

Doc - R
1977
C1

ISOMERIA ESTRUCTURAL EN ALGUNOS
COMPLEJOS DE $Fe(II)$ EN ALTO SPIN

TESIS
ENTREGADA A LA
UNIVERSIDAD DE CHILE
EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS
PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

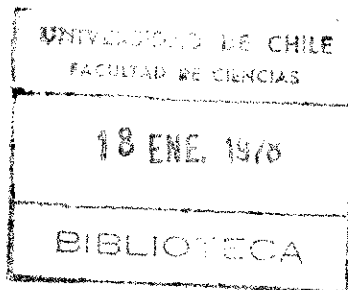


FACULTAD DE CIENCIAS

DJ-221428

POR
RAMON OSVALDO LATORRE DE LA CRUZ
NOVIEMBRE. 1977

PATROCINANTE : DR. JUAN ALBERTO COSTAMAGNA MARTRA





UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Comisión de Doctorado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

RAISON LATORRE DE LA CRUZ

ha sido aprobada por el Comité Informante de Tesis como requisito de Tesis para el Grado de Doctor en Ciencias con Mención en QUIMICA en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 19 de Noviembre de 1977.

Dr. Juan Costamagna
Patrocinante de Tesis

Carlos Andrade

Dr. Carlos Andrade
Comisión Informante de Tesis

Dr. Martín Contreras
Comisión Informante de Tesis

Dr. Guillermo González
Comisión Informante de Tesis

Dr. Herbert Massaann
Comisión Informante de Tesis

Dr. Enrique Franck
Comisión Informante de Tesis
srp/

AGRADECIMIENTOS

A las siguientes personas les agradezco por sus enseñanzas y su gran colaboración en la realización de esta Tesis :

Dr. Carlos Abeledo,
Dr. Richard B. Frankel,
Dr. Enrique Frank
Dr. William M. Reiff y
Dr. Juan A. Costamagna, quien no sólo ha sabido dirigirme, sino me ha brindado con toda su amistad.

A las siguientes personas, por la discusión y ayuda en parte de este trabajo:

Dr. Simon Foner,
Lic. Mario Weber,
Dr. Boris Chornik
Dr. Anthony Vander Voet e
Ing. Carlos Grahman.

A las siguientes instituciones donde se realizó este trabajo :

Departamento de Física, Fac. De Cs. Fis. y Mat., Universidad de Chile,
Magnet Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts,
Department of Chemistry, Northeastern University, Boston, Massachusetts.

A las siguientes instituciones por el financiamiento de esta investigación :

Forge Foundation,
Ford Foundation,
Organización de los Estados Americanos,
Department of Health, Education and Welfare,
Petroleum Research Foundation,
Research Corporation,
Servicio de Desarrollo Científico y Creación Artística,
Universidad de Chile,
Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas
de la Universidad Técnica del Estado,
Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

A Marcela Biagini A. por su gran paciencia y comprensión.

INDICE DE MATERIAS

	Pag.
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	viii
Glosario	x
Resumen	xii
Introducción	1
1.1 Del estudio estructural de compuestos de coordinación	1
1.2 Efecto Mössbauer	3
1.3 Parámetros Mössbauer que serán usados en este trabajo	10
1.3.1 Corrimiento Isomérico	10
1.3.2 Tensor de gradiente de campo	12
1.3.3 Contribución del ligando al tensor GCE	14
1.3.4 Contribución electrón valencia al tensor GCE	15
1.3.5 Desdoblamiento cuadrupolar	20
1.3.6 Interacción cuadrupolar	21
1.3.7 Aplicación de campo y signo de V_{zz}	23
1.4. Aplicación en el estudio de complejos al to spin de Fe(II)	23
II Estudio de algunos complejos de perclora to de Fe(II)(tiourea substituida) ₆	25
2.1 Experimental	25
2.2 Equilibrio termal entre dos isómeros	27
2.3 Interacciones cuadrupolares y el estado electrónico fundamental	33

INDICE DE MATERIAS (CONTINUACION)

2.4	Espectros Mössbauer en campos magnéticos externos	34
2.5	Naturaleza de la transición: ¿desorden del perclorato?	40
III	Cinética y termodinámica para la transfor mación del estado fundamental del comple jo FeDCTU	43
3.1	Introducción	43
3.2	Experimental	44
3.3	Resultados y discusión	44
3.4	Parámetros termodinámicos	50
3.5	Parámetros cinéticos	53
3.6	Discusión	60
3.7	Conclusiones	62
IV	Cinética y termodinámica en el cambio de <u>ni</u> vel fundamental del $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$	63
4.1	Introducción	63
4.2	Experimental	64
4.3	Resultados y discusión	64
V	Otro caso : El $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-dibutiltiourea})_6(\text{ClO}_4)_2$	72
VI	Conclusiones finales	78
6.1	Discusión	78
6.2	Trabajos futuros y posible aplicación	80
	Apéndice I	84
	Apéndice II	86
	Bibliografía	95

LISTA DE TABLAS

	pág
I. $-\text{Log}(E_R)$ en función de la masa atómica del emisor y de la energía del fotón.	5
II. Energías correspondientes a la primera transición nuclear, de retroceso (E_R) y de Einstein (E_E) para dos isótopos de hierro.	8
III. Elementos GCE para orbitales d.	16
IV. Matriz hamiltoniana para ^{57}Fe en el estado excitado ($I=3/2$); en unidades de $eQV_{zz}/12$.	21
V. Análisis de algunos percloratos de Fe(II) con tioureas sustituidas.	26
VI. Parámetros Mössbauer para distintos complejos de perclorato de Fe(II)(tiourea sustituida) ₆ .	29
VII. Efecto de distorsiones axiales en el campo cristalino sobre el signo de V_{zz} .	36
VIII. Parámetros para el FeDCTU.	38
IX. Variación de las concentraciones relativas de los estados <u>A</u> y <u>B</u> con el tiempo a diferentes temperaturas.	49
X. Parámetros termodinámicos para la reacción $B(\text{elongado}) \rightleftharpoons A(\text{contraído})$	50
XI. Parámetros cinéticos a partir de las concentraciones relativas promedio.	56
XII. Parámetros cinéticos obtenidos por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación (39).	57

LISTA DE TABLAS (CONTINUACION)

XIII.	Concentraciones relativas de <u>A</u> a diferentes tiempos para cada temperatura en el complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$.	65
XIV.	Parámetros Mössbauer para el FeDBTU.	72
XV.	Factores de conversión de energía.	94

LISTA DE FIGURAS

	pág.
I. E_R en función de la energía del fotón emitido por átomos con tres masas atómicas diferentes.	5
II. Diferencia de energía entre emisor y absorbente debido al corrimiento isomérico.	11
III. Configuración electrónica para un electrón d en simetría tetraédrica con ligera distorsión.	18
IV. Posibles configuraciones para ser usadas por el método uni-electrónico : a) Fe^{2+} en alto spin octaédrico, b) Fe^{2+} en alto spin tetraédrico y c) Fe(III) en bajo spin.	19
V. Esquema de niveles de energía nuclear para el desdoblamiento cuadrupolar del ^{57}Fe , para $\eta = 0$.	22
VI. Espectros Mössbauer del FeDCTU a 77 y 300 K de temperatura.	28
VII. Momento magnético efectivo (μ_{eff}) del FeDCTU en función de la temperatura.	31
VIII. Espectros Mössbauer del FeDCTU a a) 205 y b) 225 K de temperatura.	32
IX. Espectros Mössbauer del FeDCTU a 77 K de temperatura bajo un campo magnético axial de 20 kOe.	37
X. Espectro Mössbauer del FeDCTU a 300 K de temperatura bajo un campo magnético axial de 20 kOe.	37
XI. Diagrama de energías para la forma <u>A</u> y <u>B</u> del FeDCTU.	39
XII. Espectros Mössbauer del FeDCTU a 205 K de temperatura a) 9, b) 17, c) 24, d) 36 horas después de bajar desde 300 K.	45

LISTA DE FIGURAS (CONTINUACION)

XIII.	Espectros Mössbauer del FeDCTU a a) 205, b) 195, c) 190, d) 180, e) 175, f) 170 K de temperatura, una vez alcanzado el equilibrio.	46
XIV.	Tanto por uno de <u>B</u> en función de la temperatura y del tiempo para una misma muestra.	48
XV.	$\ln(K)$ vs T^{-1} para el FeDCTU.	52
XVI.	Variación de la concentración relativa promedio del estado <u>A</u> con el tiempo a diferentes temperaturas.	54
XVII.	Concentración de <u>A</u> en función del tiempo a diferentes temperaturas para el FeDCTU.	58
XVIII.	k_1 vs T^{-1} para el FeDCTU.	59'
XIX.	Espectros Mössbauer del $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ a a) 235, b) 237, c) 239, d) 239,5, e) 240 f) 241 K de temperatura, una vez alcanzado el equilibrio.	66
XX.	$\ln(K_{\text{eq}})$ en función de T^{-1} y de K_{eq} vs T^{-1} para el acuocomplejo de Fe(II).	69
XXI.	Espectros Mössbauer a 77 y 4 K de temperatura para el FeDBTU.	74
XXII.	Mezcla de estados de spin por baja de simetría.	76
XXIII.	Esquema del circuito para el análisis de un espectro de una fuente radioactiva.	87
XXIV.	Relación entre el desplazamiento del sistema, la señal de velocidad y el correspondiente número de canal.	89

GLOSARIO

TERMINO	SIMBOLO	UNIDAD	DEFINICION
Desdoblamiento cuadrupolar	$\Delta E, Q.S.$	mm/s	Interacción hiperfina entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico
Corrimiento isomérico	$\delta, I.S.$	mm/s	Desplazamiento del centro del espectro de resonancia respecto a un patrón
Ancho de línea	Γ	mm/s	Ancho a la altura media de la línea de un espectro
Fracción libre de retroceso	f	%	Fracción de todos los rayos gamma de la transición Mössbauer que son emitidos, f_S , o absorbidos, f_A , sin retroceso.
Campo magnético externo	H	oersted	Valor del campo aplicado.
Energía de la radiación gamma	E_γ	keV	Energía de los fotones emitidos por el núcleo en kiloelectrón-volt
Tensor de gradiente de campo eléctrico	GCE		Tensor que describe el gradiente de campo especificado por η y V_{zz} en adición a los ángulos de Euler que especifican la orientación del tensor
Componente principal del tensor de gradiente de campo	V_{zz}	V/cm ²	$V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2 = eq$
parámetro de asimetría	η		$(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$

GLOSARIO (CONTINUACION)

Momento cuadrupolar nuclear	Q	barn(b)	parámetro que describe la forma de la distribución de carga nuclear
Constante específica de velocidad de reacción	k_1	s^{-1}	
Constante específica de velocidad inversa	k_{-1}	s^{-1}	
Constante de equilibrio	K, K_{eq}		
Variación de la entalpía	ΔH	cal/mol	
Variación de la entalpía media	$\Delta \bar{H}$	cal/mol	
Variación de la entropía	ΔS	u.e.	
Variación de la entropía media	$\Delta \bar{S}$	u.e.	
Variación de la energía libre	ΔG	cal/mol	
Energía de retroceso	E_R	eV	Cantidad de energía que adquiere un sistema al emitir o absorber un fotón
Energía Doppler	E_D	eV	$E_D = E\bar{v}/c$; donde E es la energía de la radiación, \bar{v} la velocidad relativa entre fuente emisora y observador y c la velocidad de la luz.
Energía de Einstein	E_E	eV	Energía característica de un cristal.
Temperatura de Einstein	θ_E	K	$\theta_E = E_E/k$; donde k es la constante de Boltzmann
Incerteza en la energía	ΔE	eV	$\Delta E \Delta t \gg \hbar$; donde Δt es la incerteza en el tiempo y \hbar es la constante de Planck

RESUMEN

El estudio por espectroscopía Mössbauer del $\text{Fe(II)(N,N'-díciclohexitiourea)}_6(\text{ClO}_4)_2$ (FeDCTU , de aquí en adelante) muestra la existencia de dos isómeros; uno estable a bajas temperaturas ($T < 200 \text{ K}$), forma A, con desdoblamiento cuadrupolar $\Delta E = 3,31 \text{ mm/s}$; el otro, forma B, estable a mayores temperaturas, con $\Delta E = 1,32 \text{ mm/s}$. Para $200\text{K} < T < 300\text{K}$ se observa que ambas especies coexisten con una relación B/A creciente al aumentar la temperatura. Los valores de ΔE son característicos de Fe^{2+} con estado fundamental singulete y doblete orbital para A y B respectivamente. El corrimiento isomérico y la susceptibilidad magnética de este y otros complejos con tioureas substituidas indican que el Fe(II) , en este tipo de compuestos, está en alto spin en ambos isómeros. Espectros infrarrojos señalan que el Fe está enlazado al azufre de cada ligando. Espectros Mössbauer con aplicación de campo magnético externo muestran que el signo del componente principal del tensor de gradiente de campo eléctrico es negativo para A y positivo para B y que el parámetro de asimetría de ese tensor es muy cercano a cero en ambos casos. La única interpretación consistente con los resultados está en suponer que habría una distorsión trigonal de la coordinación octahédrica del Fe^{2+} para ambos isómeros. En la forma A la distorsión es tal que el orbital con deformación "prolata" (t_{2g}^0) está a menor energía; mientras que en la forma B el orbital doblemente degenerado (t_{2g}^+) y (t_{2g}^-) "oblatamente" deformado está a menor energía. Esto sugiere que un componente de campo ligando, Δ , de signo variable, va de una compresión ($\Delta > 0$) a lo largo del eje trigonal a bajas temperaturas, a una elongación

($\Delta < 0$) a mayores temperaturas. La transición es discutida en términos de perturbaciones sobre la esfera de coordinación, posiblemente inducidas por cambios en el enlace hidrógeno de las aminas hacia los aniones percloratos, dependientes de la temperatura.

La región de temperatura donde aparecen ambas especies simultáneamente es estudiada por espectroscopía Mössbauer en función del tiempo, obteniéndose los siguientes parámetros termodinámicos para la transformación: $\Delta H = -4520 \pm 120$ cal/mol y $\Delta S = 20,5 \pm 0,1$ ue. Los parámetros cinéticos satisfacen las condiciones de contorno: $k_1(T = 0) \rightarrow \infty$ y $k_1(T \sim 230K) \rightarrow 0$, pero k_1 no obedece al comportamiento clásico ya que aumenta al bajar la temperatura según la relación $k_1 = (m/T) + p$, donde m y p son constantes. k_{-1} no se puede medir directamente, pero se puede obtener usándose la relación $k_{-1} = k_1/K$ formalmente correcta.

Los resultados son discutidos en función de posibles transiciones no radiativas al subir la temperatura, con cierto grado de cooperativismo entre la red y el complejo al bajar la temperatura.

Se extiende el estudio al $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ que presenta un comportamiento similar al FeDCTU. La cinética fue imposible de seguir por el mismo método debido a la alta velocidad de transformación. El análisis estadístico de los valores de K_{eq} a distintas temperaturas muestra que los parámetros termodinámicos así determinados presentan valores demasiado altos comparados con el FeDCTU. Los resultados indican que en el acuo complejo, a diferencia con el FeDCTU, estaría involucrada una posible transición de fase.

El $\text{Fe}(\text{II})(\text{N,N}'\text{-dibutiltiourea})_6(\text{ClO}_4)_2$ muestra un comportamiento parecido al FeDCTU por encima de los 200K de temperatura. Por debajo de esa temperatura aparecen líneas adicionales que sugieren que a bajas temperaturas habría tres especies con desdoblamiento cuadrupolar semejante ($\Delta E \approx 3,3$ mm/s) pero

con corrimientos isoméricos diferentes : 1,2 mm/s , 1,1 mm/s y 0,8 mm/s respectivamente. Esto se interpreta - en primera a aproximación - en términos de una posible baja en el spin total, apareciendo especies que presentarían estados tripletes como niveles fundamentales, cuando baja la temperatura.

I INTRODUCCION

1.1. DEL ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DE COORDINACION

El problema con que se encuentra el investigador al tratar de dilucidar estructuras o dilemas relacionados con la distribución de los átomos en moléculas, cristales, etc., es frecuentemente decidir cual o cuales serán las herramientas que ofrecerán la mejor información del sistema en estudio.

En las últimas décadas han aparecido algunas técnicas que, en muchos casos, se puede afirmar que son únicas - fundamentalmente - por su gran resolución. Se pueden mencionar : resonancia paramagnética electrónica (RSE), resonancia magnética nuclear (RMN) y efecto Mössbauer, como algunas de ellas que, junto a los ya clásicos rayos X, espectroscopía electrónica, infrarroja en toda su gama y magnetoquímica, permiten obtener una gran información, lo que lleva a elaborar y/o mejorar modelos estructurales cada vez con mejor aproximación.

Una de esas técnicas, la espectroscopía Mössbauer, en los últimos 15 años está siendo usada cada vez con mayor frecuencia por los químicos, como se puede apreciar en los diferentes aspectos de esa espectroscopía en conexión con conceptos en química.⁽¹⁻⁵⁾ En esta tesis se describe el uso de ella para intentar resolver algunos problemas en complejos químicos que, aparentemente, no son posibles de visualizar y clarificar por medio de otras técnicas.

Una discusión acabada y la evolución en el desarrollo de la química inorgánica moderna del concepto de compuesto de coordinación o complejo se puede encontrar en el libro de Cotton y Wilkinson.⁽⁶⁾ Este tipo de compuesto se puede definir como un ión o

átomo central (M) enlazado de alguna manera a uno o varios ligandos (L, L', L'', etc.); en muchos complejos M es un elemento electropositivo⁽⁷⁾ y, en la mayor parte de los casos, es un ión de metal de transición, mientras que L es un ión o una molécula neutra.

Algunos de los problemas típicos de la química de coordinación tienen que ver con: a) el número y el ordenamiento de los ligandos en un complejo y b) la naturaleza del enlace químico.

La más simple y, al mismo tiempo fundamental pregunta, está relacionada con la carga efectiva del ión central en el compuesto. Un paso más adelante, es considerar la estructura electrónica de ese ión, tomando en cuenta las perturbaciones que provoca el campo eléctrico de los ligandos. Aquí la teoría del campo ligando pretende determinar las funciones de onda del estado de energía fundamental del átomo central.

En una aproximación más elaborada, tal como la teoría de orbitales moleculares, el propósito es establecer los niveles de energía y la distribución de carga tanto del ión central como de los ligandos. El uso de una o de la otra aproximación dependerá en gran medida del problema presente y, como veremos en secciones posteriores, para el caso que aquí se intenta resolver suficiente (y necesaria) la teoría del campo ligando.

En todos los métodos espectroscópicos se pueden usar dos vías extremas: Una de ellas consiste en basarse en las reglas de selección y argumentos de simetría del átomo central; la otra, es realizar un análisis detallado que involucre la estructura electrónica de la molécula como un todo.

Usando el primer método derivamos datos para configurar la arquitectura molecular, estados de valencia, naturaleza del ligando, etc. En el otro caso, como en RSE, la interpretación de los datos espectrales requieren de la localización de un electrón desapareado en un nivel de energía electrónica dada. Por

esta razón, en ese método espectroscópico, los datos son derivados a través de un análisis de la estructura electrónica como un todo.

La espectroscopía Mössbauer tiene un carácter dual. Las interacciones hiperfinas (véase sección 1.3), que son la base de este tipo de espectroscopía, están sujetas a reglas de selección y argumentos de simetría. Las reglas de selección asignan distintos rangos de valores del corrimiento químico (corrimiento isomérico (IS)) para diferentes estados de oxidación de un elemento.

Otras interacciones hiperfinas, como el acoplamiento cuadrupolar y el desdoblamiento magnético hiperfino son funciones también del estado de oxidación del elemento, pero de una manera que tiene más relación con el contorno o los vecinos del átomo Mössbauer.

En el presente caso, nuestro estudio se centra en cierto tipo de complejos de Fe(II) que presentan la característica de ser alto spin. Entonces estamos en una posición favorable ya que uno de los elementos de transición más importantes es justamente el hierro, del cual su isótopo ^{57}Fe está en una concentración relativamente alta en la naturaleza (2,17 %) y este es el isótopo más favorable - hasta aquí encontrado - para la espectroscopía Mössbauer.

Además, gran parte de los argumentos están basados en las interacciones hiperfinas y por esto se hace necesario describir en las siguientes secciones, tanto la espectroscopía Mössbauer, como las interacciones hiperfinas señaladas.

1.2. EFECTO MÖSSBAUER

En estos momentos hay un número tan grande de buenas introducciones al efecto Mössbauer y sus aplicaciones que pareciera una simple copia dar nuevamente los fundamentos de esa espectroscopía. Una excelente introducción elemental la ofrecen P. G. Debruner y H. Fraunfelder⁽⁸⁾ que hace innecesaria más claridad.

De todas maneras, aquí haremos algunas consideraciones sobre

algunos tópicos, en lo que se refiere a los fundamentos de esa espectroscopía.

El paso de un estado excitado (E_e) al estado base o fundamental de energía (E_f) en un átomo (o más general, un sistema) puede traducirse en la emisión de un fotón con energía E . El efecto contrario, esto es, la captación de ese fotón por un sistema idéntico al emisor es lo que se denomina absorción resonante.

Un estudio de ambos procesos nos lleva a suponer la siguiente situación:

Sea un átomo de masa m , libre y sin movimiento previo, que emite un fotón; entonces se debe cumplir que

$$m\vec{v} = \vec{E}/c \quad (1)$$

que corresponde a la conservación de la cantidad de movimiento, v corresponde a la velocidad del emisor después de la transición y c es la velocidad de la luz. Elevando al cuadrado y dividiendo por 2 la ecuación (1) se tiene :

$$\frac{m\vec{v}^2}{2} = E^2/2mc^2 \quad (2)$$

Esto es, la emisión de un fotón involucra un movimiento de retroceso de la fuente emisora, lo cual se traduce en una pérdida de energía ($E_R = E^2/2mc^2$) en aquella correspondiente a la transición ($E_o = E_e - E_f$). Así, la energía del fotón emitido será

$$E = E_o - E_R \quad (3)$$

De la misma manera, para que ocurra una absorción resonante, la energía (E') que deberá llevar el fotón incidente deberá ser

$$E' = E_o + E_R \quad (3')$$

y si suponemos que $E_o \approx E \approx E'$, el desplazamiento de la línea de absorción respecto a la de emisión es $2E_R$.(9)

Creemos interesante comparar valores de E_R en función de la energía de emisión para distintas masas atómicas como se ve a continuación en la Tabla I y figura 1.

Tabla I. $-\log(E_R)$ en función de la masa atómica y de la energía del fotón

MASA (u.m.a.)	ENERGIA				
	0,1	10	10^3	10^5	10^6 (eV)
1,00	11,3	7,3	3,3	-0,7	-2,7
50,00	13,0	9,0	5,0	1,0	-1,0
100,00	13,3	9,3	5,3	1,3	-0,7
200,00	13,6	9,6	5,6	1,6	-0,4

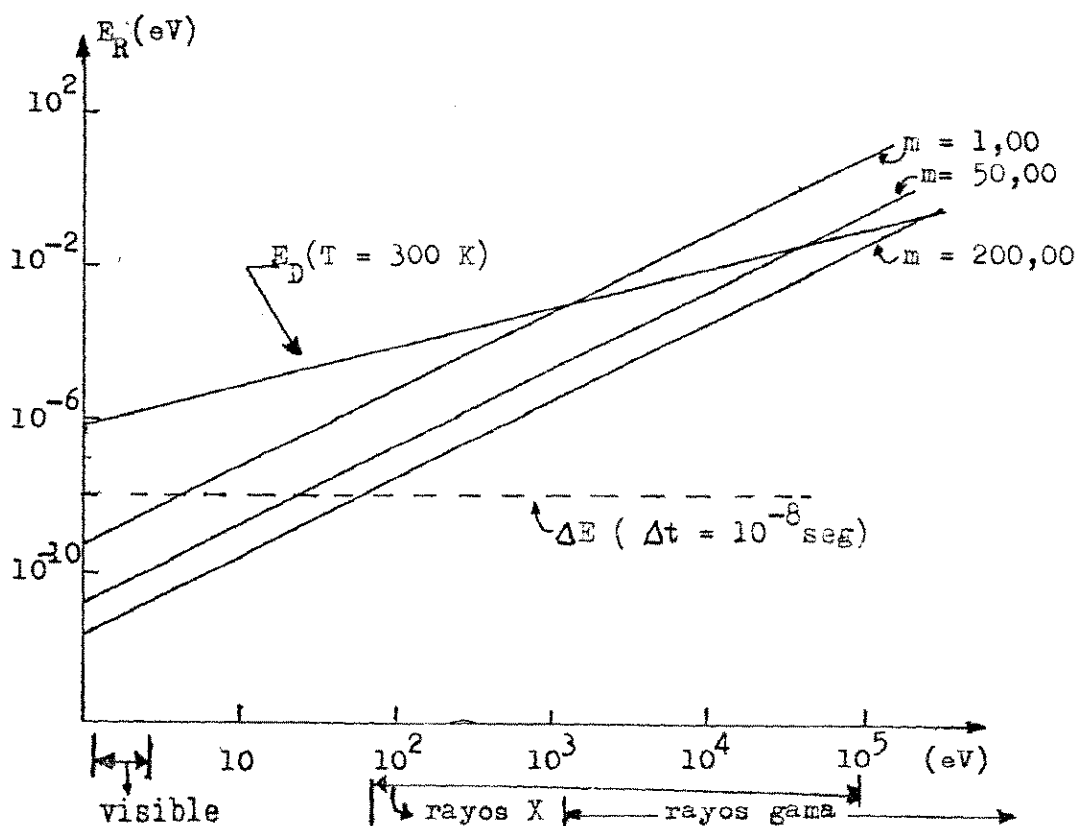


Figura I. Energía de retroceso (E_R) en función de la energía del fotón emitido por distintos átomos. E_D corresponde a la energía Doppler y ΔE a la incerteza en la energía.

El corrimiento de las líneas debido al retroceso significará que difícilmente pueda haber absorción resonante. Pero, todo nivel de energía atómico o molecular presenta un ensanchamiento debido al principio de incerteza. Así, la energía del nivel excitado presenta un ancho que puede ser calculado aplicando ese principio según

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2},$$

donde ΔE es la incerteza en la energía y Δt es del orden del tiempo de vida media del estado en consideración. En el caso del nivel fundamental, $\Delta E = 0$ ya que Δt se puede considerar infinito.

