

ANÁLISIS DE LA LÍNEA DE RESONANCIA CUADRUPOLAR DEL ^{35}Cl EN ALEACIONES MOLECULARES DE Para DICLOROBENCENO – Para DIBROMOBENCENO

A. P. Bussandri, M. J. Zuriaga*, C. A. Martin*

Facultad de Matemática Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba,
Ciudad Universitaria, (5000) Córdoba.

Se ha estudiado la línea ($I(\nu)$) del espectro Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) del ^{35}Cl en aleaciones moleculares de Paradicloro-Paradibromobenceno ($p\text{-DCB}_{(1-x)}p\text{-DBB}_x$) en función de la concentración x a temperatura ambiente. Al aumentar la concentración de $p\text{-DBB}$ la línea de RCN es modificada en su *forma*, *ancho*, y *frecuencia del pico*. La forma de la línea cambia de Lorentziana a Gaussiana. El ancho de línea y frecuencia del pico aumenta linealmente para bajas concentraciones ($x < 0.05$). Para concentraciones mayores a 0.1 ambos parámetros se apartan de la dependencia lineal. Se muestra que un modelo estadístico simple de "sustitución molecular" de $p\text{-DBB}$ en la red de $p\text{-DCB}$ que predice los comportamientos de la forma y ancho de línea del espectro.

A study of ^{35}Cl nuclear quadrupole resonance spectrum of molecular alloys on $p\text{-DCB}_{(1-x)}p\text{-DBB}_x$ compounds is reported. The studies show that an increase of the substituent concentration yield changes on both the resonance lineshape and its linewidth, on addition to these a resonance shift is also observed. The perturbations of the ^{35}Cl NQR signal may be successfully explained by means of a simple statistical method of molecular substitution of $p\text{-DBB}$ in the $p\text{-DCB}$ lattice.

I. INTRODUCCIÓN

La frecuencia de transición cuadrupolar, ν_Q , del ^{35}Cl en un cristal es directamente proporcional a la componente principal del Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) eq , en el sitio del núcleo resonante. Imperfecciones en la red cristalina como por ejemplo desorden sustitucional, vacancias, intersticiales, impurezas, etc.) producirán una perturbación del GCE afectando la línea de la RCN del ^{35}Cl .

El término aleaciones moleculares es un sinónimo de cristales mixtos o de soluciones sólidas referido a moléculas orgánicas semejantes. Según las especies implicadas presentan una variedad según el tamaño y forma de las moléculas, el tipo de interacción intermolecular (Van der Waals, puente hidrógeno, etc.), según el ordenamiento cristalográfico, o según los movimientos de las entidades constituyentes que pueden ser variados (vibraciones, rotaciones, difusión). Además, estos materiales tienen sus propiedades físicas a menudo muy sensibles a parámetros tales como la presión, la temperatura, y por supuesto, la concentración. La RCN es una técnica

que permite estudios de perturbaciones estructurales y dinámicas de una red cristalina al sustituir moléculas de distinto tamaño y masa. Pelzl, *et al.*, realizaron investigaciones de RCN- ^{35}Cl en cristales iónicos tipo XClO_3 con $\text{X}=\text{K}, \text{Br}$, dopados con bajas concentraciones de impurezas o irradiados con rayos γ^1 . Observan un corrimiento de la frecuencia del centro de la línea correlacionado con el ensanchamiento de la línea al aumentar la concentración de impurezas.

En la serie de los p -dihalobencenos, los compuestos p -diclorobenceno ($p\text{-CDB}$) y p -dibromobenceno ($p\text{-DBB}$) son isomorfos a temperatura ambiente con grupo espacial monoclinico $P2_{1/a}$ y parámetros cristalinos similares. Se ha investigado la formación de la solución $p\text{-DCB}_{(1-x)}p\text{-DBB}_x^2$. El diagrama de fases de este sistema ha sido determinante por Rayos X y Análisis Térmico Diferencial². A temperatura ambiente la miscibilidad es total salvo en la zona comprendida entre el 30 % y el 70 % molar de $p\text{-DBB}$, donde se produce segregación de cristales mezcla con dos concentraciones distintas (fases). Se conoce además, la variación de los

*Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

parámetros cristalinos con la concentración de p-DBB. En particular uno de los parámetros de red (a) crece con el contenido de p-DBB, principalmente en la zona de inmiscibilidad, donde se observa una notable expansión de la celda unidad.

