

01.71.19

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1971

CAB/1971/10

RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA Y ESPECTRO OPTICO

DEL COMPLEJO  $(\text{WOCl}_5)^{2-}$

M.C. Terrile, M.T. Causa

C. Fainstein, M.C.G. Passeggi

Centro Atómico Bariloche  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Instituto de Física "Dr. José A. Balseiro"  
Universidad Nacional de Cuyo

\*

San Carlos de Bariloche  
Argentina

Junio 1971

## 1 - INTRODUCCION.-

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la medición de espectros de Resonancia Electrónica Paramagnética (REP) y ópticos de un complejo clorado de  $W^{5+}$ , para distintas concentraciones de  $ClH$  en agua en el solvente. Los espectros de REP pueden interpretarse como debidos a un complejo de simetría axial, y estos datos en conjunción con los obtenidos por espectrometría óptica permiten atribuir estos resultados a la especie  $(WOCl_5)^{2-}$  con simetría  $C_{4v}$ . Foglio <sup>(1)</sup> ha estudiado teóricamente los factores giromagnéticos correspondientes a la configuración  $nd^1$  ( $n = 1, 2, 3$ ) en esta simetría incluyendo los efectos covalentes en la interacción spin-órbita. Utilizando sus resultados es posible esperar que a lo largo de la serie  $Cr^{5+}$ ,  $Mo^{5+}$ , y  $W^{5+}$  los corrimientos  $\Delta g$  (de los factores giromagnéticos) deben ser cada vez mayores a causa del aumento de la interacción spin-órbita de los iones citados, predicción que se ve confirmada en nuestro trabajo. La consideración de la alta constante de acoplamiento spin-órbita para  $W^{5+}$  permite además esperar que se traduzca en un desdoblamiento observable de los niveles ópticos doblemente degenerados, efecto que se confirma de la observación del espectro óptico.

Un estudio más detallado y una interpretación más completa se ve limitado por la falta de información referente a funciones de onda del tungsteno en sus distintos estados de oxidación.

## 2 - Preparación de muestras.-

Una forma simple de obtener el complejo clorado consiste en: reducir una sal de tungsteno,  $WNa_2$ ,  $2H_2O$ ,<sup>(\*)</sup> disolviéndola en una solución concentrada de  $SnCl_2$  en  $ClH$  (37%), en presencia de Sn metálico para evitar la oxidación. Como resultado se obtiene el complejo en solución que presenta un color azul oscuro, y un precipitado azul-gris muy oscuro. El líquido es filtrado y diluido hasta una concentración aproximada de 0.06 at. gr. de W por litro, para asegurar que la interacción dipolar no influye en el ancho de línea. El solvente utilizado es  $ClH$  en agua en distintas concentraciones. El procedimiento descrito resulta así más sencillo que el encontrado en la literatura<sup>(2)</sup>.

## 3 - Resultados experimentales.-

### 3.A) Resonancia electrónica paramagnética

1 - El espectro de R.E.P. fue obtenido con un espectrómetro Varian V 4500 (9 GHz), con modulación de 100 KHz y control de campo Fieldial Varian. La frecuencia se midió con un contador Hewlett Packard 5245 L.

2 - Se obtuvieron espectros de R.E.P. a temperatura ambiente (300°K) y de N líquido (77°K).

El espectro correspondiente a temperatura ambiente presenta una única señal ancha (95 G). Esta debe atribuirse a la resonancia de los isótopos pares del W, dado que la proporción de isótopos en el tungsteno natural es: 85.6% de  $W^{180}$ ,  $W^{182}$ ,  $W^{184}$ ,  $W^{186}$  de spin nuclear cero, y 14.4% de  $W^{183}$  de spin nuclear 1/2. Las señales correspondientes a la estructura hiperfina del isótopo impar quedan ocultas; esto implica que la constante de estructura hiperfina es menor o del orden del ancho de línea del isótopo par.

(\*) Hertens Argentina

El espectro a temperatura de nitrógeno líquido ( $L N_2$ ) muestra claramente la anisotropía del factor  $g$  y la existencia de simetría axial sobre el ión. Se observa además uno de los picos de estructura hiperfina de isótopo impar separada de la señal principal correspondiente a los isótopos pares.

