

182
UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

ESTUDIO DE DERIVADOS DEL FERROCENO

MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

RICARDO MARCELO VALLEJOS DROGUETT

TESIS PARA OBTAR AL TITULO DE
LICENCIADO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FISICA

PROFESOR GUIA: DR RAFAEL VENEGAS MIDDLETON
LABORATORIO DE FISICA EXPERIMENTAL
CENTRO DE ESTUDIOS NUCLEARES " LA REINA "
COMISION CHILENA DE ENERGIA NUCLEAR

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido la última etapa para conseguir el grado de Licenciado en Física y es el momento apropiado para expresar mis agradecimientos a todos los que fueron mis profesores durante la permanencia en esta facultad, pues sus enseñanzas han permitido formarme una visión amplia del universo en que nos encontramos inmersos.

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Física Experimental del Centro de Estudios Nucleares " La Reina " de la Comisión Chilena de Energía Nuclear, e implicó la participación ya sea en forma directa como indirecta del personal que allí labora, participación por la cual estoy agradecido.

En forma especial deseo expresar mis agradecimientos sinceros a mi tutor, Dr Rafael Venegas M por guiarme por los caminos de la física experimental. También agradezco a Juan Manriquez, Emilio Bunel y Luis Valle, del Centro de Estudios Nucleares Lo Aguirre de la CCHEN, por poner a nuestra disposición los compuestos sintetizados por ellos, como asimismo por las discusiones respecto a los mismos.

Finalmente deseo agradecer al personal de los departamentos de Computación, Electrónica y Taller Mecánico de la CCHEN, pues su cooperación facilitó el desarrollo de este trabajo.

INDICE

Introducción	1
Efecto Mossbauer	
Introducción	4
Emisión de radiación por un núcleo	5
Emisión de radiación por un átomo en movimiento	7
Ancho de línea natural	9
Absorción resonante	10
Instrumentación	
Observación de Efecto Mossbauer	13
Detección	15
Fuentes Mossbauer	17
Efecto Mossbauer en Fe 57	18
Interpretación de Espectros Mossbauer	19
Interacciones Hiperfinas	
Introducción	21
Interacción Hiperfinas eléctricas	22
Desplazamiento isomérico	24
Acoplamiento Cuadropolar	27
Interacción Magnética Hiperfina	30
Relajación Paramagnética	31
Interacciones Cuadropolar eléctrica y magnética combinadas	32
Parámetros Mossbauer y Estructura Electrónica	33
Espectrómetro Mossbauer del CEN "La Reina"	
Diseño de un espectrómetro Mossbauer Experimental	37
Espectrómetro A.S.A. S 600, Montaje y calibración	39

Descripción del funcionamiento	40
Calibrador de Velocidad	42
Descripción del Criostato	42
Montaje del Criostato	43
Puesta en funcionamiento del Multiplexor	45
Adquisición y procesamiento de datos	48
Entrada de datos	48
Doblado y efecto geométrico	50
Ajuste de datos	52
Espectroscopía Mossbauer en derivados del ferroceno	
Introducción	57
Descripción y clasificación de compuestos de Valencia Mixta	58
Observación de valencia mixta con espectroscopía Mossbauer	62
Compuestos Organometálicos derivados del Ferroceno	63
Parte Experimental	65
Análisis de los compuestos Obtenidos	
Ferroceno y Ferroceno metilado	67
Ferroceno III	68
Ferroceno IV	69
Polímero	72
Ferroceno II	77
Conclusiones	79



INTRODUCCION

En este trabajo se hace un estudio de la estructura electrónica sobre sitios de fierro, en algunos compuestos organometálicos derivados del Ferroceno. Este estudio se realiza en base a los aspectos que de ella revela la espectroscopía Mossbauer.

En la actualidad existe un interés especial por compuestos de valencia mixta derivados del ferroceno ya que por una parte son moléculas relativamente simples, fáciles de oxidar y pueden ser estudiadas por varias técnicas y por otra parte se piensa que se pueden obtener superconductores y semiconductores orgánicos con ellos y finalmente se espera que el estudio de ellos ayude a comprender algunos mecanismos de óxido-reducción en moléculas biológicas.

El objetivo inicial de este trabajo fue la caracterización de la deslocalización electrónica en sitios de valencia mixta, variando la longitud de la cadena ligando en dímeros y polímeros. Para ello se necesitaba una familia de compuestos que difieran solo en el largo de la cadena. Ya que esta familia no existía, fue necesario sintetizarla. El trabajo de síntesis fue abordado por un grupo de químicos y requirió de trabajo analítico en el cual la espectroscopía Mossbauer fue una de las herramientas junto con espectroscopía Infraroja, Resonancia magnética Nuclear y voltametría cíclica.

Para este estudio se utilizó la espectroscopía Mossbauer por ser esta una técnica relativamente simple de implementar y no requerir instrumentación compleja. Este método permite además, en el caso de compuestos de Fe, distinguir entre aquellos que presentan distinto grado de deslocalización electrónica, y en los casos favorable

determinar la valencia de cada sitio.

El objetivo inicial del trabajo resultó muy ambicioso ya que en el tiempo disponible para realizar una tesis no se consiguió la síntesis de los compuestos deseados, aún cuando se intentaron dos métodos diferentes.

En los primeros intentos de síntesis se logró producir algunos poliferrocenos, que se pueden clasificar en solubles e insolubles, y una familia de derivados del Ferroceno que se distinguían por el número de unidades ligadas pero no eran del tipo de valencia mixta.

Al intentar otro método de síntesis se logró un compuesto de los buscados y a pesar de que análisis mediante voltametría cíclica indicaban que podía ser transformado en uno de valencia mixta, esto no fue posible ya que no se encontró el oxidante adecuado pues los potenciales de oxidación resultaron demasiado próximos.

La estructura electrónica de los poliferrocenos es interesante pues ha permitido entender su actividad catalítica en algunas reacciones (1) así como la actividad catalítica de otros polímeros que contiene Ferrocenos y que son empleados en la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes.

De entre los polímeros sintetizados, los poliferrocenos insolubles ya habían sido estudiados anteriormente mediante espectroscopía Mossbauer (2), pero en un rango más reducido de temperaturas que el abordado en este trabajo. Ese estudio no permitió apreciar la transición magnética que se descubrió a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura de Nitrógeno líquido). Esta transición puede ser interpretada como un fenómeno de relajación paramagnética.

Una caracterización detallada de los polímeros estudiados requiere de la separación química de los componentes, lo cual probablemente pueda ser realizado mediante cromatografía. Además requiere de análisis con técnicas complementarias a la espectrometría Mossbauer como lo son difracción de Rayos X y medidas de susceptibilidad magnética, ambas a bajas temperaturas.

Otro aspecto de este trabajo consistió en el desarrollo de la instrumentación para espectroscopía Mossbauer en el Centro de Estudios Nucleares " La Reina " de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

Esta parte del trabajo se inició con la optimización de la electrónica de control y del transductor de un espectrómetro Mossbauer construido en el laboratorio. Posteriormente se optó por montar un sistema comercial ya que esto permitía mayor flexibilidad, precisión y reproductibilidad en la toma de espectros; también se montó un criostato especial para Mossbauer que funciona en el rango de 13 a 300 K, lo que requirió el diseño de un soporte particular para reducir las vibraciones que afectan la calidad de las medidas.

Paralelamente al montaje del equipo se diseñó la parte de adquisición y procesamiento de datos, esto requirió elaborar programas de computación y adaptar un programa de ajuste de funciones Lorentzianas mediante mínimos cuadrados.

- 1) V.I Goldansky "Applications of Mossbauer Spectroscopy ", Vol I (ed R Cohen) 1976 Academic Press
- 2) Belov, Dokl Akad Nauk SSSR 159,831 (1964)

CAPITULO 1

EFECTO MOSSBAUER

1.1 INTRODUCCION

Este trabajo se realizó utilizando la espectroscopía Mossbauer como herramienta de análisis ya que es una técnica relativamente fácil de implementar y permite distinguir entre compuestos que presenten distinto grado de deslocalización electrónica. Por otra parte permite distinguir entre diferentes compuestos presentes simultáneamente en la muestra, estudiar valencias y medir campos magnéticos en sitios moleculares precisos permitiendo obtener información relevante sobre diversos aspectos de la estructura magnética y electrónica de los sólidos. Esta técnica espectroscópica, tal como lo sugiere su nombre, está basada en el " Efecto Mossbauer ".

El efecto Mossbauer es la emisión o absorción de un fotón gamma sin pérdida de energía por retroceso y sin ensanchamiento térmico. Este efecto fue descubierto por Rudolf Mossbauer en

1957 (1) y se usa extensamente en algunas ramas de la física y la química. Su característica notable es que la transición tiene una distribución energética con un ancho a media altura del orden de $10E^{-12}$ veces la energía de la transición (ancho natural), de modo que permite resolver diferencias de energía muy pequeñas, como por ejemplo aquellas debidas a la interacción del núcleo con los electrones extranucleares.

El efecto Mossbauer ha sido detectado en un total de 103 transiciones gamma en 82 isótopos de 64 elementos distintos. A pesar de que en teoría el efecto está presente en todas las transiciones gamma desde un estado excitado al estado fundamental, su magnitud en algunos casos es tan pequeña que para los propósitos prácticos es equivalente a que no exista. De todas las transiciones Mossbauer hay aproximadamente una docena que se usan habitualmente, destacando principalmente la transición de 14.41 Kev del Fe57 y la de 23.875 Kev del Sn 119.

1.2 EMISION DE RADIACION POR UN NUCLEO

Un estado excitado de un núcleo se caracteriza por su energía con respecto a la energía en el estado fundamental, el spin y la paridad; esta última se refiere a las propiedades de simetría de la función de onda que describe el estado. Si bien es cierto que las funciones de onda para los estados nucleares no son conocidas, aún es posible detectar experimentalmente los cambios de paridad en transiciones nucleares.

La transición desde el estado excitado al estado fundamental puede ocurrir con emisión de un gamma o bien por conversión interna.

Se dice que una transición nuclear ha ocurrido por conversión interna cuando el proceso ocurre con expulsión de un electrón atómico; este absorbe los cambios de energía, spin y paridad. Este proceso ocurre principalmente por interacción Coulombiana entre el núcleo y los electrones que tienen probabilidad no nula de encontrarse en el núcleo y no debe ser confundido con el proceso en que la transición ocurre con emisión de un gamma que luego es absorbido por un electrón atómico.

Se ha definido un coeficiente de conversión "a" que caracteriza la transición:

$$a = \frac{N_c}{N_j} \quad \begin{array}{l} N_c = \text{número de electrones de conversión} \\ N_j = \text{número de gammas emitidos} \end{array}$$

a puede ser mayor que la unidad

Si el estado excitado tiene energía E_e y spin S_e y el estado fundamental tiene E_f y S_f respectivamente, entonces el gamma o electrón de conversión tendrá energía $E_e - E_f$ y momento angular ΔS , donde por conservación de momento angular ΔS debe satisfacer la relación: $|S_e - S_f| \leq \Delta S \leq |S_e + S_f|$.

Para el caso en que la transición ocurre con emisión de un gamma, ΔS expresado en unidades de \hbar determina el orden multipolar de la radiación emitida; si además sabemos si hay cambio de paridad en la transición se tiene entonces completamente caracterizada la radiación emitida en la transición.

En la Tabla I están los distintos tipos de transiciones electromagnéticas clasificadas de acuerdo al valor de ΔS y si hay o no cambio de paridad.

TABLA I

ΔS	0	1	2	3
Multipolo	Monopolo	Dipolo	Cuadripolo	Octopolo
Eléctrica	E0 No	E1 Si	E2 No	E3 Si
Magnética	-----	M1 No	M2 Si	M3 No

En general se conoce S_e y S_f y se puede determinar si hay cambio de paridad por lo tanto se puede determinar el valor de ΔS . Pero existe un trabajo debido a Weizsacker (2) en el cual se demuestra en base a consideraciones sobre la probabilidad de transición como un función del cambio de spin que solo ocurrirá la transición con la multipolaridad mas baja eléctrica o magnética y que en algunas ocasiones ocurrirá una mezcla entre las transiciones eléctricas y magnéticas de mas bajas multiparidad.

1.3 EMISION DE RADIACION POR UN ATOMO EN MOVIMIENTO

Consideremos un átomo de masa M , con energías E_e y E_g para el estado excitado y fundamental respectivamente, aislado y supongamos que se mueve con velocidad V_x en el eje x entonces su energía con respecto a uno en reposo en el estado fundamental es:

$$E + \frac{1}{2} MV_x^2 \quad \text{donde} \quad E = E_e - E_g$$

Si el átomo emite un fotón de energía E_γ , tendrá una velocidad $(V_x + v)$ debido al retroceso y por conservación de energía tenemos:

$$E + \frac{1 M v_x^2}{2} = E_\gamma + \frac{1 M (v_x + v)^2}{2}$$

La diferencia entre la energía del fotón E_γ y la energía de la transición E es:

$$E - E_\gamma = \frac{1}{2} M v^2 + M v v_x = E_r + E_d$$

E_r = Energía cinética de retroceso

E_d = Energía por efecto Doppler

El término E_r es independiente de v_x (la velocidad a la cual se movía el átomo al momento de emitir el fotón) y es la energía asociada al retroceso del átomo; por otra parte v_x puede ser interpretada como la velocidad por agitación térmica.

Si consideramos un conjunto de átomos libres, entonces existirá una distribución de velocidades y en este caso se tendrá una distribución de rayos gamma desplazada por E_r y ensanchada por $2 E_d$. Ver fig 1.1 (La distribución es Gaussiana)

La energía cinética media por grado de libertad traslacional para un átomo libre es:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} M \overline{v_x^2} \approx \frac{1}{2} K T$$

$\overline{v_x^2}$ = Velocidad cuadrática media del átomo

K = Constante de Boltzman

T = Temperatura Absoluta

de modo que $\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{2 \overline{E_k}}{M}}$ El ensanchamiento medio es:

$$\overline{E_d} = M v (\sqrt{\overline{v_x^2}}) = \sqrt{2 \overline{E_k} M v^2} = 2 \sqrt{\overline{E_k} E_r}$$

$$E_r = \frac{Mv^2}{2} = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad \text{Por conservación de Momento}$$

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2M c^2} \quad \text{De modo similar se tiene}$$

$$\bar{E}_d = 2 \sqrt{\bar{E}_k E_r} = E_\gamma \sqrt{\frac{2 \bar{E}_k}{(Mc^2)}}$$

Para el caso de radiación uV: $E = 6.3 \text{ eV}$, $M = 100 \text{amu}$, $E_r = 2.1 \text{E}-10 \text{ eV}$ y $E_d \approx 3 \text{E}-6 \text{ eV}$ es decir hay un gran overlap, en cambio, para la transición de 14.4 KeV del Fe 57 a $T = 300 \text{ K}$ se tiene $E_r = 1.95 \text{E}-3 \text{ eV}$ y $E_d \approx 1 \text{E}-2 \text{ eV}$.

1.4 ANCHO DE LINEA NATURAL

Uno de los factores importantes en la distribución de energía de los fotones emitidos es la vida media del estado. La incerteza en energía y tiempo están relacionadas por:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

Si el estado excitado tiene una vida media τ entonces la distribución de energía de los fotones emitidos tendrá un ancho a media altura:

$$\Gamma_s \text{ definido por } \Gamma_s \tau = \hbar$$

En general se usa la vida media $t_{1/2}$ ($\tau = \ln 2 t_{1/2}$)

$$\Rightarrow \Gamma_s (\text{eV}) = \frac{4.562 \text{E}-16}{t_{1/2} (\text{Seg})}$$

Para Fe57 $t_{1/2} = 97.7$ nS y $\Gamma_s = 4.67E-9$ eV ($1E6 \sim 1E7$ veces menor que E_r o E_d para un átomo libre). Si se pudiera eliminar tanto el ensanchamiento térmico como el retroceso se tendría una resolución de 1 en $1E12$ para la energía de la transición .

1.5 ABSORCION RESONANTE (EFECTO MOSSBAUER)

Si consideramos un átomo en un sólido, la energía del enlace es del orden de 1 a 10 eV y es mucho mayor que E_r , por lo tanto, el átomo no puede retroceder individualmente lo que implica que la energía de retroceso debe ser absorbida por el movimiento del cristal completo o debe excitar vibraciones dentro del cristal.

Pero, la energía vibracional del cristal está cuantizada, por lo que no puede absorber cualquier valor de la energía de retroceso, en particular, si la energía de retroceso es menor que la energía necesaria para producir una excitación en el cristal, debe ser absorbida por el cristal completo y si en las expresiones para E_r y E_d se reemplaza la masa del átomo por la masa del cristal y considerando que incluso un cristal microscópico tiene mas de $1E15$ átomos se tiene que E_r y E_d son despreciables.

De aquí se deduce que la condición para que exista una transición sin retroceso (Efecto Mossbauer) es que el átomo emisor (o absorbente) este en una red "sólida". Esto no significa que el átomo deba estar en un cristal, ya que se han observado transiciones Mossbauer en amorfos y en soluciones congeladas.

La probabilidad de que exista emisión de un gamma sin retroceso (3) es decir; sin producción de un fonón está dada por:

$$f = \exp - \left[4 \frac{\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] = \exp - \left[E_\gamma^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2} \right]$$

$\langle x^2 \rangle$ = desplazamiento cuadrático medio
(respecto a la posición en equilibrio)

Esto indica que la probabilidad disminuye exponencialmente con el cuadrado de la energía del gamma emitido. Esto pone un límite superior al valor de la energía de las transiciones para las cuales es posible observar efecto Mossbauer. De hecho, la energía máxima a la cual se ha observado efecto Mossbauer es de 155 KeV en Os 188.

Usando el modelo de Debye para evaluar $\langle x^2 \rangle$

$$f = \text{EXP} - \left(\frac{E_r}{k \theta_d} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_d^2} \right] \right) \quad T \ll \theta_d$$

En el límite de altas temperaturas:

$$f = \text{Exp} - \left[\frac{6}{k \theta_d^2} E_r T \right] \quad T > \frac{1}{2} \theta_d$$

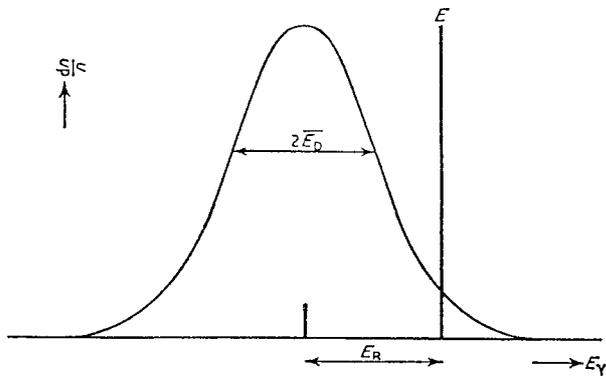
Es importante destacar que la energía del fotón gamma emitido en la transición se puede medir con una precisión máxima de 1 en 10E4, aún cuando sabemos que está definida con una precisión de 1 en 10E12.

A pesar de que no podemos conocer la energía de la transición con la precisión potencial de 1 en 10E12, si podemos detectar diferencias de este orden, es así como en E.M. se hacen medidas relativas, es decir; se toma una fuente en la cual todos

los átomos están en el mismo medio químico y un absorbente (patrón) con las mismas características y con esto se define un cero para la escala, otro aspecto a destacar es que las diferencias de energía en E.M se mide en mm/Seg correspondiente a la velocidad Doppler con que se mueve la fuente.

Referencias

- 1) R.L. Mossbauer Z.Physik 151, 124 (1958)
- 2) C.F Weizsacker, Naturwiss 24, 813 (1936)
- 3) Greenwood, N "Mossbauer Spectroscopy " (1971) Chapman and Hall
- Mossbauer, R L. Science 137, 3532 p 731 (1962)
- Wertheim, G.K " Mossbauer Effect Principles and Applications" Academic Press
- Gonser, U "Topics in Applied Physics V5 Mossbauer Spectroscopy " Springer-Verlag (1975)



Distribución estadística de gammas emitidos en una transición nuclear.

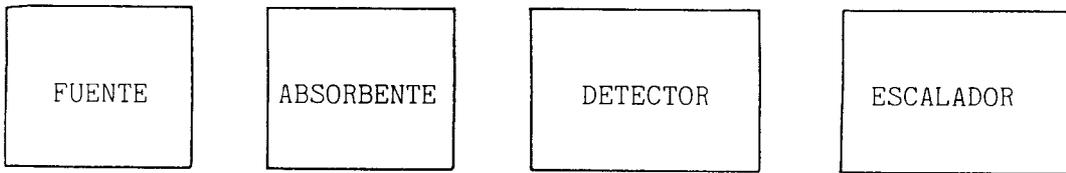
Fig 1.1

CAPITULO 2

INSTRUMENTACION

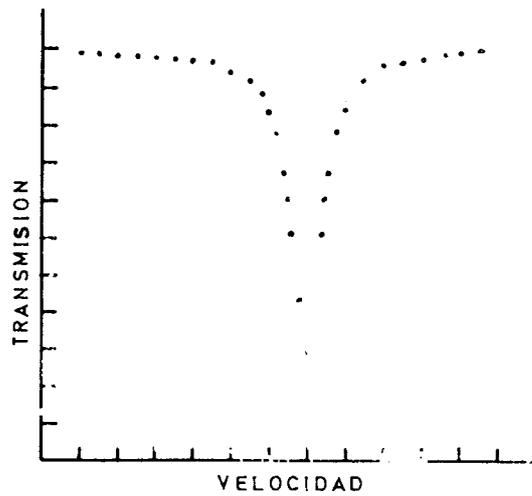
2.1 OBSERVACION DE EFECTO MOSSBAUER

La primera observación del efecto Mossbauer (1) fue hecha en una experiencia en la que tanto la fuente como el absorbente se encontraban fijos mientras se medía la transmisión de los gammas a través del absorbente (Ver fig 2.1), en estas condiciones se puede demostrar la existencia de absorción resonante modificando algún parámetro que la afecte, tal como la temperatura. Así, un incremento de la temperatura produce un aumento de la transmisión ya que disminuya la fracción resonante mientras que una disminución produce el efecto contrario. Este método no da mucha información e incluso puede ser completamente inútil si la fuente y el absorbente no son idénticos. Un método que da mucho mas información es el de modulación de la energía del gamma mediante efecto Doppler y constituye la base de los espectrómetros Mossbauer. (este método fue descrito por Mossbauer en 1958 (2)).



Montaje experimental para observar Efecto Mössbauer.

Fig 2.1



Espectro típico Mössbauer.

Fig 2.2

En el método de modulación de energía del gamma por efecto Doppler se toma la fuente (o el absorbente) y mediante algún mecanismo se mueve a una velocidad v . La energía del gamma emitido por la fuente en movimiento será:

$$E = E_0 (1 + (v/c)) \quad \text{Efecto Doppler}$$

Si tomamos distintos valores para v y hacemos un gráfico de transmisión v/s velocidad obtenemos el típico espectro Mossbauer. Ver fig 2.2

Entre los primeros espectrómetros usados en base a este principio, algunos funcionaban mediante mecanismos de relojería, pero los más usados en la actualidad son los sistemas electromecánicos que consisten en dos bobinas unidas rígidamente, cada una de ellas en un campo magnético; la primera (Drive) es la que mueve al conjunto y es excitada por un servoamplificador, la segunda (pickup) es construida de modo tal que el voltaje en sus extremos sea lineal con la velocidad de movimiento de ella y se usa para realimentar el servo-amplificador.

Este sistema se usa en combinación con un analizador multicanal, haciendo un barrido en un intervalo de velocidades.

Existen dos modalidades para la acumulación del espectro en el analizador: la primera se conoce con el nombre ROUTER y en ella, cada vez que llega un pulso al detector, se muestrea el voltaje en la bobina pickup y mediante un conversor análogo - digital (ADC) se transforma en una dirección de memoria a la cual se le incrementa en uno el número almacenado. Este método requiere un analizador multicanal con la posibilidad de hacer análisis por muestreo de voltaje (S.V.A.) La fig 2.3 muestra un diagrama en bloques del sistema.

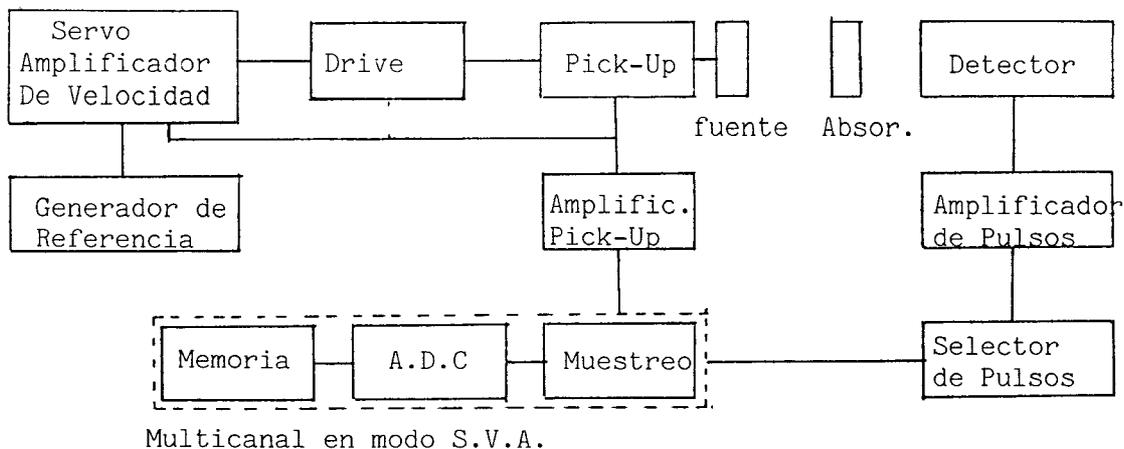


Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer (modo ROUTER)

Fig 2.3

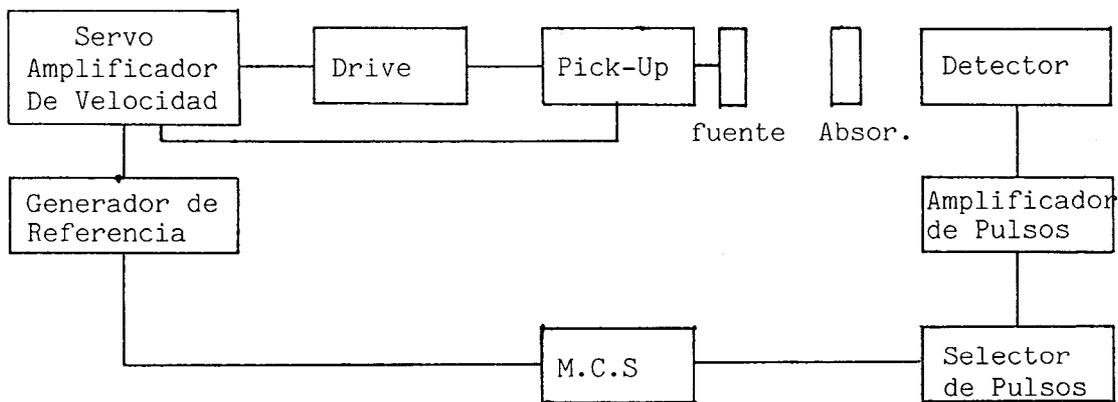


Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer (modo M.C.S.)

Fig 2.4

Su ventaja principal está en el hecho de que mantiene una relación lineal entre número de canal y velocidad independiente de la forma de onda utilizada para producir el barrido de velocidad. Su limitación mas seria es que los ADC son en general lentos, esto introduce un tiempo muerto, durante el cual no se aceptan nuevos pulsos provenientes del detector dando como resultado final una limitación seria en la tasa de conteo.

La segunda modalidad se conoce como M.C.S. y en ella el analizador acumula durante un tiempo Δt en cada uno de sus canales. Δt está determinado por el periodo del barrido de velocidad (T) y el número de canales disponibles en el multicanal (N) . $\Delta t = T/N$ y está controlado por un oscilador de cuarzo de modo que Δt está definido con mas precisión que la velocidad.

Este sistema requiere un multiescalímetro y un sistema de sincronismo de modo que cada vez que se comienza un nuevo barrido de velocidad el multiescalímetro comience en su primer canal. En la fig 2.4 aparece un diagrama en bloques.

En ambos métodos la señal de referencia usada para el barrido de velocidad es de preferencia una onda triangular debido a que permite una interpretación rápida de los resultados. (El número de cuentas por canal es constante para el caso en que no hay resonancia).

2.2 DETECCION

Entre los detectores usados en espectroscopía con gammas de baja energía están los detectores proporcionales, NaI(Tl), Si(Li) y Ge(Li). En la fig 2.5 aparecen sus eficiencias y resolución en el rango usual en espectroscopía Mossbauer. Para energías menores que 30 Kev el mejor es el detector de Si(Li) mientras que para energías mayores se debe preferir el de Ge(Li) por su mejor

eficiencia, aún cuando tiene menor resolución.

La alta resolución de estos detectores ha permitido estudiar varias resonancias Mossbauer, en particular aquellas que están muy cerca de un rayo X característico. Sin embargo, existen algunos problemas serios con ellos, de modo que no siempre son la mejor elección. Entre estos problemas destacan:

1) Son caros ya que requieren un sistema de enfriamiento permanente (Temperatura de Nitrógeno líquido) y una electrónica compleja (Preamplificador con FET enfriado, Conformador de pulsos, Restaurador de línea base).

2) El sistema de enfriamiento requiere atención constante.

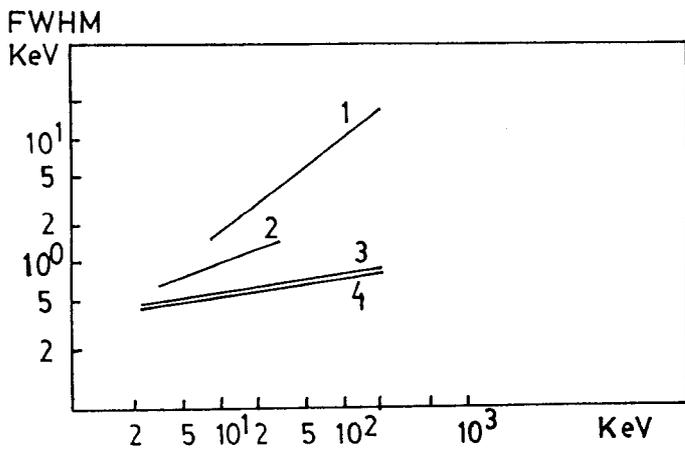
3) La geometría óptima para espectroscopía Mossbauer es un cristal delgado (~ 5 mm) con un área grande (~ 1000 mm²) para así tener una buena capacidad; pero esto lo hace muy caro y además disminuye la resolución.

