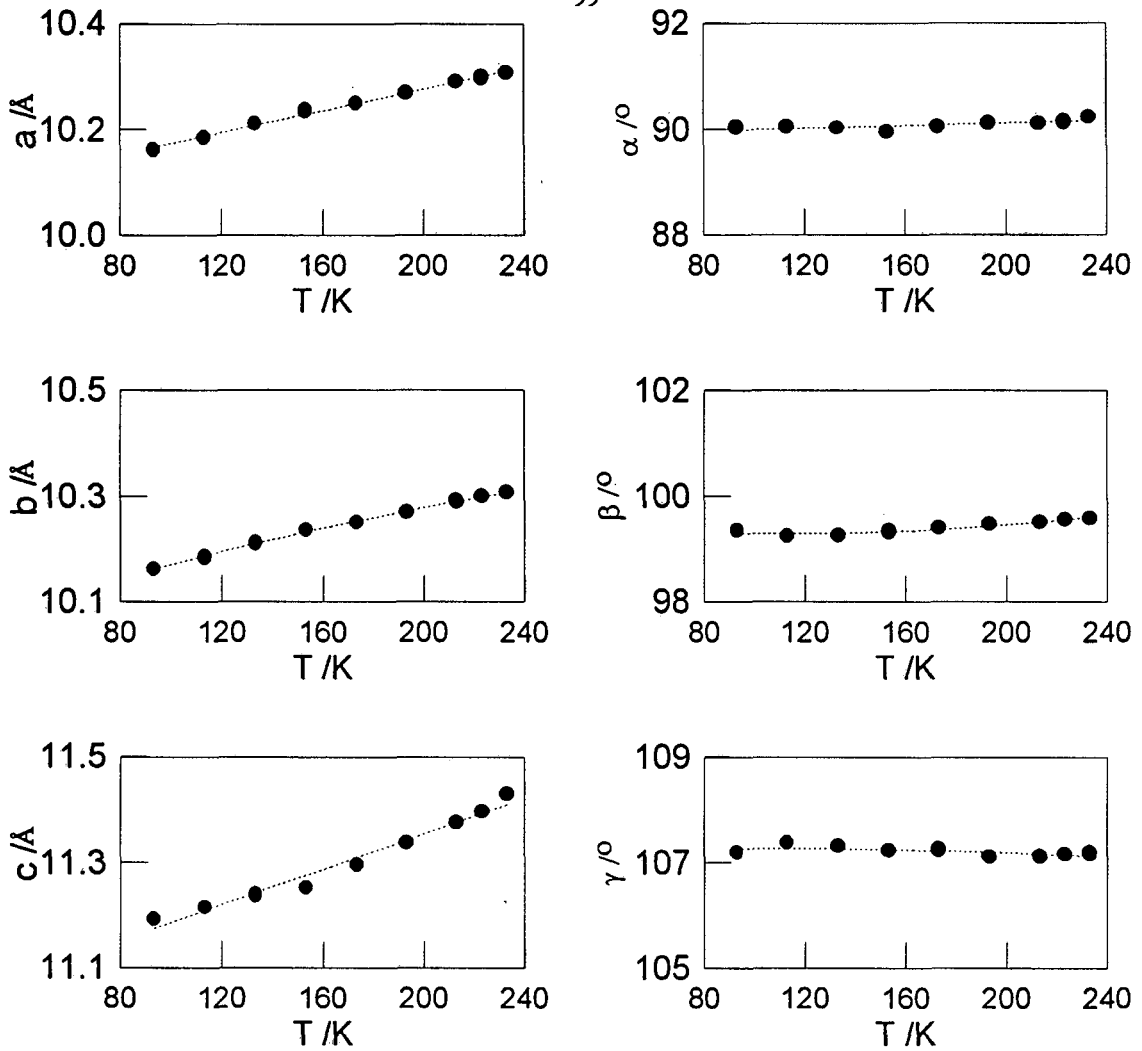


Figura IV.1. Parámetros de la red triclínica de I_1 en función de la temperatura.

de dichas curvas se ha calculado el tensor de dilatación, cuyos coeficientes principales, α_i ($i=1,2,3$), en función de la temperatura, se exponen en la Figura IV.2. En este caso, todas las direcciones principales del tensor tienen componentes según las direcciones de los ejes cristalográficos, haciendo difícil una interpretación simple en base a una estructura desconocida de dicha fase. La evolución térmica del tensor muestra un elevado grado de isotropía a baja temperatura, debido a la similitud de los valores de sus coeficientes principales (entre $10 \cdot 10^{-4}$ y $15 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). En la región de alta temperatura, la dirección correspondiente a α_1 se “ablanda”, mientras que la interacción intermolecular fuerte se distribuye en el plano α_2 - α_3 (plano “duro”). La variación que experimenta la deformación de la red con la temperatura se muestra en la Figura IV.3, que es una representación gráfica del tensor de dilatación mediante superficies tridimensionales, de manera que el alejamiento de cada uno de sus puntos respecto al