En este sistema es de esperar que la contribución intermolecular o cristalinas ($eq_{crist.}$), tanto estáticas como dinámicas, al GCE dependa de la concentración debido a que: las moléculas de p-DBB en la red de p-DCB actúan como centros puntuales de deformación (defecto de volumen) y de experimentos Raman se conoce que espectro de vibración de la red se modifica con la concentración de p-DBB (defectos de masa)². En el presente trabajo investigamos el efecto de la sustitución molecular de p-DBB sobre la línea de RNC del ³⁵Cl.

En la Sección II presentamos la evolución de: *forma de línea, ancho a mitad intensidad ($\Delta\nu_{1/2}$) y frecuencia del pico (ν_p), de la línea de RCN del ³⁵Cl en función de la concentración de p-DBB a temperatura ambiente.*

Asumiendo que los defectos están aleatoriamente distribuidos en el sólido, los efectos sobre la línea de resonancia pueden ser estudiados dentro del marco de la Teoría Estadística. En la Sección III se comparan los resultados experimentales con un modelo simple de sustitución molecular.

II. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Las soluciones sólidas de p-DCB_(1-x)p-DBB_x fueron provistas por el Departamento de Cristalografía de la Facultad de Geología, Universidad de Barcelona. Se elaboraron por el método de disolución-evaporación⁴.

Las mediciones de RCN ³⁵Cl fueron realizadas en un Espectrómetro de RCN Pulsada con Transformada de Fourier Rápida (TRF), a una temperatura de 295 K. La estabilidad en temperatura es superior a 0.05 K. Se utilizó la secuencia de pulsos de Hahn, con $\tau = 100\mu s$, adquiriendo la señal a partir del máximo del eco ($t > \tau$). El número de adquisiciones varió entre 500 y 8000 dependiendo de la concentración de p-DCB.

En las Figs. 1 a 3 se muestran algunos de los espectros obtenidos para distintas concentraciones de p-DBB. En todas ellas se superpone la línea del p-DCB.

Cuando la concentración de p-DBB es baja ($x < 0.01$) las formas de las líneas son simétricas y Lorentzianas, como se muestra en la Fig. 1. El an-

cho de línea a mitad intensidad ($\Delta\nu_{1/2}$) crece linealmente y la frecuencia del centro de línea (ν_p) crece también linealmente, aunque un orden de magnitud menos que $\Delta\nu_{1/2}$.

A partir de una concentración de $x = 0.05$ de p-DBB y hasta $x = 0.3$, la línea es ligeramente asimétrica con un decaimiento más lento hacia las bajas frecuencias y progresivamente más Gaussiana tal como se observa en la Fig. 2. $\Delta\nu_{1/2}$ continúa aumentando, mientras que, ν_p crece con la concentración hasta $x = 0.2$ a partir de donde comienza a disminuir. Entre $x = 0.4$ y $x = 0.6$ de p-DBB las líneas son simétricas, Gaussianas, $\Delta\nu_{1/2}$ alcanza su valor máximo y ν_p su mínimo valor. A partir de $x = 0.6$ y hasta $x = 0.8$ la forma vuelve a ser asimétrica pero ahora con el decaimiento más lento hacia las altas frecuencias manteniendo un carácter Gaussiano (Fig. 3).

En la Fig. 4 se resume la dependencia del ancho de línea con la concentración y en la Fig. 5 la variación de la frecuencia del centro de línea, ν_p .

III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Varias teorías sobre forma de línea ensanchadas inhomogéneamente, en distintas ramas de la espectroscopía, se basan en el "método estadístico"⁵⁻⁷.

Nuestro modelo se basa en suponer que el ensanchamiento se debe a moléculas de p-DBB homogéneamente distribuidas en la red de p-DCB y que se comportan como defectos puntuales de volumen y masa que modifican la distribución del $eq_{crist.}$. Se supone además que la contribución individual de los defectos se superpone linealmente, dando lugar a la contribución cristalina al GCE⁵. Luego la frecuencia de resonancia puede ser escrita como:

$$\nu_Q = \nu_{mol} + \sum_l^{sitios} \nu_l$$

donde ν_{mol} es la contribución mayoritaria a la frecuencia de RCN y proviene del GCE generado por los electrones del enlace covalente C-Cl y ν_l es la contribución a la frecuencia de RCN debido al GCE generado por las moléculas en el sitio cristalinio l . La suma se realiza sobre todos los sitios del cristal. Esta ν_l es considerada como una variable aleatoria que toma dos valores ν_l^{Cl} o ν_l^{Br} , según si el sitio l esté ocupado por p-DCB o por p-DBB respectivamente.