4) Si la tasa de conteo es mayor que 1000 pulsos/Seg se produce una pérdida importante en la resolución.

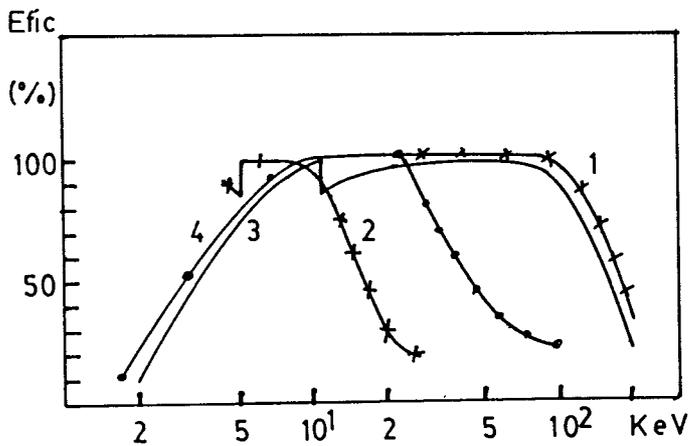
A pesar de estas limitaciones, son la elección obligada cuando se trabaja con campos magnéticos intensos ya que este no les afecta.

Para trabajar con el gamma de 14.4 Kev de Fe la mejor elección es el contador proporcional. Si se quiere una alta tasa de conteo se recomienda un contador de flujo de Argón-Metano o bien uno lleno de Xe+10% CO₂.

Para tasas de conteo del orden de $1E5$ pulsos/Seg solo se pueden usar detectores de centelleo. El detector de NaI(T) se puede usar hasta $3.E5$ pulsos/Seg, para tasas mayores se pueden usar centelladores plásticos, pero estos últimos casi no tienen

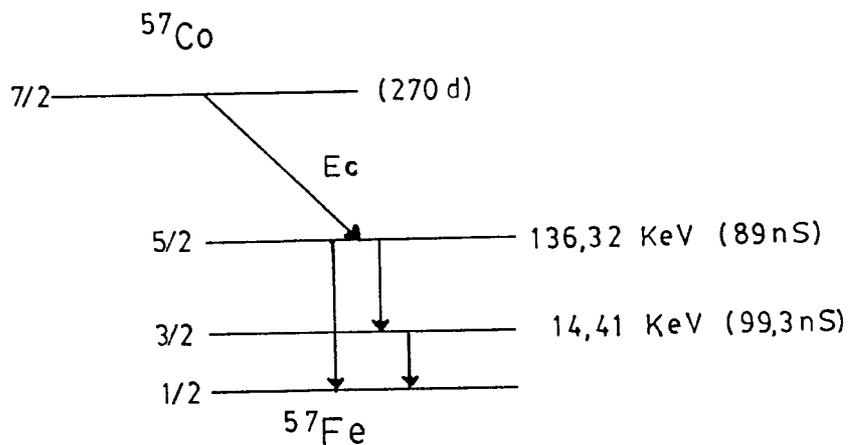


- 1.- NaI(Tl)
- 2.- Proporcional (Xe)
- 3.- Ge(Li) $\phi = 2\text{cm}$
d = 6mm
- 4.- Si(Li) $\phi = 1\text{cm}$
d = 5mm



Eficiencia y Resolución de detectores utilizados en espectroscopía gamma de baja energía.

Fig 2.5



Esquema de decaimiento del ^{57}Co

Fig 2.6

resolución para los rayos gamma.

Por lo general es necesario hacer selección de altura de pulsos mediante un analizador monocanal (S.C.A.) debido a radiación de fondo (Brensstrahlung, rayos X).

2.3 FUENTES MOSSBAUER

Una buena fuente para espectroscopía Mossbauer debe tener una sola línea cuyo ancho sea igual al ancho natural de la transición; en la práctica esto es muy difícil de obtener.

En general los átomos emisores están como impurezas en una matriz con una temperatura de Debye alta de modo de obtener una tasa alta de transiciones Mossbauer y pueden presentar desdoblamiento debido a campos magnéticos o eléctricos presentes en la red; los campos magnéticos se eliminan eligiendo una red paramagnética (un metal) , por su parte el desdoblamiento cuadropolar eléctrico se puede evitar ya sea eligiendo una red cúbica o bien, poniendo la fuente a una temperatura a la cual éste sea nulo (Esto se puede hacer por ejemplo en el caso del Tm 169).

Es conveniente que la fuente tenga poco scattering no resonante, esto se puede lograr eligiendo cuidadosamente los demás elementos presentes en la matriz y en el caso de matrices metálicas controlando la profundidad hasta la cual penetran los átomos emisores.

Para disminuir el scattering resonante dentro de la fuente (autoabsorción) es conveniente reducir al mínimo la cantidad del isótopo resonante que se encuentre en el estado fundamental.

Las líneas de emisión se ensanchan debido a que los distintos átomos emisores tiene distintos "Isomer Shift" causados por inhomogeneidad en su distribución; esto se resuelve en parte, recociendo la fuente para permitir la difusión de los átomos emisores en la red. Por último, otro factor que produce ensanchamiento es la autoabsorción en la fuente, esto obliga a usar fuentes pequeñas.

2.4 EFECTO MOSSBAUER EN FE 57

Entre las transiciones que presentan efecto Mossbauer la mas utilizada es la del Fe57 debido a que tiene las características ideales desde el punto de vista Mossbauer y además una química muy amplia.

La transición de interés es la ocurre entre el estado excitado de 14.41 KeV y el estado fundamental. Para conseguir el núcleo de Fe 57 en el estado excitado se usa el núcleo "padre" Co 57 (vida media= 270 días) el cual mediante captura electrónica decae a Fe 57 en el estado excitado de 136.32 KeV (eficacia 99,84 %). De aquí un 11% decae al estado fundamental emitiendo un gamma de 136.32 KeV y un 85% decae al estado de 14.14 KeV emitiendo un gamma de 121.9 KeV , este último estado tiene una vida media de $99,3 \pm 0.5$ nS y decae al estado fundamental sin cambio de paridad emitiendo un gamma de 14.41 KeV que presenta efecto Mossbauer. (la figura 2.6 muestra el esquema del decaimiento). El Gamma de 121.9 también presenta efecto Mossbauer, pero su magnitud es muy reducida y es difícil de observar.

La abundancia relativa del Fe57 es baja (2.19%), pero la sección eficaz para la captura del gamma de 14.41 KeV es grande ($2,57E-18$ cm²) por lo que en general no se necesitan muestras enriquecidas.

Entre las fuentes utilizadas, probablemente la mejor sea la construida en una matriz de Pd debido a que tiene un ancho de línea reducido y un bajo coeficiente de autoabsorción.

2.5 INTERPRETACION DE ESPECTROS MOSSBAUER

En un espectro Mossbauer se puede observar lo siguiente:

1) Desdoblamientos causados por interacción cuadropolar eléctrica o dipolar magnética, el número de líneas observadas depende del Spin nuclear tanto en el estado fundamental como en el excitado. Del o los desdoblamiento observados se puede obtener información respecto a los coeficientes de acoplamiento cuadropolar eléctrico y dipolar magnético.

2) Desplazamiento del centro del espectro con respecto a la velocidad cero. Esto puede ser debido a "Isomer Shift" o efecto Doppler de segundo orden (este es un efecto relativista causado por el movimiento térmico del núcleo y en general es muy pequeño).

3) Diferencia en la intensidad de las líneas. Existen variadas causas para explicar estas diferencias; la primera y mas trivial es que las probabilidades relativas de transición de las distintas componentes hiperfinas sean distintas. También puede ocurrir que la dependencia angular de la radiación sea distinta para las distintas componentes. Por ejemplo, cuando se usan monocristales, la intensidad de los peak dependerá del ángulo entre el fotón y el eje cristalino; para muestras policristalinas se debe integrar sobre todas las orientaciones posibles y la dependencia angular desaparece.

4) Espectros con varias líneas de diferentes formas o anchos. Los espectros del tipo 1,2 y 3 tiene esencialmente un ancho igual al doble del ancho natural para la transición usada y espectros con líneas anchas indican efectos de relajación electrónica, es decir cuando el tiempo de relajación es comparable al tiempo de precesión nuclear. En estos espectros se puede obtener información respecto a interacciones Spin-Spin o Spin-Red en el cristal.

5) Relaciones entre áreas o anchos de líneas. En el caso del área se puede obtener información respecto al factor f , pero en general es difícil de evaluar debido a que no toda la radiación que llega al detector proviene de un transición Mossbauer. Por su parte el ensanchamiento puede tener su origen en: a) Interacciones hiperfinas distribuidas estadísticamente cuando no todos los átomos están en medio idénticos. b) Absorbentes gruesos.

- 1) R.L.Mossbauer, Z Physik 1958,151,124
- 2) R.L.Mossbauer, Naturwiss 1958,45,538

CAPITULO 3

ESTRUCTURA HIPERFINA DE ESPECTROS MOSSBAUER

3.1 INTRODUCCION

Como se indicó en el capítulo I, las transiciones Mossbauer se caracterizan por tener un ancho de línea entre $1E-8$ a $1E-12$ veces la energía de la transición, por lo tanto la probabilidad de absorción resonante es sensible a pequeños cambios de energía ($5E-9$ eV para Fe). La interacción del núcleo con los electrones que lo rodean y con los átomos vecinos en un cristal produce cambios de este orden de magnitud en los estados nucleares. Esto hace del efecto Mossbauer una herramienta muy útil para el estudio de estructuras moleculares y enlaces químicos. Las interacciones del núcleo con el medio que lo rodea pueden ser eléctricas o magnética y se conocen como "Interacciones Hiperfinas".

Las interacciones hiperfinas eléctricas se pueden expresar como una sumatoria de varios términos llamados momentos multipolares. Los dos primeros momentos son los mas importantes. El primer momento o " Interaccion Monopolar " da cuenta de la interacción del núcleo con los electrones que tienen probabilidad no nula de estar dentro del núcleo (electrones S). El segundo

momento o "Interacción Cuadropolar eléctrica" da cuenta de la interacción del Momento Cuadropolar del núcleo con el gradiente del campo eléctrico en el núcleo. La interacción monopolar solo es observable mediante espectroscopia Mossbauer y recibe el nombre de Desplazamiento Isomérico ("Isomer Shift").

La interacción Hiperfina Magnética da cuenta de la interacción del momento magnético del núcleo con el campo magnético en el núcleo.

Si bien la descripción de la interacción entre la carga nuclear y la carga electrónica extranuclear es bien conocida y puede hacerse en términos clásicos, no es habitual encontrar su presentación en el contexto de la espectroscopia Mossbauer. Aquí se resumen los fundamentos de esta descripción para precisar el carácter de las interacciones electrostáticas observables en espectroscopia Mossbauer.

3.2 INTERACCIONES HIPERFINAS ELECTRICAS

Consideremos una distribución de carga $\rho_n(x')$ distinta de cero solo en una región del espacio. El potencial exterior a la carga se puede expresar en función de los armónicos esféricos :

$$\phi(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\theta, \phi)}{r^{l+1}}$$

Por otra parte :

$$\phi(x) = \int \frac{\rho_n(x')}{|x-x'|} d^3x'$$

pero:

$$\frac{1}{|x-x'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Como queremos el potencial fuera de la distribución de carga:

$r_i = x^i$ y $r_j = x^j$ Entonces los coeficientes q_{lm} son:

$$q_{lm} = \int \rho_n(x^i) Y_{lm}^*(\theta^i, \phi^i) r'^{-2} d^3x^i$$

En coordenadas cartesianas:

$$q_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \rho_n(x^i) d^3x^i = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} q$$

$$q_{11} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8\pi}} \int (x^i - iy^i) \rho_n(x^i) d^3x^i = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{8\pi}} (Px - iPy)$$

$$q_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \int z^i \rho_n(x^i) d^3x^i = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} Pz$$

$$q_{22} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \int (x^i - iy^i)^2 \rho_n(x^i) d^3x^i = \frac{1}{12\sqrt{2\pi}} (Q_{11} - 2iQ_{12} - Q_{22})$$

$$q_{21} = -\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{8\pi}} \int z^i (x^i - iy^i) \rho_n(x^i) d^3x^i = \frac{-1}{3\sqrt{8\pi}} (Q_{13} - iQ_{23})$$

$$q_{20} = \frac{1}{2\sqrt{4\pi}} \int (3z^i{}^2 - r^i{}^2) \rho_n(x^i) d^3x^i = \frac{1}{2\sqrt{4\pi}} Q_{33}$$

Donde: q = carga total
 p = Momento dipolar
 Q_{ij} = Momento Cuadropolar

$$p = \int x^i \rho_n(x^i) d^3x^i$$

$$Q_{ij} = \int (3x^i x^j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(x^i) d^3x^i$$

Los valores para $m > 0$ están dados por: $q_{lm}^* = (-1)^m q_{l-m}$

Tomemos ahora una distribución localizada de carga $\rho_e(x)$ en un potencial externo $\phi(x)$, la energía de interacción es:

$$W = \int \rho_e(x) \phi(x) d^3x$$

Si el potencial no presenta variaciones muy grandes se puede expandir en serie de Taylor:

$$\phi(x) = \phi(0) + x \nabla \phi(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 \phi(0)}{\partial x_i \partial x_j}$$

Usando el hecho de que $\nabla^2 \phi = 0$ fuera de la distribución de carga que genera ϕ se puede escribir:

$$\phi(x) = \phi(0) + x \nabla \phi(0) - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i}$$

Usando la definición de q , p , Q se tiene

$$W = q \phi(0) - p \cdot E(0) - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i}$$

Esta expresión muestra que el potencial interactúa con la carga, el campo eléctrico con el momento dipolar y el gradiente del campo eléctrico con el momento cuadrupolar.

3.3 DESPLAZAMIENTO ISOMERICO

El primer término en la interacción entre el núcleo y el campo electrostático que lo rodea es la interacción monopolar (En espectroscopía Mossbauer se conoce con el nombre "ISOMER SHIFT") y corresponde a la interacción del campo con un núcleo esférico.

$$\text{Sea } \rho_e^*(r) = \frac{1}{4\pi} \int \rho(r) \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

esta es la densidad de carga promedio en una esfera de radio r

$$W_e = - (4\pi e)^2 \iint \frac{\rho_e^*(r_e) r_e^2 \rho_n^*(r_n) r_n^2 \, dr_e \, dr_n}{r_n}$$

$$= - (4\pi e)^2 \left[\int_{r_n=0}^{\infty} \left[\int_{r_e=0}^{r_n} \frac{\rho_e(r_e) r_e^2 \, dr_e}{r_n} + \int_{r_e=r_n}^{\infty} \frac{\rho_e(r_e) r_e^2}{r_e} \, dr_e \right] \rho_n(r_n) r_n^2 \, dr_n \right]$$

pero:

$$\int_{r_e=r_n}^{\infty} = \int_{r_e=0}^{\infty} - \int_{r_e=0}^{r_e=r_n}$$

$$\Rightarrow W_e = - (4\pi e)^2 \int \frac{\rho_e(r_e) r_e^2 \rho_n(r_n) r_n^2 \, dr_e \, dr_n}{r_n - r_e} + W_0$$

$$W_0 = - e^2 \int \rho_e(r_e) \, dr_e \int \frac{\rho_e(r_e) \, dr_e}{r_e} = - Ze^2 \int \frac{\rho_e(r_e) \, dr_e}{r_e}$$

W_0 = energía de un núcleo puntual

Sea $\delta = W_e - W_0$ Desplazamiento c/r a un núcleo puntual

$$\delta = (4\pi e)^2 \iint \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_e} \right) \rho_e^*(r_e) r_e^2 \, dr_e \rho_n^*(r_n) r_n^2 \, dr_n$$

1) Supongamos que la densidad de carga electrónica es constante sobre las dimensiones del núcleo.

$$\rho_e^*(r_e) \longrightarrow \rho_e^*(0) = |\Psi(0)|^2 \Rightarrow \delta = \frac{2\pi e^2 Z}{3} |\Psi(0)|^2 \langle r_n^2 \rangle$$

donde: $Z \langle r_n^2 \rangle = \int r_n^2 \rho_n(r_n) \, dr_n$

Aquí se aprecian dos factores, el primero; (del estado sólido) es la densidad de carga electrónica en el núcleo ($|\Psi(0)|^2$) y el segundo (Factor nuclear) es el radio cuadrático medio del

núcleo.

La transición Mossbauer ocurre entre el estado excitado y el estado fundamental, entonces lo observable es la diferencia entre el desplazamiento del estado fundamental nuclear f y del estado excitado e . Ver fig 3.1

$$\delta_e - \delta_f = \frac{2\pi Z e^2}{3} [\langle r_n^2 \rangle_e - \langle r_n^2 \rangle_f] |\psi(0)|^2$$

En Espectroscopía Mossbauer se observa la diferencia entre el desplazamiento en la fuente y en el absorbente, es decir:

$$\Delta = (\delta_{e_a} - \delta_{f_a}) - (\delta_{e_f} - \delta_{f_f}) \quad \begin{array}{l} f = \text{Fuente} \\ a = \text{Absorbente} \end{array}$$

$$\Delta = C (\langle r_n^2 \rangle_e - \langle r_n^2 \rangle_f) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2)$$

En resumen se tiene :

1- El Desplazamiento Isomérico da información respecto a la densidad electrónica total en el núcleo (sin importar el spin), por lo cual es afectado por cambios en la capa S exterior, esto significa que contiene información respecto a la naturaleza del enlace químico.

2- Para que el Desplazamiento Isomérico sea observable se requiere que el radio nuclear cuadrático medio sea distinto para el estado excitado y el estado fundamental.

3- Si las líneas de la fuente y el absorbente son desplazadas en la misma cantidad no se observa desplazamiento en el espectro.

En la derivación anterior se han hecho tres hipótesis:

a) No relativista. Esto puede ser importante para iones pesados ya que las correcciones relativistas para $\psi(0)$ son del orden del 30%.

b) La densidad de carga electrónica se ha supuesto constante sobre la región nuclear. Esto significa que en la derivación anterior solo se han considerado los electrones S, pues son los únicos electrones no relativistas que tienen densidad no nula en el núcleo.

c) Se ha asumido que el tamaño nuclear no afecta la función de onda electrónica.

Los puntos (a) y (b) se corrigen mediante un factor $S(Z')$, que ha sido calculado por Shirley (1).

3.4 ACOPLAMIENTO CUADROPOLAR

El segundo término en la expansión multipolar es la interacción cuadropolar que corresponde a la interacción del momento cuadropolar eléctrico del núcleo con el gradiente del campo eléctrico en el núcleo (originado por las cargas exteriores).

El Hamiltoniano para la interacción cuadropolar es:

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{ij} Q_{ij} V_{ij}$$

donde: $Q_{ij} = (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})$ Momento cuadropolar

y $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ Tensor gradiente del campo eléctrico

Por convención se elige un sistema de coordenadas en el cual V_{zz} es el valor máximo del gradiente del campo y se define q mediante:

$$e q = V_{zz}$$

Debido a que $V_{zz} + V_{xx} + V_{yy} = 0$ solo se necesitan 2 parámetros para caracterizar el gradiente

$$\text{Se define } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = \text{parámetro de asimetría}$$

y usando la convención $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ entonces $0 \leq \eta < 1$

Por otra parte, podemos escribir en el sistema equivalente de coordenadas de Spin:

$$Q = \left[\frac{3}{2} (I_x I_x + I_y I_y) - \delta_{ij} I(I+1) \right] C$$

C se determina por la definición de Q ("Momento cuadrupolar")

Q se define para el caso $I=I_z$ mediante:

$$eQ = Q_{zz} = C (3I^2 - I(I+1)) = I(2I-1)C$$

$$\text{Entonces: } C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

V_{ij} es diagonal en el sistema de coordenadas definido por sus ejes principales:

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_i I_i^2 V_{ij}$$

Usando las definiciones para η y q podemos escribir

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3Iz^2 - I(I+1) + (Ix^2 - Iy^2))$$

El caso mas simple es cuando el gradiente del campo eléctrico tiene simetría axial ($\eta=0$). Entonces los elementos de matriz tienen la forma:

$$\langle Iz^2/H / Iz \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3Iz^2 - I(I+1)) \delta_{Iz} \delta_{Iz}$$

Entonces los niveles de energía están dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3Iz^2 - I(I+1))$$

Es decir tenemos una serie de dobletes de Kramer definidos por $|Iz|$

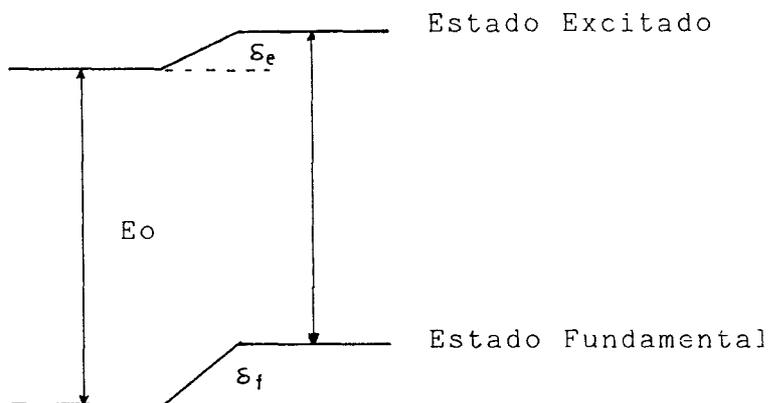
Para el caso en que el gradiente del campo eléctrico no tiene simetría axial solo existe solución analítica para el caso $I = 3/2$. Los núcleos con spin 0 o 1/2 no tiene momento cuadropolar.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I(2I-1)} \left(3Iz^2 - I(I+1) \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

$$E_Q = + \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

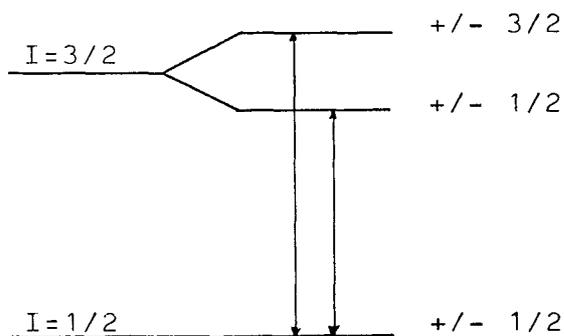
$$- \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

Las transiciones Mossbauer tienen lugar entre dos niveles, cada uno de los cuales puede tener un desdoblamiento cuadropolar. Por ejemplo en el caso del Fe 57, la transición es entre los estados $I=3/2$ y $1/2$. por lo que el espectro resultante se compone de dos líneas como se aprecia en la fig 3.2. Ambas líneas tienen la misma intensidad si la muestra es un polvo isotrópico.



Desplazamiento de niveles nucleares debido a interacción Monopolar Eléctrica.

Fig 3.1



Desdoblamiento del nivel 3/2 debido a Interacción Cuadropolar Eléctrica.

Fig 3.2

El centroide de este doblete corresponde a la energía de la transición en el caso en que no hay interacción cuadropolar, de modo que aún es posible medir el Desplazamiento Isomérico.

El gradiente del campo eléctrico en el núcleo puede tener su origen en:

- a) Asimetría de la distribución de carga electrónica que rodea al núcleo.
- b) Cargas externas (iones, Dipolos). Este efecto es muy importante para el caso de cristales iónicos.

3.5 INTERACCION MAGNETICA HIPERFINA

El hamiltoniano para la interacción del momento magnético del núcleo con un campo magnético H es:

$$H_m = - \mu H = -g \mu_n I H$$

donde g = factor giromagnético

$$g = \mu / (\mu_n I)$$

μ_n = magnetón nuclear

μ = momento magnético del átomo

$$\mu_n = eh / (2Mc)$$

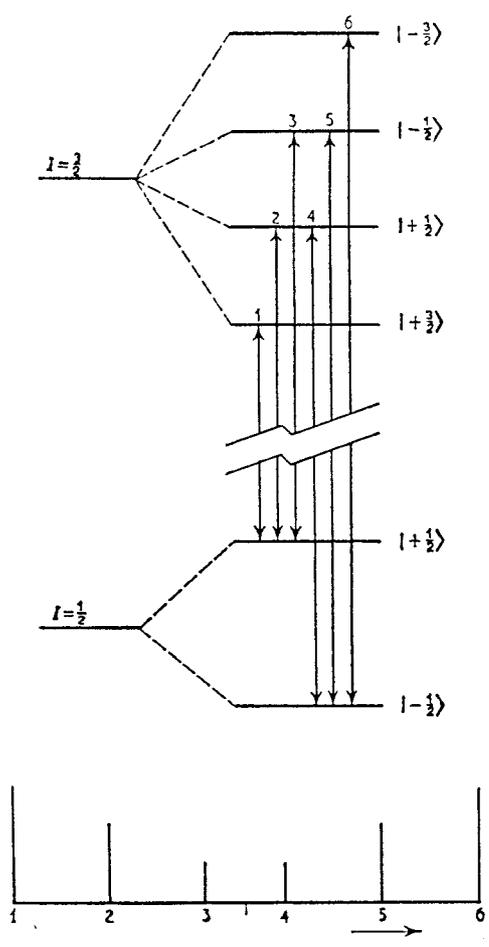
H = campo magnético en el núcleo

Los autovalores son:

$$E_m = - \mu H m_l \frac{1}{I} = - g \mu_n H m_l$$

Es decir el campo magnético separa el nivel de Spin I en 2I+1 subniveles no degenerados. Esto se aprecia en la fig 3.3.

El número de líneas observadas está limitado por la regla de selección $|\Delta m_l| \leq 1$ (hay 6 líneas para el caso mostrado con probabilidad relativa 3:2:1)



Desdoblamiento en los niveles $I=3/2$, $I=1/2$ debido a interacción magnética. En este esquema se muestran las transiciones permitidas para el caso en que el estado fundamental tiene $I=1/2$ y el estado excitado $I=3/2$.

Fig 3.3

H no necesariamente es un campo externo (para producir efecto medible H debe ser mayor que 50 KG) sino que puede ser un campo interno debido a :

- 1) Interacción de contacto de Fermi debida a: electrones S no pareados, o polarización en electrones S pareados, causada por electrones 3d no pareados.

$$H_s = \frac{16 \pi \beta}{3} \sum (|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2) \quad \beta = \text{magnetón de Bohr}$$

- 2) Momento magnético orbital

$$H = - 2 \beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle \quad \begin{array}{l} r = \text{Radio orbital} \\ L = \text{Momento orbital} \end{array}$$

- 3) Interacción dipolar del momento de spin de los electrones con el núcleo.

$$H = - 2 \beta \left\langle \frac{3r \cdot S \cdot r}{r^5} - \frac{S}{r^3} \right\rangle \quad \begin{array}{l} r = \text{Posición de los e} \\ S = \text{Spin atómico} \end{array}$$

H_s , H_l y H_D son todos del orden de 10 a 100 KG y su suma se conoce con el nombre de Campo Magnético Interno y su signo se puede conocer aplicando un campo magnético externo (30.. 50 KG)

3.6 RELAJACION PARAMAGNETICA

Es importante tener en cuenta que en el Hamiltoniano aparece el producto vectorial entre I y H ; que la escala de observación Mossbauer es del orden de $10E-8$ Seg y que en este intervalo el spin electrónico que genera H puede cambiar de dirección (esto se conoce como relajación de Spin electrónico).

En compuestos paramagnéticos la relajación es rápida de modo que en la escala de observación el campo promedio es nulo, cuando se trata de Ferro o Antiferromagnéticos la relajación es lenta de modo que efectivamente se puede observar el desdoblamiento. Esto explica el porque no todos los compuestos que presentan electrones no apareados muestran un desdoblamiento magnético.

También hay que tener presente que en el caso en que hay dos o mas redes magnéticas distintas, espectroscopía Mossbauer da el campo interno para cada una de ellas, mientras que medidas macroscópicas dan un valor promedio.

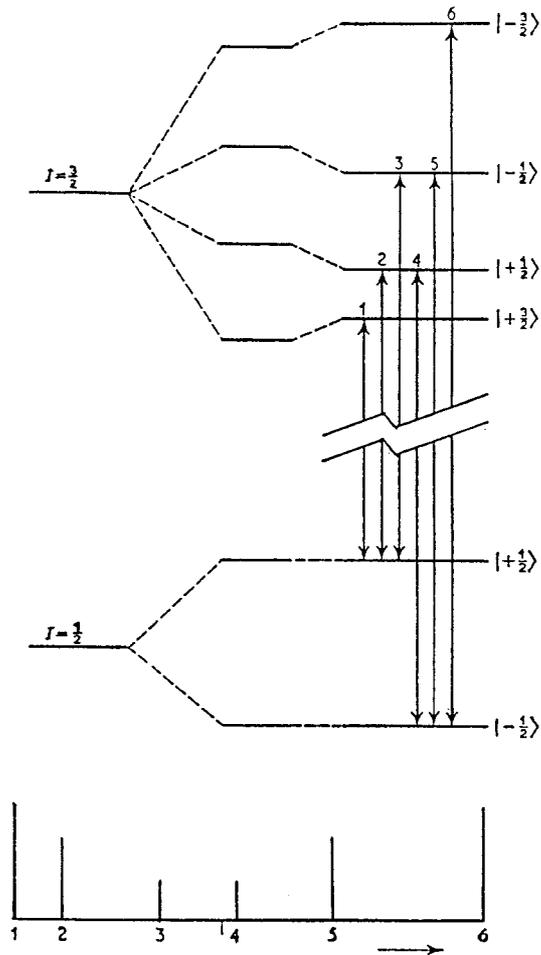
3.7 INTERACCIONES CUADROPOLAR ELECTRICA Y MAGNETICA COMBINADAS

El Desplazamiento Isomérico en un sitio que presenta Desdoblamiento cuadropolar o magnético produce un desplazamiento uniforme del espectro sin alterar la separación de las líneas, en cambio un desdoblamiento cuadropolar junto con un desdoblamiento magnético producen espectros difíciles de interpretar por ser ambos efectos direccionales.