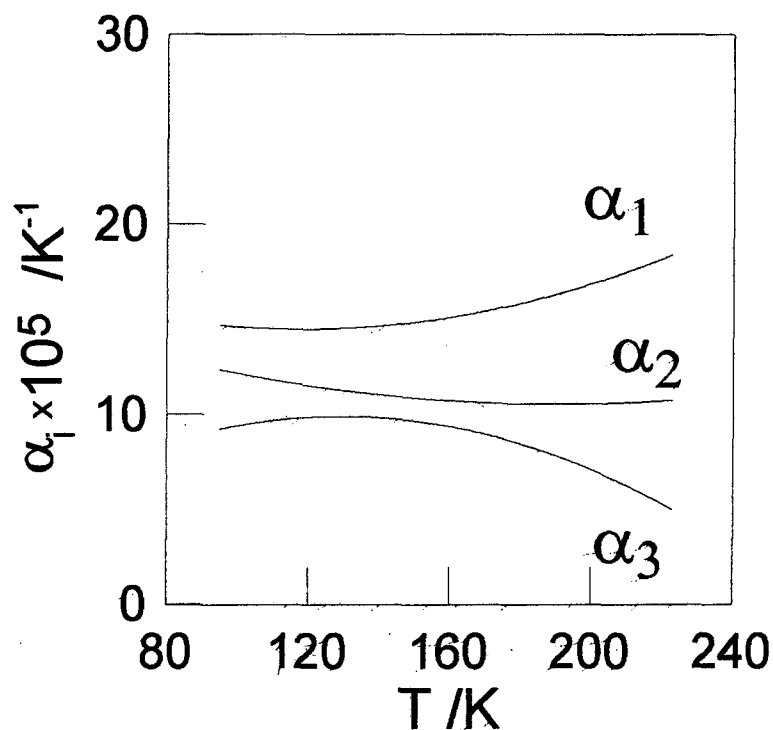


Figura IV.2. Coeficientes principales del tensor de dilatación en función de la temperatura, para la fase triclinica de I_1 .

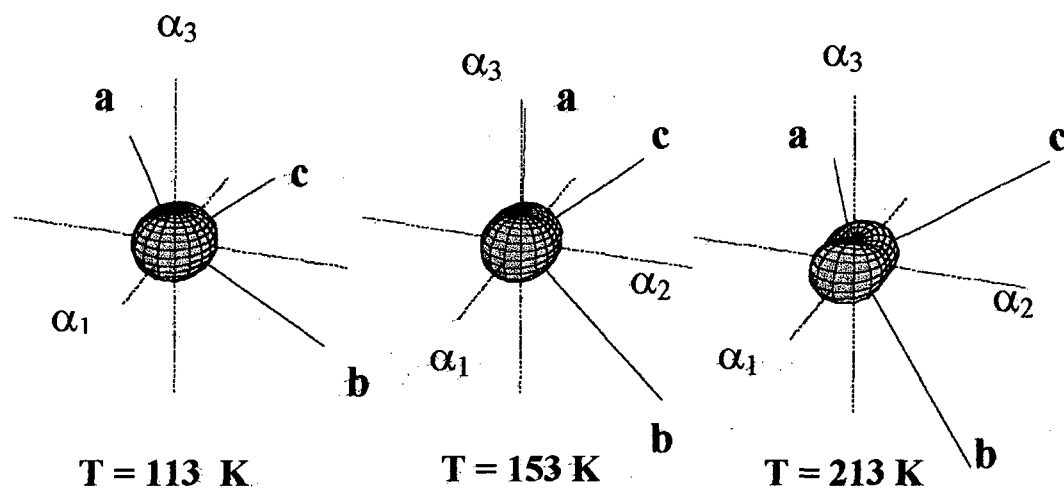


Figura IV.3. Tensor de dilatación térmica de la fase triclinica de I_1 en el sistema de ejes principales α_1, α_2 y α_3 (·····), junto con los ejes cristalográficos a, b y c (—). La longitud total mostrada de cada eje α_i ($i=1,2,3$) corresponde a $10^{-3} K^{-1}$.

origen ("centro" de la superficie) mide el grado de deformación en la dirección de los mismos.

A pesar de la carencia de información estructural, es razonable pensar que las interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno tengan lugar en el plano α_2 - α_3 , próximo al plano cristalográfico a-b.

IV.3.2. I₂

La fase ordenada de este compuesto (fase II), según Zannetti (6), es monoclinica $P2_1/n$, siendo estable desde 60 K, hasta 314 K. Como ya se ha comentado, Suenaga et al (7) han encontrado una transición de fase para dicho compuesto a 60 K.

En la Figura IV.4 se muestran los valores de los parámetros de la red monoclinica, correspondientes a 12 temperaturas (entre 93 y 313 K), junto con sus ajustes polinómicos, los coeficientes de los cuales están indicados en la Tabla IV.2.

Para una red monoclinica, el tensor de dilatación está completamente definido por los coeficientes principales α_1 , α_2 y α_3 y por el ángulo ϕ formado entre la dirección de uno de los ejes principales (α_3 en este caso) y el eje cristalográfico a, siendo el eje principal α_1 coincidente con el eje binario b del cristal.

Las variaciones de los coeficientes α_1 , α_2 y α_3 y el ángulo ϕ , en función de la temperatura, para la fase monoclinica de este compuesto, se muestran en la Figura 5. De la misma se puede deducir que las interacciones intermoleculares son fuertemente anisótropas. Los ejes principales del tensor correspondientes a las direcciones "duras" (ejes α_1 y α_3) están situados en el plano cristalográfico a-c. Además, como $\alpha_1 \neq \alpha_3$, se deduce que los enlaces por puente de hidrógeno O-H formarán cadenas en dicho plano, presentando intensidades diferentes según las direcciones de los ejes principales contenidos en él mismo. Estas anisotropías en las interacciones producen ligeras diferencias en las distancias de enlace: 2.686(4) y 2.720(4) Å, según Chandra et al.(8) y 2.68(1) y 2.73(1) Å, según Strauss et al. (9), ambos a temperatura ambiente.