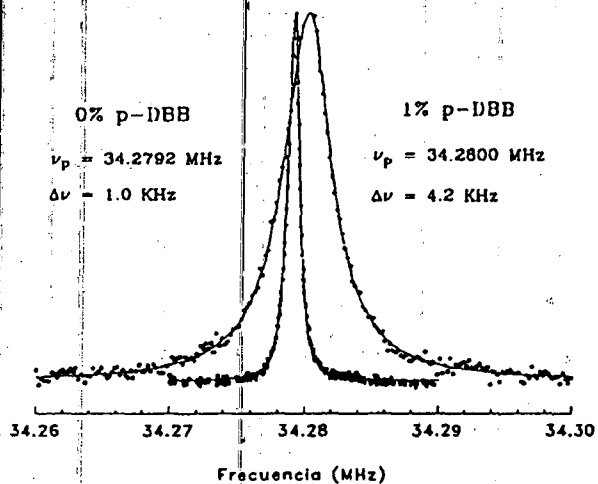


Fig. 1: Formas de líneas en bajas concentraciones de p-DBB ($x < 0.05$). La línea continua corresponde al ajuste con funciones Lorentzianas.

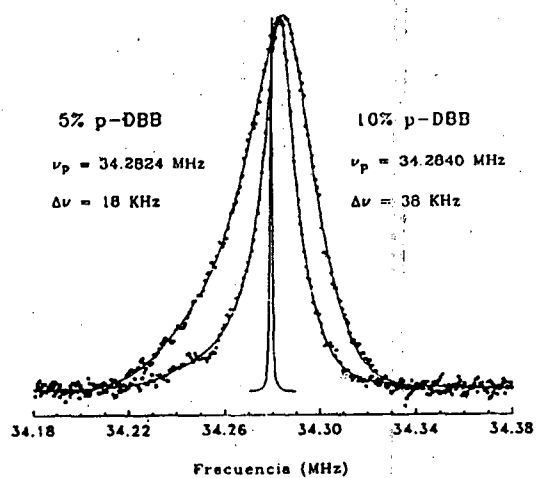


Fig. 2: Formas de líneas en concentraciones intermedias ($0.05 < x < 0.2$). Las líneas continuas son simplemente una guía. La línea continua corresponde a un ajuste con gaussianas.

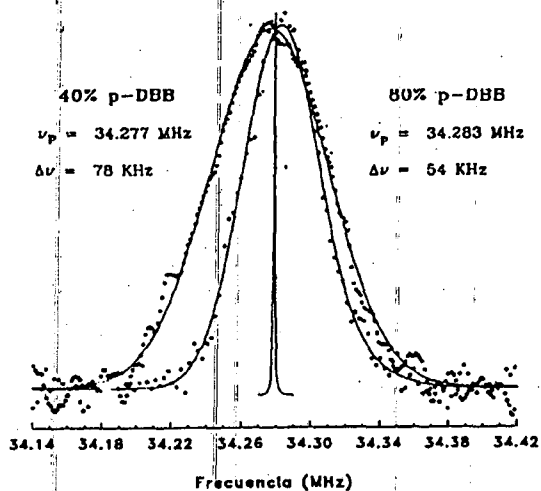


Fig. 3: Formas de líneas en altas concentraciones ($x > 0.2$). Las líneas continuas corresponden al ajuste tal como se detalla en el texto.

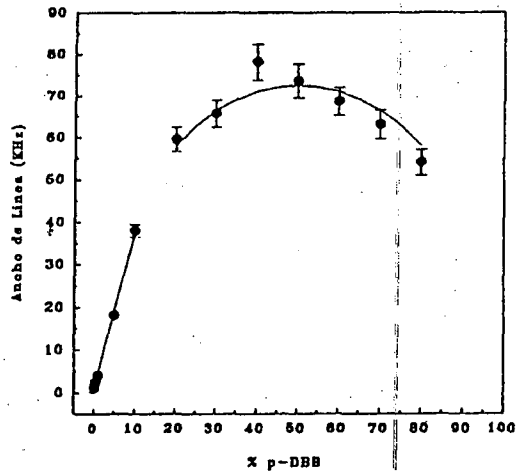


Fig. 4: Dependencia del ancho de línea a mitad intensidad, con la concentración de p-DBB ($T=295$ K).