Weisskopf y Wigner⁽¹⁰⁾ trataron este problema y encontraron que el ancho medio de la línea corresponde a la altura media de la distribución de energía; entonces, la línea presenta un contorno "lorentziano" o de "Breit-Wigner" descrito por

$$I(E) = k \frac{\Delta E}{2} \left(\frac{1}{((E - E_0)^2 + (\Delta E/2)^2)} \right), \quad (4)$$

donde $I(E)$ es la intensidad de la línea a la energía E , k es una constante, E_0 es la energía a la máxima intensidad y ΔE corresponde al ancho medio, llamado también ancho natural de línea.

Si la vida media del estado excitado es del orden de 10^{-8} segundos, el ancho natural es $6,58 \cdot 10^{-8}$ eV; entonces es posible lograr absorción resonante para cualquier átomo hasta el rango de la luz visible (véase figura 1), tal como fué demostrado por Wood en 1904, usando las líneas D del sodio.⁽¹¹⁾ A mayores energías la posibilidad de absorción resonante es cada vez menor.

En los párrafos anteriores hemos considerado al átomo como si estuviese inmóvil antes de la emisión; sin embargo, en el estado gaseoso los átomos se mueven con una velocidad \vec{V} , correspondiente a

$$\vec{V} = (3kT/m)^{1/2}, \quad (5)$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K), T es la temperatura y m la masa del átomo. Entonces, si el átomo se está

moviendo con una velocidad \vec{V} respecto a la dirección de la emisión, la energía, E , de la radiación sufrirá un corrimiento (E_D) por efecto Doppler correspondiente a :⁽⁸⁾

$$E_D = \vec{V}(\vec{E}/c), \quad (6)$$

donde c es la velocidad de la luz.

El movimiento de las partículas en un gas tiene cualquier dirección. Entonces, tanto la línea de absorción como la de emisión estarán centradas en E , pero, con un ancho lo suficientemente grande como para permitir que ocurra absorción resonante a mayores energías del fotón. Lo dicho anteriormente se ilustra en el gráfico de la figura 1 para E_D en el caso de gases que están a una temperatura de 300 K.

Con fotones gamma, de energías superiores a 1 keV, se puede lograr resonancia aprovechando este principio :⁽¹²⁾

- a) calentando fuente y/o absorbente,
- b) moviendo la fuente a altas velocidades en dirección del absorbente y
- c) aprovechando efectos nucleares previos de alta energía para provocar un movimiento del átomo emisor,

con resultados poco satisfactorios en general.⁽⁸⁾

Mössbauer,⁽¹³⁾ al estudiar la absorción de fotones gamma de 129 keV en ^{191}Ir , observó que se obtenía mayor absorción resonante al bajar la temperatura; esto es, todo lo contrario de lo previsto. A continuación, al mover la fuente radiactiva a diferentes velocidades relativas respecto al absorbente, obtuvo un espectro de absorción que presentaba una línea con un ancho igual al ancho natural.

Para comprender estos hechos y la aparente contradicción, se expondrán algunas ideas sobre el estado sólido que, para los fines de esta tesis, basta el modelo de Einstein.

En un cristal, los átomos que lo constituyen están vibrando con una energía que depende de la temperatura. Esa

energía está cuantizada y presenta valores

$$E_f + nE_E, \quad n = 0, 1, \dots$$

donde E_E es la energía de Einstein que se puede obtener usando la expresión

$$E = \hbar \omega = \hbar \vec{v} / \lambda \quad (7)$$

donde ω es la frecuencia de vibración, $2\pi\lambda$ es la longitud de onda de propagación y \vec{v} su velocidad. Si la distancia entre los átomos del cristal es a , se puede suponer que la longitud de onda es $\lambda = 2a$, entonces,

$$E_E = \pi \hbar \vec{v} / a \quad (8)$$

Tomando como ejemplo al hierro con $a = 2,9 \text{ \AA}$ y si \vec{v} corresponde a la velocidad del sonido, que en el caso del hierro es de 5960 m/seg,

$$E_E(\text{hierro}) = 0,04 \text{ eV.}$$

A continuación comparemos las diferentes energías involucradas cuando ocurre una transición entre el primer estado excitado y el fundamental en núcleos de ^{57}Fe y ^{58}Fe , como se observa en la Tabla II :

	^{57}Fe	^{58}Fe
Energía ($E_e - E_f$)	14,4 keV	800 keV
E_R	0,002 eV	6 eV
E_E	0,04 eV	0,04 eV

Tabla II. Energías correspondiente a la primera transición nuclear, de retroceso (E_R) y de Einstein (E_E) para dos isótopos de hierro.

De estos valores se puede deducir una diferencia crucial entre ambos isótopos : para el ^{58}Fe la energía de retroceso es mayor que la energía de Einstein; el átomo, al emitir o absorber fotones gamma, puede entregar energía a la red y así cambiar de modo de vibración, provocando un corrimiento Doppler en la energía del fotón. Lo inverso ocurre con el ^{57}Fe donde el sólido no puede aceptar esa cantidad de energía de retroceso, la red no podrá variar su modo de vibración y el fotón gamma escapará con toda su energía E_0 .

De todas maneras, la posibilidad que el sólido se excite no es nula aun cuando $E_R \ll E_E$. Entonces, es posible demostrar⁽¹⁴⁾ que la probabilidad que una emisión ocurra sin pérdida de energía por retroceso, $P \sim e^{-(E_R/E_E)}$, es grande en el caso del ^{57}Fe .

En las consideraciones anteriores se debe tener en cuenta que la temperatura a la cual debe estar el sólido es tal que $T \ll \theta_E$, donde θ es la temperatura de Einstein definida como

$$\theta_E = E_E/k, \quad (9)$$

con un valor de aproximadamente 500 K para el hierro.

Por otra parte, al considerar que de todas maneras se debe cumplir con las leyes de conservación de la energía y de la cantidad de movimiento, la masa corresponderá a la del cristal como un todo, entonces, la energía de retroceso se hace despreciable. El mismo razonamiento para explicarnos la absorción nos lleva de inmediato a comprender el efecto Mössbauer.

Un estudio más amplio del estado sólido en relación con el efecto Mössbauer se puede encontrar en el trabajo de Lustig⁽¹⁴⁾ que aquí no consideraremos, pues nos alejaría bastante de nuestros propósitos.

El hecho de que el fotón gamma lleve toda la energía que cooresponde al paso $E_e \rightarrow E_f$ del emisor y que el sistema absorbente necesite sólo esa cantidad de energía, permite que tanto el espectro de emisión como el de absorción coincidan perfectamente, centrados en E_0 con un ancho de línea igual al ancho natural.

Este fenómeno lleva a una interesante paradoja pues, para observarlo es necesario ahora usar el efecto Doppler para destruir la absorción y no para obtenerla como se hacía antes de Mössbauer. Para explicar esto último, recordemos que

$$E_D = \vec{V}(\vec{E}/c),$$

entonces, en el caso de velocidades lineales del emisor respecto al

absorbente, deberán hacer variar la energía del fotón. En el caso del fotón de 14,4 keV proveniente del ^{57}Fe el corrimiento de la energía será $4,8 \cdot 10^{-8}$ eV/mm/seg (por unidad de velocidad). El ancho natural de línea para esa transición nuclear es $4,67 \cdot 10^{-9}$ eV, entonces, una velocidad de 0,1946 mm/seg cubre el ancho medio de línea y el espectro de absorción tiene un contorno "lorentziano".

1.3 PARAMETROS MOSSBAUER QUE SERAN USADOS EN ESTE TRABAJO

Centraremos nuestra atención en los siguientes parámetros que son posibles de obtener a partir de la espectroscopía Mössbauer y que corresponden a las llamadas interacciones hiperfinas. Estas son de interés para el químico ya que son provocadas por la interacción entre la "hube" electrónica y el núcleo.

1.3.1 CORRIMIENTO ISOMERICO

En la década pasada se consideró al corrimiento químico o corrimiento isomérico (IS) como una herramienta de gran valor para el estudio de compuestos químicos.^(2,3,4,7) Se manifiesta como un corrimiento del centroide del espectro de resonancia debido a la interacción entre la distribución de carga del núcleo y aquellos electrones que tienen una posibilidad finita de ser encontrados en la región nuclear (los electrones s).

Se puede demostrar⁽¹⁵⁾ que este corrimiento se puede expresar como

$$IS = F(Z) \frac{\Delta R}{R} (\psi_f^2(0) - \psi_a^2(0)), \quad (10)$$

donde $F(Z)$ depende sólo de parámetros nucleares, $\Delta R/R$ es el cambio relativo en el radio de la distribución de carga por efecto de la transición desde el estado fundamental al excitado, $\psi_f^2(0)$ y $\psi_a^2(0)$ son las densidades de carga electrónica total en el núcleo del absorbente y de la fuente respectivamente. Esto se puede visualizar

cualitativamente en la figura II

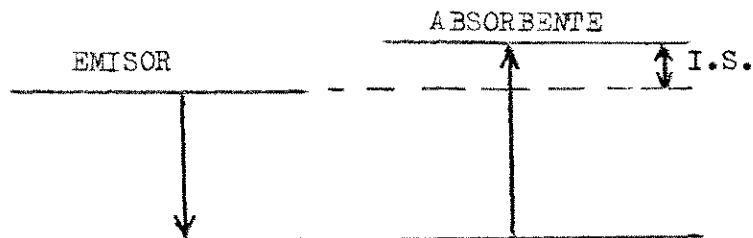


Figura II

Diferencia de energía entre emisor y absorbente
debida al corrimiento isomérico.

Esta diferencia se mide en unidades de velocidad relativa entre fuente y absorbente. De la ecuación (10) se desprende que el IS depende de una constante, de un término nuclear y de un término "químico". Desde el punto de vista cualitativo y suponiendo que siempre usamos la misma fuente (^{57}Fe en paladio), diferentes muestras que contengan Fe deberán mostrar diferentes IS.

Así, en el caso de compuestos de Fe, es posible observar el siguiente comportamiento respecto al IS: para complejos covalentes (bajo spin) los valores del IS observados están en el rango de 0,0 a $\sim 0,7$ mm/s y no dependen del estado de oxidación formal del hierro. Sales de Fe(II) (alto spin) presentan un IS entre $\sim 1,0$ y $\sim 1,6$ mm/s. Para sales de Fe(III) en alto spin se obtienen IS entre $\sim 0,65$ y $\sim 0,8$ mm/s.

El caso de los complejos en bajo spin es explicable. Si bien el estado de oxidación formal puede variar desde -2 en el $\text{Na}_2(\text{Fe}(\text{CO})_4)$ a +3 como en el $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$, la carga electrónica efectiva sobre el Fe es menor, debido al carácter iónico parcial de los enlaces dativos tipo π . Con el aumento de la carga del Fe, la probabilidad de una retrodonación de la carga eléctrica aumenta. Así, el principio de Pauling se cumple en el sentido que la carga del átomo central en un complejo nunca excede +1 o -1. Correspondientemente, la densidad de carga en el átomo central no varía grandemente respecto a otro. Así, ferro y ferricianuro

presentan estados de oxidación +2 y +3 respectivamente, el valor del IS para ambos es muy similar.⁽¹⁶⁾

En los estados de alto spin de los iones ferroso y férrico se obtiene un $\Delta|\psi(0)|^2$ apreciable, como consecuencia del cambio en el número de electrones 3d.⁽¹⁷⁾ Puesto que el ión férrico (d^5) tiene menos electrones que el ión Fe^{2+} (d^6), la carga nuclear efectiva para los electrones 3s será mayor en el d^5 que en el d^6 resultando que $|\psi_{3s}^{3+}(0)|^2 > |\psi_{3s}^{2+}(0)|^2$. Esto explica en primera aproximación porque el IS de los iones Fe^{3+} es menor que para los iones ferrosos.

1.3.2 TENSOR DE GRADIENTE DE CAMPO

Desde el punto de vista de la teoría del campo cristalino las cargas externas al ión central se consideran como cargas puntuales. Esto da lugar a la llamada "contribución del ligando" al tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE). Estas cargas también perturban la función de onda del ión libre; entonces, los electrones descritos por esa función dan lugar a la denominada "contribución de valencia" al tensor.

El GCE ha sido estudiado ampliamente⁽¹⁸⁻²²⁾ y una aproximación útil se presenta a continuación.

El potencial debido a una carga q ubicada en el sistema (x,y,z) a una distancia r ($r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$) del origen es

$$V = q/r \quad (11)$$

El gradiente negativo de ese potencial, $-V$, es el campo eléctrico, E , en el núcleo, con componentes

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} = qxr^{-3}, \text{ etc.}$$

Finalmente, el gradiente de campo eléctrico en el núcleo es $\vec{\nabla}E$ y viene dado por

$$\vec{\nabla} \vec{E} = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = (\text{GCE}) = - \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}, \quad V_{xz} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}, \text{ etc.} \quad (12)$$

donde la segunda derivada parcial del elemento tensorial es :

$$\begin{aligned} V_{xx} &= q(3x^2 - r^2)r^{-5} = U_{11} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ V_{xy} &= V_{yx} = 3qxyr^{-5} = U_{12} \\ &\cdot \\ &\cdot \end{aligned} \quad (13)$$

El símbolo U definido anteriormente hace posible una notación más compacta, conveniente para programas de computación :

$$U_{ij} = q(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})r^{-5}; \quad x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad (14)$$

con $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$.

De los nueve componentes del tensor GCE, sólo lo cinco se pueden considerar como parámetros independientes. Tres de los elementos no diagonales (U_{ij} , $i \neq j$) son dependientes ya que $V_{xy} = V_{yx}$, etc. y uno de los elementos diagonales (U_{ij} , $i = j$) es dependiente debido a la condición de Laplace

$$\nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0, \quad (15)$$

la cual debe ser cumplida.

Los valores de los elementos del tensor de gradiente de campo eléctrico dependen, obviamente, del tipo de elección de los ejes de coordenadas. Por esta razón, se ha designado una forma "standard" para este tensor definiendo un "set" único de ejes conocidos, los cuales se denominan " ejes



principales del tensor GCE". Este sistema de coordenadas es el único para el cual los elementos no diagonales son cero y los diagonales están ordenados como

$$|v_{xx}| \ll |v_{yy}| \ll |v_{zz}| ,$$

referidos a los ejes principales.

Con el tensor en la forma standard han quedado, aparentemente, sólo dos de los cinco parámetros del tensor GCE.

En realidad, los elementos independientes no diagonales han sido reemplazados por los tres ángulos de Euler (α, β, γ) necesarios para describir la orientación del eje principal e inicial. La orientación de los ejes es, a menudo, despreciada ya que raramente afectan la posición de las líneas en el espectro Mössbauer y, sólo para interacciones mixtas o espectros de monocristales, el espectro se ve afectado en la intensidad relativa de las líneas.

Por convención, los dos parámetros independientes usados para describir los elementos diagonales son $v_{zz}(U_{33})$ y el parámetro asimétrico, η , definido como

$$\eta = \frac{v_{xx} - v_{yy}}{v_{zz}} = \frac{U_{11} - U_{22}}{U_{33}} ; \quad (16)$$

con la restricción de la ecuación (15) resulta que

$$0 \leq \eta \leq 1$$

1.3.3 CONTRIBUCION DEL LIGANDO AL TENSOR GCE

La parte del tensor GCE que resulta por la acción de todos los otros iones cargados en la red cristalina es la llamada "contribución de la red", pero es mejor llamarla "contribución del ligando" debido a la dependencia en r^{-3} del tensor GCE, lo cual da una mayor importancia a los iones coordinados al ión central.

El tensor GCE para una colección de cargas es la suma de los tensores GCE individuales. Así, para una colección de n cargas

$$U_{ij} = \sum_k^n q_k (3x_{ki}x_{kj} - r_k^2 \delta_{ij}) r_k^{-5} \quad (17)$$

donde q_k es la carga y (x_{k1}, x_{k2}, x_{k3}) es la posición del k^{n} ión.

Esta interacción entre ligando y el momento cuadrupolar del núcleo se complica por la presencia de la nube electrónica perteneciente al átomo Mössbauer de tal manera que esa interacción aumenta. Este efecto se puede evaluar amplificando los elementos del tensor por la cantidad $(1 - f_{\infty})$, donde f_{∞} es el "factor antipantalla de Sternheimer".⁽²³⁾ Si el tensor GCE está en la forma standard sólo V_{zz} es modificado por la forma del parámetro asimétrico.

1.3.4 CONTRIBUCION ELECTRON VALENCIA AL TENSOR GCE

Transformando las cargas discretas en una distribución de carga continua, se tiene que ;⁽²⁴⁾

$$U_{ij} = \int \rho(x,y,z) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) r^{-5} dv \quad (18)$$

donde ρ es la densidad de carga y dv el elemento de volumen; de la misma manera,

$$V_{zz} = \int \rho(r, \theta, \phi) (3\cos^2\theta - 1) r^{-3} dv \quad (19)$$

en coordenadas polares esféricas. Un caso de particular interés es aquel en que la distribución de carga es esféricamente simétrica, entonces:

$$V_{zz} = \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta d\theta = 0; \quad (20)$$

obteniendo resultados similares para todos los elementos del tensor.

Así, la nube de carga eléctrica que posee simetría esférica no contribuye al tensor GCE; por esta razón, sólo los electrones que no están en una configuración de capa llena (electrones de valencia) necesitan ser considerados como contribuyentes directos al tensor GCE.

De todas maneras, todos los electrones contribuyen indirectamente al tensor GCE a través del apantallamiento o antiapantallamiento

Sternheimer⁽²³⁾

Reemplazando la densidad de carga por su equivalente mecánico - cuántico (el cuadrado de la función de onda) se obtienen los elementos GCE para los electrones de valencia. Por ejemplo, sea un electrón sobre una capa llena ocupando un orbital hidrogenoide d_{xy} . La función ψ_{xy} corresponde a

$$\psi_{xy} = (15/2)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi . \quad (21)$$

Por su parte, el elemento V_{xx} estaría dado por

$$V_{xx} = (15/2)q \langle r^{-3} \rangle \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\sin^2 \theta \sin 2\phi)^2 (3\sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1) \sin \theta d\theta d\phi = \\ = -(2/7)e \langle r^{-3} \rangle , \quad (22)$$

donde $q = -e$ es la carga del electrón y el valor de la integral radial está anotada simbólicamente como el valor esperado de r^{-3} .

Expresiones similares se pueden evaluar para los otros elementos GCE para otros orbitales.

En la Tabla III se presentan los resultados para las integrales angulares de orbitales d "estacionarios". Los elementos no diagonales son todos cero.

Tabla III. Elementos GCE para orbitales d

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
$V_{xx}/q \langle r^{-3} \rangle$	2/7	2/7	-4/7	2/7	-2/7
$V_{yy}/q \langle r^{-3} \rangle$	2/7	-4/7	2/7	2/7	-2/7
$V_{zz}/q \langle r^{-3} \rangle$	-4/7	2/7	2/7	-4/7	4/7

Nótese que si en vez del d_{xy} se hubiese elegido d_{xz} se habría necesitado rotar alrededor de un eje y reanotar

los ejes en forma adecuada, lo que da idénticos resultados para el tensor GCE. En nuestro ejemplo, cuatro de los cinco orbitales d ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}) tomados independientemente, llevan a tensores GCE idénticos. Esto es comprensible por el hecho de que ellos tienen la misma forma y sólo difieren en la dirección. Entonces, para un electrón en cualquiera de esos cuatro orbitales d,

$$V_{zz} = (4/7)e \langle r^{-3} \rangle .$$

Si en vez de electrones hay vacantes o "hueco", la carga se debe considerar como $q = +e$ y la diferencia ahora está sólo en el signo.

Lo dicho anteriormente debería ocurrir rigurosamente sólo a 0 K de temperatura. A otra temperatura, cada uno de los orbitales d deben estar parcialmente poblados con una distribución de Fermi. De acuerdo a la ecuación de Boltzmann :

$$P_i = \exp(-E_i/kT) \left(\sum_j^n \exp(-E_j/kT) \right)^{-1} \quad (23)$$

donde T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann, E_i es la energía del nivel i y P_i es la fracción de población en ese nivel ocupado por el electrón; con la suma sobre todas las probabilidades igual a uno.

Es fácil ver que

$$\begin{aligned} P_i/P_j &= \exp(-E_i/kT)/\exp(-E_j/kT) \\ &= \exp(-\Delta E/kT), \quad \Delta E = E_i - E_j . \end{aligned} \quad (24)$$

Si nos referimos al nivel de menor energía o nivel fundamental como cero de energía, la población en el nivel i relativo al estado fundamental será

$$P_i/P_0 = \exp(-E_i/kT). \quad (25)$$

Para un sistema a una temperatura T, los valores de los elementos GCE se obtienen a partir de los promedios de las contribuciones $(U_{ij})_k$ debidas a cada uno de los estados. El factor a ser usado es la población relativa, P_k , así

$$U_{ij} = \sum_{m=1}^n P_m (U_{ij})_m = \sum_{m=1}^n (U_{ij})_m \exp(-E_m/kT) \left(\sum_{m=1}^n \exp(-E_m/kT) \right)^{-1}. \quad (26)$$

Cada nivel tiene una población no nula, pero el límite superior del número de niveles de energía a ser usado, n , se puede elegir arbitrariamente. Así, si decidimos limitar la sumatoria hasta estados que tienen a lo menos un centésimo de la población del estado fundamental, imponemos la desigualdad

$$0,01 < \exp(-E_i/kT), \quad \text{entonces} \quad E_i < 4,6kT \quad (27)$$

y confinamos la suma a todos los niveles de energía que estén bajo $4,6kT$, referidos al estado fundamental.

Consideremos, como ejemplo, un sistema d^1 con simetría nominal tetraédrica, pero con una ligera distorsión tal que el orbital $d_{x^2-y^2}$ esté en una energía Δ_t sobre el orbital d_{z^2} . Si suponemos que los niveles t_{2g} están a unos 4000 cm^{-1} de energía sobre los orbitales e_g , podemos usar el criterio ya expuesto para demostrar que los orbitales t_{2g} contribuyen en una cantidad despreciable debajo de la temperatura $T = 4000(\text{cm}^{-1})/4,6 \cdot C,694(\text{cm}^{-1})(\text{grado}^{-1}) \approx 1250 \text{ K}$.

$$\text{Entonces, } V_{xx} = ((-e\langle r^{-3} \rangle)(-2/7)\exp(0) + (-e\langle r^{-3} \rangle)(2/7)\exp(-\Delta_t/kT)) \cdot (\exp(0) + \exp(-\Delta_t/kT))^{-1}$$

$$V_{yy} = V_{xx}; \quad \text{por lo tanto } \eta = 0 \quad \text{y}$$

$$V_{zz} = (4/7)(-e\langle r^{-3} \rangle)(\exp(0) - \exp(\Delta_t/kT)) \cdot (\exp(0) + \exp(-\Delta_t/kT))^{-1},$$

con d_{z^2} como el nivel de energía cero en la siguiente figura.

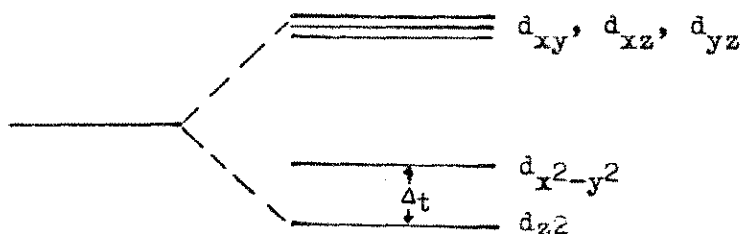


Figura III. Configuración electrónica para un electrón d en simetría tetraédrica con ligera distorsión.

En el anterior ejemplo, las magnitudes absolutas de los elementos GCE de valencia dependen de la temperatura, pero las relativas permanecen fijas. Cuando se trabaja con una selección diferente de ejes, los valores relativos también varían, como se puede demostrar en el caso de una simetría octaédrica distorsionada ortorrómbicamente. (22)

Veamos ahora que ocurre en las tres configuraciones de la figura IV :

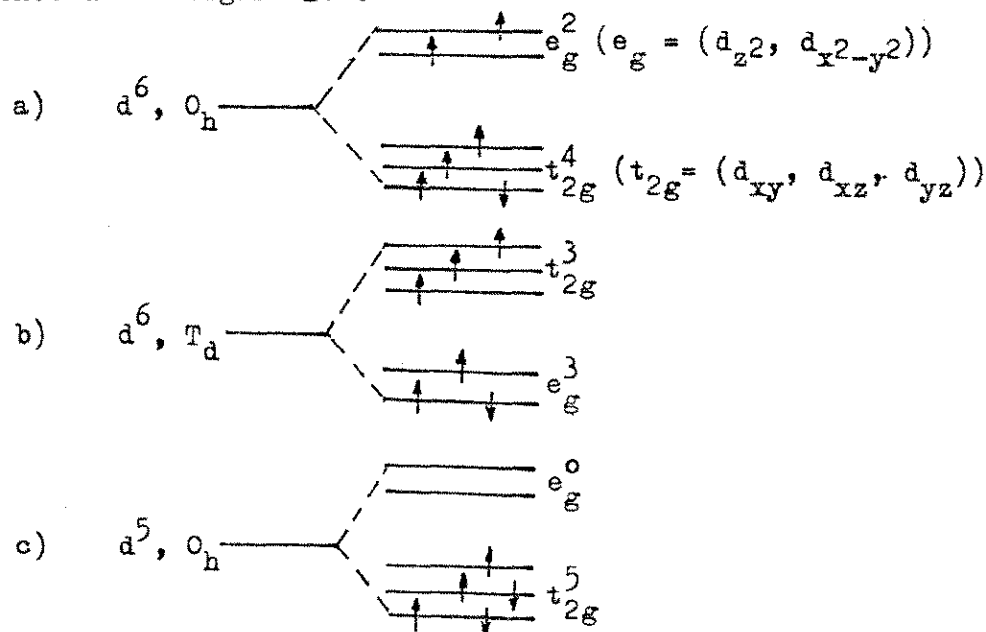


Figura IV. Posibles configuraciones para ser usadas por el método uni-electrónico: a) Fe^{2+} en alto spin octaédrico; b) Fe^{2+} en alto spin tetraédrico y c) $Fe(III)$ en bajo spin.

En ambas estructuras d^6 , ninguno de los 5 electrones (\uparrow) se pueden mover sin cambiar su spin y, por lo tanto, sólo uno se puede trasladar por causa de energías térmicas. La contribución al tensor GCE de los 5 electrones es cero ya que ellos, como un todo, tienen la misma simetría (esférica) como si fuera la capa d completa. Esto se puede verificar sumando las contribuciones de cada electrón en cada orbital.

En el caso del d^5 en bajo spin, sólo el "hueco" en el nivel incompleto t_{2g} está libre de moverse sin cambiar el spin neto del sistema. La configuración es equivalente a 3 electrones con spin (\uparrow), tres electrones con spin (\downarrow) y un hueco con spin (\uparrow).

Se puede observar, entonces, que los 6 electrones no contribuyen al tensor GCE mientras que el hueco de carga $q = +e$ es responsable del aporte al tensor GCE en esa configuración.

En este tipo de contribución al tensor GCE se debe considerar también la distorsión de los electrones que no están en una envoltura normalmente esférica. Esta distorsión es causada tanto por los ligandos como por los electrones de valencia que se sobrelapan con los electrones de la capa llena. Este efecto disminuye ligeramente el tensor GCE efectivo "visto" por el núcleo y se conoce como el "apantallamiento de Sternheimer". Ahora, los elementos GCE efectivos se logran multiplicando los elementos del tensor por $(1 - R)$, donde R es el "factor de apantallamiento electrón valencia de Sternheimer".

Cálculos para determinar los factores de Sternheimer han sido realizados por el método variacional⁽²⁵⁾ encontrándose valores de $R \approx +0,22$ y $f_{\infty} \approx -10,6$

1.3.5 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR

Es evidente, de la discusión precedente, que el tensor GCE total efectivo corresponde a

$$U_{ij} = (1 - f_{\infty})U_{ij}(\text{ligando}) + (1 - R)U_{ij}(\text{valencia}) \quad (29)$$

El tensor total efectivo es determinado para un modelo elegido previamente y los parámetros V_{zz} y η por diagonalización de la matriz. El paso que sigue es relacionar estos

parámetros -a través de la interacción cuadrupolar nuclear- con aquellos observados en los espectros Mössbauer.

1.3.6 INTERACCION CUADRUPOLAR

Usando la nomenclatura de Dirac, con \hat{I}^2 , \hat{I}_z e \hat{I}_\pm los operadores total, del componente z del momento angular nuclear, de creación (+) y aniquilación (-), respectivamente, tendremos :

$$\begin{aligned} \langle I_m, | I_m \rangle &= \delta_{mm}, & \hat{I}_z | I_m \rangle &= m | I_m \rangle \\ \hat{I}^2 | I_m \rangle &= I(I+1) | I_m \rangle, & \hat{I}_\pm | I_m \rangle &= \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)} | I_{m \pm 1} \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

Si dos niveles de energía nuclear están involucrados, el método más general, en ese caso, será aplicar estas relaciones al estado excitado de spin I_e y al estado fundamental con spin I_f . Para un nivel de spin I se debe encontrar primero todos los $(2I+1)^2$ elementos de matriz de la forma

$$\langle I_m | \hat{H} | I_{m'} \rangle, \quad m, m' = -I, -I+1, \dots, I-1, I; \quad (31)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano cuadrupolar nuclear :

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)), \quad (31)$$

donde Q es el momento cuadrupolar intrínseco. A continuación, los elementos son ordenados en una matriz con filas y columnas correspondientes a m y m' respectivamente, como se muestra en la siguiente Tabla IV.

m' \ m →	3/2	-1/2	-3/2	1/2
3/2	3	3	0	0
-1/2	3	-3	0	0
-3/2	0	0	3	3
1/2	0	0	3	-3

Tabla IV. Matriz hamiltoniana para ^{57}Fe en el estado excitado ($I = 3/2$); en unidades de $eQV_{zz}/12$.

Si $\eta = 0$, la matriz es diagonal y en tal caso, $m = 3/2$ y $m = -3/2$ están perturbados en una cantidad de energía $E(\underline{+3/2}) = 3eqV_{zz}/12$, mientras que $m = 1/2$ y $m = -1/2$ están perturbados por una energía $E(\underline{+1/2}) = -3eqV_{zz}/12$.

Si $\eta \neq 0$, las energías de perturbación se pueden encontrar haciendolo por bloques (líneas punteadas en la matriz de la Tabla IV) y obtener matrices de 2x2 que se diagonalizan independientemente.

El resultado para el ejemplo es $E''(\underline{+3/2}) = E(\underline{+3/2})\sqrt{1 + \eta^2/3}$ y $E'(\underline{+1/2}) = E(\underline{+1/2})\sqrt{1 + \eta^2/3}$.

En el caso del ^{57}Fe , el estado fundamental ($I_f = 1/2$) tiene momento cuadrupolar nulo ($eQ = 0$) y por lo tanto no puede desdoblarse. La radiación es dipolar magnética, con las reglas de selección $\Delta m = 0, \underline{+1}$, entonces las transiciones permitidas entre el estado fundamental y ambos niveles del estado excitado dan, como se ilustra en la figura V, las dos líneas por desdoblamiento cuadrupolar ($Q.S. = \Delta E_Q$) características del ^{57}Fe . El desdoblamiento observado de las dos líneas está dado por

$$Q.S. = \Delta E_Q = |E''(\underline{+3/2}) - E'(\underline{+1/2})| = |eqV_{zz}(1 + \eta^2/3)^{1/2}/2| \quad (33)$$

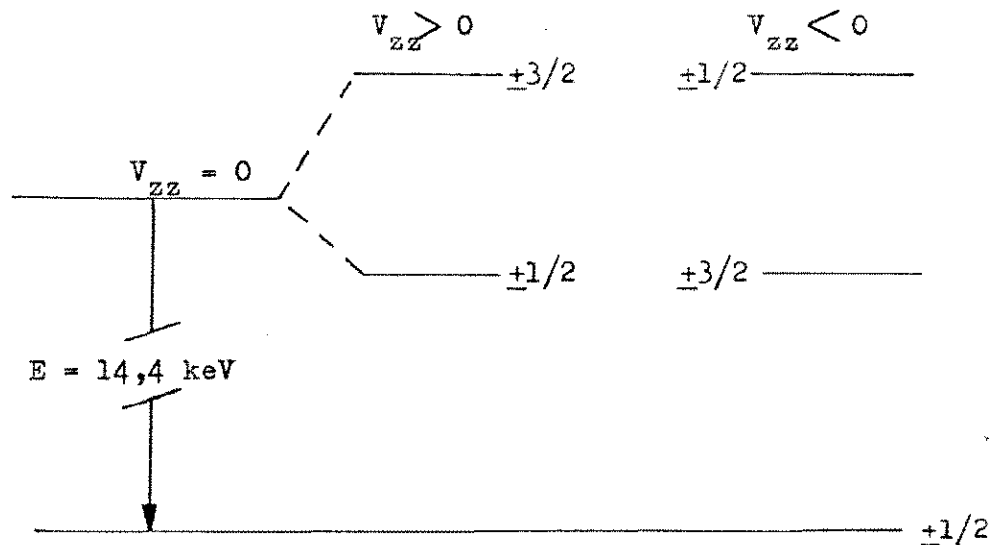


Figura V. Esquema de niveles de energía nuclear para el desdoblamiento cuadrupolar del ^{57}Fe , para $\eta = 0$.

Q ha sido determinado por varios autores^(26,27,28) y su valor promedio es +0,25 barns;⁽²⁹⁾ como ambas líneas son indistinguibles, el signo de V_{zz} se debe determinar por otros métodos.

1.3.7 APLICACION DE CAMPO MAGNETICO Y SIGNO DE V_{zz}

Ruby y Flinn⁽²⁰⁾ sugirieron la posibilidad de aplicar campos magnéticos externos para obtener mayor información del espectro. Estudios teóricos llevados a cabo por Gabriel y Ruby⁽¹⁹⁾ y luego por Collins⁽³⁰⁾ verificaron que dos líneas normalmente idénticas llegan a ser marcadamente diferentes en presencia de un campo magnético.

Si $\eta = 0$, al aplicar campos de 20 kOe o más, la línea con $m_I = \pm 1/2$ toma la apariencia de un triplete y $m_I = \pm 3/2$ aparece como un doblete. Si el doblete aparece a mayores energías Doppler, V_{zz} es positivo y viceversa (véase figura V). Cuando el parámetro de asimetría aumenta, las líneas se parecen cada vez más hasta ser ambas tripletes para $\eta = 1$.

1.4 APLICACION EN EL ESTUDIO DE COMPLEJOS ALTO SPIN DE Fe(II)

En este trabajo se estudian pequeñas modificaciones estructurales que ocurren por efecto de la temperatura en algunos complejos químicos. En efecto, estudios preliminares^(31,32) en el complejo $\text{Fe(II)(N,N'-diciclohexiltiourea)}_6(\text{ClO}_4)_2$ mostraban un cambio en el desdoblamiento cuadrupolar al bajar la temperatura; lo cual era observado por primera vez en complejos con enlace Fe-S, efecto análogo a lo observado por Deszi y Keszthelyzi⁽³³⁾ en el $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6(\text{ClO}_4)_2$.

Por lo dicho en el párrafo anterior, los principales objetivos de esta tesis serán :

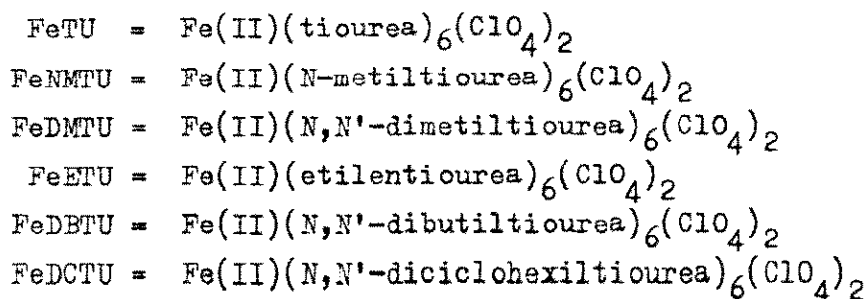
- a) Describir los niveles fundamentales de energía y las funciones de onda del Fe^{2+} en el campo cristalino, derivado de medidas de interacciones hiperfinas.
- b) Obtener información sobre posibles interacciones de cambio en el nivel fundamental, mediante un estudio espectroscópico en función de la temperatura, con distintas tioureas como ligando. A partir de esta información, se tratará de establecer relaciones entre el tipo de sustituyente y la fuerza de enlace metal-ligante y/o cambio de nivel fundamental.
- c) Describir la red cristalina a través de informaciones provistas por rayos X.
- d) Encontrar valores del posible equilibrio con medidas de espectroscopía Mössbauer a temperatura fija y en función del tiempo.

II ESTUDIO DE ALGUNOS COMPLEJOS DE PERCLORATO
DE Fe(II)(TIOUREA SUBSTITUIDA)₆

2.1 EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos de perclorato de hierro(II) con tioureas substituidas fué realizado en parte como lo describe Yagupsky.⁽³⁴⁾ Soluciones en metanol de la tiourea substituida se mezclaron en proporciones estequiométricas con perclorato de hierro(II), mientras se hacía pasar lentamente una corriente de nitrógeno. Cuando las mezclas quedaban frías se obtenían precipitados amarillentos, los cuales filtrados y lavados en metanol frío, se secaban al vacío.

El análisis elemental, como se aprecia en la Tabla V, muestra para todos los casos acuerdo con la fórmula Fe(L₆)(ClO₄)₂, donde L es alguna tiourea substituida señalada en esa Tabla, con :



Los espectros infrarrojos fueron tomados en discos prensados de KBr y Nujol en la región (4000-400)cm⁻¹ a 300K. A 77K, los espectros se tomaron en discos de KBr.

La susceptibilidad magnética a 300K fué medida por el método de Gouy. Entre 4 y 300K se usó un magnetómetro de vibración de muestra según el método de Foner.⁽³⁵⁾

TABLA V. Análisis de algunos percloratos de Fe(II) con tioureas substituidas

COMPUESTO		% C	% N	% Fe ⁽¹⁾	% S	% H ⁽²⁾	%ClO ₄ ⁽¹⁾
FeTU	CALCULADO	10,13	23,63	7,86	27,01	3,38	28,00
	ENCONTRADO	10,3	23,9	7,7	27,2	—	27,8
FeNMTU	CALCULADO	18,17	21,14	7,03	24,15	4,53	25,04
	ENCONTRADO	18,3	20,8	6,9	24,2	—	25,2
FeDMTU	CALCULADO	24,58	19,12	6,35	21,85	5,46	22,64
	ENCONTRADO	24,4	19,3	6,4	21,7	—	22,5
FeETU	CALCULADO	24,92	19,38	6,44	22,15	4,15	22,96
	ENCONTRADO	25,1	19,1	6,5	22,0	—	23,1
FeDBTU	CALCULADO	45,29	11,74	3,90	13,42	11,74	13,91
	ENCONTRADO	45,0	11,8	4,1	13,4	—	13,7
FeDCTU	CALCULADO	59,43	10,67	3,55	12,19	1,52	12,64
	ENCONTRADO	59,6	10,4	3,4	11,9	—	12,5

(1) El porcentaje de Fe se obtuvo por determinación volumétrica con EDTA. El perclorato se determinó por argentometría previa reducción a cloruro.

(2) El hidrógeno no se pudo determinar ya que las muestras explotan. Los análisis de C, N, S se llevaron a cabo en el Departamento de Química de la Universidad de Buenos Aires.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en muestras en polvo fino que se colocaba en cápsulas de acrílico con un interior cilíndrico de 1 cm de diámetro por 0,05 cm de espesor. Se usó un espectrómetro convencional de aceleración constante a 4 K y temperaturas intermedias entre 77 y 320 K. Se contó con una fuente de ^{57}Co de una intensidad inicial de 10 mCi.

La captación de los rayos gamma se efectuó con un detector Reuter - Stokes, conectado a un sistema de amplificación y selección Ortec. La acumulación de la información se realizó mediante un multicanal Nuclear Data de 512 canales. Para más detalle de los equipos, véase apéndice II.

Espectros Mössbauer con aplicación de campo magnético a 4 y 77 K se llevaron a cabo con un solenoide superconductor de Nb_3Sn , capaz de alcanzar 100 kGauss, con el campo paralelo a la propagación de los rayos gamma. A 300 K de temperatura se usó un electromagneto de 4 pulgadas con piezas polares capaces de alcanzar 20 kGauss. Estas últimas experiencias se llevaron a cabo en el Departamento de Química de la Universidad de Northeastern; mientras que a bajas temperaturas se trabajó en el Magnet Laboratory del Instituto Tecnológico de Massachussets.

Los resultados experimentales son descritos y discutidos en las siguientes secciones.

2.2 EQUILIBRIO TERMAL ENTRE DOS ISOMEROS

En la figura VI se muestra el espectro Mössbauer del FeDCTU a 77 300 K. Los parámetros que de ellos se obtienen, junto a los de otros complejos se señalan en la Tabla VI.

De esa Tabla se puede remarcar algunos hechos importantes: En todos los casos, el corrimiento isomérico (sobre convensiones y los valores aquí informados del I.S. véase apéndice II).

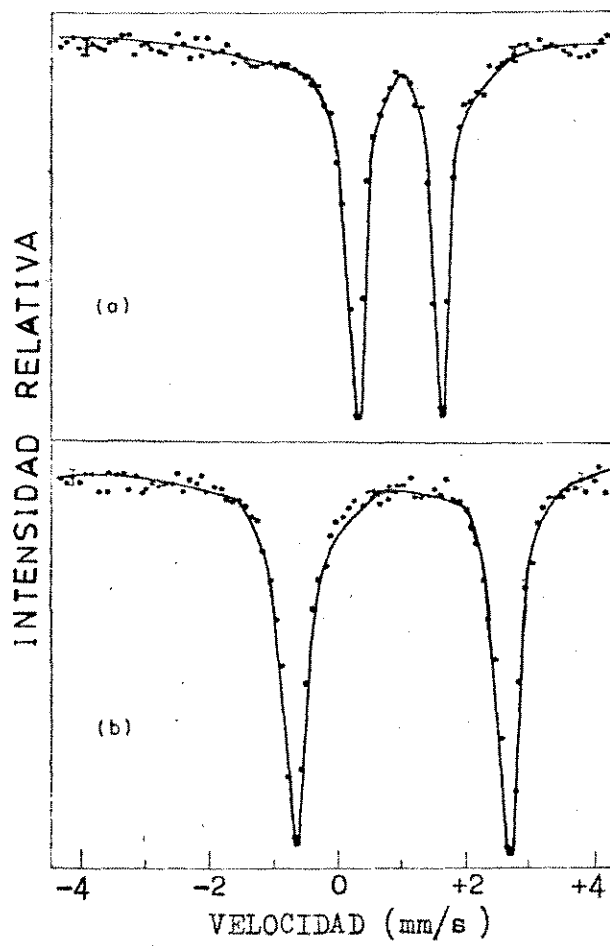


Figura VI. Espectros Mössbauer del FeDCTU a
(a) 300 K, (b) 77 K de temperatura

Tabla VI. Momento magnético efectivo (μ_{eff}) y parámetros Mössbauer para distintos complejos de $\text{Fe(II)(tiourea sustituida)}_6(\text{ClO}_4)_2$.

COMPUESTO	T(K)	$\mu_{\text{eff}}(\text{m.b.})^{(\circ)}$	I.S.	NL ^($\circ\circ$)	Q.S.
FeTU	4		1,01	2	3,4
	77		0,99	2	3,4
	293	5,25	0,91	2	3,3
FeNMTU	4		1,30	2	3,45
	77		1,30	4	3,33 (#)
	293	5,3	1,30	2	1,07
FeDMTU	4		0,95	2	3,33
	77		1,02	2	3,33
	293	5,3	0,95	2	3,23
FeETU	4		1,10	2	3,32
	77		1,10	2	3,25
	293	5,2	1,08	2	3,25
FeDBTU	4		0,80	6	3,30 (##)
	77		1,10	6	3,20 (##)
	77		1,30	6	3,30 (##)
	293	5,2	1,30	2	1,30
FeDCTU	4		1,20	2	3,54
	77		1,20	2	3,31
	293	5,2	1,20	2	1,32

(\circ) (mb.) = magnetones de Bohr; ($\circ\circ$) NL = número de líneas observadas.

El corrimiento isomérico (I.S.) relativo al Fe metálico (en mm/s)

El desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) en mm/s.

(#) I.S. Y Q.S. para las líneas más externas.

(##) Los valores del Q.S. en el FeDBTU aquí presentes corresponden a cada valor de I.S. de cada pareja de líneas (3 pares hasta los 200 K). Véase parte V de esta tesis para más detalle).

a la temperatura de 293 K corresponde a Fe^{2+} con alto spin coordinado octahédricamente al azufre. Este hecho es corroborado por las medidas de susceptibilidad magnética como se muestra en esa Tabla. En el caso de FeDCTU , entre 20 y 240 K da un valor de 5,0 mb con una pequeña discontinuidad en el momento magnético a 250 K como se muestra en la figura VII. De todas maneras, la información obtenida a través de la susceptibilidad magnética, confirma la presencia de un quintuplete como estado fundamental de spin sobre todo el rango de temperatura estudiado.

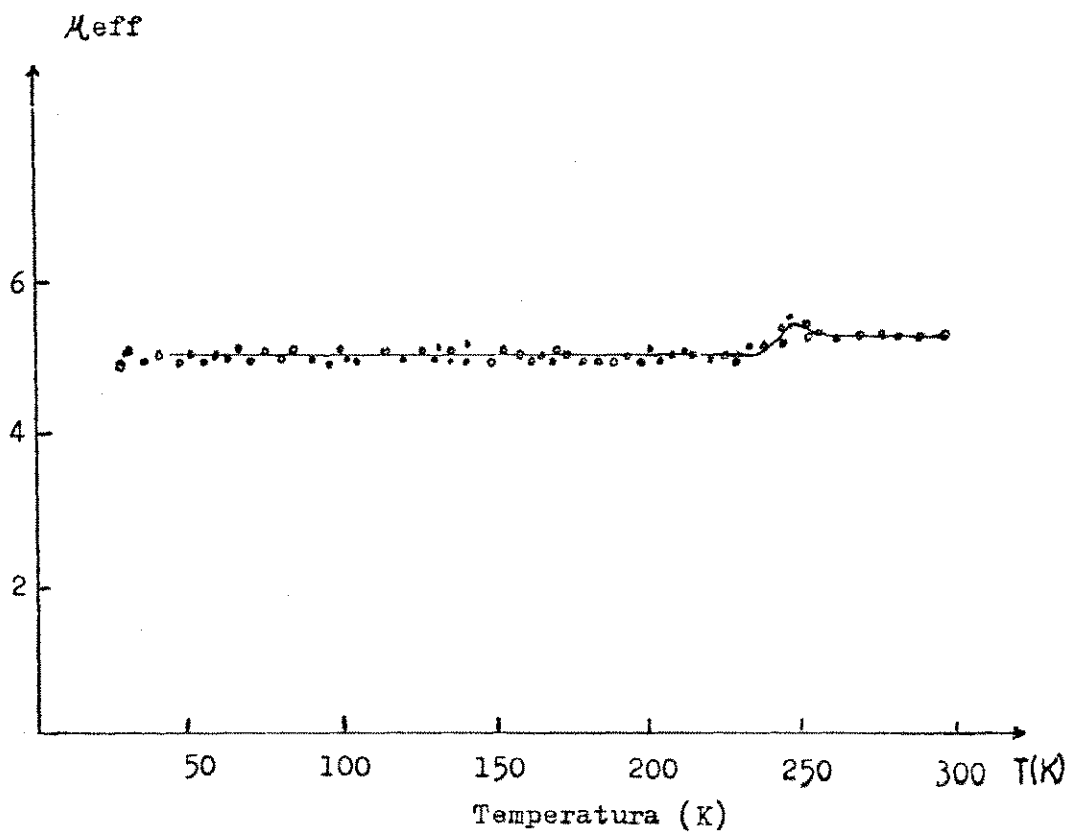
Los valores del desdoblamiento cuadrupolar no varían apreciablemente en el caso de los complejos FeTU , FeDMPU y FeETU , mientras que en el caso de los compuestos FeNMPU , FeDBTU y FeDCTU , el desdoblamiento pasa de un valor del orden de 1,2 mm/s a 293 K a 3,3 mm/s a 77 K.

A 300 K, los espectros infrarrojos de los complejos son similares a los informados en investigaciones previas de complejos de tioureas y tioureas substituidas de níquel, cobalto y hierro, donde se ha demostrado que los ligandos están coordinados al metal por los átomos de azufre.^(34,36,37,38,39) Espectros infrarrojos de los complejos FeNMTU y FeDCTU a 77 K no muestran diferencias en las frecuencias de absorción con los espectros a 300 K, por lo cual se debe descartar la posibilidad de que hubiese cambios de posición en los átomos de la primera esfera de coordinación por efecto de cambios de temperatura.

Espectros Mössbauer tomados a temperaturas intermedias se muestran en la figura VIII. La aparición simultánea de dos juegos de líneas y sus intensidades relativas como función de la temperatura se interpretan como debido a la presencia de dos isómeros que estarían presente simultáneamente en cierto rango de temperatura.

Estos isómeros los hemos denominado A el estable a bajas temperaturas, y B al isómero estable a altas temperaturas. La transformación de A en B o viceversa no debería

Figura VII. Momento magnético efectivo (μ_{eff}) del FeDCTU en función de la temperatura



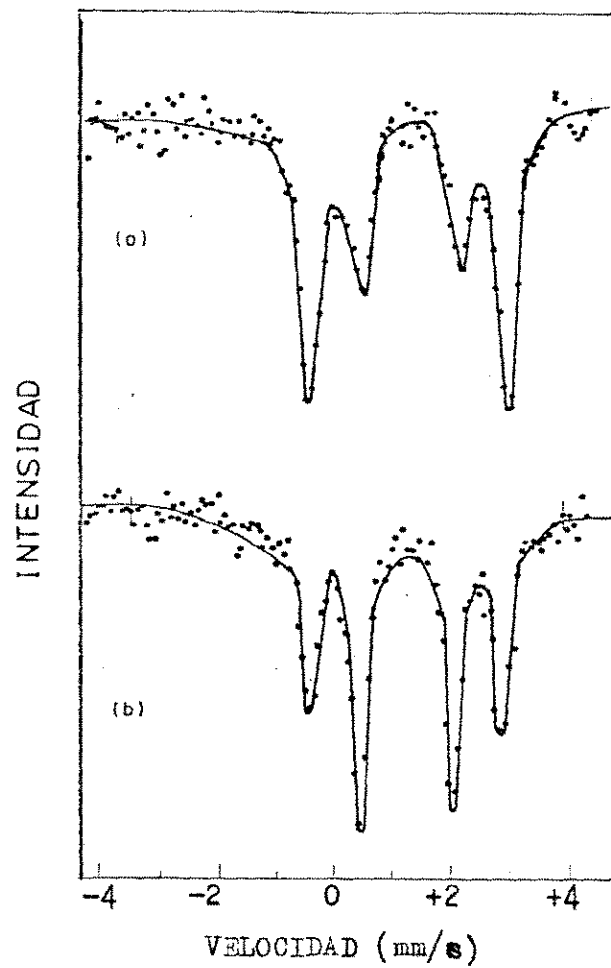


Figura VIII. Espectros Mössbauer del FeDCTU a (a) 205 K y (b) 225 K de temperatura

involucrar una fuerte transición de fase cristalográfica. Si así fuese, deberíamos esperar un cambio repentino del desdoblamiento cuadrupolar para todos los sitios a una cierta temperatura de transición. Así, por ejemplo, Asch et al⁽⁴⁰⁾ encontraron que en el $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ el espectro Mössbauer cambia repentinamente de 1,4 mm/seg de desdoblamiento cuadrupolar a una sólo línea sobre esa temperatura.

Por otra parte, Deszi y Keszthelzi⁽³³⁾ informaron espectros de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ que muestran la existencia de dobletes cuadrupolares entre 223 y 253 K que aparecen simultáneamente, lo que parecería ser un efecto análogo al que es informado aquí.

2.3 INTERACCIONES CUADROPOLARES Y EL ESTADO ELECTRONICO FUNDAMENTAL

En la mayor parte de los compuestos ferrosos estudiados por espectroscopía Mössbauer, el campo cristalino de los ligandos rompe la degeneración orbital, dando como resultado un estado fundamental singulete. En estos casos, se obtienen desdoblamientos cuadrupolares en un rango de 2,5 a 4,0 mm/s ⁽⁴¹⁾.

Por otra parte, cuando el estado fundamental es un doblete, el desdoblamiento cuadrupolar es menor, ⁽⁴²⁾ con valores que son, de acuerdo a la teoría del campo cristalino, la mitad de aquellos en estado singulete. Por ejemplo, el FeCO_3 tiene un campo cristalino distorsionado trigonalmente con un estado fundamental orbital degenerado; el desdoblamiento cuadrupolar medido ⁽⁴³⁾ es 2,06 mm/s a 4 K y 1,80 mm/s a 300 K con V_{zz} positivo. ⁽⁴⁴⁾ Otro caso es el formiato ferroso dihidratado para el cual hay dos sitios de ocupación para el Hierro con simetría local diferente. En uno de esos sitios, el estado fundamental es un doblete orbital y en el otro hay un singulete orbital. Los desdoblamientos cuadrupolares a 4 K de temperatura son 1,48 y 3,36 mm/s respectivamente. ⁽⁴⁵⁾



Estos antecedentes nos llevan a interpretar el cambio en el desdoblamiento cuadrupolar en el complejo FeDCTU como debido a la existencia de un isómero A, estable a bajas temperaturas con un estado orbital fundamental singulete y un isómero, B, estable a altas temperaturas que tendría un estado orbital fundamental doblete.

El desdoblamiento entre el singulete y el doblete se debe a distorsiones de la simetría octaédrica del campo cristalino local. Estas distorsiones pueden ser tetragonal, trigonal y aun mayores, las cuales a su vez, determinan la simetría de las funciones de onda del estado fundamental. Como se ha visto en la introducción, la simetría de las funciones de onda determinan el signo del componente principal del gradiente de campo, V_{zz} , y por lo tanto, al conocerse la magnitud y el signo de este componente, es posible obtener una descripción detallada de las funciones de onda.

El signo de V_{zz} se puede obtener por medidas Mössbauer con aplicación de campo magnético externo, como ha sido discutido en la introducción. Sin embargo, hay alguna confusión en la nomenclatura y por esto, se expondrá a continuación algo más de la teoría.

2.4 ESPECTROS MOSSBAUER EN CAMPOS MAGNETICOS EXTERNOS

Hemos dicho (sección 1.3.7) que al ser aplicado un campo magnético externo en muestras policristalinas, las líneas se pueden desdoblar en un doblete y un aparente triplete cuando η es pequeño. Si $m_I = \pm 3/2$ está a mayores energías, V_{zz} es positivo, lo cual resulta de una distribución de carga que rodea al núcleo con forma "oblata" (achatada por los polos);⁽⁴⁶⁾ en el otro caso, $m_I = \pm 1/2$ a mayores energías, corresponde a aquel con V_{zz} negativo, resultado de una distribución de carga con forma "prolata", esto es, alargada hacia los polos.⁽⁴⁶⁾

La degeneración de los estados nucleares se puede romper aplicando campo magnético externo. Generalmente, un campo magnético del orden de 20 - 40 kOe es suficientemente intenso como para permitir una buena resolución del espectro y las dos situaciones son fácilmente distinguibles ya que el espectro consiste en un doblete, cuya posición está determinada por el signo de V_{zz} , y un aparente triplete.

Consideremos ahora las diferentes situaciones que se pueden presentar en un complejo de Fe(II) de alto spin hexacoordinado. El término espectral electrónico 5D se desdobla en 5E_g y $^5T_{2g}$ por efecto del campo octaédrico. Si la simetría baja, entonces el término $^5T_{2g}$ se puede desdoblar en un singulete y un doblete, o bien en tres singuletes. El primer caso corresponde a una distorsión axial (trigonal o tetragonal) y el otro caso corresponde a una distorsión rómbica.

Si la distorsión es tetragonal a lo largo del eje z , el término $^5T_{2g}$ se desdobla en un singulete $|xy\rangle$ y un doblete $|xz\rangle, |yz\rangle$; V_{zz} es positivo para el término singulete (oblató) y negativo para el doblete (prolató).

En el caso de una distorsión trigonal, el desdoblamiento del término $^5T_{2g}$ da origen a un término singulete con la función de onda $^{(47)} |t_{2g}^0\rangle = |z^2\rangle$ y un doblete con funciones de onda $|t_{2g}^+\rangle = \sqrt{2/3}|x^2-y^2\rangle - \sqrt{1/3}|xz\rangle$ y $|t_{2g}^-\rangle = \sqrt{2/3}|xy\rangle + \sqrt{1/3}|yz\rangle$.

Bajo este tipo de simetría, el singulete da origen a un V_{zz} negativo mientras que el doblete origina un V_{zz} positivo.

Lo dicho en los párrafos anteriores está resumido en la Tabla VII. Debemos señalar, además, que el doblete puede desdoblarse aun más, de acuerdo al efecto Jahn-Teller, aunque este tipo de distorsión es generalmente pequeña para configuraciones t_{2g} . En cualquier caso, V_{zz} permanece positivo.

Otra posibilidad de distorsión consiste en

Tabla VII. Efecto de distorsiones axiales en el campo cristalino sobre el signo de V_{zz}

	Tetragonal	Trigonal
Función de onda doblete	$ xz\rangle, yz\rangle$	$2/3 x^2-y^2\rangle - 1/3 xz\rangle, 2/3 xy\rangle + 1/3 yz\rangle$
Signo de V_{zz}	-	+
Magnitud relativa de V_{zz}	1/2	1/2
Función de onda singulete	$ xy\rangle$	$ z^2\rangle$
Signo de V_{zz}	+	-
Magnitud relativa de V_{zz}	1	1

la contorsión ("twisting") de una de las caras triangulares respecto a la otra, desde una simetría O_h (trigonal antiprismática) hacia D_{3h} (trigonal prismática). Para una distorsión pequeña, como es este último tipo, se debe esperar que el signo de V_{zz} permanezca inalterado.

En la figura IX se muestra el espectro del FeDCTU a 77 K bajo un campo magnético externo axial de 20 kOe. El doblete aparece claramente a menores velocidades y el triplete a mayores. Estos resultados indican que η tiene un valor cercano a cero y V_{zz} es negativo; entonces el isómero A tiene un estado electrónico fundamental singulete. Refiriendonos a la Tabla VII, este isómero está mejor descrito por una función de onda de simetría $|z^2\rangle$ que surge de una distorsión trigonal del campo cristalino.

La figura X muestra el espectro para el mismo compuesto a 300 K de temperatura y en un campo magnético externo axial de 20 kOe. Ahora la situación es la inversa de la figura

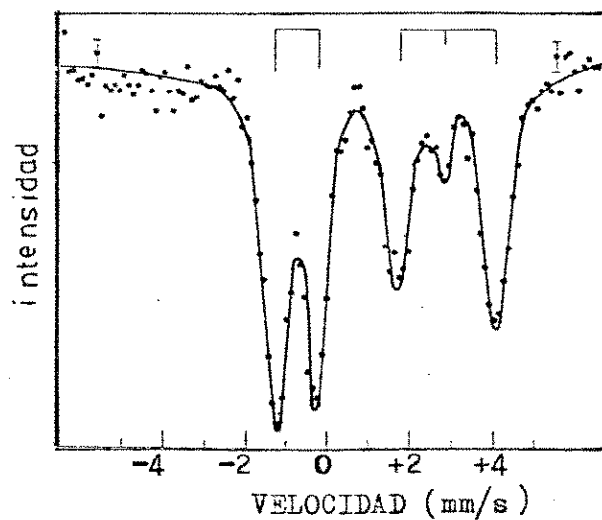


Figura IX. Espectro Mössbauer del FeDCTU a 77 K de temperatura bajo un campo magnético axial de 20 KOe.

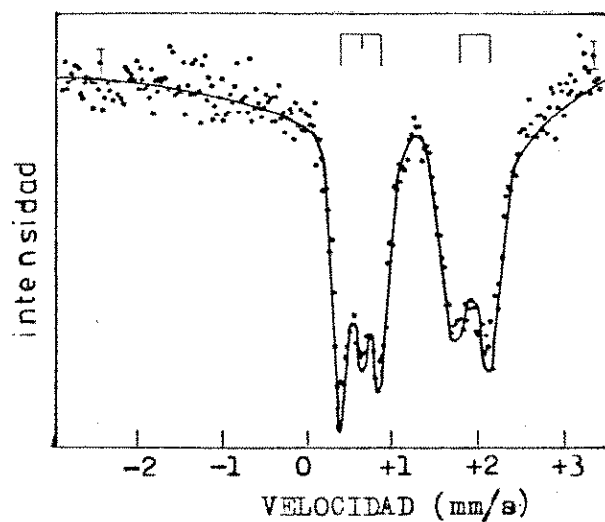


Figura X. Espectro Mössbauer del FeDCTU a 300 K de temperatura bajo un campo magnético axial de 20 KOe.

anterior, el doblete aparece a mayores velocidades, indicando que V_{zz} es positivo. Este hecho lo podemos interpretar como que el isómero B tiene un estado electrónico doblete como nivel fundamental.

Nuevamente, al referirnos a la Tabla VII, encontramos que una distorsión trigonal estabiliza el doblete electrónico a menores energías. Los resultados descritos en los párrafos anteriores están resumidos en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Parámetros para el FeDCTU

	FORMA A	FORMA B
Desdoblamiento Cuadrupolar	3,31 mm/s	1,32 mm/s
Signo de V_{zz}	-	+
Rango de Temperatura	$T < 300K$	$T > 200K$
Funciones de onda del estado fundamental	$ z^2\rangle$	$\frac{\sqrt{2/3}}{2}(x^2-y^2\rangle - \frac{\sqrt{1/3}}{2}(xz\rangle + \sqrt{2/3} xy\rangle + \sqrt{1/3} yz\rangle)$
Corrimiento Isomérico relativo al Hierro metálico	+1,20 mm/s	+1,23 mm/s

Sobre la base de la teoría del campo cristalino es posible justificar la transición de $A \rightarrow B$ al subir la temperatura como debida a un cambio en el signo del término trigonal Δ en la expansión del campo cristalino.

Una compresión a lo largo del eje trigonal baja la energía del término $|t_{2g}^0\rangle$ relativo a $|t_{2g}^+\rangle$ y $|t_{2g}^-\rangle$, mientras que en una elongación es el caso inverso, esto es, el singulete aparece con una energía mayor que el doblete. Entonces, la transición $A \rightarrow B$ correspondería a compresión \rightarrow elongación respecto al eje trigonal. La figura XI ilustra lo dicho anteriormente.

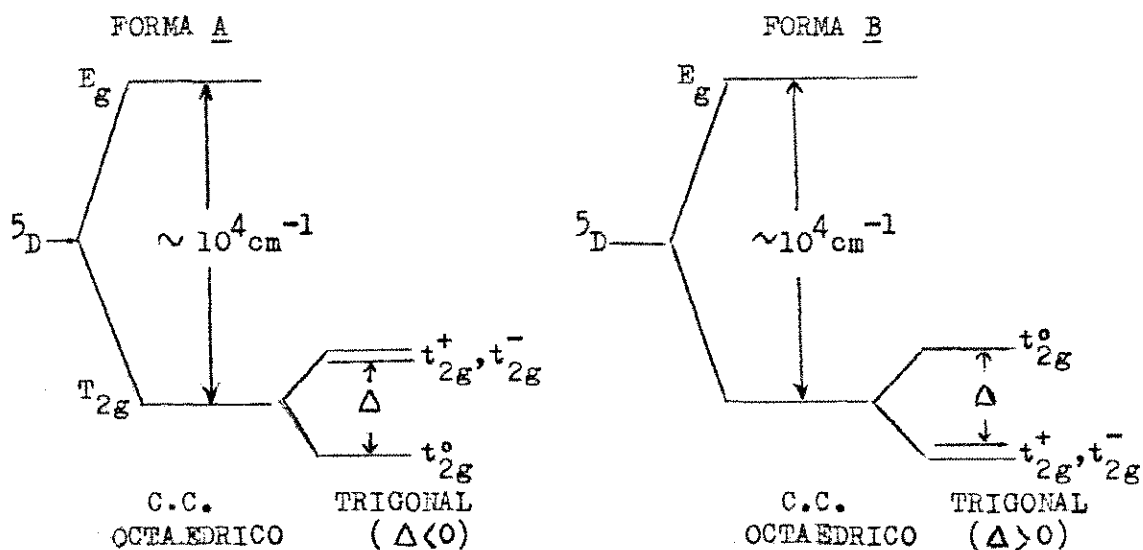


Figura XI. Diagrama de energías para la forma A y B del FeDCTU.
(C.C.= campo cristalino)

Sin embargo, el presente caso puede ser algo más complicado. Gerloch et al.⁽⁴⁸⁾ han realizado cálculos de carga puntual por campo cristalino y han demostrado que el signo de la distorsión (compresión o elongación) no es suficiente para determinar el signo del término trigonal, Δ . Ellos encontraron que el signo también depende de la magnitud del parámetro radial de segundo orden, C_p .

Por ejemplo, para pequeños valores de C_p ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$), una compresión estabiliza el doblete orbital a menores energías. En el caso del complejo FeDCTU, si suponemos razonable que C_p es el mismo para ambos isómeros A y B, entonces, podemos identificar la transición $A \rightarrow B$ con una transición compresión \rightarrow elongación o elongación \rightarrow compresión respecto al eje trigonal, pero, no podemos decir cual es, sin un conocimiento de la magnitud de C_p . Gerloch et al.⁽⁴⁸⁾ señalan que en general $C_p \approx 5 Dq$ ($\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$); por lo tanto, $A \rightarrow B$ probablemente corresponde a compresión \rightarrow elongación como se señaló anteriormente.

2.5 NATURALEZA DE LA TRANSICION: ¿DESORDEN DEL PERCLORATO?

Hemos supuesto que la transformación A→B resulta de una perturbación sutil en el medio ambiente del azufre coordinado. Se puede pensar en dos mecanismos que podrían inducir esa perturbación: (a) una posibilidad es una dependencia termal del gran paquete ciclohexil (12 por molécula) en los ligandos tiourea. (b) Otra posibilidad es que se introduzcan cambios en los enlace hidrógeno entre los aniones perclorato y los átomos de nitrógeno de la tiourea cuando varía la temperatura, causando pequeños cambios en el enlace metal-azufre. En ambos casos, los pequeños cambios en la esfera de coordinación interna posiblemente no se podrían discernir por medidas de rayos X, pero sí por efecto Mössbauer. En todo caso, medidas para polvo de FeDCTU mediante rayos X a 300 y 77 K de temperatura no muestran cambios en el espectro. Intentos para obtener monocristales han fracasado por descomposición del compuesto.

Por otra parte, ya que se ha encontrado un comportamiento similar en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ ⁽³³⁾ y en el $[\text{Fe}(2\text{-metil-1,10-fenantrolina})_3](\text{ClO}_4)_2$ ⁽⁴⁹⁾ por espectroscopía Mössbauer es razonable estar a favor de una explicación basada en cambios de enlace hidrógeno.

Esta dependencia del enlace hidrógeno-perclorato-amida con la temperatura se ha supuesto por analogía al trabajo de Figgis, Wadley y Graham^(50,51) quienes han determinado la estructura cristalográfica del $\text{Ti}(\text{Urea})_6(\text{ClO}_4)_3$ a 300 y 90 K, encontrando que la estructura de la primera esfera de coordinación permanece inalterada en ese rango de temperatura. Por otra parte, se observa una distorsión del octaedro consistente sólo en una rotación de una de las caras triangulares respecto a la otra en 5° alrededor del eje trigonal, sin una aparente elongación o compresión a lo largo de ese eje.

Sin embargo, hay cambios en la configuración de los iones percloratos. Los ángulos O-Cl-O del ClO_4^- muestran diferencias significativas, en el sentido de que a mayores temperaturas, los ángulos muestran un gran alejamiento de una geometría tetraédrica regular. Esta diferencia estructural es atribuida a cambios de enlace hidrógeno entre los átomos de oxígeno del perclorato y los átomos de nitrógeno de la urea.

En otras palabras, el modelo de Figgis et al. (50,51) involucra un cierto desorden a 300 K de temperatura donde dos átomos de oxígeno del perclorato tienen distintos ángulos interatómicos. Esto permite a esos átomos formar enlace hidrógeno más fuerte a los nitrógenos de la urea, lo cual no estaría tan favorecido en el caso de un ordenamiento tetraédrico regular.

A 90 K el desorden está excluido (51) y cada perclorato posee una u otra de las posibles configuraciones. Más aun, medidas de susceptibilidad de ese material realizadas por Figgis et al. (52) sugieren una dependencia del componente de campo ligando axial, Δ , con la temperatura.

En adición, Mooy et al. (53) han estudiado resonancia de spin electrónica (RSE) de impurezas de Cr^{3+} en $\text{Al}(\text{Urea})_6(\text{ClO}_4)_2$ entre 77 y 360 K de temperatura. A 77 K encontraron seis complejos por celda unitaria, diferenciándose por la orientación de sus ejes \underline{x} . Sobre esa temperatura, el espectro RSE es extraordinariamente dependiente de ella. Los autores citan sus observaciones como evidencias de una transición de fase de segundo orden, posiblemente debida a un tipo de orden-desorden que involucra los sitios de ocupación del tetraédro perclorato.

Ouseph et al. (54) han medido el desdoblamiento cuadrupolar y el corrimiento isomérico del $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ por espectroscopía Mössbauer en función de la temperatura entre 230 y 273 K. Ellos encuentran también, como en nuestro caso, un rango de coexistencia de las dos formas además de histéresis.

Ellos describen sus observaciones como una transición de fase.

Chaudhuri⁽⁵⁵⁾ ha encontrado una discontinuidad en la anisotropía magnética y en la susceptibilidad magnética en las curvas obtenidas en función de la temperatura en una serie de compuestos $M(H_2O)_6(ClO_4)_2$, donde M es Fe, Co, Ni o Mn. En el caso del $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_2$, la temperatura informada como la de transición es 237 ± 1 K. Estos resultados magnéticos son también interpretados en términos de una transición de fase; pasando de estructura pseudo-hexagonal estable a 300 K a monoclinica al bajar la temperatura. Una mayor discusión sobre este caso se llevará a cabo en la parte IV de esta tesis.

De todas maneras, es difícil conciliar esos resultados con nuestra hipótesis para el caso del FeDCTU. Por una parte, la coexistencia de ambas formas en un amplio rango de temperatura con un aparente equilibrio variable entre las dos formas como función de la temperatura descarta, como ya se ha dicho, la posibilidad de tratarse de una transición de fase. Por otra parte, los resultados de Mooy et al.⁽⁵³⁾ sugieren, por analogía, un mecanismo similar en el FeDCTU. Sin embargo, en ese caso, la transición debería ser de segundo orden y deberíamos esperar ver que el desdoblamiento cuadrupolar cambiara suavemente al bajar la temperatura por debajo de una temperatura de transición, T_c , quizás con una dependencia $(T_c - T)^{1/2}$ y no deberíamos ver ambos pares cuadrupolares simultáneamente en un intervalo considerable de temperatura.

Pero, ya que el equilibrio entre las dos formas depende de la temperatura implica un calor latente, lo cual no se debería observar. Un estudio más elaborado en la región del posible equilibrio se hace necesario y motiva la tercera parte de este trabajo.

III CINETICA Y TERMODINAMICA PARA LA TRANSFORMACION DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL COMPLEJO FeDCTU

3.1 INTRODUCCION

En la II parte de este trabajo, se ha discutido la naturaleza de las especies individuales A y B, como por ejemplo, las características de la simetría en los sitios de ocupación del hierro.

Ahora debemos fijar nuestra atención en la naturaleza de la transformación y en las interacciones entre las especies A y B; esto es, si A y B se comportan como especies químicas independientes y, por lo tanto, la transformación $A \rightarrow B$ sigue las leyes cinéticas y termodinámicas; o si hay una transición cristalográfica entre las dos especies sólidas A y B. La última conjetura implica un cierto grado de cooperativismo e interacción entre los sitios de ocupación.

A los efectos de resolver la naturaleza de la transición, se ha medido $K = [A]/[B]$ en el rango de temperatura donde ambas formas coexisten. También se ha estudiado la forma en que K es función de la temperatura.

Se han analizado estos datos suponiendo correcta la primera hipótesis - que A y B se comportan como especies químicas independientes. Como se demostrará, con esta hipótesis se obtienen resultados razonables para los valores de K en función de la temperatura, pero no para los resultados cinéticos. Esto implica algún grado de cooperativismo.

3.2 EXPERIMENTAL

Los espectros Mössbauer se registraron a diferentes temperaturas con un espectrómetro de aceleración constante. Los datos obtenidos fueron ajustados a un espectro de dos o cuatro líneas con un programa computacional de cuadrados mínimos.⁽⁵⁶⁾ Este programa entrega los "mejores" parámetros, incluyendo el área, para cada línea. Cuando ambos isómeros están presentes, las relaciones de las áreas de los dobletes A y B son proporcionales a la relación de las concentraciones de ambos isómeros.⁽⁵⁷⁾

El procedimiento para obtener datos cinéticos y termodinámicos para la reacción $B \rightarrow A$ correspondiente a elongación \rightarrow compresión trigonal del FeDCTU, fué como sigue:

Comenzando con una muestra en equilibrio a 300 K, la temperatura fué rápidamente bajada a una cierta temperatura. Se registraron varios espectros Mössbauer a diferentes tiempos consecutivos y al comienzo de cada uno de estos se inició una nueva cuenta. El lapso de tiempo mínimo de conteo compatible con el tratamiento estadístico es del orden de 6 horas.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSION

La figura XII muestra los espectros tomados a 205 K a diferentes tiempos después que la temperatura fué bajada desde 300 K. 36 horas después del cambio de temperatura la relación $[A]/[B]$ alcanzó un valor que se mantuvo constante, esto es, podemos suponer que después de ese tiempo de permanecer la muestra a esa temperatura, se ha alcanzado el equilibrio.

La figura XIII muestra los espectros finales y la Tabla IX presenta las concentraciones promedio relativas de A

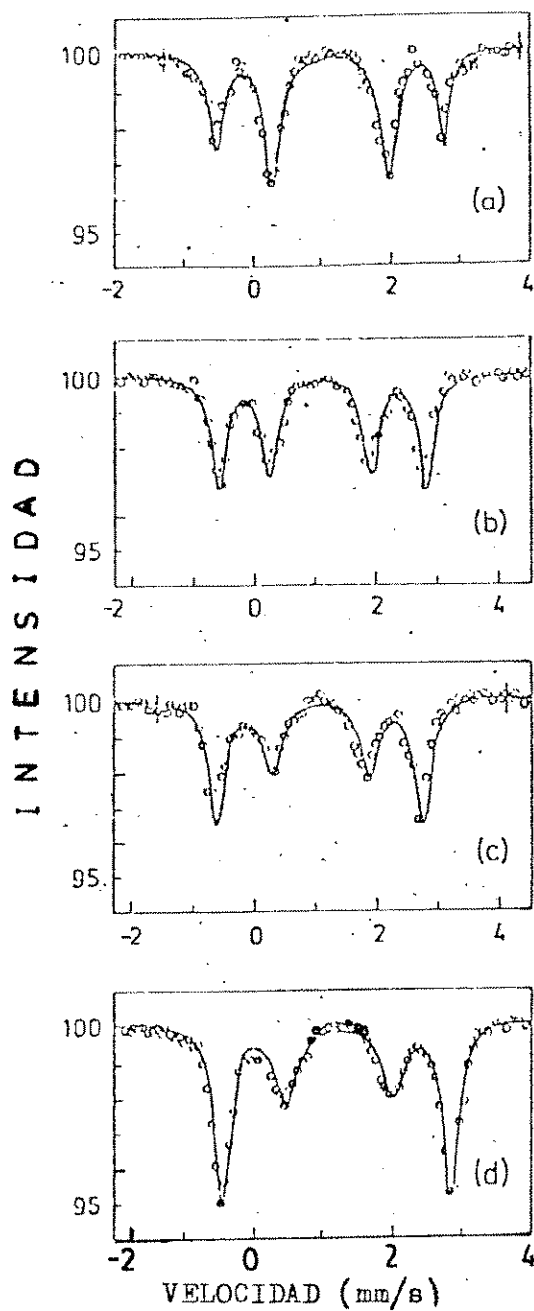


Figura XII. Espectros Mössbauer del FeDCTU a 205 K de temperatura a las (a) 9 horas, (b) 17, (c) 24, (d) 36 horas después de bajar desde 300K.

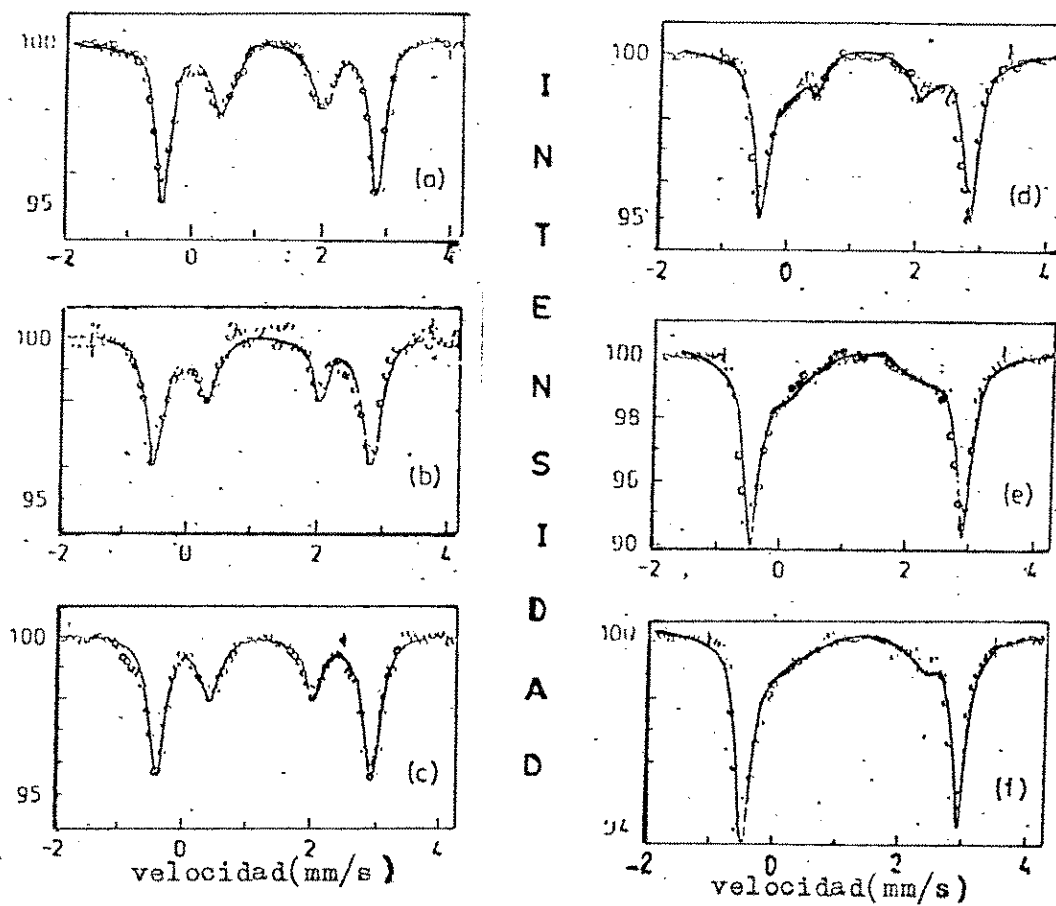


Figura XIII. Espectros Mössbauer a a) 205, b) 195, c) 190, d) 180, e) 175, f) 170 K de temperatura, una vez alcanzado el equilibrio.

en función del tiempo de conteo a diferentes temperaturas entre 170 y 205 K. Estos datos fueron obtenidos usando una muestra nueva para cada experimento, pues, mediante el uso de una misma muestra para distintas temperaturas se obtenían resultados cinéticos no reproducibles, como se puede apreciar en la figura XIV, la cual corresponde a una misma muestra llevada a distintas temperaturas. El gráfico que se obtuvo fué a través de 60 días ininterrumpidos de trabajo y, como se puede observar, sólo las primeras horas llevan a algo "cuerto".

Determinaciones efectuadas a la misma temperatura, usando muestras diferentes, dan resultados reproducibles.

Más aun, intentos para seguir la reacción $A \rightarrow B$ comenzando con muestras equilibradas a 77 K (se puede afirmar que a esa temperatura hay A casi puro) no daban resultados cinéticos reproducibles. De todas maneras, en todos los casos, las concentraciones finales de equilibrio, a cada temperatura, es independiente de la historia termal previa de la muestra.

Los resultados de la Tabla IX muestran que el tiempo necesario para reequilibrar la muestra decrece a medida que baja la temperatura. Por debajo de 170 K la reacción es demasiado rápida como para seguirla por esta técnica: la reacción se ha completado en más de un 90% antes de las 6 horas. Por encima de los 210 K la reacción es demasiado lenta como para obtener buenos valores cinéticos y de equilibrio.

Por encima de los 230 K de temperatura no se pudo detectar ninguna reacción de B hacia A. La dependencia termal de la cinética de esta isomerización (aumento de la velocidad de reacción al bajar la temperatura) no es como una reacción química ordinaria. Algunos intentos de explicar estos hechos se ofrecen más adelante.

Figura XIV. Tanto por uno de B en función de la temperatura y el tiempo para una misma muestra.

○ = 205 K; Δ = 300 K; □ = 77 K; * = 210 K; ◊ = 215 K

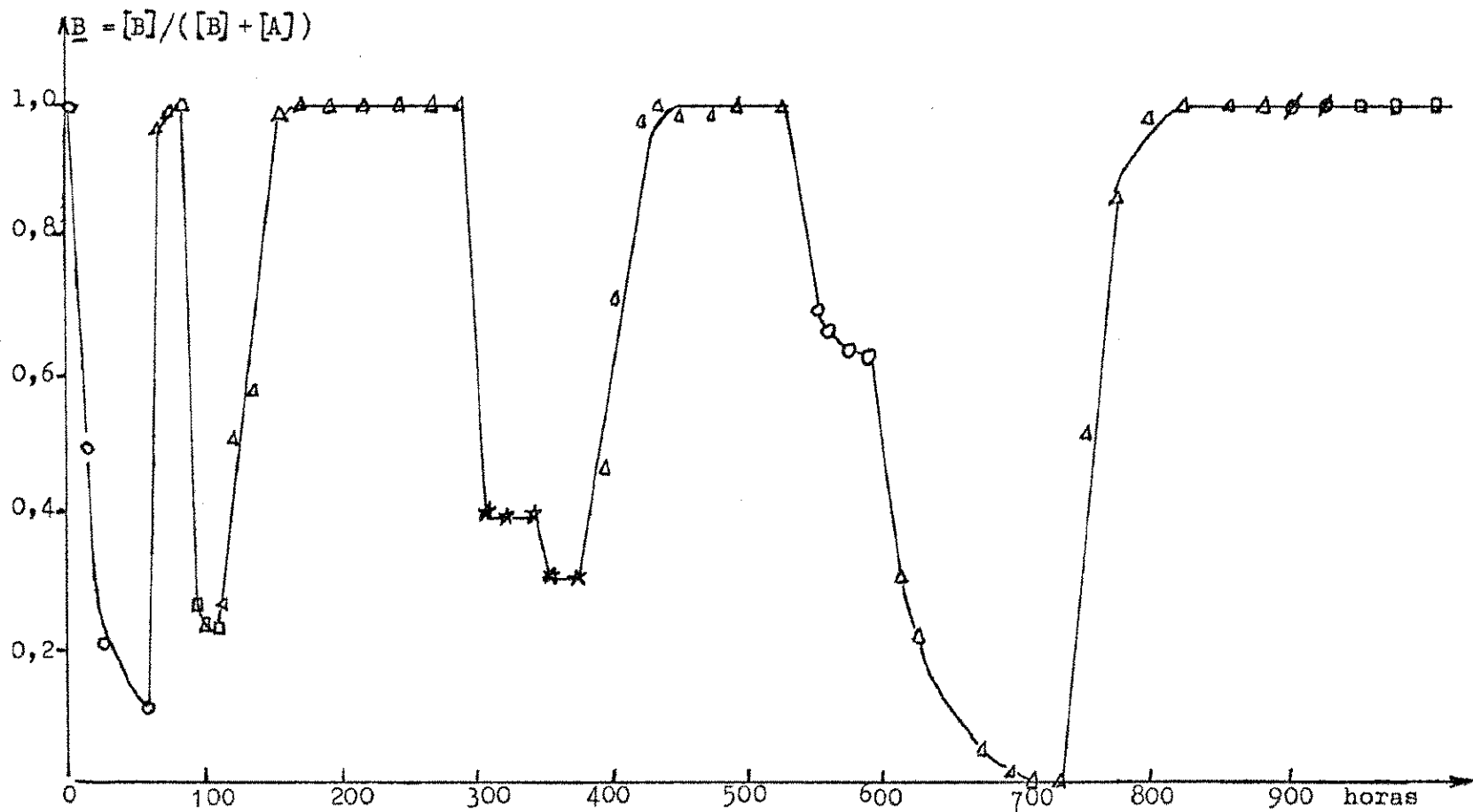


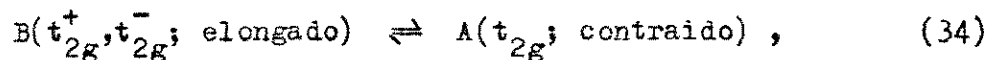
TABLA IX. VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES RELATIVAS DE LOS ESTADOS A Y B CON EL TIEMPO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T = 205 K		T = 195 K		T = 190 K		T = 180 K		T = 175 K		T = 170 K	
t	A	t	A	t	A	t	A	t	A	t	A
9	.30	6	.34	6	.40	6	.47	6	.50	6	.55
17	.56	15	.68	15	.755	15	.84	15	.875	12	.90
24	.63	22	.76	21	.82	21	.895	22	.925	18	.94
36	.66	28	.78	29	.83	28	.90	29	.93	26	.95
42,5	.66	35	.78	37	.83	36	.90	38	.93	36	.95
53	.67	45	.78	43	.83	42	.90	45	.93	42	.95
62,5	.65	52	.78	51	.835	49	.90	60	.93	49	.95
74	.66	63	.78	59	.83	58	.90	75	.93	62	.95

t = tiempo en horas; A = concentración de A en tanto por uno
 Concentración de B = 1 - A

3.4 PARAMETROS TERMODINAMICOS

De los datos mostrados en la Tabla IX podemos calcular las constantes de equilibrio para la transformación



$$K = \frac{[A]}{[B]} = \frac{N_A}{N_B}, \quad (35)$$

donde N_A y N_B son el número de moléculas de A y B respectivamente.

Los valores calculados de K se muestran en la Tabla X para el rango de temperatura entre 170 y 205 K (para el dato a 298 K, véase más adelante).

T, K	K_{eq}	$\Delta G, \text{cal/mol}$	$\Delta S, \text{ue}$
298	0,0636	+ 1630	-20,5
205	1,94	- 270	-20,6
195	3,55	- 490	-20,5
190	4,88	- 600	-20,5
180	9,00	- 785	-20,6
175	13,3	- 900	-20,5
170	19,0	- 995	-20,5

Tabla X. Parámetros termodinámicos para la reacción



Estos datos muestran que para la reacción simbolizada en la ecuación (34) es posible afirmar que es exotérmica.

En la figura XV se observa la variación de $\ln(K)$ vs T^{-1} que exhibe una relación lineal como es en el caso de la mayor parte de las reacciones químicas. Por lo tanto, usando relaciones termodinámicas y con un tratamiento de cuadrados mínimos, es posible encontrar los valores para $\Delta\bar{H}$, $\Delta G(T)$ y $\Delta S(T)$ de la transformación.

El valor encontrado para $\Delta\bar{H}$ es -4520 ± 120 cal/mol, lo cual ha sido calculado suponiendo que la diferencia de calores específicos de ambas especies es muy pequeño o cero. En este caso particular resulta lícito afirmar que la variación de entalpía, ΔH , y la variación de energía interna, ΔE , son aproximadamente iguales.

En la Tabla X se incluyen los valores de K , ΔG y ΔS a 298 K encontrados por extrapolación. El error estimado para estos datos es menor del 5%. Los valores de $\Delta S(T)$ confirman la validez de la suposición de que ΔC_p es aproximadamente cero.

Es importante recalcar que no se está en presencia de una reacción usual entre reactantes y productos. Esta transformación es interpretada en términos de la existencia de un equilibrio entre dos isómeros cuyas estructuras difieren levemente entre si, probablemente a través de una compresión \longleftrightarrow elongación con respecto al eje trigonal.

La diferencia de energía interna entre ambos isómeros, si bien es baja, favorece la estabilización de la especie A, mientras que la diferencia de entropía, que es significativamente más importante, juega un papel destacado en el predominio de la especie B a temperaturas altas. Experimentalmente se encontró que $K < 1,0$ para $T \gg 220$ K.

En resumen, el comportamiento del sistema en estudio puede ser interpretado desde un punto de vista termodinámico como una transformación intramolecular, donde los factores de energía interna y de entropía actúan en forma opuesta para alcanzar un cierto equilibrio a una temperatura dada. Además, dado que se trata de una

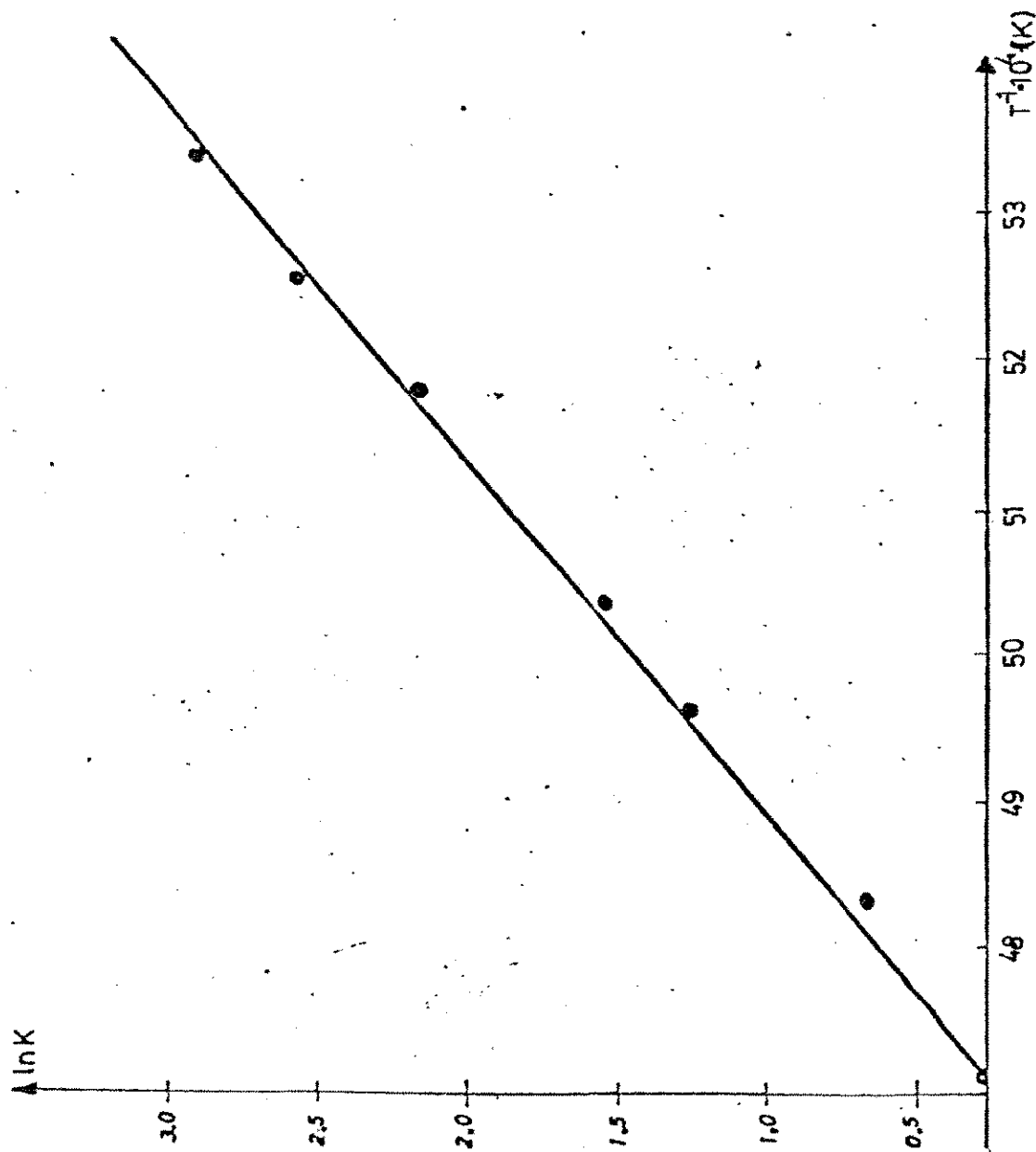


Figura XV. $\ln K$ vs T^{-1} para el FeDCTU

transformación en fase sólida, está más de acuerdo con la realidad física, expresar la concentración de las especies mediante su población relativa, como se muestra en la ecuación (36) para la especie B:

$$\frac{N_B}{N_T} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta S^\circ/R)/\exp(\Delta E^\circ/RT)} \quad (36)$$

donde N_T es el número total de moléculas. La expresión (36) permite evaluar cuantitativamente el efecto de la entropía, energía interna y temperatura sobre la población relativa de ambas especies.

3.5 PARAMETROS CINETICOS

Los resultados que se muestran en la figura XVI, que es un gráfico de las variaciones de las concentraciones relativas del estado A con el tiempo a diferentes temperaturas, sugieren que estaríamos en presencia de una reacción de primer orden.

Suponiendo que esta hipótesis fuese correcta, podemos escribir⁽⁵⁸⁾

$$\frac{dx}{dt} = k_1(b - x) - (k_1/K)(a + x) \quad (37)$$

donde a y b son las concentraciones relativas iniciales de las especies A y B respectivamente y $(a + x)$ la concentración de A al tiempo t.

En la ecuación (37) se ha considerado la contribución de la reacción inversa. Esto involucraría a la constante específica k_{-1} . Sin embargo, dado que el estudio de la reacción inversa no conduce a resultados reproducibles, se ha optado por incluir la expresión formalmente equivalente k_1/K (vide infra). Además, si se considera sólo la reacción directa en la ecuación (34) no es posible reproducir la curva experimental más que en el primer punto.

Sustituyendo $K = x_e/(b - x_e)$, la ecuación (4) se puede escribir ahora como

$$\frac{dx}{dt} = k_1((b - x) - (b - x_e)(a + x)/x_e) \quad (38)$$

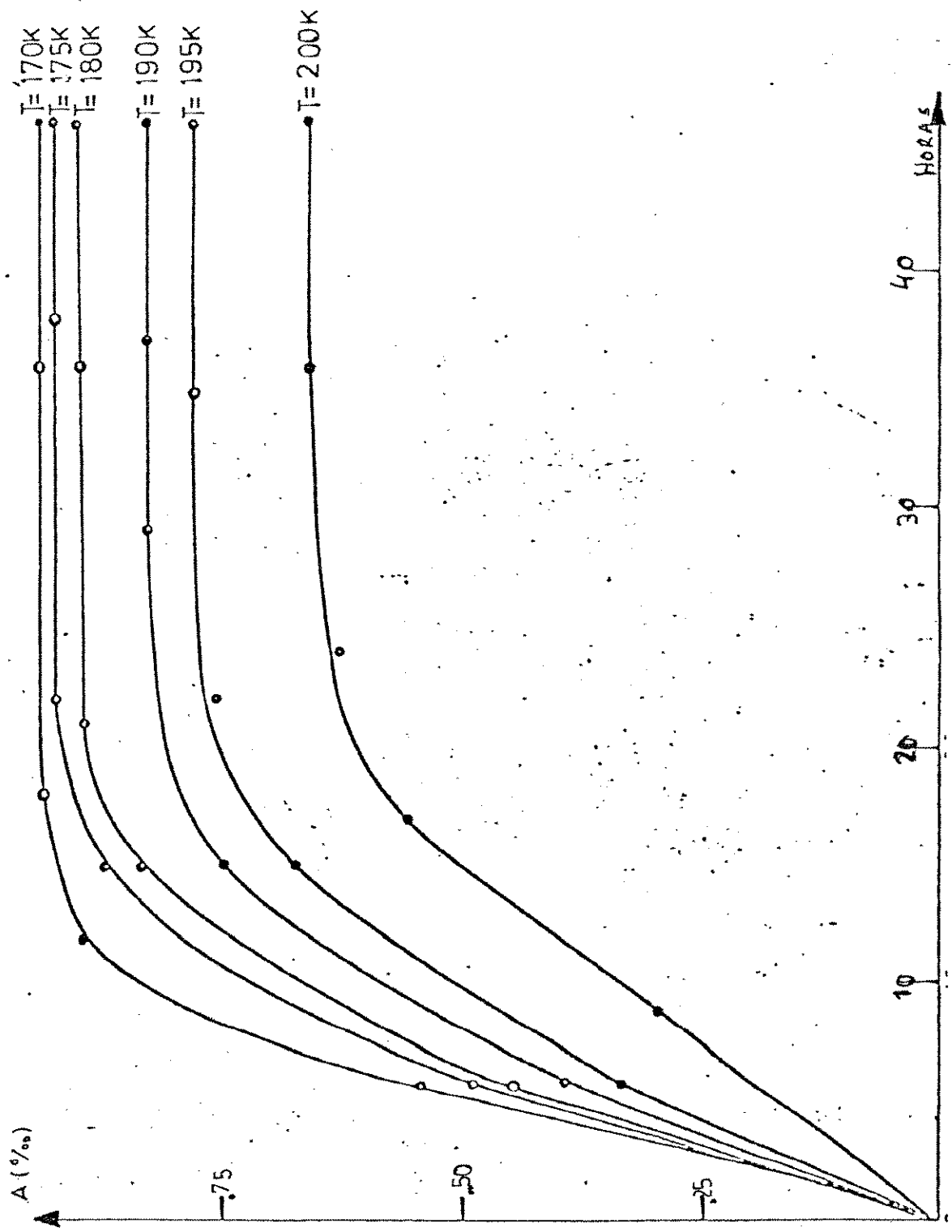


Figura XVI.

Variación de la concentración relativa promedio del estado A con el tiempo a diferentes temperaturas.

donde x_e es la concentración relativa de A en el equilibrio.

Integrando la ecuación (38) entre t_1 y t_2 y simplificando se llega a :

$$x = x'_e(1 - \exp(-k_1bt/x_e)) \quad (39)$$

donde

$$x'_e = ((x_e/b) - a) ; \quad t = t_2 - t_1$$

Para determinar la constante específica de la velocidad de reacción, k_1 , es necesario tener en cuenta que los valores de las concentraciones relativas para un tiempo t obtenido por espectros Mössbauer (Tabla IX y figura XVI) son promedios de sus valores instantáneos en el período de t_1 a t_2 (para mayor comprensión véase apéndice II). Si llamamos \bar{x} los valores promedio de la concentración relativa de A en ese período, se debe cumplir que :

$$\bar{x} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} x'_e(1 - \exp((-k_1bt)/x_e)) dt \quad (40)$$

de lo cual resulta

$$k_1 = \frac{x_e x'_e (\exp((-k_1bt_2)/x_e) - \exp((-k_1bt_1)/x_e))}{b(x_e - \bar{x})(t_2 - t_1)} \quad (41)$$

La naturaleza de la espectroscopía Mössbauer es tal que no permite medir valores de concentraciones instantáneos.

Sin embargo, podemos obtenerlos a partir de los valores promedio mediante la ecuación (41), la cual nos permite calcular k_1 para el primer período de conteo por el método de iteración. Conocido k_1 es posible calcular las concentraciones relativas instantáneas de A y B al tiempo t_2 usando la ecuación (39). Con esas concentraciones ya calculadas es posible repetir el proceso para el siguiente período y así, sucesivamente, hasta que se alcanza el equilibrio.

En la Tabla XI se presentan los valores

TABLA XI. Parámetros cinéticos a partir de las concentraciones relativas promedio.

T (K)	\bar{x} ^(a)	t_1	t_2	$k_1 \cdot 10^5 \text{seg}^{-1}$	$B(t_2)$ ^(b)
205	0,30	0	9	2,78	0,51
	0,56	9	17	2,73	0,39
	0,63	17	24	2,83	(c)
195	0,34	0	6	4,62	0,44
	0,68	6	15	4,51	0,26
	0,76	15	22	4,50	(c)
190	0,40	0	6	5,76	0,36
	0,755	6	15	5,76	0,19
	0,82	15	21	5,84	(c)
180	0,47	0	6	7,16	0,26
	0,84	6	15	6,93	0,113
	0,895	15	21	7,25	(c)
175	0,50	0	6	7,79	0,223
	0,875	6	15	7,53	0,081
	0,925	15	22	7,39	(c)
170	0,55	0	6	9,14	0,17
	0,95	6	12	9,19	0,065
	0,945	12	18	(c)	(c)

(a) de la Tabla X. (b) Concentración de \underline{B} al final de cada periodo
(c) valores próximos al de equilibrio. t_1 y t_2 medidos en horas.

calculados para k_1 y las concentraciones instantáneas de B al final de cada conteo (t_2). Estos valores fueron calculados a partir de los valores de concentración promedio mostrados en la Tabla IX como ya fué explicado.

En la figura XVII se ha graficado las concentraciones de A en función del tiempo, a diferentes temperaturas. Este gráfico es análogo al de la figura XVI, excepto que en esa se había graficado las concentraciones promedio de A encontradas experimentalmente. La constante de velocidad, k_1 , se calculó también por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación (39) usando todos los valores experimentales a una temperatura dada. Los valores calculados por este método aparecen en la Tabla XII.

Tabla XII. Parámetros cinéticos obtenidos por ajuste de cuadrados mínimos de la ecuación (39)

TEMPERATURA (K)	$k_1, \cdot 10^5$	$k_{-1}, \cdot 10^5(\#)$
205	2,84	1,46
195	4,58	1,29
190	5,78	1,18
180	7,13	0,79
175	7,72	0,58
170	9,09	0,48

(#) k_{-1} fué obtenido de $k_{-1} = k_1/K$

Por comparación de los valores contenidos en las Tablas XI y XII se puede constatar la consistencia de ambos métodos. Además, los valores calculados de la concentración de B inicial son congruentes con las hipótesis hechas.

El hecho más llamativo es que la dependencia de k_1 con la temperatura no sigue la ley de Arrhenius. Si se



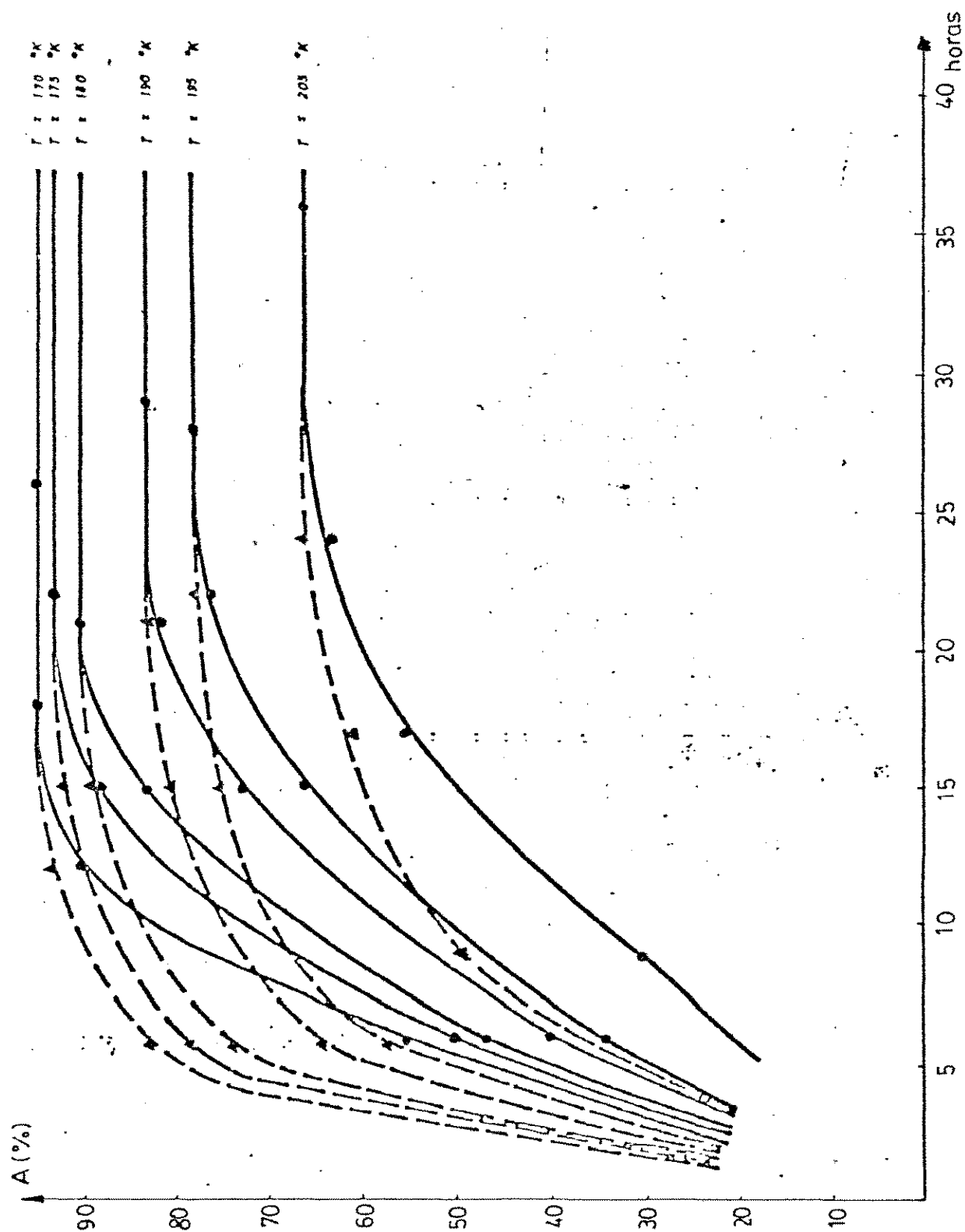


Figura XVII.