Si el Tensor Gradiente del campo eléctrico tiene simetría axial y forma un ángulo θ con el eje magnético entonces existe una solución simple para el caso $e^2qQ \ll \mu H$, la cual se obtiene tratando la interacción Cuadropolar como una perturbación a la interacción magnética.

$$E = -g \mu_n H_{m_l} + (-1)^{|m_l|+1/2} \frac{e^2qQ}{4} \left(\frac{3 \cos^2\theta}{2} - 1 \right)$$

ver fig (3.4) θ no se puede determinar del espectro.



Desdoblamiento en los niveles $I=3/2$, $I=1/2$, obtenidos tratando la interacción cuadrupolar como una perturbación a la interacción magnética.

Fig 3.4

Si el tensor gradiente del campo eléctrico no tiene simetría axial, pero el eje magnético está en uno de sus ejes principales, el desdoblamiento para el caso $I = 3/2$ es:

$$\frac{1}{2} g \mu_n H + \frac{e^2 q Q}{4} \left[\left(1 + \frac{4g \mu_n H}{e^2 q Q} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

$$y \quad - \frac{1}{2} g \mu_n H - \frac{e^2 q Q}{4} \left[\left(1 - \frac{4g \mu_n H}{e^2 q Q} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

Si no es posible una de las simplificaciones anteriores la solución debe ser obtenida numericamente diagonalizando el Hamiltoniano. (no hay solución analítica).

3.8 PARAMETROS MOSSBAUER Y ESTRUCTURA ELECTRONICA

Los estudios mediante espectroscopía Mossbauer en general son cualitativos ya que se estudia la evolución de los parámetros mossbauer para series de componentes, lo cual se puede realizar con bastante precisión. En principio se pueden hacer estudios cuantitativos pero existen algunos problemas prácticos.

En efecto, los tres parámetros Mossbauer que contienen información de naturaleza química (desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadropolar y desdoblamiento magnético) son productos de un factor nuclear y un factor electrónico, por lo cual para conocer el factor electrónico (que tiene la información química) es necesario conocer previamente los factores nucleares.

Los factores nucleares son :

- a) El cambio relativo en el radio de carga efectiva del núcleo ($\Delta R/R$) en el estado fundamental y excitado, para el caso del desplazamiento isomérico.
- b) Momento cuadropolar del núcleo (Q) en el estado fundamental

- y excitado (para el caso del desdoblamiento cuadropolar)
- c) Momento magnético del núcleo (M) en el estado excitado y y fundamental, en el caso del desdoblamiento cuadropolar.

Conocidos los factores nucleares se puede obtener información mediante espectroscopía Mossbauer respecto a la densidad electrónica en el núcleo $\rho(0)$, gradiente del campo eléctrico en el núcleo y campo magnético en el núcleo.

Cuando se pretenden hacer estudio cuantitativos en base al valor del desplazamiento isomérico, se encuentra que no se conoce una evaluación precisa de $\Delta R/R$. Por una parte los cálculos mediante las teorías de física nuclear dan solamente una estimación del orden de magnitud y por otra parte no se conoce un método para medirlo experimentalmente.

Una manera de evitar este problema consiste en calcular para algun caso sencillo, el valor de $\rho(0)$ y con esto obtener el valor de $\Delta R/R$ mediante el valor del desplazamiento Isomérico. Este método fue utilizado por Walker (1) que calculó $\rho(0)$ para átomos de Fe y iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} libres, con el valor de $\Delta R/R$ obtenido construyó el diagrama que aparece en la figura 3.5 y que permite determinar el Desplazamiento isomérico si se conoce la configuración electrónica del átomo o molécula.

Este diagrama fue modificado posteriormente por Korecz (7), ya que para moléculas como el ferroceno da valores que no corresponden a los valores experimentales.

De la observación de este diagrama es claro que conocido el Desplazamiento Isomérico no es posible determinar la estructura electrónica, pues existen muchas estructuras electrónicas que producen el mismo desplazamiento Isomérico, esta es la razón por la cual Espectroscopía Mossbauer se utiliza principalmente para analizar compuestos de una misma familia (tienen estructuras electrónicas parecidas).

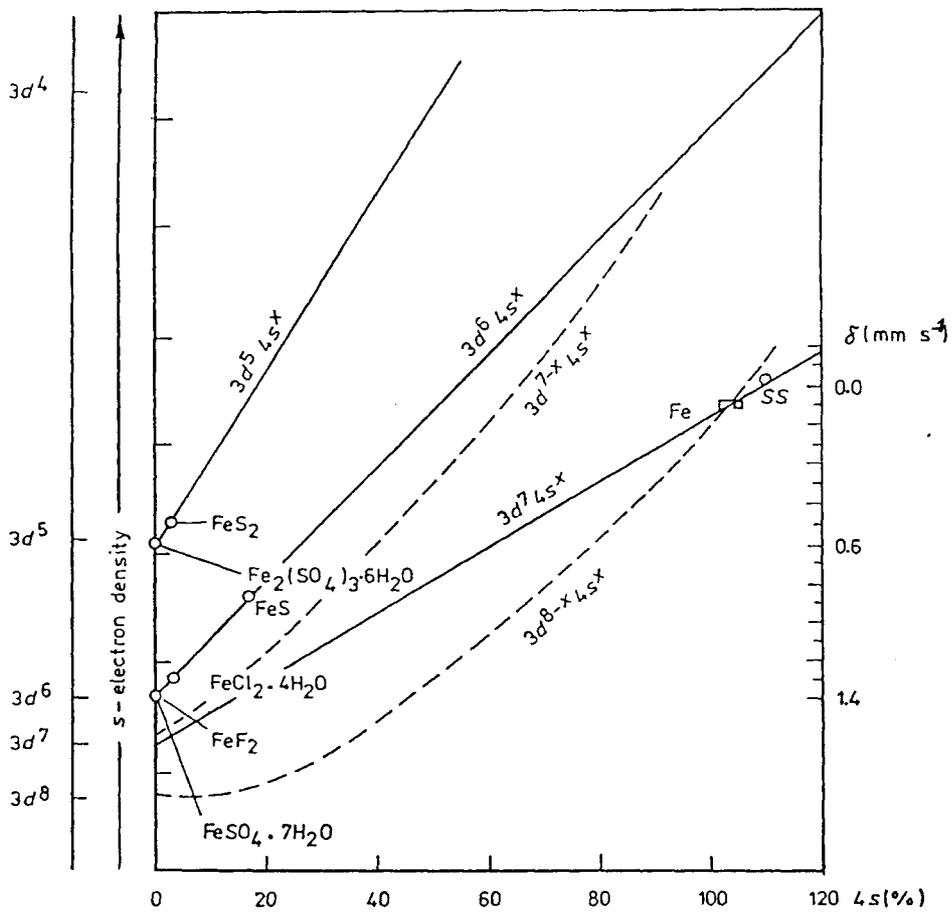


Diagrama que ilustra la relación entre el desplazamiento Isomérico (relativo al acero Inoxidable) y la estructura electrónica. (Diagrama de Walker)

Fig 3.5

Para el caso de la interacción cuadropolar la situación es análoga, pues existen dos factores (q y Q) que no pueden ser medidos en forma independiente y tal como en el caso anterior no existen cálculos precisos del factor nuclear (Q), por lo cual se optó por calcular el valor de q para un caso favorable y de este modo obtener el valor de Q que se usará posteriormente.

La dispersión en los valores obtenidos para Q es apreciable como se puede ver en la tabla I

TABLA I

Valores del Momento cuadropolar del Fe

Q (barn)	Muestra	Referencia
0.28	α FeO	2
0.41	α FeO	3
0.28	α FeO	4
0.16	α FeO	5
0.20	CoAl_2O_4 (^{57}Fe)	6

Finalmente, en el caso del desdoblamiento magnético la situación es mas favorable ya que el factor que depende del medio (campo magnético del núcleo) puede ser reemplazado por un factor externo (campo magnético externo), además el momento magnético del estado fundamental se conoce con gran precisión mediante medidas realizadas por Resonancia Magnética Nuclear lo que permite conocer el momento magnético del estado excitado en base al desdoblamiento de los espectros Mossbauer.

El momento magnético del estado fundamental es : $+0.0907 + 0.0007$, el del estado excitado es $-0.153 + 0.004$ magnetones de Bohr y el campo magnético en el núcleo es de $333 + 10\text{KOe}$.

Referencias

- 1) Shirley, Rev Mod Phys 36,339 (1964)
- 2) Sharma, R J Chem Phys 41, 3581 (1964)
- 3) Artman O, Phys Rev 143, 541 (1966)
- 4) Artman O, Phys Rev 173, 337 (1968)
- 5) Raymond, M Phys Rev B1, 979 (1970)
- 6) Rosenberg M. Phys Lett A31, 84 (1970)
- 7) Korecz, L. Proc Conf Appl Mossbauer Effect, Tihany (1969)
- 8) Walker, Wertheim, Jaccarino. Phys Rev Lett 6, 98 (1961)
- Freeman, Frankel. (1967) "Hyperfine Interaction ".
Academic Press.
- Jackson. "Electrodinámica clásica"
- Vertes, A. "Mossbauer Spectroscopy ". (1979) Elsevier
Scientific Publishing Company.

CAPITULO 4

ESPECTROMETRO MOSSBAUER DEL C.E.N. LA REINA

4.1 ESPECTROMETRO MOSSBAUER EXPERIMENTAL.

Tal como se indicó en la introducción la espectroscopía Mossbauer es una técnica que requiere instrumentación sencilla e incluso es posible construir un espectrómetro Mossbauer con materiales al alcance de cualquier laboratorio de física. Es así como en el Laboratorio de Física de la CCHEN se construyó un espectrómetro Mossbauer utilizando un transductor lineal en velocidad en conjunto con una bobina del tipo de las utilizadas en los parlantes. El transductor de repuesta lineal en velocidad es una barra imantada que se desplaza dentro de una bobina construída de modo tal que el voltaje en sus extremos es lineal con la velocidad de movimiento de la barra. Esto implica que la bobina debe ser larga. Estos transductores se encuentran disponibles comercialmente.

Para el servoamplificador se probaron distintos amplificadores lineales en conjunto con un amplificador diferencial que actúa sobre la señal de referencia tomada de un generador de función y la señal proveniente de la bobina P.U. La fig 4.1 muestra un diagrama en bloques del sistema utilizado.

Este sistema se utilizó con una fuente de Co 57 en matriz de Pd con una intensidad de 100 mC, un detector de SiLi y un analizador multicanal H.P. 5401.

El sistema se trabajó en el modo Router para compensar los defectos de linealidad y tomando simultáneamente con el espectro de interés un espectro del background para utilizarlo como corrector e indicador de linealidad.

Los S.C.A. fueron ajustados de modo que uno de ellos selecciona los pulsos correspondientes a 14.4 Kev y el otro el peak correspondiente a 6.4 Kev para corrección. Los pulsos obtenidos de ellos se utilizan para seleccionar la parte de la memoria en que serán acumulados y para dar la orden de muestrear el voltaje de la bobina P.U. convenientemente amplificado y desplazado para utilizar a lo mas 150 canales en el M.C.A. Ver fig 4.2.

La corrección de linealidad del espectro se realiza asignando un peso distinto a cada canal. El factor de peso se determina de acuerdo al número de cuentas almacenadas en el canal equivalente en el subespectro de background.

Los principales defectos de este sistema fueron: Baja velocidad de conteo (~ 12 Hrs para un espectro de Fe) debido a que tanto los detectores de SiLi como los conversores análogos digitales son lentos; esto obligó a colimar el haz proveniente de la fuente para evitar la saturación. La mala linealidad obtenida junto con la dificultad para evaluar las modificaciones realizadas (por la baja velocidad de conteo) y teniendo en cuenta

que el objetivo del trabajo no fue la optimización del sistema, se decidió comprar un sistema completo.

4.2 ESPECTROMETRO ASA S-600, MONTAJE Y CALIBRACION

El espectrómetro consiste de un drive y un controlador A.S.A. modelo S-600, multiescalímetro H.P. 5401 y un calibrador de velocidad mediante Laser. Para el montaje de la muestra dispone de un refrigerador de He en circuito cerrado DISPLEX Air Product (13-300 K) y un horno (300-1200 K), de modo que se pueden tomar espectros con la muestra a cualquier temperatura entre 13 y 1200 K. Para la detección utiliza un contador proporcional y un sistema pre-amplificador, amplificador y S.C.A. rápidos.

Este espectrómetro trabaja solamente en el modo M.C.S. y requiere de un analizador multicanal que permita controlar el avance de canal con una señal exterior. En la fig 4.3 aparece un diagrama un bloques.

Para el barrido de velocidad dispone de cuatro modos:

- 1) Aceleración constante a 6 Hz
- 2) Aceleración constante a 24 Hz
- 3) FLYBACK
- 4) OFFSET

La fig 4.4 muestra un gráfico V v/s t para cada uno de ellos.

En los modos aceleración constante a 6 y 24 Hz se hace un barrido entre $-V_0$ y $+V_0$ con aceleración fija y luego de $+V_0$ a $-V_0$ con la misma aceleración pero en sentido contrario; el barrido completo se puede hacer con una frecuencia de 6 o 24 Hz

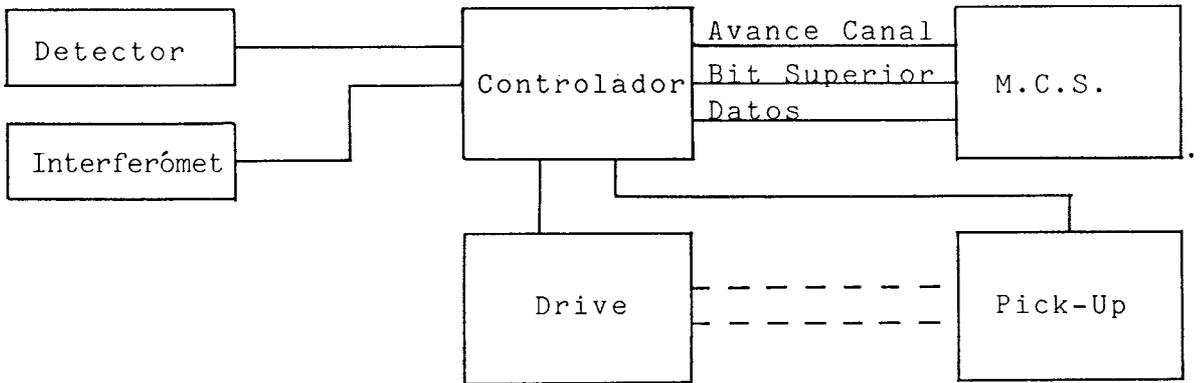
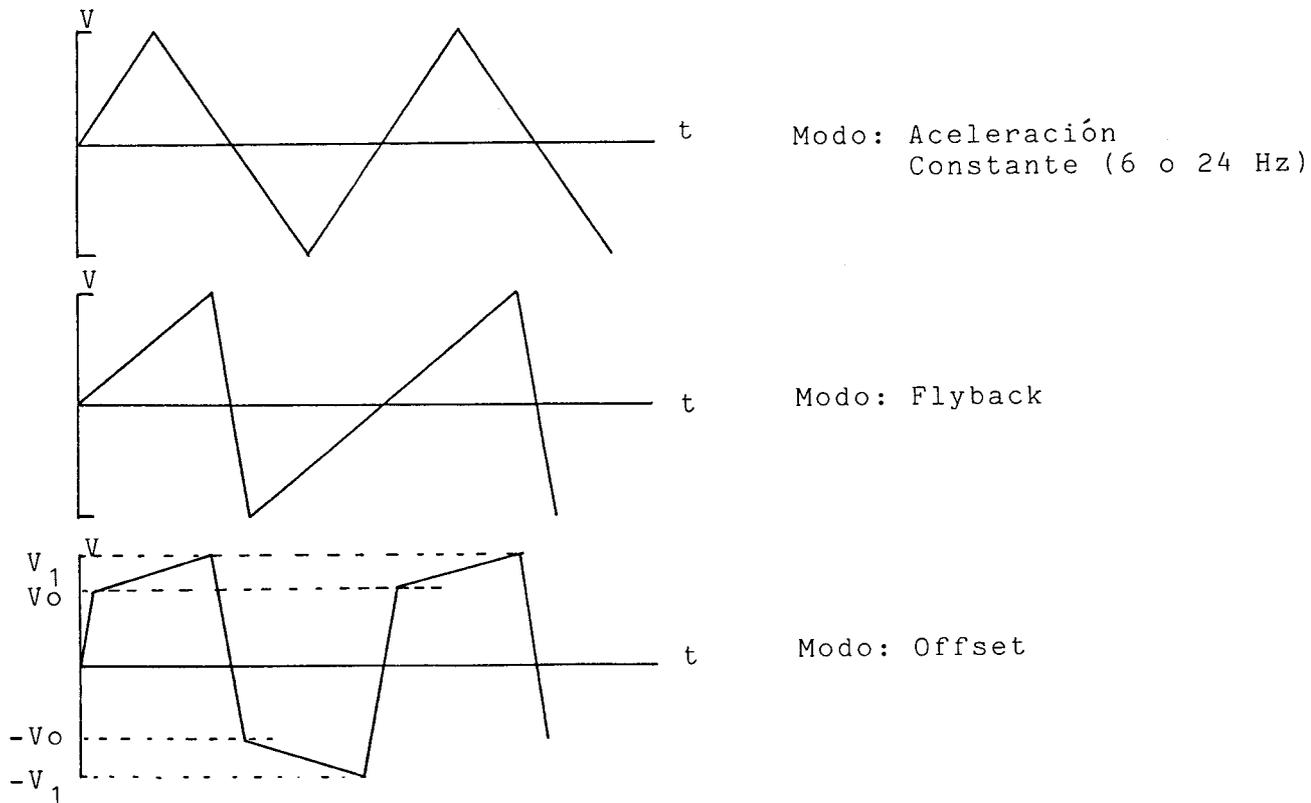


Diagrama en bloques del Espectrómetro A.S.A. S-600

Fig 4.3



Formas de onda para los distintos modos de barrido de velocidad.

Fig 4.4

dependiendo del valor de V_0 . Para velocidades menores que 30 mm/Seg se usan 6 Hz y para velocidades mayores 24 Hz, de este modo la amplitud del movimiento es menor lo que se traduce en una mejor linealidad. En este modo el espectro aparece repetido dos veces, ya que el barrido de velocidad se hace en un sentido y luego en el inverso.

En el modo FLYBACK se hace un barrido entre $-V_0$ y $+V_0$ con aceleración constante y luego de $+V_0$ a $-V_0$ con una aceleración mucho mayor. El barrido completo se realiza con una frecuencia de 6 Hz. En este modo el espectro aparece una sola vez.

En el modo OFFSET se hace un barrido entre V_0 y V_1 con aceleración constante a_1 , luego con una aceleración mayor a_2 de V_1 a $-V_0$, después, de $-V_0$ a $-V_1$ con aceleración $-a_1$ y finalmente de $-V_1$ a $+V_0$ con $-a_2$, de este modo se pueden estudiar con mayor detalle peak que aparezcan a velocidades altas. El barrido completo se realiza con una frecuencia de 6 Hz.

4.3 DESCRIPCION DEL FUNCIONAMIENTO DEL ESPECTROMETRO.

El controlador genera la señal de avance de canal para el multiescalímetro mediante un oscilador de cuarzo y un conjunto de divisores que permiten seleccionar el intervalo de tiempo adecuado al número de canales disponibles en el analizador y a la frecuencia de barrido de velocidad seleccionada.

La señal de referencia para el barrido de velocidad se consigue por integración del bit mas significativo del número de canal de acumulación (Este es 0 cuando se acumula en la primera mitad del total de canales disponibles y 1 en el caso contrario) garantizándose de este modo el sincronismo entre número de canal y velocidad.

Para trabajar en los modos FLYBACK y OFFSET se usa una combinación entre la señal triangular que se obtiene del integrador y una señal trapezoidal que también se obtiene del bit mas significativo.

El controlador posee un sistema multiplexor que permite utilizar un calibrador de Laser o en su defecto, acumular espectros independientes en cada mitad del multicanal.

Cuando se utiliza el calibrador de Laser el multiplexor ofrece la posibilidad de acumular datos Mossbauer y datos de velocidad en las relaciones 1:2, 2:1, 3:1, 7:1, 15:1, 0:1 esto significa que por ejemplo en el caso 3:1 hay 3 canales consecutivos que contienen datos del espectro Mossbauer y luego un canal que contiene datos del calibrador, repitiéndose esta secuencia a travez de todos los canales del analizador.

El multiplexor es un conjunto de compuertas lógicas mas un contador, a el llegan los pulsos provenientes del detector (seleccionados mediante un S.C.A. y con niveles T.T.L.) y los que vienen del calibrador de Laser, por su parte el contador recibe los pulsos de avance de canal y está conectado a un decodificador, el cual según sea el número del canal en que corresponde acumular envía una señal que permite seleccionar los pulsos correspondientes. Esto se puede apreciar en el diagrama en bloque de la fig 4.5

El contador tiene una entrada que lo pone en cero (reset) y se usa como resincronizador, para ello se toma desde el multiescalímetro el bit 8 (cambia cada 256 canales) y cada vez que cambia de 0 a 1 se envía un pulso que pone en cero el contador, por lo tanto si existe pérdida de sincronismo entre el número de canal y la selección en el multiplexor su recuperación tardará a lo mas 256 canales.

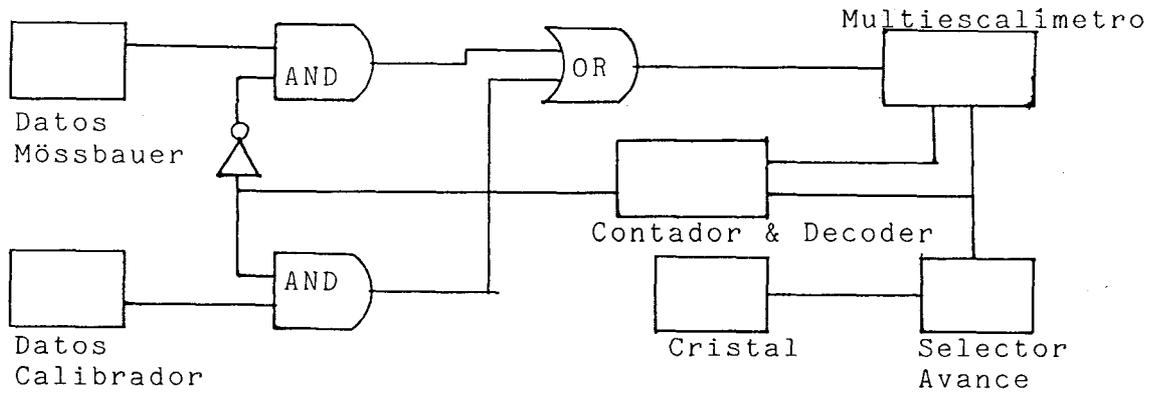
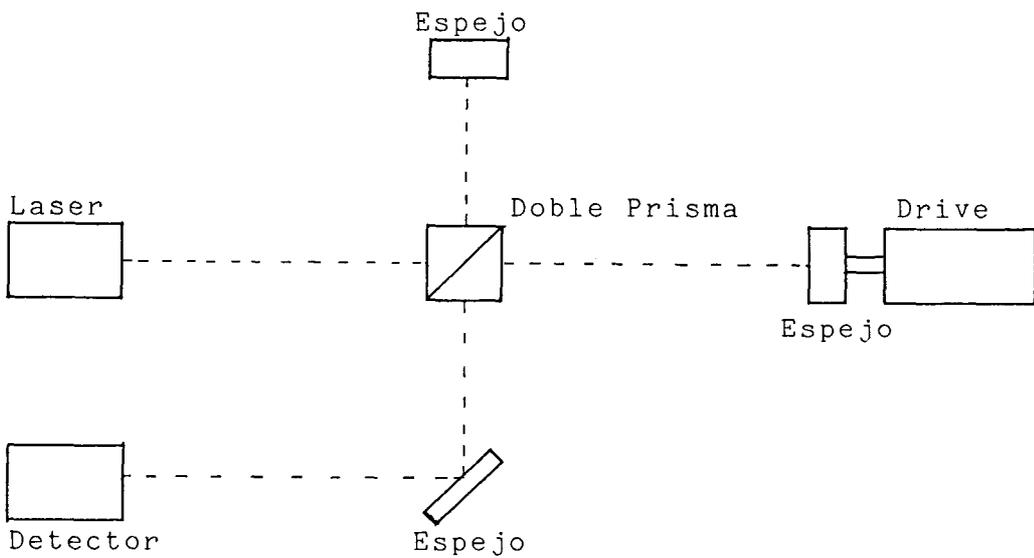


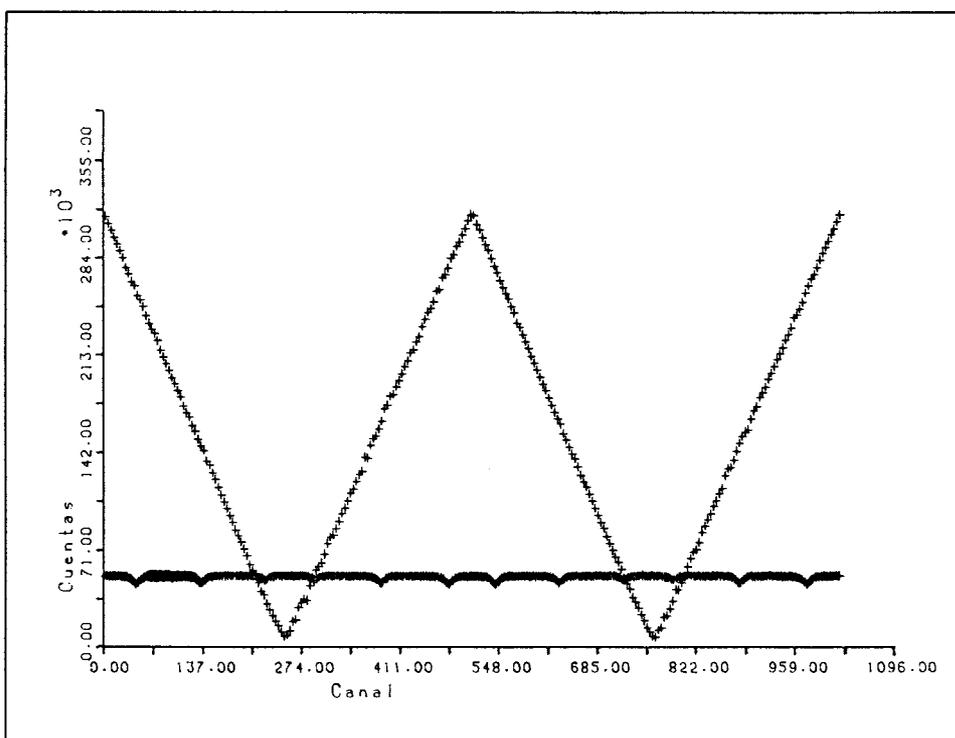
Diagrama simplificado del Multiplexor

Fig 4.5



Interferómetro de Michelson (calibrador de Laser)

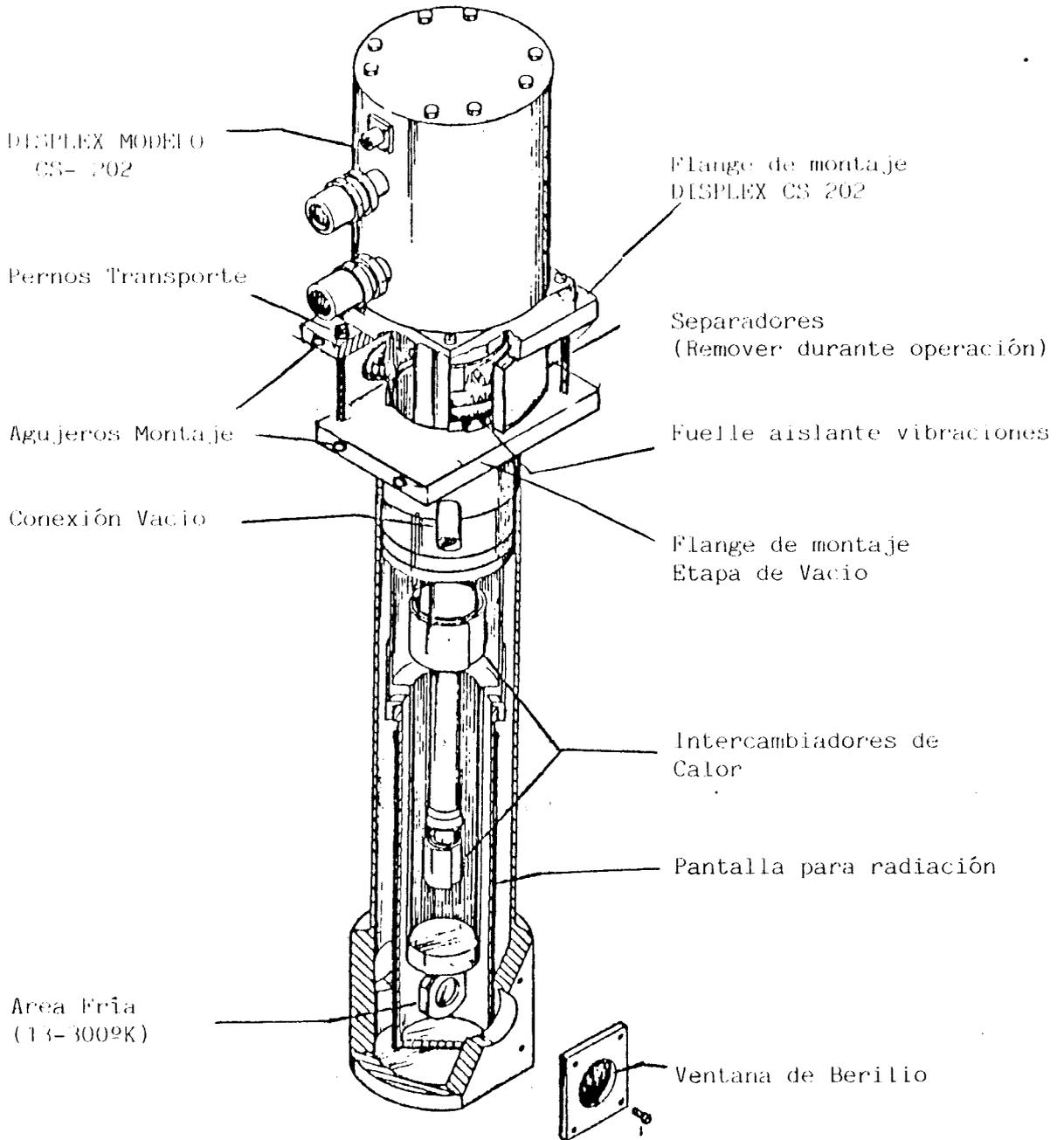
Fig 4.6



Espectro obtenido con el multiplexor en funcionamiento, en la relación 1:3. Aquí se aprecia un espectro con datos Mössbauer y otro con datos del interferómetro de Michelson.