Este espectro puede ser descrito por el siguiente Hamiltoniano

$$H = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y)$$

donde

$\beta$  = magnetón de Bohr

$g_{//}, g_{\perp}$  = factor giromagnético, componente paralela o perpendicular al eje de simetría del complejo

$H_{//}, H_{\perp}$  = campo magnético paralelo o perpendicular al eje de simetría del complejo

$S_x, S_y, S_z$  = componentes de spin según los ejes del complejo

$A, B$  = constantes de estructura hiperfina, componente paralela o perpendicular respectivamente al eje de simetría del complejo.

El factor  $g_{//}$  se midió directamente de la línea central, tomando como valor de  $H_{//}$  el correspondiente al pico (1) (Fig. 1). El valor de  $g_{\perp}$  no puede ser obtenido directamente del espectro, debido a la contribución del espectro paralelo en la zona del espectro perpendicular; ni a partir del valor de  $\bar{g}$  determinado en el espectro del complejo líquido (3) (a temperatura ambiente), puesto que el campo local sobre el ión paramagnético cambia entre el estado líquido y el estado congelado<sup>(4)</sup>. Debido a la superposición de las señales para  $H_{//}$  y  $H_{\perp}$  el ancho de línea debe entonces obtenerse a partir del ajuste del espectro a un espectro simulado. (Apéndice)

Para campos bajos aparece un pequeño pico (2), que por su forma debe atribuirse a la interacción hiperfina del isótopo de spin 1/2 correspondiente a  $H_{//}$ . Con este valor de campo y el correspondiente a  $H_{//}$  para los isótopos de spin cero, se puede calcular el valor de la constante A

$$| A | = 2 | H \left( \frac{1}{2} \right) - H (0) |$$

Sobre la señal central para campos altos se nota un pequeño lomo (3) cuyo origen es discutible, Kon y Sharpless<sup>(3)</sup> sugieren que puede atribuirse a una pequeña distorsión rómbica, pero, teniendo en cuenta la diferencia entre los anchos de línea  $\Delta H_{//}$  y  $\Delta H_{\perp}$  que se discute más adelante, este efecto puede deberse a la presencia de la componente perpendicular de la estructura hiperfina del isótopo impar (con proyección de spin opuesta a la del pico de campos bajos).

En la tabla I se muestran los resultados obtenidos.

4 - El proceso de análisis de espectros se repitió para cada concentración de ClH en agua. La figura 2 muestra los resultados obtenidos.

La variación de los factores  $g_{//}$  y  $g_{\perp}$  es muy pequeña, en cambio es notable el aumento del ancho de línea con el contenido de agua en la muestra. Para concentraciones mayores que 18,5% las señales de campo perpendicular y paralelo se confunden en una sola señal ancha y asimétrica.

5 - Hemos mencionado antes que durante el proceso de preparación de las muestras se produce un precipitado, en mayor grado cuando aumenta el contenido de agua. El espectro de R.E.P. de este polvo disuelto en ClH (37%), a temperatura de  $L N_2$  tiene una forma muy similar a la del complejo, pero los factores  $g_{//}$  y  $g_{\perp}$  están corridos más cerca del valor del electrón libre

$$g_{//} = 1.970 \pm .002 \quad (H_{//} = 3309 \text{ G})$$

$$g_{\perp} = 1.94 \pm .02 \quad (H_{\perp} = 3360 \text{ G})$$

Lo que indica la presencia de una especie distinta que mantiene la simetría axial.

### 3.- B - Espectro óptico.-

1 - Los espectros ópticos de absorción del complejo fueron obtenidos con un espectrómetro Zeiss (visible-ultravioleta) (Fundación Bariloche).

2 - El espectro visible (fig. 3), presenta tres bandas anchas y superpuestas en  $15\,300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18\,000 \text{ cm}^{-1}$ , y  $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Las dos primeras señales tienen aproximadamente la misma intensidad. La señal de  $21\,000 \text{ cm}^{-1}$  presenta una intensidad variable en diferentes preparaciones del mismo complejo, por lo tanto es dable suponer que corresponde a una especie no estable.

En la zona ultra violeta se presenta una única banda muy intensa, ancha y asimétrica en  $43\,500 \text{ cm}^{-2}$ .