Por otra parte, el cambio que experimenta el ángulo ϕ (de unos 40°) dentro del rango de temperaturas estudiado podría estar asociado a un desplazamiento de las direcciones en

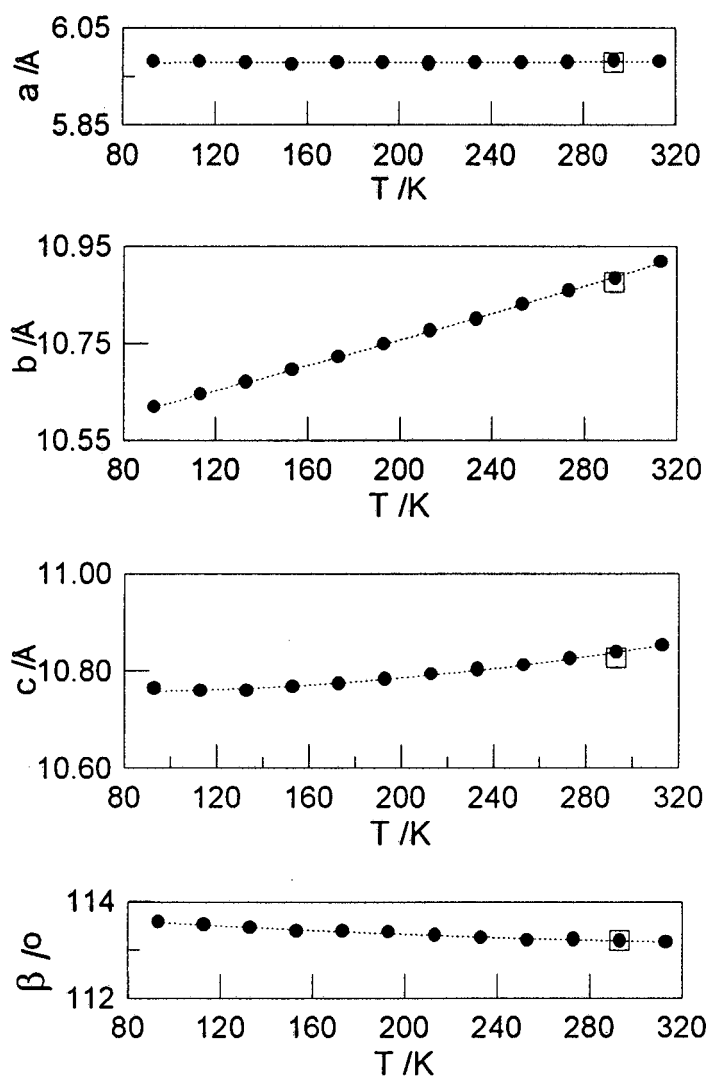


Figura IV.4. Parámetros de la red monoclinica de I₂ en función de la temperatura. (□ datos procedentes de Chandra et al (8)).

las que se produce el enlace por puente de hidrógeno, pero para contrastar dicha hipótesis se necesita información estructural a baja temperatura no disponible hasta el presente.

La Figura V.6, obtenida a partir de los datos de estructura de Chandra et al. (8), es una representación del plano cristalográfico a-c de la fase II, en el que se muestran las cadenas intermoleculares junto con la ubicación de los ejes a y c de la red y de los ejes principales α_1 y α_3 , a 273 K. Las débiles interacciones de van der Waals están dirigidas

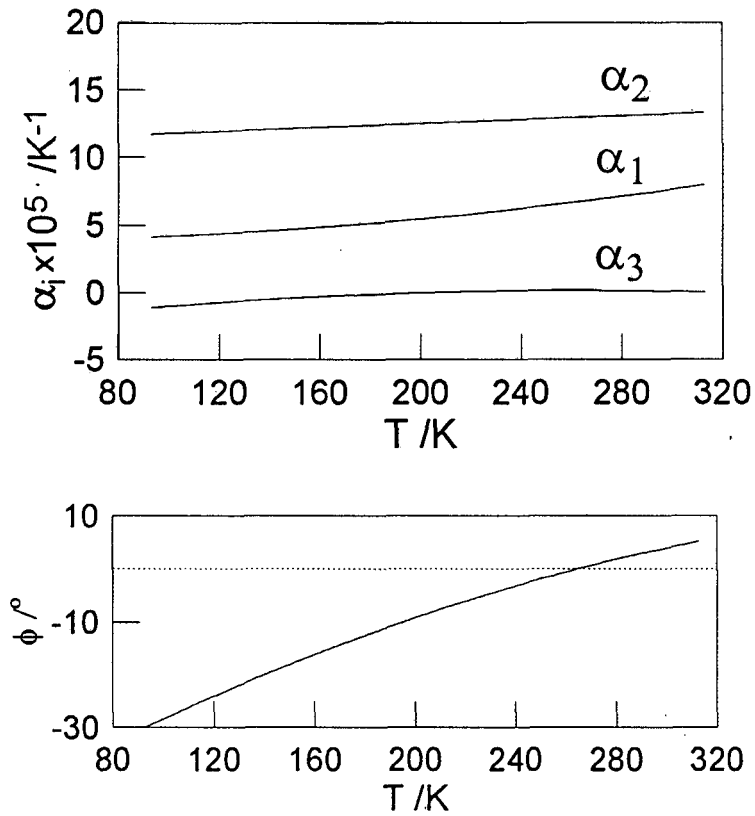


Figura IV.5. Coeficientes α_1 , α_2 y α_3 y ángulo ϕ , en función de la temperatura, para la fase monoclinica de I_2 .

en la dirección perpendicular a este plano (dirección "blanda"), que corresponde a la máxima deformación térmica. Todo ello se aprecia mucho mejor en la representación tridimensional del tensor en el sistema de referencia de los ejes principales, mostrada en la Figura IV.7 para tres temperaturas.

A partir de las Figuras IV.5 y IV.7 se observa que a medida que disminuye la temperatura, disminuye la deformación y que la dirección correspondiente a la menor deformación (eje principal α_3) se aleja de la dirección cristalográfica a .