Fig 4.7

CRIOSTATO PARA MÖSSBAUER



Corte del módulo expansor del criostato para Mössbauer.

Fig 4.8

4.4 CALIBRADOR DE VELOCIDAD

El calibrador de velocidad es un interferómetro de Michelson en el cual una de sus ramas tiene el espejo montado en el drive (ver fig 4.6) y permite medir la velocidad absoluta contando franjas de interferencia. Para ello utiliza un Laser de He-Ne y como elemento sensible un fototransistor, su funcionamiento es el siguiente:

El haz del Laser reflejado en el espejo móvil interfiere con el reflejado en el espejo fijo. La fase relativa varía continuamente debido al movimiento del espejo y cuando el espejo se desplaza una distancia λ el haz experimenta dos interrupciones.

Si el espejo móvil se desplaza una distancia v en una unidad de tiempo, la trayectoria del haz varía $2v$ (Hay que incluir la trayectoria del haz incidente y reflejado) por lo que el haz de interferencia experimenta $2v/\lambda$ interrupciones por unidad de tiempo. Por lo tanto, si se cuentan N impulsos por unidad de tiempo, la velocidad es $v = N\lambda/4$.

En la fig 4.7 se aprecia un espectro tomado con calibrador de Laser.

4.5 DESCRIPCION DEL CRIOSTATO

El criostato es un refrigerador de helio en circuito cerrado dividido en dos módulos; el compresor y el expansor. Esta división tiene la ventaja de que el módulo expansor es una unidad simple y pequeña de modo que puede montarse con facilidad en cualquier lugar, por su parte el compresor se instala separado del expansor y se conecta a él mediante mangueras flexibles. El expansor es de dos etapas y contiene un pistón y una válvula

rotatoria.

Debido a que el compresor y el pistón producen vibraciones el portamuestras debe estar aislado mecánicamente de ellos, utilizando una atmósfera de helio para intercambiar calor. La fig 4.8 muestra un corte del módulo expansor.

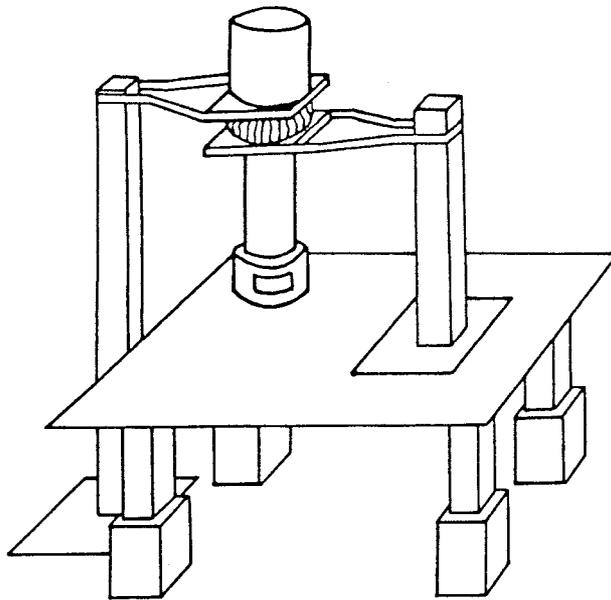
Este criostato tiene un controlador de temperatura que utiliza como sensor un diodo colocado en la base del portamuestras y para calentamiento una resistencia también en la base. Este sistema permite controlar la temperatura con un margen de ± 1 K en el rango de 13 a 300 K.

4.6 MONTAJE DEL CRIOSTATO

Como se indicó en la descripción general, el criostato está dividido en dos partes aisladas mecánicamente; en la primera está el sistema refrigerador que se comunica con el compresor mediante mangueras flexibles, en la segunda parte se encuentra el portamuestras.

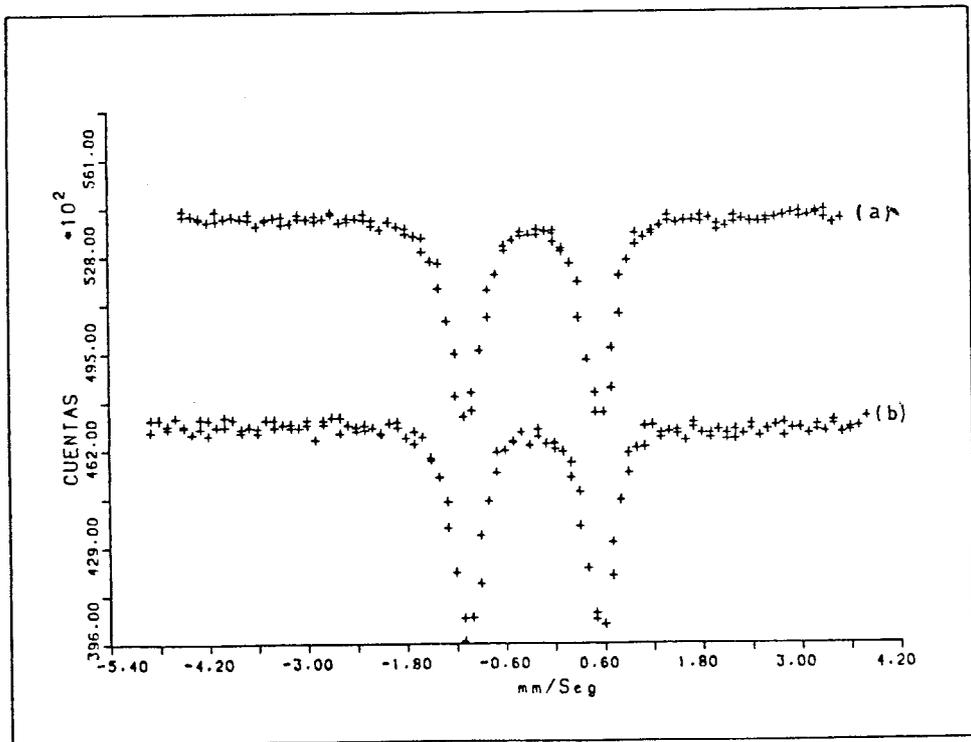
La única unión entre ambas partes la constituye un fuelle de goma cuyo objetivo es mantener una atmósfera de He entre ambas para permitir el intercambio de calor.

Para obtener todos los beneficios que significa tener aislada la etapa de enfriamiento del portamuestra es necesario hacer soportes independientes para ambas. En un primer montaje se utilizaron soportes independientes en forma de L (ver fig 4.9). En la fig 4.10 aparecen dos espectros tomados a una muestra de calibración de Nitroprusiato de Na. El primero corresponde al caso en que el sistema de enfriamiento no está en funcionamiento, mientras que en el segundo si lo está. Los anchos de líneas obtenidos en ambos casos aparecen en la tabla I.



Soporte consistente en dos "L" independientes.

Fig 4.9



Espectros obtenidos con soporte en forma de " L ".
 a) Sistema de enfriamiento en funcionamiento. (40°K).
 b) Sistema de enfriamiento detenido. (T amb)

Fig 4.10

Allí se aprecia que las vibraciones inducidas por el sistema de enfriamiento producen un ensanchamiento del orden del 10%.

TABLA I

Temperatura	Ancho (mm/Seg)
Ambiente	0.36
70 K	0.40

El principal defecto de este montaje está en su tendencia a oscilar, es por esta razón que se optó por un montaje mucho más rígido y que consiste básicamente en dos pirámides independientes una dentro de la otra (ver fig 4.11).

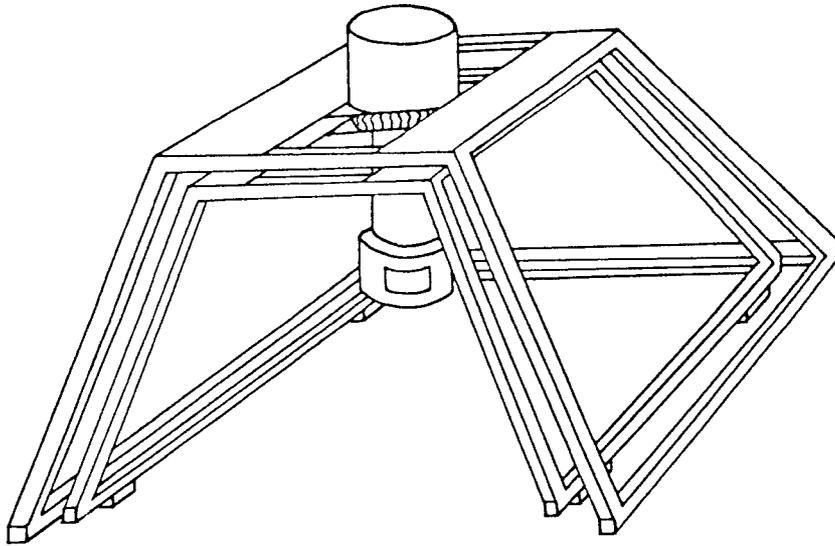
La pirámide exterior está unida rígidamente al suelo, mientras que la segunda está montada sobre soportes de goma. La mesa de trabajo también se apoya sobre soportes de goma y tiene ruedas que permiten desplazarla para cambiar la muestra.

Los resultados obtenidos con este montaje se ilustran en los espectros tomados a hierro natural que aparecen en la fig 4.12 con los valores de parámetros indicados en la tabla II. Allí se aprecia que el sistema de vacío produce un ensanchamiento de las líneas del orden del 15%.

Tabla II

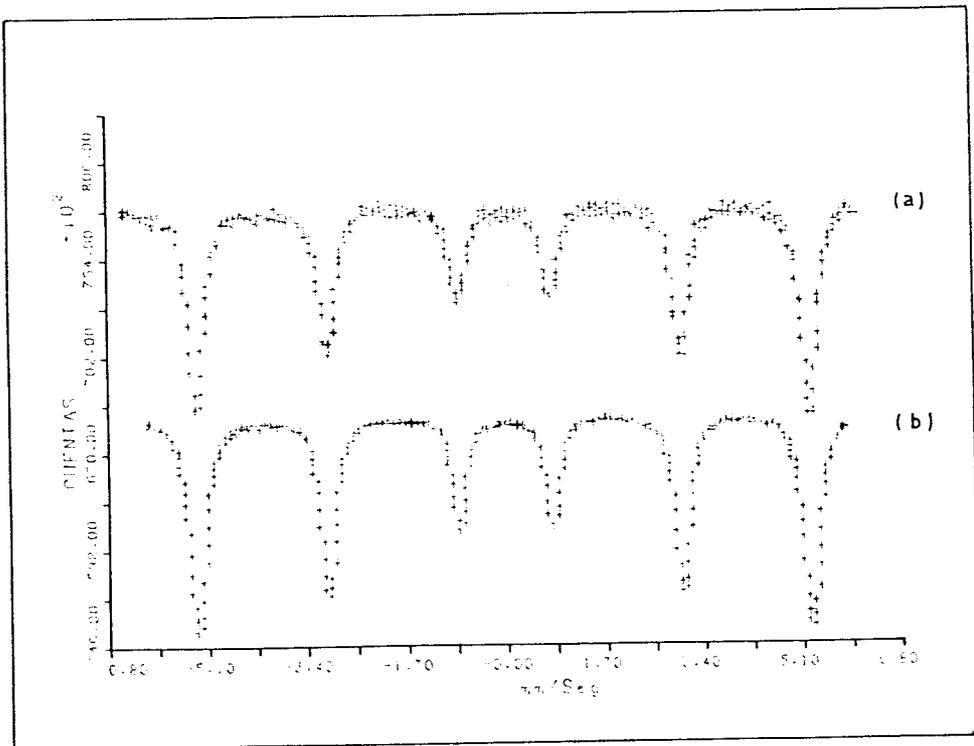
Ancho (mm/Seg)		Lineas Interiores Fe nat
.29	.28	13 K Sin bombas de vacío
.33	.32	13 K Con bombas de vacío

Respecto al espectro tomado a 13 K hay que decir que se pudo tomar con el sistema de vacío desconectado ya que a esta temperatura el dedo frío del criostato se comporta como una bomba



Soporte consistente en dos pirámides, una dentro de la otra para sostener criostato Mössbauer.

Fig 4.11



Espectros obtenidos con soporte en forma de pirámide
 a) Bombas de vacío en funcionamiento.
 b) Bombas de vacío detenidas.

fig 4.12

criogénica por lo cual basta con sellar el sistema para mantener un buen vacío.

Para mejorar la aislación mecánica entre el sistema de vacío y la parte del criostato en que va la muestra se puso un absorbente de vibraciones que consiste en una cañería a la cual se soldó un cilindro de Pb de aproximadamente 5 Kg y en cuyos extremos llegan sendas uniones flexibles. Ver fig 4.13 .

Los resultados obtenidos con este sistema se ilustran con los espectros de fierro natural que aparecen en la fig 4.14 y con los resultados de la tabla III.

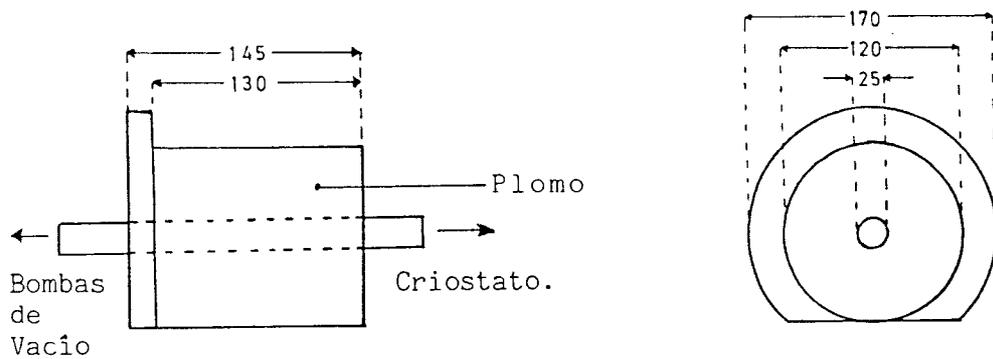
Tabla III

Ancho (mm/Seg)		Lineas Interiores Fe nat
.29	.28	13 K Sin bombas de vacío
.27	.27	13 K Con bombas de vacío y absorbente de vibraciones

Aquí se aprecia que el ancho de línea disminuye respecto al ancho obtenido sin el absorbente de vibraciones y sin el sistema de bombeo en funcionamiento, la explicación a esto está en que el absorbente de vibraciones también elimina las vibraciones inducidas en el portamuestra por el compresor a través de las conexiones del sistema de vacío.

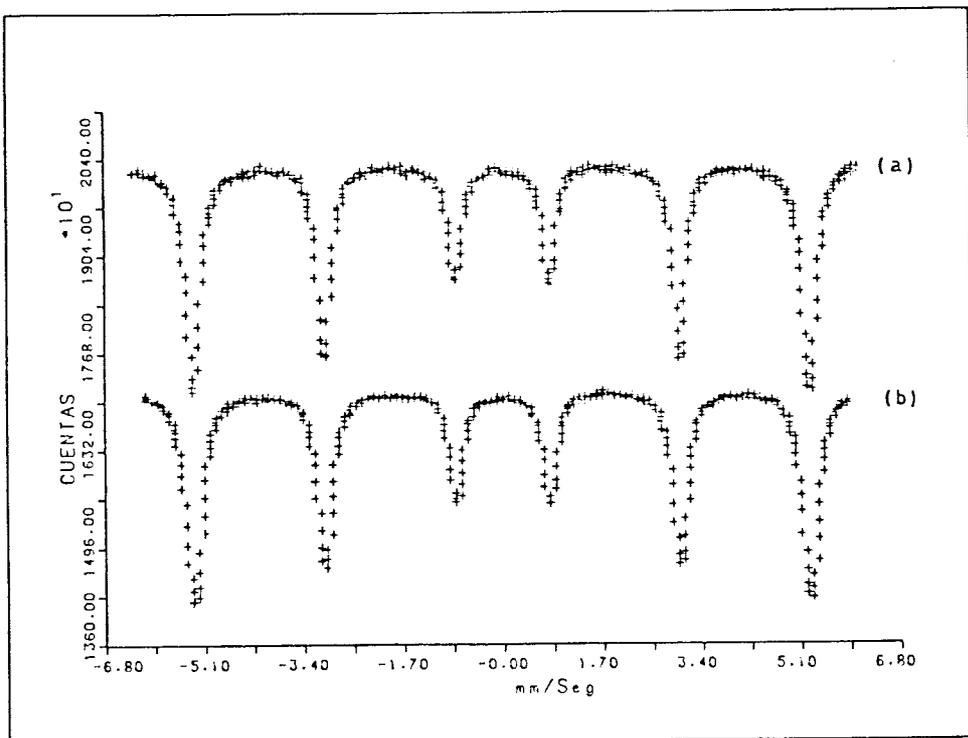
4.7 PUESTA EN FUNCIONAMIENTO DEL MULTIPLEXOR

En el primer espectro tomado con el multiplexor en funcionamiento se encontró que había mezcla de información. En este espectro se apreciaba que en algunos canales que debían tener datos correspondientes al espectro Mossbauer habían datos



Absorbente de vibraciones.

Fig 4.13



- Espectros tomados en las siguientes condiciones:
- a) Sistema de enfriamiento y bombas de vacío en funcionamiento, con absorbente de vibraciones.
 - b) Sistema de enfriamiento en funcionamiento, bombas de vacío detenidas, sin absorbente de vibraciones.

Fig 4.14

correspondientes al espectro de velocidad entregado por el interferómetro de Michelson.

Para hacer un diagnóstico del funcionamiento del multiplexor se generó una señal sincronizada con el avance de canal de modo que entre dos señales de avance de canal habían 11 pulsos (Ver fig 4.15). Esta señal se aplicó a la entrada de datos laser mientras la entrada de datos Mossbauer se mantenía a potencial cero, después se hizo el proceso inverso; los espectros tomados aparecen en la fig 4.16 y allí se puede apreciar que no hay mezcla de señales.

Este resultado junto con el hecho de que la mezcla de señales no era total sugirió que el problema se debía a que durante un pequeño intervalo de tiempo el multiplexor permitía el paso de pulsos que no correspondían al canal en que se estaba acumulando, por esta razón se realizó un segundo proceso de diagnóstico y que consistió en aplicar una señal sincronizada con los pulsos de avance de canal a la entrada Mossbauer y otra señal no sincronizada a la entrada de datos laser. El espectro resultante aparece en la fig 4.17 y las señales usadas aparecen en la fig 4.18.

En el espectro resultante se puede apreciar que en el canal inmediatamente anterior a un canal con datos Laser aparece un número de cuentas distinto al aplicado. Esto indicó que la señal de avance de canal llegaba primero al contador del multiplexor y luego al multicanal de modo que algunos pulsos que correspondían al canal laser eran acumulados en un canal Mossbauer anterior ya que el multicanal aún no recibía la señal para cambiar de canal de acumulación. Esto se manifestaba solo cuando los pulsos eran no sincronizados porque la diferencia de tiempo con que llegaba la señal de avance de canal al multiescalímetro y al contador del multiplexor era muy pequeña.

En base a estos resultados, se procedió a analizar las señales que llegaban al multicanal y al multiplexor, los resultados aparecen en la fig 4.19.

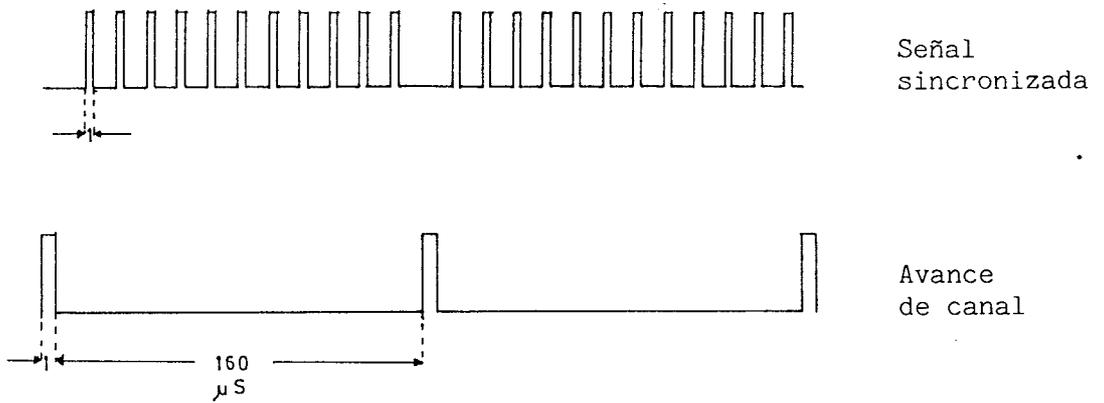
El contador del multiplexor responde al frente de subida del pulso que recibe, por su parte el multicanal responde después que la señal a realizado una transición de 0 a 1 inhibiendo el conteo durante $2,2 \mu\text{S}$. Entonces la situación es la que aparece en la fig 4.20. Del análisis de esta fig resulta claro que la señal de avance hacia el multiescalímetro no es apropiada ya que no produce cruzamiento entre las señales de inhibición en el M.C.S. y en el multiplexor.

Para solucionar este problema se construyó un circuito externo cuyo funcionamiento es el siguiente: Cuando se produce una transición de 1 a 0 en la señal de avance de canal espera un tiempo T_0 y luego envía un pulso de ancho T_1 . Eligiendo T_0 menor que el tiempo durante el cual la señal de avance es 0 se logra el cruzamiento entre las señales de inhibición. Esto se puede apreciar en la fig 4.21.

En la fig 4.22 aparece un espectro tomado con el calibrador de velocidad en funcionamiento, sin señal en entrada Mossbauer y en la relación 1/3. En este espectro se puede apreciar lo siguiente:

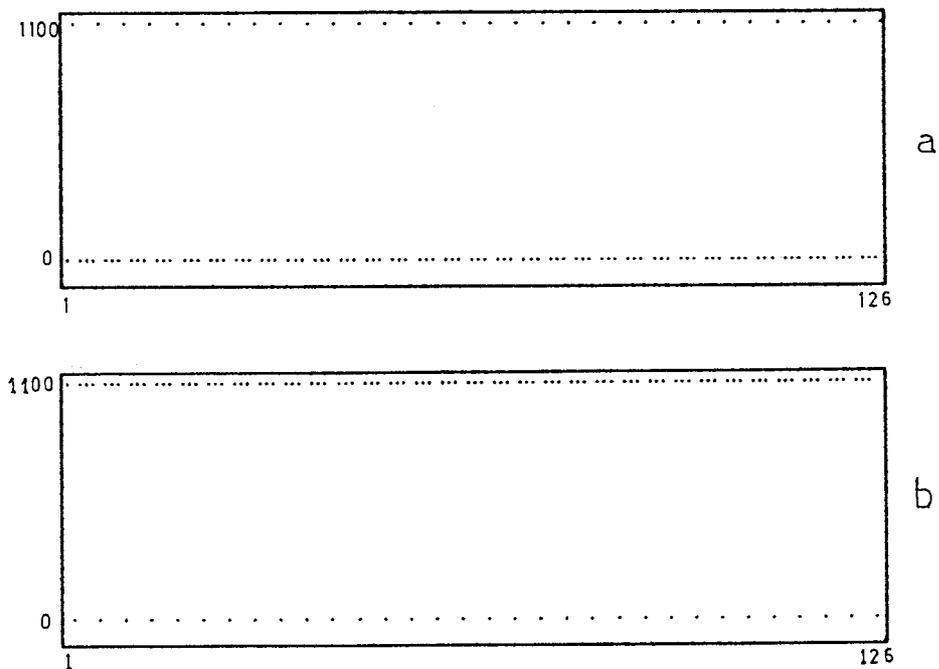
1) El cruce de canales ha desaparecido. Esto se puede apreciar entre los canales 256 - 512 en los cuales no aparecen cuentas en ningún canal correspondiente a datos Mossbauer.

2) Hubo pérdida de sincronismo dos veces. La situación mas clara es entre los canales 512 - 768 en los cuales el número de cuentas corresponde exactamente al número de cuentas promedio por canal y por barrido en los canales laser correspondientes.



Señales utilizadas para hacer un diagnóstico del funcionamiento del multiplexor.

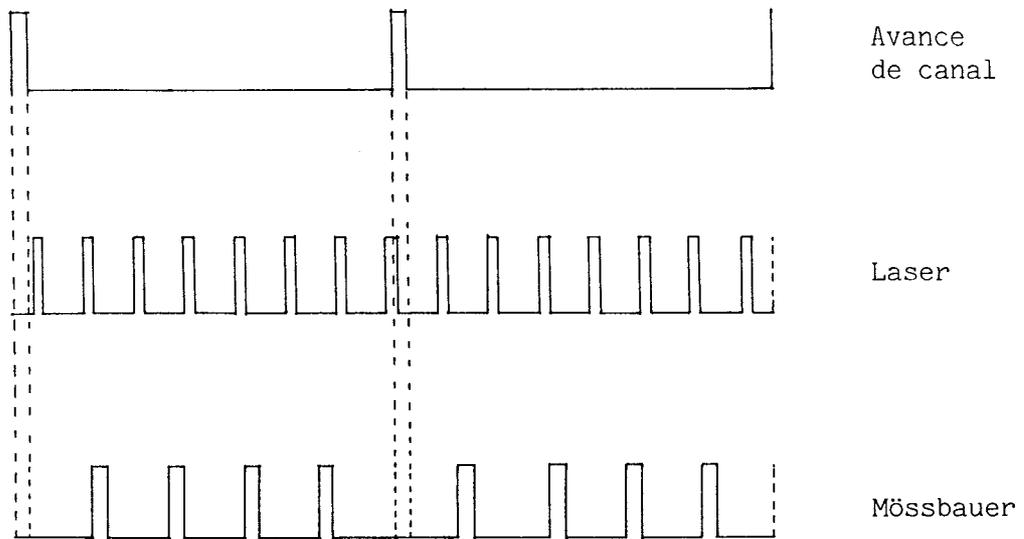
Fig 4.15



Espectros obtenidos con las señales indicadas en la fig 4.15. Multiplexor en relación 1:3.

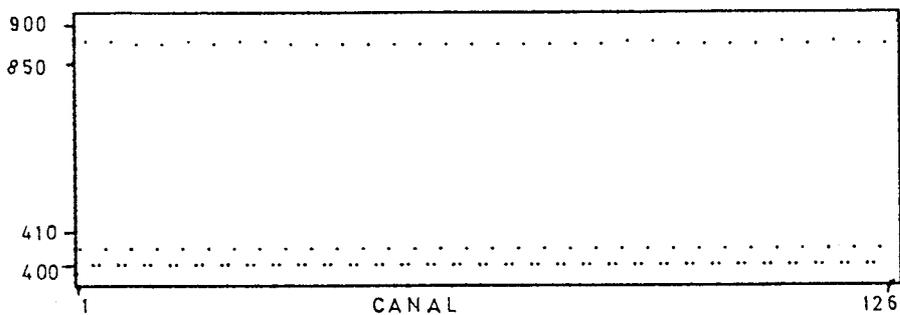
- a) Señal aplicada al canal LASER.
- b) Señal aplicada al canal MOSSBAUER.

Fig 4.16



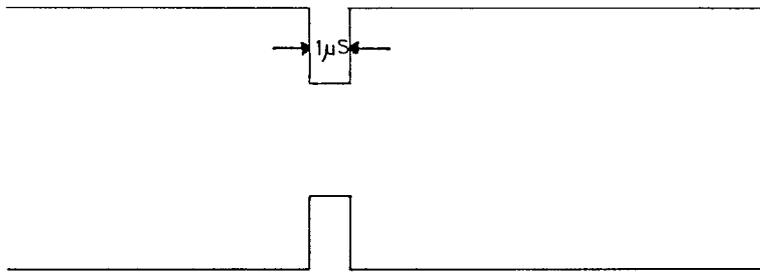
Señales aplicadas para realizar un nuevo diagnóstico
 La señal Laser no está sincronizada con el avance de canal, en cambio la señal Mössbauer si lo está.

Fig 4.18



Espectro obtenido con las señales indicadas en la fig 4.18

Fig 4.17

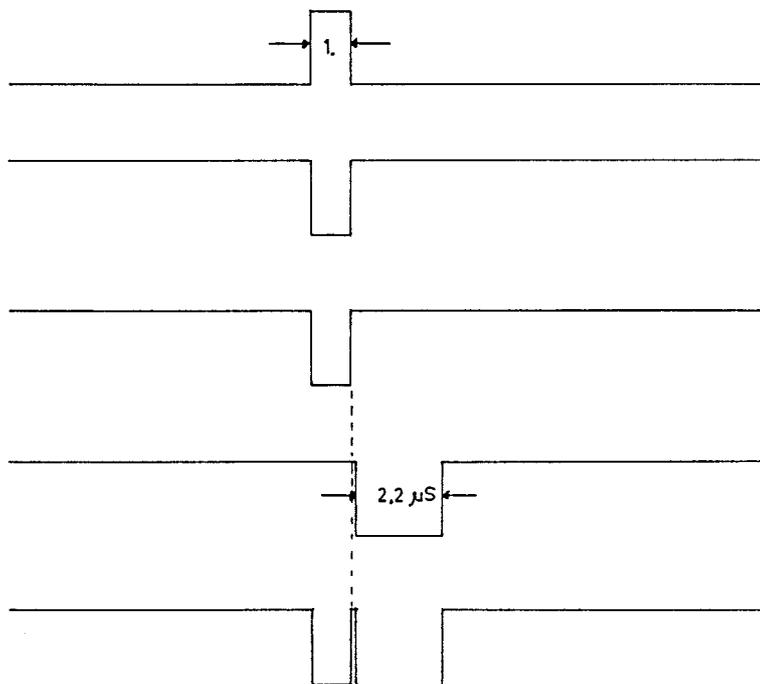


Señal de Avance
Hacia M.C.S.

Señal de Avance
hacia Multip

Timing original.

Fig 4.19



Señal de avance
hacia Multip

Inhibición
en Multip.