Concentración de A en función del tiempo a diferentes temperaturas para el FeDCTU. (●) concentraciones promedios, (▲) concentraciones instantaneas calculadas.

intenta un ajuste de cuadrados mínimos de la expresión de Arrhenius con la forma de $\log(k_1) = A + B/T$ se obtiene un $\Delta G^\circ = 214 \text{ Kcal/mol}$.

El ajuste es pobre: un gráfico de $\log(k_1)$ en función de $1/T$ no está bien representado por una sola línea recta.

Se trató con otras relaciones y se ha encontrado que el mejor ajuste está dado por

$$k_1 = p + (m/T) \quad (42)$$

Entonces, un gráfico de k_1 versus $1/T$ está perfectamente representado por una línea recta. El ajuste por cuadrados mínimos da (véase gráfico de la figura XVIII):

$$m = (0,060 \pm 0,005) \text{K/seg} \quad \text{y}$$

$$p = - (2,62 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}.$$

Esta relación satisface las condiciones de contorno:

$$k_1(T \longrightarrow 0) \longrightarrow \infty$$

$$k_1(T = 230 \text{ K}) \longrightarrow 0$$

El primero es un valor hipotético, pero el segundo fué encontrado experimentalmente como ya fué señalado.

Los valores de k_{-1} que se incluyen en la Tabla XII muestran una dependencia "normal" respecto a la temperatura, pero, el ajuste a la ley de Arrhenius también es pobre. A modo de comparación, el valor para el parámetro derivado, $\Delta G^\circ = 2,74 \text{Kcal/mol}$. El hecho de que k_{-1} aumenta con la temperatura está cualitativamente de acuerdo con nuestra experiencia. Por otra parte, el calentamiento de A puro (desde 77 K de temperatura) lleva a resultados para k_{-1} no reproducibles y, en general, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio también disminuye al aumentar la temperatura.

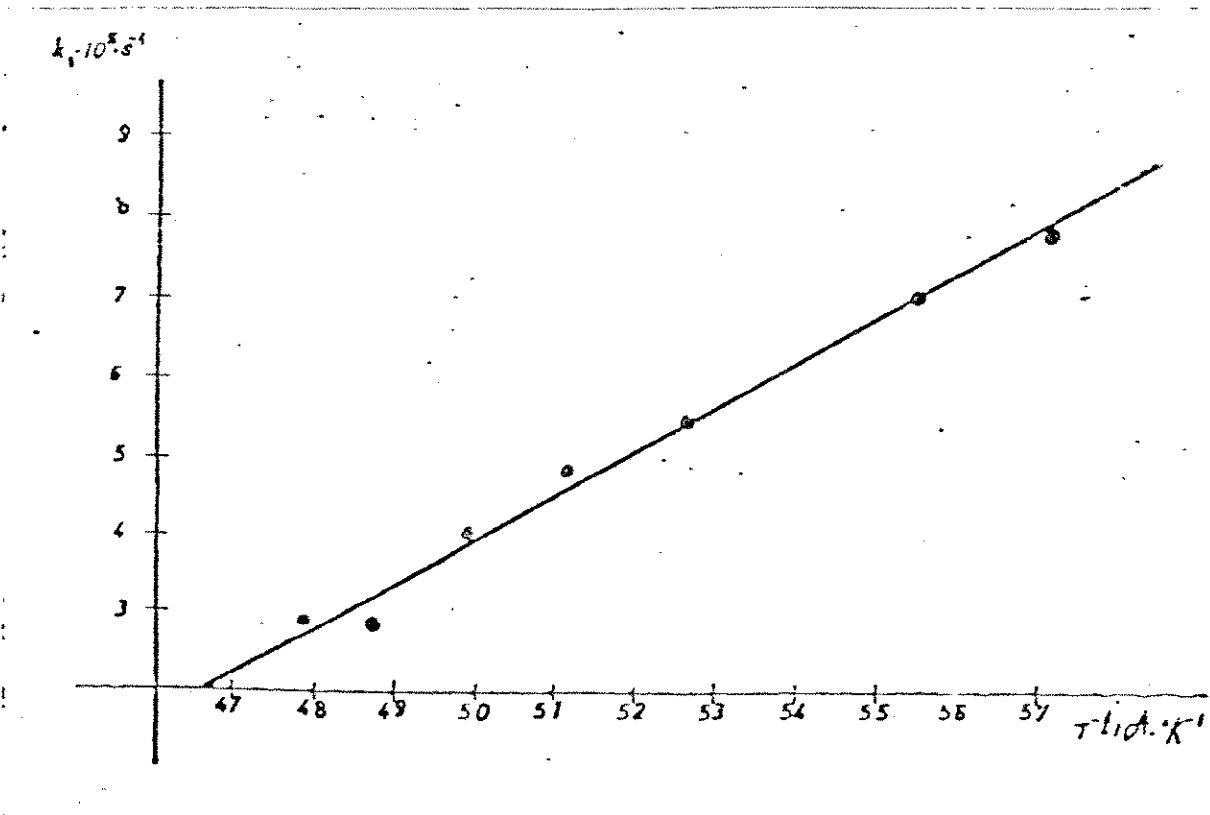


Figura XVIII.

k_1 vs T^{-1} para el FeDCTU

3.6 DISCUSION

Las ecuaciones (34) y (35) simbolizan el tipo de "reacción" involucrada, cuya naturaleza fué discutida en la segunda parte de este trabajo. Es oportuno agregar que, en este caso, resulta muy poco probable la existencia de fenómenos de difusión y, además, por los resultados expuestos, no hay reordenamiento notable en la disposición de los átomos del sólido (véase sección 2.5).

Más aun, es difícil conciliar los resultados aquí encontrados con una transición de fase, ya sea de primer o segundo orden. La existencia de una relación $[A]/[B]$ reproducible (i.e., de una constante de equilibrio para $A \rightleftharpoons B$), no es compatible con un equilibrio de fase heterogéneo, más bien, implica que hay sitios para A y B dentro de una fase sólida.

Por otra parte, la dependencia termal de la cinética no es como en una reacción química homogénea. Es difícil racionalizar el hecho de que la velocidad de reacción aumente al bajar la temperatura basándose en mecanismos que consideren especies químicas aisladas.

De alguna manera, esta dependencia termal de la cinética se asemeja a algunas transformaciones de fase del estado sólido y procesos de nucleación⁽⁵⁹⁾ donde la velocidad de reacción aumenta cuando el sobreenfriamiento, ΔT , que acelera la reacción, aumenta (i.e., cuando baja la temperatura). En estos casos, hay "fuerzas de impulso" relacionadas al sobreenfriamiento que aceleran la reacción. En nuestro caso, no podemos hablar de un sobreenfriamiento o desviación del equilibrio ΔT , ya que en todos los casos, para cada temperatura estudiada, hay un estado de equilibrio, a pesar que al enfriar la especie B, el estado inicial está alejado de la

relación de equilibrio final al bajar la temperatura.

Si, como parece, la transformación de A en B involucra un cambio en la simetría, la cual está relacionada con cambios en los enlaces hidrógeno a los aniones tetrahédricos ClO_4^- , entonces la reacción $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ no involucra migraciones atómicas como en otras reacciones en estado sólido, sino, simplemente un desplazamiento atómico menor. En la región de temperatura donde coexisten A y B no podemos hablar ni de un sistema homogéneo ni de uno heterogéneo con dos fases, pero sí de una fase no homogénea, en la cual no podemos identificar límites de fase sino que la estructura microscópica no es constante en todo el cristal.

No es sorprendente entonces, que la cinética de reacción no siga las leyes clásicas ya que estamos ante un sistema que es un intermediario entre una reacción entre especies químicas aisladas y una transición de fase cooperativa del sólido.

Las hipótesis que se proponen para intentar una explicación de los hechos observados son dos:

1) la transición electrónica desde el nivel de energía excitado (B) al fundamental (A) es no radiativo y se efectúa vía estados vibracionales del estado fundamental, y

2) la red cristalina es el medio que absorbe (o entrega) la energía involucrada en el proceso.

La primera es plausible, puesto que la diferencia de energía entre ambos niveles es de 1580 cm^{-1} y la segunda aparece como una necesidad intrínseca del sistema.

En la reacción directa se emite energía que será absorbida por la red, mientras que en la reacción inversa se absorbe energía de la red, pero ésta puede contribuir a poblar niveles vibracionales excitados del estado fundamental que no coincidan necesariamente con los que conducen a la transición.

En otras palabras, la desactivación vibracional es un proceso efectivo, mientras que la población de un nivel

excitado no lo es, en este caso particular. (60)

Por otra parte, la constante específica que mide el paso del estado B al A dependerá, en su valor numérico, de la eficiencia de absorción de la energía emitida, por parte de la red cristalina. Al bajar la temperatura se espera que aumente la población del nivel fundamental y de sus niveles vibracionales más bajos. Si la eficiencia de absorción de la energía por la red cristalina no cambiara, sólo se observaría un aumento en la velocidad de la transformación. El hecho de que se observe un aumento de la constante específica puede ser explicado si suponemos una mayor capacidad de absorción de energía por la red al bajar la temperatura.

Si se aumenta la temperatura, esta capacidad de absorción será menor y puede llegar a impedir la transición. Esta hipótesis se ve rifica en la práctica (vide supra).

3.7 CONCLUSIONES

Se ha observado que mediante el uso de la Es pectroscopía Mössbauer es posible estudiar la cinética de transforma ción, cuando ésta es lo suficientemente lenta -del orden de días para alcanzar el equilibrio- y hallar una serie de parámetros termodi námicos con los datos que se obtienen del equilibrio.

En el caso particular estudiado, la cinética de transformación se sale de los moldes clásicos para reacciones quí micas y está abierta la discusión del modelo propuesto y su puesta a prueba con el estudio de sistemas análogos, como puede ser otras ti o ureas o el acuo complejo, como se verá en la parte IV de esta tesis.

IV CINÉTICA Y TERMODINÁMICA EN EL CAMBIO DE NIVEL
FUNDAMENTAL DEL $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$

4.1 INTRODUCCION

La conducta del perclorato de hierro(II) hexahidratado con la temperatura ha sido estudiada con técnicas Mössbauer, (33,54,61,62,63) magnetoquímica⁽⁵⁵⁾ y de difracción de rayos X.⁽⁵⁴⁾

Alrededor de 237 ± 1 K se observa una conducta magnética anómala⁽⁵⁵⁾ que ha sido interpretada como un nuevo tipo de transición de fase, esto es, el cristal pasa de pseudohexagonal a monoclinico.⁽⁵⁵⁾ Por otra parte, Deszi et al.⁽⁵⁴⁾ y Reiff et al.⁽⁶¹⁾ han encontrado que ambas formas existen simultáneamente en el rango de temperatura (237 ± 15) K, junto con una variación de las intensidades relativas correspondiente a ambas fases en el espectro Mössbauer.

Coey et al.⁽⁶²⁾ y Reiff et al.⁽⁶¹⁾ han estudiado los espectros Mössbauer con aplicación de campo magnético externo y caracterizan los parámetros Mössbauer de ambas formas. Reiff et al.⁽⁶¹⁾ interpretan sus observaciones, en términos de una inversión del estado orbital fundamental, de manera similar al caso del complejo FeDCTU (sección 2.4 de esta tesis).

En esta parte de la presente tesis se intenta seguir la cinética y, en general, el comportamiento del hexahidrato, interpretando las áreas relativas de los espectros Mössbauer tomados a diferentes temperaturas alrededor de 238 K, a los efectos de intentar dilucidar la aparente discrepancia entre los resultados de Reiff et al.⁽⁶¹⁾ y los de difracción de Rayos X.⁽⁵⁴⁾

4.2 EXPERIMENTAL

El compuesto fué preparado a partir de hierro metálico en polvo (puriss. p. a. Merck) y ácido perclórico diluido. Una vez completada la reacción se filtró y se seco al vacío.

Los procedimientos para acumular y analizar los espectros Mössbauer fueron los mismos que los ya descritos en la III Parte; el período más corto compatible con el tratamiento estadístico fué de dos horas. Los resultados son mostrados en las figuras XIX y XX y en la Tabla XIII y serán discutidos en la siguiente sección.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer entre 235 y 241 K a diferentes tiempos para la reacción $B \rightleftharpoons A$, donde B y A son las especies estables a alta y baja temperatura respectivamente, se muestran en la Tabla XIII. La figura XIX muestra los espectros a seis temperaturas diferentes dentro del rango de coexistencia de ambas especies y alcanzado el equilibrio; esto es, los espectros correspondientes al último dato, para cada temperatura de la Tabla XIII.

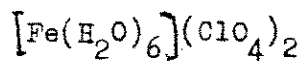
De los valores de $K_{eq} = [A]/[B]$, también mostrados en esa Tabla, se encuentra una relación lineal entre $\ln(K_{eq})$ y T^{-1} como se muestra en la figura XX. En ese gráfico los parámetros termodinámicos obtenidos para el complejo hexahidratado son:

$$\Delta S = (-103 \pm 3) \text{ u.e.}$$

$$\Delta H = (24600 \pm 400) \text{ cal/mol,}$$

lo cual parece ser extremadamente alto comparado con el complejo FeDCTU. Por supuesto, este resultado es concordante con la variación

TABLA XIII. Concentraciones relativas de A a diferentes tiempos para cada temperatura en el complejo



T (K)	t_1	t_2	$[\text{A}]^{(a)}$	$[\text{A}]/[\text{B}]^{(c)}$
235	0,00	2,20	0,75	
	0,00	4,20	0,69	
	4,20	18,35	0,73	
	18,35	24,00	0,74 ^(b)	2,85
237	0,0	2,00	0,55	
	2,00	4,00	0,53	
	4,00	6,15	0,57	
	6,15	22,30	0,64 ^(b)	1,78
239	0,00	2,00	0,38	
	2,00	4,40	0,49	
	4,40	6,50	0,45	
	6,50	22,50	0,54 ^(b)	1,17
239,5	0,00	4,50	0,51	
	4,50	9,00	0,48 ^(b)	0,92
240	0,00	2,45	0,35	
	2,45	17,35	0,42 ^(b)	0,72
241	0,00	2,00	0,20	
	2,00	18,00	0,18 ^(b)	0,22

(a) Concentración de A en tanto por uno; (b) valores en equilibrio.

(c) Correspondiente al equilibrio

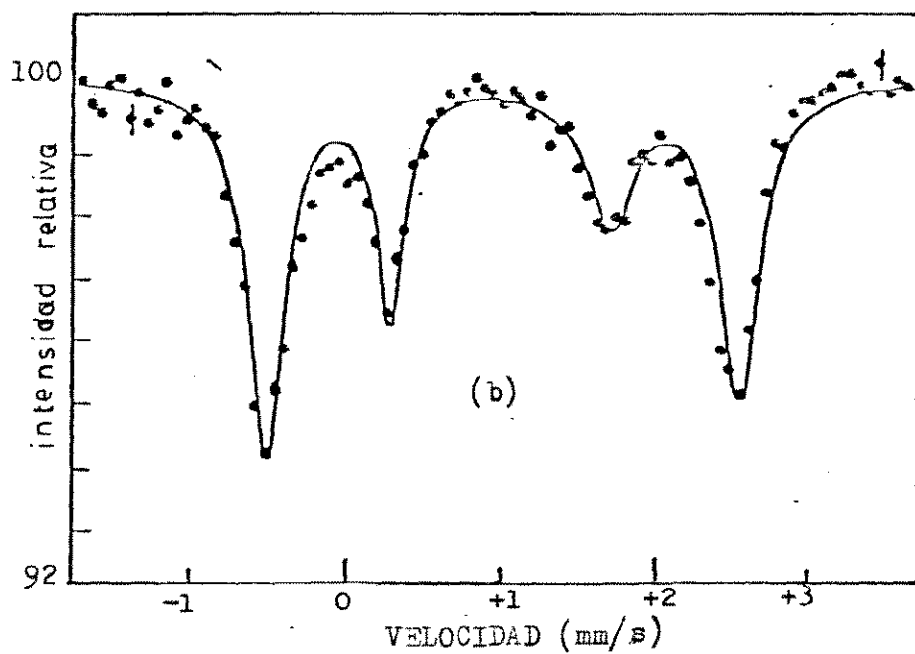
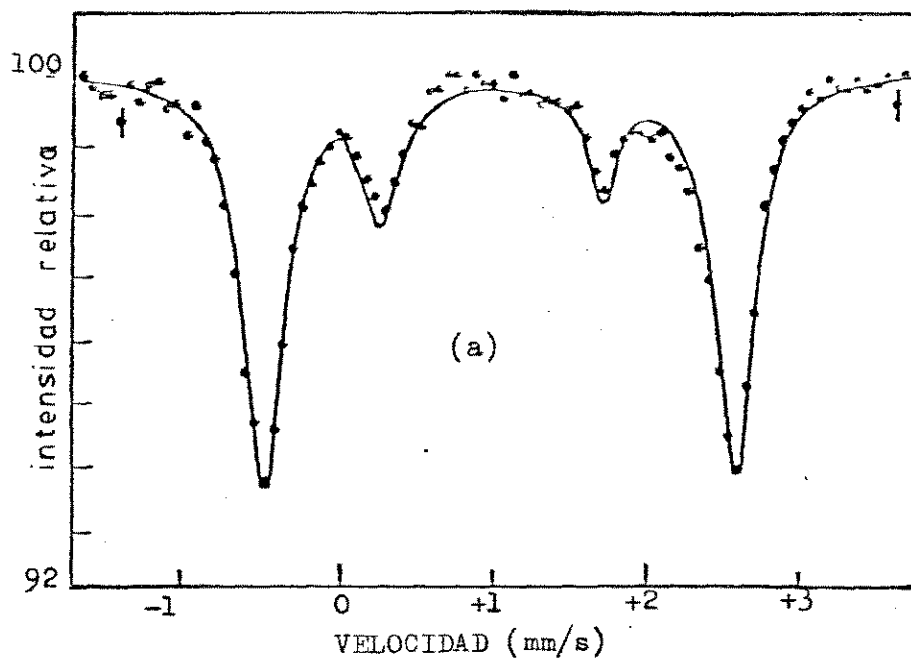


Figura XIX. Espectros Mössbauer del $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ a
 (a) 235 K, (b) 237 K de temperatura

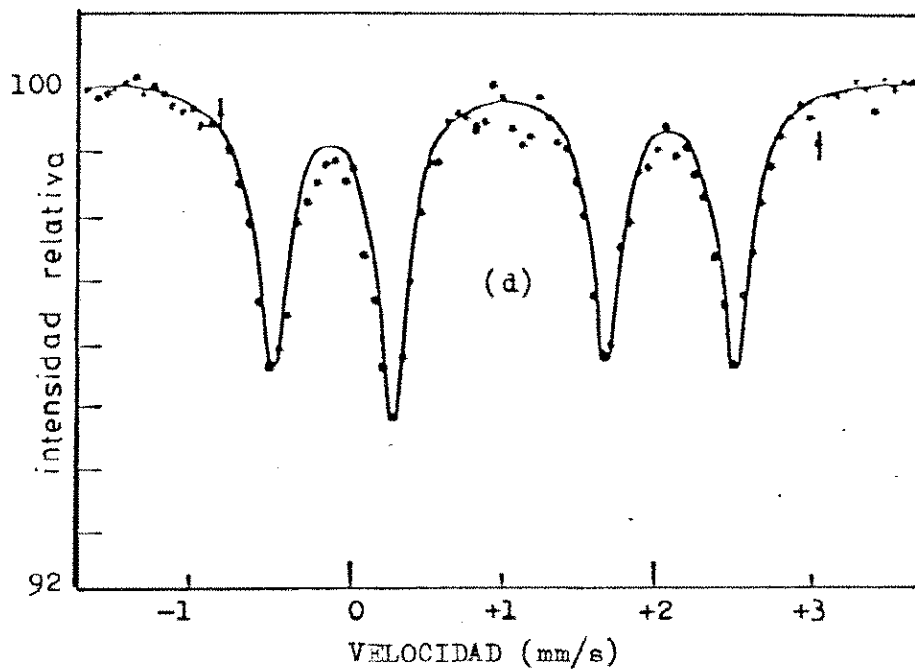
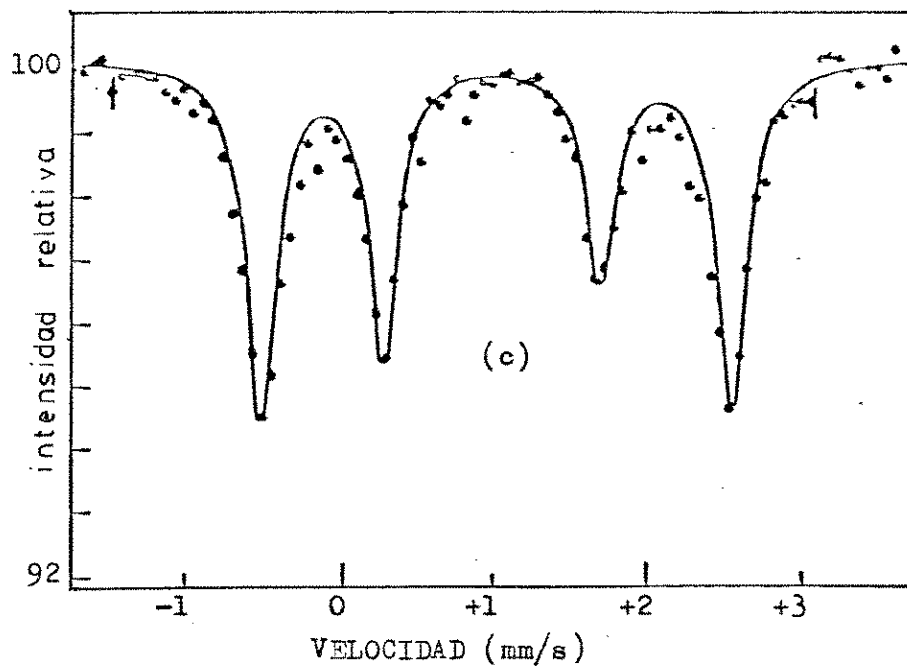


Figura XIX (cont.). (c) 299 K, (d) 239,5 K de temperatura.

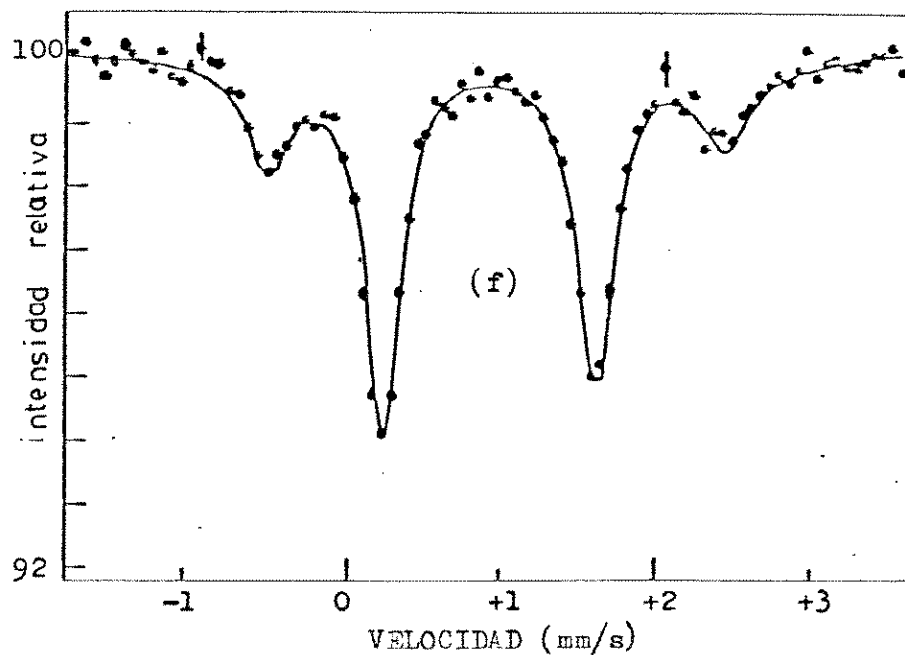
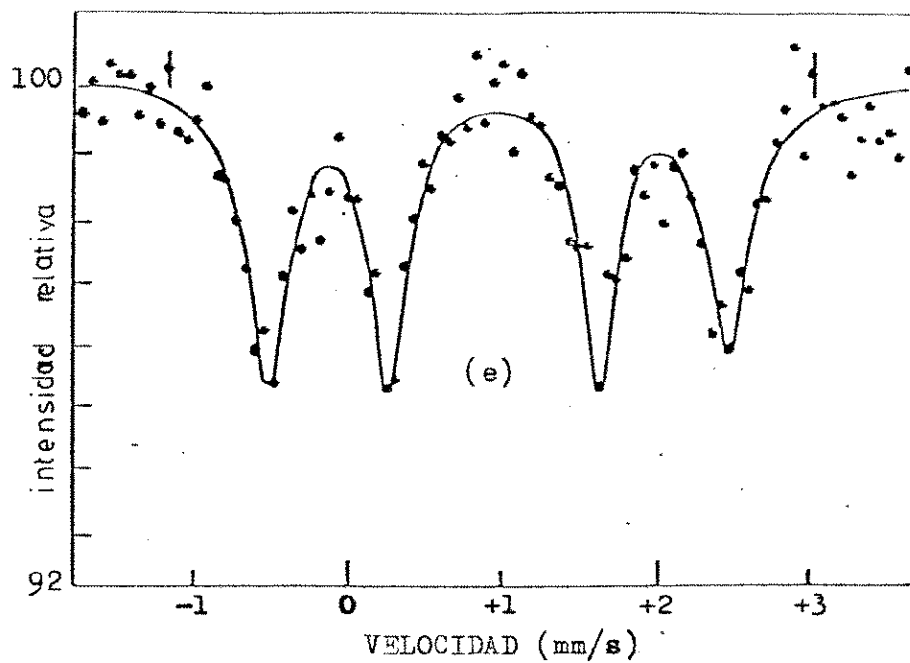


Figura XIX (cont.). (e) 240 K, (f) 241 K de temperatura, una vez alcanzado el equilibrio.

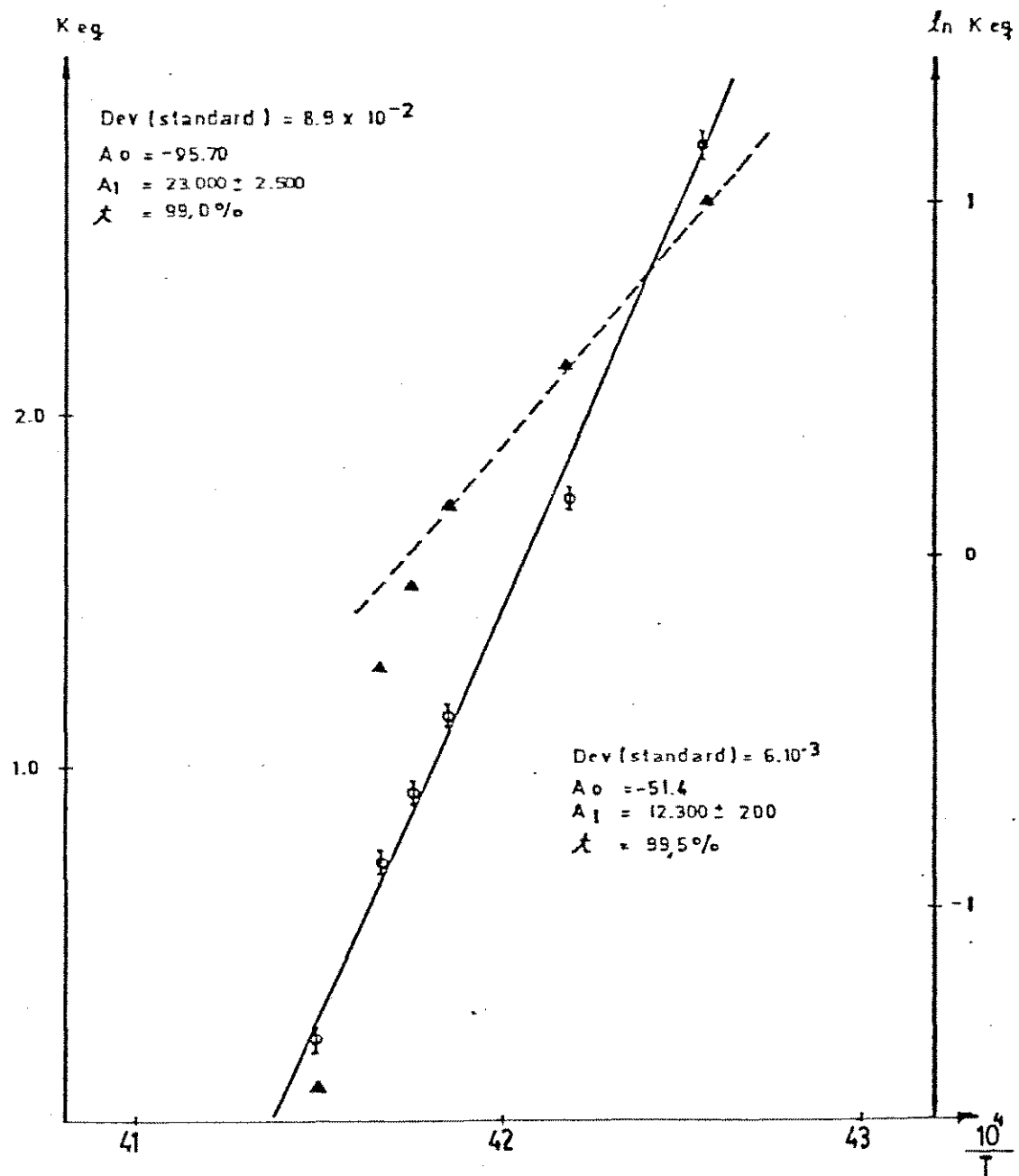


Figura XX. $\ln(K_{eq})$ en función de T^{-1} , (●), y de K_{eq} vs T^{-1} , (▲), para el acuo complejo de Fe(II)

de una posible K_{eq} y ΔG en un rango de diez grados de temperatura alrededor de los 237 K.

Por otra parte, cuando $K_{eq} < 1$, no es posible encontrar una buena estadística para la relación entre el logaritmo de K_{eq} y T^{-1} . Este hecho también fué encontrado, en parte, en el complejo FeDCTU.

Sin embargo, como se observa en la figura XX, hay una buena relación lineal entre K_{eq} y $1/T$ en todo el rango de temperatura estudiado. La relación analítica

$$K_{eq} = (mT) + p \quad (43)$$

es coincidente físicamente con las condiciones de límite del sistema.

En cuanto a la cinética de la reacción, no es posible reproducir los resultados previos al equilibrio con algún orden de reacción, debido al hecho que los valores calculados de la concentración de A al tiempo t_2 son iguales o mayores que el valor de equilibrio.

Más aún, se observa un decrecimiento en la concentración de A después de las dos primeras horas (véase Tabla XIII) y necesitándose así varias horas antes de alcanzar valores de equilibrio en el espectro Mössbauer.

Por los antecedentes aquí presentados para el caso del complejo hexahidratado, podemos adelantar algunas conclusiones:

Los valores de los parámetros termodinámicos indican que el cambio no es tan sutil como en el caso del FeDCTU, esto es, de ser válida la hipótesis de que de alguna manera influye el orden-desorden del perclorato, el cambio en sus ángulos y distancias interatómicas, posiblemente, trae consigo un cambio bastante más marcado en la red cristalina que en el caso del FeDCTU,

provocando posiblemente un cambio de fase, lo que en principio corroboraría la interpretación de Chaudhuri.⁽⁵⁵⁾

Además, de haber una cinética en este caso, ésta es tan rápida que no es posible medirla por espectroscopía Mössbauer convencional y, posiblemente, por los valores previos al equilibrio, en este caso es factible que haya "fuerzas de impulso" que aceleran la reacción.

De todas maneras, debido a que pasada la temperatura crítica (igual concentración de A y B), es posible encontrar una relación lineal entre $\ln(K_{eq})$ y $1/T$ bastante ajustada ($t = 99,5\%$), es difícil relacionarlo con una transición de fase simple y se puede considerar que en este caso la reacción involucra un calor latente.

V OTRO CASO : EL $[\text{Fe}(\text{N},\text{N}'\text{-DIBUTILTIOUREA})_6](\text{ClO}_4)_2$

El estudio por espectroscopía Mössbauer del complejo FeDBTU llevó a los siguientes resultados:

Al bajar la temperatura hasta 200 K, se observa un comportamiento similar a los complejos hexaacuo y DCTU. Entre otros hechos, se encuentra un equilibrio entre las especies B y A en el rango (200-220)K. La intensidad de las líneas correspondiente a la especie B decrecen al bajar la temperatura hasta desaparecer totalmente bajo 200 K.

Por debajo de los 200 K de temperatura, el espectro muestra cuatro líneas adicionales. Estos resultados se pueden interpretar como indicativos de la existencia de dos nuevas especies estables a bajas temperaturas -que serán llamadas A' y A''- las cuales tienen un desdoblamiento cuadrupolar muy similar al de la especie A, pero diferentes corrimientos isoméricos.

Los parámetros Mössbauer de la especie estable a altas temperaturas (B) junto con los de las tres especies estables debajo de los 200 K (A, A' y A'') están resumidos en la tabla XIV.

Tabla XVI. Parámetros Mössbauer para el FeDBTU.

	Forma B	Forma A	Forma A'	Forma A''
Corrimiento Isomérico relativo al Fe metal.	1,3	1,3	1,1	0,8
Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/seg)	1,3	3,3	3,2	3,3
Rango de Temperatura(K)	300-200	220-4	200-4	200-4

Espectros tomados a 180, 77 y 4 K de temperatura muestran un cierto equilibrio de las especies estables por debajo de los 200 K. A su vez, la intensidad de las líneas correspondientes a la especie A decrecen a medida que baja la temperatura, lo cual se puede observar en los espectros a 77 y 4 K que se muestran en la figura XXI.

Se ha intentado medir las áreas de las líneas de las especies estables a bajas temperaturas. Los resultados obtenidos están lejos de una explicación simple.

El hecho de que aparezcan tres dobletes con diferente corrimiento isomérico se podría explicar, en una primera aproximación tentativa, suponiendo que habría una disminución en el spin total del tipo ${}^5T_2(t_2^4 e^2)$ a ${}^3T_2(t_2^5 e)$.

En un campo cristalino de simetría octaédrica regular la configuración $3d^6$ del Fe(II) puede dar origen a dos estados fundamentales electrónicos: ${}^5T_2(t_2^4 e)$ (alto spin) y ${}^1A_1(t_2^6)$ (bajo spin). Si la simetría baja, se deben formar tripletes adicionales⁽⁶⁶⁾ que surgen de los términos excitados ${}^3T_1(t_2^5 e)$ y ${}^3T_2(t_2^5 e)$ del campo octaédrico.

Bajo una simetría tetragonal (D_{4h}), los estados de menor energía se desdoblan de acuerdo a ${}^5T_2 \rightarrow {}^5B_2 + {}^5E$ y ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2 + {}^3E$; mientras que 1A_1 no se desdobla. Según König y Schnakig⁽⁶⁷⁾ las energías serían:

$$\begin{aligned}
 E({}^1A_1) &= -24Dq + 14 Dt + 5 B + 8 C \\
 E({}^3A_2) &= -14Dq + 14 Dt + 5 B + 5 C \\
 E({}^3E) &= -14Dq + (21/4)Dt + 5 B + 5 C & (43) \\
 E({}^5B_2) &= -4Dq + 2 Ds - Dt \\
 E({}^5E) &= -4Dq - Ds + 4 Dt
 \end{aligned}$$

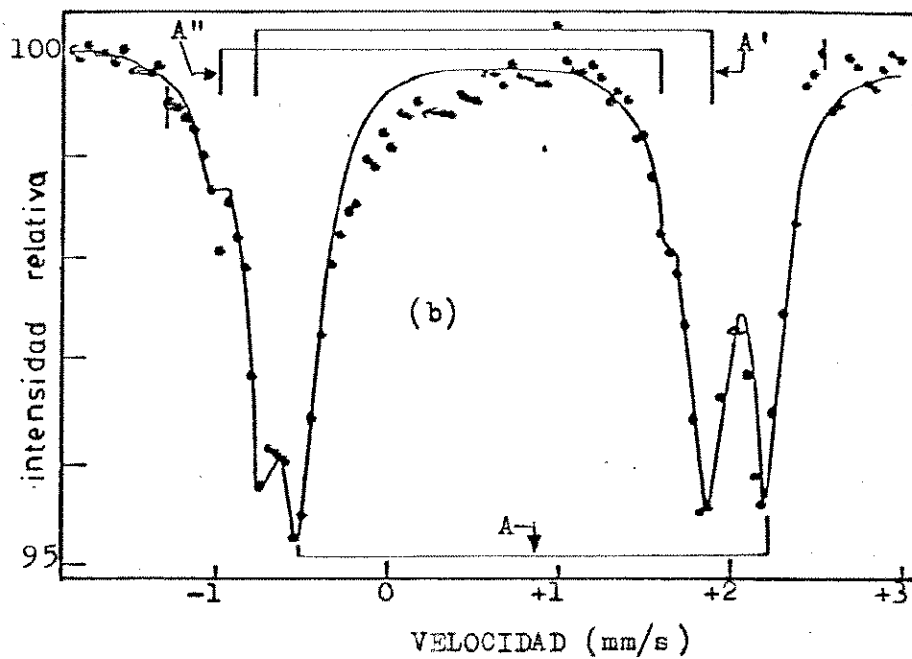
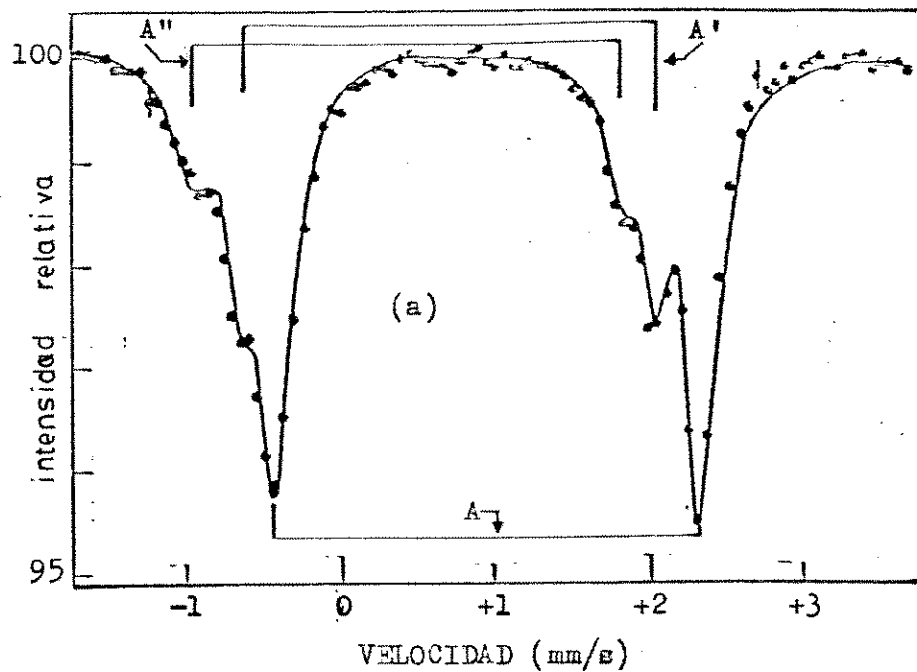


Figura XXI. Espectros Mössbauer a (a) 77 K y (b) 4 K de temperatura para el Fe₂B₂TU.

donde Dq es el parámetro de campo ligando del octaedro y Ds , Dt son parámetros del campo tetragonal, ⁽⁶⁶⁾ B y C son los parámetros de Racah. De (43) las condiciones para los estados fundamentales 3A_2 y 3E son: ⁽⁶⁷⁾

$${}^3A_2 \left\{ \begin{array}{l} 0 \gg 10Dq - 3C \\ Ds + 10Dt \leq 10Dq - 5B - 5C \end{array} \right.$$

$${}^3E \left\{ \begin{array}{l} (35/4)Dt \gg 10Dq - 3C \\ -2Ds + (25/4)Dt \leq 10Dq - 5B - 5C \end{array} \right.$$

La figura XXII (de ref. 67) muestra los resultados que se obtienen, tomando en cuenta la interacción spin-órbita. En este caso, todos los estados estarán en cierta extensión en una mezcla de spin. Si se considera que el término octaédrico, ${}^3T_2(t_2^5e)$, en un D_{4h} (${}^3T_2 \rightarrow {}^3B + {}^3E$) podría influir, los cálculos llevan a resultados casi idénticos. Sin embargo, el término 3E contiene ahora una mezcla de alrededor del 20% del triplete proveniente del término octaédrico cuando $Ds/Dt \sim 1$. Si $Ds/Dt \gg 3$ un 3B_2 como estado fundamental se ha formado. ⁽⁶⁷⁾

Con simetría trigonal (D_3), también se encuentra que los términos octaédricos se desdoblán. En ese caso, sólo un término 3E se puede estabilizar conteniendo una mezcla del orden del 40 al 50% proveniente del término ${}^3E({}^3T_2)$ (octaédrico).

En nuestro caso, del FeDBTU, la aparición de las dos especies con I.S. más bajos se podría explicar, en primera aproximación, suponiendo que debajo de los 200 K de temperatura el hierro(II) estaría ocupando tres sitios con diferentes simetrías, originando diferentes estados fundamentales para cada sitio; los cuales podrían ser:

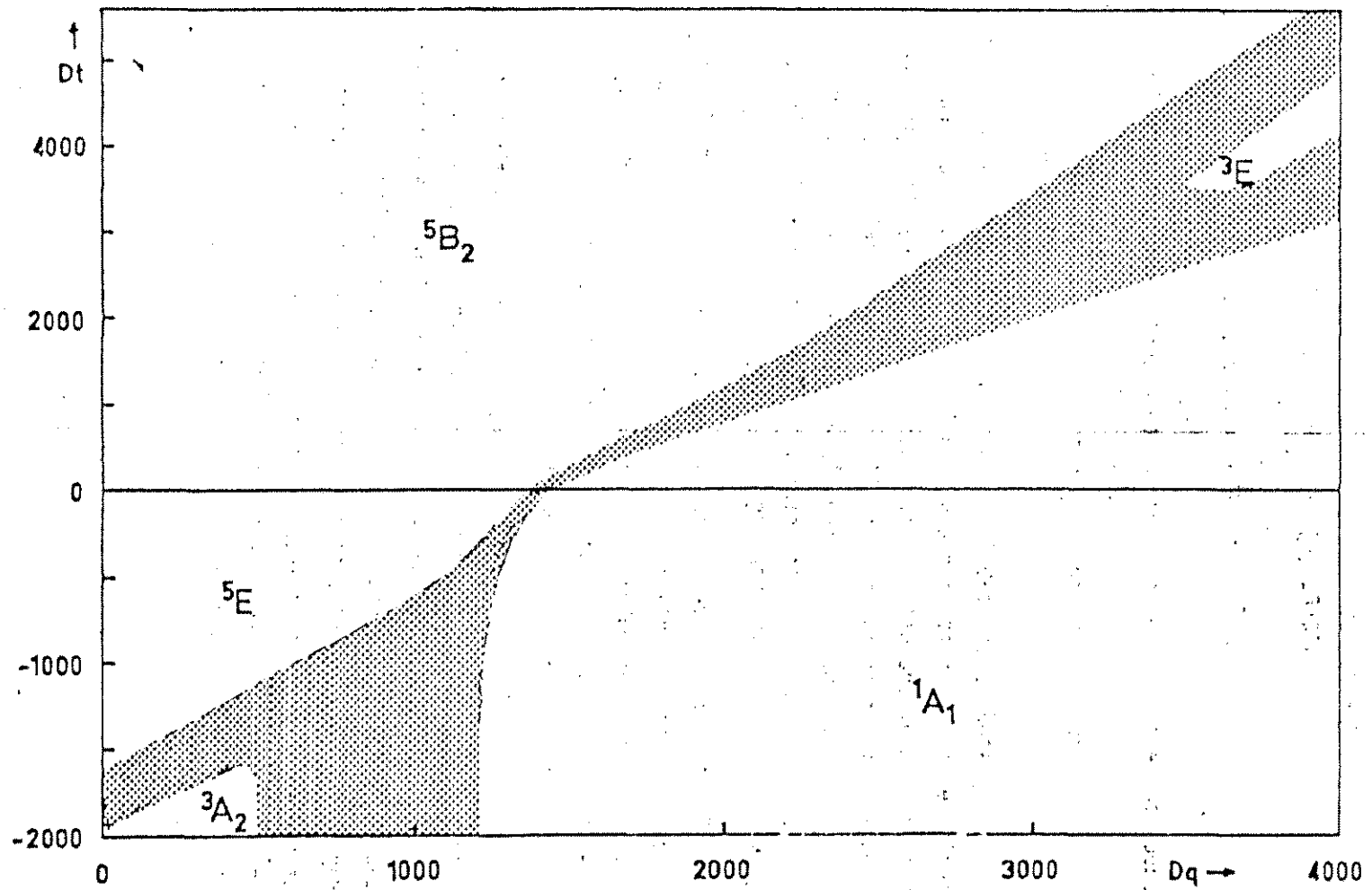


Figura XXII. Mezcla de estados de spin por disminución de la simetría

- a) O_h con leve distorsión D_3 : 5T_2 con I.S. = 1,2 mm/s
 mayor distorsión D_3 : 3E con I.S. = 1,1 mm/s
 aun mayor distorsión D_3 : 3E con I.S. = 0,8 mm/s

Lo cual parece muy poco probable, o bien

- b) O_h con distorsión D_3 : 5T_2 con I.S. = 1,2 mm/s
 O_h con distorsión $D_{4h}(Ds/Dt=1)$: 3E con I.S. = 1,1 mm/s
 O_h con distorsión $D_{4h}(Ds/Dt=3)$: 3B_2 con I.S. = 0,8 mm/s

Pareciendo esto más plausible por lo dicho en los párrafos anteriores.

demostrar estas hipótesis parece bastante difícil; el estudio por rayos X no ha sido factible por la imposibilidad de obtener monocristales. El estudio por magnetoquímica mostraría, posiblemente, sólo una baja en el momento magnético y el estudio por espectroscopía Mössbauer con aplicación de campo magnético daría espectros demasiado complejos (2 o 3 líneas por cada una de las primitivas), que los hace difícil o imposible de resolver.

VI CONCLUSIONES FINALES

6.1 DISCUSION

Los principales objetivos de la presente Tesis fueron presentados en la sección 1.4 y eran:

- a) Describir los niveles fundamentales de energía y las funciones de onda del Fe^{2+} en el campo cristalino,
- b) obtener información sobre posibles interacciones de cambio de nivel fundamental,
- c) describir la red cristalina por información con Rayos X y
- d) encontrar valores del posible equilibrio.

Se resumen a continuación algunas de las principales conclusiones obtenidas en este estudio:

a) El estudio de las distintas tioureas por espectroscopía Mössbauer lleva a concluir que una sutil perturbación, por efecto de la temperatura, provoca un cambio del nivel fundamental de energía en algunas de ellas. Esto no es posible visualizarlo con otras espectroscopías, como ser I.R. y U.V. y visible. Con Rayos X no se observan cambios en las muestras de polvo y fué imposible lograr monocristales.

Por otra parte, los resultados que entrega la susceptibilidad magnética, si bien muestra un cambio, este se presta a dudosas interpretaciones: así, para el caso del FeDCTU ,

que presenta una curva del momento magnético efectivo en función de la temperatura (Figura VII) muy similar al acuo complejo,⁽⁵⁵⁾ podría llevar por analogía, a atribuirlo a un posible cambio de fase no trivial.

Además, los valores para la temperatura crítica (T_c) obtenida por magnetoquímica, y el valor de la temperatura ($T_{c'}$) para la cual $K_{eq} = 1,0$ (que es un parámetro significativo en nuestro modelo), obtenida por efecto Mössbauer difieren poco en el acuo complejo :

$$T_c \text{ (magnetoq)} = 237 \pm 1 \text{ K}^{(55)}$$

$$T_{c'} \text{ (Mössbauer)} = 239 \pm 0,1 \text{ K (este trabajo);}$$

mientras que para el FeDCTU la diferencia es notable :

$$T_c \text{ (magnetoq)} = 250 \pm 2 \text{ K (este trabajo)}$$

$$T_{c'} \text{ (Mössbauer)} = 210 \pm 1 \text{ K (este trabajo).}$$

Estas diferencias son atribuibles al hecho de que en ambos casos no se consideró el proceso dinámico al efectuar las medidas por métodos magnetoquímicos.

Por otra parte, los valores cinéticos y de equilibrio, en el caso del FeDCTU, parecen mostrar que una transformación de fase no es aceptable; mientras que en el complejo hidratado es posible que ocurra una transformación de ese tipo en algún grado (ver sección 4.3) a juzgar por los valores obtenidos.

b) El estudio de los complejos con tioureas substituidas por espectroscopía Mössbauer aplicando campos magnéticos externos, ha mostrado resultados lo suficientemente claros como para elaborar un buen modelo que explica las observaciones previas.

Tanto el método como el modelo que aquí ha sido expuesto (sección 2.3 y 2.4) han sido empleados en el estudio del acuo complejo por otros autores (véase ref. 61).

c) Los distintos valores observados del Q.S. y el I.S. para las distintas tioureas de Fe(II), se prestan para una discusión.

Se podría esperar que para los complejos con TU, DMTU y ETU hubiese un cambio de nivel electrónico fundamental a mayores temperaturas (véase Tabla VI); esto es, mostrar un Q.S. menor. Esto no es posible de observar ya que a 50°C esas especies comienzan a descomponerse. Por otra parte, es interesante destacar que tanto TU, DMTU y ETU presentarían un entorno bastante simétrico (el mismo sustituyente en N y N'), lo cual influiría negativamente (impidiendo de alguna manera el reacomodo del perclorato). Este factor estaría ausente en el NMTU. Sin embargo, esta hipótesis no es suficiente y se contradice con lo observado en los complejos con DCTU y DBTU.

Parece razonable suponer que otro tipo de efecto estaría influyendo, como puede ser el efecto cadena, la influencia de la carga sobre el átomo de nitrógeno, etc.

Los valores del I.S. en todos los casos, como ya se dijo en la sección 2.2, representan al Fe(II) en alto spin.

Las pequeñas diferencias observadas de complejo a complejo son difíciles de explicar, puesto que no se observa ningún tipo de correlación en forma clara.

Por ejemplo, la presencia de un grupo metilo sube el valor de 0,99 mm/s a 1,30 mm/s respecto a la tiourea (véase Tabla IV), mientras que con otro grupo metilo, puesto en el otro nitrógeno, DMTU, baja el valor a 0,95 mm/s. Si la cadena se alarga (DBTU) sube a 1,30 mm/s mientras que un grupo que enlaza ambos átomos de nitrógeno, ETU, da un valor intermedio (1,1 mm/s).

Estos hechos muestran que de alguna manera el sustituyente influye en la carga efectiva sobre el átomo de nitrógeno, lo cual se traduce, en última instancia, en el carácter del enlace Fe-S. El interesante caso del FeDBTU ya fué discutido en la Parte V de esta tesis.

d) En este trabajo se ha demostrado que el análisis de las áreas de los espectros Mössbauer sirve para determinar concentraciones a través del tiempo; lo cual permite obtener parámetros cinéticos cuando la reacción es lo suficientemente lenta como para seguirla por este método y, por otra parte, es posible conseguir parámetros termodinámicos como fué demostrado en la sección 3.4.

6.2 TRABAJOS FUTUROS Y POSIBLE APLICACION

Por lo discutido hasta aquí, se supone que, en general, se ha cumplido con los objetivos planteados; quedando aun varias interrogantes que deberían ser tratadas en futuros trabajos.

Una de ellas es establecer una sistemática más exhaustiva para determinar la influencia del sustituyente en los valores de los parámetros Mössbauer. Así, por ejemplo, sería interesante trabajar con los ligandos tri y tetrametil substituidos; completar la serie etil, etc.; tomar en cuenta el efecto del doble enlace en la cadena y la substitución por grupos aromáticos.

Este estudio, hasta el presente, no ha sido posible por no contar se con los reactivos (algunos no han sido sintetizados aun), pero es posible obtener varios de ellos en el futuro inmediato.

Otro punto interesante de continuar explorando es el caso del FeDBTU, lo cual se podría realizar por magnetoquímica, siempre que hubiese que modificar el método de Foner⁽³⁵⁾ para poder tener en cuenta la posible cinética, lo cual es bastante engorroso de lograr, o por el método de Gouy en función de la temperatura como lo propone Sinn,⁽⁶⁴⁾ con el mismo pero, lo cual también dificulta

bastante el método.

Las posibilidades de trabajar con espectros copia Mössbauer y campo magnético aplicado en nuestros laboratorios están bastante adelantadas. Ya se cuenta con bobinas superconductoras para trabajar a bajas temperaturas y se espera contar con un imán adecuado para trabajar a altas temperaturas, a la brevedad.

A los efectos de detectar las interacciones del puente $H---ClO_4^-$, lo cual arrojaría una luz adicional en el comportamiento del Fe(II) en este tipo de complejos, sería oportuno estudiar la influencia de la temperatura en la rotación de los substituyentes en el nitrógeno.

Una posible aplicación, entre otras, se refiere al estudio de la transición alto-bajo spin por efecto de la temperatura. J. R. Sams y T. Bik Tsing⁽⁶⁵⁾ encuentran que, en complejos derivados del tris[2-(2'-piridil)bencimidazol]Fe(II), se observan transiciones de spin del tipo $^5T_{2g} --- ^1A_{1g}$. El estudio de las áreas relativas de los espectros Mössbauer los lleva a concluir que en ese tipo de transiciones no se puede hablar de un equilibrio.

M. F. Tweedle y L. J. Wilson⁽⁶⁸⁾ en el estudio de varios compuestos de Fe(III) que presentan ese tipo de comportamiento, encuentran que en solución hay un equilibrio que se puede seguir por espectroscopía visible y susceptibilidad magnética, encontrando buenos parámetros termodinámicos.

En adición, M. Sorai et al.⁽⁶⁹⁾ estudian ese efecto, que se observa en el $[Fe(2\text{-picolilamina})_3]Cl_2$, en soluciones congeladas y encuentran que con la dilución hay una conducta que obedece las leyes del equilibrio químico, mientras que el compuesto puro presenta problemas de histéresis. Esto sugiere que la transición estaría gobernada por un acoplamiento cooperativo entre los estados electrónicos de los iones y el sistema fonónico de la red.

Para poder adelantar en este interesante problema, se sugiere, a través de esta tesis, que la aplicación de la metodología propuesta en la parte III sería conveniente para reestudiar los sistemas que presentan serias dudas -especialmente metodológicas- (ref. 65), pues no se ha considerado que en el estado sólido : "impredicibles efectos causados por la red cristalina, tales como cambios de fase, polimorfismo, solvato incluido, interacción metal-metal, etc., pueden obscurecer el estudio de la estructura electrónica en el fenómeno de transición (equilibrio) de spin".⁽⁶⁸⁾ Entonces, el estudio en fase sólida por espectroscopía Mössbauer debe llevarse a cabo teniendo en consideración que, posiblemente, la reacción sea dependiente del tiempo.

APENDICE I

Las siguientes publicaciones son en gran medida la base de esta Tesis, aunque no han sido copiadas textualmente :

1. R. Latorre, C. R. Abeledo, J. A. Costamagna, R. B. Frankel, W. M. Reiff y E. Frank, "Orbital Ground State Reversal in the High-Spin Complex $\text{Fe(II)(N,N'-dicyclohexylthiourea)}_6(\text{ClO}_4)_2$ ", J. Chem. Phys., 59, 2580 (1973);
2. R. Latorre, J. A. Costamagna, C. R. Abeledo, R. B. Frankel, "On the Existence of Different Orbital Ground State in Fe(II) Perchlorate Complexes Containing Substituted Thioureas as Ligands", Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 16, 2.31a (1974);
3. R. Latorre, J. A. Costamagna, C. R. Abeledo, R. B. Frankel y E. Frank, "Kinetics of the Ground State Transformation in Hexakis(N,N'-dicyclohexylthiourea)Iron(II) Perchlorate", Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 16, 2.32a (1974);
4. R. Latorre, J. A. Costamagna, E. Frank, C. R. Abeledo y R. B. Frankel, "Kinetics of the Ground State Transformation in $\text{Fe(II)(N,N'-dicyclohexylthiourea)}_6(\text{ClO}_4)_2$ ", J. de Phys., 12, C6-635 (1974)
5. R. Latorre, "Ajuste de Espectros Mössbauer", Resúmenes Jorn. Chilenas Quím., 7, III-4-7 (1975)

6. R. Latorre y J. A. Costamagna, "Discusión de un Posible Mecanismo en la Cinética de Transformación del Estado Fundamental en el Complejo Perclorato de Hexakis N,N'-díciclohexiltiourea Hierro(II)", Rev. Contribuciones U.T.E., 2, 11 (1976)
7. R. Latorre y J. A. Costamagna, "The Thermodynamic and Kinetic Behaviour of the Orbital Ground State Transformation in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ ", Proc. Int. Conf. Möss. Eff., C3-15 (1976)
8. R. Latorre, J. A. Costamagna y P. Navia, "Different Electronic Ground State in Iron(II) Complexes. The Behaviour of Hexakis N,N'-dibutylthiourea Iron(II) Perchlorate with Temperature", Proc. Int. Conf. Möss. Eff., C3-16 (1976)
9. R. Latorre, J. A. Costamagna y P. Navia, "Orbital Ground State Transformation in High-Spin Iron(II) Complexes, Behaviour of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Fe}(\text{N,N}'\text{-dibutylthiourea})_6(\text{ClO}_4)_2$ with Temperature by Mössbauer Effect", J. de Phys., 12, C6-489 (1976)
10. R. Latorre, J. A. Costamagna, C. R. Abeledo, E. Frank y R. B. Frankel, "Distortion Isomerism in Ferrous Thioureas Complexes : Thermodynamics and Kinetics", J. Am. Chem. Soc., enviado para su publicación.

APENDICE II

1. EQUIPOS MOSSBAUER

a) Detección de la radiación gamma

Una fuente Mössbauer no es monocromática y emite radiaciones de mayores y menores energías que el rayo gamma que nos interesa. Entonces, se debe contar con un sistema que permita seleccionar y contar sólo los fotones gamma Mössbauer.

Este sistema consiste en : un detector, un sistema de amplificación y selección y un acumulador de la información (multicanal)

Entre los diferentes tipos de detectores de energía de radiación X y gamma, se eligió el contador proporcional que es el tipo más recomendado para la espectroscopía Mössbauer. (70,71)

Este tipo de contadores consisten en un cilindro en cuyo centro hay un ánodo en un alto potencial positivo; el contador es llenado con un gas inerte, argón, kriptón o xenón mezclado con CO₂.

El rayo gamma penetra por una ventana de berilio y ioniza el gas formando pares iónicos. Los electrones son acelerados hacia el ánodo y forman nuevos pares iónicos por colisiones, obteniéndose un factor de multiplicación que puede alcanzar a 10⁵ (71) y la corriente anódica será proporcional a la energía del rayo gamma o X. La adición de CO₂ previene una descarga eléctrica continua en el contador, actuando como atrapador, disipando la energía producida por disociación. Así, la vida del contador aumenta.

La señal de salida presenta una alta impedancia

que obliga al uso de un preamplificador el cual se conecta a un amplificador lineal. Las posiciones de los picos de voltaje de los pulsos producidos por este amplificador son proporcionales a la energía de la radiación lo cual se refleja en el espectro que se obtiene en el multicanal. (espectro a de la figura XXIII).

Un analizador monocanal ("SCA") selecciona só lo los pulsos que nos interesa, de tal manera que podemos obtener se ñales de la energía del rayo gamma que ha sido previamente seleccionado, exclusivamente. (espectro b de la figura XXIII).

Esta selección se realiza con el multicanal en el modo "análisis de pulso" ("PHA"), conectando la salida del amplificador a la entrada del convertidor análogo-digital ("ADC") y la salida del "SCA" conectada al circuito de coincidencia del "ADC".

Lo dicho anteriormente se esquematiza en la siguiente figura XXIII.

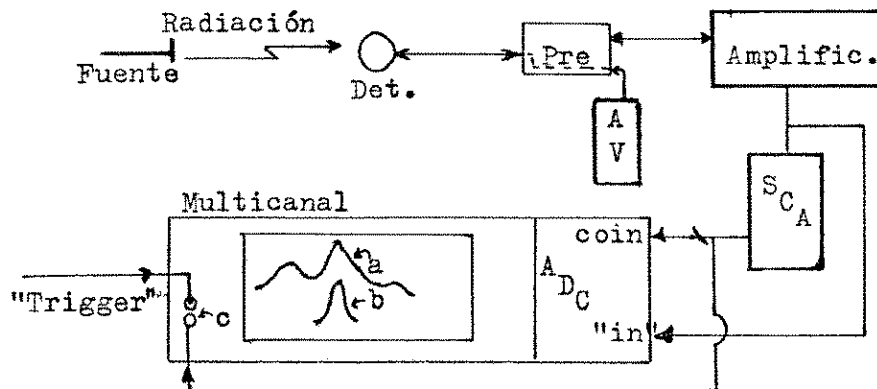


Figura XXIII. Esquema del circuito para el análisis del espectro de una fuente radioactiva.
 A V = alto voltaje (~ 2800 V). Para el resto de las abreviaturas, véase texto.

Seleccionado el rayo gamma de interés, para efectuar un experimento Mössbauer el "SCA" se conecta al contador del multicanal (c de la figura XXIII), el cual deberá estar en el modo multiescalímetro recurrente ("MSR").

b) Generador de velocidades Doppler

Un generador de velocidades Doppler variables está basado en un sistema de retroalimentación electromecánica.

La fuerza generadora es producida por una corriente que pasa por una bobina introducida en el campo del imán permanente, el cual está acoplado mecánicamente a un transductor de velocidades que produce señales de retroalimentación. Este sistema permite generar cualquier forma de onda de velocidad a partir de la correspondiente señal de voltaje.

La señal que se envía a la bobina es una doble parábola, la cual se traduce en una aceleración constante (sólo hay cambio de signo), entonces se obtiene una señal de forma triangular para las correspondientes velocidades de desplazamiento.

Si tenemos el multicanal en el modo "MSR", un reloj interno mantiene el conteo durante un cierto tiempo prefijado en cada canal antes de pasar a contar en el siguiente.

Esto es, si se usan 256 canales y se prefija el reloj interno en 400 microsegundos (μs), un ciclo completo de conteo demorará

$$256 \cdot 400 = 102400 \mu s = 102,4 \text{ ms}$$

si hacemos ahora que un ciclo de velocidades Doppler se complete en ese período, podremos hacer corresponder a cada canal una cierta velocidad Doppler como se ilustra en la figura XXIV.

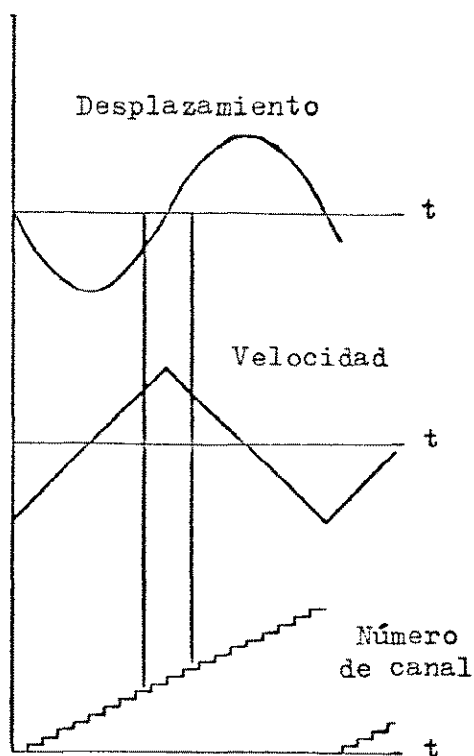


Figura XXIV. Relación entre el desplazamiento del sistema, la señal de velocidad y el correspondiente número de canal. t = tiempo

Compla coincidencia entre el número del canal y la correspondiente velocidad debe ser perfecta, se hace necesario sincronizarlos. Esto se logra a través de un disparador ("trigger") conectado desde el generador de velocidades al multicanal.

Así, el conteo comienza en el canal 1 (uno) sólo cuando se recibe la señal del generador ("trigger"). Al terminar un ciclo, el multicanal espera en el canal 0 (cero) hasta que recibe una nueva señal del disparador.

Por este método, llamado "time mode", se obtiene un espectro Mössbauer doble, siendo uno la imagen especular del otro; lo cual permite, al plegar el espectro mediante computación, obtener el doble de cuentas por canal.

c) Control del temperatura

Los experimentos entre 77 y 350 K de temperatura se llevaron a cabo en un termo de fabricación casera en base a diseños convencionales.⁽⁷¹⁾ El control de temperatura se llevo a cabo mediante termocuplas conectadas a un sistema de control proporcional que a su vez alimenta una resistencia colocada en el portamuestra. Este sistema permite controlar la temperatura a $\pm 0,02$ de grado.

Para experimentos a 4 K se usó un termo de acero inoxidable. La temperatura se midió con resistencias de carbón, apropiadas para medir en esa región de temperatura.⁽⁷¹⁾

d) Espectroscopía Mössbauer con aplicación de campo magnético externo

En experimentos Mössbauer con aplicación de campo magnético la muestra está sumergida en ese campo y la fuente Mössbauer debe estar lo más cerca de ella; pero, el generador de velocidades (bobina y transductor) debe estar alejado de ese campo magnético para evitar interferencias. Este problema se soluciona uniendo la fuente radioactiva al generador de velocidades mediante varillas alargadoras. Esto trae consigo una cierta distorsión en el movimiento de la fuente, lo que impide usar el método "time mode" el cual exige una perfecta señal de desplazamiento. Este problema se obvia mediante el empleo del modo "normalize" que difiere del "time mode" en que las señales proveniente del amplificador van a dos "SCA", uno de los cuales envía pulsos que corresponden al gamma de interés y el otro envía señales aleatorias. Las señales de ambos "SCA" se hacen sincronizar con las velocidades Doppler y se almacenan en el multicanal en regiones separadas. Una de estas regiones contendrá sólo el "fondo" y reflejará el movimiento. En la otra

región estará el espectro Mössbauer con todos los defectos provenientes del movimiento.

Sobreponiendo ambas regiones y normalizando las, mediante un programa computacional, se logra un espectro Mössbauer sin defectos.

2. DETERMINACION DE CONCENTRACIONES POR ANALISIS DE LAS AREAS EN UN ESPECTRO MOSSBAUER

Si definimos un grosor adimensional de absorción, T_A , como⁽⁵⁷⁾

$$T_A = \sigma_o f_A n \quad (44)$$

donde σ_o es la sección eficaz de resonancia, f_A es la fracción libre de retroceso del absorbente y n es el número de átomos Mössbauer por cm^2 , el área total, A , bajo un espectro Mössbauer corresponde a:

$$A = \sum_i A_i = (1/2)\pi \Gamma f_S T_A \quad (45)$$

donde A_i es el área parcial de cada línea, Γ su ancho y f_S la fracción libre de retroceso del emisor. En el caso de que las líneas presenten distintos Γ es necesario efectuar los reemplazos de Γ por los respectivos Γ_i .

Si en una muestra hay dos o más fases, hagamos N_I el número de átomos por cm^3 del elemento que está en la fase I, a su abundancia isotópica de núcleos Mössbauer y t el grosor del absorbente, entonces

$$(T_A)_I = \sigma_o (f_A)_I n_I = \sigma_o (f_A)_I N_I a t \quad (46)$$

con algo similar para las otras fases. Para dos fases la relación A_I/A_{II} será, usando las ecuaciones (45) y (46)

$$\frac{A_I}{A_{II}} \approx \frac{(T_A)_I}{(T_A)_{II}} \approx \frac{(f_A)_I N_I}{(f_A)_{II} N_{II}} ; \quad (47)$$

lo cual hace necesario conocer los distintos factores de Debye-Waller. Esto se puede lograr midiendo independientemente los distintos f_A o mediante la relación en mezclas de composición conocida.^(57,72) Los N_i definidos más arriba son las concentraciones atómicas de los elementos que presentan efecto Mössbauer y, por lo tanto, la concentración total de una fase presente se puede determinar sólo si se conoce su composición.

En el presente caso no tenemos la posibilidad de hacer la corrección, pues no podemos conocer $(f_A)_A(T)$ y $(f_A)_B(T)$ dado que no es posible obtener cada una de las especies puras a cada temperatura. Como f_A depende de la estructura fonónica de la red y esta no debe variar mucho en nuestro caso, en primera aproximación se puede suponer que el área depende sólo del número de núcleos absorbentes, entonces

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{N_A(f_A)_A}{N_B(f_A)_B} = \frac{N_A}{N_B} \quad (48)$$

que es la aproximación usada en esta tesis.

3. CALIBRACION

La calibración de las velocidades Doppler se efectuó con láminas de hierro natural.

El corrimiento isomérico puede ser referido a un patrón arbitrario como se puede ver en base a la ecuación (10).

Usando el valor del corrimiento isomérico de la fuente usada respecto al patrón se puede comparar medidas realizadas con fuentes diferentes.

En nuestro caso se utilizó nitroprusiato de sodio como standard de referencia que tiene un I.S. de 0,257 mm/s respecto al hierro natural.⁽²⁹⁾

El valor del I.S. de la fuente (^{57}Co en paladio) es -0,185 mm/s respecto al hierro natural.⁽²⁹⁾

4. LISTA DE APARATOS MOSSBAUER USADOS EN
ESTE TRABAJO

Generador de velocidades según modelo de Cohen⁽⁷³⁾ hecho en casa.

Vibrador Mössbauer hecho en casa.

Contador proporcional Reuter-Stokes con gas He/CO₂.

Preamplificador Ortec modelo 109-PL.

Amplificador Ortec modelo 440-A.

Analizador monocanal ("SCA") Ortec modelo 406-A.

Fuente de poder Ortec (Nim-Beam") modelo 401-A.

Fuente de alta tensión Ortec modelo 402.

Fuente de tensión estabilizada de ± 15 V hecho en casa.

Multicanal Nuclear Data modelo 1024 (para 512 canales).

Tabla XV. Factores de conversión de energía

	eV	erg	kcal/mol	Hz	cm ⁻¹	K	u.a.
eV	1	$1,6 \cdot 10^{-12}$	23,06	$2,4 \cdot 10^{14}$	$8,1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
erg	$6,2 \cdot 10^{11}$	1	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{26}$	$5,0 \cdot 10^{15}$	$7,2 \cdot 10^{15}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
kcal/mol	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-14}$	1	$1,0 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Hz	$4,1 \cdot 10^{-15}$	$6,6 \cdot 10^{-27}$	$9,5 \cdot 10^{-14}$	1	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
cm ⁻¹	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	1	1,43879	$4,6 \cdot 10^{-6}$
K	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	1	$3,2 \cdot 10^{-6}$
u.a	27,21	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^{15}$	$2,2 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	1

BIBLIOGRAFIA

1. "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V. I. Goldanskii y R. H. Herber. (Academic Press, New York, 1968)
2. N. N. Greenwood, Chemistry in Britain, 3, 56 (1967)
3. J. Danon, "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry", editado por H. A. O. Hill. (Interscience Publishers, London, 1969)
4. J. Danon, "Lectures on Mössbauer Effect". (Gordon y Breach, New York, 1968)
5. "International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect", J. de Phys., suppl. C-6(12), (1976)
6. F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry". (Interscience Publishers, New York, 1966)
7. J. Danon, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por L. May. (Plenum Press, New York, 1971) pag. 120
8. P. G. Debruner y H. Fraunfelder, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por L. May. (Plenum Press, New York, 1971) cap. 1
9. V. I. Goldanskii y E. F. Makarov, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V. I. Goldanskii y R. H. Herber. (Academic Press, New York, 1968) pag 10
10. V. Weisskopf y E. Wigner, Z. Physik, 63, 54 (1930); 65, 18 (1930)
11. G. K. Wertheim, Am J. Phys., 31, 1 (1963). Cita a R. W. Wood, "Physical Optics". (The MacMillan company, New York, 1934) cap. 18
12. K. G. Malmfors, "Beta y Gamma Ray Spectroscopy", editado por K. Siegbahn. (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1955) cap. 18

13. R. Mössbauer, Z. Physics, 151, 124 (1958); Naturwissenschaften, 45, 538 (1958; Z. Naturforsch, 14a, 211 (1959)
14. H. Lustig, Am. J. Phys., 29, 1 (1961)
15. R. L. Mössbauer y M. J. Clauser, "Hyperfine Interactions", editado por A. J. Freeman y R. B. Frankel. (Academic Press, New York, 1967) pag. 516
16. E. Fluck, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V. I. Goldanskii y R. H. Herber. (Academic Press, New York, 1968) pag. 269
17. D. W. Hafemeister, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por L. May. (Plenum Press, New York, 1971) pag 51
18. R. Ingalls, Phys. Rev., 133, A787 (1964)
19. J. R. Gabriel y S. L. Ruby, Nucl. Instr. Methods, 36, 23 (1965)
20. S. L. Ruby y P. A. Flinn, Rev. Mod. Phys., 36, 351 (1964)
21. R. L. Collins y J. C. Travis, "Mössbauer Effect Methodology", editado por I. J. Gruverman. (Plenum Press, New York, 1967) Vol. 3, pag. 123
22. J. C. Travis, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por L. May. (Plenum Press, New York, 1971) pag. 75
23. R. M. Sternheimer, Phys. Rev., 130, 1423 (1963)
24. Id. ref. 9. pag. 47
25. R. Ingalls, Phys. Rev., 128, 1155 (1962)
26. J. Chappert, R. B. Frankel, A. Misetich y N. A. Blum, Phys. Letters., 28B, 406 (1969)
27. M. Rosemberg, I. S. Mandache, H. Niculescu-Majewska, G. Filotti y V. Gomolea, Phys. Letters, 31A, 84 (1970)
28. J. O. Artman, A. H. Muir y H. Wiedersich, Phys. Rev., 173, 337 (1968)
29. J. G. Stevens y V. E. Stevens editores, "Mössbauer Effect Data Index". (Plenum, London, 1970) pag. 28

30. R.L. Collins, J. Chem Phys., 42, 1072 (1965)
31. C. Abeledo y R. Latorre, Informe, Congreso Lat. Am. de Fís., La Plata, Argentina (1969)
32. R. Latorre, Seminario de Grupo Quím. Inorg., Fac. de Ciencias, Universidad de Chile (1970)
33. L. Deszi y L. Keszthelyzi, Solid State Commun., 4, 511 (1966)
34. G. Yagupsky, Disertación Doctoral, Universidad de Buenos Aires, Argentina (1965); véase también ref. 36
35. S. Foner, Rev. Sci. Instr., 30, 548 (1959)
36. G. Yagupsky y R. Levitus, Inorg. Chem., 4, 1589 (1965)
37. R. A. Bailey y T. R. Paterson, Can. J. Chem., 45, 1135 (1967)
38. J. A. Costamagna y R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2685 (1966)
39. S. Basso, J. A. Costamagna y R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1791 (1969)
40. L. Asch, J. P. Adloff, J. M. Friedt y J. Danon, Chem. Phys. Lett., 5, 109 (1970); Véase también G. M. Bancroft, M. J. May y B. E. Prater, Chem. Phys. Lett., 4, 248 (1969)
41. N. N. Greenwood y T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy". (Chapman y Hall, London, 1971) cap. 6
42. U. Ganiel, Chem. Phys. Lett., 4, 87 (1969)
43. D. Forrester y N Koon, J. Appl. Phys., 40, 1316 (1969)
44. R. W. Grant, H. Wiedersich, A. H. Muir, Jr., U. Gonser y W. N. Delgass, J. Chem. Phys., 45, 1015 (1966)
45. G. R. Hoy y F. de S. Barros, Phys. Rev., A139, 929 (1965)
46. M. Karplus y R. N. Porter, "Atoms & Molecules". (Benjamin Inc., California, 1971) pag 500
47. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory". (McGraw-Hill, New York, 1962) pag. 49

48. M. Gerloch, J. Lewis, G. G. Phillips y P. N. Questad, J. Chem. Soc. A, 1941 (1970)
49. J. Fleisch, P. Gütlich, K. M. Hasselbach y W. Müller, Proc. XVI International Conf. Coord. Chem., Dublin (1974) 2.18a
50. B. N. Figgis, L. G. B. Wadley y S. Graham, Acta Crystallog., B28, 187 (1972)
51. B. N. Figgis y L. G. B. Wadley, Aust. J. Chem., 25, 2233 (1972)
52. B. N. Figgis, L. G. Wadley y M. Gerloch, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 238
53. J. H. Mooy, H. J. De Jong, M. Glasbeek y J. D. W. Van Voorst, Chem. Phys. Lett., 18, 51 (1973)
54. P. J. Ouseph, P. M. Thomas y L. Deszi, J. Phys. Chem. Solids 35, 664 (1974) y referencias que ahí aparecen.
55. B. K. Chaudhuri, Solid State Commun., 16, 767 (1975)
56. B. L. Chrisman y T. A. Tumolillo, "Computer Analysis of Mössbauer Spectra". Tech. Report N° 178, Phys. Depto., University of Illinois, Abril (1969)
57. A. H. Muir, "Analysis of Complex Mössbauer Spectra by Stripping Techniques", "Mössbauer Effect Methodology", I. S. Gruverman editor. (Plenum Press, New York, 1968) Vol. 4, pag. 75
58. K. J. Laidler, "Chemical Kinetics". (McGraw-Hill, New York, 1958) cap.1
59. L. Kampmann y M. Kahlweit, Berichte Bunseng. Physik Chem., 71 78 (1967)
60. G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy". (McGraw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 1962) Cap. XI
61. W. M. Reiff, R. B. Frankel y C. R. Abeledo, Chem Phys. Lett., 22, 124 (1973)
62. J. Coey, I. Deszi, P. M. Thomas y P. J. Ouseph, Phys. Letters, 41A, 125 (1972)
63. H. Spiering, I. Deszi, D. L. Nagy, J. de Phys., C6, 571 (1976)

64. E. Sinn, Disertación Doctoral, New South Wales University, Sydney, Australia (1969)
65. J. R. Sams y T. Bik Tsin, Inorg. Chem., 15, 1544 (1976)
66. Id. ref. 47. Pag. 252
67. E. König y R. Schnakig, Proc. XIV Int. Conf. Coord. Chem., Toronto, Canadá (1972) pag. 363
68. M. F. Tweedle y L. J. Wilson, J. Am Chem. Soc., 98, 4824 (1976)
69. M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, J. de Phys. C6,479 (1976); (a ser publicado en dos partes en el Chem. Phys.)
70. N. Benczer-Koller y R. H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", editado por V. I. Goldanskii y R. H. Herber. (Academic Press, New York, 1968) pag. 114.
71. J. J. Spijkerman, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por L. May. (Plenum Press, New York, 1971) Cap 2; Véase también W. A. Steyert y M. D. Daybell, "Mössbauer Effect Methodology", editado por I. J. Gruverman. (Plenum Press, New York, 1968) pag. 3
72. W. Meisel y G. Kreysa, Z. anorg. allg. Chem., 395, 31 (1973)
73. Cohen, R. L., Rev. Sci. Instr., 37, 260 (1966)