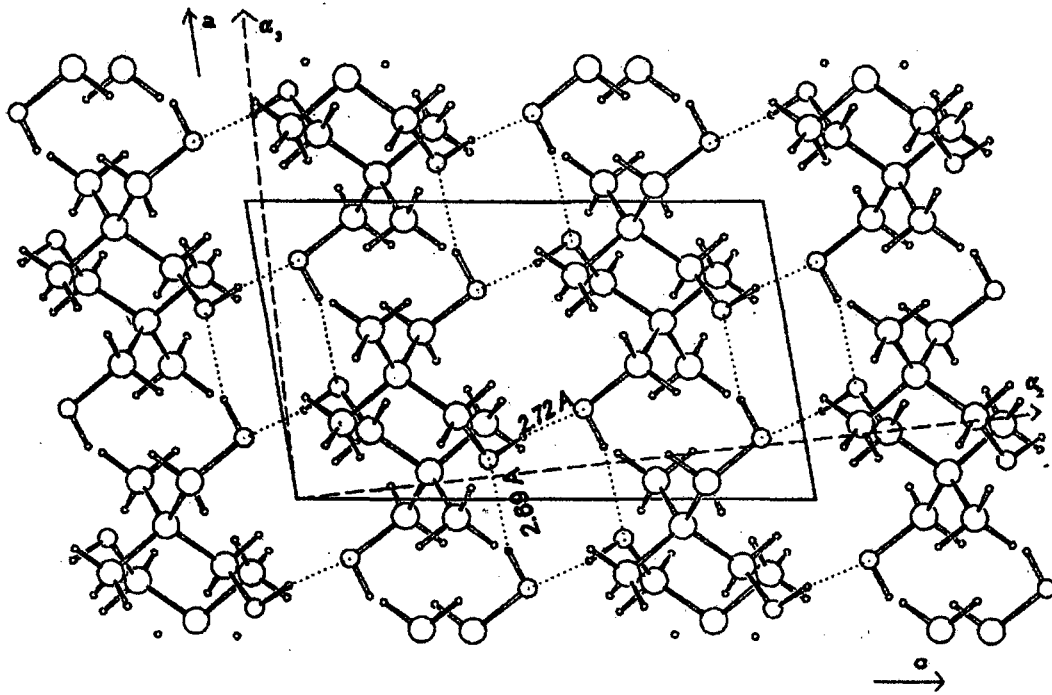


Figura IV.6. Plano cristalográfico a - c correspondiente a la fase monoclinica de I_2 a 293 K (8).

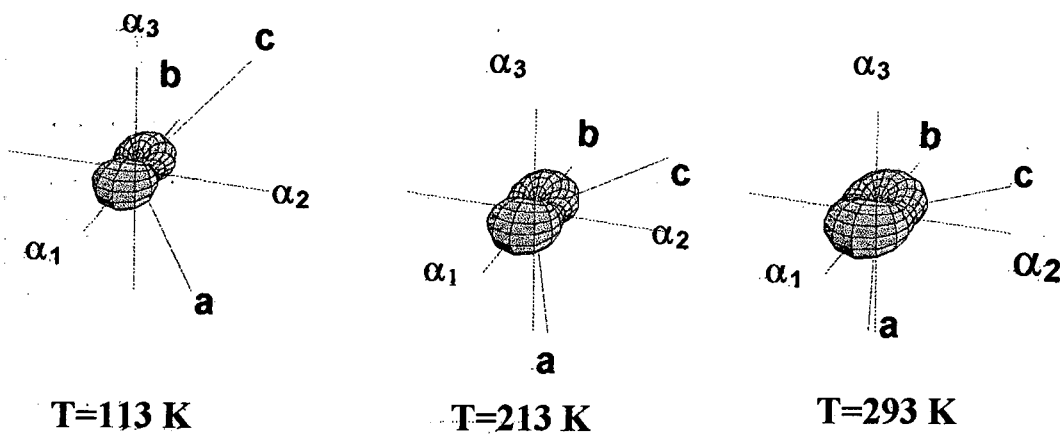


Figura IV.7. Tensor de dilatación térmica de la fase monoclinica de I_2 en el sistema de ejes principales α_1 , α_2 y α_3 (.....), junto con los ejes cristalográficos a , b , y c (—), para tres temperaturas. La longitud total de cada eje α_i ($i=1,2,3$) corresponde a $5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

IV.3.3. III_0

El estudio de la dilatación térmica de este compuesto se ha realizado en su fase sólida ordenada de alta temperatura (fase II), cuya simetría es ortorrómbica, de acuerdo con Jenau et al. (10)

En la Figura IV.8 se muestran los parámetros de red correspondientes a la fase ortorrómbica de III_0 , medidos a cinco temperaturas y en la Tabla IV.2 se detallan los coeficientes de sus correspondientes ajustes polinómicos.

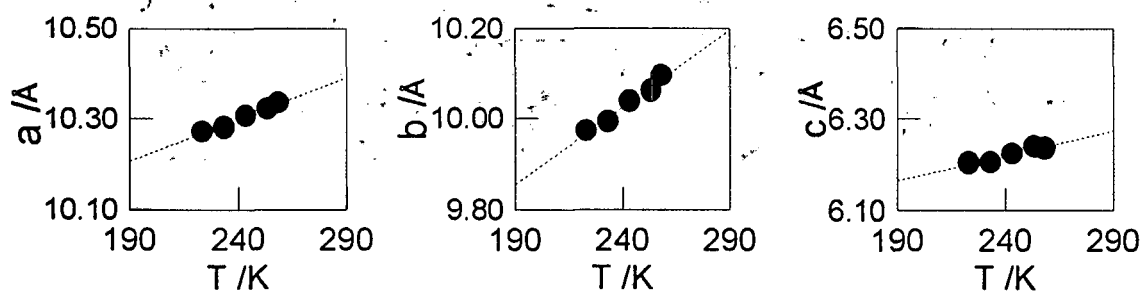


Figura 8: Parámetros de la malla ortorrómbica de III_0 en función de la temperatura, según datos de Jenau et al. (10).

Por otra parte, en la Figura IV.9 se muestra la evolución térmica de los coeficientes principales del tensor de dilatación para la fase II de III_0 . En este caso, debido a la simetría de la red ortorrómbica, los ejes principales del tensor son paralelos a los ejes cristalográficos y, en concordancia con los resultados experimentales de la Figura IV.9, se puede concluir que las interacciones intermoleculares son más intensas en las direcciones [100] y [001] (ejes principales α_1 y α_3) y que en la dirección [010] (eje principal α_2) es en la que habrá mayor dilatación. Todo ello queda también reflejado en la representación tridimensional del tensor de la Figura IV.10.

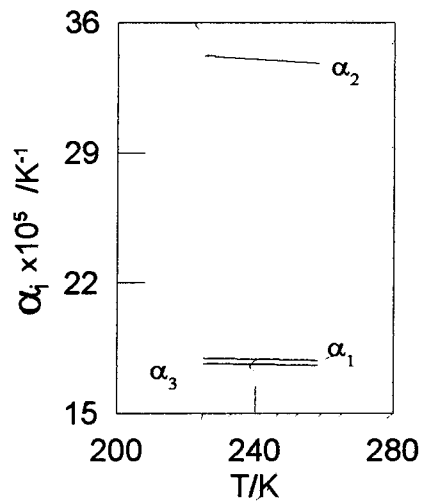


Figura IV.9. Coeficientes principales α_1 , α_2 y α_3 del tensor de dilatación térmica para la fase ortorrómbica de III_0 según datos de Jenau et al (10).

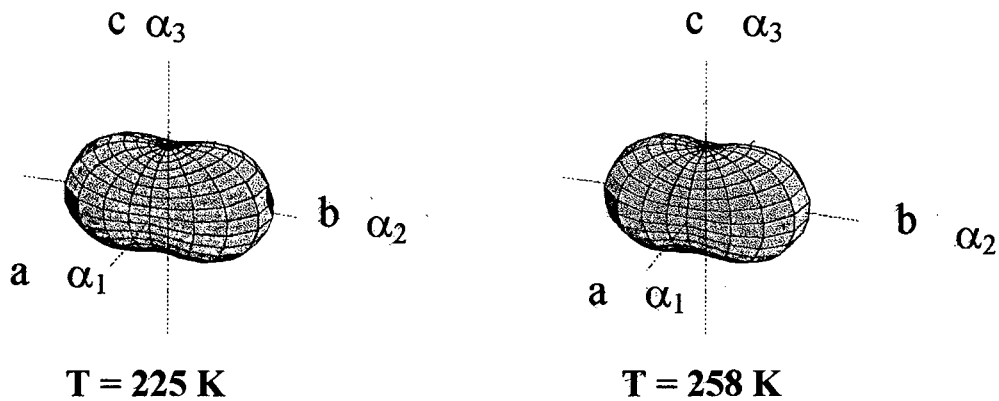


Figura IV.10. Tensor de dilatación térmica de la fase ortorrómbica de III_0 en el sistema de ejes principales α_1 , α_2 y α_3 (.....), junto con los ejes cristalográficos a, b, c (—), para dos temperaturas ($T = 225 \text{ K}$ a la izquierda y $T = 258 \text{ K}$ a la derecha). La longitud mostrada para cada eje α_i ($i=1,2,3$) corresponde a 10^{-3} K^{-1} .

IV.3.4. IV₀

La fase sólida ordenada de IV₀, estable por debajo de 280 K, es triclinica con grupo espacial $P\bar{1}$ (11). La estructura completa de esta fase, a $T = 223$ K se ha obtenido a partir de Longueville et al (11) y de Longueville et al., (12), quienes proponen que está constituida por dímeros unidos por puente de hidrógeno según el plano cristalográfico a-b: “dos dímeros, uno encima del otro, a lo largo del eje c, de manera que son cuasi ortogonales”. Hasebe et al. (13), Aksnes et al. (14) y Kimtys et al. (15) han señalado la posibilidad de la existencia de dímeros distorsionados hasta un grado tal que puedan formar dímeros abiertos o polímeros.

Los parámetros de red para esta fase se han obtenido para once temperaturas diferentes entre 90 y 280 K y se muestran en la Figura IV.11, junto con sus ajustes polinómicos cuyos coeficientes se encuentran en la Tabla IV.II.

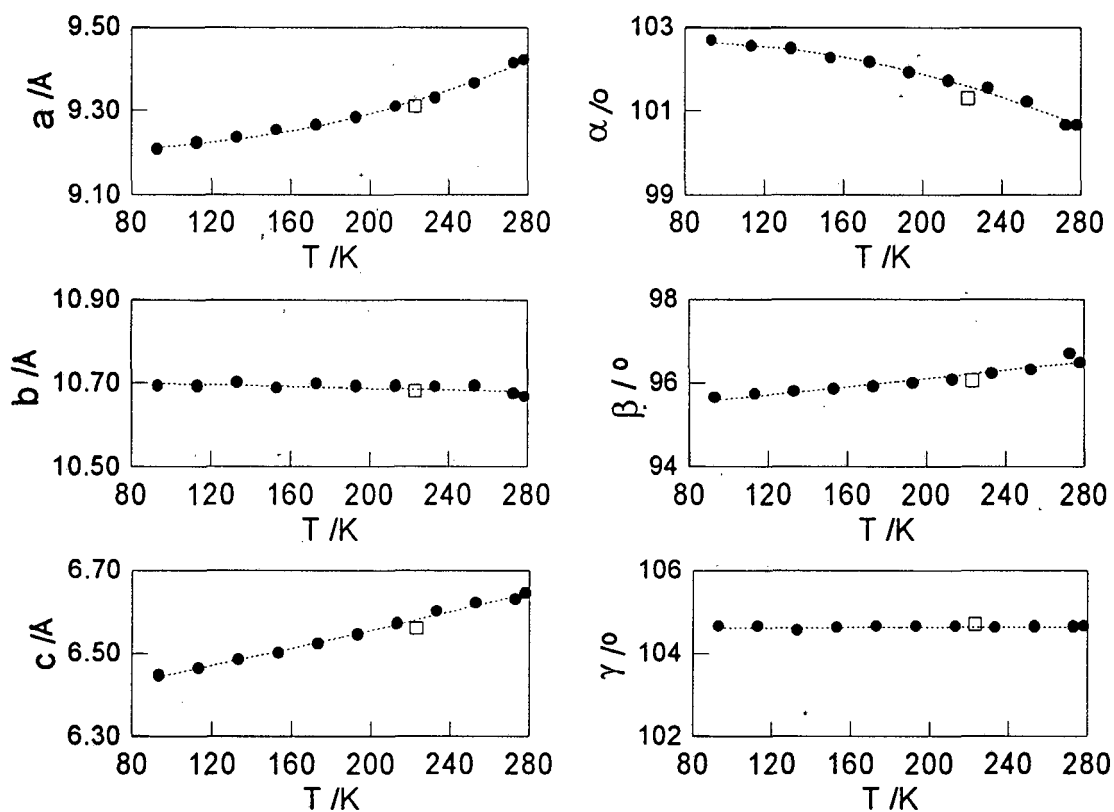


Figura IV.11. Parámetros de la red triclinica de IV₀ en función de la temperatura (□, datos procedentes de Longueville et al. (11).

En la Figura IV.12 se representa la evolución térmica de los coeficientes principales del tensor de dilatación correspondientes a la fase triclinica de IV_0 . De la misma se deduce que en todo el rango de temperaturas estudiado, la dirección α_1 corresponde a una dirección "blanda".

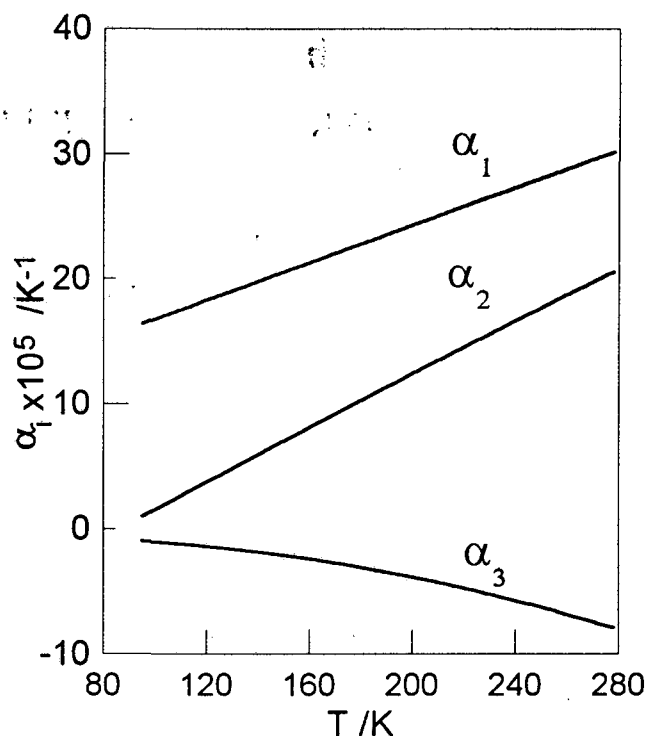


Figura IV.12. Coeficientes principales del tensor de dilatación térmica en función de la temperatura para la fase plástica de IV_0 .

La representación tridimensional del tensor se muestra en la Figura IV.13 para tres temperaturas. En ella se observa que, debido a su baja simetría, las direcciones principales no coinciden con los ejes cristalográficos y que la dirección en la que los enlaces intermoleculares son más débiles (α_1) está relativamente próxima a la dirección cristalográfica [001]. Este resultado experimental pone de manifiesto que en esta dirección no existen enlaces por puente de hidrógeno, hecho que concuerda con la estructura propuesta por Longueville et al (11), según los cuales los dímeros están situados paralelos a los planos cristalográficos (110) de la red. En la Figura IV.14, que

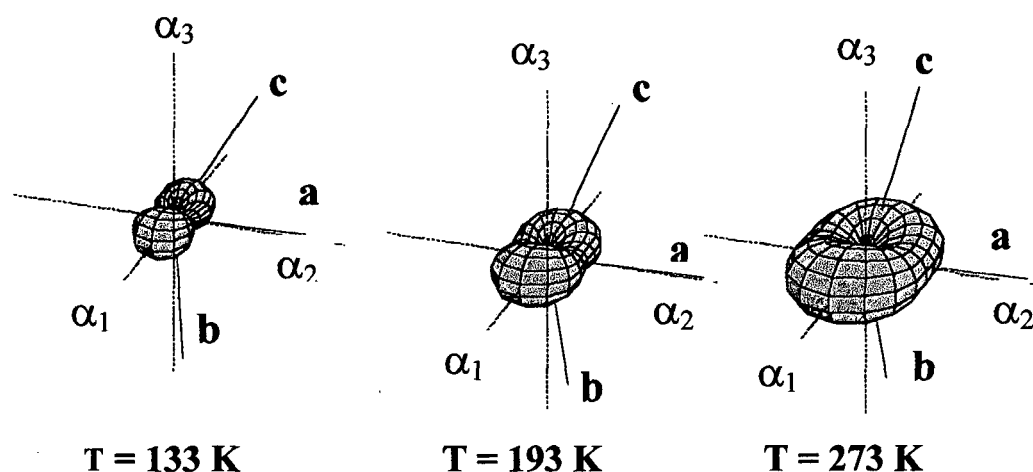


Figura IV.13. Tensor de dilatación térmica correspondiente a la fase triclinica de IV_0 en el sistema de ejes principales α_1 , α_2 y α_3 (.....), junto con los ejes cristalográficos a,b,c (—), para tres temperaturas. La longitud mostrada para cada eje α_i ($i=1,2,3$) corresponde a $10^{-3} K^{-1}$.

es una representación del plano (001), se muestra la distribución prácticamente ortogonal de los dímeros a lo largo del eje c, a 223 K.

Las otras dos direcciones, α_2 y α_3 , muestran valores relativamente bajos de los coeficientes principales en la zona de baja temperatura, por lo que han de corresponder a direcciones duras, de manera que el plano $\alpha_2 - \alpha_3$ contiene las interacciones intermoleculares más fuertes. A partir de la Figura IV.13 se observa que el plano “duro” $\alpha_2 - \alpha_3$ casi coincide con el plano cristalográfico (001), resultado concordante con la estructura propuesta por Longueville et al. (11).

No obstante, se ha de señalar que, a medida que la temperatura crece, la dirección α_2 se hace más “blanda”. Este hecho experimental podría asociarse a un posible giro de las dos moléculas de la unidad asimétrica en torno al eje cristalográfico b, de manera que la densidad atómica en la dirección α_2 (próxima a a) disminuirá, con el consiguiente aumento de la deformación, produciéndose la situación contraria en la dirección α_3 . Este hecho, compatible con la disminución de la deformación a lo largo de α_3 , se pone de manifiesto en la Figura IV.12.

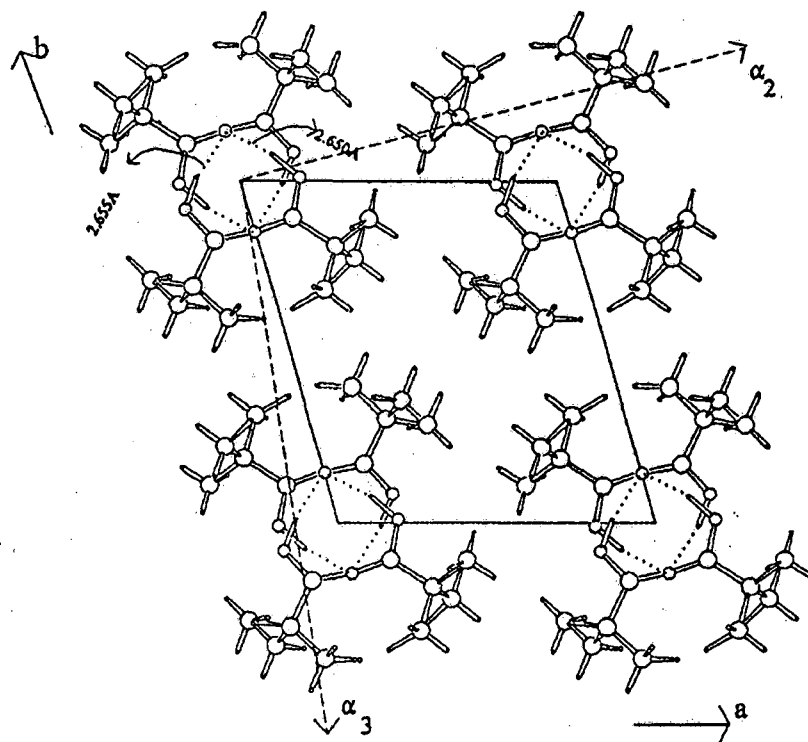


Figura IV.14. Plano cristalográfico (001) correspondiente a la fase triclinica de IV_0 a 223 K. Un dímero está en $z = 0$ (ó $z = 1$) y el otro en $z = 0.5$, siendo z la dirección perpendicular al plano (12).

IV.4. Análisis comparativo de la deformación térmica en las fases de baja temperatura de I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 .

La influencia de la presencia de interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno (fuertes) en el entramado cristalino de los compuestos estudiados se pone de manifiesto comparando el orden de magnitud de los coeficientes principales del tensor de deformación térmica α_i ($i=1,2,3$). Así, según las Figuras IV.2, IV.5, IV.9 y IV.12, dichos coeficientes son un orden de magnitud mayores para el III_0 que para I_1 , I_2 y IV_0 ; lo que indica que las interacciones en la fase sólida de III_0 son mucho menos intensas que en las fases sólidas de los otros compuestos.

Un comportamiento global de la deformación térmica se puede obtener a través del coeficiente de dilatación térmica volúmica, α_v , definido como:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [\text{IV.8}]$$

La Figura IV.15 refleja la variación de α_v en función de la temperatura para los compuestos tratados, tanto en su fase sólida ordenada (fase II) como en su fase plástica (fase I). En la fase II, el valor más pequeño de α_v corresponde a I_2 , en concordancia con la existencia de un plano (α_1 - α_3) en donde hay interacciones muy fuertes y con mayor capacidad para formar interacciones de este tipo (presencia, en su molécula, de dos grupos O-H). Para el I_1 , ocurre justamente lo contrario, mientras que IV_0 presenta un comportamiento intermedio; como es de esperar si se tiene en cuenta la posible redistribución atómica que tiene lugar en sus moléculas al aumentar la temperatura, tal y como ya se ha comentado en el apartado anterior.

El estudio de α_v no permite poner de manifiesto el carácter anisótropo de las interacciones intermoleculares. Para ello se puede utilizar el llamado *índice de*

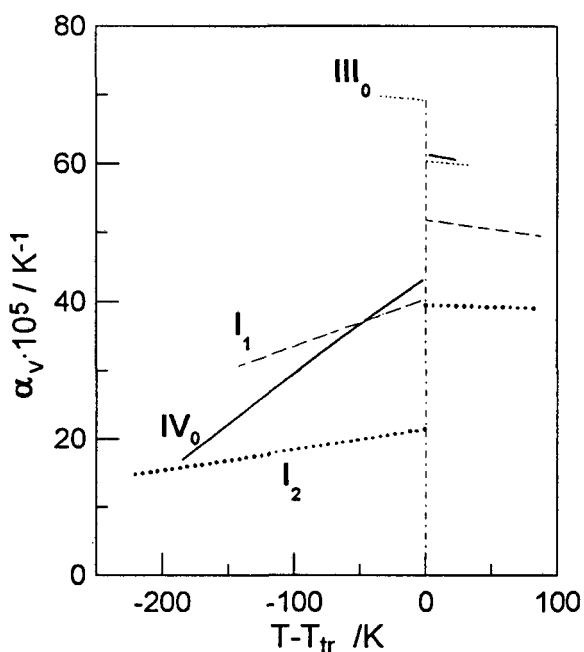


Figura IV.15. Coeficiente de expansión térmica, α_v , en función de la temperatura para I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 . T_{tr} es la temperatura de transición de la fase II a la fase I.

asferismo, A , introducido por Weigel et al. (16) y definido como:

$$A = \frac{2}{3} \left[1 - \frac{3\beta}{\alpha_v^2} \right] \quad [\text{IV.9}]$$

en donde $\beta = \alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1$. Dicho coeficiente es nulo cuando el tensor de dilatación térmica es isótropo ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$). En la Figura IV.16 se representa el comportamiento de A con la temperatura para las fases sólidas de los compuestos I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 . A partir de la misma, se observa que el mayor grado de anisotropía de las interacciones intermoleculares se da en IV_0 , mientras que en III_0 estas interacciones tienen un carácter más marcadamente isotrópico, debido a la simetría de la red. La evolución de A con la temperatura está de acuerdo con la evolución del tensor, representada en las Figuras IV.3, IV.7, IV.10 y IV.13.

Estudios realizados por Tamarit et al. (17), así como los realizados en la presente memoria, publicados en (18), ponen de manifiesto que, para I_2 , las interacciones por puente de hidrógeno también persisten en la fase orientacionalmente desordenada, si bien ahora adquieren un carácter dinámico e isótropo. Kreul et al. (19) también han encontrado una situación similar en I_1 (17), si bien aquí dicha interacción es menos

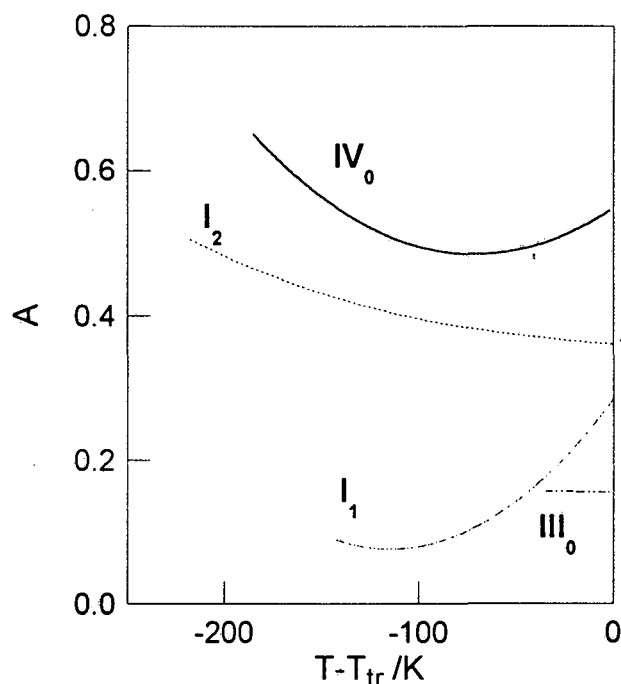


Figura IV.16. Índice de asferismo, A , en función de la temperatura para las fases sólidas de I_1 , I_2 , III_0 y IV_0 .

fuerte que en el caso de I_2 . Respecto a IV_0 , se esperaría, dada su estructura molecular, que la posibilidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno fuera similar a la presentada por I_1 . Sin embargo, su coeficiente de dilatación es el de mayor valor, independientemente de la temperatura. Este hecho experimental se puede explicar teniendo en cuenta la formación de dímeros en la fase sólida ordenada, el comportamiento de la cual está controlado por la interacción que existe entre ellos a través de fuerzas del tipo de van der Waals.

Referencias

- (1) Wright, J.D., **Molecular Crystals**. New York. (1987).
- (2) Nye J.F., **Propriétés Physiques des Cristaux**. Dunod. Paris. (1961).
- (3) Filhol, A., **Évolution Comparée de la Température ou de la Pression des Propriétés Physiques es Structurales de Conducteurs Organiques Unidimensionnels**. Tesis Doctoral. Université de Bordeaux I. (1985).
- (4) Filhol, A., Lajzerowicz, J., M. Thomas, software no publicado. (1987).
- (5) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J. Ll., J. Appl. Cryst., **27**; 527 (1994).
- (6) Zannetti, R., Acta Cryst., **14**; 203 (1961).
- (7) Suenaga, K., R. Kanae, R., Matsuo, T., Suga, H., IUPAC Conference. Como (Italy). (1990).
- (8) Chandra, D., C.S: Day, C.S, Barrett, C.S., Powder Diffraction, **8**; 109 (1993).
- (9) Strauss, R., Braun, S., Doum, S., Fuess, H., Weiss, A., Z. Naturforsch., **51 a**; 871 (1996).
- (10) Jenau, M., Reuter, J., Tamarit, J.Ll., Würflinger, A., J. Chem. Phys., **92**; 1899 (1996).
- (11) Longeville, W., Fontaine, H., Baert, F., Odou, G., Acta Cryst., **A34**; S188 (1978).
- (12) Longeville, W., **Dynamique Moléculaire d'un Cristal Plastique de Dimeres.L'Acide Pivalique**. Tesis Doctoral. Université des Sciences et Techniques de Lille-Flanders (France). (1987).
- (13) Hasebe, T., Soda, G., Chihara, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **54**; 2583 (1981).
- (14) Aksnes, D.W., Kimtys, L.K., Balevicius, V.I., Baleviviuis, M.Z., Acta Chem. Scandinavica, **A38**; 163 (1984).
- (15) Kymtis, L.K., Baleviviuis, V.I., Aksnes, D.W., J. Mol. Structure, **270**; 161 (1992).
- (16) Weigel, D., Beguemsi, T., Garnier, P., Gerad,, J.F., J. Solid State Chem., **23**; 241 (1978).
- (17) Tamarit, J.Ll., Pérez-Jubindo, M.A., de la Fuente, M.R., J. Phys. Condens. Matter, **9**; 5469 (1997).
- (18) Salud, J., Barrio, M., López, D.O., Tamarit, J. Ll., Alcobé, X., J. Appl. Cryst, **31** 748 (1998).
- (19) Kreul, H.G., Waldinger, R., Würflinger, A., Z. Naturforsch., **47 a**; 1127 (1992).