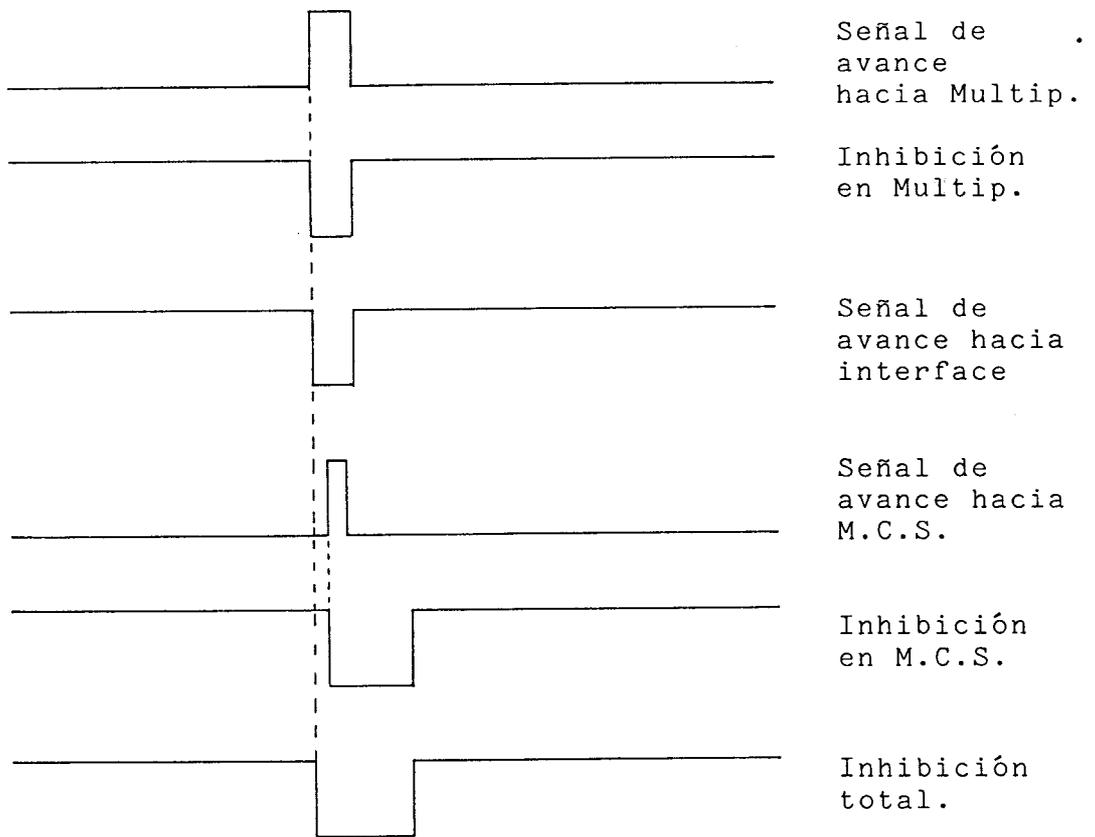
Señal de avance
hacia M.C.S

Inhibición
en M.C.S.

Inhibición
total.

Señales de inhibición con timing original

Fig 4.20



Señal de avance hacia Multip.

Inhibición en Multip.

Señal de avance hacia interface

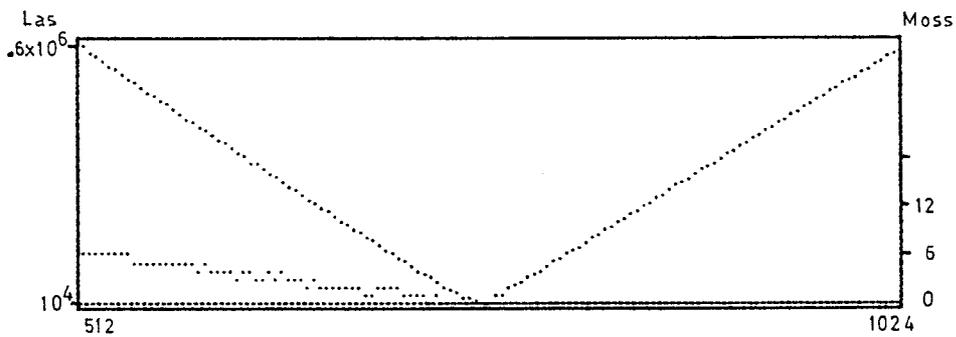
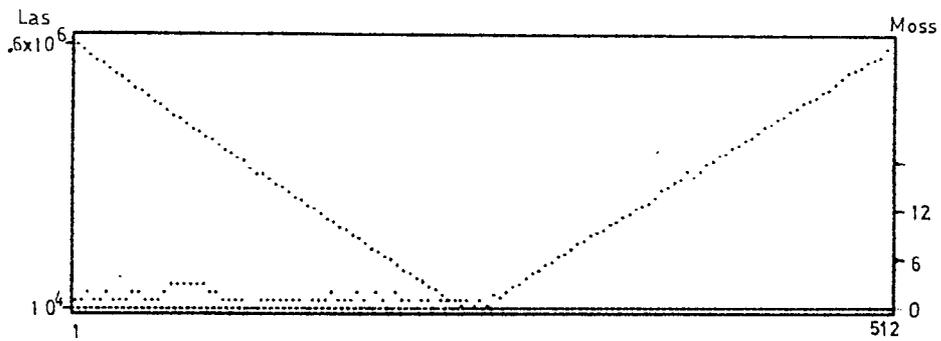
Señal de avance hacia M.C.S.

Inhibición en M.C.S.

Inhibición total.

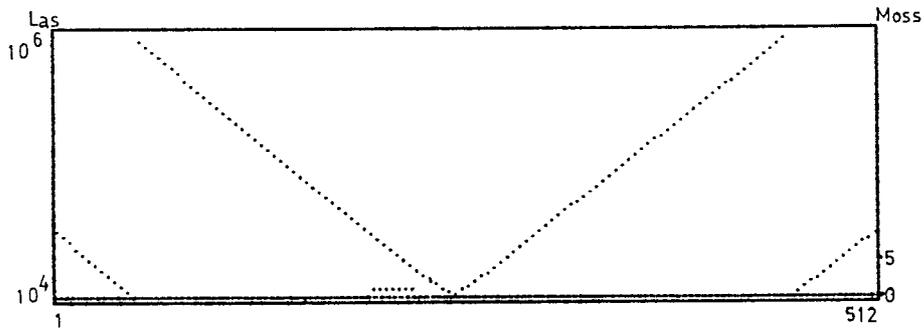
Señales de inhibición con nuevo Timing.

Fig 4.21



Espectros obtenidos con el nuevo Timing

Fig 4.22



Espectro obtenido con Timing corregido.

Multiplexor en relación 1:3.

Fig 4.23

3) El sistema de recuperación de sincronismo no funciona correctamente, ya que en el canal 256 que corresponde a un canal Laser no aparecen cuentas.

Debido a que el problema de recuperación de sincronismo no existía antes de modificar la señal de avance de canal hacia el M.C.S. se construyó un sistema para retrasar la señal de recuperación de sincronismo. En la fig 4.23 aparece un espectro tomado en estas condiciones con 200000 barridos, el número máximo de cuentas corresponde a 1.200.000 y el error máximo es de 2 cuentas cuyo origen parece ser una señal espúria pues no sigue el comportamiento típico del Laser.

4.8 PROCESAMIENTO DE DATOS

4.8.1 Entrada De Datos

Para la adquisición de datos se utilizó un multicanal H.P. 5401. Cuando el espectro fue tomado usando el método ROUTER se utilizaban 2048 canales, mientras que cuando el espectro se tomaba en el modo M.C.S. solamente se utilizaban 1024 canales. Esto se debe a que la memoria del multicanal puede dividirse a lo mas en cuatro subgrupos de 1024 canales c/u y el método S.V.A. fue utilizado con el modo ROUTER para poder tomar el espectro del background (Gammas que no presentan efecto Mossbauer), por lo cual usa dos subgrupos. En cambio el modo M.C.S solo usa un subgrupo.

Una vez tomado el espectro se procedía a transferirlo a una cinta magnética del tipo CASSETTE mediante una grabadora digital SILENT 700, la cual permite grabar una identificación que servirá para caracterizar el espectro. Esta caracterización se hace mediante 80 caracteres entre los cuales se debe incluir la palabra M.C.S o S.V.A según el modo de acumulación.

Para transferir estos datos al computador se utilizó una lectora de cassettes MFE 2500, controlada por el computador central (VAX/VMS) mediante un programa llamado INDAT (FORTRAN).

Este programa funciona del siguiente modo: Primero pide una palabra clave que identifique al espectro (máximo 9 caracteres), luego da la orden para que la lectora de Cassette inicie la transmisión. Los datos se reciben como caracteres alfanuméricos en grupos de 80 y se busca si en el conjunto aparece la palabra clave, si no la encuentra lee otro conjunto de datos repitiendo esto hasta encontrarla, una vez que la ha encontrado, busca dentro del conjunto de caracteres que la acompaña si está la palabra M.C.S o S.V.A, posteriormente sigue leyendo los datos y rechaza cualquier caracter que no sea numérico. Esto continúa hasta haber leído 1024 o 2048 datos dependiendo de si aparece la palabra M.C.S o S.V.A en la línea de caracterización. Finalmente se genera un archivo en el computador cuyo nombre es el de la palabra clave y contiene la caracterización del espectro y los datos. Este programa permite identificar directamente cualquier espectro dentro de una cinta que tiene ACCESO SECUENCIAL.

Posteriormente si los datos corresponden a un espectro tomado en el modo S.V.A se utiliza el programa DATRUT y en caso de datos tomados con el modo M.C.S se utiliza el programa MULTIP.

El programa DATRUT lee el archivo generado por INDAT, y separa los datos correspondientes al Espectro Mossbauer de los datos correspondientes al espectro del Background y realiza la corrección de los primeros de acuerdo a los valores acumulados en el segundo (ver capítulo II). Finalmente escribe un archivo en que aparecen los datos Mossbauer corregidos.

El programa MULTIP lee el archivo generado por INDAT y determina si se usó el multiplexor y la relación entre datos Mossbauer y datos de velocidad, produciendo un archivo que solo contiene los datos Mossbauer. Este archivo contiene la línea de

caracterización y los datos en el mismo formato utilizado por DATRUT.

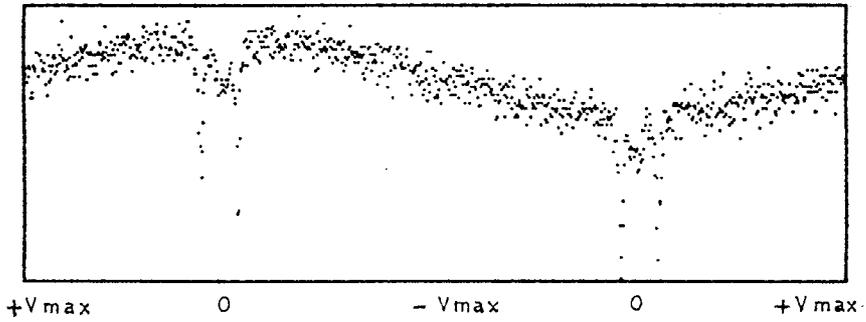
4.8.2 Doblado Y Efecto Geométrico

Debido a que el espectrómetro se uso en el modo aceleración constante los espectros aparecen repetidos dos veces, por otra parte, debido a que la fuente se desplaza el ángulo sólido que cubre el detector varía, por lo cual el número de cuentas que llegan al detector depende de la posición de la fuente, la cual a su vez está relacionada con la velocidad a la cual se está moviendo, produciendose una distorsión que es conocida con el nombre de "Efecto Geométrico". La fig 4.24 muestra un espectro que presenta dos peak de absorción. En ella se aprecia el " Efecto Geométrico" y la repetición del espectro.

La repetición del espectro implica que para obtener una determinada estadística hay que utilizar el doble del tiempo si el espectro está repetido, pero si en un espectro repetido sumamos los canales correspondientes a una misma velocidad solucionamos el problema de la estadística y además compensamos el efecto geométrico pues las velocidades se repiten en posiciones complementarias respecto al punto de equilibrio del sistema. Esto se ilustra en la fig 4.25 que muestra la velocidad y la posición durante un barrido completo de velocidad.

El proceso de suma de los canales correspondientes a una misma velocidad se conoce con el nombre de DOBLADO y para su realización se requiere conocer con la mayor precisión posible el punto respecto al cual el espectro presenta la repetición.

Para conseguir este objetivo se toma el espectro sin doblar y se realiza el ajuste de las funciones lorentzianas a todos los peak, luego se busca el punto medio para cada par de peak



Espectro que muestra la repetición, debida al modo de barrido en velocidad y además presenta distorsión por efecto geométrico.

Fig 4.24

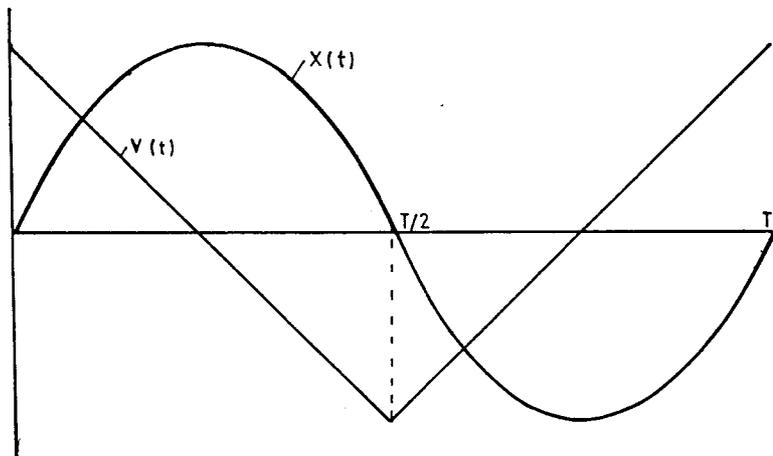


Gráfico que muestra Velocidad y Posición v/s tiempo. Este gráfico muestra el origen de la distorsión por efecto geométrico.

Fig 4.25

equivalentes y finalmente se saca el promedio entre ellos obteniéndose de este modo el punto de doblado. El punto así obtenido no necesariamente corresponde a un número entero, y ya que el espectro corresponde a un histograma la suma no puede realizarse directamente; sino que debe construir un nuevo histograma tomando el punto de doblado como punto inicial. Esto será ilustrado con un ejemplo.

Supongamos que tenemos los datos que aparecen en la tabla IV y que están graficados en la fig 4.26. Si se hace el ajuste a este espectro se encuentra que los peak están ubicados en los "canales " 4.00 y 6.50 respectivamente, esto significa que el punto de simetría esta en el "CANAL " 5.75. Tomando este punto como referencia se toman intervalos iguales a cada lado como se indica en la fig 4.27 de modo que queda el espectro equivalente que aparece en la Tabla V y en la Fig 4.28.

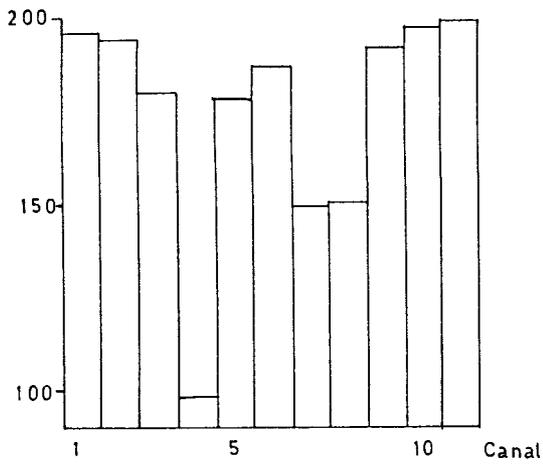
Finalmente se procede a sumar los canales equivalentes obteniéndose el espectro que aparece en la fig 4.29 y en la tabla VI.

Tabla IV

Espectro Original

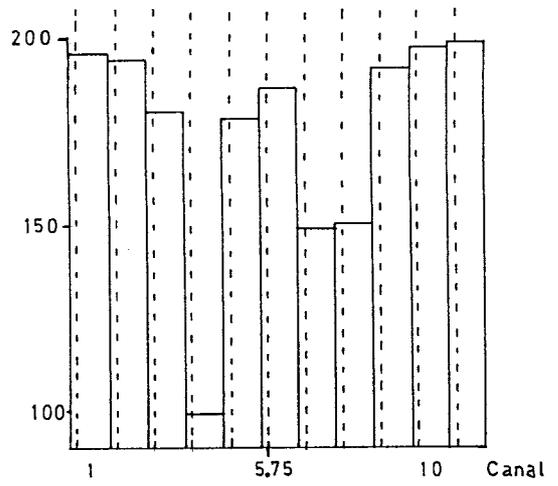
Canal Cuentas

1	195	6	186	11	198
2	193	7	149		
3	179	8	150		
4	99	9	191		
5	177	10	197		



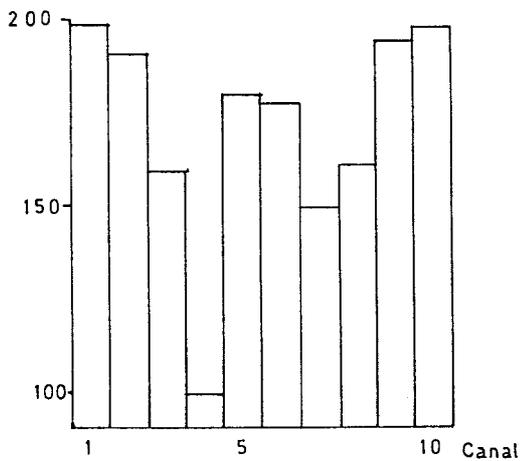
Espectro original
(sin doblar)

Fig 4.26



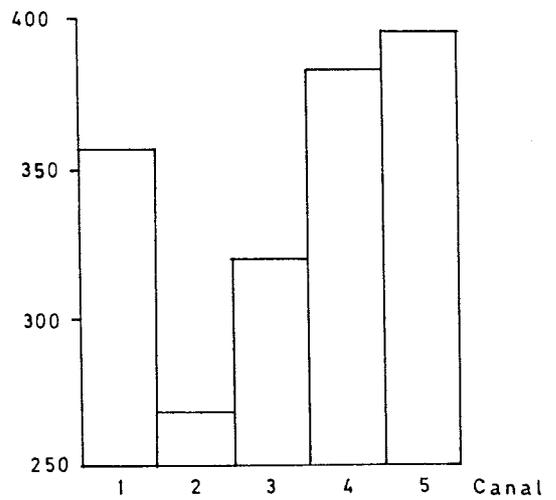
Construcción del espectro
equivalente.

Fig 4.27



Espectro equivalente.

Fig 4.28



Espectro doblado.

Fig 4.29

Tabla V

Espectro Equivalente

Canal	Cuentas		
1	198	6	177
2	190	7	149
3	159	8	160
4	99	9	193
5	179	10	197

Tabla VI

Espectro Doblado

Canal	Cuentas
1	356
2	268
3	319
4	382
5	395

4.8.3 Ajuste De Datos

Los ajustes realizados a los datos fueron mediante funciones Lorenzianas utilizando el método de los mínimos cuadrados mediante el algoritmo de Marquardt (1).

Si tenemos un conjunto de datos (X_i, Y_i) y una función $Y(x)$ que depende de n parámetros A_i que los representa y queremos encontrar el conjunto de parámetros A_i que determinan la función

que mejor representa al conjunto de datos debemos utilizar el criterio de que la mejor función es aquella que minimiza el valor de X^2 . Donde

$$X^2 = \sum_i (Y_i - Y(X_i))^2$$

$Y(X)$ es una función de n parámetros (A_i)

El conjunto de parámetros A_i se encuentra minimizando X^2 respecto a todos los parámetros simultáneamente.

$$\frac{\partial X^2}{\partial A_j} = \frac{\partial \sum_i (Y_i - Y(X_i))^2}{\partial A_j} = 0$$

Para el caso en que $Y(X)$ no es una función lineal de los parámetros A_i , no es conveniente hacer las derivadas analíticas, ya que en general el sistema de ecuaciones obtenido no puede ser resuelto; sino que es mejor considerar a X^2 como una función continua de los n parámetros A_i que describe una hipersuperficie en un espacio n -dimensional y recorrer este espacio para encontrar el mínimo.

Este proceso tiene la desventaja de que pueden haber varios mínimos locales en el rango de parámetros analizados por lo cual primero se debe hacer un barrido grueso primero para determinar el mínimo principal e identificar el rango en que se deben variar los parámetros para encontrar el mínimo.

Existen varios métodos para realizar la búsqueda del mínimo de X^2 , entre ellos destacan: "Método del Gradiente", "Linearización de la Función" y el algoritmo de expansión del gradiente o "Algoritmo de Marquardt".

En el método del gradiente se varían todos los parámetros simultáneamente, ajustando las magnitudes relativas de ellos de modo que la dirección de búsqueda sea la que produce la mayor disminución de X^2 . Esta dirección es la opuesta al gradiente de

χ^2 .

Este método tiene la ventaja que permite acercarse rápidamente al mínimo de χ^2 , pero una vez que se está cerca su convergencia es lenta pues el gradiente tiende a cero.

El método de linealización de la función consiste en expandir χ^2 o $Y(X)$ como función lineal de los parámetros A_i y luego utilizar el método de mínimos cuadrados aplicados a una recta para determinar el valor óptimo del incremento de los parámetros.

Este método converge rápidamente al mínimo si la búsqueda se inicia en la región en que la hypersuperficie de χ^2 es aproximadamente parabólica, en cambio si la búsqueda es fuera de esta región no converge.

Resumiendo se tiene que el método del gradiente converge bien cuando se está lejos del mínimo y muy lento cuando se está cerca, por otra parte el método de linealización de la función se comporta del modo inverso es decir, converge rápido cuando se está cerca del mínimo, por lo tanto se necesita un método que combine las ventajas de ambos.

Se puede demostrar que ambas direcciones de búsqueda son aproximadamente perpendiculares (1) y que la dirección óptima está entre ambas. Existe un algoritmo debido a Marquardt que combina el método del gradiente con el método de linealización.

En el algoritmo de Marquardt existe un parámetro λ que define el método de búsqueda del mínimo de χ^2 ; cuando λ es grande ($\lambda > .01$) el método se comporta como el método del gradiente, en cambio cuando λ es pequeño se comporta como el método de linealización de la función.

Para utilizar este método Marquart recomienda el siguiente procedimiento:

- 1 - Partir con $\lambda = 0.001$
- 2 - Calcular $X^2(a)$
- 3 - Calcular el incremento de los parámetros a y $(a + \delta a)$
- 4 - Si $X^2(a + \delta a) > X^2(a)$ aumentar λ en un factor 10 y repetir el paso 3.
- 5 - Si $X^2(a + \delta a) < X^2(a)$ disminuir λ en un factor 10, considerar $a' = a + \delta a$ como nuevo punto de partida y retornar al paso 3.

Un programa de ajuste usando este método está publicado en la ref (2) y fue adaptado a nuestras necesidades sustituyendo las subrutinas FUNCTN y FDERIV; la primera calcula la función de ajuste en el punto i , y la segunda evalúa las derivadas parciales respecto a cada uno de los parámetros de la función de ajuste en el punto i .

Para el caso en que el sitio observado no presenta desdoblamiento la función a ajustar es una lorenziana, y los parámetros a ajustar son la posición, el ancho y la intensidad. En el caso de sitios con desdoblamiento cuadropolar la función consiste en un par de lorenzianas idénticas y en este caso los parámetros ajustables son la posición de la primera, el ancho, la intensidad y la separación entre ambas. Finalmente en el caso en que el sitio observado presenta desdoblamiento magnético la función consiste en 6 lorenzianas de igual ancho con una relación de intensidades 3:2:1:1:2:3 que corresponde al espectro de una muestra policristalina. En este caso los parámetros ajustables son la intensidad y posición de la primera, el ancho y la separación entre la primera y última. La posición de las restantes está determinada por el momento magnético del Fe.

- 1) Marquardt, D J Soc Ind Appl Math 11, 2 Jun 1963 P 431
- 2) Bevington, P Data Reduccion and Error Analysis for the Physical Sciences

CAPITULO 5

ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER EN DERIVADOS DEL FERROCENO

5.1 INTRODUCCION

El objetivo inicial de este trabajo fue el estudio mediante espectroscopía Mossbauer de una familia de compuestos de valencia mixta, del tipo de los ferrocenos puenteados. Esta familia debía estar integrada por Biferrocenos unidos por cadenas orgánicas de distintas longitud.

Ya que esta familia no estaba disponible, el trabajo requirió la síntesis de ella. EL trabajo fue abordado por un grupo de químicos del CEN "Lo Aguirre" de la CCHEN, que están interesados en la síntesis de moléculas organometálicas de valencia mixta. El análisis y caracterización de los compuestos obtenidos fue realizado mediante espectroscopía I.R., N.M.R. y espectroscopía Mossbauer.

De acuerdo con los datos obtenidos mediante espectroscopía Mossbauer no fue posible mediante los métodos de síntesis utilizados, producir compuestos de valencia mixta que presenten deslocalización electrónica. Solo se obtuvo un compuesto que de acuerdo a su espectro Mossbauer puede ser de valencia mixta, pero sin deslocalización (Ferroceno IV, oxidado). Los demás compuestos obtenidos no fueron de valencia mixta.

En este capítulo se describen las características y la clasificación de los compuestos de valencia mixta, como se observan mediante espectroscopía Mossbauer, luego se describen los compuestos derivados del ferroceno y finalmente los compuestos que se lograron sintetizar y que son analizados en este trabajo.

5.2 DESCRIPCION Y CLASIFICACION DE COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA

Un compuesto de valencia mixta es todo aquel que contiene al menos dos átomos de metal en estados de oxidación distintos.

Los compuestos de valencia mixta son de gran interés debido a que ellos forman un importante puente entre el estudio de la reacciones de oxidación-reducción orgánicas, inorgánicas y biológicas, además se piensa que con ellos se pueden conseguir superconductores a altas temperaturas y nuevos materiales semiconductores.

Se ha sugerido que especies de valencia mixta sirven como intermediarios en varias reacciones interesantes, como por ejemplo, medidas mediante E.S.R. durante la descomposición autocatalítica de algunos alquilos de cobre(I) han sido interpretadas en términos de complejos del tipo RCu(1)Cu(0) . (1)

Hay muchos componentes de sistemas vivos que contienen dos o mas átomos metálicos muy próximos. Los efectos de valencia mixta pueden ser importantes en la determinación de parámetros tales como potenciales de oxidación-reducción y reactividad química. Además hay intermediarios de valencia mixta que participan como acopladores REDOX en cadenas de transferencia electrónica en cloroplastos y mitocondrias (2), donde hay varias proteínas que contienen metales, actuando como intermediarios electrónicos entre sustratos oxidantes y reductores.

Los datos obtenidos del estudio de moléculas inorgánicas de valencia mixta indican que sus propiedades físico-químicas raramente son la suma de las propiedades de sus constituyentes tomados por separado, Como ejemplo tenemos que la mayoría de sales de Fe(2) y Fe(III) son incoloras o verdes opacas, mientras que la mayoría de las sales de valencia mixta Fe(II)-Fe(III) son de colores entre azul intenso y negras, por otra parte la conductividad eléctrica del FeO₄ (un óxido de valencia mixta Fe(II)-Fe(III)) es 1E6 veces mayor que la del Fe₂O₃ (trivalente)

El comportamiento de los compuestos de valencia mixta depende del grado de hibridación entre los sitios de distinta valencia. Si ellos no interactúan las propiedades del compuesto son la suma de las propiedades de sus constituyentes tomados por separado. En el caso en que la interacción no es nula, dependiendo de su intensidad puede ocurrir que las propiedades del compuesto resultante sean totalmente distintas a las de sus constituyentes o bien, la suma de ellas mas algunas propiedades nuevas.

Se ha definido un parámetro α que sirve para clasificar los distintos compuestos de valencia mixta.

Si ψ_g es la función de onda del estado fundamental del compuesto resultante

ϕ_i, ϕ_j = función de onda de los constituyentes.

Entonces α está definido por:

$$\phi_g = (1-\alpha^2)^{1/2} \phi_i + \alpha \phi_j$$

La clasificación usada habitualmente es la debida a Robin y Day (3) tabla I

TABLA I

Características de los compuestos de valencia mixta

Clase I

- 1- Iones metálicos en campos de simetría o intensidad muy diferente
- 2- $\alpha = 0$ valencias atrapadas.
- 3- Aislante; resistividad del orden de $10E10$ Ohms o mas
- 4- No hay absorción de valencia mixta en el rango visible
- 5- Propiedades espectroscópicas (IR, UV., Mossbauer) idénticas a las de sus constituyentes por separado.
- 6- Magnéticamente diluido, paramagnético o diamagnético a temperaturas muy bajas

Clase II

- 1- Iones metálicos en campos casi idénticos que difieren entre si por pequeñas distorciones.
- 2- $\alpha > 0$ Valencias distinguibles, pero con ligera deslocalización
- 3- Semiconductor; resistividad en el rango $10 - 10E7$ Ohms
- 4- Una o mas absorciones en el rango visible
- 5- Propiedades espectroscópicas (IR, UV., Mossbauer) casi idénticas a las de sus constituyentes por separado.
- 6- Magnéticamente diluido, presenta interacciones magnéticas y ferromagnéticas a bajas temperaturas.

Clase III-A

- 1- Iones metálicos indistinguibles pero agrupados en sitios polinucleares
- 2- α máximo localmente
- 3- Probablemente aislador
- 4- Una o mas transiciones en la región visible
- 5- Propiedades espectroscópicas (IR, UV., Mossbauer) de sus constituyentes por separado no distinguibles.
- 6- Magnéticamente diluido

Clase III-B

- 1- Todos los iones metálicos son indistinguibles.
- 2- α máximo, completamente deslocalizado sobre la sub red del cation
- 3- Conductividad metálica, resistividad en el rango de $10E-2$ a $10E-6$
- 4- Borde de absorción en el infrarojo, opaco con reflexibilidad metálica en la región visible
- 5- Propiedades espectroscópicas (IR, UV., Mossbauer) distintas a las de sus constituyentes por separado.
- 6- Ferromagnético con una temperatura de Curie alta, o diamagnético, dependiendo de la presencia o ausencia de momentos locales.

Existen algunos compuestos de valencia mixta cuyo comportamiento depende fuertemente de la temperatura, es así como a altas temperaturas se comportan como los del tipo III, mientras que al bajar la temperatura se comportan como los del tipo I, esto ha sugerido la existencia de una barrera térmica para la transferencia electrónica (4).

5.3 OBSERVACION DE VALENCIA MIXTA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Debido a que E.M es una técnica nuclear (observa transiciones entre estados nucleares) y ya que los estados nucleares son afectados por los electrones que rodean al núcleo es posible distinguir entre átomos con distintas valencia observando sus parámetros Mossbauer (I.S, Q.S.).

En el caso de los compuestos de Valencia mixta del tipo I sus espectros Mossbauer muestran una superposición de los espectros tomados por separado a cada uno de los sitios de valencia distinta. En la fig 5.1 aparece el espectro tomado a una muestra que contiene Fe(II) y Fe(III), además de los espectros correspondientes a una muestra que solo contienen Fe(II) y otro de una muestra que solo contiene Fe(III).

Los compuestos del tipo III muestran un espectro intermedio entre los correspondientes a los de cada uno de sus constituyentes tomados por separado.

Por su parte los compuestos del tipo II se caracterizan por presentar un espectro en el cual se pueden distinguir los espectros independientes de cada uno de sus constituyentes además de uno correspondiente a la situación intermedia, todo ellos con líneas cuyos anchos son varias veces el ancho natural de la transición.

Un caso del tipo en que el comportamiento depende de la temperatura se ilustra en la fig 5.2 con el compuesto (Valencia mixta) Fe(II)Fe(III) O(CH₃CO₂)₆(H₂O) en el intervalo de temperaturas 17 - 298 K.

El espectro a T=17 K muestra dos pares de líneas que de acuerdo a su I.S. y Q.S. corresponden a Fe(II) y Fe(III) sin interactuar, mientras que en el espectro tomado a 298 K se

observa una sola línea que corresponde a una valencia intermedia. Todos estos espectros están fiteados usando un modelo de relajación desarrollado por Wickman (5).

5.4 COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DERIVADOS DEL FERROCENO

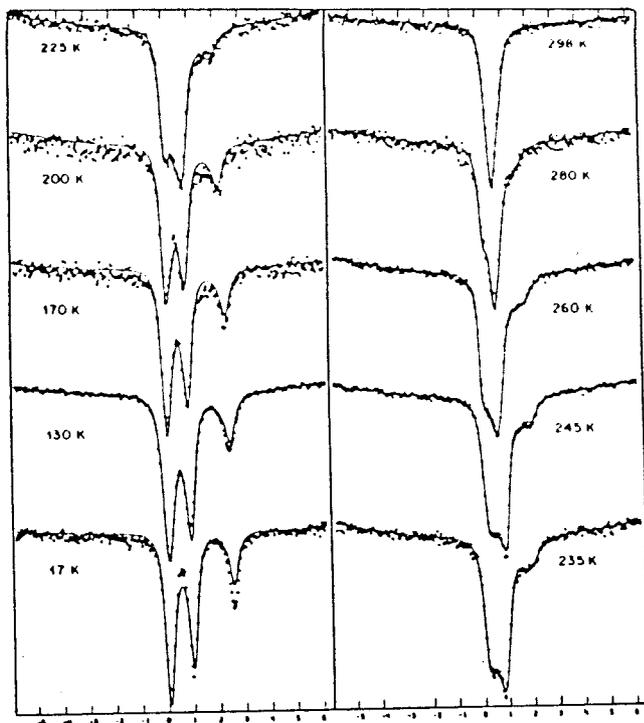
El compuesto conocido con el nombre FERROCENO corresponde al $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, su estructura espacial es la que aparece en la fig 5.3. Debido a su alta simetría (D_{5d}), y a pesar del gran número de electrones presentes, existen diversos trabajos (6), (7) respecto a su estructura electrónica utilizando el método de campo autoconsistente para orbitales moléculares por combinación lineal de orbitales atómicos (SCL-LCAO-MO) desarrollado por Roothan (8).

El primer trabajo citado fue realizado por Shustorovik (6) y en el se supone que los orbitales moléculares del Ferroceno están compuestos por los orbitales moléculares del anillo C_5H_5 (2p orbitales) y por nueve orbitales de Slater (3d 4s 4p) del átomo de Fe, obteniéndose una configuración $3d^{5.8} 4s^{0.8} 4p^{1.41}$.

En el trabajo de Dahl y Ballhausen (7) se utilizan orbitales de Watson 3d 4s 4p para el Fe mas los orbitales del anillo, obteniendo una configuración $3d^{3.05} 4s^{0.80} 4p^{1.48}$.

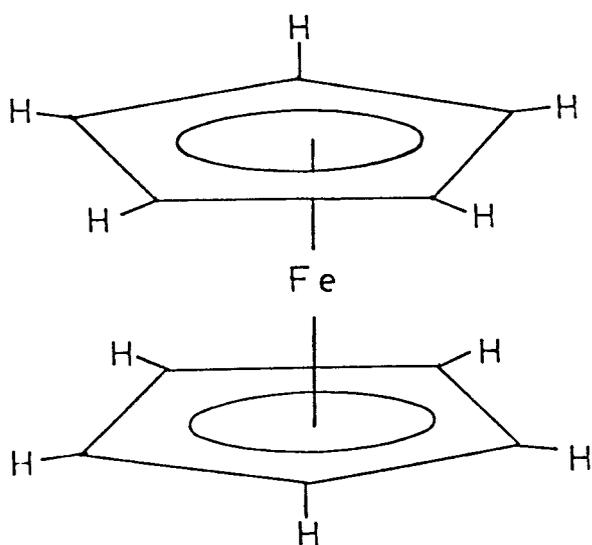
Con la ayuda del diagrama WWJ modificado por Korecz (13) se encuentra que la configuración calculada por Shustorovik produce un Desplazamiento isomérico de 0.6 mm/Seg mientras que con el cálculo de Dahl se obtiene 1.1 mm/Seg. El valor experimental es de 0.53 mm/Seg lo que indica que los cálculos de Shustorovik son mejores que los de Dahl.

La espectroscopía Mossbauer ha sido usada extensamente para su estudio, y se ha encontrado que los parámetros Mossbauer (I.S. y Q.S.) son poco sensibles a substituciones en los anillos del



Compuesto de valencia mixta del tipo II, observado mediante espectroscopía Mössbauer.

Fig 5.2



Estructura del Ferroceno. $((CH)_2Fe)$

Fig 5.3

ciclopentadienil (9).

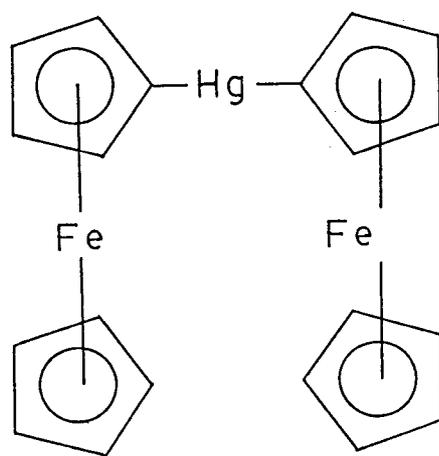
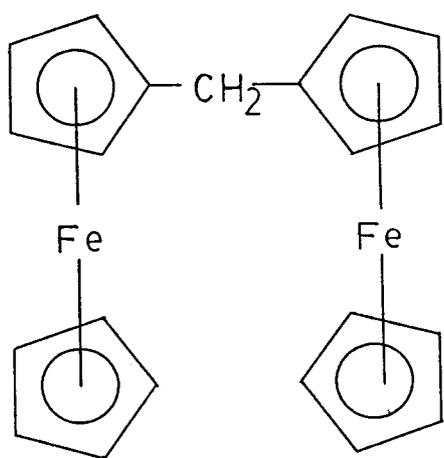
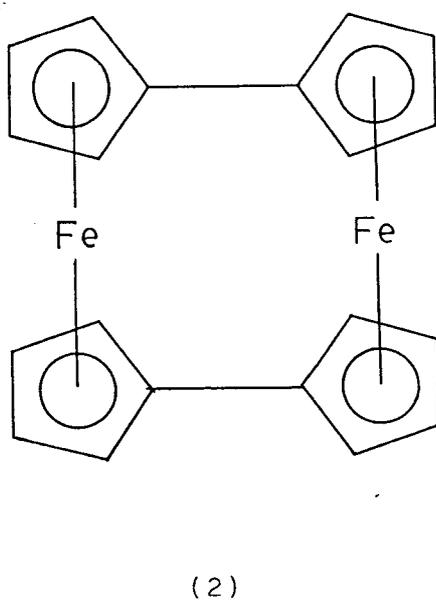
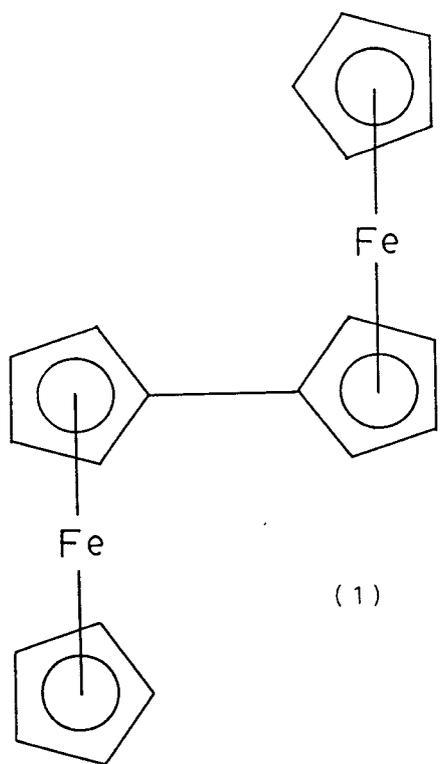
Los Biferrocenos han demostrado ser los candidatos ideales para el estudio de compuestos de valencia mixta debido a su gran variedad de estructuras, facilidad para ser oxidados y a la posibilidad de ser estudiados por varias técnicas como por ejemplo E.M. en Fe 57, EPR, N.M.R.

Se ha reportado la síntesis de varios Biferrocenos (10). (Ver fig 5.4). Algunos de ellos han sido oxidados obteniéndose compuestos de valencia mixta, como por ejemplo, el de la fig 5.5 ha sido obtenido por oxidación de (4) con un exceso de Benzoquinona en presencia de ácido Pícrico (11)

Para su estudio, la espectroscopía Mossbauer es una técnica particularmente útil ya que permite distinguir los distintos estados electrónicos de los iones de Fe. Es así como el Ferroceno y los grupos Ferrocenil producen un espectro caracterizado por un desdoblamiento cuadropolar en el rango de 2.0 a 2.4 mm/Seg y un desplazamiento isomérico en el rango de 0.5 mm/Seg; al ser oxidado, el ferricinio y los grupos Ferricenilos obtenidos presentan un desdoblamiento cuadropolar muy próximo a cero mientras que el desplazamiento isomérico casi no es afectado.

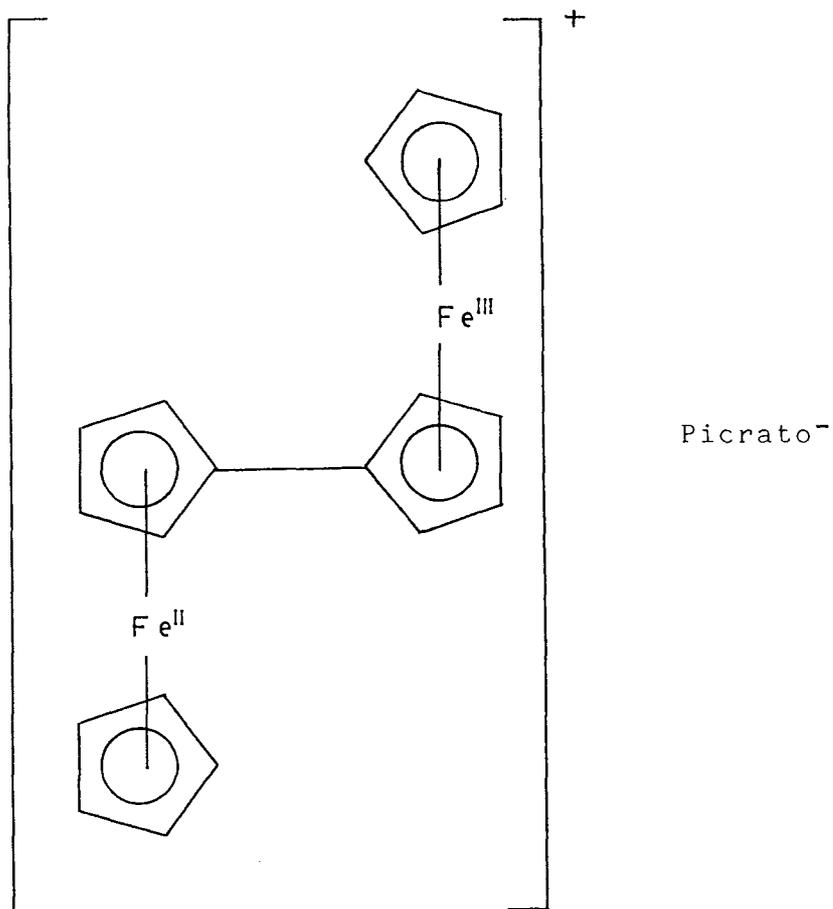
Entre los derivados del Ferroceno existen algunos polímeros que presentan propiedades catalíticas en algunas reacciones, y que han sido utilizados en la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes.

Respecto a estos polímeros existe un trabajo debido a Belov (9) en el cual se indica que existen dos tipos de poliferrocenos de acuerdo al modo en que se unan las unidades ferrocenil (ver fig 5.6) el primer tipo corresponde a poliferrocenos solubles y su espectro Mossbauer muestra los valores típicos de los ferrocenos ya que en este caso, debido a la estructura lineal del



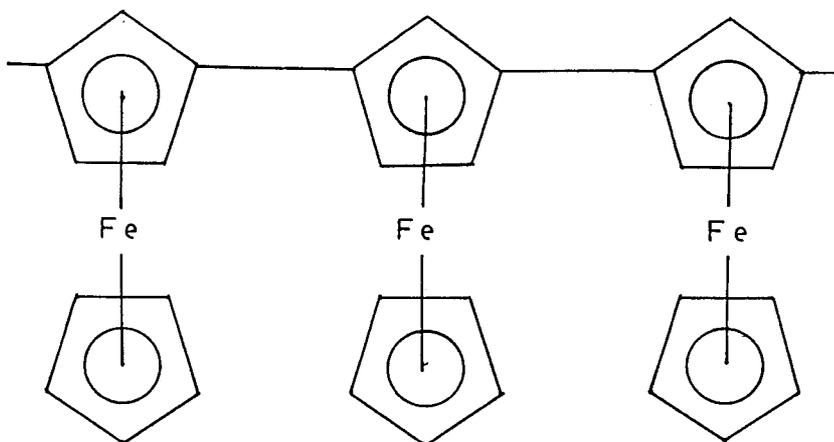
Ferrocenos puenteados reportados en la literatura.

Fig 5.4

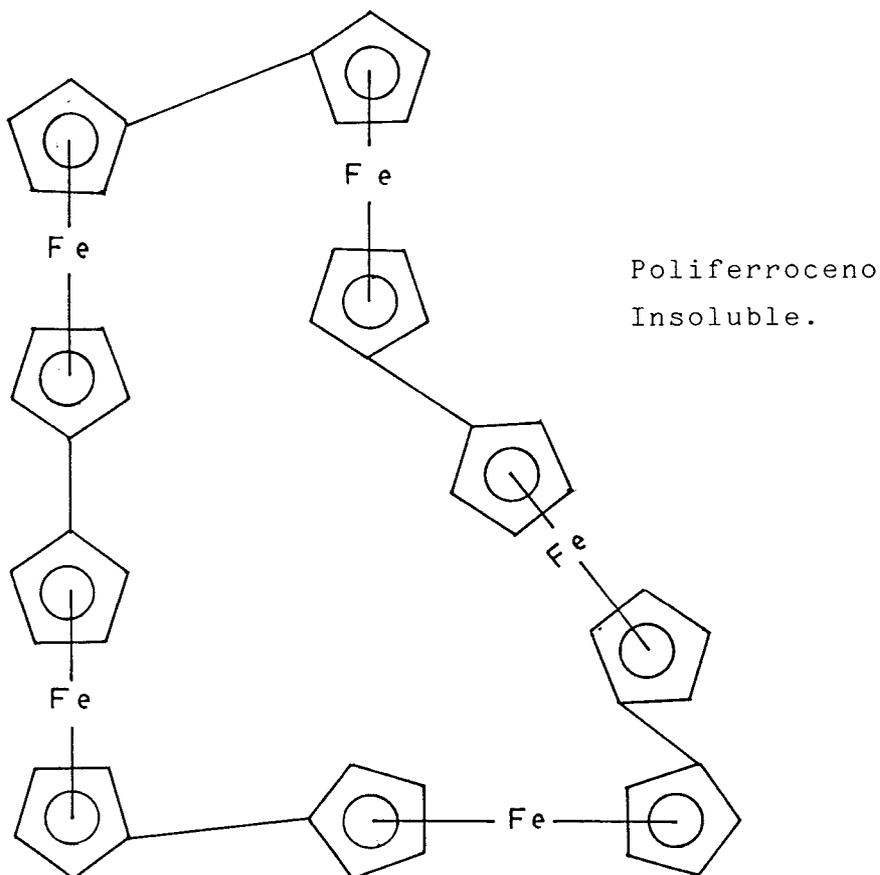


Ferroceno puenteado de valencia Mixta. Este compuesto fue obtenido por oxidación del compuesto (1) de la fig 5.4

Fig 5.5



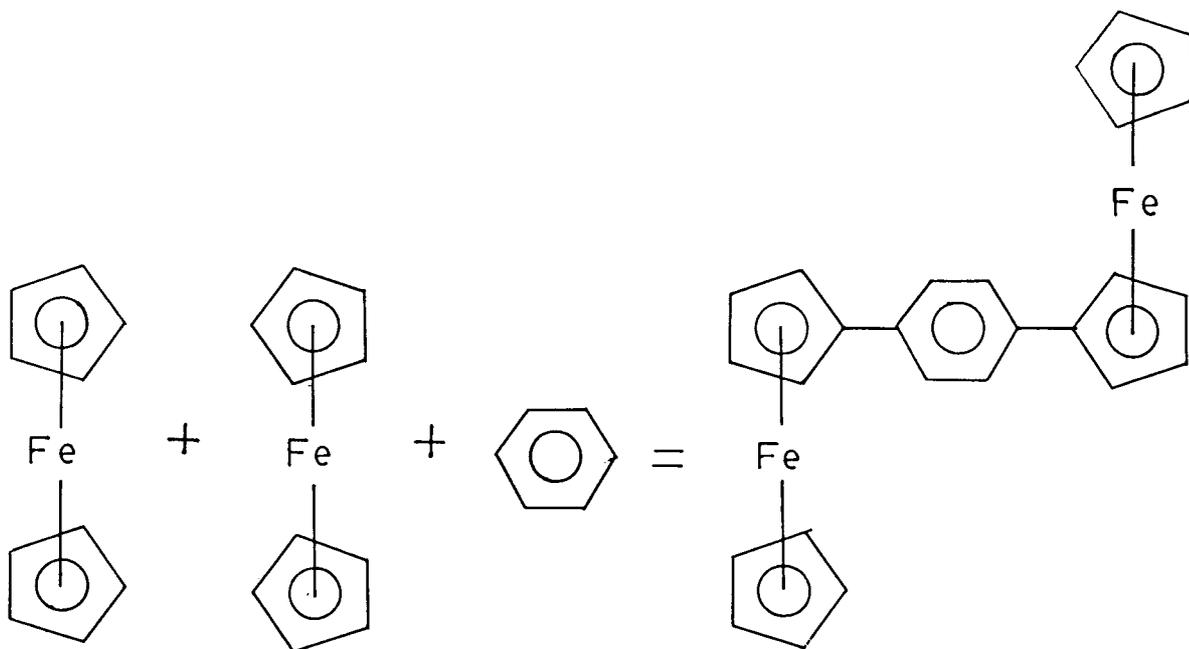
Poliferroceno soluble



Poliferroceno Insoluble.

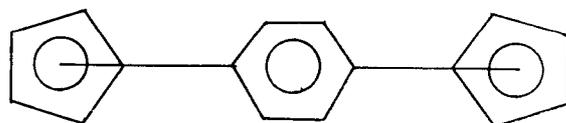
Estructuras posibles de los Poliferrocenos.

Fig 5.6



Método de síntesis de derivados de Ferroceno de valencia mixta, reportados en la literatura.

Fig 5.7



Estructura de las cadenas precursoras para algunos de los compuestos organometálicos investigados.

Fig 5.8

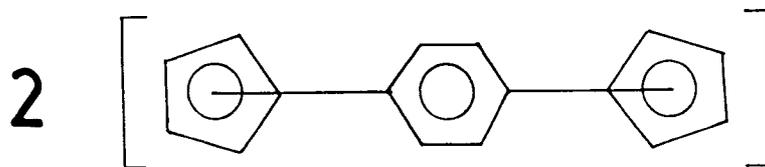
polímero, el Fe no está involucrado en la cadena conjugada, lo cual mantiene la estructura electrónica del Fe en Ferroceno.

Por su parte el Poliferroceno insoluble presenta un desdoblamiento cuadropolar menor. Esto se explica asumiendo que la red espacial está formada por dos anillos de ciclopentadienil. En este caso el Fe participa en la cadena conjugada y uno de sus electrones puede estar en la cadena conjugada, por lo cual la nube electrónica en torno al Fe se aproxima a la del Ferricenil con un desdoblamiento cuadropolar menor.

Para este trabajo, la síntesis de los compuestos deseados fue intentada por un camino distinto al indicado en la literatura ya que de este modo se esperaba obtener compuestos organometálicos de valencia mixta en los cuales el metal no es necesariamente Fe.

En efecto los compuestos reportados en la literatura se han obtenido uniendo dos ferrocenos mediante una cadena orgánica y luego oxidando uno de ellos (ver fig 5.7), en cambio, en esta ocasión se intentó obtener primero cadenas orgánicas formadas por dos ciclopentadienilos para luego unirlos mediante metales y finalmente oxidar uno de ellos. Es así como en la primera etapa se obtuvieron las cadenas precursoras con la estructura indicada en la fig 5.8 y luego se trataron de unir mediante átomos de Fe para obtener el compuesto que aparece en la fig 5.9.

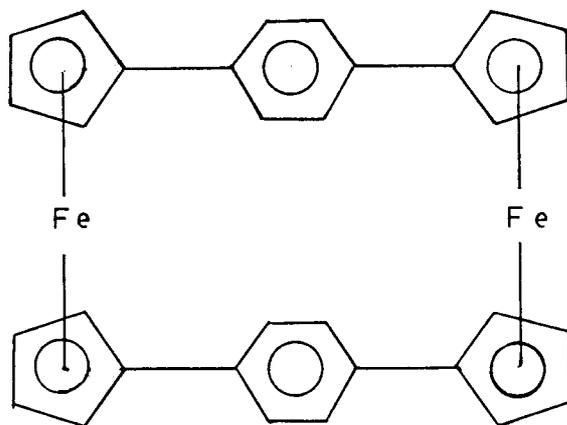
Pero el camino de síntesis elegido condujo a cadenas que no cerraron como se esperaba sino que se obtuvieron varios compuestos diferentes que aparecen en la fig 5.10. Estos compuestos, de acuerdo al número de cadenas ligadas se clasificaron como: Ferroceno III, Ferroceno IV y al resto se le dio el nombre polímero. Posteriormente se usó otro método de síntesis obteniéndose esta vez un compuesto del tipo de los Biferrocenos al que se le dio el nombre Ferroceno II y cuya estructura aparece en la fig 5.11.



+

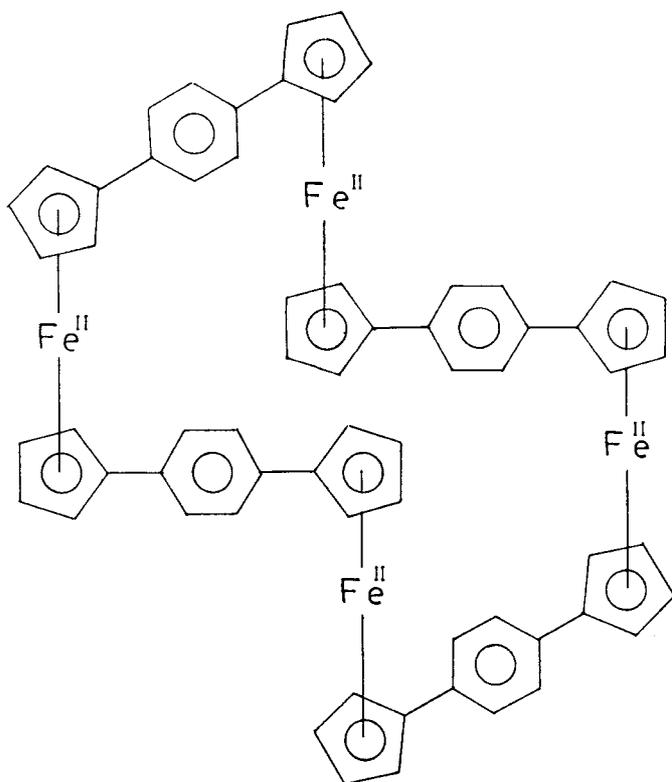


=

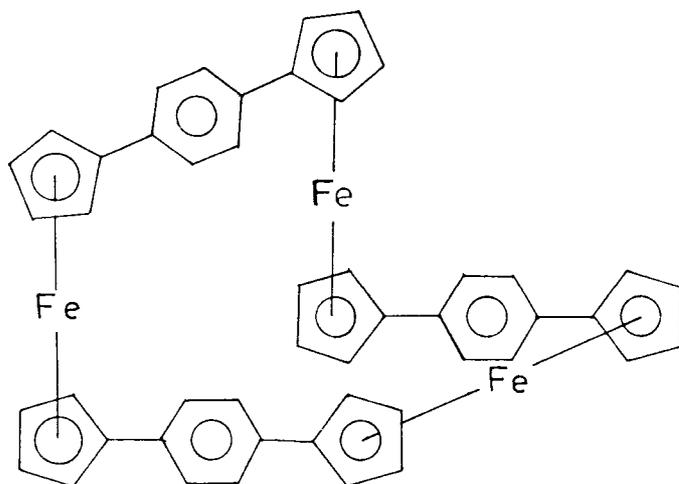


Método de síntesis explorado para la obtención de los compuestos analizados.

Fig 5.9



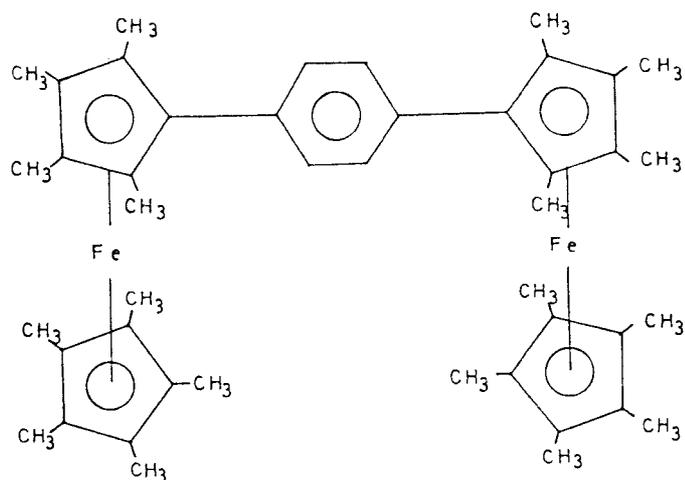
FERROCENO IV
 (Ferroceno IV oxid
 es igual salvo que
 $2\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}$)



FERROCENO III.

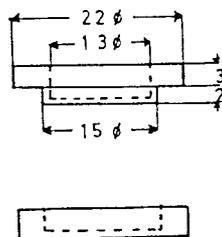
Primeros compuestos analizados en este trabajo.

Fig 5.10



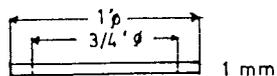
Estructura del Ferroceno II.

Fig 5.11



Portamuestra de "Lucita".

Fig 5.12



Portamuestras de Aluminio. La muestra se coloca en dentro del anillo y se cubre por ambos lados con una lámina de aluminio.

Fig 5.13

5.5 PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros fueron tomados con el espectrómetro ASA S 600 en el modo aceleración constante a 6 Hz, la calibración de velocidad se realizó con una lámina de Fierro natural, los valores del Desplazamiento isomérico están referidos a ella. Para la detección se utilizó un detector proporcional de $XeCO_2$, la fuente utilizada fue en una matriz de Paladio y con una intensidad de 100 mC. Se eligió este tipo pues presenta un ancho de línea reducido lo que se traduce en mejor resolución en el espectro.

Los espectros a baja temperatura fueron obtenidos poniendo la muestra en el criostato DISPLEX, Air Product con controlador de temperatura, por su parte los espectros tomados a altas temperatura fueron obtenidos en un horno, al vacío.

Todas la muestras fueron obtenidas en polvo y para disminuir el tamaño de los granos fueron molidas en un mortero de agata ya que este material no contamina con Fierro.

Los primeros espectros fueron obtenidos usando portamuestras de LUCITA con las dimensiones indicadas en la fig 5.12, pero posteriormente se diseñó un portamuestras metálico de Al como aparece en la fig 5.13 ya que se pensaba que la LUCITA a bajas temperaturas puede comprimir la muestra induciendo algún tipo de ordenamiento que puede alterar las medidas, en cambio el portamuestras de Al por ser un anillo cubierto por ambas caras con una lámina de aluminio de 0.025 mm de espesor, en cuyo interior se pone la muestra, no puede producir el mismo efecto, además al ser metálico mejora el acoplamiento térmico lo que permite enfriar mas rápido la muestra.

Los espectros fueron tomados con un multiescalímetro HP 5401 en el modo MCS con 1024 canales para acumulación, los datos fueron transferidos al computador Vax/VMS usando una cinta

magnética como intermediaria.

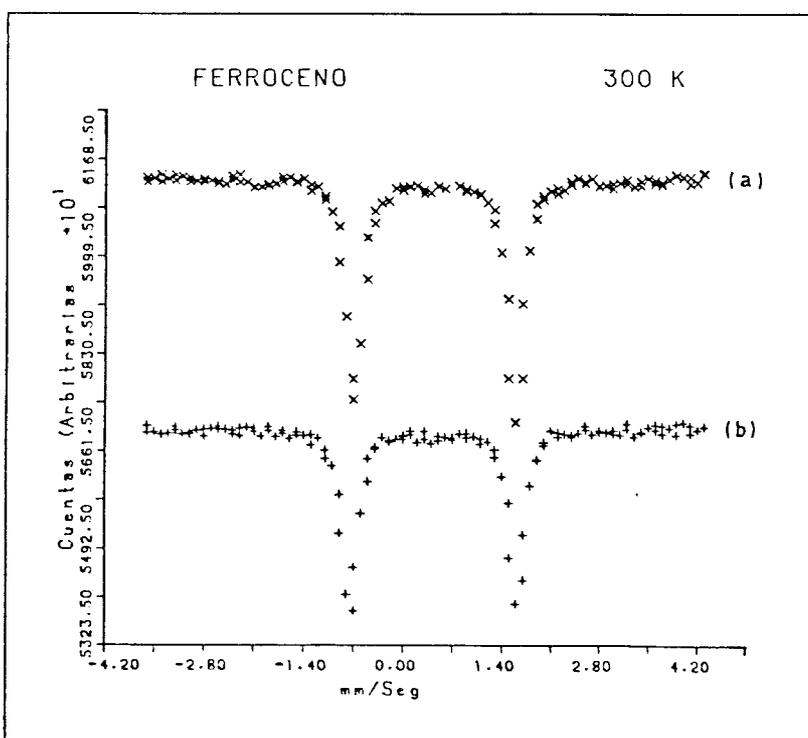
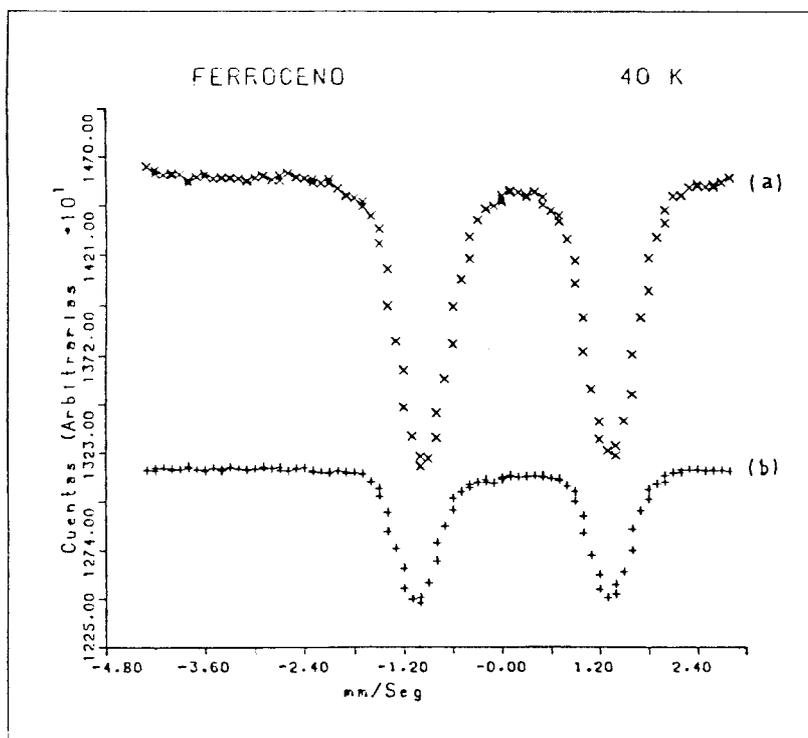
CAPITULO 6

ANALISIS DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS.

6.1 FERROCENO Y FERROCENO METILADO

En la primera etapa del trabajo se logró sintetizar ferroceno y ferroceno metilado. Los espectros tomados a ambos compuestos aparecen en la fig 6.1, a todos ellos se les realizaron ajustes usando mínimos cuadrados con funciones lorentzianas. Los parámetros del ajuste están en la tabla I.

Estos resultados nos permiten comprobar reportes en el sentido de que los parámetros Mossbauer son poco sensibles a substituciones en los anillos del ferroceno (9). Esto se debe a la estructura peculiar del ferroceno, en que los electrones Pi del anillo del ciclopentadienil son los que participan en el enlace del átomo de Fe, de modo que el efecto de los substituyentes no es directo sino en la medida en que ellos son capaces de afectar la nube electrónica Pi .



Espectros Mössbauer a 40 y 300°K, con un barrido de velocidad de +/- 4 mm/Seg. Las muestras corresponden a:
 a) Ferroceno.
 b) Ferroceno Metilado.

Fig 6.1

TABLA I

Muestra	Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
Ferroceno	300K	2.38	0.44	5.7	0.25
	77K	2.44	0.42	21.0	0.36
Ferroceno	300K	2.45	0.42	5.5	0.25
Metilado	50K	2.45	0.45	5.4	0.53

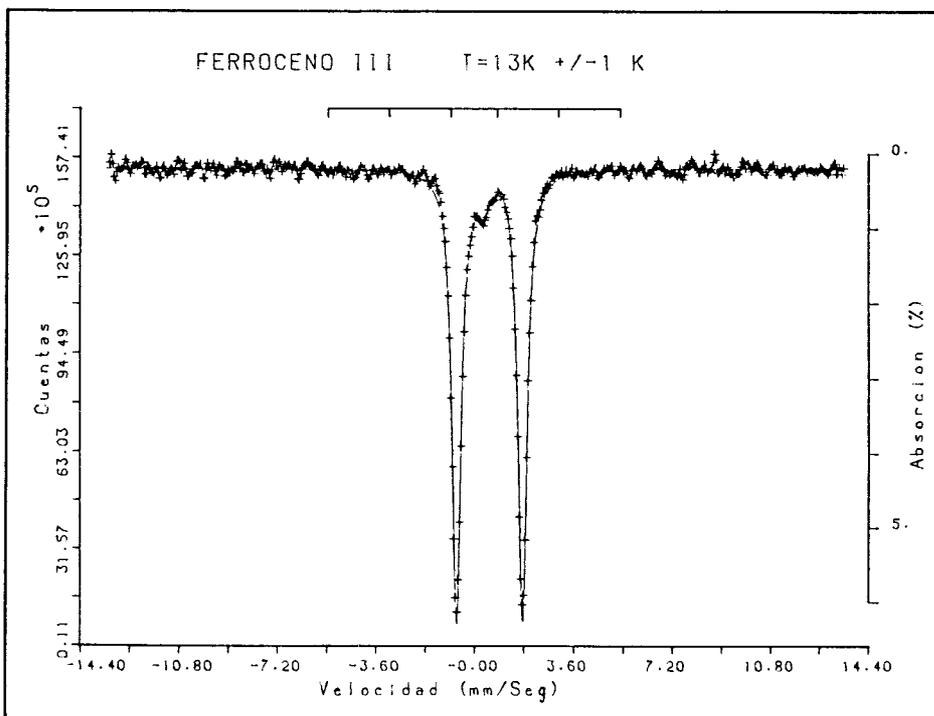
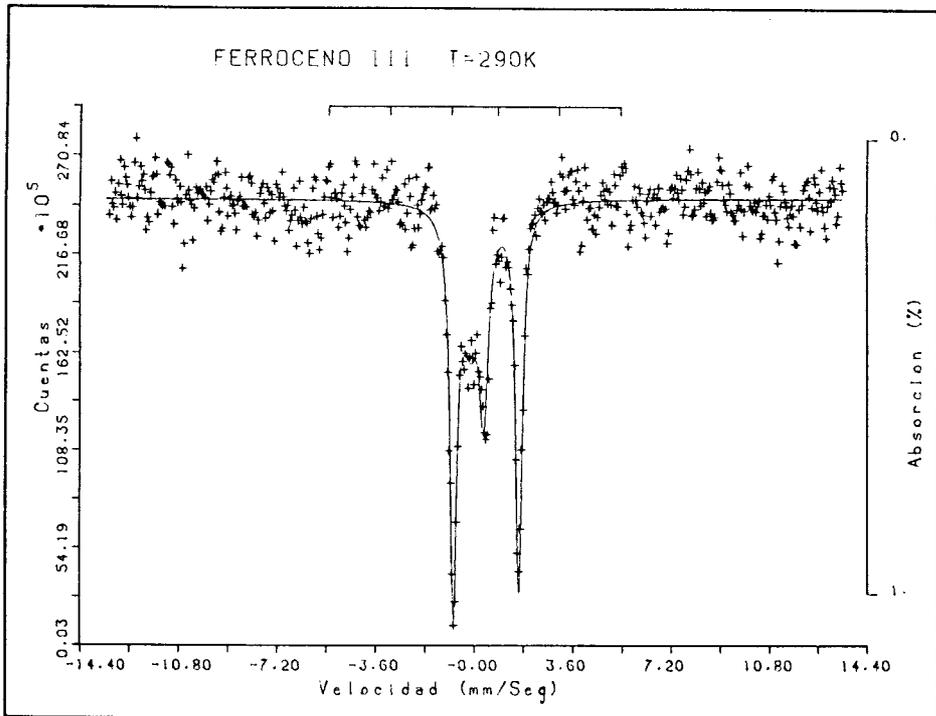
6.2 FERROCENO III

Los espectros correspondientes al compuesto Ferroceno III aparecen en la fig 6.2 y los parámetros del ajuste están en las tabla II.

TABLA II

Parámetros de ajuste para Ferroceno III

Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
13	2.41	.55	6.0	.38
	---	-.16	0.1	.53
	---	.34	0.4	.30
290	2.40	.45	0.8	.30
	----	-.16	0.3	.71
	----	.34	0.4	.40



Espectros tomados a la muestra Ferroceno III a 13 y 290 °K. El barrido de velocidad es +/- 13 mm/Seg

Fig 6.2

Estos valores de parámetros indican la presencia de un sitio del tipo de los ferrocenos (Q.S.= 2.41, I.S. =.55 mm/Seg) y otros dos peak que posteriormente fueron identificados como una contaminación en el portamuestras. En este compuesto, al igual que en el ferroceno y el Ferroceno Metilado, el Fe se encuentra en el estado de oxidación +2.

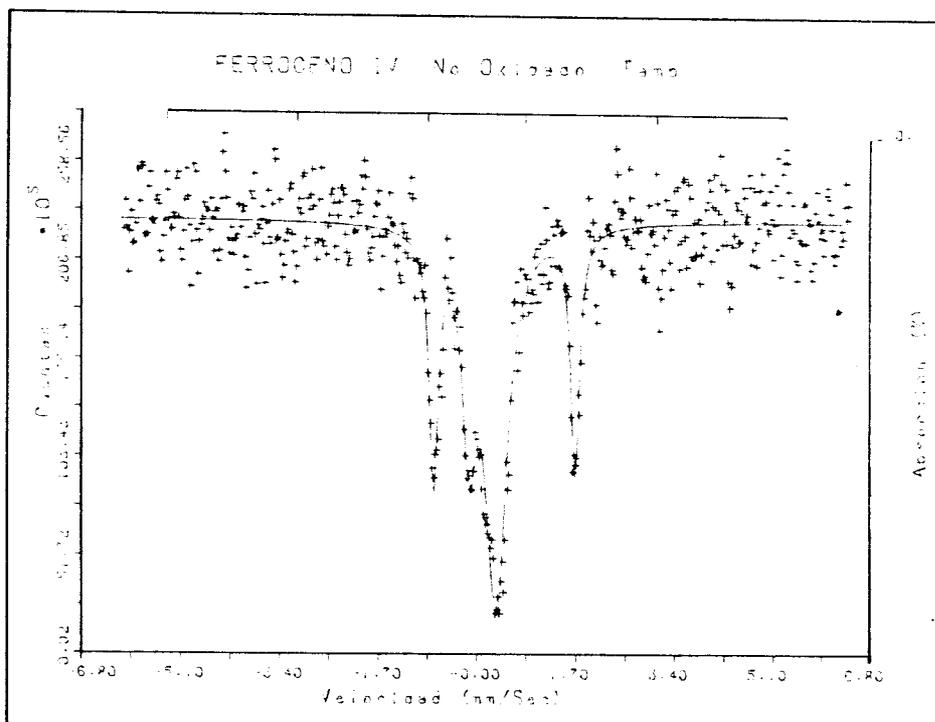
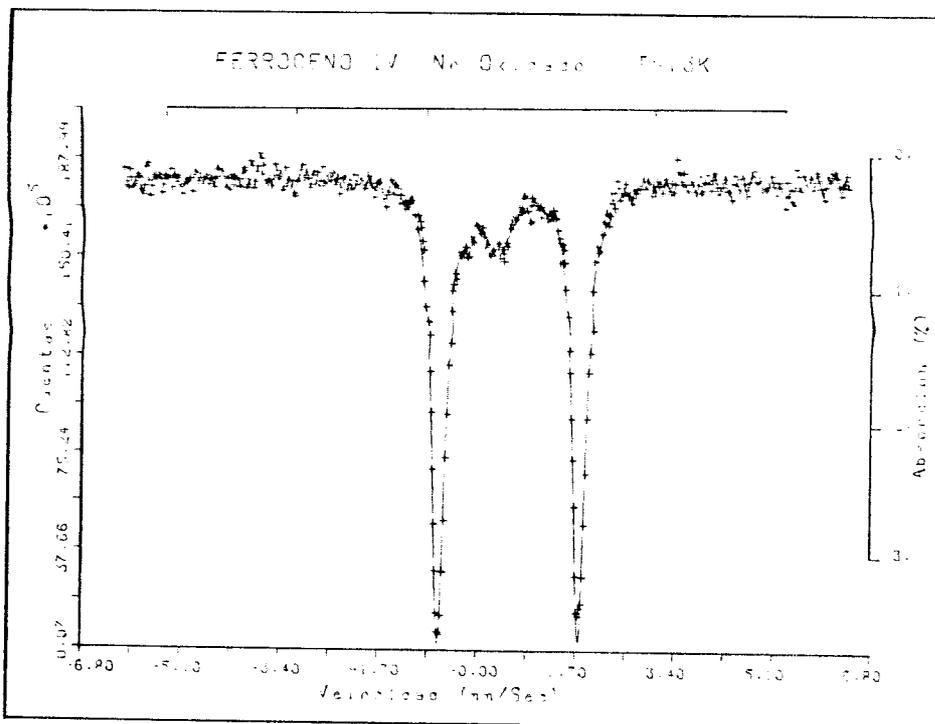
6.3 FERROCENO IV

Los espectros tomados a la muestra Ferroceno IV aparecen en la fig 6.3 y los valores de lo parámetros de ajuste están en la tabla III.

TABLA III

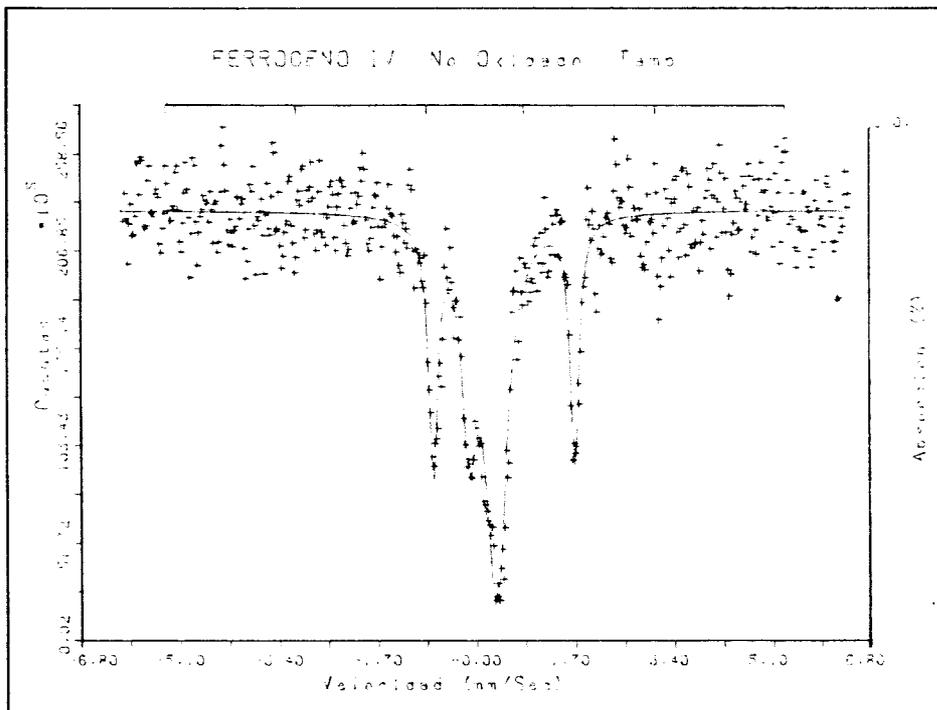
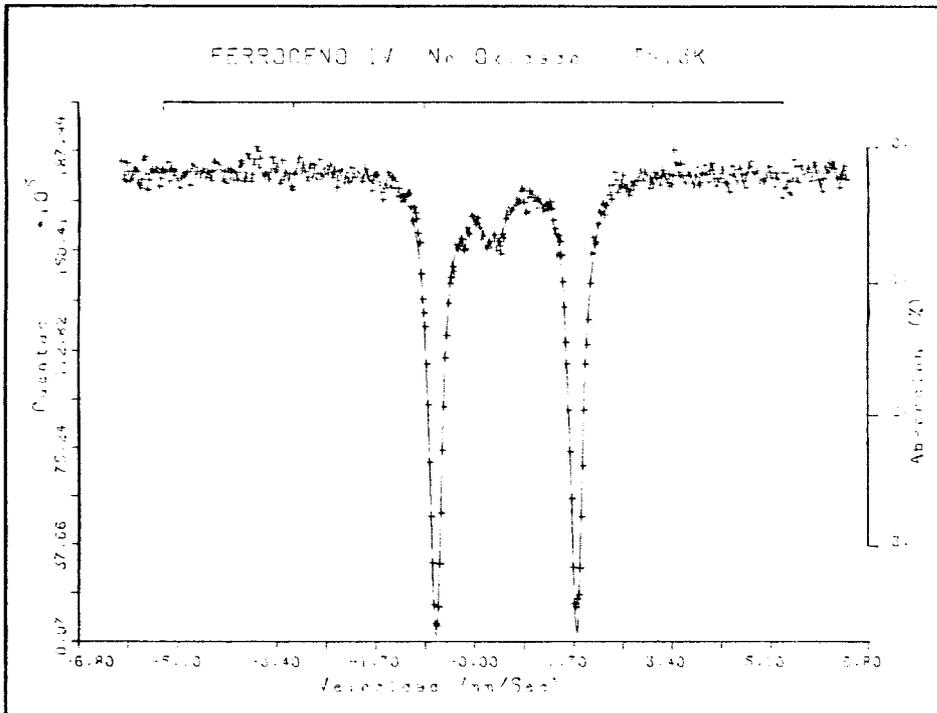
Parámetros de ajuste para Ferroceno IV

Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
290	2.42	0.47	0.3	0.18
	----	-0.12	0.2	0.29
	----	0.34	0.5	0.50
100	2.41	0.54	1.9	0.25
	---	-0.17	0.3	0.21
	---	0.31	0.5	0.51
13	2.41	0.55	3.5	0.26
	---	-0.17	0.2	0.14
	---	0.33	0.5	0.53



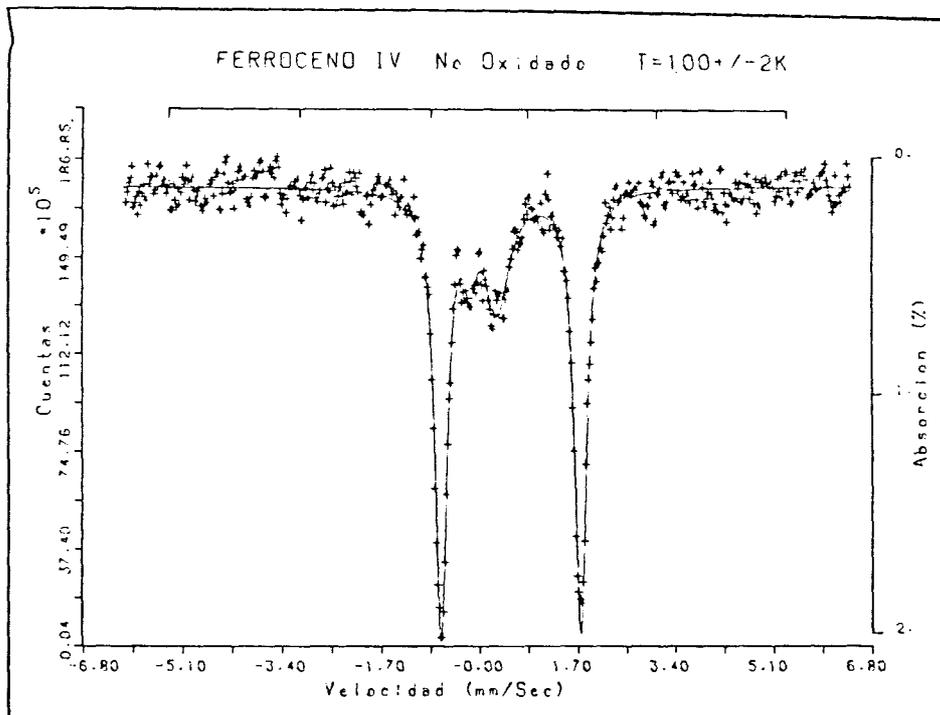
Espectro tomados a la muestra Ferroceno IV, a 13 y 290 °K, con un barrido de velocidad de +/- 6 mm/Seg.

Fig 6.3a



Espectro tomados a la muestra Ferroceno IV, a 13 y 290 K , con un barrido de velocidad de ± 6 mm/Seg.

Fig 6.3a



Espectro correspondiente a Ferroceno IV a $100^{\circ}K$ con un barrido de velocidad de ± 6 mm/Seg.

Fig 6.3b

El espectro tomado a temperatura ambiente presenta una absorción muy pequeña por lo cual la estadística es escasa aún cuando el espectro tiene mas de $10E6$ cuentas por canal, esto implica que los valores de los parámetros de ajuste tienen mucha incerteza, en particular los parámetros correspondientes al par.

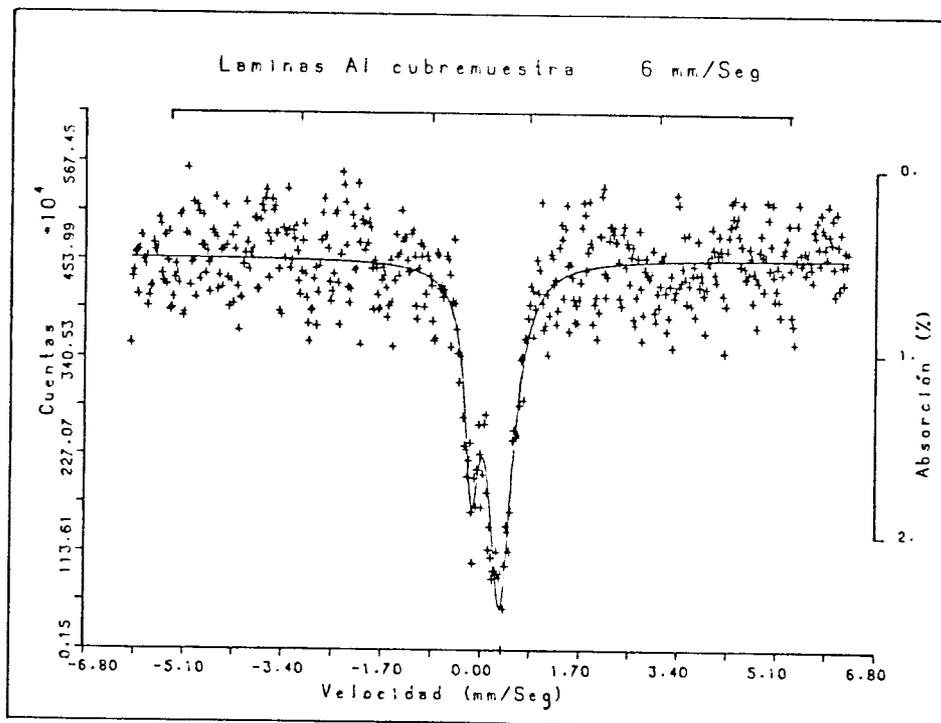
Si consideramos solamente los espectros a 100 y 13 K se puede decir que hay un sitio del tipo de los ferrocenos con un Q.S. = 2.41 mm/Seg y un I.S. = 0.55 mm/Seg independiente de la temperatura y corresponde a un sitio en estado de oxidación +2 .

Los Peak interiores que aparecen en los espectros fueron interpretados como una contaminación durante el proceso de síntesis ya que aparecían en todos los compuestos, pero análisis posteriores de compuestos obtenidos por otros métodos de síntesis, junto con el hecho de que los análisis realizados con Resonancia Magnética Nuclear no muestran la presencia de contaminación hicieron sospechar en una contaminación en el portamuestras. Para aclarar esta situación se tomó un espectro con gran estadística (~30 hrs) a las láminas de Al usadas en el portamuestras, ya que un espectro anterior con estadística normal (~8 hrs) no mostraba nada anormal. El espectro obtenido aparece en la fig 6.4 y muestra claramente la presencia de Fe. Los valores de los parámetros aparecen en la tabla IV. Estos valores fueron utilizados para repetir los ajustes incluyendo ambos peak en todos los espectros.

TABLA IV

Valores de parámetros lámina de aluminio (alusafoil)

Temp K	Absorción %	I.S. mm/Seg	Ancho mm/Seg
13 K	0.2%	-0.16	.28
	0.4%	0.34	.51



Espectro tomado a las láminas de Aluminio usadas en los portamuestras. Este espectro fue tomado con un barrido de velocidad de ± 6 mm/Seg a 13°K . Aquí se aprecia claramente la presencia de hierro.

Fig 6.4

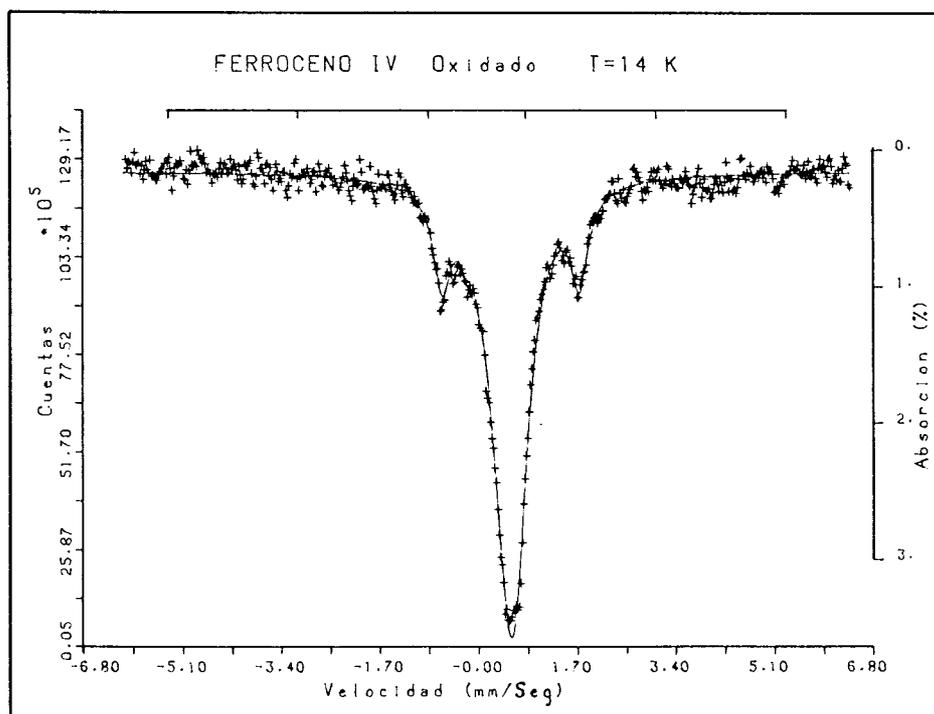
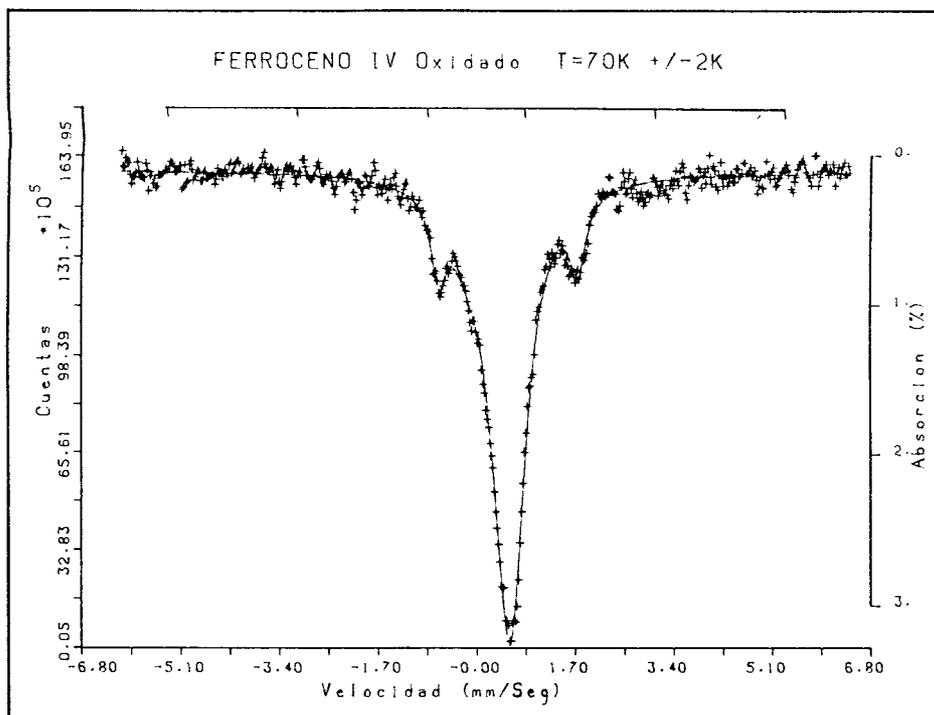
El compuesto ferroceno IV fue oxidado, los espectros resultantes aparecen en la fig 6.5 y los parámetros de ajuste en la tabla V.

TABLA V

Parámetros de ajuste para Ferroceno IV oxidado

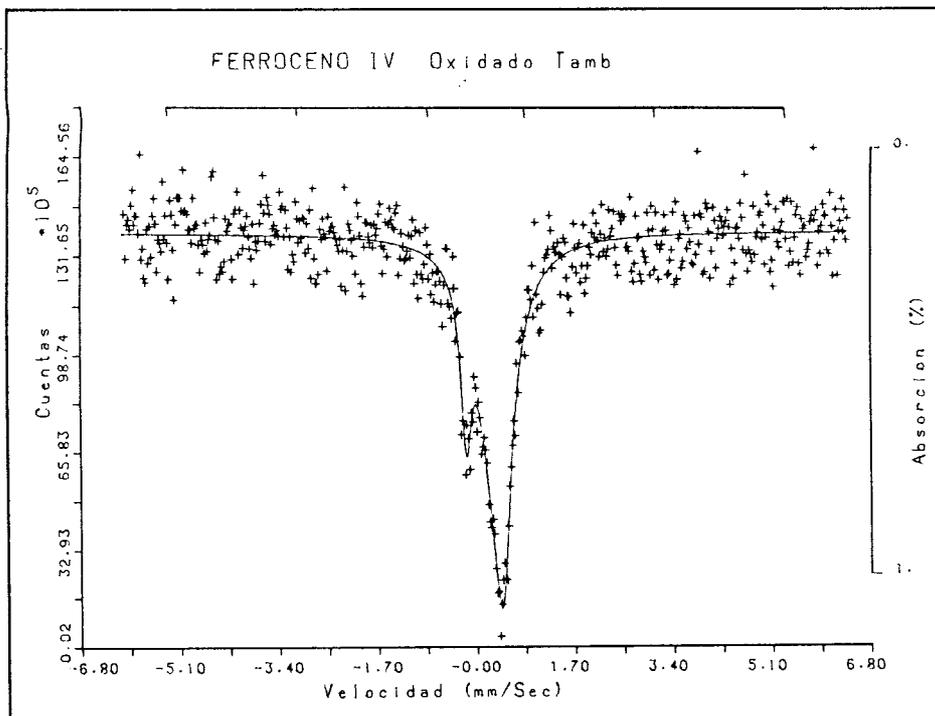
Temp K	O.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
14	2.36	0.56	0.7	0.35
	----	-0.16 *	0.2	0.28
	----	0.34 *	0.5 *	0.55
	----	0.58	3.1	0.63
70	2.39	0.54	0.5	0.32
	----	-0.16 *	0.3	0.65
	----	0.34 *	0.4 *	0.65
	----	0.59	2.8	0.63
300	----	-0.17	0.3	0.21
	----	0.34 *	0.5	0.71
	----	0.46	0.4	0.31

aquí se puede apreciar claramente la aparición de un peak ancho con un I.S. de 0.58 mm/Seg que caracteriza a los grupos ferricenil, la relación entre intensidades de los peak sugiere que ellos están presentes en la relación 1/4 respecto a los grupos ferrocenil; esto no permite asegurar nada respecto al número de átomos oxidados en cada molécula, ya que puede darse el caso en que algunas moléculas estén completamente oxidadas, otras parcialmente e incluso algunas no estén oxidadas. En el caso en que las moléculas estuviesen oxidadas parcialmente, el compuesto obtenido sería de valencia mixta del tipo I de acuerdo a su espectro Mossbauer pues ambos sitios metálicos son distinguibles.



Espectros tomados a la muestra Ferroceno IV Oxidado, a 70 y 14°K, con un barrido de velocidad de ± 6 mm/Seg

Fig 6.5a



Espectro correspondiente a Ferroceno IV Oxidado a Temperatura ambiente, con un barrido de velocidad de +/- 6 mm/Seg.

Fig 6.5b

Para saber el grado de oxidación se necesita usar otra técnica de análisis; esto no se realizó ya que el compuesto no era del tipo deseado.

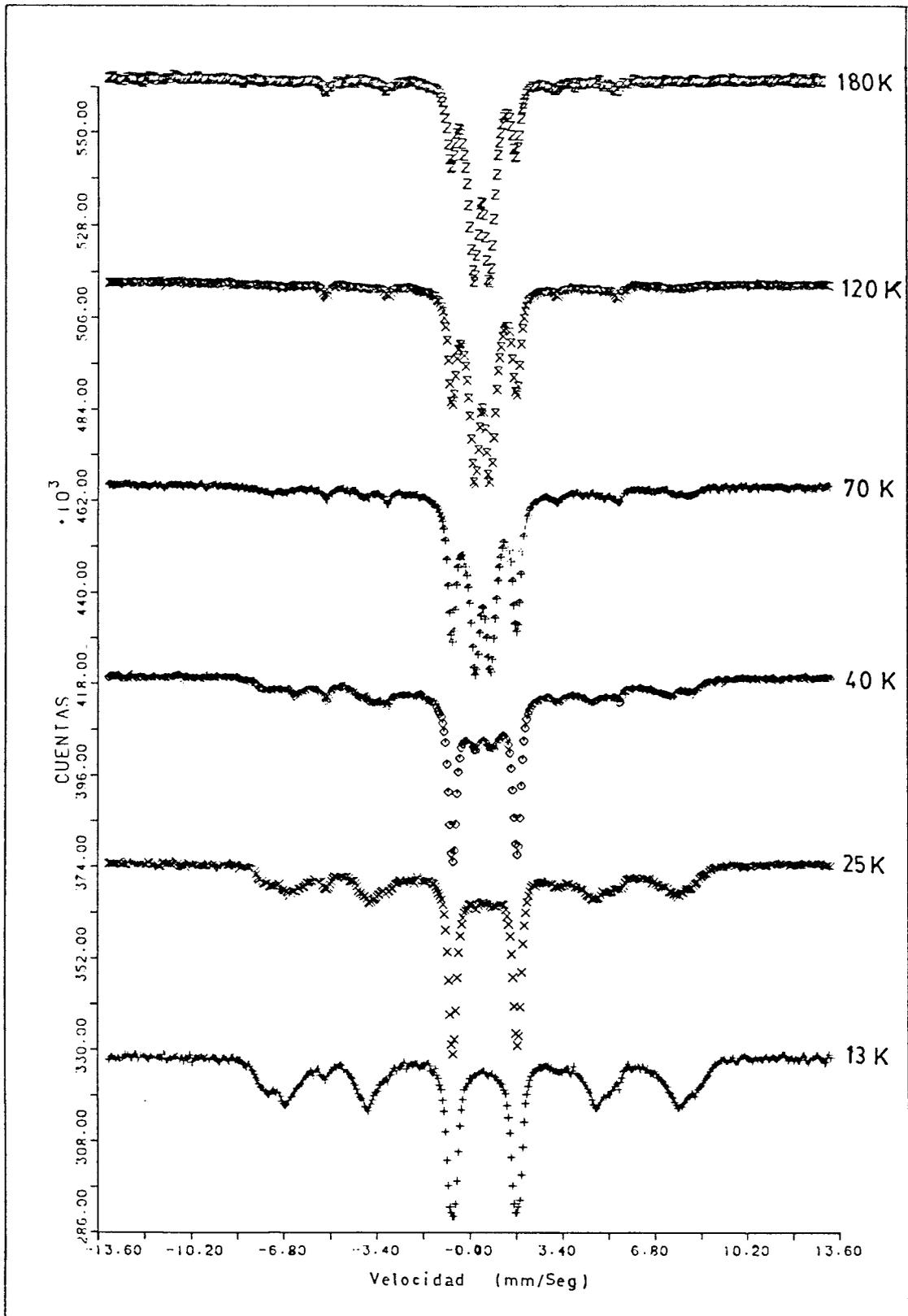
Los valores indicados con un (*) no fueron ajustados, sino que se fijaron de acuerdo a los valores indicados en el ajuste del espectro de la lámina de Al usada en el portamuestra. (Ver tabla IV)

6.4 POLIMERO

El compuesto identificado como polímero se caracteriza por tener un comportamiento que depende fuertemente de la temperatura y presenta una transición magnética a bajas temperaturas, como se puede apreciar en el conjunto de espectros que aparecen en la fig 6.6.

Si en nuestro conjunto de espectros se considera el correspondiente a 180 K, se puede decir que hay al menos tres sitios diferentes. Los dos peak mas intensos corresponden a un sitio, los dos siguientes a otro y finalmente los cuatro menos intensos pueden ser interpretados como una parte de un conjunto de seis peaks correspondientes a un sitio con desdoblamiento magnético. Usando este criterio se realizaron los ajustes cuyos resultados aparecen en la tabla VI.

Estos valores sugieren que el conjunto de 6 líneas corresponde a fierro natural ($I.S.=0.0$, $Split=10.66$) y que el par con $Q.S.=2.42$ corresponde a moléculas del tipo del Ferroceno. Para comprobar esto se analizará su comportamiento en función de la temperatura, esto aparece en la tabla VII.



Espectros Mössbauer tomados a la muestra "Polímero".
El barrido de velocidad es ± 13 mm/Seg.

TABLA VI

Polímero a 180 K

Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
0.61	0.43	12.8	0.45
2.42	0.52	5.1	0.31
10.80	0.08	0.9	0.36 (6 líneas)

TABLA VII

Par "Ferroceno"

Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
180	2.41	.52	5.1	0.31
120	2.40	.54	7.4	0.32
70	2.40	.55	9.7	0.36
40	2.40	.55	11.5	0.34
25	2.39	.55	12.2	0.34
13	2.38	.55	10.6	0.40

" Fierro "

180	10.80	.08	0.9	0.36
120	10.88	.10	1.0	0.29
70	10.87	.12	1.0	0.43
40	10.96	.11	1.0	0.33
25	10.98	.12	0.9	0.43
13	10.92	.08	1.0	0.29

La fig 6.7 muestra un gráfico de absorción total (absorción total * ancho) v/s T para el par de peak identificados como "Par Ferroceno".

Estos resultados son consistentes con la existencia de un sitio del tipo Ferroceno y además un sitio correspondiente a Hierro Natural, ligeramente perturbado; ya que su desdoblamiento es superior a 10.66 y su I.S. no es 0.0 como cabía esperar, esto último probablemente corresponda a Hierro que queda en el compuesto durante el proceso de síntesis. El sitio que se comporta como los ferrocenos se puede identificar como un polímero soluble de acuerdo con Belov.

El comportamiento del par de peak centrales en función de la temperatura aparece en la tabla VIII

TABLA VIII

Peak Interiores en función de la temperatura

Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
180	0.61	0.43	12.8	0.45
120	0.60	0.46	12.7	0.45
70	0.60	0.49	11.5	0.47
40	0.71	0.49	3.1	0.84
25	0.62	0.48	1.5	0.72
13	----	----	---	----

En esta tabla los valores de los parámetros correspondientes a 25 K son poco confiables ya que a esta temperatura los peak no están bien definidos.

De esta tabla y de la observación de la fig 6.6 es claro que los Peak centrales van desapareciendo a medida que disminuye la Temperatura y son reemplazados por un conjunto de 2 Espectros de 6 líneas, lo cual indica que estamos en presencia de una transición magnética. El comportamiento en función de la temperatura aparece en la tabla IX y en la fig 6.8 aparece un gráfico de absorción total v/s T para ambos subespectros magnéticos además del peak interior. En este gráfico se puede apreciar que la transición magnética ocurre entre 70 y 25 K.

TABLA IX

Subespectros magnéticos

Temp K	Q.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
180	15.24	0.41	0.1	2.21
120	15.18	0.63	0.2	0.11
70	15.67	0.49	0.4	0.38
40	15.74	0.42	0.7	0.73
25	15.66	0.44	0.9	0.69
13	16.04	0.47	1.8	0.61
120	14.61	0.41	0.3	1.38
70	14.71	0.46	0.4	1.25
40	13.78	0.48	1.0	1.04
25	14.16	0.49	1.9	1.15
13	14.53	0.51	3.3	0.95

En esta tabla, los valores de parámetros correspondientes a 120 y 180 K no son confiables pues estos Peaks presentan una absorción muy pequeña, de modo que la estadística para ellos es mala; esto se refleja en que los valores de los parámetros de ajuste tienen mucha incerteza.

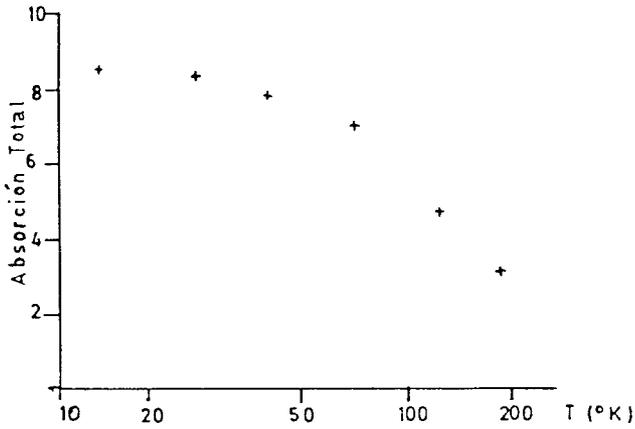
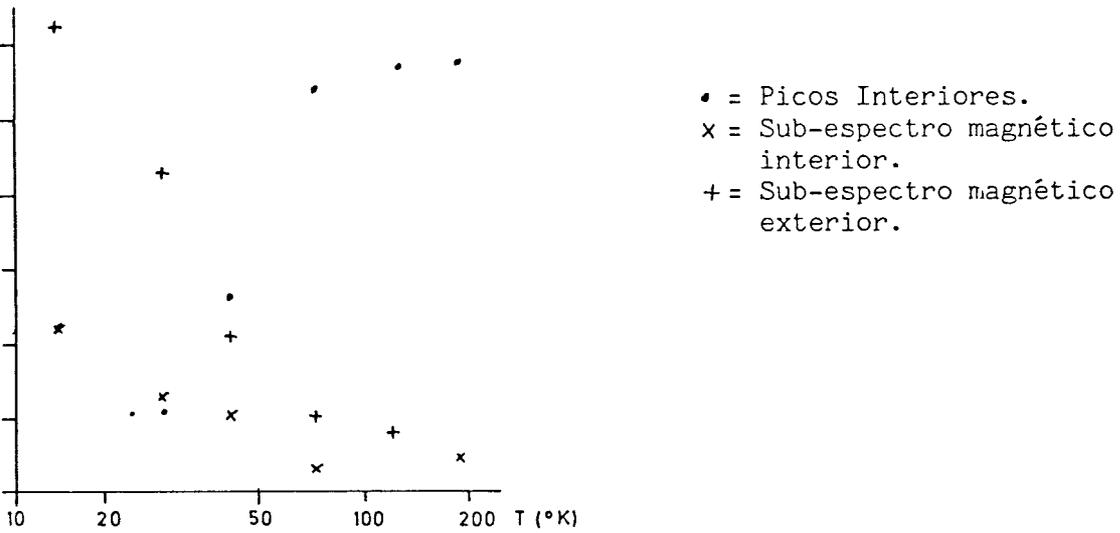


Gráfico absorción total v/s temperatura para el par de picos identificados como "Ferroceno". De acuerdo con Belov corresponden a Poliferroceno soluble.

Fig 6.7



• = Picos Interiores.
 x = Sub-espectro magnético interior.
 += Sub-espectro magnético exterior.

Gráfico absorción total v/s temperatura para los sub-espectros magnéticos y el pico interior. De acuerdo con Belov, corresponden a Poliferroceno Insoluble.

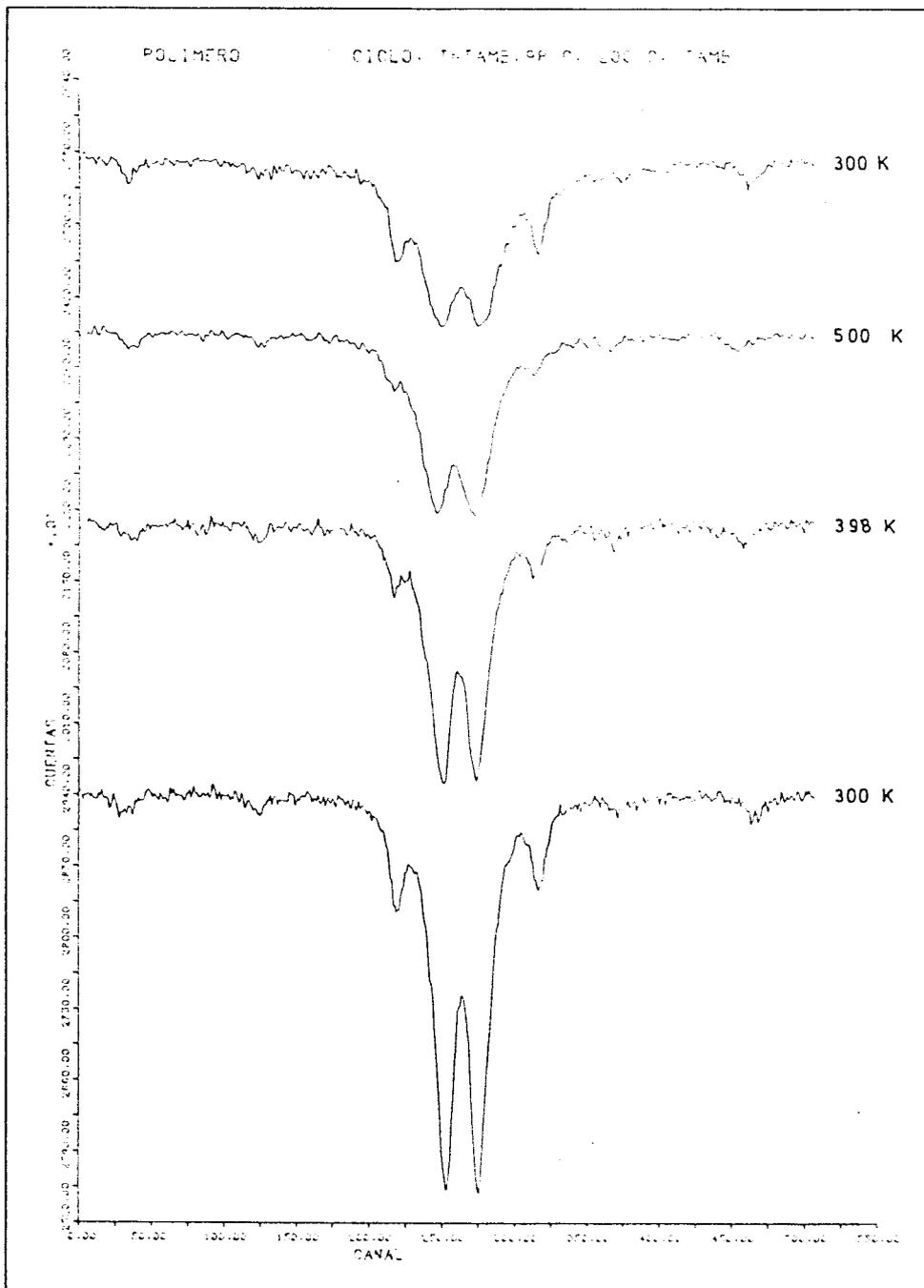
Fig 6.8

Los valores de estos parámetros indican la presencia de dos sitios distintos que tienen un comportamiento similar a altas temperaturas y corresponden a dos poliferrocenos insolubles.

Si se compara nuestra muestra con la estudiada por Belov se encuentra que en la nuestra existe una mayor proporción de poliferroceno insoluble (que es el que presenta la transición magnética a bajas temperaturas). Por otra parte en el trabajo citado el estudio se hace con temperaturas en el rango comprendido entre temperatura ambiente y N₂ líquido, en cambio nuestro análisis es entre 13 y 300K esto nos permite apreciar con claridad la transición magnética que ocurre la cual no es evidente en el trabajo citado.

Para caracterizar detalladamente esta transición se necesitan medidas de susceptibilidad magnética en el rango de 13 a 70K, lo cual no fue posible realizar; además es necesario purificar la muestra e intentar la separación de la fracción soluble y la insoluble. Esto último se puede intentar mediante cromatografía.

Para extender el conocimiento respecto al comportamiento de estos polímeros se procedió a tomarles espectros a temperaturas sobre la temperatura ambiente. En la fig 6.9 aparecen los espectros tomados a 100 y a 200 C junto con un espectro tomado a temperatura ambiente después del calentamiento, en la tabla X están los parámetros de los ajustes realizados. Allí se puede apreciar que el compuesto experimenta una descomposición, ya que los valores de los parámetros no son iguales antes y después del calentamiento. Este hecho es muy claro en los dos casos que corresponden a los poliferrocenos, ya que el ancho de línea aumenta mientras la intensidad disminuye, por su parte el subespectro correspondiente al Fe es poco afectado por el proceso de calentamiento, lo cual indica que este sitio es completamente independiente de los otros.



Espectros Mössbauer tomados a la muestra Polímero a temperatura sobre Tamb.. Aquí se aprecia que la muestra experimenta una descomposición.

Fig 6.9

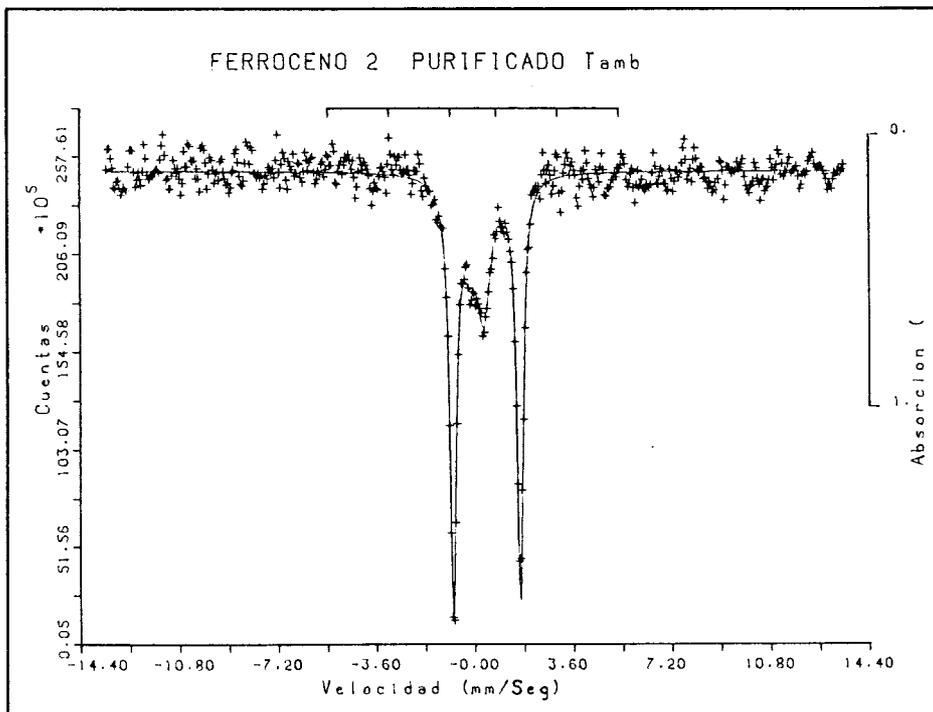
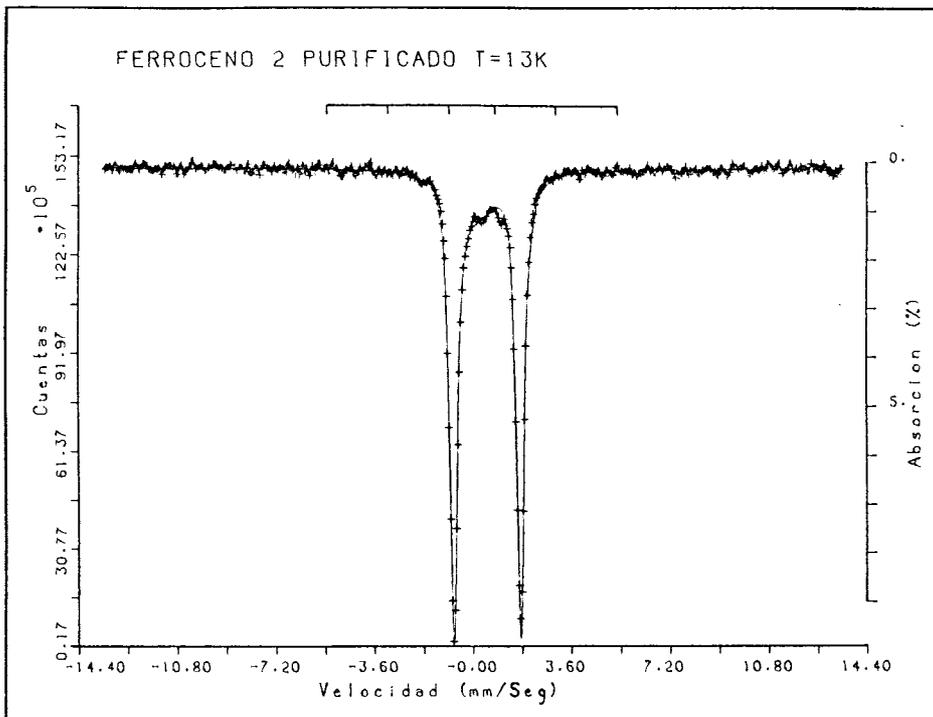
TABLA X

Polímero a altas Temperaturas

Temp C	O.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
100	0.63	0.31	7.6	0.46
	2.38	0.43	1.3	0.24
	10.42	-0.4	0.7	0.29
200	0.70	0.26	5.1	0.63
	2.42	0.40	0.7	0.25
	10.31	-0.09	0.6	0.29
Tamb	0.76	0.35	4.4	0.72
	2.40	0.46	2.1	0.30
	10.56	0.00	0.6	0.24

6.5 FERROCENO II

Debido a que el método de síntesis usado no permitió obtener los compuestos deseados, se probó un segundo método, obteniéndose esta vez el compuesto que aparece en la fig 5.11, al cual se le dio el nombre Ferroceno II. Este compuesto fue caracterizado usando N.M.R. y espectroscopía U.V., y pertenece a la familia de los ferrocenos puenteados que se buscaba. Los espectros Mossbauer tomados a él aparecen en la fig 6.10 y los valores de los parámetros correspondientes están en la tabla XI. Estos valores solo indican que estamos en presencia de un compuesto del tipo de los Ferrocenos.



Espectros correspondientes a la muestra Ferroceno II. a 13 y 300°K, con un barrido de velocidad de +/- 13 mm/Seg.

Fig 6.10

TABLA XI

Parámetros de ajuste Ferroceno II

Temp K	O.S. mm/Seg	I.S. mm/Seg	Abs %	Ancho mm/Seg
290	2.45	0.45	1.5	0.28
	----	-0.16 *	0.2	0.72
	----	0.36	0.5	0.62
13	2.44	0.53	9.5	0.33
	----	-0.16 *	0.2	1.02
	----	0.34 *	0.6	1.14

Este compuesto se espera transformar en uno de valencia mixta oxidando uno de los Fe ya que las pruebas realizadas mediante voltametría cíclica indican que existen dos potenciales de oxidación diferentes lo que significa que la molécula se puede oxidar parcialmente. En estos momentos se trabaja en encontrar un contra-ion que permita la oxidación parcial, esto se ha encontrado con el problema de que los potenciales de oxidación son muy cercanos y los contra-iones usados solo han permitido una oxidación completa.

Conclusiones

A pesar que el objetivo inicial de este trabajo fue el estudio de la deslocalización electrónica en compuestos de valencia Mixta de la familia de los Biferrocenos y no se logró cumplir ya que los métodos de síntesis intentados no dieron los resultados deseados dentro del plazo esperado, los resultados obtenidos en este trabajo pueden resumirse en la siguientes conclusiones.

1.- Se comprobó que los compuestos sintetizados presentan el comportamiento característico de los Ferrocenos: $IS \sim 0.4$, $QS \sim 2.4$ mm/Seg para los compuestos con oxidación +2 y $I.S. \sim 0.5$, $Q.S \sim 0$ en el caso que la oxidación es +3.

También se comprobó la escasa sensibilidad de los parámetros $I.S$ y $Q.S.$ a la sustitución en los anillos del ciclopentadienil; como el el caso del Ferroceno y el Ferroceno Metilado.

2.- El uso de la espectrometría Mossbauer asociada a la síntesis de este tipo de compuestos permite comprobar con rapidez el grado de transformación logrado en las reacciones de oxidación, lo que constituye una valiosa información para la evaluación de los métodos de síntesis.

3.- Los compuestos tipo poliferrocenos indudablemente presentan aún un interesante campo de estudio. Las observaciones realizadas en este trabajo extienden el rango de temperaturas por debajo de los 70 K, permitiendo observar una transición magnética por debajo de 40 K, la que no había sido observada en trabajos anteriores. Esta transición puede explicarse como un proceso de relajación paramagnética, asociada a un parámetro de relajación τ , en cuyo caso la variación de la temperatura de relajación puede efectuarse mediante un análisis de los aspectos Mossbauer similar al propuesto por Wickman (5).

Siguiendo un procedimiento en esta dirección, se intentó reproducir el comportamiento teórico empleando un programa (HARFI) para simular espectros de relajación. Este procedimiento no dió los resultados requeridos debido a la utilización de una simetría inadecuada para los sitios de la molécula estudiada. Un análisis mas detallado requiere de medidas de susceptibilidad magnética, con el objeto de distinguir entre una interacción ferromagnética y una antiferromagnética.

Otro logro de este trabajo fue dejar en operación un laboratorio para espectroscopía Mossbauer, que permite estudio en el rango de 13 a 1200K y además el Software necesario para el procesamiento de datos.

Referencias

- 1) K.Wada, et al J. Am. Chem Soc 92,6656 (1970)
- 2) H.Fraunfelder "Mossbauer spectroscopy and it applications"
IAEA, Viena 1971
- 3) M.Robin and P.Day Adv Inor Chem. Radioche 10, 247 (1967)
- 4) C.T. Dziobkosky et al Inor Chem 20, 679 (1981)
- 5) H.Wickman "Mossbauer Effect Methodology" Vol II p39 Editor
I.J.Gruverman
- 6) E.Shustorovich & Dyatkina, Soviet Phys Dok 128 p885 (1959)
- 7) Dahl & Ballhausen, Mat Fys Medd Dan Vid Selk 33, 5 (1961)
- 8) L Roothan, Rew Mod Phys 23,2 (1951) p69
- 9) L.Korecz et al. Inorg Chim Acta 9,209 (1974)
- 10) R.Prins, Mol Phys 19, 603 (1970)
- 11) F.Kaufman J.Am Chem Soc 92, 6198 (1970)
- 12) Belov, Dokl Akad Nauk SSSr 159, 831 (1964)
- 13) Korecz, L Proc Conf Appl Moss Effect. Tihany (1969) p 725