A) FORMA DE LÍNEA PARA ALTA CONCENTRACIÓN ($x > 0.1$).

Cuando el número de defectos es comparable al de los núcleos resonantes, es válida la aproximación Gaussiana consecuencia del "Teorema Central del Límite"^{5,6}. Ésto lleva a una forma de línea Gaussiana, como se observa experimentalmente,

independiente del tipo de defecto o de su interacción con el núcleo resonante. Siguiendo el tratamiento de Cohen y Reif⁵ se demuestra que en un sistema binario la forma de línea, referida a la frecuencia del sistema puro está dada por:

$$I(\nu) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp -(\nu - \bar{\nu})^2 / 2\sigma^2$$

donde:

$$\sigma^2 = (x-x^2) \sum_l^{\text{sitios}} (\nu_l^{Cl} - \nu_l^{Br})^2$$

$$\bar{\nu} = x \sum_l^{\text{sitios}} (\nu_l^{Br} - \nu_l^{Cl})$$

y x es la concentración de p-DBB y la sumatoria puede ser asociada a la diferencia entre contribución cristalina al GCE para una red con p-DCB o p-DBB. El ancho de línea a mitad intensidad está dado por:

$$\Delta(\nu)_{1/2} = 2.36 \sqrt{(x-x^2) \left\| \sum_l^{\text{sitios}} (\nu_l^{Cl} - \nu_l^{Br})^2 \right\|^{1/2}} = 2.36 \sqrt{(x-x^2)} \Delta \nu_{Cl-Br}^C$$

En la Fig. 4 se muestra el ajuste de los datos experimentales con la expresión³ para $x > 0.1$. El valor obtenido de $\Delta \nu_{Cl-Br}^C$ es de 148 kHz. Este valor es razonable debido a que en benzenos halosustituídos la contribución cristalina es menor que 500 kHz⁸. Los puntos correspondientes a $x = 0.4$ y $x = 0.5$ parecen alejarse de este comportamiento. Ésto puede ser atribuido a la existencia de dos fases en la zona de desmezcla con los centros de líneas corridos en frecuencia, siendo la superposición de ambas más ancha que la de una muestra homogénea a esas concentraciones.

La frecuencia del centro de la línea ν_p , no presenta un comportamiento monótono con la concentración porque los $\nu_l^{(i)}$ son funciones de los parámetros de cristalinidad los cuales en esta región tienen máxima variación relativa, luego ésto hace difícil una descripción cuantitativa de $\nu_p(x)$ en esta región.

B) FORMA DE LÍNEA PARA BAJA CONCENTRACIÓN ($X < 0.05$).

En bajas concentraciones la forma de línea depende directamente del campo de perturbación que produce el defecto⁴. Defectos de volumen o de carga, producen un campo de perturbaciones dado por:

$$u_{\alpha\beta} = A \left[\psi_{\alpha\beta}(\theta, \phi) / r^3 \right]$$

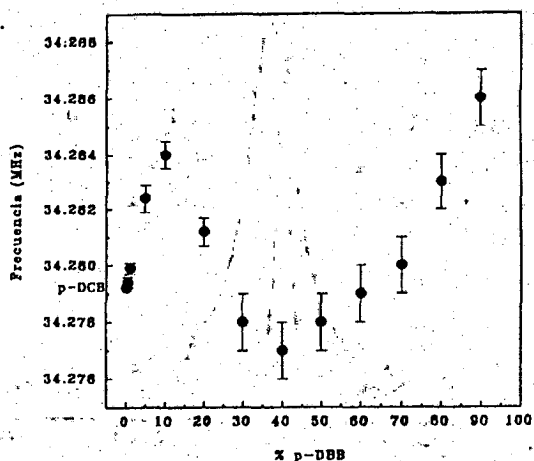


Fig. 5: Frecuencia del pico de la línea en función de la concentración p-DBB ($T=295$ K).