3 - Para distintas concentraciones de CLH en agua en el solvente se nota un ensanchamiento de las bandas como efecto predominante. Esto indicaría la presencia de otras especies a partir del complejo original, donde ligantes cloro han sido reemplazados por moléculas de agua. Esto está de acuerdo también con el efecto similar observado en los anchos de línea del espectro de R.E.P. (fig. 2).

4 - Discusión.

a - Corrimiento de los factores giromagnéticos.

En la tabla I se comparan los valores de los factores giromagnéticos  $g_{//}$  y  $g_{\perp}$  medidos en complejos similares de  $Cr^{5+}$  ( $3d^1$ ),  $Mo^{5+}$  ( $4d^1$ ) y  $W^{5+}$  ( $5d^1$ ).

La teoría para las constantes del Hamiltoniano de spin para iones con esta configuración ( $nd^1$ ) en una estructura de simetría  $C_{4v}$  ha sido desarrollada por Kon y Sharpless<sup>(5)</sup> incluyendo el acoplamiento spin-órbita sobre todos los ligantes, y contribución de estados de transferencia de carga; y también Foglio<sup>(1)</sup>, quien agrega el enlace  $\pi$  en y fuera del plano ecuatorial. Un análisis cualitativo de las ecuaciones de Foglio permite explicar el alejamiento de los factores giromagnéticos de valor del electrón libre. El esquema de niveles electrónicos no es muy diferente, pero la constante de acoplamiento spin-órbita muestra un aumento importante al aumentar el número cuántico  $n$ , que de acuerdo con las expresiones de Foglio redundaría en un aumento de  $\Delta g$ . La magnitud del acoplamiento spin-órbita en los estados  $p$  de  $Cl$  ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) es comparable a los correspondientes a los estados  $d$  del  $Cr$  y  $Mo$ , y pierde importancia frente al mayor valor de la interacción spin-órbita en  $W$ , lo que explica el aumento notable de  $\Delta g_{//}$  y  $\Delta g_{\perp}$ , es por ello que la relación

$$\frac{\Delta g (Mo)}{\Delta g (W)}$$

no sigue una ley del tipo

$$\frac{\xi (Mo)}{\Delta (Mo)} \bigg/ \frac{\xi (W)}{\Delta (W)}$$

como lo que se obtendría con una teoría simple de campo cristalino, donde  $\xi$  representa el parámetro de intersección spin-órbita y  $\Delta$  es la diferencia no nula de energía entre el citado fundamental y un estado excitado.

Las funciones de onda más extendidas para  $n = 5$  darían lugar a una mayor covalencia; sin embargo un cálculo explícito de los efectos covalentes no puede realizarse por falta de información sobre las funciones de onda para los distintos estados de oxidación del  $W$ .

#### 4.- b.- Transiciones ópticas.-

El esquema de niveles para un electrón  $nd$  en un campo local de simetría  $C_{4v}$  ha sido calculado por Ballhausen y Gray<sup>(6)</sup> para  $(VOCl_5)$  dentro de la teoría MO - LCAO. Para los tres iones cuyo comportamiento hemos comparado en el párrafo anterior, ese ordenamiento de niveles es cualitativamente válido. Sin embargo en el caso del W la constante de acoplamiento spin-órbita tiene un valor más elevado que en los otros casos. Un cálculo en primera aproximación del desdoblamiento del nivel  $e_g$  por acoplamiento spin-órbita en niveles  $\Gamma_7(e_g)$  y  $\Gamma_6(e_g)$  permite obtener una diferencia de energía  $E(\Gamma_7 e_g) - E(\Gamma_6 e_g) \sim \xi_W$   $\xi_W$  = constante de acople spin-órbita del W; mientras que el nivel fundamental de simetría  $b_{2g}$  no decorre en primer orden. El valor de  $\xi$  para el W tiene un valor que, puede estimarse, está comprendido entre  $2089 \text{ cm}^{-1}$  y  $5000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(9)</sup>, por lo tanto es razonable suponer que las bandas de absorción observadas en  $15\,300 \text{ cm}^{-1}$  y  $18\,000 \text{ cm}^{-1}$ , de intensidad similar corresponden a las transiciones  $\Gamma_7(b_{2g}) \rightarrow \Gamma_6(e_g)$ ;  $\Gamma_7(b_{2g}) \rightarrow \Gamma_7(e_g)$ .

Para explicar los valores de las constantes del Hamiltoniano de spin medidas en estos tres iones en análisis, Kon y Sharpless<sup>(3)</sup> atribuyen las bandas de  $18\,300 \text{ cm}^{-1}$  en Cr,  $28\,010 \text{ cm}^{-1}$  en Mo y  $32\,790 \text{ cm}^{-1}$  en W, a transiciones de transferencia de carga  $b_{1g}^b \rightarrow b_{2g}$ . Esta última banda no pudo ser observada, probablemente debido a las limitaciones del espectrómetro utilizado.

Agradecimiento: agradecemos al Dr. Pontis y miembros del departamento de Biología de la Fundación Bariloche por permitirnos el uso del espectro fotómetro Zeiss.

Apéndice.-

Para estimar los parámetros del Hamiltoniano de spin no medibles directamente de los espectros, se preparó un programa de ajuste, utilizando para ello las expresiones de Vangard y Aasa<sup>(8)</sup>, modificadas debido a las restricciones de memoria de la calculadora utilizada (Hewlett Packard 9100). La derivada de la absorción en el punto en que el campo magnético tiene el valor  $H_A$  es

$$I(H_A) = \left( g_{\perp}^2 / 8 (2I + 1) \right) \int_0^1 S'(H_A - H) \left( (g_{//} / g)^2 + 1 \right) dz$$

$z = \cos \theta$  ,  $\theta$  ángulo entre el campo externo y el eje de simetría del complejo

$$S'(x) = \frac{(2/\pi \alpha^3) (x / (1 + (x/\alpha)^2))^2}{2 / \sqrt{\pi} \delta^3 x e^{- (x/\delta)^2}} \quad \begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{3}{2}} \Delta H \\ \delta &= \Delta H / \sqrt{2} \end{aligned}$$

$$H = H_0 - K M_I + (\text{Términos del orden de } 1G)$$

$$H_0 = h \nu / g \beta$$

$$z^2 = g_{\perp}^2 + (g_{//}^2 - g_{\perp}^2) z$$

$$K^2 g^2 = A^2 g_{//}^2 z^2 + B^2 g_{\perp}^2 (1 - z^2)$$

Para el ancho de línea se encontró que el valor que lleva al mejor ajuste en la zona cercana a  $H_{//}$  presenta una forma de línea espectral demasiado estrecha para  $H_{\perp}$ . Esta misma situación se presenta en el complejo similar de  $Cr^{5+}$  (5).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - M.E. Foglio, Proc. Phys. Soc., 91, 620,(1967).
- 2 - O. Collemberg, Z. Anorg. Chem., 102, 247,(1918).
- 3 - H. Kon y N.E. Sharpless, Journ Phys. Chem., 70, 105,(1966).
- 4 - N.S.Garif'yanov y V.N. Fedotov, Soviet Phys. Solid State, 4, 2589,(1963).
- 5 - H. Kon y N.E. Sharpless, Journ. Chem. Phys., 42, 906,(1965).
- 6 - C.J. Ballhausen and H.B. Gray, Inorg. Chem., 1, 111,(1962).
- 7 - T.M.Dunn: Trans. Faraday Soc. 57, 1441 (1961).
- 8 - T. Vangard y R. Aasa, Param. Res.,Low, Jerusalem, 1962.
- 9 - Te-Tse Chang, Phys. Rev. 147, 264,(1966).
- 10 - M.M. Abraham et al., J. Chem. Phys.,45, 2069 (1966).

T A B L A I

	$\Delta g_{//}$	$ A $ Oersted	$\Delta g_{\perp}$	$ B $ Oersted	$\xi$ $\text{cm}^{-1}$ (d) I V
$(\text{Cr O Cl}_5)^{2-}$ (a)	0.006	38.9	-0.025	10.5	135-380
$(\text{Mo O Cl}_5)^{2-}$ (b)	-0.030	81	-0.060	34	450-1030
$(\text{W O Cl}_5)^{2-}$ (c)	-0.198	150	-0.232	90	2089-5000 <sup>(e)</sup>

a) Referencia 5

b) Referencia 10

c) Este trabajo

d) Referencia 7

e) Valor extrapolado, ref. 9.

LISTA DE FIGURAS.-

Figura 1 - Espectro de RPE del complejo  $(\text{WOCl}_5)^{2-}$  en  $\text{ClH}$  (37%).  
Frecuencia = 9.133  $\text{KMHz}$  - Temp. 77°K.

Figura 2 - Espectro óptico de absorción del complejo  $(\text{WOCl}_5)^{2-}$   
a) espectro visible,  
b) ultravioleta.

Figura 3 - Variación de  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $\Delta H_{//}$  y  $\Delta H_{\perp}$  con la concentración de  $\text{ClH}$  en agua en el solvente.

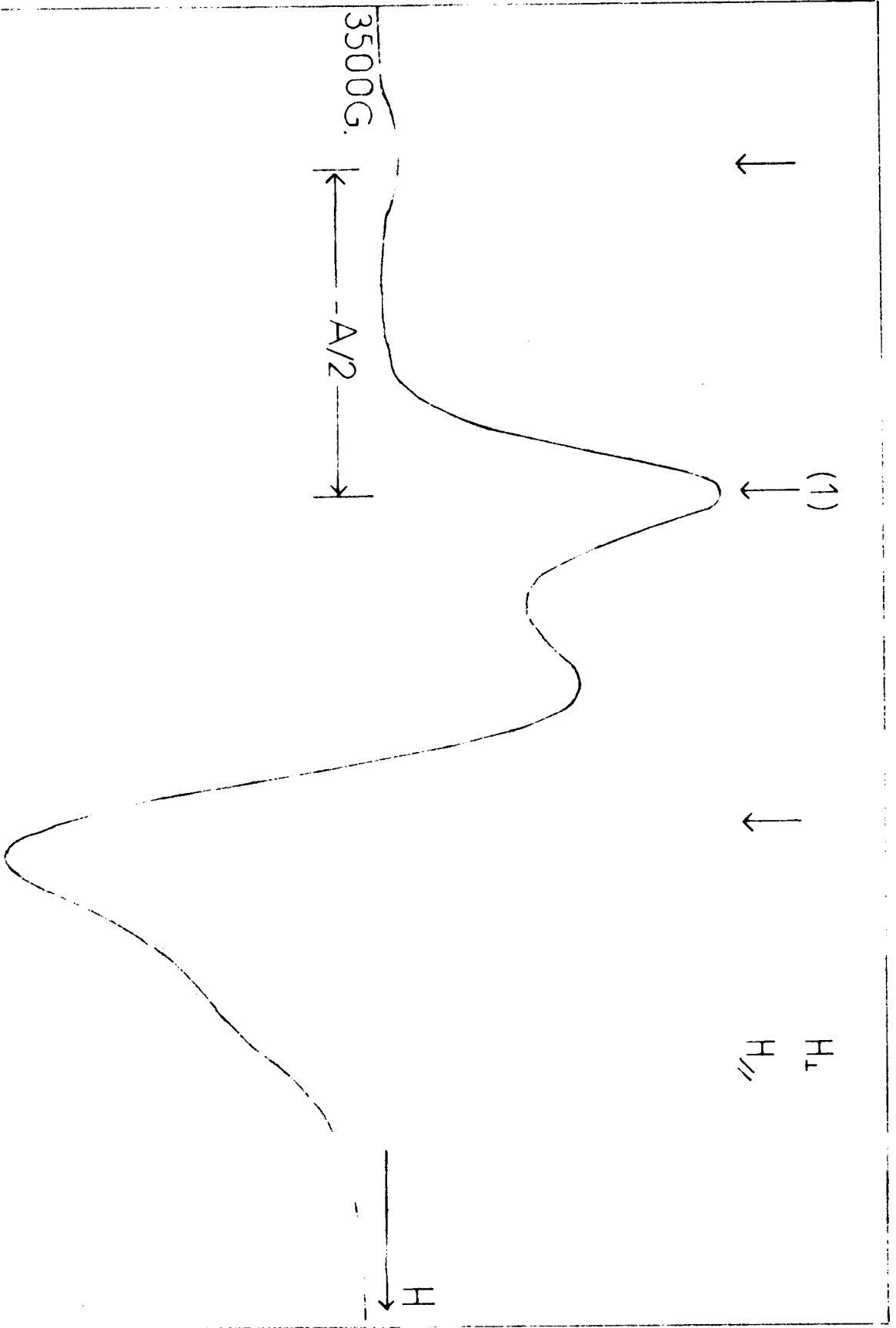


fig. 1

fig. 2 a

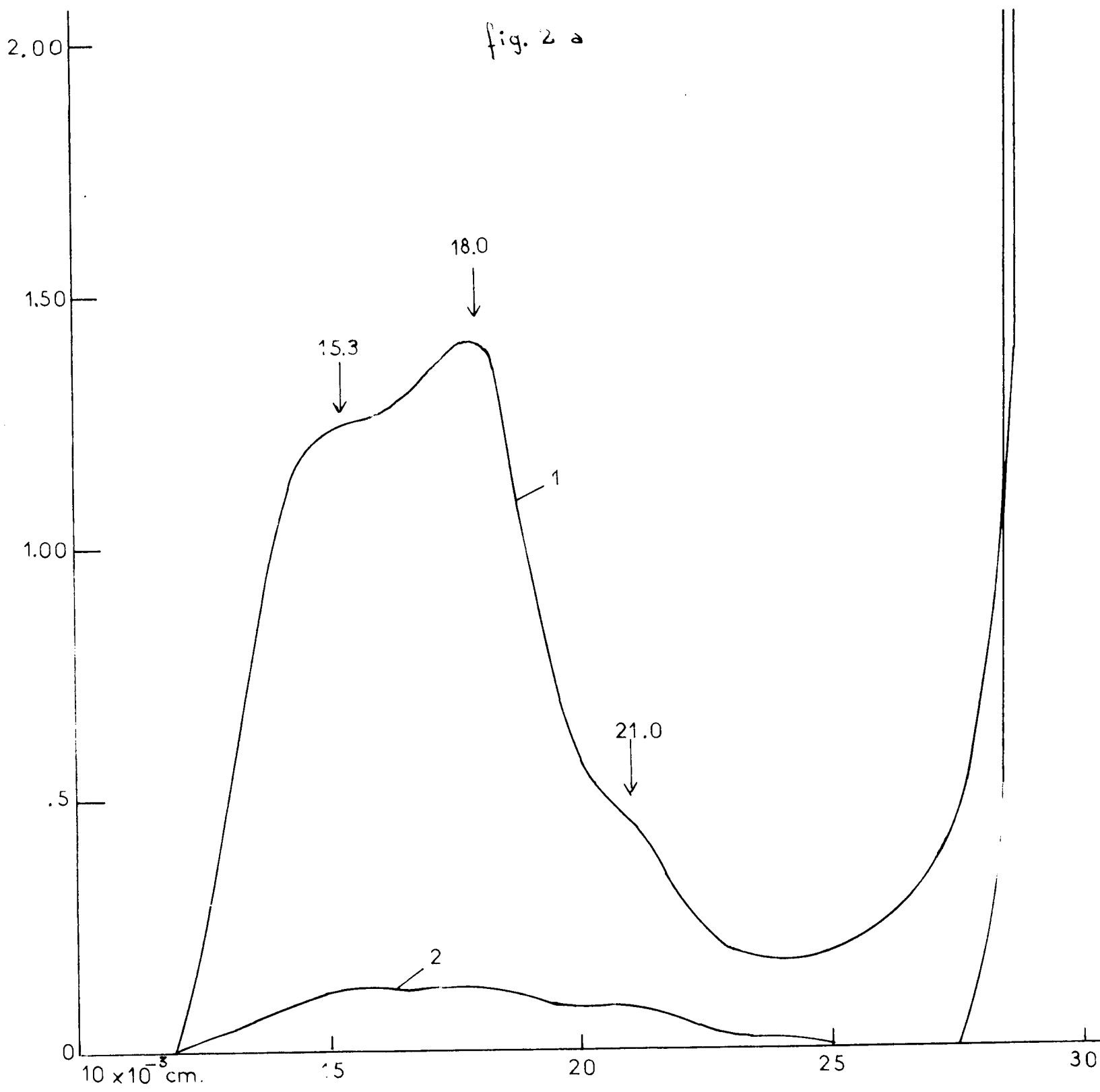


fig. 4 b

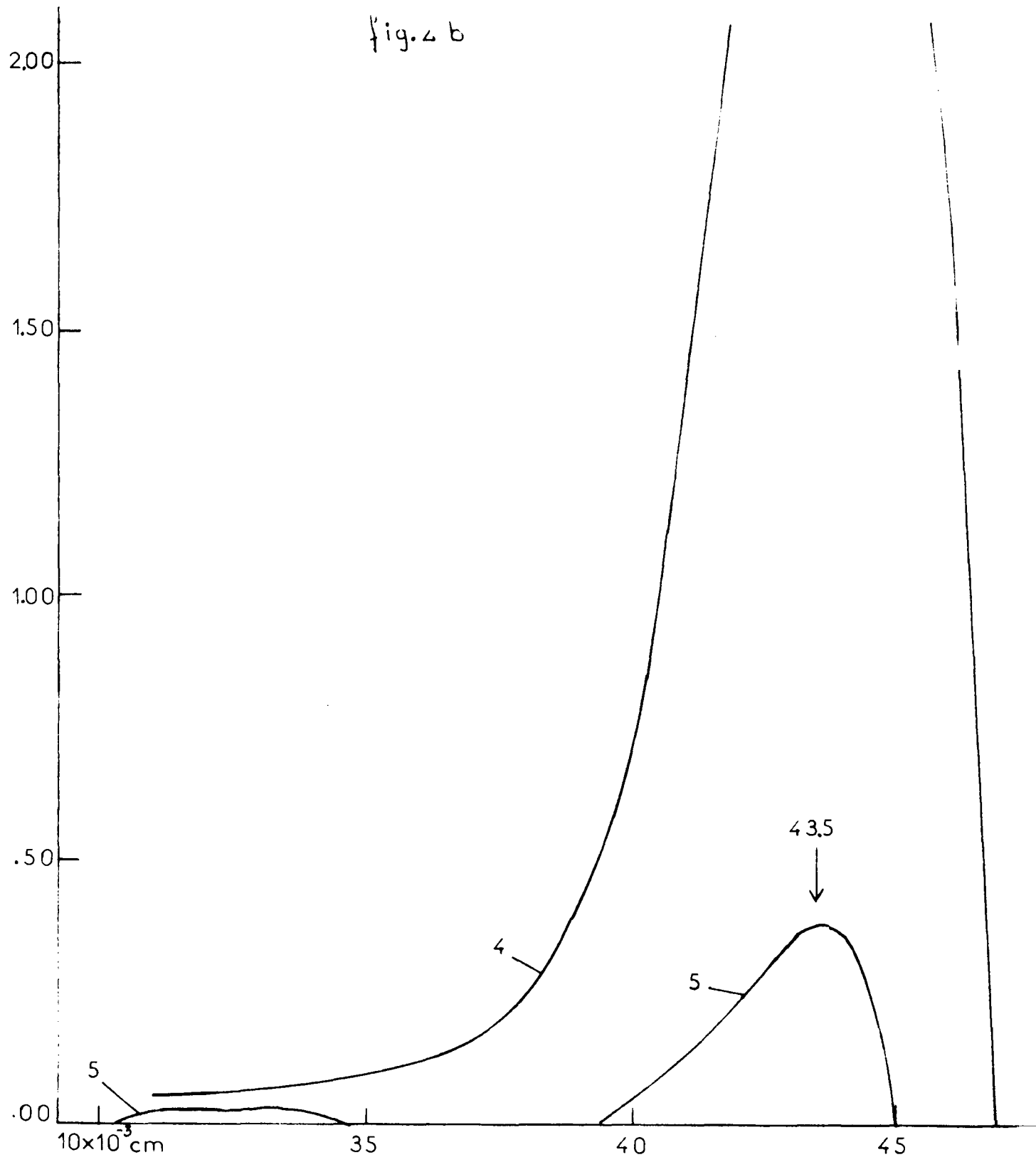


fig. 3