donde A es la intensidad del defecto, $\psi(\theta, \phi)$ es la dependencia angular de la perturbación, y r es la distancia desde el defecto al punto de observación. En el caso de defectos puntuales se demuestra⁵⁻⁶ que se produce una distribución Lorentziana de frecuencias de resonancia y que el ancho de línea y el corrimiento del centro de línea respecto al p-DCB puro, son proporcionales a la concentración de p-DBB coincidiendo con lo observado experimentalmente. En las Figs. 4 y 5 se observa que ambos parámetros son lineales con la concentración:

$$\Delta \nu_{1/2} = ax \quad , \quad \nu_p = bx$$

con $a = 3$ kHz/mol % y $b = 0.65$ kHz/mol %. Los factores de proporcionalidad "a" y "b" dependen explícitamente del campo de perturbaciones, el cual deberá incluir, además de los factores de volumen, el de la diferencia de la distribución de carga entre el p-DCB y el p-DBB. Ésto hace difícil cuantificar el corrimiento de ambos parámetros con la concentración. La relación $a/b = 5$ es mucho mayor que la obtenida en cloratos¹ (≈ 1). El coeficiente $b = (\delta \nu_p / \delta x)_T$ es positivo y puede usarse para estimar el corrimiento de ν_p con la deformación de la celda $\Delta V/V$ conociendo de³ $(\delta V / \delta x)_T = 0.31 \text{ \AA} / \text{mol \%}$ $V(\delta \nu_p / \delta V)_T = 700$ kHz. A la vez este corrimiento puede ser calculado debido a presiones axiales y conociendo la compresibilidad $\beta_T = 9.16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Kg}^{10}$. Según Zamar¹¹ $(\delta \nu_p / \delta p_{axial})_{T=0^\circ\text{C}} = -22 \text{ Hz cm}^2 / \text{Kg}$ para la dirección (1,0,1) con ésto

$V(\delta\nu_p / \delta V)_T = 2400$ kHz. La discrepancia entre este valor y el experimental nos es tan relevante ya que nuestras mediciones son a temperatura ambiente y la dirección de la presión axial no coincide con la (1,0,0) que la de máxima perturbación debido a la orientación de las moléculas en la celda unidad.

IV. CONCLUSIONES

La línea RCN del ^{35}Cl en la solución sólida p-DCB $_{(1-x)}$ p-DBB $_x$ cambia con la concentración de p-DBB tanto en su forma, ancho de línea y frecuencia del pico. Los resultados muestran comportamientos distintos para bajas concentraciones ($x < 0.05$) y altas concentraciones ($x > 0.1$). En bajas concentraciones la forma de línea es completamente Lorentziana. Simultáneamente, el ancho de línea y el corrimiento del pico aumentan linealmente con la concentración. Este comportamiento ha sido observado en una serie de cristales iónicos (KClO_3 , NaClO_3) dopados con impurezas. Los resultados obtenidos pueden ser explicados asumiendo una distribución estadísticamente homogénea de defectos de volumen y al correlacionarlos con mediciones de variación de la frecuencia con presiones axiales el resultado es satisfactorio porque el corrimiento observado es compatible con el corrimiento por

presiones axiales. Mediciones de $\nu(x,T)$ permitirán cuantificar el efecto de la contribución dinámica debido al cambio del espectro de fonones.

A altas concentraciones la forma de línea es Gaussiana y los cambios en el ancho de línea están de acuerdo con un modelo de sustitución molecular semejante al presentado por Cohen y Reif. Para confirmar la presencia de dos fases en la región $0.2 < x < 0.7$ será necesario realizar experimentos en función de la temperatura.

REFERENCIAS

1. J. Pelzl, H. Vargas y D. Dutrepe, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 791-796 (1975).
2. J. C. Bellows, et al., *Chemical Physics Letters*, Vol. **54**, 439 (1978).
3. M. T. Calvet Pallas, Tesis Doctoral, Universidad de Brclona (1990).
4. M. A. Cuevas Diarte, et al., *Anales de Química*, **87**, 419 (1991).
5. M. Cohen y F. Reif., *Solid State Phys.* Vol. **5**, 321 (1957).
6. A. Stoneham, *Review of Modern Phys.* **41** (1), 82 (1969).
7. L. Kador, *J. Chem. Phys.* **95** (8), 5574 (1991).
8. A. Weiss, *Topics in Current Chemistry*, Vol. **27**, 8.
9. T. Kushida, G. Benedek y N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **104**, 1363 (1956).
10. L. V. Jones, M. Sabir, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, 4077 (1978).
11. R. Zamar y A. Brunetti, *Phys. Stat. Sol. (b)* **150**, 245, (1988).

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA