

CNEA-NT 16/85

1 1985

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

I REUNION NACIONAL
DE
RESONANCIAS MAGNETICAS
E
INTERACCIONES HIPERFINAS

SAN CARLOS DE BARILOCHE
18 - 22 Julio 1983

Buenos Aires
1985

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

I REUNION NACIONAL
DE
RESONANCIAS MAGNETICAS
E
INTERACCIONES HIPERFINAS

SAN CARLOS DE BARILOCHE
18 - 22 Julio 1983

Buenos Aires
1985

PRIMERA REUNION NACIONAL DE
RESONANCIAS MAGNETICAS E INTERACCIONES HIPERFINAS

La Primera Reunión Nacional de Resonancias Magnéticas e Interacciones Hiperfinas fué organizada por la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, con el apoyo de la Comisión Nacional de Energía Atómica y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Tuvo lugar en las instalaciones del Centro Atómico Bariloche durante los días 18 al 22 de julio de 1983. A la misma asistieron 29 investigadores en actividad pertenecientes a 10 grupos de trabajo de importantes centros científicos del país. Se realizaron exposiciones de aproximadamente 45 minutos de duración cada una en las cuales se trataron: a) la problemática general de cada grupo de trabajo, enfatizando los intereses comunes con otros grupos; b) los temas estudiados y problemas resueltos por cada uno de los grupos participantes.

La integración de los participantes no sólo por la disciplina científica sino también por el lenguaje común, fué una experiencia altamente positiva. Hemos concluído que estas reuniones deberían realizarse periódicamente tratando de incorporar además a otros profesionales, no exclusivamente Físicos, que en el país realizan investigación con estas técnicas.

Carlos Fainstein

Carlos E. Soliveréz

NOMINA DE INSTITUCIONES

CAB: División Resonancias Magnéticas, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica.

CNEA: Grupo de Espectroscopía Mossbauer, División Física del Sólido, Sede Central, Comisión Nacional de Energía Atómica.

FCEN-UNBA: Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y Grupo de Física Teórica, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

FI-UNBA: Grupo de Espectroscopía Mossbauer, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Buenos Aires.

IMAF: Grupo de Resonancia Cuadrupolar Nuclear, Instituto de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba.

INTEC: Grupo de Física y Materiales, Instituto de Tecnología para la Industria Química.

UNLP: Grupo de Correlaciones Angulares Perturbadas y Grupo de Espectroscopía Mossbauer, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

UNRC: Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto.

PRIMERA REUNION NACIONAL DE RESONANCIAS MAGNETICAS
E INTERACCIONES HIPERFINAS

Nómina de asistentes

- 1) ALBANESI, Eduardo (INTEC).
- 2) BALONGA, Pablo Enrique ((FCEN-UNBA).
- 3) CAUSA, María Teresa (CAB).
- 4) CONTRERAS, Rubén Horacio (FCEN-UNBA).
- 5) DESIMONI, Judith (UNLP).
- 6) FAINSTEIN, Carlos (CAB).
- 7) GAGLIANO, Eduardo (INTEC).
- 8) GENNARO, Ana María (INTEC).
- 9) GIRIBERT, Claudia (FCEN-UBA).
- 10) GONZALEZ, Cecilia (IMAF).
- 11) KOWALEWSKY, Valdemar (FCEN-UNBA).
- 12) LOPEZ GARCIA, Alberto (UNLP).
- 13) LABENSKI, Felisa (CNEA).
- 14) MARTINEZ, Jorge (UNLP).
- 15) MENDOZA ZELIS, Luis (UNLP).
- 16) MERCADER, Roberto (UNLP).
- 17) NATIELLO, Mario (FCEN-UNBA).
- 18) ORTIZ, Félix (UNRC).
- 19) PASQUEVICH, Alberto (UNLP).
- 20) PUSIOL, Daniel (IMAF).
- 21) RAMOS, Carlos (CAB).
- 22) RODRIGUEZ, Agustin (UNLP).
- 23) ROMERO, Mario (UNRC).
- 24) SALVA, Horacio (CAB).
- 25) SARGOVI, Celia (CNEA).
- 26) SIRKIN, Hugo (FI-UNBA).
- 27) SOLIVEREZ, Carlos Eduardo (CAB).
- 28) TOVAR, Manuel (CAB).
- 29) ZAMAR, Ricardo (IMAF).

PRIMERA REUNION NACIONAL DE RESONANCIAS MAGNETICAS
E INTERACCIONES HIPERFINAS

EXPOSICIONES EFECTUADAS

- Resonancia Magnética Nuclear de Alta Resolución. V.Kowalewski.
- Introducción a la Teoría de las Resonancias Magnéticas. C.E. Soliveréz.
- Introducción a la Espectroscopía Mossbauer. C. Saragovi.
- Correlaciones Angulares Nucleares y su Aplicación al Estado Sólido. A. López García.
- Fundamentos de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear, D. Pusiol.
- Resonancia Magnética Nuclear. Teoría. R. Contreras.
- Resonancia Antiferromagnética. M.T. Causa.
- Resonancia Magnética de Vidrios de Spin. M. Tovar.
- Espectroscopía Mossbauer Experimental. R. Mercader.
- Mecanismos de Transmisión de las Constantes de Acoplamiento de Spin. R. Contreras.
- Modos Semiexternos y NQR, D. Pusiol.
- Interacciones Hiperfinas en Hexahalometalatos. J. Martínez.
- Técnicas Experimentales en NMR de Alta Resolución. V.Kowalewski.
- Cálculo de Primeros Principios de los Parámetros de campo cristalino en metales, E. Albanesi.
- Espectroscopía Mossbauer. Aplicación a Materiales Amorfos. H. Sirkin.
- Estudio de la Oxidación Interna de Aleaciones de Plata. J. Desimoni.
- Oxidación Interna de Aleaciones Binarias Estudiadas con Espectroscopía Mossbauer. R. Mercader.
- Espectroscopía de EPR, C. Fainstein.
- Interacción Hiperfina Transferida de Iones de Tierras Raras en Fluoritas. C. Ramos.
- EPR en Si amorfo. A.M. Gennaro.
- Efectos de Presiones Uniaxiales en NQR, D. Pusiol.
- After Effects. L. Mendoza Zelis.
- Mossbauer de Electrones de Conversión. A. Pasquevich.

- El efecto Overhauser Nuclear. A. Balonga.
- El empleo de propagadores para el cálculo de parámetros magnéticos. M.A.Natiello.
- Aplicación de la Técnica Mossbauer a problemas biológicos. F. Labenski.
- Líneas experimentales no biológicas del Laboratorio Mossbauer de CNEA. C. Saragovi.
- Actividades del grupo de NMR de la Universidad de Río Cuarto. F.Ortiz.

INDICE

Introducción a la Espectroscopía Mossbauer. Parte teórica. C.Saragovi-Badler.	1
Correlaciones Angulares Nucleares y su aplicación al Estado Sólido. A.López García.	21
Fundamentos de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear. D.J.Pusiol.	32
Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución: mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento de spin. R.H.Contreras.	55
Resonancia Antiferromagnética. M.T.Causa y H.R. Salva.	65
Aspectos instrumentales de la Espectroscopía Mossbauer. R.C.Mercader.	77
Modos semi-externos y la RCN. C.E.González, D.J. Pusiol y A.H.Brunetti.	93
Interacciones Hiperfinas en hexahalometalatos. J. A.Martínez.	105
"Campo Cristalino" para impurezas magnéticas en metales. E.A.Albanesi y M.C.G.Passeggi.	114
Estudio por Espectroscopía Mossbauer y Difracción de Rayos X de materiales obtenidos por enfriamiento ultrarápido a partir del estado líquido. B.Arcondo, G.Quintana y H. Sirkin.	125
Estudio de la oxidación interna de aleaciones de plata. J.Desimoni.	138
Interacción Hiperfina transferida de tierras raras en fluoritas. C.A.Ramos , M.Tovar y C.Fainstein.	145
Resonancia Paramagnética Electrónica en silicio amorfo. A.M.Gennaro.	155

Efectos de presiones uniaxiales en RCN. A.E. Wolfenson , R.C.Zamar , D.J.Pusiol y A.H.Brunetti.	161
Interacción dinámica sobre ^{111}Cd en el semiconductor In_2O_3 . L.Mendoza Zélis.	171
La espectroscopía Mossbauer de electrones de conversión. A.F.Pasquevich.	171
El efecto Overhauser nuclear. P.E.Balonga.	174
El empleo de Propagadores para el cálculo de parámetros magnéticos. M.A.Natiello y G.E. Scuseria.	178
Aplicación de técnicas Mossbauer a problemas biológicos. F.Labenski.de Kanter.	184
Líneas experimentales no biológicas del laboratorio Mossbauer de CNEA. C.Saragovi-Badler.	190
Estudios de estructura molecular en líquidos por RMN. F.S.Ortiz.	193

Introducción a la Espectroscopía Mosbauer. Parte teórica

C.Saragovi-Badler

La distribución en energías de un nivel nuclear excitado que emite fotones gama está dada por

$$P(E) = [1 + (E - E_e)/\Gamma_0/2]^{-1} \quad (1)$$

normalizada a 1 y con

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(E) dE = \pi \Gamma_0/2$$

donde E_e es la energía del nivel excitado y Γ_0 es el ancho de la línea natural.

El principio de la resonancia nuclear fotónica (gama) consiste en que los fotones emitidos por un núcleo-emisor E al desexcitarse son absorbidos resonantemente por un núcleo A idéntico en su estado fundamental

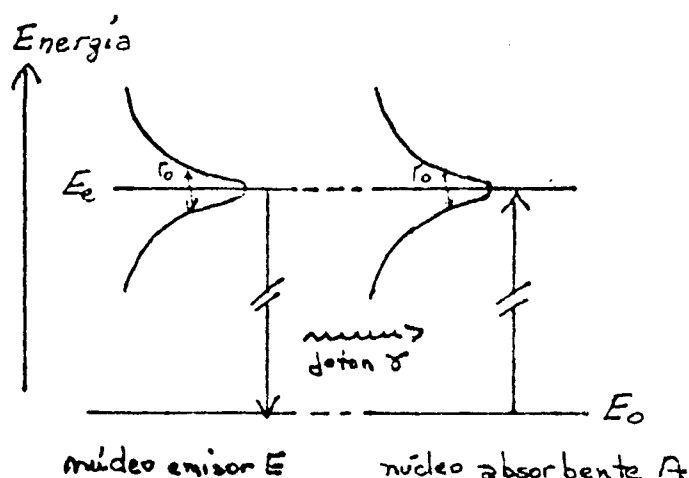


Figura 1

Estos fotones gama tienen una definición en energía muy alta. Los valores típicos de $\Gamma_0 \approx 10^{-8}$ eV (viene de un $\tau_N \approx 10^{-8}$ s) y si $E_e - E_0 \approx 100$ keV tenemos que $\Gamma_0/E \approx 10^{-13}$. Si hacemos el cálculo para fotones provenientes de una transición electrónica vemos que estos valores cambian profundamente pues por ejemplo para la línea D del sodio $\Gamma_{Na} \approx 4.4 \times 10^{-8}$ eV y $(E_e - E_0)_{Na} = 2.3$ eV. Por lo que para la transición electrónica la definición en energía $\Gamma_{Na}/E_{Na} \approx 2 \times 10^{-8}$ (o sea empeora en cinco órdenes de magnitud!!).

Si el núcleo emisor pertenece a un átomo libre en reposo sufrirá retroceso, y habrá una energía de retroceso R asociado a la emisión de gama correspondiente $R = E_\gamma^2 / 2Mc^2$ y para una transición $R \approx 10^{-2}$ eV con M : masa del núcleo y c : velocidad de la luz.

Este efecto de retroceso causa un desplazamiento en la línea de emisión de los gamas hacia energía menores por una cantidad R y a su vez en el proceso de absorción la línea de absorción se corre hacia energías mayores en

una cantidad R . Viendo que el valor de R es mucho mayor que Γ_0 en este caso no vamos a tener resonancia nuclear de los gamas.

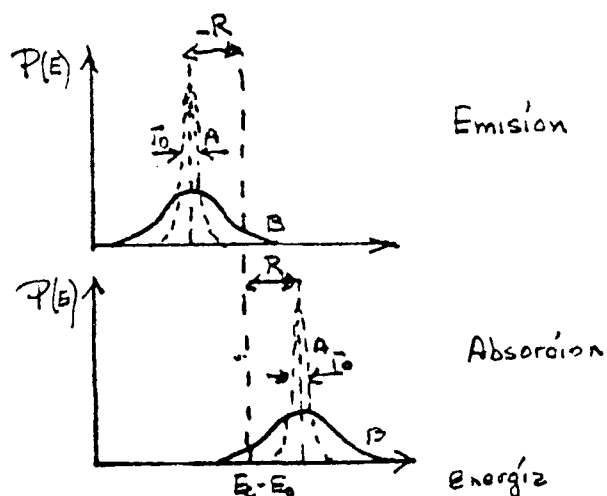


Figura 2

Para comparar en el caso de la transición electrónica del Na, $R=10^{-10}$ eV o sea el valor es mucho menor que Γ^{Na} y aquí si se observa trivialmente la fluorescencia electrónica.

En un sistema real de átomos libres hay que considerar además el ensanchamiento producido por agitación térmica en la distribución de energía de los fotones. Los átomos se mueven a velocidad v durante el proceso de emisión; luego el rayo gama recibe una energía Doppler dada por $E_D = E_\gamma v_\gamma / c$ con v_γ la proyección de v en la dirección de emisión. El orden de magnitud del ensanchamiento Doppler se puede estimar

$$E_D = (E_\gamma / c) \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (2)$$

donde $\langle v^2 \rangle$ se puede estimar de la expresión de energía cinética por grado de libertad para un gas ideal a temperatura T

$$\frac{1}{2} K_B T = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle$$

donde K_B equivale a la cste. de Boltzman.

Por lo tanto

$$D_T = E / c \sqrt{K_B T / M} \quad (3)$$

o sea que para un gama de $E_\gamma = 100$ keV y una $M = 100$, D_T es 0.1 eV a temperatura ambiente. Excede en varios órdenes de magnitud el ancho Γ_0 . (Ver figura 2B). En este caso se puede compensar el efecto de retroceso y por lo tanto incrementar la sección eficaz para la absorción resonante incrementando la T . También se trató de compensar ese retroceso con energía Doppler, moviendo la fuente radioactiva a una velocidad $\sim 10^3$ m/s.

El efecto Mössbauer consiste en la supresión conjunta del corrimiento por la energía de retroceso y del ensanchamiento Doppler, cuando el núcleo

que emite y al que absorbe están unidos a una red sólida.

En un sólido existe la probabilidad distinta de cero que tanto la emisión del fotón o la absorción sucedan sin ningún intercambio de energía con la red. O sea bajo ciertas circunstancias la transición ocurre sin excitación de la red de fonones. En la figura 3 se ven las formas que toman las

distribuciones de energía en los átomos ligados a un sólido.

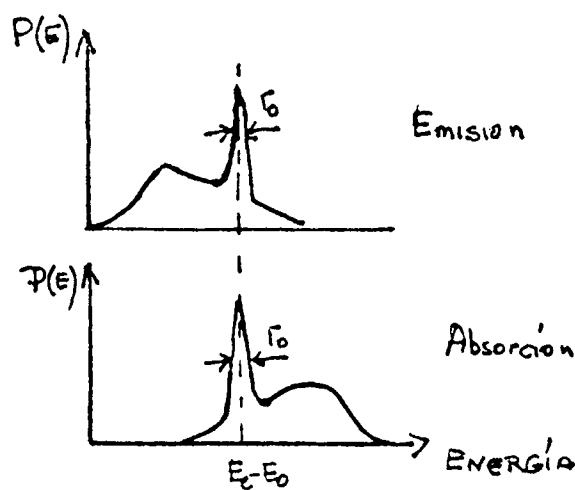


Figura 3

Hay fonones que poseen exactamente la energía de la transición nuclear $E_e - E_0$; en primer orden las distribuciones de energía conservan el ancho natural del estado excitado. No hay ensanchamiento pues el tiempo de vibración de los átomos en un sólido es $\nu^{-1} \approx 10^{-13}$ s y este valor es muy inferior a los valores típicos de vidas medias del nivel nuclear excitado (10^{-8} seg). Como consecuencia la velocidad promediada en el tiempo de emisión de los fotones tiende a un valor nulo.

La probabilidad que ocurra el efecto Mössbauer o dicho de otra forma, la probabilidad que la transición nuclear suceda sin cambios en el estado vibracional del sólido tiene una expresión similar al factor de Debye Waller f ,

$$f = \exp[-\langle x^2 \rangle_\gamma / \lambda^2] = \exp[-\langle x^2 \rangle_\gamma E_\gamma^2 / (\hbar c)^2] \quad (4)$$

donde $\langle x^2 \rangle_\gamma$ es la amplitud de vibración media cuadrática del núcleo resonante a lo largo del vector de onda del cuanto gama de longitud de onda λ , f recibe el nombre de factor Lamb-Mössbauer.

Se puede calcular la dependencia temporal de f para varios modelos de sólidos armónicos

$$f_E(T) = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B \Theta_E} \frac{\hbar^2}{2M\lambda^2} \coth \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right) \right\} \quad (5)$$

En el modelo de Debye se considera una distribución continua de frecuencias de vibración con un corte a una frecuencia máxima ω_D y se define la temperatura de Debye como $\hbar \omega_D = K_B \Theta_D$ y en este caso

$$f_D(T) = \exp\left[-\frac{6R}{K_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right\}\right] \quad (6)$$

Para los extremos de temperaturas las expresiones (6) se simplifican

$$\text{Si } T \ll \Theta_D \quad f_{D(OT)}(T) = \exp\left\{-\frac{R}{K_B \Theta_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{T^2}{\Theta_D^2}\right]\right\} \quad (7)$$

Notar que aún a bajas T , f es menor a 1 siempre y se corresponde al hecho que la probabilidad de excitación de los fonones de la red es no nula aún a bajas temperaturas

$$\text{Si } T > \Theta_D/2 \quad f_{D(AT)}(T) = \exp\left\{-\frac{6R}{K_B \Theta_D} \frac{T}{\Theta_D}\right\} \quad (8)$$

El modelo de Debye es una simplificación de un sólido real pero es muy usado para interpretar resultados experimentales y dar parámetros característicos. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por otras técnicas siempre dentro de la misma aproximación. De las fórmulas vistas podemos resumir que:

- i) f se incrementa al decrecer R o lo que es lo mismo al decrecer la energía de transición E_γ y también al aumentar las masas de los núcleos resonantes;
- ii) f se incrementa al disminuir la temperatura;
- iii) f se incrementa al ser mayor la temperatura de Debye Θ_D . Θ_D puede ser considerada como una medida de la fortaleza de las uniones entre el átomo Mössbauer y la red. Notar que Θ_D generalmente es grande en sistemas metálicos y bajo en complejos organo metálicos.

Resumiendo vemos que el efecto Mössbauer se puede producir en el estado sólido, cristalino o amorfo, aunque se ha observado en líquidos viscosos y en cristales líquidos y en este caso es debido a que por (4) f tiene un valor apreciable en un sistema no sólido si la amplitud de vibración del núcleo resonante es mucho menor que la longitud de onda del rayo gama.

La probabilidad del efecto aumenta cuanto mayor es la Θ_D y análogamente aumenta al disminuir la temperatura. Prácticamente la energía de las transiciones usuales son menores de 200 keV. Si la energía de transición es mayor de 40 keV es necesario disminuir la temperatura desde la de Ni líquido para abajo.

Se muestra la tabla de los elementos factibles para realizar experiencias Mössbauer. Hay 100 isótopos de 44 elementos. Los más fáciles de medir experimentalmente son las resonancias de 14.4 keV del ^{57}Fe , de 23.8 keV del ^{119}Sn y la de 21.6 keV en ^{151}Eu . Con los dos primeros se han hecho la mayoría de los trabajos.

Hemos visto antes que el cuanto de gama emitido o absorbido por un núcleo en un sólido no se ensancha debido al efecto Doppler de 1° orden pues el promedio temporal de $\langle v \rangle$ del átomo se anula dentro de la vida media del nivel excitado nuclear (≈100 ns). Pero el promedio temporal de $v^2 \langle v^2 \rangle$ no es nulo y causa un corrimiento relativista de la energía del gama por un efecto Doppler de 2° orden.

$$\delta_{\text{SOD}} = - (\langle v^2 \rangle / 2c^2) E_\gamma \quad (9)$$

δ en unidad de velocidad

$$v_{\text{SOD}} = (\delta_{\text{SOD}} / E_\gamma) c \quad (9)$$

Usando el modelo armónico del sólido se puede calcular esta magnitud y se encuentra la expresión del corrimiento Doppler de 2° orden en unidades de velocidad para el modelo de Debye de un sólido armónico isotópico

$$v_{\text{SOD}} = - \frac{1}{2Mc} \left[\frac{9}{8} K_B \Theta_D + \frac{9 K_B}{\Theta_D^3} T^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (10)$$

el primer término se denomina la contribución del movimiento de punto cero. Esta expresión está tabulada. Veámosla en los límites de temperatura

$$v_{\text{SOD}} = -(1/2Mc) [9/8 K_B \Theta_D + 3/5 \pi^4 K_B T^4 / \Theta_D^3] \quad (11)$$

para T mucho menor Θ_D . Y tenemos

$$v_{\text{SOD}} = -(1/2Mc) [9/8 K_B \Theta_D + 3 K_B T] \quad (12)$$

para T mucho mayor Θ_D . Es lineal en T e independiente de las fuerzas del cristal. Experimentalmente se mide la diferencia entre los corrimientos Doppler de segundo orden de la fuente y del absorbente

$$\Delta v_{\text{SOD}} = 1/2c (\langle v^2 \rangle_s - \langle v^2 \rangle_a) \quad (13)$$

Esta diferencia se anula si ambos son estrictamente idénticos pero en general se tiene una diferencia. Lo que se hace es tomar uno a una T fija e ir va-

riando la T del otro y en general este corrimiento es pequeño comparado con el ancho natural de la línea. Por ejemplo para la resonancia de 14.4 keV del ^{57}Fe en la aproximación de alta T

$$\mathcal{D}_{\text{v}_{\text{SOD}}}/\mathcal{D}T = -7.3 \times 10^{-4} \text{ mm}/3^\circ\text{K}.$$

O sea que es del orden de $0.19 \text{ mm}/5^{-1}$ si el ΔT entre fuente y absorbente es de aproximadamente 300°K .

Tanto el factor Lamb-Mössbauer (f) como el corrimiento Doppler de 2º orden dan información sobre las propiedades vibracionales del núcleo resonante dentro del sólido. Ambos parámetros están determinados por un promedio pesado sobre todo el espectro fonónico, teniendo en cuenta que el factor f está fuertemente pesado hacia las bajas frecuencias mientras que el corrimiento SOD lo está hacia las altas frecuencias (eso se ve de las respectivas expresiones). Ambos prueban la dinámica del "núcleo resonante" dentro del cristal más que las vibraciones mismas de la red anfitriona.

Interacciones Hiperfinas

Hemos tratado niveles de energía de un núcleo "desnudo", la que hemos llamado E_0 . En realidad tratamos con átomos y moléculas de sólidos en los cuales los núcleos están embebidos en campos magnéticos y eléctricos producidos por e^- de capas y cargas en las vecindades. Además los núcleos están cargados positivamente y poseen diversos tipos de momentos nucleares. Estos pueden interactuar con los campos eléctricos y magnéticos en la región nuclear y perturbar los niveles nucleares de energía provocando las interacciones hiperfinas. En la espectroscopía Mössbauer sólo consideramos la $e0$, interacción monopolar eléctrica; $e2$, interacción cuadrupolar eléctrica; y $m1$, la interacción dipolar magnética. Las $e1$, dipolares eléctricas, no existen por invariancia de las fuerzas nucleares respecto al cambio de signo de coordenadas y las de orden mayor tienen efectos que no pueden resolverse por espectroscopía Mössbauer.

La energía de interacción electrostática en un sitio nuclear entre una distribución de carga nuclear $\rho_N(r)$ y un potencial eléctrico $V(r)$ creado por las cargas electrónicas o de la red se expresa como

$$U = \int \rho_N(r) V(r) d^3r \quad (14)$$

Este potencial se desarrolla en series alrededor del origen y la energía de interacción estará expresada como una serie de términos de los cuales el primero describe la energía del núcleo considerada como carga puntual y como esta cantidad es independiente del estado energético nuclear la ignoraremos. El 2° término se anula porque el núcleo tiene momento dipolar nulo (invariancia de f nucleares frente a inversiones). El tercer término, es el que nos interesa, se reescribe como la suma de una componente isotrópica y una cuadrupolar

$$U_3 = \frac{1}{6} \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d^3r \quad (15)$$

y usando $\nabla^2 V(0) = 4\pi \rho_{el}(0)$ el término queda

$$\delta_0 = \frac{2\pi}{3} \rho_{el}(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \rho_{el}(0) \langle r^2 \rangle_N \quad (16)$$

con $\rho_{el}(0)$ la densidad de carga electrónica dentro del volumen nuclear y $\langle r^2 \rangle_N$ el radio cuadrado medio de la distribución de carga nuclear.

La interacción monopolar electrostática describe el cambio de energía asociado al volumen finito del núcleo. Es el corrimiento isomérico δ_0 .

Si trabajamos el segundo término de (15) queda la expresión

$$\frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \langle \frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \hat{I}^2 \delta_{ij} \rangle_N = \quad (17)$$

donde e Q es el momento cuadrupolar e I representa el espín nuclear

$$= \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} \langle 3 \hat{I}_i^2 - \hat{I}^2 \rangle =$$

tomando que

$$\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \text{ si } x_i \neq x_j$$

$$= \frac{1}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} (\hat{I}_i^2)$$

teniendo en cuenta $\nabla V(0)=0$. Ya que los e^- que producen el grad. de campo eléctrico ($\neq$ s) no penetran en el volumen nuclear.

Este término corresponde a la energía de interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor de gradiente de campo eléctrico en el núcleo y corresponde a la interacción cuadrupolar electrostática.

Corrimiento isomérico

Hemos visto ya la interacción monopolar electrostática en la ec.(16). Con respecto a un núcleo puntual δ_0 será diferente para el estado excitado y para el final si los momentos segundos de la distribución de carga nuclear $\langle r^2 \rangle_N$ son diferentes en estos dos niveles. Si además las densidades electrónicas dentro del volumen nuclear son distintas en el núcleo emisor y en el absorbente habrá un corrimiento Δ_{IS} entre las energías de emisión y absorción dadas por (18) y la figura 4.

$$\Delta_{IS} = 2\pi/3 Ze^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_0] [\rho_A(0) - \rho_s(0)] \quad (18)$$

o en unidad de velocidad $\delta_{IS} = \Delta_{IS} \frac{c}{E_\gamma}$

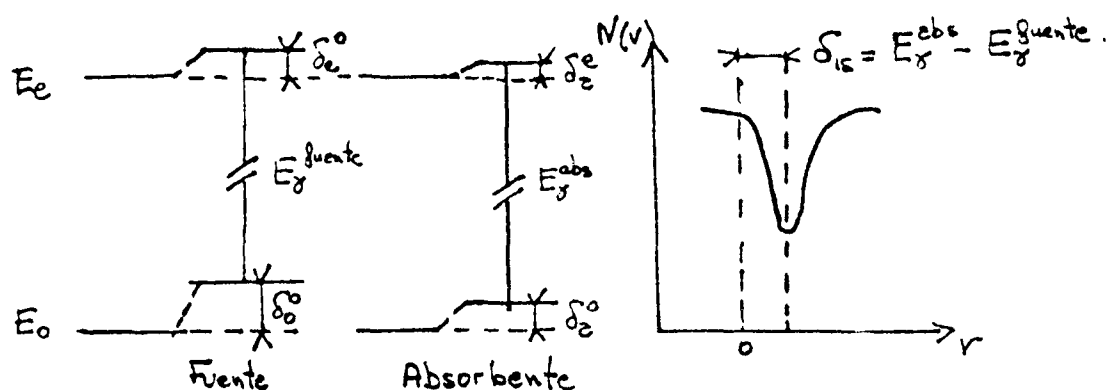


Figura 4: Visualización del corrimiento isomérico

Se usó la hipótesis que la densidad electrónica es cste. sobre el volumen nuclear. Como todas las interacciones hiperfinas el corrimiento isomérico ec.(18) se describe como el producto de un factor nuclear y uno electrónico. Ninguno de los dos puede ser determinado independientemente en forma confiable. Se tienen que usar métodos semi empíricos para fijar uno de los parámetros para la determinación experimental del otro. Lo que más interesa desde el punto de vista químico es investigar las densidades electrónicas.

Veamos primero las densidades electrónicas en el núcleo en el caso de iones libres por ser más fáciles. Si despreciamos consideraciones relativistas sólo los electrones s tienen densidad $\neq 0$ en el origen. Con los efectos relativistas hay también una contribución de los $p_{1/2}$. Luego la densidad electrónica corresponde a la suma de las densidades electrónicas en el

origen de las distintas capas s del átomo

$$\rho(0) = 2 \sum_{m_s} |\psi_{m_s}(0)|^2 \quad (19)$$

Para discutir las densidades se considera primero los iones libres descriptos por el H de muchos electrones

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_c \frac{Ze^2}{r_c} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

y para Z grandes se consideran correcciones relativistas. Se realizamos cálculos Hartree-Fock y los relativistas Dirac-Fock y fueron usados para estimar las densidades de spin y carga en los núcleos para la configuración de iones libres. Para la discusión podemos descomponer

$\rho(0)$ en tres contribuciones

$$\rho(0) = \rho_c(0) + \Delta\rho_c(0) + \rho_v(0) \quad (20)$$

donde $\rho_c(0)$ es la distribución del carozo debido a los orbitales atómicos s internos

$$\rho_c(0) = \sum_{n=1}^n \rho_{ns}(0) \quad ;$$

$\Delta\rho_c(0)$ representa el cambio en la contribución del carozo debida a modificaciones en la capa externa s o en las capas de valencia no s; y

$\rho_v(0)$ es la contribución directa de la capa de valencia s.

Se pueden resumir los resultados de los distintos cálculos hechos bajo las hipótesis antes mencionadas en lo siguiente:

a) cualquier cambio de configuración que involucre un orbital s de valencia induce una modificación significativa en la densidad electrónica total. Esto proviene principalmente de la contribución de $\rho_v(0)$ y de un pequeño cambio en $\Delta\rho_c(0)$.

b) Una densidad que se incrementa en un orbital no-s induce una disminución en $\rho(0)$. Este efecto de apantallamiento es más importante si implica un orbital interno.

c) Para Z mediano (caso Fe) los cálculos muestran que el efecto de un orbital de valencia no-s sobre $\rho(0)$ es mucho menor y de signo contrario que el efecto de un orbital de valencia s.

d) El efecto relativo de un electrón único s de valencia sobre $\rho(0)$ es mayor al ser mayor el Z del elemento.

e) El efecto de apantallamiento relativo de un electrón único no s de valencia se incrementa significativamente via $\Delta\rho_c(0)$ de la serie 3 d a la 5d o de la 4f a la 5f.

Hay un factor $S'(Z)$ que corrige los cálculos no relativistas por no tener en cuenta relatividad.

Si ahora ponemos a los átomos libre en un sólido, (mat. condensada) tenemos que tener en cuenta la perturbación de la configuración de ion libre por el entorno químico. Cuando los iones se aproximan y forman ligaduras se intercambian e^- entre el metal y los iones ligantes provocándose efectos de covalencia por efectos de transferencia de e^- de los orbitales ligantes a los vacíos del metal, o en el caso del back-bonding del metal a los de baja energía o π^* del ligante. La densidad en el núcleo se ve afectada via la contribución directa $\rho_v(0)$ o via el efecto de apantallamiento por $\Delta\rho_c(0)$ dependiendo que los orbitales de valencia sean s o no-s. Además se producen otras modificaciones debido a una llamada distorsión sobrepuesta (overlap distortion) que corresponde al requerimiento que todos los orbitales metálicos ocupados sean mutuamente ortogonales y también ortogonales con los de los ligantes. Se puede calcular la contribución directa a la densidad electrónica en el núcleo metálico considerando sólo los orbitales s del ion metálico y queda

$$\rho_A(0) = 2 \sum_m |\varphi_{ms}(0)|^2 + \sum_i N_i^2 \left\{ \sum_n [S_{in} \varphi_{ms}(0)]^2 - 2 \sum_n S_{in} \varphi_{ms}(0) \psi_i(0) \right. \\ \left. - 2 \sum_n \lambda_{ij} S_{in} \varphi_{js}^e(0) \varphi_{ms}(0) + |\lambda_{ij} \varphi_{js}^e(0)|^2 + 2 \lambda_{ij} \varphi_{js}^e(0) \psi_i + |\psi_i(0)|^2 \right\} \quad (21)$$

con $N_i^2 = (1 + 2S_{ij} \quad ij + \frac{2}{ij} - S_{in}^2)^{-1}$ nq de ocupación
siendo $S_{ij} = \langle \psi_i | \varphi_j \rangle$ las integrales de overlap y λ_{ij} el coeficiente de transferencia de carga

$$\lambda_{ij} = \frac{\langle \psi_i | x | \varphi_j^e \rangle}{\langle \psi_i | x | \psi_i \rangle - \langle \varphi_j^e | x | \varphi_j^e \rangle}$$

siendo φ_{ns} los orbitales s llenos del metal

φ_{js}^e = orbitales s no llenos del metal

ψ_i = orbitales llenos del ligante

El primer término representa la densidad de carga de ion libre y los siguientes tienen en cuenta los efectos de covalencia y de overlap siendo los términos más importantes los que tienen (φ_i) el orbital centrado en el metal. Los efectos mencionados aparecen aquí totalmente mezclados. Si se supone el efecto de overlap y de transferencia de carga despreciables se obtiene una relación en función del número de ocupación de los orbitales

centrados en el metal

$$\rho_A(0) = \sum_j n_j |\psi_{js}(0)|^2 \quad (22)$$

n_j = el número de ocupación para cada uno de los orbitales s del ion A. La contribución de los orbitales $\neq s$ se evalúa interpolando de los cálculos de ion libre. Esta aproximación es usada muy a menudo en las discusiones de los datos de IS.

Vamos a sintetizar interpretaciones de los datos experimentales generales del corrimiento isomérico (IS) en forma cualitativa. La técnica Mössbauer es la técnica más apropiada y fácil para proveer información sobre corrimientos isoméricos y sobre mediciones de densidades electrónicas en el núcleo.

i) Hay un rango discreto de valores de δ_{IS} para cada estado de valencia de un elemento. En general las distintas configuraciones de valencia de un elemento presentan rangos discretos y bien definidos de valores.

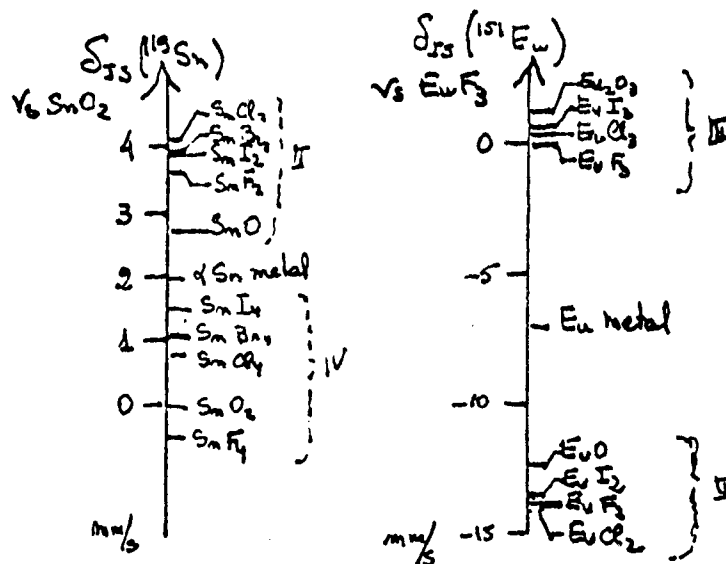


Figura 5

ii) La observación experimental de un rango de valores del corrimiento isomérico dentro de cada estado de valencia de un elemento es consecuencia de los mecanismos de overlap y de los efectos de covalencia. El primer mecanismo se hace notar si uno cambia las longitudes de las ligaduras pues afecta las integrales de overlap y se ve que la densidad electrónica en el núcleo de hierro decrece al incrementarse las distancias F_e-F en una serie de compuestos análogos Fe^{57} en MF_2 por ejemplo. El segundo mecanismo se conecta con el

cambio de electronegatividad de los átomos coordinados. Se han observado relaciones empíricas entre el corrimiento isomérico del núcleo metálico y la electronegatividad del ligante para una geometría molecular y coordinación constante. Un ejemplo se ve en la figura 6 para el Sn^{4+} octaedral y tetraedral en haluros donde hay una dependencia monótona. En el ejemplo $\langle \Delta r^2 \rangle$ es mayor que 0

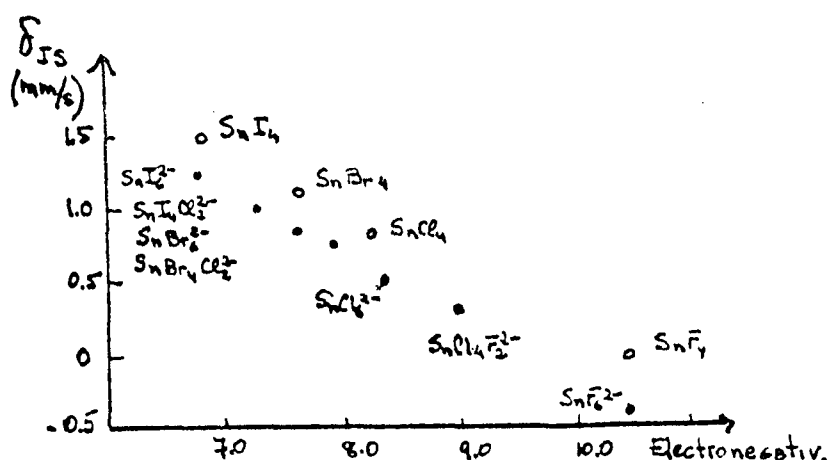


Figura 6

iii) En los compuestos covalentes de iones de metales de transición con orbitales ligantes vacíos π^* el comportamiento de los corrimientos isoméricos se desvía completamente de lo dicho en i) y en ii). En este caso se observan valores de δ_{IS} mucho mayores que aquellos característicos del estado de oxidación formal del mismo ion en compuestos iónicos y además son casi independientes del estado formal de oxidación del ion metálico. Este comportamiento específico se debe a la transferencia electrónica back-bonding que procede de los orbitales d del metal hacia los orbitales vacíos π^* del ligante.

Se usaron métodos empíricos y/o semiempíricos para evaluar los valores relativos de $\rho(0)$ en función del entorno químico del núcleo resonante. Hay diversas aproximaciones semiempíricas o usando algunas teorías (Hartree Fock, orbitales moleculares). Como ejemplo pongamos el cálculo de la Figura 7 que muestra la densidad electrónica en el núcleo de Fe como función del número de electrones 3d y el número de e^- 4s y 4p. Este gráfico se puede usar para obtener las densidades orbitales de valencia compatibles con los IS medidos en un compuesto dado.

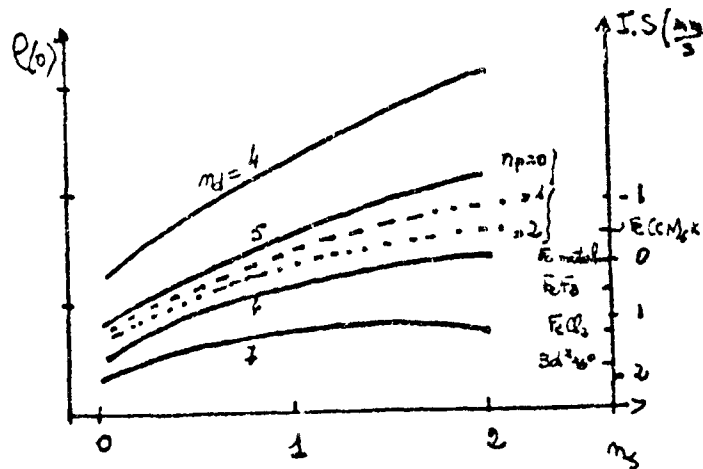


Figura 7

Para terminar con este punto falta mencionar la calibración del parámetro nuclear $\Delta\langle r^2 \rangle = \langle r_e^2 \rangle - \langle r_o^2 \rangle$.

Para deducir las densidades electrónicas de las relaciones del corrimiento isomérico es necesario evaluar $\Delta\langle r^2 \rangle$. Lo que se hace usualmente semiempíricamente es comparar los valores experimentales del corrimiento isomérico con las diferencias de densidad electrónica calculadas por métodos confiables. Para esto se usa la técnica por la cual los átomos o moléculas son condensadas en una alta dilución en un gas raro sólido. Las interacciones intermoleculares con el host o los átomos vecinos son minimizados y se puede representar la situación como la de ion libre. También se miden relaciones de $\Delta\langle r^2 \rangle$ para distintos isótopos tratando de mantener constante el factor electrónico $[P_A(0) - P_F(0)]$, por ejemplo I^{127}/I^{129} .

Interacción cuadrupolar electrostática

Vimos la fórmula (17) por la cual

$$\chi_a = \frac{1}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(o)}{\partial x_i^2} (\hat{I}_a^2)$$

las componentes del gradiente de campo eléctrico (EFG) se definen como

$$q_{ij} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial^2 V(o)}{\partial x_i \partial x_j} \right) = -\frac{1}{e} \int \rho_{el}(r) \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} d^3r$$

donde e es la carga protónica, ρ_{el} es la distribución de carga electrónica a distanciar $r(\mathbf{r})$.

Por convención se hace $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$. Con la ecuación de Laplace el EFG se define por cinco parámetros a saber los tres ángulos polares que definen la orientación del sistema de ejes principales, q_{zz} y η (parámetro de asimetría) $= (q_{yy} - q_{xx})/q_{zz}$.

El EFG mide la asimetría de la distribución de carga electrostática que rodea al núcleo resonante. Si el núcleo tiene simetría puntual cúbica o una distribución de carga esférica el EFG se anula. En el caso que $\eta = 0$ se dice que el EFG es axialmente simétrico y eso sucede cuando el átomo investigado tiene un eje de orden 3 o mayor. Hay dos contribuciones al EFG. La primera contribución proviene de la asimetría en la distribución de las cargas de la red consideradas como cargas puntuales o de momentos electrostáticos de orden alto distribuidos en las proximidades del núcleo resonante (q^{lat}). Al calcularlo se ve que en muchos sistemas se corrige bastante la hipótesis del modelo de carga puntual poniendo dipolos. La segunda contribución proviene de la distribución de carga de los propios electrones del átomo (q^{el}). Este término es el más importante por la dependencia en $\langle r^{-3} \rangle$ salvo el caso de un ion con una simetría intrínseca alta (S) por ejemplo Fe^{3+} (d^5). Sin embargo los orbitales del carozo inicialmente simétricos se distorcionan por el gradiente de campo externo y esta distorsión es proporcional a este EFG externo y se introduce un factor de antiapantallamiento para la contribución de la red y un factor de apantallamiento R para la contribución de los electrones de valencia para tener en cuenta la polarización eléctrica de los orbitales originalmente simétricos

$$q_{ii} = (1 - \gamma_\infty) q_{ii}^{lat} + (1-R) q_{ii}^{el} \quad (23)$$

se ha hecho la hipótesis que los dos sistemas de ejes principales coinciden lo que es el caso en general. Para $Z \sim 60$ γ_∞ y R tienen valores -75 y 0.2 , respectivamente y se incrementan significativamente para grandes Z .

Una forma equivalente de la expresión (17) es

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (24)$$

Si $\eta = 0$ la matriz del Hamiltoniano cuadrupolar es diagonal y sus autovalores se pueden escribir

$$E_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1))$$

o sea cada nivel nuclear se desdobra en niveles doblemente degenerados ($\pm m_I$).

En el efecto Mössbauer observamos las transiciones permitidas entre los subniveles del estado excitado y el fundamental. Por ejemplo en el caso de ^{129}I veamos el espectro cuadrupolar para la transición $5/2 \rightarrow 7/2 (M_1)$. Se presume una orientación al azar entre el eje del EFG y la dirección de propagación de los gamas.

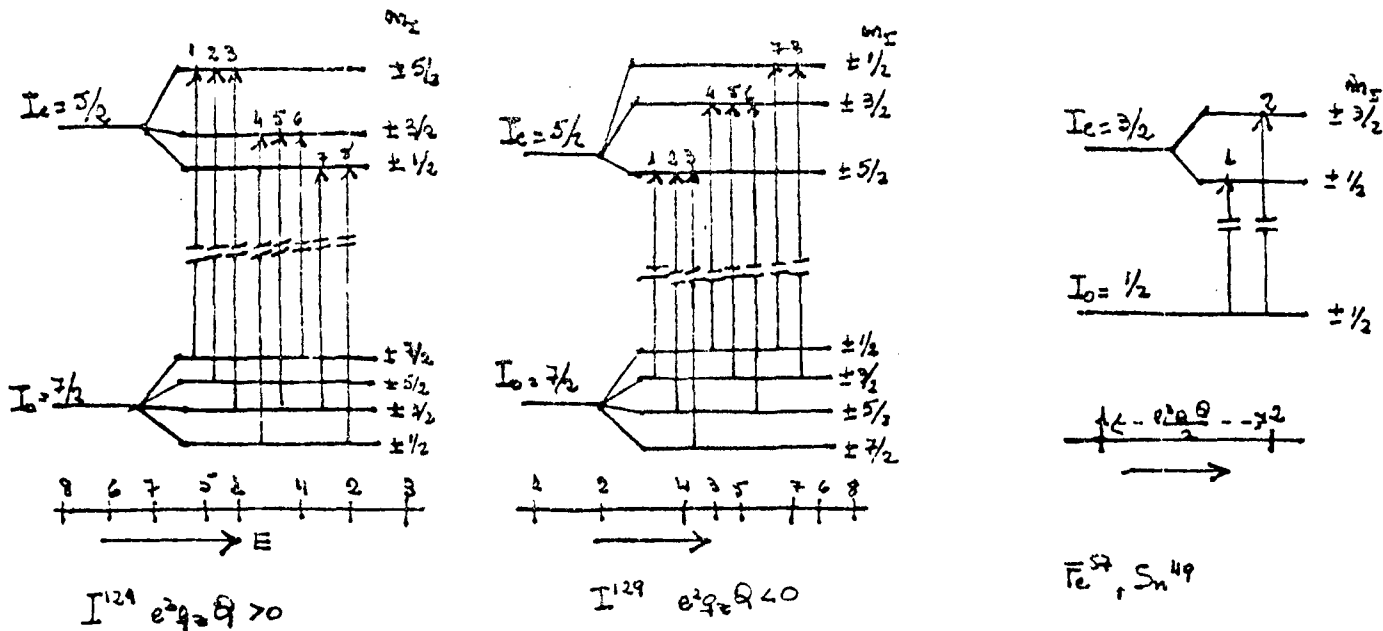


Figura 8

En el caso del I se puede determinar el signo de la constante de acoplamiento cuadrupolar pero no es así en el caso de $(3/2, 1/2)$ que corresponde a los elementos Mössbauer más comunes. En este caso hay que hacer investigaciones con cristal único.

En el caso del tensor EFG no axial o sea $\eta \neq 0$ la matriz de interacción contiene elementos no diagonales. Sólo en el caso de $I=3/2, I=2$ esta matriz se puede diagonalizar analíticamente. Para $I=3/2$ los autovalores con

$$E_{q_m} = \pm \frac{e^2 q_{zz} Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

o sea que las dos líneas estarán separadas por una energía $1/2 e^2 q_{zz} Q (1 + \eta^2/3)^{1/2}$. Obviamente aquí tampoco podemos determinar $e q_{zz}, \eta$ sin algún experimento adicional. Para un spin mayor que 2, la diagonalización de la matriz de la interacción cuadrupolar no axial se realiza con técnicas numéricas.

El análisis de las energías de resonancias y de las intensidades de las líneas en un espectro Mössbauer con desdoblamiento cuadrupolar puede dar información de los parámetros del tensor de EFG. Experimentos cuidadosos con cristal único permiten orientar los ejes principales del EFG respecto a los

ejes del cristal. También se obtiene Qq_{zz} y η . O sea que se necesita conocer Q para deducir los componentes del EFG. Cuando los niveles fundamentales nucleares tiene $I > 1$ el Q_g es conocido por experimentos con haces atómicos y moleculares y por experimentos con espectroscopia de microonda. La relación de los momentos de los dos niveles nucleares involucrados en la transición Mössbauer se pueden obtener del mismo experimento Mössbauer con una buena precisión. Si el nivel fundamental es $I = 0$ o $\frac{1}{2}$ entonces $Q_g = 0$ y el Q del nivel excitado se tiene que determinar con el experimento Mössbauer. Se tienen que usar técnicas semiempíricas para evaluar los componentes del EFG las cuales son algo inciertas ya que hay varios factores que no se conocen muy bien por ejemplo las integrales radiales, los factores de Sternheimer, etc. Observando los datos acerca de las interacciones cuadrupolares se ven dos comportamientos distintos. En el caso de compuestos iónicos de iones paramagnéticos de elementos de transición (exceptuando los iones con estado orbital S) se ve que los componentes del EFG experimentales dependen sensiblemente de la temperatura. Por otro lado en compuestos muy covalentes de iones diamagnéticos estas componentes tienen una dependencia muy, pero muy leve con la T. Los sistemas primeros, por ejemplo compuestos de alto spin de elementos d o de tierras raras, están bien entendidos por teoría de campo cristalino. En este modelo iónico, el EFG se interpreta como originado por la distribución electrónica asimétrica entre los niveles de baja energía cuando son perturbados por el campo cristalino o por las interacciones spin-órbita. La dependencia con la temperatura proviene de la relajación electrónica de estos niveles bajos. Como la relajación es rápida hay que hacer un promedio térmico. En el otro caso, el EFG proviene de la asimetría de la distribución electrónica en los orbitales de valencia no-s de bonding y de antibonding. Estos orbitales no son, en general, accesibles térmicamente. Estos compuestos son, por ejemplo, los de los elementos no de transición, los de iones de transiciones de bajo spin.

Interacción Dipolar Magnética (Desdoblamiento Magnético)

Esta interacción es el efecto Zeeman Nuclear y sucede si existe un campo magnético en el núcleo. Este campo puede ser externo o interno o sea originado dentro del átomo. El Hamiltoniano que describe esta interacción es

$$\chi = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (25)$$

con β_N magnetón nuclear de Bohr, μ es el momento magnético nuclear, I es el spin nuclear y g es el factor nuclear.

Los autovalores se determinan fácilmente,

$$E_m = -(\mu H m_I) / I = -g \beta_N H m_I$$

donde m_I es el número cuántico magnético que representa los Z componentes de I ($m_I = I, I-1, \dots, -I$). O sea el nivel se desdobra en $2I+1$ subniveles igualmente espaciados y no degenerado y las transiciones son las permitidas por las reglas de selección $\Delta m = 0, \pm 1$. Un ejemplo del ^{57}Fe se ven en la figura 9

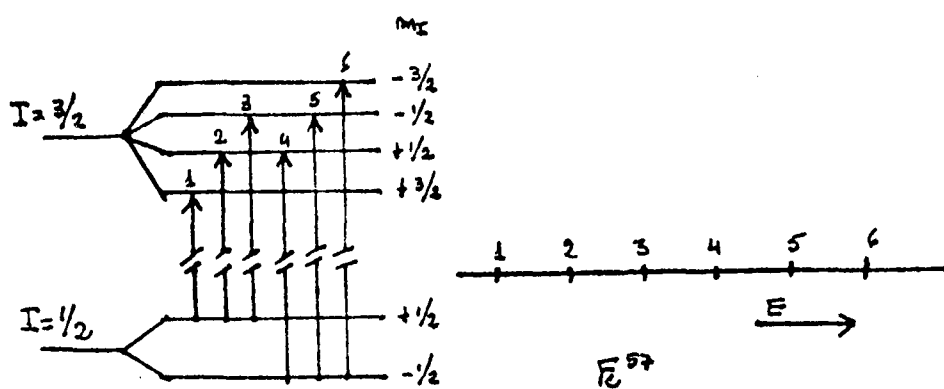


Figura 9

Desdoblamiento magnético en la transición $3/2, 1/2$. La inversión relativa de los multipletes es debida al cambio de signo del momento nuclear magnético.

Analicemos el campo magnético interno; el cual está asociado a la presencia de electrones no apareados en las proximidades del núcleo, y para evaluar este campo hiperfino se considera separadamente la distribución electrónica que hay fuera del núcleo y la que penetra en él.

El movimiento orbital de un e^- , mirado como un loop de corriente produce un campo magnético H_L .

$$H_L = -2\mu_B \bar{I} \langle 1/r^3 \rangle \quad (26)$$

$\bar{I}$ está en unidad de $\hbar$; $\langle 1/r^3 \rangle$ es la media de la inversa del cubo de la distancia e^- -núcleo promediado sobre la función de onda orbital.

Con el spin s de un e^- no s exterior al volúmen nuclear está asociado un momento $\vec{\mu}_s = -2\beta\vec{s}$ el cual induce un campo dipolar H_{SD} en el sitio nuclear

$$H_{SD} = -(\vec{\mu}_s / r^3) + \frac{3(\vec{\mu}_s \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \quad (27)$$

El núcleo se puede considerar como una pequeña esfera de volúmen v con magnetización uniforme $M = \mu_N / v$ la que provoca una densidad de flujo

proporcional a $\vec{M}$ dentro del volumen nuclear. La energía de interacción con el spin electrónico que penetra en este campo es

$$H_c = -\beta_N (-2\beta_e \vec{s}) \rho(r) = \frac{16\pi}{3} g_e \beta_N \beta_e \vec{I} \cdot \vec{s} \rho(r)$$

este término se llama la interacción de contacto de Fermi.

Este término es isotrópico y proviene de 2 contribuciones distintas a) una polarización de spin en los orbitales externos s del ión producida por interacciones magnéticas de intercambio con los átomos vecinos y b) una polarización de spin inducida en los orbitales s llenos del carozo a través de una interacción de intercambio con e^- no apareados, no s.

Cuando se miden los campos magnéticos hiperfinos se persiguen dos objetivos: por un lado investigar la naturaleza del orden magnético, el comportamiento crítico en la vecindad de la transición, las temperaturas de transición, las temperaturas de transición característica, etc.

En este sentido es complementaria con otros métodos del magnetismo. Por otro lado hay que enfatizar el carácter microscópico de las técnicas de interacciones hiperfinas. Se aplican específicamente para investigar propiedades tales como momento electrónico localizados en un átomo diluido en una matriz, o en sitios magnéticamente no equivalentes de un compuesto o con distinto entorno atómico. Un ejemplo es el ^{57}Fe en espineles donde el campo magnético hiperfino del Fe^{2+} difiere del de Fe^{3+} y también para una dada valencia del hierro el campo experimentado por el núcleo es diferente según sea el entorno de Fe tetraédrico u octaédrico. En compuestos iónicos se ha usado con éxito la teoría de campo cristalino para interpretar los datos de interacciones magnéticas. Con ésta se predice por ejemplo que el H_{eff} es proporcional a $\vec{\mu}$ (momento magnético electrónico) que en el caso de un acoplamiento fuerte spin-órbita $\mu = g_s \beta_e \langle J_z \rangle$ y se encuentra experimentalmente una relación lineal entre H_{ef} y μ . En el caso de orbital S se predice una relación entre H_C (los otros términos se anulan) y el IS, la cual se encuentra. Por ejemplo en Fe^{3+} (high spin) tenemos $3d^5$ y un singulete orbital ^6S por lo tanto el campo magnético proviene de la contribución de la polarización del carozo provocada en los e^- s por los 3d. En los compuestos altamente iónicos con Fe^{3+} , como ser en FeF_3 , se encuentra un $H = -620 \text{ koe}$. El IS indica una configuración extremadamente iónica y nos permite considerar el valor de -620 como el del campo de polarización del carozo del ión Fe^{3+} . Las predicciones teóricas coinciden. Si vamos poniendo un entorno más covalente hay una fuerte reducción de este valor por ejemplo $\text{FeCl}_4^- \approx -470$ y $\text{FeI}_4^- \approx -342 \text{ koe}$. Al mismo tiempo los correspondientes IS también decrecen y se atribuyen estos efectos a efectos de covalencia en los orbitales 3d y 4s del hierro.

Interacciones hiperfinas combinadas

En general los tres tipos de interacciones hiperfinas ocurren simultáneamente y el Hamiltoniano general (en la aproximación de campo efectivo) es

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_f = & \delta_0 + \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) - g_I \beta_N H [\hat{I}_z \cos \Theta + \right. \\
 & \left. + (\hat{I}_x \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \varphi) \sin \Theta \right] \quad (29)
 \end{aligned}$$

donde Θ , φ son los ángulos de Euler que definen la orientación del campo magnético H en el sistema de ejes principales del tensor de EFG. Recordar que en general los sistemas de ejes principales de las interacciones cuadrupolares y de las magnéticas no coinciden. La interacción monopolar electrostática δ_0 da lugar al IS y lo único que hace es desplazar todo el espectro una energía Δ_{IS} o δ_{IS} constante. El cálculo de las energías de transición e intensidades entre los subniveles de la ec.(29) no puede expresarse en una forma analítica general y se lo ha hecho por técnicas numéricas. Si la interacción cuadrupolar es pequeña comparada con la magnética se la trata como perturbación y los autovalores de (29) se escriben como

$$E_{I_z} = -(\beta_N g_I H m_I + \frac{e^2 q_{zz} Q}{8I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] [3\cos^2 \Theta - 1 + \eta \sin^2 \Theta \cos 2\varphi]) \quad (30)$$

Las intensidades relativas son las mismas de las de un espectro magnético puro. Si $\eta=0$ y el ángulo entre el eje principal de la interacción cuadrupolar y el eje magnética es β , queda

$$E = -(\beta_N g_I H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \cdot \frac{e^2 q_{zz} Q}{8} (3\cos^2 \beta - 1)) \quad (31)$$

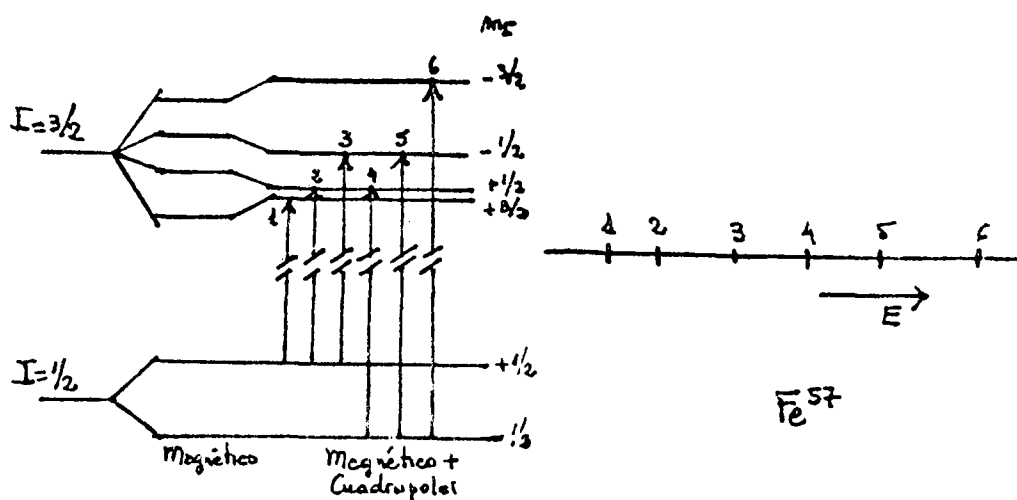


Figura 10

CORRELACIONES ANGULARES NUCLEARES Y SU APLICACION AL ESTADO SO LIDO.

Alberto López García.

Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas - Programa TENAES - Departamento de Física, Facultad de -- Ciencias Exactas, U.N.L.P.

Las correlaciones angulares nucleares han sido utilizadas extensamente en el estudio de propiedades nucleares y de los sólidos, líquidos y gases. Inicialmente fueron aplicadas en Física Nuclear para la determinación de impulsos angulares I , paridades π , momentos dipolares magnéticos μ y momentos cuadrupolares eléctricos eQ de estados excitados, así como de propiedades de la radiación α , β ó γ emitida. Posteriormente, mediante las interacciones hiperfinas el campo de aplicación fué ampliado en los temas no nucleares ya mencionados.

INTRODUCCION.

La distribución de la radiación emitida al desexcitarse un núcleo está determinada por la conservación del impulso angular y la paridad, es decir está basada en principios generales de simetría: isotropía del espacio 3-D e invariancia bajo reflexiones.

Para medir estas distribuciones respecto a una cierta dirección, es necesario producir una orientación previa del sistema. Hay dos formas de lograrlo: a) Mediante bajas temperaturas. b) Por medio de una radiación o una reacción nuclear. La posterior detección de una radiación nuclear emitida, permite obtener la distribución angular de dicha radiación.

CORRELACIONES ANGULARES NUCLEARES.

En esta introducción nos ocuparemos de presentar la teoría de las Correlaciones Angulares Nucleares (CAN) y su medida experimental. Luego serán presentados los trabajos que está -

desarrollando el Laboratorio de Espectroscopia Nuclear e Interacciones Hiperfinas.

La emisión de radiación por un núcleo conecta dos estados nucleares con definidos valores del impulso angular. Este proceso lo llamaremos orientación nuclear. Matemáticamente está expresado por la probabilidad P_m de que por la emisión de la radiación spin $\bar{I}_i$ al estado con spin $\bar{I}$

$$P_m(\vec{k}_1) \propto \sum_{m_i} \langle I_m | H(X_1) | I_i m_i \rangle \langle I_m | H(X_i) | I_i m_i \rangle^*$$

donde $H(X_1)$ es el operador que provoca la transición del estado $|I_i m_i\rangle$ al estado $|I_m\rangle$ y donde todos los estados iniciales $I_i m_i$ están igualmente poblados.

Entonces al detectar la radiación X_1 en la dirección $\vec{k}_1$ estamos seleccionando un conjunto de núcleos que quedaron orientados en la dirección dada por $\vec{I}$, respecto a un sistema de referencia. Si a continuación el núcleo emite otra radiación X_2 que es detectada en la dirección $\vec{k}_2$, se denomina correlación angular nuclear a la densidad de probabilidad de detectar la radiación X_2 en la dirección $\vec{k}_2$ con respecto a la radiación X_1 que fue detectada previamente en la dirección $\vec{k}_1$. (Ver fig.1). Esto se expresa por

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \propto \sum_{\substack{m, m_f \\ m', f}} \langle I_f m_f | H(X_2) | I_m \rangle \cdot$$

$$\langle I_f m_f, | H(X_2) | I_m \rangle^* P_m$$

en forma más general.

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}) \propto \sum_{\substack{m, m_m' \\ m, f}} \langle m_f | H(X_2) | m \rangle \langle m | H(X_1) | m_i \rangle$$

$$\langle m_f | H(X_2) | m' \rangle^* \langle m' | H(X_1) | m_i \rangle^* \quad (1)$$

Mediante el formulismo de la matriz densidad y la teoría de grupos, la for.1 se reduce en particular para una cascada gamma-gamma a

$$W(\theta) = 1 + \sum_{K=2}^{K_{MAX}} A_K P_K(\cos\theta) \quad (2)$$

donde, $K_{MAX} = \min(2I, L_1+L'_1, L_2+L'_2)$, $A_K = A_K(I_i I_f I L_1 L'_1 L_2 L'_2)$, P_K son los polinomios de Legendre de orden K y θ el ángulo entre $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$. L_1, L'_1, L_2 y L'_2 son las multipolaridades de la primera y segunda radiación respectivamente. Esta es la expresión que ha sido extensamente utilizada para determinar los impulsos angulares y paridades de los estados nucleares excitados.

EFEECTO DE LOS CAMPOS EXTRANUCLEARES.

Si durante el tiempo t en que el núcleo vive en su estado intermedio actúa un campo extranuclear, entonces se ejercerá sobre aquél una cupla produciendo una precesión que hará cambiar la dirección del spin I . Consecuentemente el núcleo emitirá la segunda radiación en una dirección $\vec{k}'_2$ distinta a la que tendría si los campos externos fuesen nulos (Ver fig.2). Este cambio de dirección es más rápido cuanto más intenso sea el campo exterior. Como consecuencia de la precesión mencionada, la componente m del impulso angular respecto al sistema de referencia elegido cambiará y por lo tanto ya no será más válida la ec.(1). La nueva expresión que describe lo mencionado, toma la forma

$$W(k_1, k_2, t) \propto \sum_{\substack{m, m' \\ m, m'}} \langle m_f | H(X_2) \Lambda(t) | m \rangle^* \langle m | H(X_1) | m_i \rangle^*$$

$$\langle m_f | H(X_2) \Lambda(t) | m' \rangle = \langle m' | H(X_1) | m_i \rangle \quad (3)$$

siendo $\Lambda(t)$ el operador que describe la evolución del estado intermedio bajo la acción del campo exterior y se expresa por

$$\Lambda(t) = e^{(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (\bar{\mu} \cdot \bar{B} + eQ \cdot \nabla E)_t dt')} \quad (4)$$

B y ∇E son los campos magnéticos y gradientes de campo eléctrico que pueden actuar sobre el núcleo.

Los tratamientos matemáticos mencionados anteriormente a plicados al caso de una cascada γ - γ perturbada, conducen a la función de Correlaciones Angulares Nucleares Perturbadas - - (CANP) que para muestras policristalinas tiene la forma

$$W(\theta, t) = \sum_K A_K G_K(t) P_K(\cos \theta) \quad (5)$$

con

$$G_K(t) = \sum_n a_n \cos w_n t \quad (6)$$

donde a_n y w_n dependen de los parámetros nucleares y de los campos que actúan sobre el núcleo y los otros símbolos tienen el mismo significado que la ec.(2). En la deducción de la ec.(6) se ha supuesto campos externos nulos y ausencia de campos hiperfinos dependientes del tiempo.

El tratamiento de los campos hiperfinos dependientes del tiempo puede hacerse en forma general pero por razones de brevedad sólo consideraremos lo que se conoce como el límite de Abragam y Pound. En este caso

$$G_K(t) = e^{-\lambda_K t}$$

donde λ_K depende del tiempo de correlación τ_c y de la intensidad media del campo que está variando con el tiempo.

INTERACCION CUADRUPOLAR ELECTRICA HF

La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento -- cuadrupolar eléctrico eQ y el tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) se expresa por:

$$H_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ 3 I^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right\}$$

donde

$$V_{zz} = (1-\gamma^\infty) V_{zz}^{RED} + (1-R) V_{zz}^{VAL} + (1-\gamma) V_{zz}^{CE}$$

y

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Las cantidades γ^∞ , R y γ tienen en cuenta la polarizabilidad de las capas electrónicas cerradas, de valencia y de -- conducción respectivamente, por las cargas que originan el -- G.C.E.

Las expresiones generales para V_{zz} y η son entonces

$$\langle V_{zz} \rangle = \int_{VOL} \psi_q^* (r, \theta, \phi) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \psi_q (r, \theta, \phi) dV$$

$$\langle \eta \rangle = \frac{3}{V_{zz}} \int_{VOL} \psi_q^* (r, \theta, \phi) \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \theta}{r^3} \psi_q (r, \theta, \phi) dV$$

El factor de atenuación para el caso de una muestra policristalina está dado por la ec.(6) donde

$$a_n = a_n(\eta)$$

$$w_n = w_n(V_{zz}, \eta) \quad (7)$$

EXPERIMENTO.

El equipo para medir correlaciones angulares nucleares - consiste básicamente en dos detectores y un circuito electrónico que detecta las coincidencias entre dos radiaciones. Se producirá una coincidencia real $C(\theta)$ cuando después de detectar X_1 , el sistema detecta X_2 en el ángulo θ , provenientes ambas del mismo núcleo. El llamado Time Differential Perturbed Angular Correlations (TDPAC) que se muestra en la fig.2 brinda además la diferencia de tiempo entre γ_1 y γ_2 . Esto se indica como $C(\theta, t)$. La relación entre $C(\theta, t)$ y la función de correlación $W(\theta, t)$ viene dada por

$$C(\theta, t) \propto e^{-\lambda_N t} W(\theta, t) \quad (8)$$

El factor $e^{-\lambda_N t}$ tiene en cuenta la vida del núcleo en el estado intermedio. En los casos en que $A_{44} \approx 0$ (Ver ec.(6)) la for.(8) toma la forma

$$C(\theta, t) \propto e^{-\lambda_N t} \{1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos\theta)\} \quad (9)$$

Entonces si uno detecta las coincidencias para dos ángulos cualesquiera, se tiene dos ecuaciones de las cuales se despeja lo que se llama el factor de perturbación experimental $G_2^{\text{exp}}(t)$ (Ver figs. 3 y 4). La información sobre el campo hiperfino está contenida en a_n y w_n . Por lo tanto para extraer V_{zz} y η se ajusta la función dada por la ec.(6) a los puntos experimentales.;

Referencias

- Alpha Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, ed. K.Siegbahn, Cap. 14 y 19. North Holland 1965.

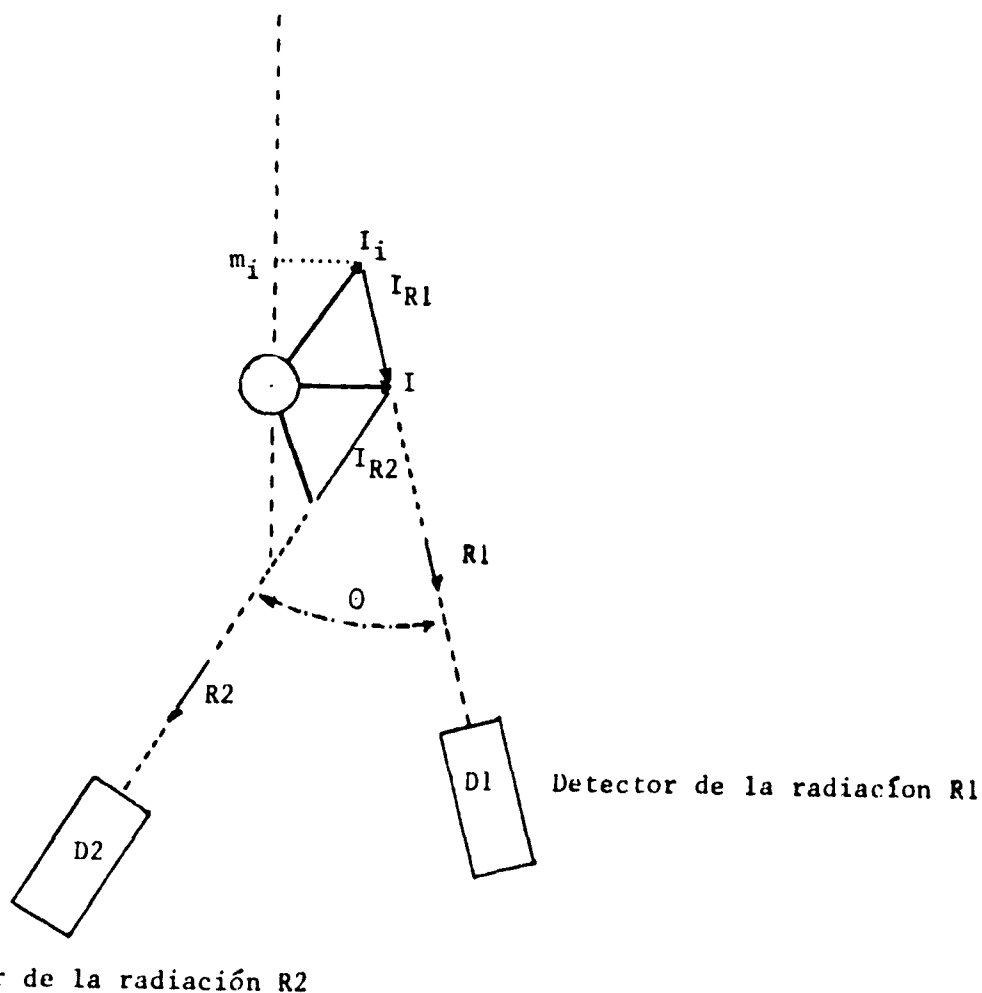


Figura 1: El núcleo en el estado inicial I_i emite la radiación $R1$ que se lleva el impulso angular I_{R1} (arbitrariamente se tomó como dirección de $R1$ la correspondiente a I_{R1}). La primera radiación es detectada por $D1$. Luego el mismo núcleo emite $R2$ que es detectado por $D2$. θ es el ángulo entre las direcciones de emisión respectivas.

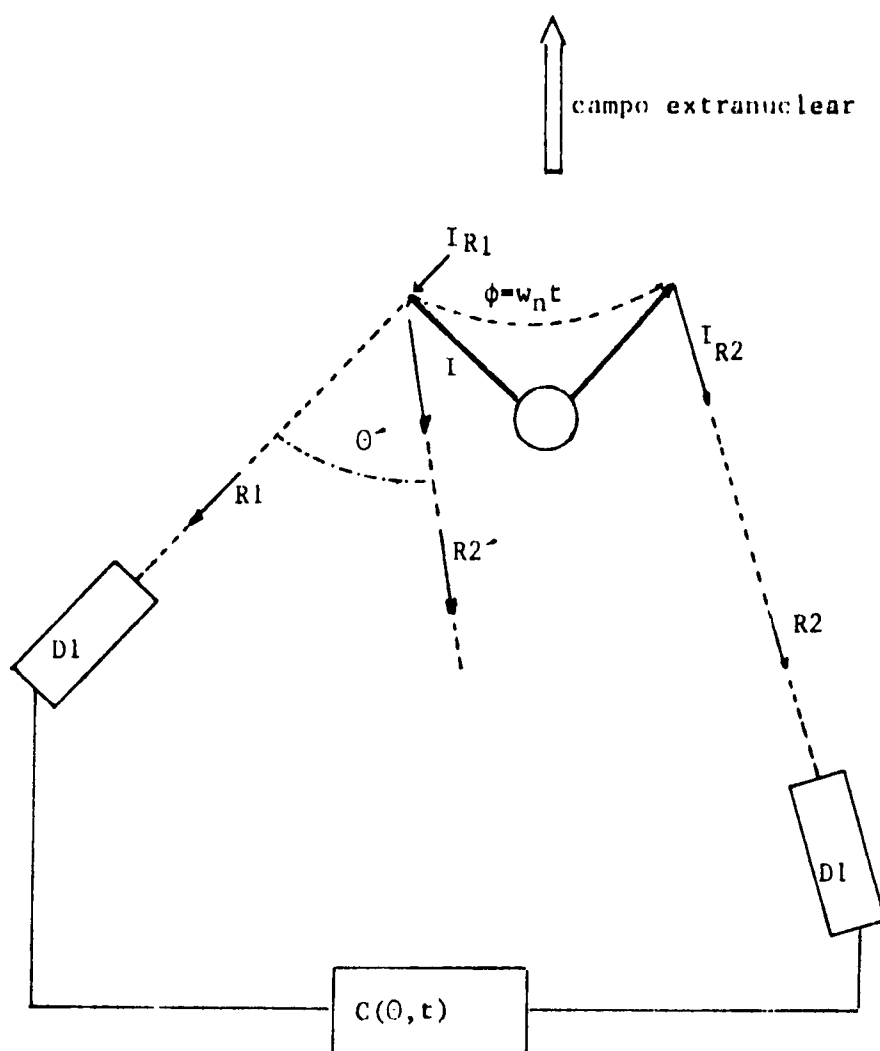


Figura 2. Esta figura es similar a la Fig.1. La única diferencia es que durante el tiempo t en que el núcleo vive en su estado intermedio con spin I actúa el campo extranuclear que produce la precesión $\phi = \omega_n t$. La segunda radiación es emitida según $R2$ en lugar de $R2'$. $C(\theta, t)$ indica las coincidencias detectadas cuando las direcciones de $R1$ y $R2$ forman un ángulo θ y $R2$ es emitida un tiempo t después de $R1$. θ' sería el ángulo de emisión si no actuara el campo extranuclear.

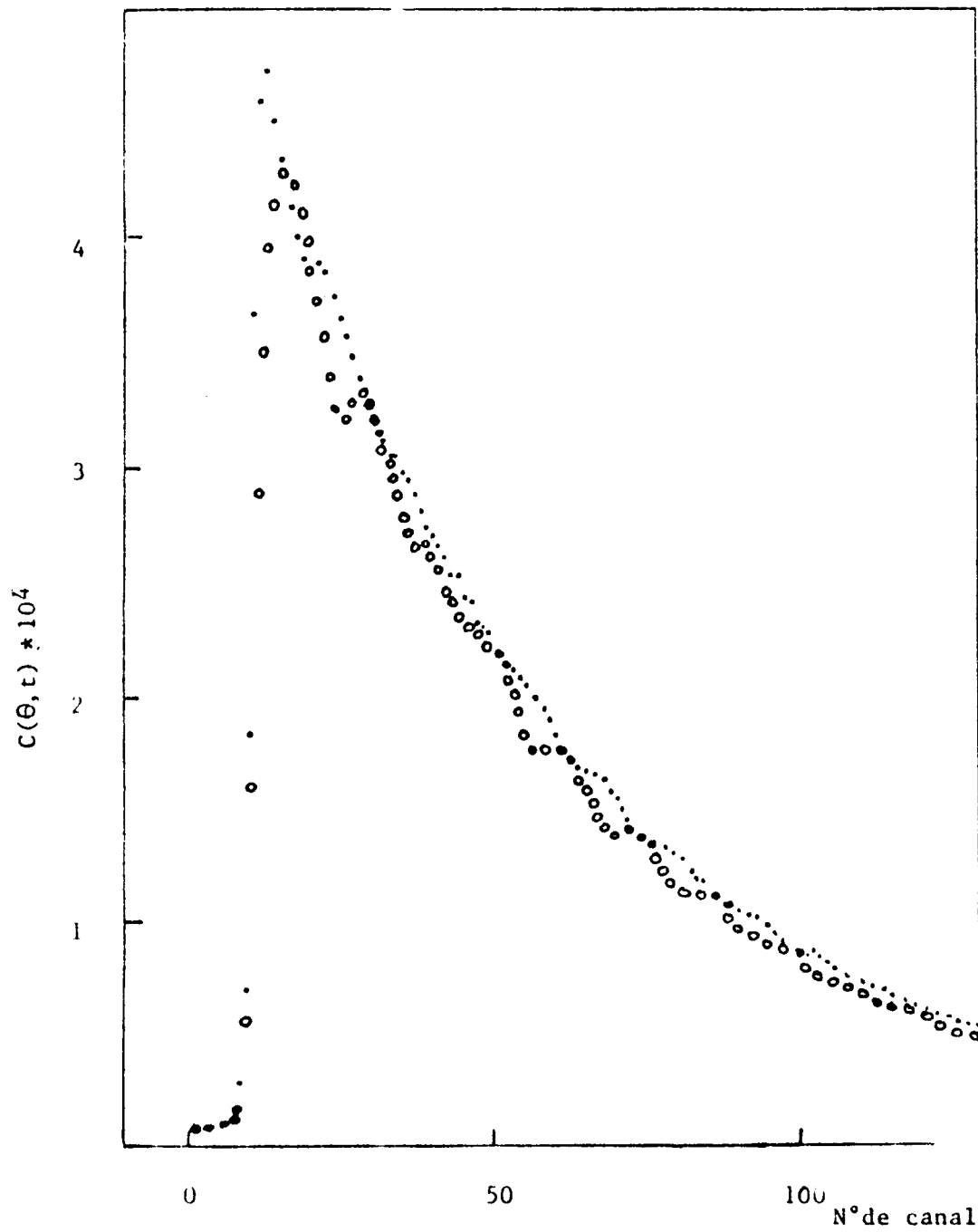


Figura 3. Se muestran las coincidencias $C(\theta, t)$ en función del tiempo de vida t del nivel intermedio para dos ángulos distintos: Con $\circ$ se indican las coincidencias para $\theta = \pi$, $C(\pi, t)$ y con $\bullet$ para $\theta = \pi/2$, $C(\pi/2, t)$. La calibración en tiempo es 0,303 ns/canal. Estos espectros corresponden al $F_6Zr_2NH_4$ medidos a 14 K.

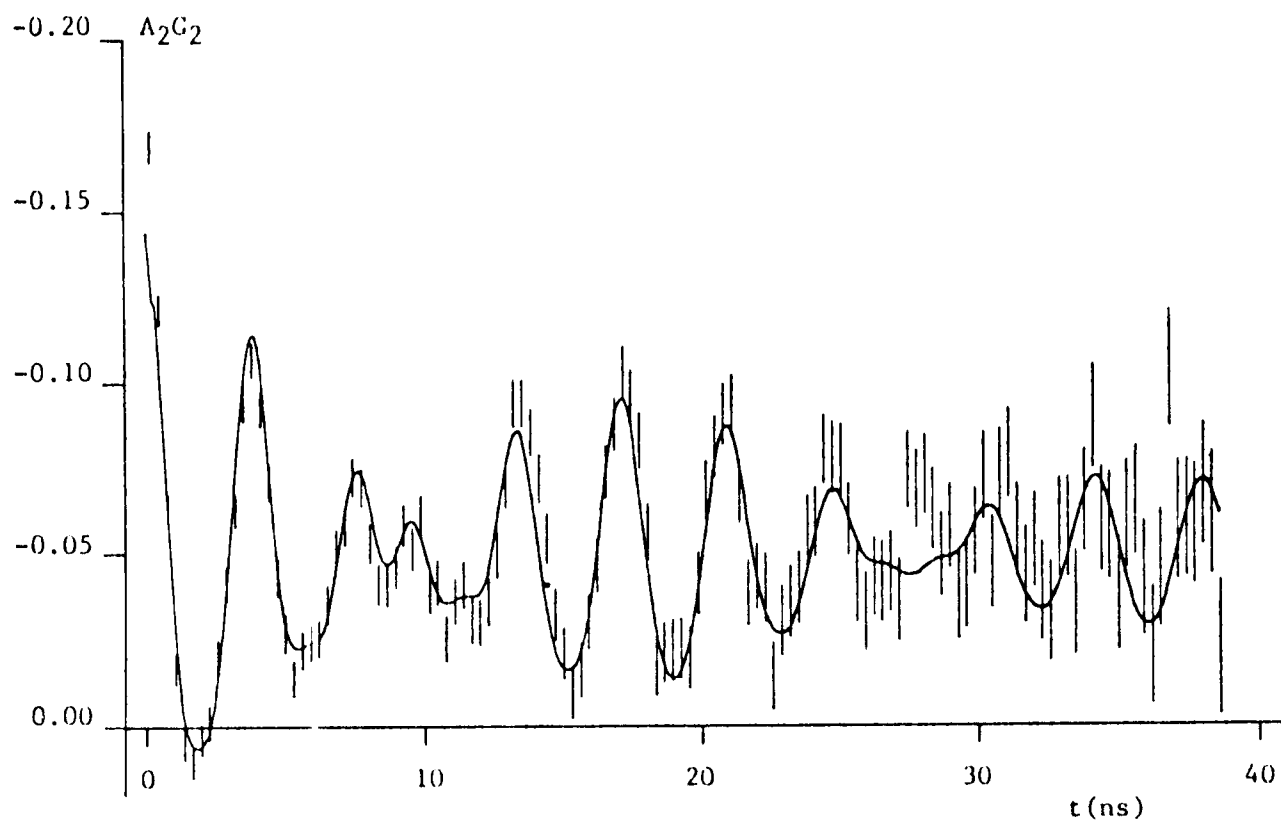


Figura 4. La curva factor de perturbación (o rotación del spin nuclear) $A_2G_2(t)$ obtenida de $C(\pi, t)$ y $C(\pi/2, t)$ mostrados en fig.3. La línea continua representa el ajuste por mínimos cuadrados de la función dada por las ec.6 y 7 a los valores experimentales.

El Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones hiperfinas, bajo el PROGRAMA TENAES, está desarrollando los siguientes proyectos:

- Proyecto "COMPUESTOS IONICOS".

Tema: "Interacciones hiperfinas en hexahalometalatos".

Participantes: M.C.Caracoche

J.M.Martínez

P.C.Rivas

A.M.Rodríguez

A.López García

- Proyecto "DEFECTOS Y REACCIONES EN METALES".

Temas: "Estudio de la oxidación interna en aleaciones de plata" e "Interacción dinámica en In_2O_3 ".

Participantes: A.G.Bibiloni

J.Desimoni

C.P.Massolo

L.Mendoza Zéliz

R.C.Mercader

A.F.Pasquevich

F.H.Sánchez

A.López García

Fundamentos de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear

Daniel J. Pusiol

La Resonancia Cuadrupolar Nuclear, tal como la define Pissanetsky en su trabajo de tesis [1], "es una técnica espectroscópica en la región de la radiofrecuencia que se refiere a la detección por Resonancia Magnética Nuclear de energía radiofrecuente, proveniente de núcleos con acoplamiento cuadrupolar eléctrico". Es considerada por muchos autores como una rama de la Resonancia Magnética Nuclear, (ver por ejemplo [2]) en el sentido de que ambos hacen uso de los momentos nucleares como puntas de prueba para investigar las propiedades del campo electromagnético en el sitio que ellos ocupan.

La Resonancia Cuadrupolar Nuclear tiene su origen en las interacciones entre la distribución de cargas eléctricas internas de cada núcleo atómico, perteneciente a un átomo dispuesto en un sólido cristalino, y la distribución de cargas eléctricas que lo rodea. Estas interacciones dan lugar a un fuerte acoplamiento entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente del campo eléctrico existente en el sitio que ocupa dicho núcleo. Lo que experimentalmente se observa es el espectro correspondiente a las transiciones entre los niveles de energía especificados por el acoplamiento antes mencionado: este es el caso de la llamada Resonancia Cuadrupolar Nuclear Pura (RCN).

El gradiente de campo eléctrico en el sitio nuclear debido a los electrones de valencia cambia en un sólido a otro, de esta manera los detalles de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear pueden proveer alguna información respecto de la estructura del sólido, tanto como de la ligadura entre los átomos que lo componen. Por otra parte la dependencia con la temperatura de algunos de los parámetros de la RCN proveen también, en muchos casos, conocimientos acerca de la dinámica de los sólidos cristalinos que se investigan.

Se pueden llevar a cabo diferentes estudios por medio de la RCN, por ejemplo, mediciones experimentales de la constante de acoplamiento cuadrupolar (e^2Qq/h) para moléculas pequeñas, se comparan con las calculadas teóricamente usando funciones de onda construídas a partir de aproximadamente "ab initio"; este método es usado por investigadores interesados en conciliar los cálculos mecánicos cuánticos con los resultados experimentales. Otra aplicación similar a la anterior, se realiza aproximando los valores de la constante de acoplamiento cuadrupolar usando funciones de onda que conduzcan a información relacionada a la ligadura química que involucra el núcleo en cuestión; siguiendo este último método se estiman el carácter iónico, el de doble ligadura parcial, e información de la conformación molecular en cristales moleculares y de su estructura cristalina. La

dependencia con la temperatura de la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) y el Tiempo de Relajación espin-red en sólidos moleculares, aportan conocimiento acerca de la dinámica de la molécula que incluye el núcleo atómico que se observa. Esta última aplicación permite estudiar, además, ciertas propiedades de algunas transformaciones de fase [3], etc.

De aquí en adelante nos referimos únicamente a la utilización de la RCN para estudiar algunas de las propiedades de la dinámica molecular.

1. La RCN y las Propiedades Dinámicas de los Sólidos

1.1. La frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear

La energía de interacción de un núcleo con su entorno, desde el punto de vista de la RCN, contiene en general dos términos de mayor importancia: una contribución eléctrica y otra magnética [4]. El primero de estos términos es el más importante en todos aquellos casos donde se observa la RCN Pura, y se considera que se origina a partir de la interacción eléctrica entre la densidad de carga interna del núcleo ρ_n y el potencial eléctrico V_c , debido a la distribución de carga eléctrica que lo circunda. Las expresiones de las contribuciones multipolares a la referida energía de interacción eléctrica, se obtienen a partir de su desarrollo en serie de Taylor alrededor de la posición de equilibrio del núcleo. El término monopolar eléctrico simplemente representa la energía electrostática de la distribución de carga nuclear considerada puntual y es independiente de tamaño, forma y orientación. Debe considerarse que la radiofrecuencia interacciona con el sistema de espines, modificando la población relativa de aquellos niveles de energía nuclear que son dependientes de la orientación de la distribución de carga interna del núcleo respecto del campo eléctrico en el sitio que ocupa tal núcleo; por lo tanto el término monopolar eléctrico que contribuye con una constante a todos los niveles de energía puede no ser tenido en cuenta para describir el fenómeno de la RCN. Por otra parte puede demostrarse [5], [6] que la contribución del término dipolar eléctrico se anula para todos los estados nucleares estacionarios de paridad definida. Los términos de orden superior del desarrollo multipolar son de magnitud pequeña y pueden despreciarse 7. El término cuadrupolar eléctrico es deferente de cero para núcleos cuyo espín I es mayor que $1/2$; además, como se verá más adelante, transiciones entre los niveles de energía nucleares pueden ser provocadas por un campo de radiofrecuencia, a través de la interacción con el momento dipolar magnético del núcleo. Por último, en la RCN Pura, también se debe considerar las interacciones magnéticas entre el núcleo y el campo magnético local generado en los sólidos cristalinos en la posición que ocupa el núcleo que se estudia. El acoplamiento entre este campo y aquellos nú-

eleos con espín no nulo está siempre presente, ya que siempre se puede asociar un momento magnético al espín nuclear; pero en los casos en los que se observa la RCN pura este acoplamiento puede considerarse como una perturbación del término eléctrico, contribuyendo solamente al ancho de los niveles de energía cuadrupolar eléctrico.

Para describir la interacción eléctrica previamente referida se puede representar al término cuadrupolar a partir de los operadores momento cuadrupolar nuclear, haciendo uso del teorema de Wigner-Eckart [5], de tal modo que la energía de interacción cuadrupolar se escribe como el producto escalar de dos tensores de segundo rango:

$$(1) \quad \mathcal{H}_Q = \sum_m \vec{Q}^m \cdot \vec{V}^{-m}$$

$$\text{donde} \quad Q^0 = \frac{e Q}{2I(2I-1)} (3 I_z^2 - I^2)$$

$$Q^{\pm 1} = \frac{e Q}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} [I_z(I_x \pm i I_y) + (I_x \pm i I_y) I_z]$$

$$Q^{\pm 2} = \frac{e Q}{2I(2I-1)} (I_x \pm i I_y)^2$$

y los componentes del tensor gradiente de campo eléctrico vienen dadas por:

$$V^0 = 1/2 V_{zz}$$

$$V^{\pm 1} = 1/\sqrt{2} (V_{xz} \pm i V_{yz})$$

$$V^{\pm 2} = 1/2\sqrt{6} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy})$$

y el momento cuadrupolar escalar eQ del núcleo está definido por:

$$(2) \quad eQ = 1/2 \int_{\text{volumen}} (3 z^2 - r^2) \rho_n d^3r$$

En la posición que ocupa el núcleo siempre es posible encontrar un sistema de coordenadas xyz donde $V_{rs} = 0$ para $r \neq s$; además, si se tiene en cuenta la ecuación de Laplace, solamente dos parámetros son necesarios para describir el gradiente de campo eléctrico en este sistema de ejes principales. Una elección conveniente de tales parámetros es la siguiente: sin pérdida de generalidad se puede orientar los ejes principales tal que el eje z coincida

con la dirección de máximo gradiente de campo eléctrico y el eje x a lo largo de la dirección del gradiente mínimo.

Luego se define:

$$(3) \quad \eta = \frac{V_{zz}}{V_{zz}} \quad \text{y} \quad \eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$$

De tal manera que el Hamiltoniano de interacción cuadrupolar se escribe:

$$\mathcal{H}_a = \frac{e^2 q Q}{4 I (2I-1)} [3 I_z^2 - I^2 + (I_x^2 - I_y^2)]$$

Los dos niveles de energía para el caso de interés en el presente trabajo ($I = 3/2$ y $\eta = 0$), son degenerados y pueden ser expresados en función de la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear como:

$$(4) \quad Q = \frac{e q Q}{2 h}$$

En los sólidos cristalinos el gradiente de campo eléctrico en el sitio nuclear es una función del tiempo debido a las vibraciones de la red. En todos los casos donde se ha observado la Resonancia Cuadrupolar Nuclear, los movimientos de vibración de las cargas que generan este gradiente de campo son de frecuencia mucho mayor que las que corresponden a las transiciones entre los niveles de energía cuadrupolar del núcleo; en vista de esto, debe considerarse un efecto de promediación sobre el gradiente de campo eléctrico en el sitio que ocupa el núcleo. Este efecto es dependiente de la temperatura y en él está contenida la información acerca de la dinámica de las cargas eléctricas que circundan el núcleo que se observa.

1.2. La Relajación Espin-red

La relajación nuclear espin-red es, en principio, quien provee de información más directa acerca de la dinámica de la red cristalina de la que forma parte el sistema cuadrupolar [8]. En esta sección se exponen sus fundamentos y más adelante se detalla la teoría que explica la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación espin-red, para el caso de los cristales moleculares.

En el lenguaje de la espectroscopía de radiofrecuencia, se conoce a la relajación espin-red como el conjunto de procesos por medio de los cuales determinados mecanismos se encargan de mantener la distribución de Boltzman en los

distintos niveles nucleares, evitando un efecto de "calentamiento" sobre el sistema de espines. Estos mecanismos dan lugar a las interacciones entre el sistema de espines y el baño térmico en el que están inmersos, interpretándose a este último como la "red". También se acostumbra referir a los procesos de Relajación espin-red como producidos por el "acople" entre los espines y la red. El Tiempo de Relajación espin-red, T , es un parámetro que caracteriza a aquellos procesos en los cuales un sistema de espines de dos niveles "relaja" de manera tal que una única función exponencial describe la evolución temporal de la diferencia de las poblaciones de tales niveles hasta el equilibrio térmico. En estos casos $1/T$ se interpreta a menudo como la velocidad con que el sistema entrega energía a la red. Todos los casos que se estudian en este trabajo corresponden a esta aproximación, ya que todos ellos son sistemas de dos niveles entre los cuales se llevan a cabo las transiciones que dan origen a la relajación observándose experimentalmente en consecuencia, para cada caso, una única línea de absorción de radiofrecuencia.

En el presente trabajo solamente se consideran los acoples del tipo cuadrupolar eléctrico, ya que se demuestra ⁷ que este tipo de acoplamiento resulta ser el más fuerte de todos los presentes; por ejemplo, que el dipolar magnético, etc; entendiéndose que el equilibrio térmico de las poblaciones de los niveles nucleares se mantendrán debido a interacciones dependientes del tiempo entre las distribuciones de carga eléctrica que conforman la red y el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo. Estas interacciones son las responsables de inducir transiciones entre los niveles de energía cuadrupolar nuclear.

Por la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo las transiciones entre los niveles de energía nuclear son provocadas por los elementos no diagonales del Hamiltoniano de la interacción (en este caso cuadrupolar eléctrico), cuyas variaciones temporales posean componentes en el espectro de Fourier a la misma frecuencia que la correspondiente de Planck de los niveles m y m' del núcleo en cuestión ⁹. La probabilidad de que ocurra una transición entre estos niveles a un dado tiempo t , viene dada por:

$$(5) \quad Q_{mm'}(t) = 1/h^2 \left[\int_0^t \mathcal{H}_{mm'}(t') \exp(-i \omega_{mm'} t') dt' \right]^2$$

donde $\omega_{mm'}$ es la frecuencia de transición entre los niveles m y m' .

La (5) puede escribirse:

$$(6) \quad Q_{mm'}(t) = 1/h^2 \left\langle \int_0^t dt'' \mathcal{H}_{mm'}(t') \mathcal{H}_{mm'}^*(t'') \exp[i \omega_{mm'}(t' - t'')] \right\rangle$$

Se alcanza una solución de las integrales proponiendo que los fenómenos

disipativos que dan lugar a la relajación, se deben esencialmente a fluctuaciones al azar en el Hamiltoniano de interacción. Diversos autores que tratan problemas similares en diferentes campos de la Física usan esta aproximación: ver por ejemplo las referencias 10 y 11. Bloembergen, Pourcel, Pound 12 construyeron, en esta misma aproximación, la teoría de la relajación espín-red para el caso de la Resonancia Magnética Nuclear, la cual se extiende al caso de la RCN, obteniéndose:

$$(7) \quad Q_{mm'}(t) = 1/h^2 \int_0^t dt \exp(-i\omega_Q \tau) \int_{-\tau}^t \mathcal{H}_{mm'}(t') \mathcal{H}_{mm'}^*(t'-\tau) dt' + \\ + \int_{-t}^0 d\tau \exp(-i\omega_Q \tau) \int_0^{t+\tau} \mathcal{H}_{mm'}(t') \mathcal{H}_{mm'}^*(t'-\tau) dt'$$

De esta manera aparece la función de correlación $G(\tau)$, del Hamiltoniano de interacción, la cual relaciona el valor de éste a un tiempo t con el que el mismo posee a un tiempo $t + \tau$. Como se ha expresado anteriormente, el Hamiltoniano de interacción $\mathcal{H}_{mm}$, se propone que es una función al azar del tiempo. Se interpretan los movimientos al azar como aquellos que ocurren en un estado caótico del sistema, donde se requiere un cierto intervalo de tiempo, para que dicho sistema pase de una configuración a otra que no este relacionada con ella. Ese tiempo se conoce con el nombre de "tiempo de correlación" e indica cuanto se debe esperar para que la correlación respecto de la configuración de partida haya decaído considerablemente.

Luego se define:

$$(8) \quad G_m(\tau) = 1/(\tau) \int_{-\tau}^{\tau} \mathcal{H}_{mm}(\tau') \mathcal{H}_{mm}(\tau'-\tau) d\tau' \\ <(\mathcal{H}_{mm}(\tau') \mathcal{H}_{mm}^*(\tau'-\tau))>$$

Por lo tanto

$$(9) \quad Q_{mm'}(t) = 1/h^2 \left[\int_{-t}^t \exp(-i\omega_Q \tau) G_m(\tau) d\tau - 2 \int_0^t \cos\omega_Q \tau G_m(\tau) d\tau \right]$$

En la aproximación de que los movimientos al azar que involucran los procesos de relajación que nos ocupan, están correlacionados entre sí sobre intervalos de tiempo pequeños [13], para $t \gg \tau$ se puede despreciar la segunda integral de (9); entonces para $t \rightarrow \infty$ se obtiene:

$$(10) \quad W_{mm'} = 1/h^2 \int_{-\infty}^{\infty} G_m(\tau) \exp(-i\omega_Q \tau) d\tau = 1/h^2 F_{\omega_Q} [G_m(\tau)]$$

la cual expresa que la probabilidad de transición inducida por la red es la densidad espectral de la parte dependiente del tiempo del Hamiltoniano de interacción.

En el caso de que el sistema posea más de un mecanismo que contribuyan a la relajación espin-red, independientes entre sí, la probabilidad de transición total entre los niveles cuadrupolares resultará la suma de cada una de las contribuciones parciales, de este modo se expresa

$$(11) \quad W_{mm'}(t) = 1/h^2 \sum_{\substack{\text{todos} \\ \text{los} \\ \text{mecanismos}}} J_r^m(\omega_Q)$$

donde

$$J_r^m(\omega_Q) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(\tau) \exp(-i\omega_Q \tau) d\tau$$

Para el caso de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear Pura, con $I = 3/2$, el sistema de espines se comporta como un sistema de dos niveles degenerados. En este caso tiene sentido hablar de un tiempo de relajación espin-red el cual caracteriza a la velocidad con que las poblaciones de estos dos niveles alcanzan la distribución de equilibrio de Boltzmann. Las probabilidades de transición $W_1(\Delta m = \pm 1)$ y $W_2(\Delta m = \pm 2)$, por representar eventos independientes, se relacionan al Tiempo de Relajación espin-red de acuerdo a su definición de la siguiente manera:

$$T_1^{-1} = 2(W_1 + W_2)$$

De aquí en más se deben plantear modelos que describan diferentes mecanismos de relajación y que además permitan calcular W_1 y W_2 .

2. Los cristales moleculares

Se interpreta geométricamente a un cristal molecular, como aquél en el que es posible aislar a un grupo de átomos en el cual las distancias entre sus vecinos son significativamente menores que las que los separa del otro grupo idéntico más cercano, tales grupos son llamados moléculas y entre sí forman un arreglo regular; la disposición de los átomos en las moléculas es la misma, salvo pequeñas distorsiones, que la que le corresponde en el estado gaseoso.

so. Al hablar de cristales moleculares; uno se refiere principalmente a cristales compuestos por sustancias orgánicas ya que solamente existen unos pocos cristales moleculares de origen inorgánico, tales como los compuestos por H_2 , O_2 , moléculas formadas por átomos de N y P, como así también a complejos particulares que contienen algunos metales.

Otra definición alternativa de cristal molecular, se refiere a la magnitud de las fuerzas de interacción entre los átomos que lo componen. En este sentido es que las fuerzas intramoleculares alcanzan, en la mayoría de los casos, magnitudes mucho mayores que las intermoleculares. Respecto de estas últimas es que se realiza una clasificación de los cristales moleculares: la más débil interacción entre las moléculas de un compuesto es la que se encuentra dentro del grupo de fuerzas de tipo de Van der Waals ligados por "puentes de Hidrógeno". Por cierto existe una transición continua entre los diferentes grupos moleculares mencionados. De aquí en adelante solamente se hará referencia al primer grupo de cristales moleculares.

2.1. La RCN y los cristales moleculares de Van der Waals

La interacción entre átomos y moléculas no cargadas eléctricamente, en ausencia de un apreciable intercambio de electrones, consiste en fuerzas débiles las cuales se conocen como fuerzas de Van der Waals.

En este tipo de cristales el gradiente de campo eléctrico existente en el sitio que ocupa el núcleo que se estudia por la RCN, se deba principalmente a la distribución de cargas eléctricas pertenecientes a la molécula que lo contiene, siendo la influencia intermolecular una corrección menor.

La mayoría de las sustancias orgánicas pueden cristalizar en varias estructuras diferentes; lo que se encuentra principalmente son modificaciones monotrópicas de la misma estructura. La RCN es una técnica particularmente útil para detectar transformaciones de fase; generalmente se observa un corrimiento notable en el espectro de la RCN debido al cambio en la estructura cristalina, ver por ejemplo [16]. También la RCN aporta información adicional a los resultados obtenidos de otras técnicas experimentales para el estudio de las transformaciones de fase; por ejemplo, junto con la emisión acústica se han estudiado algunas propiedades de una transformación del tipo de la martensita en el Paradiclorobenceno [3].

A menudo se encuentran polimorfismos en los cristales moleculares. En consecuencia, es frecuente poder estudiar la dependencia con la temperatura de los parámetros cuadrupolares en dos o más fases cristalinas de un compuesto y en el mismo rango de temperaturas; el estudio comparativo de los parámetros cuadrupo

polares así obtenidos en función de la temperatura permite arribar a conclusiones relativas a los campos cristalinos de tales estructuras [17] .

En la mayoría de los casos de cristales orgánicos las moléculas realizan pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio, las amplitudes de las vibraciones de los centros de gravedad de las moléculas son del orden de unas pocas décimas de Angstrom, mientras que las amplitudes angulares de las oscilaciones torsionales son aproximadamente de 2 a 3 grados. La magnitud de las amplitudes vibracionales intramoleculares son mucho más pequeñas que las antes mencionadas por lo que en muchos casos se pueden aproximar a las moléculas, o bien a los subgrupos de átomos que las forman, como sistemas rígidos; esta aproximación se usa con buen éxito, por ejemplo, en el estudio de la dependencia con la temperatura de la frecuencia de RCN en casos como en el del Paradiclorobenceno [18] , [19] .

Moléculas que poseen disposiciones de sus átomos componentes formando estructuras similares a discos, conos, esferas, etc., poseen movimientos más complicados, como por ejemplo reorientaciones de las moléculas en el cristal. Este tipo de movimiento puede ocurrir si las barreras de potencial para la reorientación no son mucho más alta que $k_B T$; en consecuencia, solamente suceden estas reorientaciones en aquellas moléculas con alto grado de simetría. La frecuencia de reorientación satisface, en general, una ley exponencial del tipo de $\omega = \omega_0 \exp(-U/k_B T)$ donde U es la energía de activación del movimiento reorientacional. La Resonancia Cuadrupolar ha sido utilizada con bastante éxito para detectar tanto reorientaciones de moléculas [20] , como de grupos moleculares de alta simetría que forman parte de moléculas [21] y [22] .

2.2. El modelo de la molécula rígida y las vibraciones moleculares.

El modelo de la molécula rígida es el que se usa para explicar la dependencia con la temperatura de la frecuencia de RCN y el Tiempo de Relajación espín en cristales moleculares de Van der Waals. Por medio de este modelo se plantea la independencia de los movimientos intramoleculares respecto de los intermoleculares, considerándose para estos últimos a la molécula como un cuerpo rígido. Es conveniente notar que esta aproximación es razonablemente válida sólo para pequeñas oscilaciones y en el centro de la primera zona de Brillouin.

En los cristales moleculares las vibraciones se clasifican en: vibraciones internas, las cuales se refieren a movimientos que son esencialmente intramoleculares y las interacciones del estado sólido influyen sobre ellos solamente dentro de los límites de las perturbaciones; vibraciones externas, las cuales

corresponden a movimientos de la molécula como un todo y tienen lugar debido exclusivamente a las interacciones propias del estado sólido. Por último en algunos sólidos particulares existen otras vibraciones que no pueden ser clasificadas en ninguno de los dos grupos antes mencionados; son llamadas vibraciones semi-internas [23] y están relacionados particularmente a movimientos como torsiones, los cuales poseen barreras de potencial que son intramoleculares de origen, pero a menudo tienen una gran contribución intermolecular en el estado sólido, [24]. En el modelo de la molécula rígida no se contempla la existencia de este último tipo de vibraciones moleculares.

Los modos de oscilación intermoleculares presentan frecuencias que cambian con la temperatura [25]; en general, para el caso de los Bencenos sustituidos esta dependencia es lineal [26]. Grunfeld [27] explica teóricamente tal característica a partir del hecho de que las interacciones debidas al campo cristalino cambian a causa de la expansión térmica, como una consecuencia de las anarmonicidades del potencial cristalino. Las frecuencias de los modos de vibración internos de la molécula no cambian con la temperatura en el estado sólido; en la mayoría de los casos, entre los cuales se incluyen los compuestos de interés al presente trabajo, se comprueba experimentalmente este hecho obteniéndose además espectros que no cambian significativamente si la molécula pasa del estado sólido al gaseoso, así como también si ésta se encuentra en una solución.

Se considera que los campos de fuerza intramoleculares generan interacciones que pueden ser muy bien aproximadas por potenciales armónicos, mientras que en el caso de los modos externos el potencial posee notables contribuciones anarmónicas. De manera que estos últimos movimientos son los responsables de producir relajación espin-red mientras que, para describir la dependencia con la temperatura de la frecuencia de RCN, es necesario considerar ambos tipos de modos vibracionales de la molécula.

3. La dependencia con la temperatura de la FRCN y T

3.1. La frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear

Como fue mencionado anteriormente la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (FRCN) depende de la temperatura a través de una dependencia de la promediación del gradiente de campo eléctrico. Experimentalmente se observa que, en la mayoría de los casos, esta promediación depende de la temperatura de tal manera que su magnitud normalmente disminuye a medida que se aumenta el parámetro térmico de la muestra. Se interpreta este hecho como debido a: i) que las vibraciones moleculares contribuyen a la dependencia con la temperatura de

la FRCN, a causa de la reorganización de las poblaciones de equilibrio de los niveles oscilacionales; ii) que, para el caso de los cristales moleculares, los cambios en el potencial intermolecular debido a la expansión térmica provocan, de una manera adecuada, cambios en la frecuencia de oscilación intermolecular.

Las razones físicas que explican la dependencia con la temperatura de la FRCN fueron enunciadas primeramente en forma cualitativa por Dehmelt y Kruger [28] y luego discutidas cuantitativamente por Bayer [29]. Ambos suponen que el efecto de promediación que se realiza sobre el gradiente del campo eléctrico por oscilación molecular se debe a que la ligadura química que contiene al núcleo resonante realiza movimientos de oscilación alrededor de un eje perpendicular a ella; tal movimiento se conoce con el nombre de "*oscilación torsional*". Otros tipos de movimientos de la ligadura química también contribuyen al promedio temporal del gradiente de campo eléctrico: por ejemplo en el caso del 1,2 Dicloroetano se observa una fuerte dependencia de la FRCN con la temperatura [30], lo cual se interpreta debida a la rotación de la molécula como un todo alrededor del eje que conecta los dos átomos de cloro; para casos como este, Lotfullin y Semin [31] han obtenido expresiones para el comportamiento con la temperatura de la FRCN. En adelante se tratan únicamente algunas de las principales características de la teoría que explica la dependencia con la temperatura de la FRCN debido solamente a las oscilaciones moleculares.

Si el desplazamiento angular de la ligadura química que contiene al núcleo resonante debido a la oscilación torsional es θ , puede demostrarse [32] que la máxima componente instantánea del tensor gradiente de campo eléctrico, eq , viene dada por:

$$(12) \quad eq = 1/2 eq_0(3 \cos^2 \theta - 1)$$

donde eq_0 es el valor de eq en ausencia de movimientos de la ligadura química antes referida. En general la frecuencia de oscilación torsional ω_t es mucho mayor que la de transición cuadrupolar, por tal razón el momento cuadrupolar nuclear interacciona electrostáticamente con un promedio temporal del gradiente de campo eléctrico, tomado sobre un período de oscilación. Para el caso de pequeñas oscilaciones, eq puede expresarse por:

$$(13) \quad eq = eq_0(1 - 3/2 \langle \theta^2 \rangle)$$

Bayer aproxima a los movimientos de las oscilaciones torsionales por osciladores armónicos mecánicos-cuánticos; en este caso el $\langle \theta^2 \rangle$ se obtiene de igualar la energía media de un oscilador clásico o la energía media de un oscilador de

Plank.

$$I_t \omega^2 \langle \theta^2 \rangle = \hbar \omega_t \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_t / k_B T} - 1} \right)$$

donde I_t es el momento de inercia de la molécula respecto al eje alrededor del cual ocurre la oscilación torsional de frecuencia ω_t . En definitiva $\langle \theta^2 \rangle$ se escribe.

$$(14) \quad \langle \theta^2 \rangle = (\hbar / 2 I_t \omega_t) \coth (\hbar \omega_t / 2 k_B T)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (4), (13) y (14) se obtiene la expresión correspondiente a la dependencia con la temperatura de la FRCN proveniente de un núcleo resonante inmerso en un campo eléctrico, cuyo tensor gradiente de campo eléctrico sea axialmente simétrico, como:

$$v_Q(T) = \frac{e^2 q_{OQ}}{4 \hbar} \left| 1 - (\hbar / 2 I_t \omega_t) \coth (\hbar \omega_t / k_B T) \right|$$

Tal como lo expresan Chihara y Nakamura, [8] esta expresión podría ser usada para ajustar datos obtenidos de la medición de las FRCN a diferentes temperaturas, y de este ajuste deducir magnitudes de ω_t e I_t . Se han analizado un gran volumen de datos de esta manera, no obteniéndose acuerdo con los resultados arribados a partir de otros experimentos; por ejemplo se obtienen momentos de inercia que no son consistentes con la geometría molecular. Esto ocurre probablemente debido a que las aproximaciones realizadas por Bayer sobresimplifican el problema.

En su modelo, Bayer no tiene en cuenta las anarmonicidades en el potencial cristalino; además, admite una única oscilación molecular como contribuyente para determinar el promedio en el gradiente de campo eléctrico. En este sentido, Kushida [19] aplica el modelo de Bayer usando las mismas aproximaciones, pero generalizándolo a aquellos modos de oscilación particulares que afectan mayormente a la dependencia con la temperatura de la FRCN.

La idea de Kushida consiste en adicionar al promedio realizado por Bayer términos que contemplen las fluctuaciones del tensor gradiente de campo eléctrico debidos a distorsiones internas en la molécula. De acuerdo a esto Kushida escribe a la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar Nuclear, para el caso en el que $\eta = 0$, como:

$$(15) \quad v_Q(T) = \text{const.} \overline{q(t)} \left[1 - 3/2 \langle t \rangle \right]$$

donde la barra significa tomar el promedio temporal; y q se expanden en serie

en términos de las coordenadas normales ζ_i ; este autor supone que cada una de ellas se comportan como osciladores armónicos de tal manera que:

$$\theta = \sum_i (\alpha_i \zeta_i + \dots)$$

$$q = q_0 (1 + \sum_i \beta_i \zeta_i + \sum_{ij} \delta_{ij} \zeta_i \zeta_j + \dots)$$

$$\zeta_i = \zeta_i^0 \sin(\omega_i^0 t + \Delta_i)$$

De acuerdo con Bayer, en la aproximación armónica la amplitud ζ_i^0 correspondiente al modo normal i se expresa de la siguiente forma:

$$\zeta_i^0 = (\hbar/\omega_i) \coth(\hbar\omega_i/k_B T)$$

En consecuencia la (15) puede escribirse ahora:

$$(16) \quad \nu_Q(T) = \nu_0 \left\{ 1 - \left(3\hbar/2 \sum_i (A_i/\omega_i) \left| 1/2 + 1/e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1 \right| \right) \right\}$$

donde ν_0 es la frecuencia de Resonancia Cuadrupolar para el caso en el que no existen movimientos moleculares; A_i es un coeficiente que tiene las unidades inversas del momento de inercia y se escribe:

$$A_i = \alpha_i^2 - (2/3)\delta_{ii}$$

el cálculo de este coeficiente no siempre es fácil de realizar, particularmente para aquellos modos vibracionales que involucran distorsión de la molécula.

Kushida ensaya esta teoría en el Paradiclorobenceno y en el $KClO_3$. Si bien el acuerdo al que él llega entre la teoría y los experimentos no es bueno, demuestra que al menos en el caso del Paradiclorobenceno y el Clorato de Potasio, los movimientos intramoleculares contribuyen significativamente a la promediación del gradiente de campo eléctrico. Kushida no hace mención en su trabajo a la distinción entre los movimientos inter e intramoleculares referidos en el punto anterior.

En algunos Bencenos sustituidos Ichishina [26] determina experimentalmente que las frecuencias de oscilación que asigna a los movimientos intermoleculares, presentan una dependencia lineal con la temperatura en el rango de 100 a 300 K. En la aproximación que se conoce con el nombre de "cuasi-armónica", Brown [34] propone que esta dependencia lineal con la temperatura de las oscilaciones torsionales debe ser tomada en cuenta al describir el comportamiento con la temperatura que se espera para la FRCN.

En un trabajo posterior, Moross, y Story [16] hacen uso de los resultados

de Brown y de Kushida para mostrar en las tres fases cristalinas del Paradicio robenceno, que con la aproximación de Kushida alcanzan un mejor acuerdo con los datos experimentales; con la inclusión de la dependencia con la temperatura de las frecuencias de oscilación torsionales propuestas por Brown este acuerdo mejora sustancialmente, en particular a altas temperaturas, aunque todavía no alcanzan a explicar satisfactoriamente resultados experimentales. Sugieren además que la inclusión de las vibraciones moleculares al tratamiento de la dependencia con la temperatura de la FRCN es importante, especialmente a bajas temperaturas, atribuyéndole el 50% del corrimiento de la FRCN en el Paradiclorobence no a 100 K.

Mc Ennan y Schempp [37] calculan el valor medio cuadrático de la amplitud angular de las oscilaciones moleculares para el caso de una cadena lineal diatómica, en un modelo que contempla el acoplamiento entre translaciones y oscilaciones. Ellos establecen la necesidad de incluir el carácter oscilacional de los modos translaciones. Por medio de estos cálculos no se ha logrado analizar, hasta el momento, la dependencia con la temperatura de la FRCN en cristales moleculares cuyas moléculas estén formadas por más de dos átomos.

En un trabajo reciente Brunetti [18] observó que, usando el modelo de la molécula rígida y en la aproximación cuasi-armónica, es posible esparar los efectos que ejercen la línea cuadrupolar los modos de oscilación externos de la molécula, de aquellos que ejercen los modos intramoleculares; entonces en los compuestos moleculares que en el mismo rango de temperaturas cristalizan en más de una fase cristalina, se puede intentar comparar los efectos intermoleculares que actúan sobre la dependencia de la temperatura de la FRCN de a dos de dichas fases, mediante un análisis del comportamiento con la temperatura de las diferencias de las frecuencias de Resonancia, $\Delta\nu_Q(T)$, correspondiente a cada par de fases cristalinas presentes. Brunetti encuentra que una parábola, aproxima muy bien la evolución con la temperatura de estas diferencias de frecuencias, escribiendo para ellas una expresión del tipo

$$(17) \quad \Delta\nu_Q(T) = \Delta\nu_e + AT + BT^2$$

donde $\Delta\nu_e$ expresa la diferencia entre ambas fases de las contribuciones al gradiente de campo eléctrico debido a las moléculas vecinas; este es un término que se relaciona a las diferentes estructuras cristalinas de ambas fases. El A depende solamente de los términos armónicos de los potenciales intermoleculares de las dos fases y está relacionado a la extrapolación de las frecuencias

torsionales para $T = 0K$. Por último, B contiene información relativa a las dependencias con la temperatura de las frecuencias de oscilación torsionales. En este modelo Brunetti explota el resultado experimental que muestra que las frecuencias de los modos intramoleculares son independientes de la estructura cristalina de cada fase en particular; de este modo, las contribuciones intramoleculares a la FRCN son las mismas para cada una de las líneas cuadrupolares involucradas y se cancelan entre sí en la diferencia de las FRCN.

Las transformaciones de fase cristalina de primer orden, las reorientaciones de algún grupo molecular perteneciente a la molecular, etc, pueden causar cambios notables en el promedio del gradiente de campo eléctrico en el sitio que ocupa el núcleo que se observa; en consecuencia, estos procesos pueden provocar comportamientos anormales característicos en la $\nu_Q(T)$. La FRCN sufre un cambio abrupto en su dependencia con la temperatura ante una transformación de fase de primer orden, ver por ejemplo para el caso del Paradiclorobenceno la ref. [16] ; la FRCN provee información adicional al estudio de este tipo de transformaciones, ya que por medio de ella es posible identificar a cada una de las fases cristalinas que posee la sustancia; como así también se puede medir el volumen de la muestra que se transforma en la unidad de tiempo, ya que la intensidad de la señal cuadrupolar es proporcional al número de núcleos resonantes de frecuencia característica ν_Q . También se pueden estudiar por medio de la RCN, transformaciones de fase de segundo orden; en la ref. [38] se detalla un análisis completo de una transformación del tipo de desplazamiento. La FRCN también ha sido utilizada para estudiar rotaciones moleculares [30] , intercambios de protones de un grupo molecular como el NH_2 [36] , transformaciones de fases magnéticas [35] , etc.

3.2. La dependencia con la temperatura del tiempo de relajación cuadrupolar espin-red.

En este punto se tratan los principales aspectos de dos de las teorías existentes en la literatura para explicar los comportamientos con la temperatura del tiempo de relajación nuclear espin-red, T_1 , que se han observado hasta el momento a partir de las mediciones de este parámetro realizadas en algunos cristales moleculares.

En primer lugar se presenta el modelo de Bayer de la Relajación Cuadrupolar Nuclear, el cual interpreta el modelo de la molécula rígida proponiendo que las libraciones moleculares son las responsables de provocar la transferencia de la energía cuadrupolar de los núcleos a la red. En segundo térmi-

no se reseñan algunos aspectos del modelo que contempla reorientaciones de la molécula o semirrotaciones de la ligadura química que contiene al núcleo que se observa.

3.2.1. El modelo de las oscilaciones torsionales: la teoría de Bayer.

En general los movimientos moleculares se presentan como muy complejos debido a la cantidad de átomos que poseen las moléculas y, en la mayoría de los casos, no puede ser tratado como compuesto por una única oscilación. Bayer [29] para presentar su modelo, supone primeramente que las moléculas poseen niveles discretos de oscilación, tal existencia estaría avalada por los estudios realizados en espectroscopía Raman e infrarrojo en cristales moleculares [26]. En aquellos casos en que solamente están poblados los niveles más bajos de energía, se puede desarrollar la amplitud angular del movimiento en modos normales de oscilación, donde cada uno de estos modos actúan independientemente de los demás contribuyendo a la relajación. Para cada uno de ellos existirá una serie de niveles oscilacionales, caracterizados por un número cuántico r ; el oscilador armónico unidimensional describe el desplazamiento θ_t , en función de la amplitud Dr y la frecuencia de oscilación ω_t tal que:

$$(18) \quad \theta_t = Dr \text{ cis } \omega_t t$$

En general en los cristales moleculares se cumple que $\hbar\omega_t \gg E_m - E_m', \gg \hbar\omega_Q$, por lo tanto, el espectro de intensidad de un oscilador armónico no tiene componente a la frecuencia ω_Q o, lo que es lo mismo la transformada de Fourier de la función de correlación $G(\tau)$ sólo tiene componentes a las frecuencias $\omega_t + \omega_Q$ y $\omega_t - \omega_Q$. Por lo tanto un oscilador armónico no puede inducir transiciones nucleares mientras permanezca en un mismo nivel r .

El modelo de Bayer explica la relajación cuadrupolar proponiendo que las transiciones nucleares se producen cuando un oscilador cambia de un nivel de oscilación torsional a otro. Cuando ocurre una transición de un nivel r a otro r' , se produce una fluctuación en la amplitud y la fase del oscilador; tal fluctuación es lo que se conoce con el nombre de "*libración molecular*" y es la que provoca una pérdida de correlación en el Hamiltoniano de interacción espín-red, $\mathcal{H}_{mm}$, originando en consecuencia los procesos relajativos nucleares; la densidad espectral de los elementos no diagonales del Hamiltoniano de interacción espín-red posee una componente a la frecuencia de Planck correspondiente a la separación de los niveles de energía Cuadrupolar. Las tran

siciones entre los niveles torsionales son provocadas por las interacciones entre los distintos modos de oscilación torsional con otros movimientos de la red; tales interacciones son producto de las anarmonicidades del potencial cristalino.

En el caso de la Relajación Cuadrupolar Nuclear Pura espín-red para núcleos con $I = 3/2$, las probabilidades de transición W_1 y W_2 pueden ser escritas en este modelo como:

$$(19) \quad \begin{aligned} W_1 &= (3/4)\omega_Q^2 \int_{-\infty}^{\infty} K_1(\tau) e^{-i\omega_Q\tau} d\tau \\ W_2 &= (3/16)\omega_Q^2 \int_{-\infty}^{\infty} K_2(\tau) e^{-i\omega_Q\tau} d\tau \end{aligned}$$

donde

$$K_1(\tau) = \langle \theta(t) \theta^*(t+\tau) \rangle_{Av}$$

$$K_2(\tau) = \langle \theta^2(t) \theta^{*2}(t+\tau) \rangle_{Av}$$

entendiendo a este promedio como

$$(20) \quad \langle f(t) f^*(t+\tau) \rangle_{Av} = \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{t''} \int_{-t''}^{t''} f^*(t' + \tau) f(t') dt'$$

donde

$$f(t') = \langle m | \mathcal{H}_{mm'}(t) | m' \rangle \quad \text{y} \quad \omega_Q = \frac{(E_m - E_{m'})}{\hbar}$$

Bayer impone que todas las transiciones entre los estados excitados ocurren vía el estado fundamental, esta aproximación es razonablemente válida para un oscilador torsional que posee poblados solamente los niveles más bajos. Debido a esto, los cálculos realizados por Bayer reproducen los resultados experimentales solamente a muy bajas temperaturas. Woessner y Gutowsky 40 han reformulado la teoría de Bayer utilizando la aproximación de la mecánica estadística de no equilibrio para el oscilador armónico, proponiendo fluctuaciones en la fase y en la amplitud de la oscilación. En este contexto, las transiciones nucleares se producen de la siguiente manera:

a) *Transiciones nucleares simultáneas con la transición molecular:*

Estas transiciones tienen lugar debido a que, en el momento que aparece la libración, la frecuencia del oscilador está completamente indefinida porque se produce un cambio en la amplitud angular de la oscilación, generándose una componente no nula de la transformada de Fourier de la función de correlación

de θ_t a la frecuencia ω_Q . Estos autores desestiman la hipótesis simplificada de Bayer, e introducen una "vida media promedio", τ_a , que está relacionada con la vida media del estado fundamental por:

$$\tau_a = \tau_o \operatorname{cth}(x/2) \text{ con } x = \hbar\omega_Q/k_{BT}$$

Cuando ocurren solamente este tipo de transiciones, el tiempo de permanencia del oscilador en un nivel es el suficiente para unas pocas oscilaciones, de tal modo que no se alcance a notar corrimientos de su fase respecto a los otros componentes del nivel, con los cuales interactúa.

b) Transiciones nucleares no-simultáneas con la transición molecular:

Estas transiciones nucleares aparecen en aquellos casos en los que la vida media del oscilador molecular en un determinado nivel cuántico es tal que puedan ocurrir muchas oscilaciones. Después que se ha producido la transición molecular el oscilador llega a un nivel r con una fase particular la cuál es, en general, diferente de la que posee el resto de la población del nivel. Puede imaginarse como que el oscilador arranca a destiempo respecto de los demás miembros del nivel; como consecuencia de la interacción de estos osciladores de fase diferentes, aparecen interferencias entre las amplitudes de los mismos, lo cual lleva a un caos entre las amplitudes de las oscilaciones del nivel. A consecuencia de esto, los términos fuera de la diagonal del Hamiltoniano de interacción espin-red van decayendo con la constante de tiempo con la que el conjunto de osciladores tienden al equilibrio, llamada τ_c . A diferencia de lo que ocurre en el caso a) durante todo el proceso descrito el oscilador no ha dejado de ser armónico por lo tanto $\langle\theta\rangle$ será siempre nulo, y en consecuencia W_1 no se verá afectada por este mecanismo de relajación. Pero en el caso de W_2 no ocurre lo mismo, ya que $\langle\theta^2\rangle$ es diferente de cero.

Woessner y Gutowsky calculan las probabilidades de transición para los modelos a) y b); los resultados por ellos obtenidos fueron luego corregidos por Tokuhito [41] llegándose al final a las siguientes expresiones para W_1 y W_2

$$(21) \quad W_1 = \frac{3}{2} \sum_{\ell} \left(\frac{\hbar\omega_Q}{I_{\ell}\omega_e^2} \right) \frac{1}{\tau_a} \operatorname{cth}(x_{\ell}/2)$$

$$W_2 = \frac{3}{16} \sum_{\ell} \left(\frac{\hbar\omega_Q}{I_{\ell}\omega_e^2} \right)^2 \tau \left\{ 1/\operatorname{Sh}^4(x_{\ell}/2) - [(1+e^{-x})\operatorname{Sh}^2(x_{\ell}/2)]^{-1} \right\}$$

donde ℓ recorre todos los modos torsionales.

Tokuhiro también introduce la dependencia con la temperatura de las frecuencias de oscilación torsionales propuesta por Brown [34], y obtiene un acuerdo razonable con los datos experimentales en el Paradiclorobenceno a altas temperaturas, solamente si supone que las transiciones entre los niveles moleculares son simultáneos con las libraciones. Más adelante Brunetti [42] extiende el modelo al caso en el que más de un modo de oscilación torsional afecte a la Relajación Nuclear, suponiendo que las vidas medias para cada modo de oscilación pueden ser distintas. Refinando cuidadosamente las técnicas de medición de T_1 Brunetti alcanza buen acuerdo con sus experimentos, pesando las influencias que sobre W_2 poseen los mecanismos de relajación simultáneos y no simultáneos a diferentes temperaturas. En este sentido es que encuentra que a bajas temperaturas los tiempos de vida media de los osciladores en un nivel aumentan de tal manera que las transiciones nucleares no simultáneas con la transición molecular predominan, tal lo observado por Pissanetzky [43]; a altas temperaturas sucede lo contrario, siendo las transiciones simultáneas la principal causa de la Relajación Cuadrupolar Nuclear, tal como lo indicaba Tokuhiro.

El modelo de Bayer para cristales moleculares predice, en general para $T > 80$ K, que T_1 posee la siguiente dependencia con la temperatura [44]:

$$T_1^{-1} \propto T^{2.x}$$

siendo la cantidad x características del compuesto particular que se estudia.

Otra formulación del modelo de Bayer se encuentra resolviendo ecuaciones cinéticas obtenidas por Redfield [45] en base a la teoría de Wangness y Bloch [46] Kessel y Korchemkin [47] resuelven estas ecuaciones teniendo en cuenta que en los sólidos moleculares el ancho de cada nivel torsional es mucho menor que la vida media del oscilador en su nivel, y que además la energía cuadrupolar del sistema de espines es mucho mayor que la energía de interacción de estos con las vibraciones de la red. Los resultados que obtienen por medio de esta formulación están en buen acuerdo con aquellos a los que arribaron Woessner y Gutowsky. Un análisis detallado de la formulación de Kessel y Korchemkin puede encontrarse en las referencias [44] y [48].

3.2.2. Relajación espin-red debido a movimientos no-vibracionales

A menudo se han encontrado sustancias cuyos tiempo de relajación espin-red sufren cambios a medida que se aumenta la temperatura a partir de un valor crítico. Se han hecho corresponder estos comportamientos de T con la temperatura a semi-rotaciones moleculares y a movimientos de este tipo que ocurren en grupos moleculares de alta simetría [49], [50]. Estas reorientaciones de la ligadu-

ra química que contiene al núcleo resonante inducen grandes fluctuaciones en los componentes del tensor gradiente de campo eléctrico en el sitio nuclear [40].

Considerando que los movimientos antes mencionados se suceden estadísticamente, puede escribirse la función de correlación de los términos del Hamiltoniano de interacción espin-red de la misma forma que para el caso de las oscilaciones torsionales, es decir:

$$\langle \mathcal{H}(t) \mathcal{H}(t+\tau) \rangle = \langle \mathcal{H}(0) \mathcal{H}(0) \rangle e^{-\tau/\tau_a}$$

Para el caso de $I = 3/2$ e incluyendo la condición de movimientos que se suceden esporádicamente, es decir $\omega_Q \tau_c \gg 1$, se tendrá que:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar \omega_Q} \right)^2 [4 \langle v_{\pm 1}(0) v_{\pm 1}^*(0) \rangle + \langle v_{\pm 2}(0) v_{\pm 2}^*(0) \rangle] \tau_c^{-1}$$

Ayant [51] propone que τ_c corresponde a procesos de activación del tipo Arrhenius

$$\tau_c = \tau_0 e^{-(E_a/k_B T)}$$

con lo cual se obtiene que la contribución a la dependencia con la temperatura de T debida a los movimientos que se tratan en este punto viene dada por

$$\frac{1}{T_1} = A e^{-(E_a/k_B T)}$$

Los procesos de relajación de este tipo inducirían transiciones entre los niveles nucleares de una manera independiente de aquellas provocadas por las oscilaciones torsionales. De esta forma las diferentes contribuciones a la probabilidad de transición cuadrupolar se pueden escribir como:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{osc. tors.}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{mov. no vibrac.}}$$

con lo que la dependencia con la temperatura de T en todo el rango de temperaturas puede expresarse por:

$$\frac{1}{T_1} = a T^m + b e^{-(E_a/k_B T)}$$

REFERENCIAS

- 1) PISSANETSKY, S., Tesis, Universidad Nacional de Cuyo (1960)
- 2) ABRAGAM, A., "The Principles of Nuclear Magnetism". Clarendon Press, Oxford - London (1961).
- 3) PUSIOL, D.J., CACERES, C.H. y BRUNETTI, A.H. A publicarse en el "J. of Phys. and Chem. of Solids".
- 4) DAS, T.P. y HAIN, E.L. "Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy". Solid State Physics Series. Supp. I - Academic Press - New York USA (1968).
- 5) SLICHTER C.P. "Principles of Magnetic Resonance", Harper and Row Publisher New York - USA (1963).
- 6) SECRE, P. "Nuclear Particles and Nuclei",
- 7) COHEN M.H. y REIF, F., Solid State Physics Vol 5, Seitz and Turnbull Ed. Academic Press., New York - USA (1957).
- 8) CHIHARA, H. y NAKAMURA, N., Adv. in Nuclear Quadrupole Resonance - Vol IV. J.A.S. Smith Ed, - Heyden, London (1981)
- 9) MERZBACHER, E. "Quantum Mechanics" - Willey - New York - (1970).
- 10) CHANDRASEKHAR, S., Rev. Mod. Phys., 79, 370 (1932).
- 11) WALLER, I., ZEITZ, K., Physik, 79, 370 (1932).
- 12) BLOEMBERGEN, N., POURCELL, E. M. y POUND R.V.. Phys. Rev. 73, 879 (1948).
- 13) REIF, F., "Fundamentos de Física Estadística y Térmica". Mc Graw Hill, N. York - USA (1967).
- 14) WEISS, A. "Adv. in Nuclear Quadrupole Resonance". Vol I. J.A.S. Smith Ed. Heyden - London (1974).
- 15) LONDON, F., Z. Phys. Chem. Abt., B 11, 222 (1930), Z. Phys, 63, 245 (1930).

- 16) MOROSS, G. y STORY H., J. Chem. Phys., 45, 3370 (1966)
- 17) KITAIKOROSKY A.I. "Molecular Crystals and Molecules", Academic Press, N. York - USA (1973)
- 18) BRUNETTI A.H., J. Mol. Structure, 58, 513 (1980)
- 19) KUSHIDA T.; Tesis, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser., A19, 327 (1955)
- 20) TOKUHIRO T. J. Chem. Phys., 41, 1147 (1964)
- 21) HASTING R.N. y OJA T., J. Chem. Phys., 57, 2139 (1972)
- 22) KIICHI T., NAKAMURA N. y CHIHARA H., J. Mag. Res., 6, 516 (1972)
- 23) PRASAD P.N. y KOPELMAN R., J. Chem. Phys., 58, 126 (1973)
- 24) PRASAD P.N. y KOPELMAN R., Chem. Phys. Letters, 21, 505 (1973)
- 25) PRASAD P.N., Mol. Cryst. and Liq. Crist., 52, 63 (1979)
- 26) ICHISHIMA I., J. Chem. Soc. Japan, 71, 332 (1950)
- 27) GRUNFELD V., Tesis, Universidad Nacional de Cuyo (1961)
- 28) DEHMELT H.G. y KRUGER H., Z. Physic, 130, 227 (1951)
- 29) BAYER H., Z. Physic, 130, 227 (1951)
- 30) DODGEN H. W. y PAGLE J. L., J. Chem. Phys., 25, 376 (1956)
- 31) LOTFULLIN R.S. y SEMIN G.K., Phys. Status Solidi, 35, 133 (1969)
- 32) DAS T.P. y HAHN E.L., Solid State Phys., Supp. 1, Accademic Press, London (1958)
- 33) KUSHIDA T., BENEDECK G. y BLOEMBERGEN N., Phys. Rev., 104, 1363 (1956)
- 34) BROWN R.J.C., J. Chem. Phys., 32, 166 (1960)
- 35) Mc ENNAN M.H. y SCHEMPP E., J. Mag. Res., 11, 28 (1973)
- 36) HASTING R. y OJA T., J. Chem. Phys., 57, 2139 (1972)
- 37) Mc ENNAN M.H. y SCHEMPP E., J. Mag. Res., 16, 424 (1974)
- 38) ZUSSMAN H. y ALEXANDER S., Solid State Communications, 5, 259 (1967) - J. Chem. Phys., 49, 3792 (1968)

- 39) ASAJI T., et al, Phys. Stat. Sol., (a).55, K71 (1979)
- 40) WOESSNER D.E. y GUTOWSKY H.S., J. Chem. Phys., 39, 440 (1963)
- 41) TOKUHIRO T., J. Chem. Phys., 41, 1147 (1964)
- 42) BRUNETTI A.H., J. Phys. C, 10, 617 (1977)
- 43) PISSANETZKY S. J. Chem Phys., 43, 675 (1965)
- 44) BRUNETTI A.H., Tesis, Universidad Nacional de Córdoba (1975)
- 45) REDFIELD A.G., I.B.M. J. Research Rev., 1, 19 (1957)
- 46) WAGNESS R.K. y BLOCH F., Phys. Rev., 89, 728 (1953)
- 47) KESSEL A.R. y KORCHEMKIN M.A., Theor. and Exp. Chem (TEkh),5, 511 (1969)
- 48) CACERES M., " Trabajo final de licenciatura" - IMAF, Univ. Nac. de Cba., (1979)
- 49) TOKUHIRO T., J. Chem. Phys. 41, 438 (1964)
- 50) KIICHI T. CHIHARA H. y NAKAMURA N., J. Mag. Res.,6, 516 (1972)
- 51) AYANT Y. An. Phys. Paris, 10, 487 (1955)
- 52) WHITEHEAD S.R. "Super Regenerative Receivers", Modern Radio Techniques - Cambridge University Press, London (1950)
- 53) MARTIN C.A. y MURGICH J. "Trabajo final de licenciatura" IMAF, Univ. Nac. de Cba. (1968)
- 54) VELTEN J.S. y STORY H.S., AM. J. Phys., 53, 32 (1963)
- 55) UTTON D.B., Metrologia, 3, 98 (1967)
- 56) VOGEL A.I. " A text book of Practical Organic Chemistry", Longnens, Londo (1956)
- 57) BLOOM M., HAHN E.L. y HERZOG B., Phys. Rev. 97, 1699 (1955)
- 58) CLARK W.G. y Mc NEILL J.A., Rev. Sci. Instr.- 44, 844 (1973)
- 59) HOULT D.I. y RICHARDS R.E., J. Mag. Res.,24, 71 (1976)

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUCION: MECANISMOS DE TRANSMISION DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE SPIN.

R. H. Contreras

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires.

Introducción

La capacidad que tiene la espectroscopía de RMN de alta resolución para estudiar problemas estructurales en moléculas está muy bien reconocida y existen muchos tratados que describen su empleo^(1,2). El aspecto que es menos conocido y que sin embargo puede llevar a ampliar notablemente su capacidad para estudiar la estructura electrónica molecular, es que una comprensión amplia de la forma de transmitirse el acoplamiento magnético indirecto entre espines nucleares de una misma molécula, permite comprender diversos problemas electrónicos asociados a las moléculas en estudio. A partir de estas consideraciones, en este grupo de investigación se ha dedicado un esfuerzo notable para desarrollar diversos métodos que puedan ampliar esa comprensión. El enfoque de esos estudios es fundamentalmente teórico pues tan sólo pueden medirse los acoplamientos totales y no sus componentes. No obstante, muchas de las investigaciones se llevan a cabo en estrecha colaboración con la parte experimental.

Consideraciones básicas sobre los espectros de alta resolución

Los espectros de RMN de alta resolución se pueden describir por medio del hamiltoniano /1/:

$$H = \sum_N \vec{I}_N \cdot (\vec{1} - \vec{\sigma}_N) \cdot \vec{H}_0 h + \sum_{N < N'} \vec{I}_N \cdot (\vec{J}_{NN'} + \vec{D}_{NN'}) \cdot \vec{I}_{N'} \quad /1/$$

Se lo puede llamar "el hamiltoniano de spin nuclear", y corresponde a una suma de operadores que actúan sólo sobre las coordenadas de spin nuclear de cada núcleo magnético que integra el sistema. Los parámetros que allí figuran, son:

$\vec{\sigma}$: tensor de apantallamiento magnético; $\vec{H}_0$: campo magnético estático del espectrógrafo; $\vec{J}_{NN'}$: tensor constante de acoplamiento indirecto entre los núcleos N y N'; y $\vec{D}_{NN'}$: tensor constante de acoplamiento directo entre los núcleos N y N'.

La aplicación más frecuente de esta espectroscopía consiste en estudiar los compuestos en fase isótropa. En general, se preparan muestras de la sustancia en estudio disolviendo el compuesto en un solvente adecuado. En esas condiciones el tensor D contribuye con una interacción cuyo promedio es nulo. Por su parte, en esas condiciones sólo contribuye el tensor J en forma isótropa, es decir, los espectros están caracterizados por un tercio de su traza. Algo similar cabe decirse del tensor de apantallamiento. Luego, el hamiltoniano /1/ toma la forma /2/:

$$H = \sum_N \nu_N I_N + \sum_{N < N'} J_{NN'} \vec{I}_N \cdot \vec{I}_{N'} \quad /2/$$

donde, ν_N es la frecuencia de resonancia y $J_{NN'}$ es igual a un tercio de la traza del tensor $\vec{J}$.

En lo que sigue se va a centrar la atención en estos últimos parámetros. Se busca comprender su origen electrónico. Antes de describir con más detalle las interacciones que lo caracterizan conviene detenerse en ciertos comentarios más generales. De ellos, el más importante consiste en indicar que el trabajo experimental que lleva a comprender un espectro de este tipo se puede sintetizar en las siguientes etapas: a) obtener el espectro en condiciones óptimas. Implica determinar en forma precisa la frecuencia de la mayor cantidad de líneas posible. b) Interpretar el espectro en función del hamiltoniano /2/ con parámetros tentativos. c) Refinar los parámetros empleando algún método iterativo para determinar los valores que, al introducirlos en ese hamiltoniano, reproducen en la mejor forma posible, el espectro registrado.

Una vez que se han cumplido estos pasos, deben interpretarse los parámetros obtenidos en función de la estructura molecular. Si bien /2/ sólo actúa sobre las funciones de onda de los espines nucleares, el cálculo de los parámetros de apantallamiento y de interacción indirecta, debe realizarse empleando las funciones de onda moleculares. En lo que sigue sólo se tendrá en cuenta a las constantes de acoplamiento. Se procede así simplemente porque en este grupo de investigación se ha logrado un avance más notable en la comprensión de esos parámetros, aunque también se llevan a cabo otros estudios que involucran al corrimiento químico.

Constantes de acoplamiento indirecto

El tensor $\vec{J}_{NN'}$ tiene en cuenta el acoplamiento entre los núcleos por intermedio de los electrones. Por consiguiente, su análisis requiere estudiar la interacción entre el momento magnético nuclear y el sistema electrónico molecular. Fue Ramsey⁽³⁾ en el año 1953 quien primero formuló las expresiones que describen esa interacción. Posteriormente Blinder⁽⁴⁾ y Pyykko⁽⁵⁾ las obtuvieron a partir de la ecuación relativista de Dirac. Así es como se obtuvieron cuatro términos para esa interacción:

$$H = H_{1a} + H_{1b} + H_2 + H_3 \quad /3/$$

Los dos primeros, H_{1a} y H_{1b} , describen la interacción entre el momento magnético

nuclear y el movimiento orbital de los electrones. En el MKS tienen la forma:

$$H_{1a} = -\frac{\mu_0^2}{16\pi^2} e\hbar \beta \sum_k \sum_N \sum_{N'} r_{kN}^{-3} (\vec{I}_N \times \vec{r}_{kN}) (\vec{I}_{N'} \times \vec{r}_{kN'}) r_{kN'}^{-3} \gamma_N \gamma_{N'} \quad /3/$$

$$H_{1b} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \hbar \beta \sum_k \sum_N r_{kN}^{-3} (\vec{I}_N \cdot \vec{L}_{kN}) \gamma_N \quad /4/$$

donde: β es el magnetón de Bohr; γ_N es el factor magnetogirico del núcleo N;

r_{kN} es el radio vector desde el electrón k al núcleo N; $\vec{I}_N$ es el operador vectorial de espín del núcleo N; $\hbar \vec{L}_{kN} = \vec{r}_{kN} \times \vec{p}_k$ es el momento angular orbital del electrón k respecto del núcleo N.

Estos dos términos se conocen con el nombre de interacción espín-orbital.

Por su parte, la interacción entre los momentos magnéticos del núcleo y del electrón se puede expresar como:

$$H_2 = -\frac{\mu_0}{2\pi} \hbar \beta \sum_k \sum_N \gamma_N \gamma_{N'} \{ 3r_{kN}^{-5} (\vec{I}_N \cdot \vec{r}_{kN}) (\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{kN}) - r_{kN}^{-3} (\vec{I}_N \cdot \vec{S}_k) \} \quad /5/$$

que recibe el nombre de acoplamiento de espín-dipolar. Aquí, los símbolos tienen el mismo significado que en /3/ y /4/. Además, S_k indica el espín del electrón k.

Finalmente, el último término, H_3 , describe la interacción entre ambos espines, el nuclear y el electrónico, cuando el electrón se encuentra ubicado en la posición del núcleo. Este acoplamiento se conoce con el nombre de interacción por contacto de Fermi. Tiene la expresión:

$$H_3 = \frac{4}{3} \mu_0 \beta \hbar \sum_k \sum_N \delta(\vec{r}_{kN}) \vec{S}_k \cdot \vec{I}_N \gamma_N \gamma_{N'} \quad /6/$$

Estas expresiones, /3/, /4/, /5/ y /6/, son correctas en el límite no relativista, y se acepta que son aplicables para átomos livianos. Además, son los que expresan las interacciones que son de interés para lo que sigue. A partir de ellas se pueden calcular las constantes de acoplamiento por medio de la teoría de perturbaciones. La única expresión de primer orden es la que corresponde a H_{1a} :

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | H_{1a} | \psi_0 \rangle \quad /7/$$

donde ψ_0 es la función de onda de la molécula sin perturbar (es decir, sin tener en cuenta la interacción del espín nuclear). Los pocos cálculos de este término que se han llevado a cabo, indican que no es de importancia significativa. Tal vez extrapolando estos resultados en forma no demasiado correcta, se

admite actualmente⁽⁶⁾ que es pequeño y suele olvidárselo, en particular por las dificultades que su cálculo implica. Las restantes contribuciones, /4/, /5/ y /6/, tienen que tratarse por medio de la teoría de perturbaciones de segundo orden. Para ello debe expresarse el término de la energía de segundo orden de la interacción entre los núcleos N y N', y tratar de identificar las expresiones que vienen de los distintos mecanismos de interacción. Luego de ciertas consideraciones se puede escribir:

$$J_{NN'}^{AB} = \frac{2}{3\hbar} k_{NN'}^{AB} \sum_n (E_0 - E_n)^{-1} \langle 0 | \hat{A}_N | n \rangle \langle n | \hat{B}_{N'} | 0 \rangle \quad /8/$$

Los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son de carácter vectorial (corresponden a H_{1b} , H_2 y H_3). k^{AB} es una constante que depende de los mecanismos de interacción; $|n\rangle$ representa los estados electrónicos moleculares excitados con energía E_n ; $|0\rangle$ representa el estado molecular fundamental, con energía E_0 .

Hay que tener presente que no todas las combinaciones de $\hat{A}$ y $\hat{B}$ llevan a resultados distintos de cero. Se obtiene que: no son nulos los términos en que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son iguales; tampoco es nulo el término cruzado entre la interacción por contacto de Fermi y la espín-dipolar (FC y SD, respectivamente), es decir, H_3 y H_2 . No obstante, ese término cruzado se promedia a cero en fase isótropa. En cambio, los otros términos cruzados son nulos. Por ello, en fase isótropa se puede decir que en general:

$$J_{NN'} = J_{NN'}^{FC} + J_{NN'}^{OB} + J_{NN'}^{SD} \quad /9/$$

Luego, se puede hablar de los mecanismos de transmisión de cada uno de estos tres términos. Nuevamente es importante destacar que desde el punto de vista experimental sólo se mide la J total /9/. Por lo tanto, para analizar por separado cada mecanismo de interacción y de transmisión, debe recurrirse a su cálculo teórico. Por lo tanto, el primer problema con que se tropieza para llevar a cabo un análisis de ese tipo, es lograr un método confiable para su cálculo. Ello implica emplear la aproximación para el cálculo de la función de onda y un esquema perturbativo que resulten adecuados para un problema de este tipo. Estas constantes de acoplamiento resultaron un verdadero problema para la teoría de orbitales moleculares pues resulta muy difícil lograr una concordancia cuantitativa entre los valores que se calculan y los que se miden experimentalmente. El estado actual de los métodos teóricos para el cálculo de las tres contribuciones indicadas en /9/ está descripto con todo detalle en los dos "reviews" de J. Kowalewski⁽⁷⁾. En lo que sigue se describirá con cierto detalle el estado actual de los métodos desarrollados para descomponer las tres contribuciones indicadas

en /9/ según los mecanismos electrónicos involucrados en su transmisión. Se pondrá especial énfasis en los resultados obtenidos con los métodos desarrollados en este Laboratorio.

Mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento

El problema que por más tiempo ocupó la atención tanto de teóricos como de experimentales, es la transmisión del acoplamiento por contacto de Fermi por medio de un sistema electrónico de simetría π ^(8,9). Las razones para ello son las siguientes. El núcleo cuyas resonancias se estudia desde hace más tiempo es el de ^1H . Se acepta que las constantes de acoplamiento entre dos núcleos, donde al menos uno de ellos es de ^1H , están determinadas fundamentalmente por la interacción por contacto de Fermi⁽⁷⁾. Además, en la mayoría de los casos en que se observaron los acoplamientos entre protones separados por varios enlaces químicos, se atribuyó su transmisión al sistema electrónico π . Así llegaron a establecerse ciertas reglas empíricas sobre las características que tiene que presentar esa componente. Entre ellas, las más destacadas son: la invariancia de caminos (es decir, dos acoplamientos que difieren sólo en su configuración cis o trans, deben tener igual componente π); ese acoplamiento debe alternar su signo según sea par o impar el número de enlaces que separa a los núcleos interactuantes (negativo en el primer caso, positivo en el segundo); y la regla de "sustitución por el grupo metilo" (cuando un átomo de hidrógeno está unido a un carbono tipo sp^2 , su acoplamiento π con otro átomo similar, es prácticamente igual, pero de signo opuesto, que el que se observa si se reemplaza ese átomo de hidrógeno por un grupo metilo que sufra una rotación libre)⁽¹⁰⁾.

Es interesante destacar que los electrones π no pueden interactuar por FC con el espín nuclear, ya que su probabilidad de "tocar" el núcleo es cero. Por lo tanto, el FC debe iniciarse en orbitales tipo σ , transmitirse por la interacción de intercambio hacia el sistema π , y luego volver al σ por un proceso similar.

El primer método que se desarrolló en este grupo para separar el acoplamiento de FC en componentes σ y π , es el que emplea orbitales moleculares parcialmente restringidos (PRMO)⁽¹¹⁾. En su forma original se lo aplicó al método EPT-INDO de cálculo de constantes de acoplamiento^(12,13), donde la función de onda se calcula a partir de orbitales moleculares autoconsistentes donde no se impone la restricción de espín. La idea fundamental se puede resumir así: si en el cálculo EPT-INDO se impone la restricción de espín sobre los orbitales π , entonces la información de espín no puede transmitirse por ellos, con lo que el cálculo da J_{σ}^{FC} . Por su parte, la componente π se obtiene como $J_{\pi}^{\text{FC}} = J^{\text{FC}} - J_{\sigma}^{\text{FC}}$.

Los primeros resultados obtenidos fueron sumamente promisorios ya que las propiedades citadas más arriba para la componente π se satisfacen para los valores calculados en un conjunto de hidrocarburos no saturados (etileno, butadieno, benceno y tolueno). Esos resultados también permitieron realizar predicciones sobre la componente π de J^{FC} en los acoplamientos $^{13}\text{C}-^1\text{H}$.

Es interesante destacar que este método fue el primero que permitiera esa descomposición sin alterar la función de onda del estado fundamental, y que empleara todos los electrones de valencia. Pese a todo, desde el primer momento se comprendieron sus limitaciones las que se manifestaron en forma explícita al comunicarlo al Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE)⁽¹⁴⁾. Poco después se publicaron nuevos resultados obtenidos con el mismo método, donde se lo usa para estudiar otro problema: la transmisión del acoplamiento de espín entre dos fragmentos moleculares que están espacialmente próximos (acoplamiento "through-space")^(15,16). Esta aplicación también constituyó una novedad ya que hasta ese momento no existía otro método que no alterara la función de onda para calcular ese acoplamiento, pese a que desde el punto de vista experimental fuera un fenómeno muy conocido⁽¹⁷⁾. En uno de esos trabajos⁽¹⁵⁾ también se separaron las componentes π (usando la aproximación INDO) en los acoplamientos J_{FH}^{FC} en un conjunto de derivados fluorados del tolueno.

Entre las limitaciones más importantes que presenta debe mencionarse que la restricción en los orbitales moleculares se impone sobre la base de orbitales atómicos. Esta forma de proceder puede llegar a dar resultados sin significado físico si no se tienen ciertas precauciones al calcular componentes "through-space". En la bibliografía actual existe un trabajo⁽¹⁸⁾ donde lo aplicaron sin las debidas precauciones y llegaron a resultados carentes de significado físico.

La misma versión del PRMO se usó para estudiar ciertas diferencias en las características electrónicas que presentan las dos formas tautoméricas piridina y piridona⁽¹⁹⁾.

Aunque el método PRMO tal como estaba formulado originalmente resultaba muy promisorio, en este Laboratorio se apuntó a mejorarlo desde el primer momento, no sólo para superar las deficiencias, sino para ampliar su rango de aplicación. Por ejemplo, tal como estaba planteado no permitía los análisis similares para los términos orbital y dipolar. Tampoco se podían vislumbrar posibilidades para aplicarlo con éxito usando funciones de onda de mejor calidad (cálculos ab initio). Poco tiempo tardó en extenderse la idea de orbitales moleculares parcialmente restringidos para aplicarlo al esquema perturbativo SCPT⁽²⁰⁾, que también pertenece al tipo de Hartree-Fock acoplado. Para el término FC las componentes π que se obtienen son exactamente las mismas que se calculan con la versión original.

Para los términos orbital y dipolar se informaron resultados correspondientes a los acoplamientos C-C⁽²¹⁾ y Se-C y Te-C⁽²²⁾.

Con el objeto de superar los inconvenientes que trae aparejados el empleo de la base de orbitales atómicos para describir ciertos fragmentos moleculares, se modificó la versión citada en último término (que puede denominarse PRMO-SCPT-INDO) para hacer la descomposición empleando una base de orbitales moleculares localizados. No obstante, los resultados obtenidos con esta nueva versión nunca llegaron a publicarse ya que cuando estaban en su etapa de discusión, dentro del mismo grupo se logró otro método, mucho más poderoso y con un sustento teórico mucho más sólido, que permite estudiar diferentes mecanismos de transmisión. En él se emplea el formalismo de los propagadores como esquema perturbativo⁽²³⁾, tal como se describe con cierto detalle en el artículo de M. A. Natiello que figura en este mismo volumen. El método se conoce como IPPP (Inner Projections of the Polarization Propagator). Fundamentalmente consiste en calcular la función de onda de la molécula total, y luego emplear un subespacio para el cálculo perturbativo. Ese espacio reducido se define por medio de orbitales moleculares localizados que se elijen para que sean los que mejor representan un determinado fragmento molecular (sobre ese subespacio es que se realiza la "proyección interna"). Los primeros resultados empleando el IPPP se obtuvieron con la aproximación INDO, y se separaron tanto componentes σ y π , como "through-space" del término de Fermi⁽²⁴⁾. Posteriormente se lo usó para estudiar el acoplamiento de Fermi que se transmite por cada rama del biciclo(2.2.1)heptano entre los protones ligados a las cabezas de puente⁽²⁵⁾. En estos momentos se puede decir que el uso del IPPP está recién en sus comienzos. Pese a todo, se vislumbran perspectivas muy interesantes para aplicarlo a una variedad de problemas de interés para la física molecular. Sin embargo, a poco de aplicarlo se concluyó que debe estudiarse con más profundidad (con miras a obtener una versión más depurada del método) la influencia que tiene la forma de localizarse los orbitales. Actualmente se los obtiene con una variante del método de Vervoerd⁽²⁶⁾ introducida por Engelmann⁽²⁴⁾, y localiza tan solo los orbitales que definen el subespacio donde ha de efectuarse la proyección interna. Entre los problemas que se le encuentran al método actual, figura:

1) puede no estar describiéndose en forma adecuada la hibridización de ciertos átomos; 2) no pueden separarse las contribuciones provenientes de determinados caminos. En estos momentos se está trabajando activamente para poner en práctica las modificaciones que permitan una mayor versatilidad en la localización y en la selección de esos orbitales moleculares. Es muy interesante destacar que cuando se realiza la descomposición σ - π del término de Fermi en compuestos que tienen un sistema de orbitales moleculares bien definido, los resultados son

exactamente los mismos que se obtienen al emplear ya sea el PRMO-FPT o el PRMO-SCPT, con tal que la función de onda del estado fundamental se calcule usando la misma aproximación.

Otros aspectos en los que se ha progresado durante los últimos meses, son: a) extensión del método para incluir los términos orbital y dipolar (OB y SD). Este aspecto también está discutido en el artículo de Natiello. Nuevamente se observa que para la separación - de estos términos en moléculas con un sistema electrónico bien definido, los resultados que se obtienen son exactamente los mismos que provee el SCPT-PRMO. b) Se está estudiando el empleo del IPPP con una función de onda ab initio. Para el término de Fermi este trabajo está adelantado. c) Se busca incluir mayor correlación electrónica que la que se obtiene con el método de Hartree-Fock acoplado. En este sentido ya se ha usado en un trabajo anterior la aproximación SPPA⁽²⁷⁾.

Finalmente, se muestra uno de los últimos resultados obtenidos con el IPPP-INDO para el estudio de la transmisión "through-space" del acoplamiento de Fermi ^{19}F - ^{13}C a través de tres enlaces en el 1,3,3-trifluoropropeno. En la Fig.1 se muestra el valor que se obtiene para esa componente en función del ángulo de giro del grupo difluorometilo. El flúor se refiere al vinílico, mientras que el carbono es el metílico. El ángulo de 0° indica una conformación cis entre un flúor metílico y el vinílico. Se observa que si un enlace C-F del difluorometilo está próximo al F-vinílico, tan sólo se transmite una leve componente through-space $^3J_{\text{CF}}$, de signo negativo. En cambio, cuando es el enlace C-H el que está próximo al F-vinílico (240°) entonces se transmite una componente positiva muy considerable. Entonces se podría decir que si bien un enlace C-H es muy eficiente para transmitir el acoplamiento through-space, no sucede lo mismo con un enlace C-F que inhibe ese tipo de transmisión. Con el objeto de someter a una prueba experimental esta última conclusión, se midieron los acoplamientos C-H bencílicos en la N-metil-2-piridona. En esta forma se constató que el acoplamiento $^3J_{\text{H}(6),\text{CH}_3}$ constituye un buen ejemplo de una transmisión through-space a través de un enlace C-H⁽²⁸⁾. Por otra parte se encontraron datos en la bibliografía actual que pueden interpretarse en forma más concisa suponiendo una inhibición del acoplamiento por la presencia de un enlace C-F. Tal es el caso del compuesto indicado en el Esquema I, donde se admite⁽²⁹⁾ que el acoplamiento $^4J_{\text{PF}}$ se transmite through-space (68.3 Hz), mientras que el acoplamiento del C del trifluorometilo con el P es tan sólo de 2.5 Hz.

Agradecimientos: Este trabajo contó con el apoyo de las siguientes instituciones: CONICET, SUBCYT y SEYCAD.

BIBLIOGRAFIA

1. J. A. Pople, W. G. Schneider y H. J. Bernstein, "High Resolution NMR Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1959.
2. J. W. Emsley, J. Feeney y L. H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy", Pergamon, Oxford, 1965.
3. N. F. Ramsey, Phys. Rev. 91, 303 (1953).
4. S. M. Blinder, in "Advances in Quantum Chemistry", ed. P. O. Lowdin, Vol. 2, p.47, Academic (1965).
5. P. Pyykko, Chem. Phys. 22, 289 (1977).
6. W. S. Lee y J. M. Schulman, J. Chem. Phys. 70, 1530 (1979) y O. Matsuoka y T. Aoyama, J. Chem. Phys. 73, 5718 (1980).
7. J. Kowalewski, in Prog. NMR Spectrosc., 11, 1 (1977) y J. Kowalewski, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 11A, 81 (1982).
8. M. Barfield y B. Chakrabarti, Chem. Rev. 69, 757 (1969).
9. J. N. Murrell, Prog. NMR Spectrosc. 6, 1 (1971)
10. H. Gunther y G. Jikelli, Chem. Rev. 77, 599 (1977).
11. A. R. Engelmann, R. H. Contreras y J. C. Facelli, Theoret. Chim. Acta 59, 17 (1981).
12. J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund, J. Chem. Phys. 49, 2960 (1968).
13. J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York (1970).
14. A. R. Engelmann y R. H. Contreras, QCPE Bull. 2, 14 (1982).
15. D. G. de Kowalewski, R. H. Contreras, A. R. Engelmann, J. C. Facelli y J. C. Durán, Org. Magn. Reson. 17, 199 (1981).
16. J. C. Facelli, C. G. Giribet y R. H. Contreras, Org. Magn. Reson. 19, 138 (1982).
17. J. Hilton y L. H. Sutcliffe, Prog. NMR Spectrosc. 10, 27 (1975).
18. R. Laatikainen, J. Magn. Reson. 52, 293 (1983).
19. J. C. Facelli, R. H. Contreras, D. G. de Kowalewski, V. J. Kowalewski y R. N. Piegaia, J. Mol. Struct. Theochem, 94, 163 (1983).
20. A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys. 55, 950 (1971) y J. Chem. Phys. 58, 4714 (1973).
21. A. R. Engelmann, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, J. Magn. Reson. 50, 21 (1982).
22. M. A. Natiello, G. E. Scuseria y R. H. Contreras, J. Mol. Struct. Theochem, en prensa.
23. J. Linderberg y Y. Ohrn, "Prpagators in Quantum Chemistry", Academic, New York, (1973).
24. A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 23, 1033 (1983)
25. G. E. Scuseria, J. C. Facelli, R. H. Contreras y A. R. Engelmann, Chem. Phys. Lett. 96, 560 (1983).
26. W. S. Vervoerd, Chem. Phys. 44, 151 (1979).
27. G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Chem Phys. Lett. 93, 425 (1982).

28. R. H. Contreras, M. F. Tufró, M. A. Natiello y D. G. de Kowalewski, a presentarse en la Reunión Nacional de Física 1983, Tucumán, Nov. 1983.
29. T. Schaefer, K. Marat, A. Lemire y A. F. Jansen, Org. Magn. Reson. 18, 90 (1982).

Esquema I:

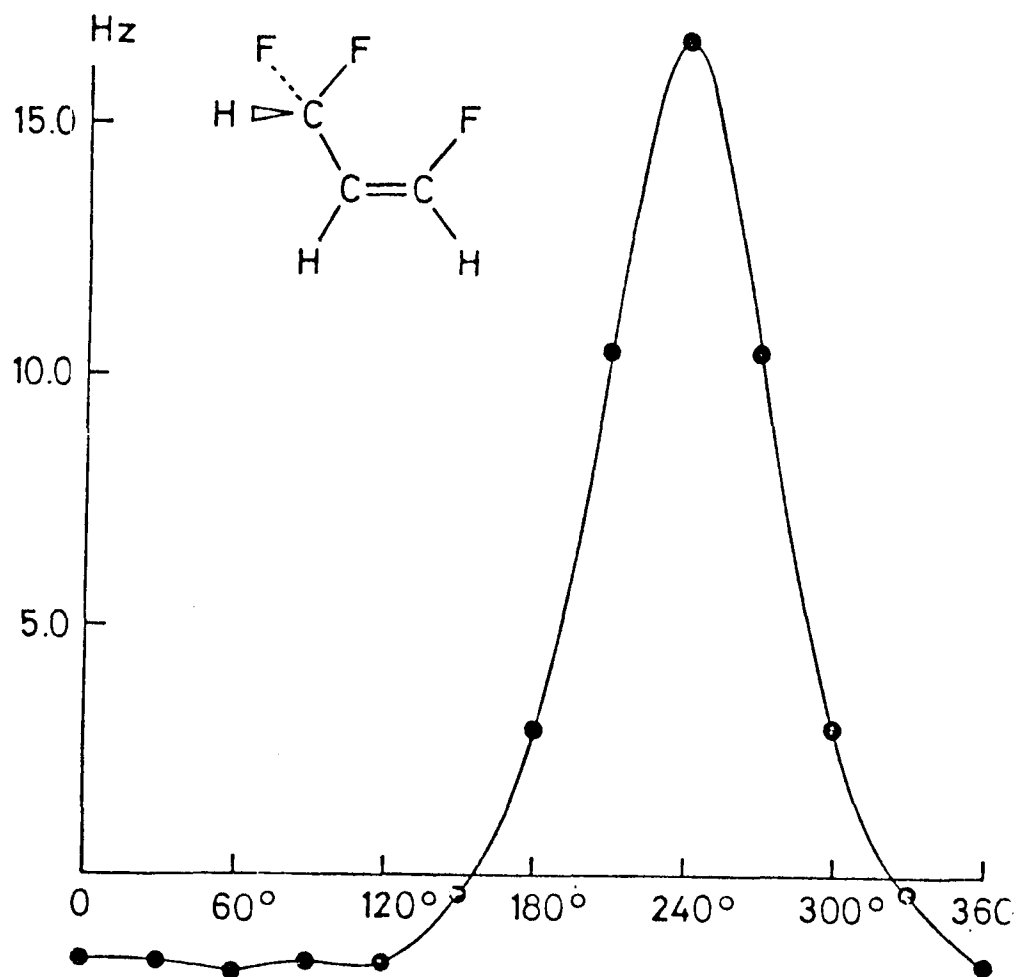
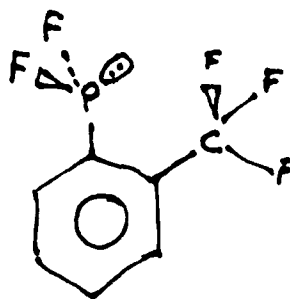


Fig. 1: Componente "through-space" del acoplamiento de Fermi de $^3J_{CF}$ (C metílico - F vinílico).

RESONANCIA ANTIFERROMAGNETICA

María Teresa Causa y Horacio Salva
División Resonancias Magnéticas
Centro Atómico Bariloche

1. INTRODUCCION

Presentamos en este trabajo resultados obtenidos por técnicas de Resonancia Magnética en materiales magnéticamente concentrados. La característica sobresaliente de estos materiales es la existencia de una fuerte interacción de intercambio entre iones magnéticos y como consecuencia la existencia de una fase magnéticamente ordenada cuando la temperatura de la muestra es menor que una cierta temperatura crítica T_c . Los compuestos que nosotros estudiamos se ordenan antiferromagnéticamente; el orden antiferromagnético orienta los espines de átomos vecinos antiparalelos de modo que la magnetización del sistema es $M=0$, pero podemos dividir la red cristalina en subredes dentro de las cuales es $M_1 \neq 0$.

Para describir este tipo de material usamos un modelo cuasiclásico considerando al material como un conjunto de dipolos magnéticos localizados interactuantes siendo la interacción proporcional a la integral de intercambio J . Además, nuestro modelo incluye la aproximación de campo molecular que consiste en reemplazar la acción de todos los espines en un sitio determinado por un campo efectivo de intercambio H_e .

$$\vec{H}_{e_i} = -\lambda \vec{M}_j \quad (1)$$

La interacción de intercambio fija la orientación relativa de los espines en 2 sitios vecinos pero la dirección espa-

cial permanece indeterminada. La consideración de otras interacciones presentes en estos sistemas (campo cristalino, interacción dipolo-dipolo, etc) hará que se levante la degeneración orientacional quedando en general unas pocas direcciones cristalográficas que minimizan la energía del sistema. A estas direcciones se las llama ejes de fácil magnetización (eje c). Así se introduce en nuestra descripción fenomenológica una energía de anisotropía que puede escribirse en términos de un campo efectivo de anisotropía H_a y que es mínima cuando M_i es paralela a algún eje c del sistema.

$$E_{a(i)} = -\vec{M}_i \cdot \vec{H}_{a_i} \quad (2)$$

La susceptibilidad magnética χ es anisotrópica en antiferromagnetos. Si el campo magnético H se aplica perpendicular a $\vec{c}$ se obtiene $\chi_{\perp}$ independiente de T mientras que si H $\parallel$ $\vec{c}$ se mide $\chi_{\parallel}$ dependiente de T y menor que $\chi_{\perp}$. La interacción Zeeman es:

$$E_{z_{\parallel}} = -\frac{1}{2} \chi_{\parallel} H^2 > E_{z_{\perp}} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 \quad (3)$$

2. RESONANCIA ANTIFERROMAGNETICA

Si el sistema se coloca en presencia de un campo magnético oscilante puede absorber energía del mismo y la transferencia de energía es efectiva si la frecuencia de oscilación del campo coincide con una frecuencia propia del sistema. Para calcular las frecuencias propias planteamos la ecuación de movimiento para M_i :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}_i}{dt} = \vec{M}_i \times \vec{H}_{total_i} \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

donde γ es el factor giromagnético y en H_T incluimos el campo externo y los campos internos actuantes sobre el sistema.

La ec. (4) es un sistema de ecuaciones homogéneas en las componentes de $\vec{M}_1$ y $\vec{M}_2$ por lo que el determinante de los coeficientes debe ser 0 para que exista una solución no trivial. Las soluciones de esta ecuación determinantal son las frecuencias propias del sistema. La relación ω vs H aplicado que se obtiene se muestra en las figuras 1 y 2 para los casos en que $\vec{H}$ se aplica $\parallel \vec{c}$ y $\perp \vec{c}$ respectivamente. A $T > T_N$, fase paramagnética, se obtiene la habitual relación lineal entre ω y H . A $T < T_N$ se establece un gap de energía (E_g) a $H=0$ característico del estado antiferromagnético. E_g crece desde T_N al disminuir T alcanzando su valor máximo en $T=0$ y está dado aproximadamente por $E_g = h \cdot \gamma \cdot \sqrt{2(H_e H_a)}$.

Nuestros experimentos se realizan aplicando sobre la muestra una frecuencia ω_0 constante y variando H hasta encontrar la condición de resonancia. La resonancia paramagnética se produce en $H = \gamma\omega_0$ y la resonancia antiferromagnética se produce en campos que dependen de la temperatura de la muestra. La resonancia perpendicular ($\vec{H} \perp \vec{c}$) no puede ser excitada si $\omega_0 < E_g/\hbar$.

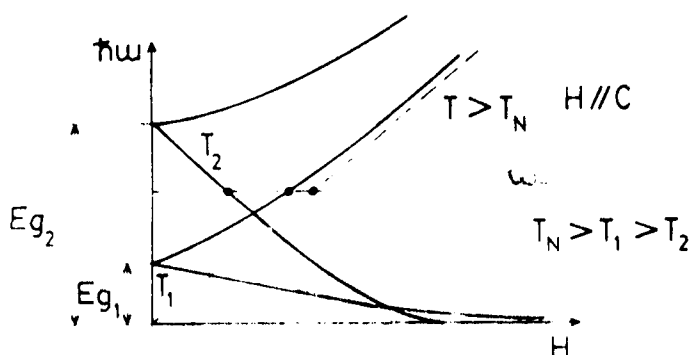


Figura 1. $\vec{H} \parallel \vec{c}$

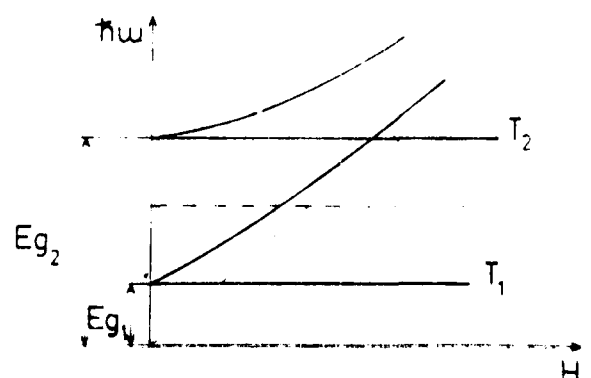


Figura 2. $\vec{H} \perp \vec{c}$

3. DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS UTILIZADAS

Mostraremos a continuación algunos resultados obtenidos sobre 2 compuestos que se estudian en nuestro laboratorio: GdVO_4 y KNiF_3 , cuyas estructuras cristalinas se muestran en las figuras 3 y 4.

KNiF_3 es una perovskita (simetría O_h^1). Los iones magnéticos Ni^{2+} tienen como primeros vecinos un arreglo octaédrico de iones F^- siendo la red magnética también cúbica (figura 3).

El GdVO_4 tiene una estructura tipo zirconia. Los sitios ocupados por los iones magnéticos Gd^{3+} tienen simetría cristalina D_{2d} y magnética D_{4h} coincidiendo los ejes axiales de ambas (figura 4).

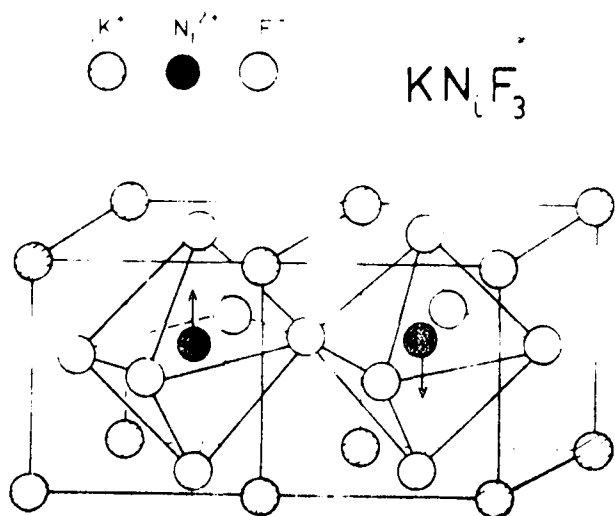


Figura 3

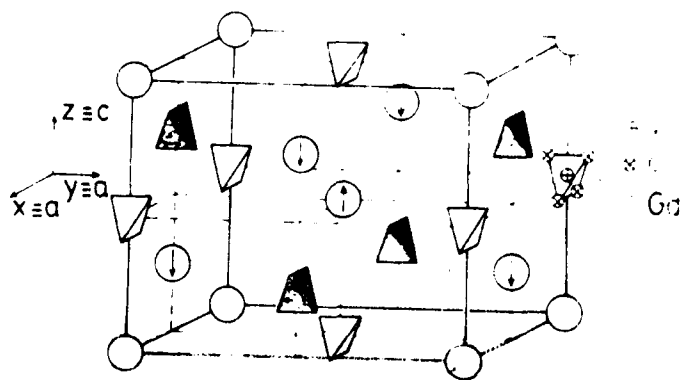


Figura 4

Tabla 1

	T_N	H_e	H_a	Simetría
GdVO_4	2,5 K	$1,5 \times 10^4$ G	2000 G	Axial
KNiF_3	247 K	6×10^6 G	200 G	Cúbica

En la tabla 1 mostramos algunas propiedades de estos compuestos. Vemos que ambos son bastante diferentes desde el punto de vista magnético. Mientras que KNiF_3 tiene un H_c del orden de los mega-gauss y correspondientemente una relativamente alta T_N , el GdVO_4 , tiene una baja temperatura de transición correspondiente a un H_c del orden de los kilo-gauss. Dadas sus simetrías GdVO_4 tiene alta anisotropía comparativamente al KNiF_3 .

4. MEDICIONES REALIZADAS EN KNiF_3

En KNiF_3 existen 3 direcciones de fácil magnetización paralelas a las direcciones cristalográficas $\langle 100 \rangle$. Por debajo de T_N se espera una estructura de dominios la que ha podido ser observada a $T < 100$ K por técnicas topográficas de rayos X.⁽¹⁾ Tomando la terna cúbica $\langle 100 \rangle$ para definir los ejes x, y, z llamamos dx, dy, dz a los tres tipos posibles de dominios.

Si se aplica $\vec{H} \parallel \vec{z}$ debemos poder excitar el modo paralelo (figura 1) en los dominios dz y el modo perpendicular (figura 2) en los dominios dx, dy . En el rango de T en que $h\omega_0 \approx E_g$ ambas resonancias deben ser visibles aunque pueden no estar resueltas si las líneas son anchas como en el caso de KNiF_3 . Según se muestra en Fig. 1 y 2 en este rango de temperaturas el espectro debe producirse a campos decrecientes con T . En el rango de más bajas temperaturas en que $h\omega_0 < E_g$ únicamente es visible el espectro de dz y el campo de resonancia H_r debe crecer al disminuir T . En la temperatura T_0 en la que se cumple la condición $h\omega_0 = E_g$ la resonancia debe estar centrada en $H_r = 0$.

Este comportamiento es el que se observa en KNiF_3 . En la figura 5 mostramos una secuencia de espectros de los que obtuvimos la dependencia de H_r con T de figura 6.

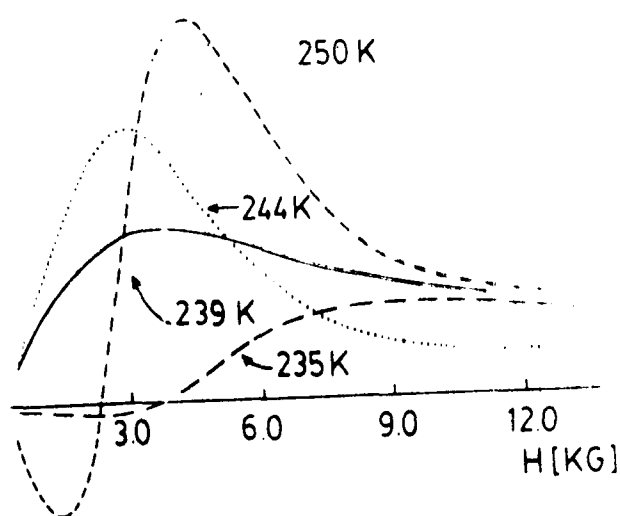


Figura 5

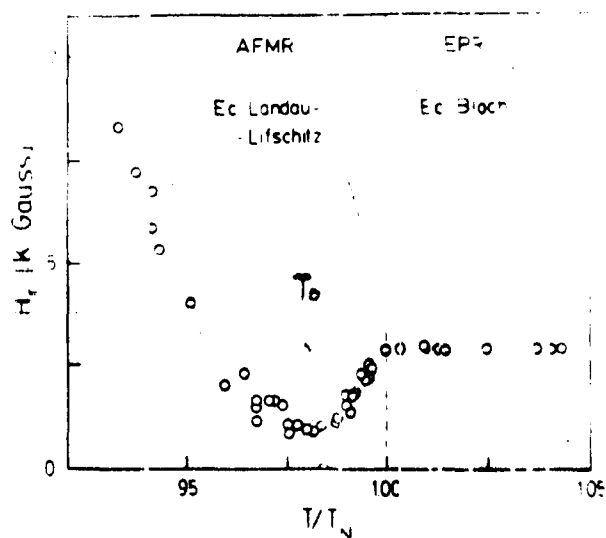


Figura 6

Un primer resultado de este experimento lo obtenemos de esta medición directamente. Observamos que H_r resulta constante con T hasta que a una determinada temperatura se observa un cambio brusco en este comportamiento. De este modo un experimento de resonancia magnética puede determinar con bastante precisión ($< 1\%$) la temperatura de Néel de un material antiferromagnético. Nosotros determinamos para KNiF_3 $T_N = (247,0 \pm 0,5)$ K.

De figura 6 determinamos $T_0 = 243$ K. A través del espectro de RM a $T < T_0$ podemos estudiar el comportamiento de los dominios dz (su estabilidad) ante un campo aplicado. Según la hipótesis de Néel⁽²⁾, si consideramos dominios adyacentes con ejes magnéticos perpendiculares (figura 7) y aplicamos un campo paralelo a una de estas direcciones como $E_{Z\perp} < E_{Z\parallel}$ (ec.3) resulta que las paredes entre dominios se

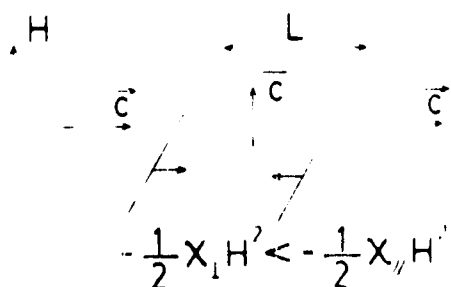


Figura 7

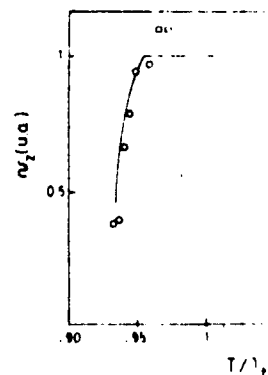


Figura 8

moverán a fin de permitir que los dominios con $\vec{c} \parallel \vec{H}$ ocupen porciones cada vez mayores del cristal a expensas de aquellos con $\vec{c} \perp \vec{H}$. Desarrollos teóricos y experimentos recientes⁽¹⁾ han determinado que el movimiento de las paredes comienza cuando H alcanza un valor "umbral" H_{th} , y cesa con la extinción de dz cuando $H = H_{cw} \cdot H_{th}$ y H_{cw} son característicos de un determinado material. En función de estos campos puede escribirse la dependencia con H del volumen ocupado por los dominios dz

$$v_z \Big|_{H > H_{th}} \propto L \left| 1 + \frac{H_{th}^2}{H_{cw}^2 - H_{th}^2} - \frac{H^2}{H_{cw}^2 - H_{th}^2} \right| \quad (5)$$

H_{th} y H_{cw} fueron medidos a temperaturas < 100 K.⁽¹⁾ Nosotros hemos extrapolado estos resultados a nuestro rango experimental y considerando a la muestra en cada temperatura bajo la acción de un campo magnético igual al H_r medido obtuvimos la dependencia de v_z con T que se muestra en la figura 8. En la misma figura mostramos las intensidades medidas de nuestros espectros también proporcionales a v_z . El acuerdo entre curva

calculada y puntos medidos fundamenta la hipótesis de que la desestabilización de los dominios dz por la aplicación de campos magnéticos cada vez mayores como son requeridos para observar la resonancia, es la razón por la que la señal se pierde en un rango de unos pocos grados y ya no se observa a $T < 230$ K.

5. MEDICIONES REALIZADAS EN $GdVO_4$

$GdVO_4$ es un compuesto de simetría axial, por lo que existe un único eje c en todo el cristal. La propiedad más importante reflejada en el espectro de resonancia antiferrromagnética es su baja interacción de intercambio ($H_e \sim 15000$ G) que resulta comparable en magnitud a los campos magnéticos usados en nuestro experimento. Para este caso H_T es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Total(i)} = & \hat{H} - \lambda \hat{M}_j + \hat{H}a_i + \hat{D}_1 \hat{M}_i + \hat{D}_2 \hat{M}_j \\ & + \left(\frac{4\pi}{3} \hat{I} - \hat{N} \right) (\hat{M}_i + \hat{M}_j) \end{aligned} \quad (6)$$

$i, j = 1, 2$

Los últimos términos provienen del campo dipolar en el sitio de un ión magnético:

$$\hat{H}_{d_i} = \sum_{j \neq i} \frac{3 (\hat{n} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{n} \cdot \hat{r}_{ij}}{(r_{ij})^3} \quad (7)$$

Esta suma dipolar indica el efecto de todos los dipolos del cristal en un determinado sitio y ha sido calculada como se hace habitualmente⁽²⁾ considerando una esfera de radio

mucho mayor que el espaciado interatómico (nosotros consideramos una esfera de 120 Å). La contribución dentro de esa esfera está dada por las cantidades tensoriales $\hat{D}_1$ y $\hat{D}_2$ (y es nula en el caso de simetría cúbica) y la contribución fuera de esa esfera, se puede aproximar en la manera indicada por el último término de (6). $\hat{N}$ es una cantidad tensorial, el tensor demagnetizante. Este término depende de la forma de la muestra y es nulo en caso de que la forma sea esférica.

En el caso de simetría axial el campo de anisotropía H_{ai} puede derivarse de una energía fenomenológica dependiente del ángulo θ entre M_1 y c :

$$E_a = \frac{1}{2} K \cos^2 \theta + H_a = \frac{K}{M_1} \cos \theta \quad (8)$$

La medición de la constante K es uno de los objetivos de nuestro experimento de resonancia antiferromagnética. Para la determinación de la constante de campo molecular λ es necesario una medición independiente de $\chi_\perp$. λ está dada por:

$$\lambda = \frac{1}{\chi_\perp} - \frac{K}{2M^2} + \frac{1}{2} [D_1^{zz} - D_2^{zz} - D_1^{xx} - D_2^{xx}] \quad (9)$$

Las dependencias de M_1 y M_2 con H y T deben también ser medidas independientemente. Hasta el presente esta medición no existe. La aproximación habitual (y que hemos usado en el caso de KNiF_3) es considerar una dependencia lineal con H .

$$M_1 = M_0(T) + \frac{1}{2} \chi_\parallel H \quad ; \quad M_2 = M_0(T) - \frac{1}{2} \chi_\parallel H \quad (10)$$

Para obtener M_1 y M_2 de (10) se requiere una medición de $\chi_\parallel$ y $M_0(T)$, magnetización espontánea del sistema. Esta aproximación es válida para H chico frente a los campos internos del sistema ($H < 1000$ Gauss en el caso de GdVO_4). Nosotros hemos intentado una mejor aproximación considerando una función derivable de la función de Brillouin (F_B).

Medimos a 2 frecuencias distintas, 9.5 GHz y 35 GHz. Los espectros que se observan se muestran en las figuras 9 y 10 y corresponden a $\vec{H} \parallel \vec{c}$.

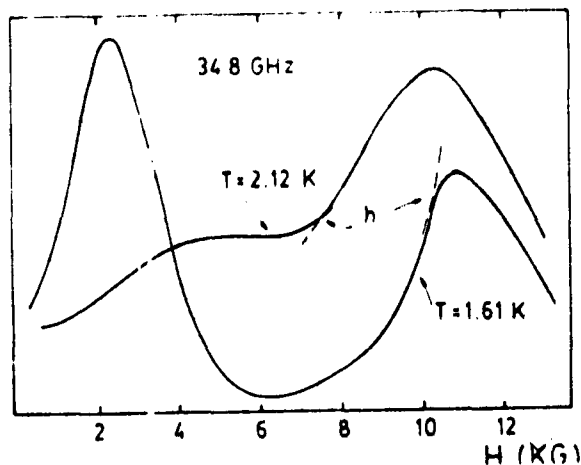


Figura 9

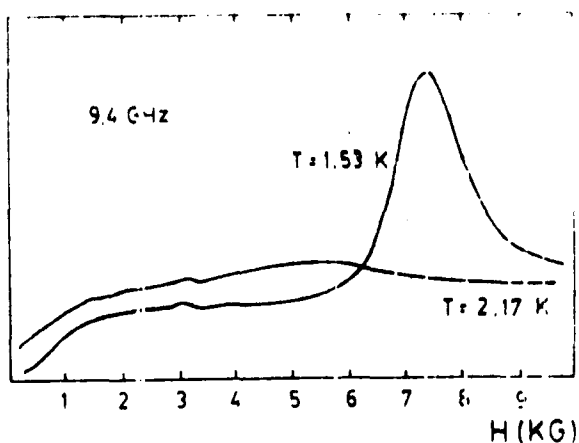


Figura 10

El espectro obtenido a 35 GHz consta de 2 líneas. La línea de bajo campo corresponde al modo de resonancia antiferromagnética. Al aumentar H por encima de un campo crítico de spin-flop H_{sf} el orden antiferromagnético se destruye y se tiene al sistema en la fase paramagnética a pesar de que $T < T_N$. Entonces se detecta la línea de resonancia paramagnética (línea de alto campo, figura 9).

El espectro a 9.5 GHz consta de una línea únicamente ya que la condición para la resonancia paramagnética se cumple con $H_i < H_{sf}$.

En la figura 11 mostramos la dependencia H_r vs T donde se puede apreciar el efecto de la forma de la muestra. De esta dependencia obtuvimos la constante K de anisotropía, y a partir de esta evaluación obtuvimos la dependencia del gap de energía con T que mostramos en la figura 12.

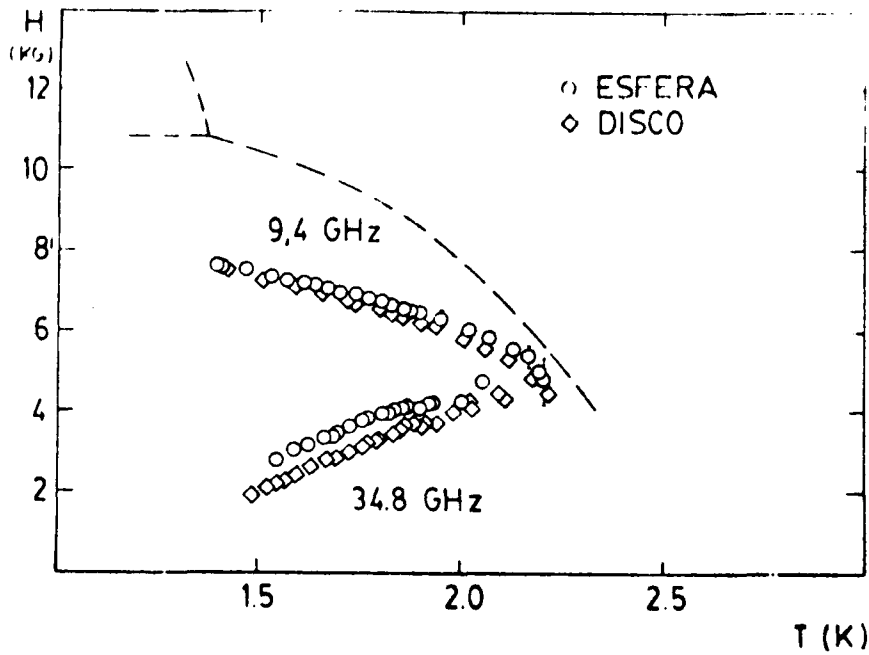


Figura 11

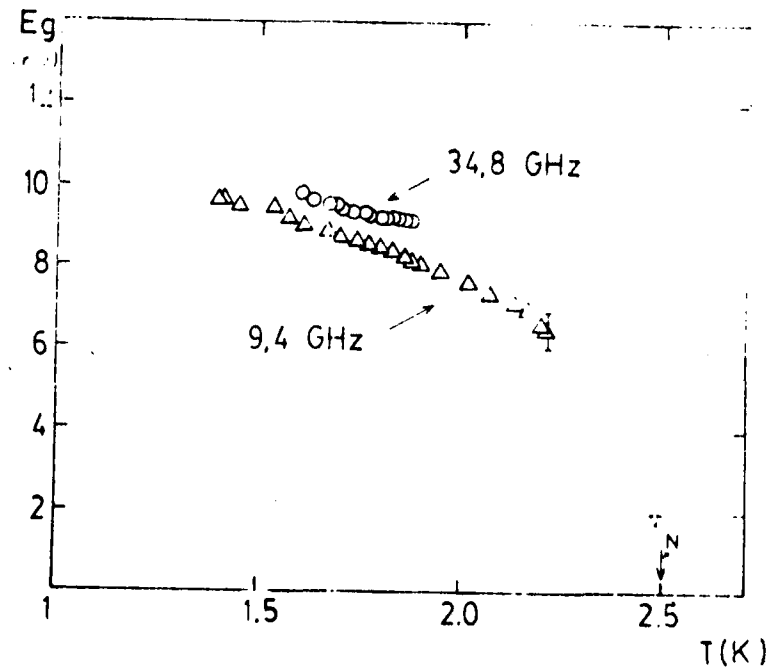


Figura 12

Vemos que existe una diferencia en la evaluación de E_g a partir de las mediciones de 9,5 GHz y 35 GHz. Nosotros la atribuimos a las deficiencias de nuestro modelo sobre la dependencia de M_1 y M_2 con H y T . A este respecto sería sumamente interesante contar con una medición independiente de estas magnitudes.

6. CONCLUSIONES

Hemos mostrado como puede usarse la técnica de Resonancia Magnética para estudiar materiales magnéticos, dando algunos ejemplos de su utilización para:

- 1) Determinar temperaturas de transición y dependencia de esta temperatura con el campo aplicado (o determinación del diagrama de fases magnéticas del compuesto).
- 2) Estudiar las condiciones de estabilidad de los dominios antiferromagnéticos.
- 3) Medir la dependencia con T del gap (E_g) en la relación de dispersión para magnones antiferromagnéticos.

REFERENCIAS

- 1 B.K. Tanner. Contemp. Phys. 20, 137 (1979).
- 2 H. Kronmüller, H.R. Hilzeinger, P. Monachesi y A. Seeger. Appl. Phys. 18, 183 (1979).

ASPECTOS INSTRUMENTALES DE LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Roberto C. Mercader

Laboratorio Mössbauer - Programa TENAES - CONICET
 Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas
 Universidad Nacional de La Plata.

En esta introducción se intenta dar una idea de las potencia y limitaciones de la Espectroscopia Mössbauer como técnica notable para el estudio de la materia condensada. Se presenta primeramente una descripción del tipo de instrumental más comúnmente utilizado para observar el efecto Mössbauer en distintos sistemas y luego se discute en relación a posibles experimentos cuáles son las reales posibilidades de la técnica, qué tipo de información brinda y cuál es el grado de dificultad que se puede encontrar al planear una medida Mössbauer de un sistema bajo estudio.

Obtención de absorción resonante gamma. Forma de línea.

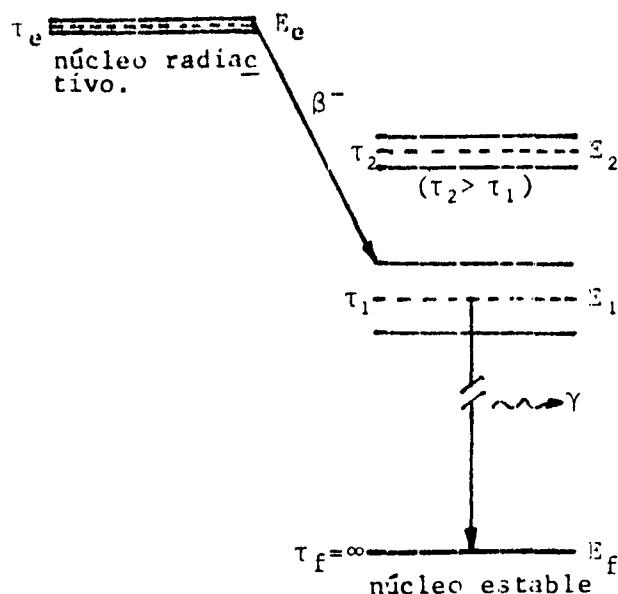
Por el principio de incerteza, los niveles nucleares en vez de dibujarse nítidamente, deberían representarse como una banda de ancho ΔE inversamente proporcional a su vida media τ , cumpliéndose que

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$$

puesto que la vida media del nivel puede ser considerada como el intervalo de tiempo disponible para medir la energía E . Weisskopf y Wigner¹ demostraron que en general para cualquier sistema cuántico cada fotón emitido cumple exactamente con la relación

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar$$

donde Γ es el ancho medio a mitad de altura de la línea espectral

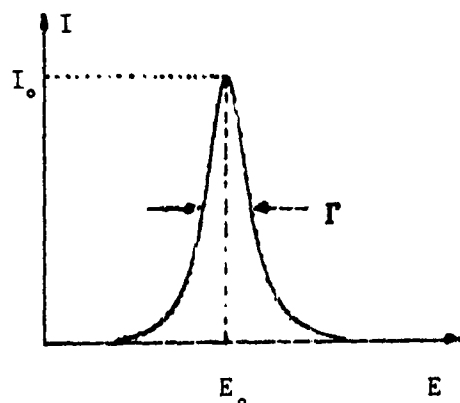


de emisión, llamado ancho de línea, y $\hbar = 2\pi \cdot \hbar$ es la constante de Planck. Así resulta que estados excitados de vidas medias muy largas tendrán rayos γ provenientes de ellos de anchos de línea muy estrechos y viceversa.

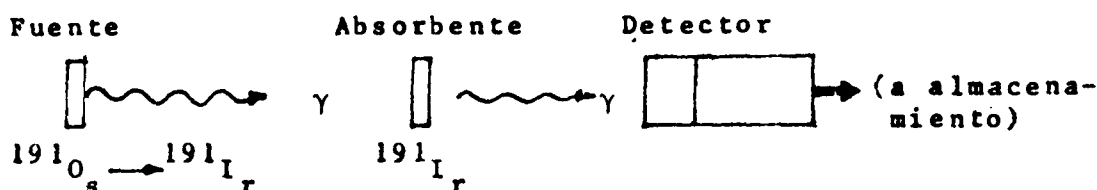
La dependencia con la energía de la intensidad emitida $I(E)$ es una curva Lorentziana o de Breit-Wigner², cuya expresión es de la forma

$$I = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

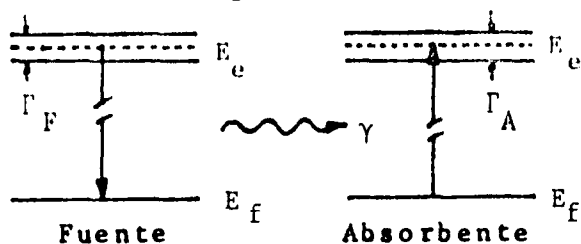
donde I_0 es la intensidad correspondiente a la energía más probable E_0 . De acá se deduce que en el mejor de los casos observaremos una Lorentziana de ancho Γ y no una emisión monocromática. En la práctica, sin embargo, para el caso de los fotones γ más comunes en la espectroscopía Mössbauer cuyas energías son mayores que ≈ 10 keV y con $\tau \approx 0,1$ μ s, no existe ningún detector que tenga una resolución en energías capaz de separar no ya la línea de ancho mencionado, $\Gamma \approx 10^{-9}$ eV, sino una 10^{10} veces más ancha. (La resolución de los mejores detectores de Ge es $\approx 10^2$ eV para $E \approx 6$ keV)³. Por otra parte, las interacciones hiperfinas del entorno químico de la muestra sobre los niveles nucleares, en la mayoría de los sistemas estudiados producen desdoblamiento o corrimientos de las líneas que son en general al menos del orden del ancho de línea.



¿Cómo observar pues la absorción resonante? Comencemos con la idea que llevó a Mössbauer a descubrirla⁴. El dispositivo experimental era como el de la figura:

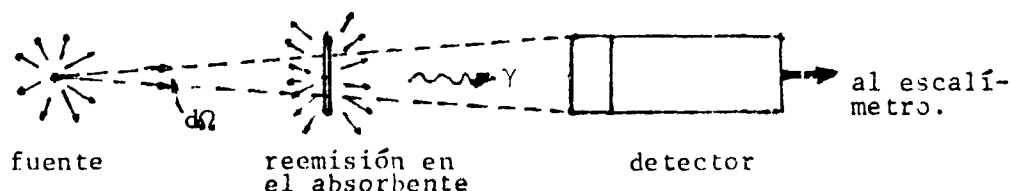


Si en el absorbente existen nucleídos exactamente iguales en entornos cristalinos y químicos exactamente iguales a los de la fuente, cuando ocurra una emisión resonante (donde el rayo γ se lleva toda la energía disponible, $E_\gamma = E_e - E_f$) con una probabilidad f_1 , aquéllos núcleos que absorban resonantemente,



con una probabilidad f_2 , (y reemitan un instante posterior) restarán con probabilidad $f_1 \times f_2$ rayos γ al haz que está incidiendo en el detector, ya que

el haz se recibe dentro de un estrecho ángulo sólido $d\Omega$ y la emisión se realiza isotrópicamente en 4π .



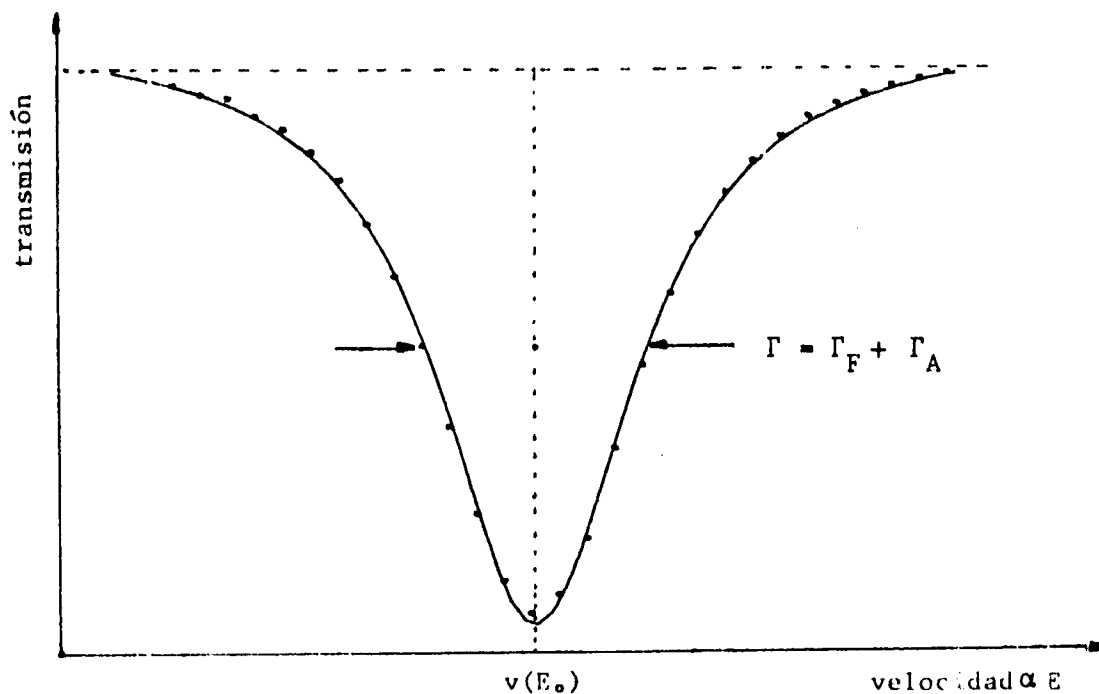
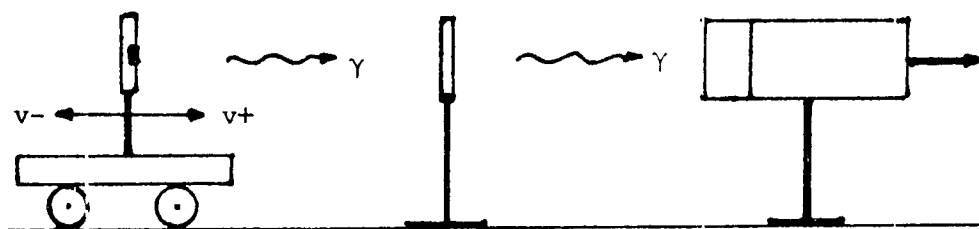
De modo que cuando haya absorción resonante encontraremos una disminución en el conteje de nuestro detector. Precisamente Mössbauer trabajando en 191r observó una disminución del orden de una parte en 10^4 y no la atribuyó a irregularidades experimentales, sino que fue capaz de investigar hasta las últimas consecuencias esa pequeña diferencia en sus experimentos.⁵⁻⁶

Si, bien no existe ningún detector que pueda resolver la diferencia de energías correspondiente a un ancho de línea es posible, sin embargo, alterar la energía de la radiación emitida en cantidades tan pequeñas como se desee merced al efecto Doppler. Efectivamente, en primer orden (aproximación no relativista) si la fuente está en movimiento respecto al sistema de laboratorio con una velocidad v , se observará una variación de su energía dada por

$$\delta E = v/c \cdot E_\gamma$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y E_γ la energía del fotón γ con fuente en reposo.

Unos pocos mm/s son suficientes para observar un aumento del conteje, lo que implica la pérdida de la resonancia. Acercando o alejando el emisor al absorbente a distintas velocidades v podremos entonces variar levemente la energía del fotón emitido y barrer todo el perfil de la curva $I(E)$. Como en el absorbente también hay una distribución Lorentziana de ancho de línea Γ_a para las energías de los rayos γ absorbidos⁷, encontraremos para una experiencia de transmisión como la de la figura, donde se mueva la fuente relativamente al absorbente a distintas velocidades v , una línea de absorción de ancho medio $\Gamma = \Gamma_f + \Gamma_a$, debido a que la suma de dos Lorentzianas es también una Lorentziana de ancho igual a la suma de los anchos de las componentes⁸.

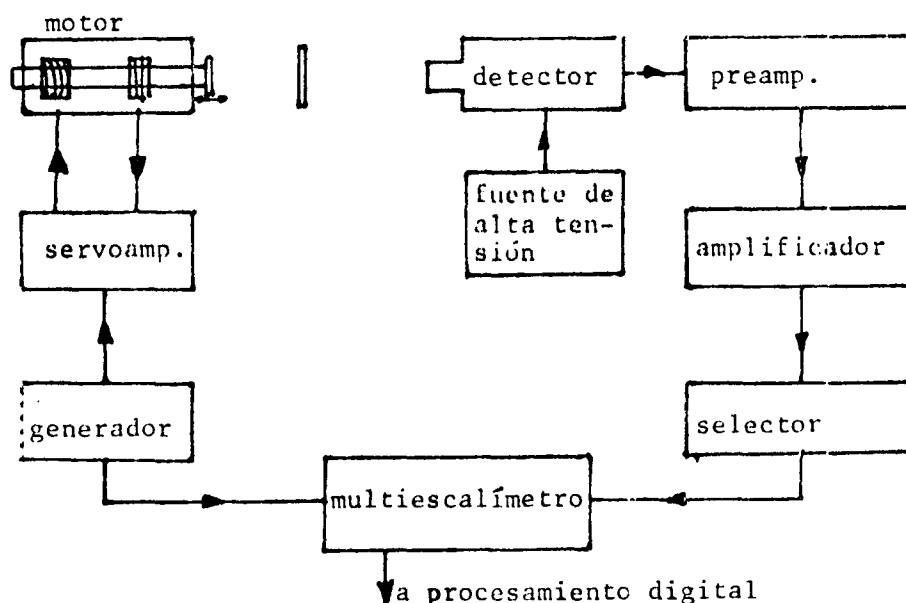


Un espectro Mössbauer se puede obtener entonces con una disposición experimental como la de la figura, y consiste en registrar la transmisión relativa de rayos γ a través del absorbente para distintas velocidades a las que se mueve la fuente. El rango de velocidades se elige de tal manera que se observen los perfiles de todas las líneas comprendidas por la interacción hiperfina en la muestra bajo estudio, que en la gran generalidad de los casos ocupará el lugar del absorbente.

Espectrómetros Mössbauer.

Las líneas Mössbauer se pueden generar de dos maneras diferentes³. Se puede mover la fuente a velocidad constante, o se puede variar la velocidad de la muestra permanentemente, ya sea a aceleración constante o de alguna otra forma conveniente (sinusoidalmente, por ejemplo).

El movimiento de la fuente se logra mediante un motor lineal (en los primeros instrumentos se utilizaban las bobinas móviles de altoparlantes⁹). Este consiste en un transductor, que es esencialmente una barra rígidamente unida a la muestra y también solidaria con una bobina que se puede mover a lo largo del eje dentro de la zona homogénea del campo magnético creado por un imán permanente.



Los dispositivos tienen también una bobina sensora que produce una señal proporcional a la velocidad con la que realmente se mueve el transductor.¹⁰ Esta señal sirve de retroalimentación al servoamplificador que la compara con la señal de entrada y modifica la onda entregada a la bobina motora de modo que el movimiento del transductor sea lo más fiel posible a la señal entregada por el generador.

Debido a la finitud del recorrido del transductor, necesariamente éste realiza un movimiento de ida y vuelta, y el conteo debe habilitarse solamente cuando la velocidad corresponda exactamente a la elegida en el caso de movimiento con velocidad constante. Si el movimiento se realiza a aceleración constante, el conteo debe enviarse a la dirección de memoria del multiescalímetro adecuada a la velocidad instantánea de la fuente. Se debe garantizar, además, que el mismo intervalo de velocidades sea almacenado en el mismo canal para todos los ciclos que dure la experiencia. En cualquiera de los dos casos esto se logra mediante pulsos de sincronismo que juntamente con la señal analógica se originan en el generador de onda. El multiescalímetro recibe por un lado los pulsos de sincronismo del generador, que le indican qué canal debe habilitar para el almacenamiento, y por otro los pulsos que provienen de la rama del conteo y . Esta consta de un detector (contador proporcional o cristal de INa(Tl) con fotomultiplicador), de un preamplificador, amplificador y un selector de pulsos. La misión de este último es la de dejar pasar sólo los rayos provenientes de la radiación y correspondientes a la transición donde puede operarse la resonancia, filtrando todos los otros posibles rayos y presentes en la fuente radiactiva proveniente de otros niveles.

Geometría de retrodispersión.

La conversión interna es un modo competitivo de desexcitación de los niveles nucleares de energía baja. Por la misma el núcleo transfiere su energía de excitación a un electrón del átomo el que es eyectado de inmediato. Si una vez producida la

absorción resonante γ y los electrones de conversión interna son detectados por un contador adecuado¹¹ se tiene lo que se denomina una experiencia Mössbauer con geometría de retrodispersión.^{12,13}

Limitaciones para la observación del efecto Mössbauer.

Las probabilidades de emisión y absorción resonante de fotones γ tienen ambas la misma dependencia con la energía del fotón γ y de $\langle x^2 \rangle$, la amplitud de vibración media cuadrática del átomo resonante en la dirección del rayo γ , pues tanto para la fuente como para el absorbente la probabilidad de emisión o absorción resonante, respectivamente, nos la da el factor f

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}$$

donde $k = E_\gamma / \hbar c$ es el número de onda del fotón de energía E_γ . (En general $\langle x^2 \rangle$ será distinta para la fuente que para el absorbente).

Esta dependencia exponencial de f con E_γ^2 y con $\langle x^2 \rangle$ es la que impone las máximas restricciones para la observación del efecto Mössbauer. En efecto, para que en un sistema dado el factor f no tenga valores despreciables se debe cumplir:

- 1) Que E_γ sea menor que ≈ 100 keV. La máxima energía para la que se ha observado el efecto Mössbauer es 187 keV para el ^{190}Os .
- 2) Debido a que $\langle x^2 \rangle$ aumenta con la temperatura las medidas Mössbauer no se pueden efectuar a altas temperaturas. En algunos sistemas particulares se ha llegado a medir a 1000 K, pero en general no se puede medir a temperaturas mayores que unas pocas decenas de grados por encima de la temperatura ambiente. Para sistemas con energías de ligadura débiles entre el átomo resonante y la red cristalina, donde consiguientemente $\langle x^2 \rangle$ es grande, es necesario enfriar el sistema a temperaturas de nitrógeno líquido o menores (por ejemplo en muchos sistemas biológicos¹⁹).

La condición 1) limita el número de radiaciones γ donde se podría observar el efecto Mössbauer a unas 100 transiciones nu-

cleares en unos 80 nucleídos de unos 43 elementos. Si además tenemos en consideración que:

- 3) Los anchos de línea de las transiciones γ no deben ser tan anchos que impidan observar las interacciones hiperfinas (τ del nivel < 1 ns) ni tan estrechos que se pierda la resonancia con facilidad por la gran complejidad experimental que lleva implícita su observación (τ del nivel > 200 ns).
- 4) A menos de trabajar al lado de una máquina aceleradora la vida media del padre radiactivo debe ser grande.
- 5) El isótopo donde se observe el efecto Mössbauer debe ser estable con abundancia natural apreciable; nos quedan de uso práctico unos 15 elementos donde el efecto Mössbauer se puede observar con facilidad. Estos son en orden de dificultad:

^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{83}Kr , ^{189}Os ,
 ^{121}Sb , ^{149}Sm , ^{181}Ta , ^{125}Te , ^{169}Tm ,
 ^{161}Dy , ^{129}I , ^{170}Yb , ^{99}Ru , ^{237}Np

Preparación de fuentes y absorbentes.

Las fuentes Mössbauer empleadas en los experimentos donde se estudian las interacciones hiperfinas en el absorbente deben hacerse procurando que los niveles nucleares no estén desdoblados por ninguna interacción hiperfina y que el factor f sea el más alto posible.

La primera condición se consigue ubicando el átomo radiactivo en una matriz no magnética de simetría cúbica (a fin de que no aparezcan gradientes de campo eléctrico). La segunda se logra utilizando matrices metálicas o compuestos de fuertes ligaduras químicas. La preparación se realiza en casi todos los casos mediante difusión controlada del átomo activo de modo que ocupe

posiciones sustitucionales en la red cristalina. La necesidad de contar con materiales muy puros y las estrictas condiciones en que se debe realizar la difusión hacen de la preparación de la fuente un problema experimental delicado.

La preparación del absorbente es, en cambio, relativamente sencilla. Estos pueden ser de muy diferentes tipos siendo posible fabricar buenos absorbentes a partir de láminas metálicas, polvos, mezclas con diluyentes sólidos inertes, mezclas con grasas inertes, líquidos congelados, soluciones congeladas, sólidos amorfos. El único parámetro a tener en cuenta es el espesor apropiado para cada caso,^{14,15} pero en general el absorbente requiere una preparación sencilla.

Experiencias con fuentes.

Existe un tipo de experiencias donde se estudia la interacción hiperfina sobre la fuente.¹⁶ En este caso es necesario que la línea del absorbente sea la no desdoblada. En esta configuración se prefiere enriquecer el absorbente en el isótopo resonante a fin de facilitar la observación del efecto. La preparación de la fuente exige trabajar con productos radiactivos pero es posible de esta manera aumentar el número de nucleídos donde se puede aplicar la técnica Mössbauer ya que se incluyen los padres radiactivos de los isótopos ya mencionados. Por ejemplo, es posible estudiar los campos hiperfinos que actúan sobre compuestos que contengan Co preparando fuentes con ^{57}Co ($\tau_{1/2} = 270$ días) y usando un absorbente enriquecido en ^{57}Fe sin campos internos.

Información que brinda la Espectroscopía Mössbauer.

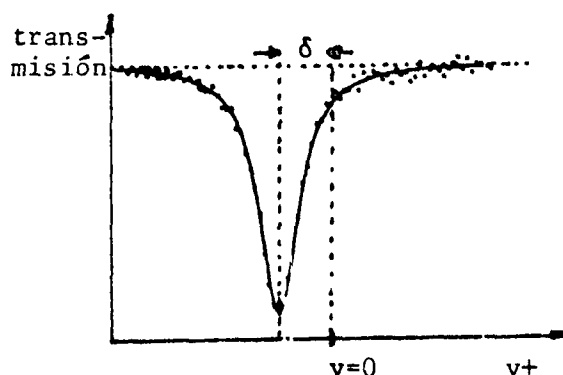
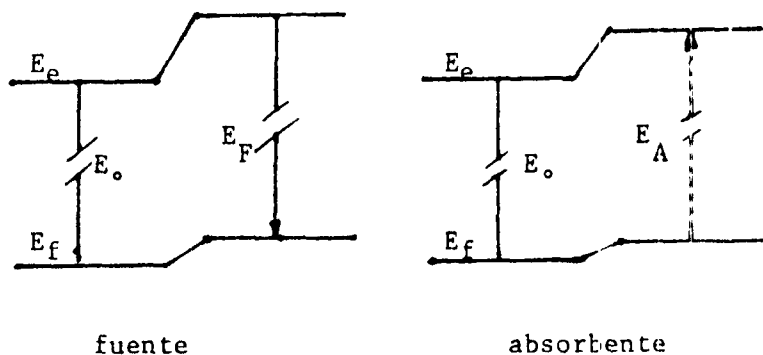
Veamos cuáles son los parámetros que se obtienen de una experiencia Mössbauer y qué información se consigue de ellos sobre la muestra bajo estudio.

a) Corrimiento isomérico.

El corrimiento isomérico está dado por

$$\delta = (2/3)\pi Ze^2 \left(|\psi_A(0)|^2 - |\psi_F(0)|^2 \right) \langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle$$

donde Ze es la carga del núcleo, $\langle r_e^2 \rangle$ y $\langle r_f^2 \rangle$ es el valor medio cuadrático del núcleo en los estados excitado y fundamental y $|\psi_A(0)|^2$ y $|\psi_F(0)|^2$ son las densidades electrónicas en la posición del núcleo en el absorbente y la fuente respectivamente. El corrimiento isomérico mide la diferencia de densidades electrónicas s (y un pequeñísimo porcentaje de $p_{1/2}$) dentro del volumen nuclear entre la fuente y el absorbente. A través del apantallamiento de los electrones producido por los electrones con $l \neq 0$, (los electrones d en los metales de transición, por ejemplo) es también sensible al estado de oxidación del átomo Mössbauer. Una variación de los electrones s en la

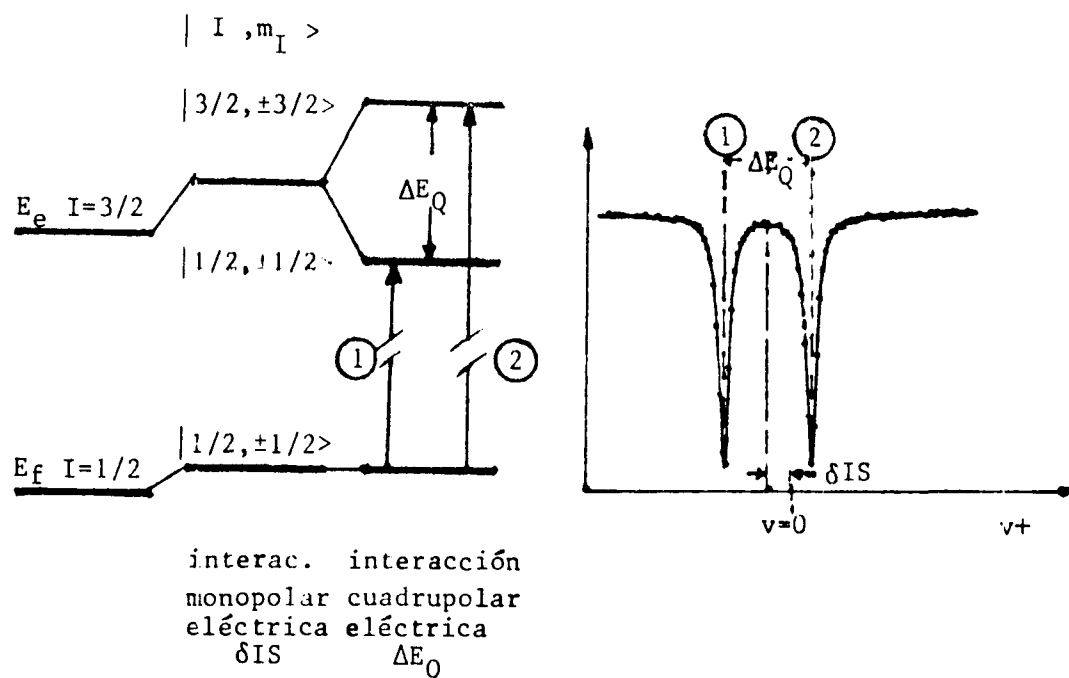


banda de valencia también influirá sobre el corrimiento isomérico¹⁷ por la influencia directa que tiene sobre $|\psi(0)|^2$. Resulta ser también el corrimiento isomérico sensible a las ligaduras químicas⁷, a la valencia, al número de ligandos, a la electronegatividad y a la presión a la que se encuentre la muestra.¹⁸

b) Desdoblamiento cuadrupolar.

El desdoblamiento cuadrupolar aparece cuando actúa sobre el núcleo un gradiente de campo eléctrico no nulo. Para transiciones entre estados nucleares de spin $I = 3/2$ a $I = 1/2$ (por ejemplo el ^{57}Fe y el ^{119}Sn) por ser el momento cuadrupolar nuclear nulo para $I \leq 1/2$ sólo se desdobla el nivel con spin

$I = 3/2$ dando lugar a dos estados de valores $E_Q = \pm (1/4) eQV_{zz} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$



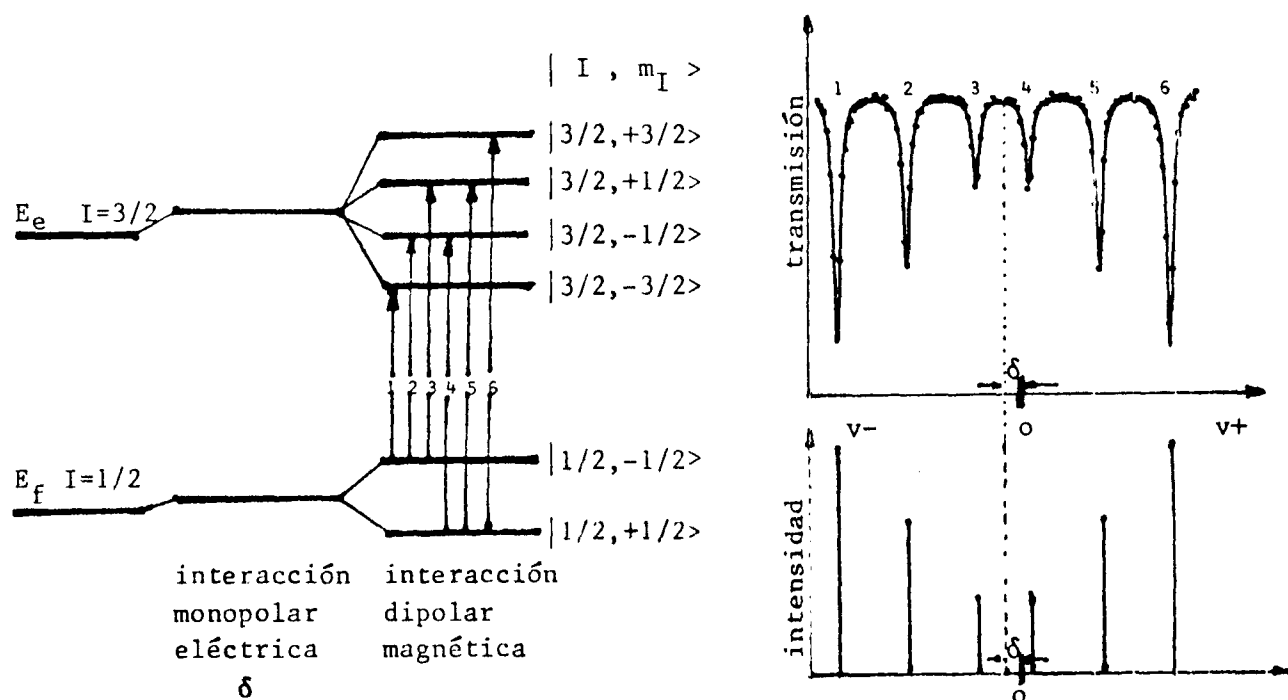
El espectro muestra entonces un doblete correspondiente a las transiciones $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ y $(\pm 1/2, \pm 1/2)$. El desdoblamiento cuadrupolar nos informa de la simetría del sitio donde está el átomo resonante, siendo mayor cuanto mayor sea el gradiente producido por entornos de simetrías menores que cúbica o por las estructuras electrónica o molecular.⁹ Las intensidades relativas de las líneas, iguales para muestras policristalinas, también brindan información sobre la orientación de la componente principal V_{zz} del gradiente de campo eléctrico relativa al haz γ .⁷

c) Interacción hiperfina magnética.

Un campo magnético hiperfino actuando sobre el núcleo levanta completamente la degeneración de los subniveles magnéticos por efecto Zeeman nuclear. Los autovalores de la energía para un campo H están dados por

$$E_{m_I} = -g_n \beta_n m_I H$$

donde m_I es el número cuántico magnético, g_n es el factor de Landé nuclear (que en el caso del ^{57}Fe tiene valor negativo para el estado excitado y positivo para el fundamental) y $\beta_n = e\hbar/2Mc$ es el magnetón nuclear (M = masa del núcleo). Se muestra en la figura el caso para un campo H actuando sobre un núcleo de ^{57}Fe . La transición γ tiene una multipolaridad $M1$ y las transiciones permitidas siguen las reglas de selección para transiciones dipolares magnéticas $\Delta m = 0, \pm 1, \Delta I = 1$, generándose así seis posibles transiciones permitidas. Las intensidades relativas para orientación isótropa del campo magnético con respecto a la propagación de la radiación γ (dominios orientados al azar) se determinan a partir de los cuadrados de los coeficientes de Clebsch-Gordan y son 3:2:1:1:2:3.



El desdoblamiento magnético hiperfino permite determinar el campo magnético efectivo que actúa sobre el núcleo y a través de las relaciones de intensidades se puede estudiar la estructura magnética de la muestra con gran facilidad.

Vale la pena resaltar cuál es la magnitud de las interacciones que estamos estudiando. Si la figura del desdoblamiento

to producido sobre los niveles nucleares por el campo hiperfino magnético fuera dibujada a escala y la separación entre los estados correspondientes a $I=3/2$ fuera de 2,24 mm, en la figura las líneas que representan las transiciones y deberían tener una longitud igual a la distancia Tierra-Luna. Medir este efecto sería equivalente a medir cuánto cambia la línea de flotación de un barco de 10000 toneladas cuando se le agrega un peso de 75 mg. Con el efecto Mössbauer esto es posible, y aún se han medido diferencias 10^{-3} veces menores.²⁰⁻²²

d) Factor f.

El factor de Lamb-Mössbauer, o factor f, informa de la amplitud de vibración del átomo en la red. Esta información permite discernir sobre las propiedades de dicha red. Así por ejemplo, se encuentra que f depende del tamaño del precipitado donde esté situado el átomo Mössbauer o de la energía de ligadura de dicho grano a un sustrato siendo esta información inestimable en estudios de corrosión o de catálisis.²³

e) Corrimiento Doppler de segundo orden.

El corrimiento Doppler considerado en segundo orden de aproximación tiene un término proporcional a la velocidad media cuadrática del átomo alrededor de su posición de equilibrio $\langle v^2 \rangle$. Este aparece como superpuesto al corrimiento isomérico.^{24,25} Su determinación permite sacar conclusiones del espectro de fonones de la red donde se encuentre inmerso el átomo Mössbauer.

Estos dos últimos parámetros no son de una determinación experimental tan sencilla como los provenientes de las interacciones hiperfinas mencionadas en a), b) y c).

Debido al corto espacio disponible no es posible describir todas las aplicaciones ni pormenores de la técnica Mössbauer. Han aparecido últimamente sin embargo excelentes libros^{17, 26, 27} y revisiones^{6, 23, 19} donde se puede consultar detalles específicos con aplicaciones a múltiples campos de la investigación.

Resumen

A los efectos de brindar una idea global de las posibilidades y limitaciones de la técnica incluimos el siguiente cuadro:

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

- 1) Técnica microscópica. El núcleo atómico es la sonda. Por esto:
 - a) Es suficiente una baja concentración de átomos resonantes

$0,1\%$ para absorbentes
 $p.p.m.$ para fuentes
 - b) No requiere acoplamientos colectivos entre átomos resonantes.
 - c) Permite el estudio de cinéticas de reacción.
 - d) Es sensible a fenómenos dinámicos (saltos electrónicos, intervalencias, difusión, relajación).
 - e) Es sensible a ordenamientos de corto alcance (estudio de amorfos).
 - f) Los espectros se componen por la superposición de los provenientes de cada especie química presente en la muestra.
- 2) A través de la medida del campo hiperfino local (δIS , ΔQ y H)
 - a) Se puede determinar la densidad electrónica en distintos puntos de la muestra (exclusivo del efecto Mössbauer).
 - b) Se puede determinar la influencia de la presión sobre la muestra.
 - c) Es sensible a: distorsiones de red, cambios de fase, ligaduras químicas, localización de la sonda, presencia de impurezas o defectos en la muestra, textura, presencia y orientación de campos magnéticos externos, carácter magnético de la muestra.
- 3) Juntamente con la determinación de la fracción de átomos libres de retroceso y del corrimiento Doppler de segundo orden (parámetros de la técnica Mössbauer).
 - a) Permite determinar el apartamiento medio cuadrático del átomo de su posición de equilibrio $\langle x^2 \rangle$ e inferir el carácter del acoplamiento a sus vecinos más próximos.

- b) Es sensible al espectro de fonones de la muestra a través de $\langle v^2 \rangle$.
- c) Es sensible al carácter superficial o volumétrico de la sonda.
- d) Es sensible al tamaño de grano, partícula o precipitado donde se encuentre la sonda.

Ventajas:

- a) Técnica no destructiva, permite el estudio de reacciones durante su producción.
- b) A través de la conversión interna permite estudiar superficies selectivamente.
- c) Los absorbentes son de fácil preparación con poca muestra (20mg)
- d) Instrumentación sencilla y poco costosa.

Limitaciones:

- a) Limitado número de isótopos (alrededor de 15 de uso frecuente)
- b) La muestra debe ser sólida.
- c) Para temperaturas mayores de unos 300°C la medición es difícil en la mayoría de los sistemas.
- d) En algunas aplicaciones hay que proceder al enriquecimiento isotópico.
- e) La fuente radiactiva debe ser renovada periódicamente.

REFERENCIAS

1. V.Weisskopf & E.Wigner, Z.Phys.63(1930)54 y Z.Phys.65(1930),18.
2. G.Breit & E.Wigner,Phys.Rev.,49(1936)519.
3. G.K.Shenoy & F.E.Wagner ed.,Mössbauer Isomer Shifts,North Holland,1978.
4. R.L.Mössbauer, Z.Phys.151(1958)124.
5. U.Gonser,ed.,Mössbauer Spectroscopy,Springer Verlag,1975.
6. R.L.Mössbauer,Hyperfine Int.,13(1983)3
7. V.Goldanskii & R.Herber,Chem.App.of Möss.Spect.,Academic Press,1968.
8. S.Margulies & J.Ehrman,Nuc.Instr. Meth.12(1961)131
9. D.Rubin,Rev.Sci.Instr.33(1962)1358.
10. D.Clark,A.W.Nichol & J.S.Carlow,J.Sci.Inst.,44(1967)1001.
11. E.Kankeleit,Z.Phys.164(1961),442
12. H.Frauenfelder,The Mössbauer Effect,W.A.Benjamin,1962.
13. A.J.Boyle & H.E.Hall,Repts.Prog.in Phys.,25(1962)441
14. S.L.Ruby & J.M.Hicks,Rev.Sci.Inst.33(1962),27
15. S.Margulies,P.Debrunner & H.Frauenfelder,Nuc.Inst.Meth.,21(1963)217.
16. N.N.Greenwood & T.C.Gibb,Mössbauer Spectroscopy,Chapman & Hall,1971.
17. P.Gütlich,R.Link & A.Trautwein,Möss.Spec.and Trans.Met.Chemistry,Springer,1978.
18. R.V.Pound,G.B.Benedek & R.drever,Phys.Rev.Lett.7(1961)405
19. R.L.Cohen,ed.,Applications of Mössbauer Spectroscopy,Academic Press,1976.
20. R.V.Pound & J.L.Sneider,Phys.Rev.140(1965)B788.
21. T.E.Cranshaw & J.Schiffer,Proc.Phys.Soc.84(1964)245
22. R.C.Mercader & T.E.Cranshaw, J.Phys.F,5(1975)L124.
23. J.A.Dumesic & H.Topsoe, Adv.Catal.,26(1977)121.
24. R.V.Pound & G.A.Rebka,Phys.Rev.Let.,4(1960)274
25. B.D.Josephson,Phys.Rev.Let.,4(1960),341
26. B.V.Thosar & P.Iyengar,ed.,Advances in Mössbauer Spectroscopy,Elsevier,1983.
27. Handbook of Spectroscopy Vol.III,Ed.J.Robinson,CRC Press,1981.

Modos semi-externos y la RCN

Cecilia E. González, Daniel J. Pusiol y Aldo H. Brunetti

En el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del IMAF se está estudiando actualmente la dinámica de las moléculas en cristales moleculares a través de la medición de la dependencia con la temperatura de los parámetros de la RCN en núcleos de ^{35}Cl . Los sistemas elegidos son los cristales moleculares derivados del benceno, que tienen la particularidad de poseer un grupo molecular sustituyente con un peso molecular considerable frente al peso del resto de la molécula. Es así como en las moléculas estudiadas se pueden distinguir dos subgrupos de átomos cuyas estructuras individuales serían más rígidas que la de la molécula completa, ya que dichos subgrupos estarían enlazados por una ligadura débil susceptible de tener movimientos. Los compuestos estudiados hasta el presente son los que pertenecen a una de estas dos familias: $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$ ó CH_3 y también los $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$, donde $\text{X} = \text{Cl}$ ó H . (3)-(6).

Se ha observado que, en los compuestos mencionados, el comportamiento de los parámetros de la RCN presenta anomalías notables a partir de una dada temperatura crítica. Estos comportamientos no se ajustan a las predicciones de los modelos existentes que explican la relajación nuclear y son la base de la formulación de un modelo de la relajación que contempla la aparición de movimientos moleculares térmicamente activados en los cuales la molécula ya no se comporta como un cuerpo rígido.

1- Equipo experimental

Los tiempos de relajación fueron medidos utilizando un espectrómetro de pulsos de RCN, diseñado para observar las señales de resonancia de los núcleos de Cl , y que fuera construido en este Laboratorio (1). Permite irradiar las muestras con pulsos de radiofrecuencia y estudiar luego la señal respuesta, inducida en la bobina portamuestra. La aplicación de sucesivos pulsos separados entre sí por intervalos de tiempo τ que pueden variarse externamente, da como resultado una señal nuclear que es función de la separación τ . Del registro de esta señal es que se obtiene información sobre la magnitud del tiempo de relajación.

Dependiendo del rango de variación con la temperatura del tiempo de relajación spin-red, T_1 , es que han sido empleados diferentes métodos de medición. En los compuestos mencionados en este trabajo, han debido utilizarse los métodos de pulsos continuos, dos pulsos y tres pulsos. El tiempo de relajación spin-spin, T_2 , se midió siempre con el método de dos pulsos sobre el eco de spin.

Mediciones precisas de la frecuencia de resonancia fueron obtenidas con un oscilador superregenerativo. La técnica de medición se basa en la superposición, en la pantalla del osciloscopio, de la señal nuclear con otra externa.

La temperatura de las muestras puede variarse desde el exterior y ser mantenida constante dentro de la décima de grado entre los 80 °K y 300 °K.

2- Resultados y discusión

2.1 Dependencia de la frecuencia de resonancia con la temperatura

Algunos de los compuestos estudiados presentan varias fases cristalinas en el rango de temperaturas accesible al equipo experimental. Esto permitió registrar ν_Q en función de la temperatura en cada una de las fases. Se procedió de manera análoga con los compuestos que poseen más de una línea de resonancia por tener en su celda unidad núcleos de ^{35}Cl ubicados en sitios físicamente inequivalentes.

En todos los casos se obtuvo un comportamiento normal para $\nu_Q(T)$, es decir una dependencia suave con la temperatura y que sólo acusa cambios abruptos cuando la muestra analizada está sufriendo un cambio de fase cristalina.

Del registro de este parámetro pudo obtenerse más información sobre la dinámica molecular. Un análisis diferencial del comportamiento de $\nu_Q(T)$ en los compuestos en que se obtuvieron datos experimentales de más de una fase cristalina o bien de dos líneas de resonancia, acusa la presencia de ciertas anomalías. Según el modelo de la molécula rígida se esperaría que la función $\Delta\nu(T) = \nu_\alpha(T) - \nu_{\alpha'}(T)$, donde α y α' representan dos fases cristalinas cualesquiera, que compara el comportamiento de la frecuencia de resonancia en las distintas fases dependiera de la temperatura como un polinomio de grado dos

$$\Delta\nu_Q(T) = \Delta\nu_e + AT + BT^2 \quad (1)$$

donde $\Delta\nu_e$ es la diferencia de frecuencias en ausencia de movimientos moleculares; el factor A está relacionado esencialmente con el contenido armónico de las oscilaciones torsionales, ω_1 , y el factor B además tiene en cuenta a los co-

eficientes de temperatura g_i de las frecuencias de oscilación de los modos externos y a través de estos se relaciona con las anarmonicidades del potencial cristalino. Como puede verse en la figura 1, no aparece tal comportamiento parabólico para todo el rango de temperaturas. En cambio pueden distinguirse allí tres zonas: parábolas en las zonas I y III correspondientes a las temperaturas extremas, conectadas de manera suave por los puntos experimentales intermedios, zona II.

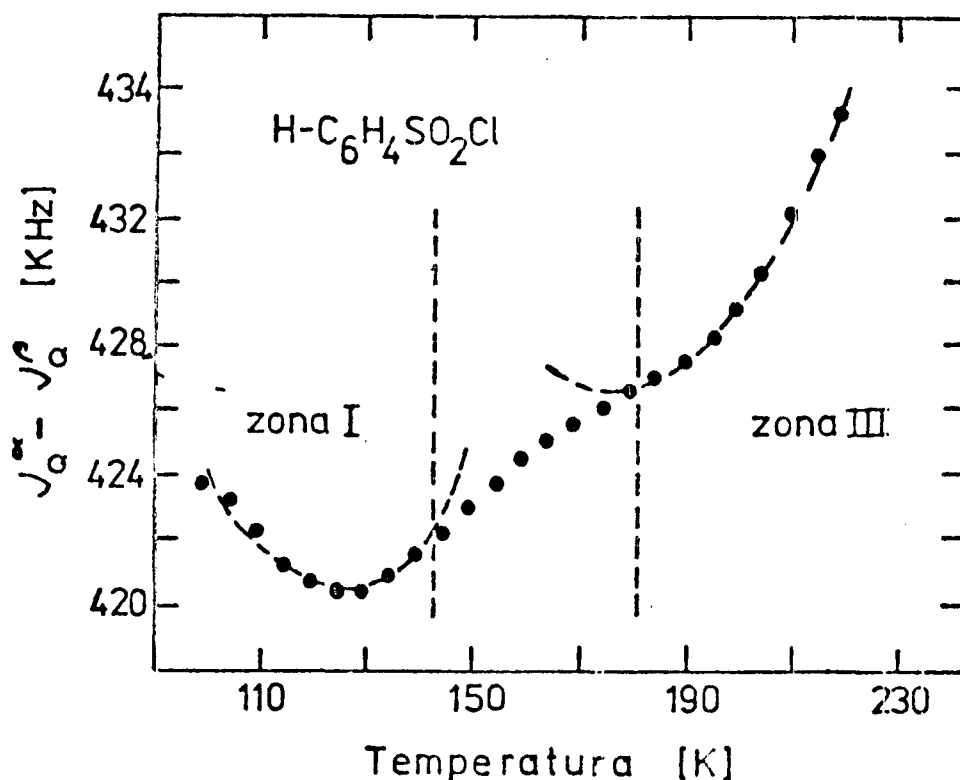


Figura 1: Dependencia con la temperatura de la diferencia de frecuencias entre las fases α y β del $\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$; las curvas de trazos muestran las parábolas que ajustan los puntos en las zonas I y III.

Este gráfico corresponde a la diferencia de frecuencias entre las fases α y β del cloruro de sulfonil p-tolueno pero este caso es un ejemplo típico de lo que se encuentra entre las distintas fases en otros compuestos. Este comportamiento sugiere que es incorrecto considerar que las moléculas se mueven como cuerpos rígidos en todo el rango de temperaturas; aún así el modelo de la molécula rígida describe adecuadamente a $\Delta\nu_\lambda(T)$ en las zonas I y III pero se hace necesario considerar que en cada zona son distintos los movimientos que influyen en $\nu_0(T)$ en cada fase, cambia de una zona a la otra.

El análisis de los coeficientes de la parábola de ajuste en cada zona

permite obtener conclusiones sobre las frecuencias de los movimientos moleculares que más afectan a $\nu_Q(T)$. En el siguiente cuadro se resumen los resultados obtenidos del análisis diferencial en las zonas I y III en las distintas fases del cloruro de sulfonil p-tolueno:

Frecuencias torsionales promedio extrapoladas a 0°K		Coeficiente de temperatura promedio	
Zona I	Zona III	Zona I	Zona III
γ α β	α γ β	β α γ	β γ α

MAYOR
MENOR

Es interesante notar que a partir de estos resultados podría proponerse que la fase β que posee los menores valores de frecuencias torsionales y los mayores valores de g_i , sería por lo tanto la fase menos compacta y en la que el potencial cristalino presentaría mayores anarmonicidades.

En resumen, se ha visto que en cierto rango de temperaturas falla la aproximación parabólica de la función diferencia de frecuencias, en consecuencia ya no puede considerarse a la colécula como un cuerpo rígido para todas las temperaturas; además este efecto no puede ser atribuido a ningún cambio de estructura cristalina ya que, como se mencionó, no aparecen cambios abruptos en la dependencia con la temperatura de la frecuencia de resonancia. La clasificación de las libraciones moleculares en internas y externas solamente puede realizarse en las zonas I y III; además los movimientos moleculares involucrados en esta clasificación en una zona, deberán ser distintos de aquellos que corresponden a la otra zona, tal como lo indican los diferentes coeficientes de los términos en T y T^2 .

Para bajas temperaturas se deduce del comportamiento parabólico de $\Delta\nu_Q(T)$ que los efectos de los modos internos sobre la frecuencia de RCN en todas las fases se cancelan entre sí; cuando la temperatura alcanza un valor crítico la aproximación de la molécula rígida falla y los efectos de los modos de vibración intramoleculares ya no se cancelan en $\Delta\nu_Q(T)$. En aquella etapa en que la molécula no puede ser ya considerada como un cuerpo rígido, podrán aparecer uno ó más modos de oscilación internos que comenzarán a hacerse dependientes de la temperatura. A tales modos de vibración se les ha llamado en estos trabajos "modos de oscilación semi-externos". Para altas temperaturas de nuevo podrá esperarse un comportamiento de tipo parabólico pero con diferentes valores de

los parámetros A y B.

El análisis diferencial efectuado nada dice sobre si la anomalía aparece en todas las fases cristalinas ó sólo en una de ellas. Un análisis individual podría discernir esta cuestión. Parece entonces adecuado estudiar la función derivada segunda de la frecuencia de RCN con respecto a la temperatura. Según el modelo de la molécula rígida (3) esta función de la temperatura debería presentar un solo mínimo en la región de temperaturas intermedias, tal como puede verse en la figura 2 donde se muestra el caso del p-diclorobenceno. Pero es distinto lo que se obtiene en todas las líneas de resonancia que pertenecen a los compuestos analizados que poseen un grupo sustituyente pesado en sus moléculas.

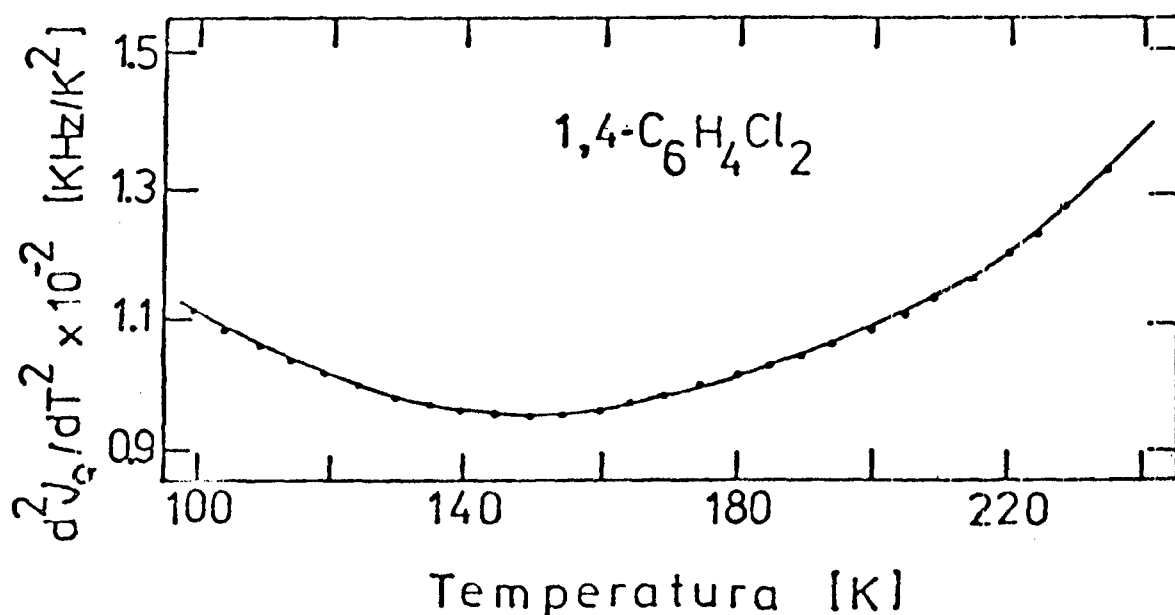


Figura 2 : Comportamientos con la temperatura de $d^2\nu_Q(T)/dT^2$ en el p-diclorobenceno.

Una forma característica de esta función es la que se muestra en la figura 3 en donde la curva experimental presenta más de un mínimo en el rango comprendido entre 150 °K y 180 °K. Todos los gráficos de esta función correspondientes a los distintos compuestos presentan el mismo tipo de anomalía, difiriendo solamente en el rango de temperaturas en que la curva experimental se aparta de la parábola o bien en la cantidad de mínimos que dichas curvas poseen.

Al igual que en el caso del análisis diferencial de la frecuencia de RCN, esta discrepancia puede explicarse como el efecto que causaría al aparecer un nuevo modo del movimiento molecular, o bien al producirse un fuerte cambio en la dependencia con la temperatura de la frecuencia de uno o más modos de oscilación. Así, la aparición de un modo de vibración semi-externo haría que se modifiquen los efectos que los movimientos moleculares causan sobre la frecuencia de RCN; de esta forma para temperaturas superiores a un cierto valor crítico, T_c , un modo de vibración interno pasa a formar parte del conjunto de modos externos, reflejándose este hecho en la anomalía en la función diferencia de frecuencias.

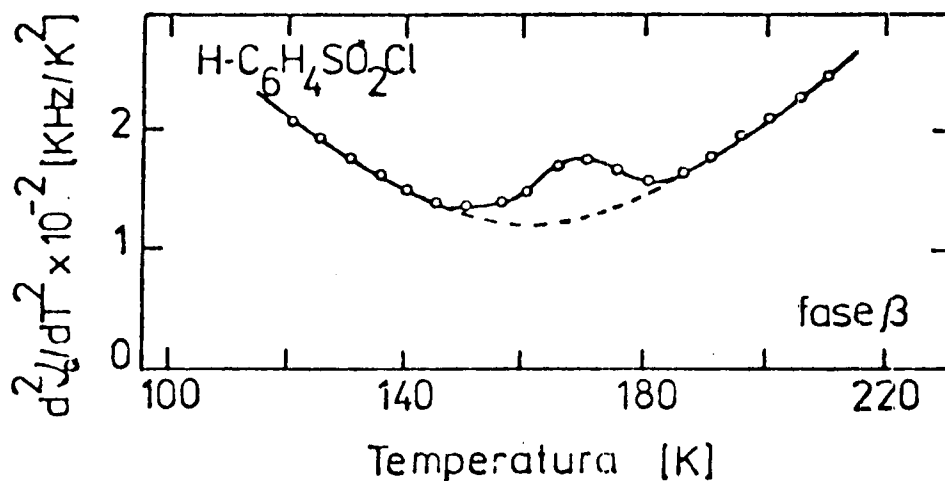


Figura 3 : Comportamiento con la temperatura de $d^2\nu_Q(T)/dT^2$ en la fase β del cloruro de sulfonil benceno

Se contempla ahora la posibilidad de aparición de más de un modo semi-externo. De suceder esto, al alcanzar la muestra el valor más bajo de T_c , se dispara el modo semi-externo correspondiente y en consecuencia aparece un comportamiento anómalo de $\Delta\nu_Q(T)$; para temperaturas ligeramente superiores, esta función vuelve a tener una dependencia de tipo parabólico con T hasta que se llega al valor de T_c inmediato superior. En tal situación se produce nuevamente una transición entre las magnitudes de los coeficientes de la parábola que ajusta a $\Delta\nu_Q(T)$, debido a la aparición de otro modo semi-externo. Cuando todos estos modos han sido activados, es posible reclasificar las vibraciones de la molécula en internas y externas, tomando ahora como cuerpo rígido al grupo de átomos dentro de la molécula que contiene al núcleo resonante.

Entonces en aquellos compuestos en los cuales aparecen los modos de vibración semi-externos, será posible construir la función $\Delta\nu_Q(T)$ mediante fragmentos de parábolas conectados entre sí. En consecuencia la derivada primera con respecto a la temperatura de tal función deberá aparecer como una línea quebrada en cada valor de T_c .

En la figura 4 se han graficado las derivadas primeras de $\Delta\nu_Q(T)$ obtenidas cada una de comparar las frecuencias de RCN asignadas a cada línea de resonancia en el cloruro de sulfonil p-clorobenceno, correspondiendo cada curva a una fase diferente. Un análisis similar en otros compuestos arroja resultados análogos al mostrado en esta figura.

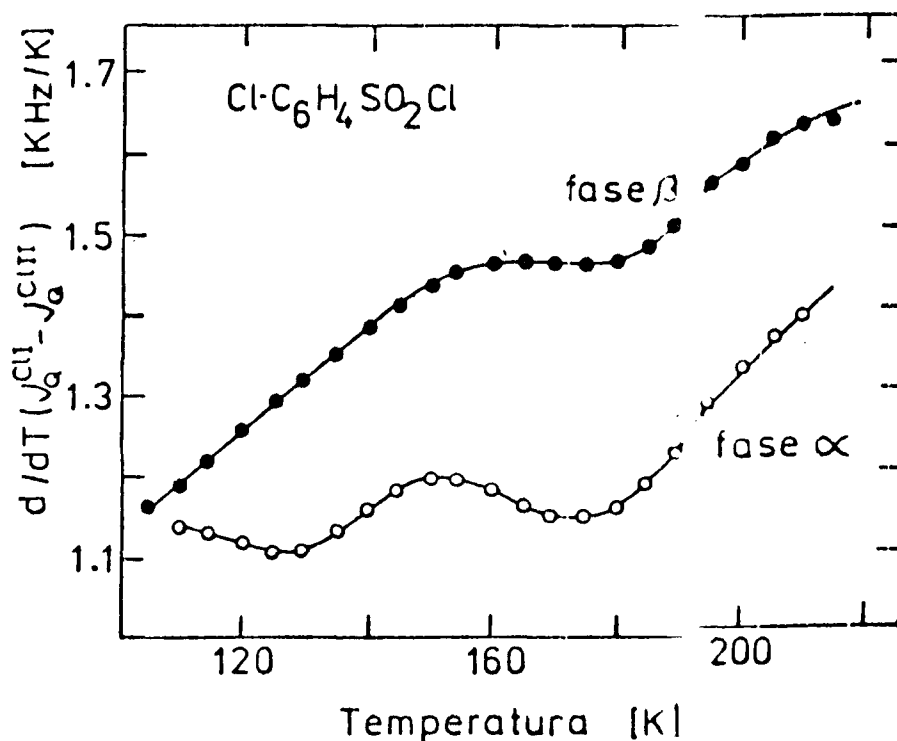


Figura 4 : Derivada primera de las diferencias de frecuencias de RCN en el $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$. Las rectas quebradas indican la posibilidad de conectar las zonas de $\Delta\nu_Q(T)$ por medio de parábolas.

De la observación de las temperaturas críticas en que aparecen los movimientos semi-externos en las distintas fases cristalinas, se podría concluir que la estructura cristalina no es la que principalmente define cada T_c , sino que más bien permite que se active o no un modo semi externo en particular.

2.2 Dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura.

Se realizaron mediciones del tiempo de relajación spin-red, T_1 , en función de la temperatura en compuestos del tipo $X-C_6H_4-SO_2Cl$ y $X-C_6H_4-CH_2Cl$. Todas las líneas de resonancia muestran un comportamiento que se aparta evidentemente del resultado que se esperaría según los modelos de relajación tradicionales (ver Fundamentos de la RCN).

La figura 5 muestra un gráfico característico de los valores experimentales de T_1 en función de la temperatura. Se puede ver que cerca de los 200 °K la pendiente de la curva aumenta notablemente, apartándose de la forma de dependencia con T predicha por el modelo de la molécula rígida. Se podría pensar en atribuir tal anomalía a la aparición de semi-rotaciones del grupo sustituyente, pero cuando se da este tipo de fenómeno también se produce a la misma temperatura un decaimiento brusco del valor del tiempo de relajación spin-spin. En ninguno de los compuestos analizados aparece tal cambio en T_2 , sino que éste se mantiene aproximadamente constante o al menos sin ninguna tendencia en todo el rango de temperaturas.

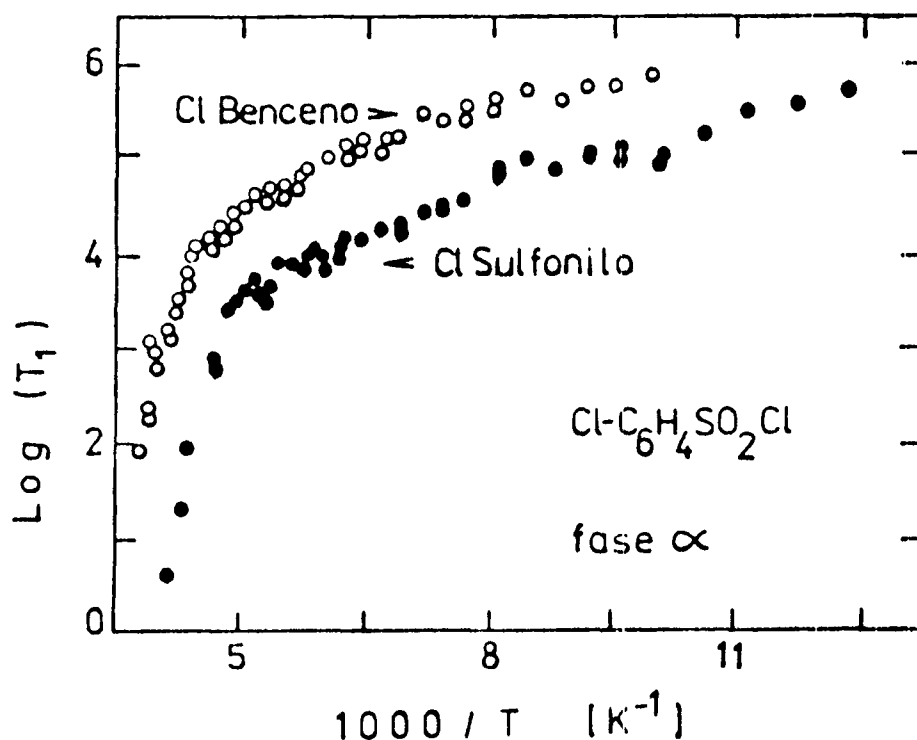


Figura 5 : Comportamiento de $T_1(T)$ correspondiente a las líneas cuadrupolares de la fase α del cloruro de sulfonil benceno.

3- El Modelo de la molécula semi-rígida

3.1 Relajación spin-red.

El hecho que las oscilaciones semi-externas aparezcan a temperaturas mayores que una crítica, nos lleva a pensar que cuando $T < T_c$ el único mecanismo que contribuye a la relajación es el de las libraciones producidas por las oscilaciones torsionales. Para $T > T_c$ se puede postular la aparición de un nuevo mecanismo de relajación que consiste en una clase diferente de libraciones, esta vez debidas a transiciones entre los niveles de energía de la molécula que realiza movimientos semi-externos.

Se pueden formalizar estos conceptos asumiendo que para $T \ll T_c$, los tiempos de vida media de los niveles de energía del oscilador que representa a las vibraciones semi-externas son muy largos, pero que luego alcanzan un valor constante a medida que aumenta la temperatura. Considerando que los modos semi-externos son térmicamente activados, se puede proponer que el tiempo de vida media es :

$$\tau_r = \tau_{or} (1 + A \exp(V_0/RT)) \quad (2)$$

donde V_0 es la energía de activación y A es un coeficiente que depende de "cómo" está activado el modo semi-externo.

Se propone también que las oscilaciones semi-externas no se acoplan con las oscilaciones torsionales de la molécula y en consecuencia ambas contribuyen independientemente al tiempo de relajación spin-red, haciendo posible escribir la siguiente expresión para la probabilidad de transición nuclear:

$$1/T_1 = (1/T_1)_{tors} + (1/T_1)_{s-ext.} \quad (3)$$

donde $(1/T_1)_{tors}$ es la contribución debida a las oscilaciones torsionales de la molécula y $(1/T_1)_{s-ext.}$ es la debida a las oscilaciones semi-externas. Entonces, asumiendo que las transiciones entre los niveles de energía son aleatorias, se puede calcular la contribución $(1/T_1)_{s-ext.}$ con el mismo tratamiento formal usado por Woessner y Gutowsky (4). De esta manera en la zona de altas temperaturas se puede escribir a $T_1(T)$ como

$$1/T_1 = aT^{\lambda_1} + bT^{\lambda_2} (1 + A \exp(V_0/RT))^{-1} \quad (4)$$

Los parámetros λ_1 y λ_2 reflejan información relacionada con las frecuencias de oscilación torsional y semi-externa respectivamente; los coeficientes a y b contienen información sobre el tiempo de vida media del estado fundamental de los osciladores torsionales y semi-externos respectivamente.

3.2 Frecuencia de resonancia

Se ha mostrado ya que la teoría de Bayer-Kushida para la dependencia con la temperatura de la frecuencia de RCN no puede explicar el comportamiento de la misma en todo el rango de temperaturas entre 80 °K y 300 °K. En un trabajo reciente Brunetti (5) reformuló esta teoría considerando que el tiempo de vida media de los estados del oscilador torsional tiene un valor finito. Se obtuvo una expresión para $\nu_Q(T)$ que aproxima los resultados experimentales en el p-diclorobenceno y que también puede describir satisfactoriamente otros aspectos del comportamiento de la frecuencia de RCN con la temperatura.

Usando esta formulación y las mismas aproximaciones que en el tratamiento de $T_1(T)$ se obtiene

$$\nu_Q(T) = \nu_0 \left\{ 1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle_{B-K} \left[1 - \frac{\pi(1 - \exp(-x))}{\omega_i \tau_0 \operatorname{th}(x/2)} \right] \right\} \quad (5)$$

donde $\langle \theta^2 \rangle_{B-K}$ es la amplitud angular media del oscilador torsional tal como fuera calculado en la teoría de Bayer-Kushida.

La figura 6 muestra la dependencia con la temperatura de la derivada segunda de la frecuencia de resonancia para los siguientes casos: a) dos modos externos, b) dos modos externos y dos semi-externos, c) dos modos externos y dos semi-externos con energías de activación similares y d) dos modos externos y dos semi-externos: uno de ellos con energía de activación similar al caso c) y el otro con un valor doble del primero.

A través de la ecuación 5 se ha podido ajustar el conjunto de datos experimentales de la derivada segunda de $\nu_Q(T)$, obtenido de todos los compuestos estudiados hasta ahora.

En el caso del cloruro de p-bromo benceno ha sido necesario proponer la aparición de dos modos semi-externos, activados a diferentes temperaturas para poder explicar los resultados experimentales.

Concluyendo, se ha elaborado el modelo de la molécula semi-rígida que ha resultado satisfactorio para explicar el comportamiento con la temperatura de T_1 y la frecuencia de RCN en los casos en que se supone la aparición de movimientos semi-externos.

Actualmente se continúa en esta línea de investigación orientando los esfuerzos hacia el estudio de la posible relación existente entre las energías de activación de los movimientos semi-externos y los pesos moleculares y los potenciales cristalinos.

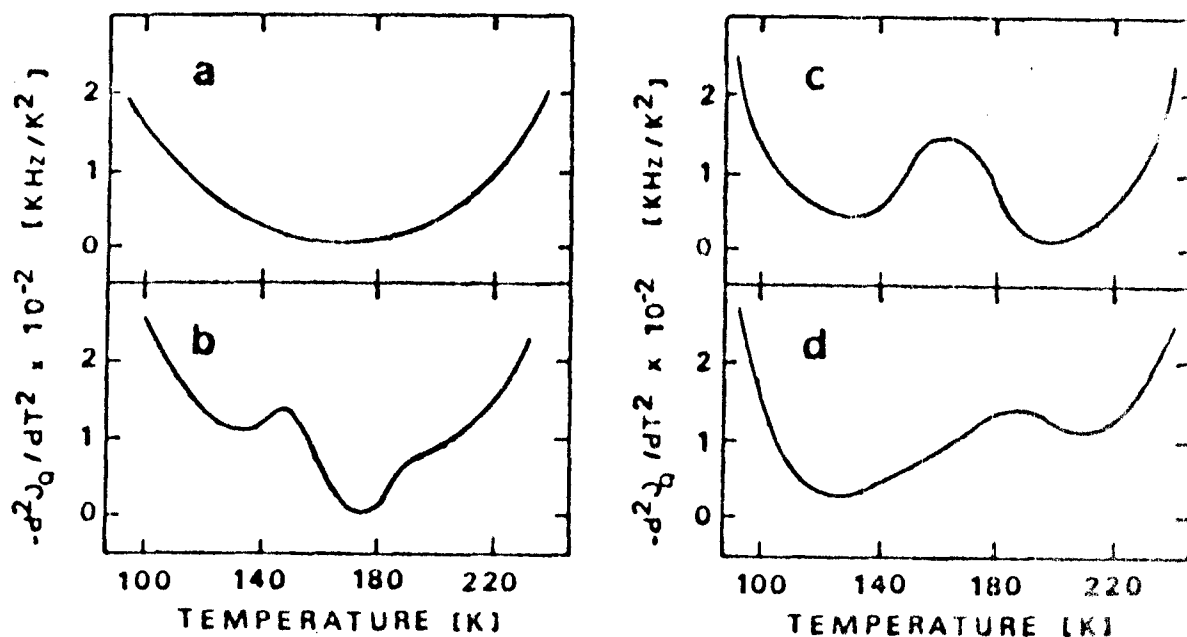


Figura 6 : Dependencia con la temperatura de la derivada segunda de la frecuencia de RCM, calculada a partir de la ec. 5 , teniendo en cuenta en cada caso diferentes combinaciones de modos externos y semi-externos, con distintas temperaturas de activación.

Referencias

- 1- A.H. Brunetti y D.J. Pusiol, "Espectrómetro de pulsos de RCM", Reunión Nac. de Física, San Luis, Nov. 1981
- 2- A.H. Brunetti, J. Mol. Structure, 58, 513 (1980)
- 3- D.J. Pusiol, Tesis, Universidad Nacional de Córdoba (1982)
- 4- D.E. Woessner y H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 39, 440 (1963)
- 5- A.H. Brunetti, J. Magn. Resonance, a ser publicado.
- 6- C.E. González, Trabajo Especial de Licenciatura, IMAF, 1983

Interacciones hiperfinas en hexahalometalatos

Presentado por J.A.Martínez

El Grupo de Compuestos Iónicos del Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas se ha propuesto hacer un estudio sistemático de las interacciones hiperfinas de compuestos A_2BX_6 (siendo A: metal alcalino o catión monovalente, B: Zr o Hf y X: halógeno) utilizando la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (TDPAC) en el rango de temperaturas desde 14 hasta aproximadamente 800K.

Plan de Trabajos

El plan de trabajos fue establecido teniendo en cuenta las siguientes pautas:

- a - Es muy escasa la información de interacciones hiperfinas en este tipo de compuestos. Se conocen las medidas de: Vasquez en Rb_2HfF_6 y Cs_2HfF_6 desde 95 a 753K y 293 a 823K respectivamente; Sette-Camara en K_2HfF_6 a temperatura ambiente y Gerdau en $(NH_4)_2HfF_6$ a 77K, por TDPAC. Este último también midió en $(NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs)_2HfF_6$ a 4.2K por Efecto Mössbauer.
- b - Se cuenta con los elementos más importantes de la infraestructura necesaria para llevar a cabo las medidas experimentales: equipo TDPAC de alta resolución, criógeno y la mayoría de las drogas para la preparación de los compuestos.
- c - Los pocos trabajos realizados indican la presencia de transiciones de fase, efectos dinámicos y descomposición.
- d - Los resultados se pueden ordenar sistemáticamente en función

del halógeno o del catión. Se puede establecer una comparación directa entre los compuestos análogos de Zr y Hf.

e - Se cuenta con el apoyo de otros laboratorios para realizar experiencias complementarias (rayos X, TDA, TG, IR, etc.).

La primera etapa del plan consiste en estudiar la interacción hiperfina en los compuestos $(\text{NH}_4.\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{HfF}_6$ con el fin de analizarla junto a lo ya hecho por Vasquez en $(\text{Rb}, \text{Ca})_2\text{HfF}_6$. Simultáneamente, aprovechando la equivalencia química entre Zr y Hf, se prepararán los compuestos análogos de Zr.

Una vez finalizada esta investigación, se abordará la de los compuestos clorados. La última parte del plan consistirá en la investigación de la interacción hiperfina en los compuestos bromados e iodados.

Trabajos Realizados

Se han realizado experiencias en K_2HfF_6 (entre temperatura ambiente y 773K) y K_2ZrF_6 (entre temperatura ambiente y 823K). Los resultados encontrados fueron sorprendentes ya que no hay analogía entre la interacción hiperfina de estos compuestos (ver figuras 1 y 2). Tal vez se puede establecer una correspondencia en cuanto al comportamiento térmico en lo que se refiere a las temperaturas de transición de fase y a las características de las fases mismas. Un resumen de dichas características se muestra en el esquema 1. Probablemente sea posible redondear una interpretación común ampliando el rango de temperaturas en ambas sustancias.

Los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ y $(\text{NH}_4)\text{HfF}_6$ están siendo estudiados en la actualidad. En este caso los resultados preliminares no sólo indican una analogía de comportamiento térmico sino también una destacable similitud de la interacción hiperfina a todas las temperaturas estudiadas. Las curvas de rotación de spin a varias temperaturas se muestran en las figuras 3 y 4. Se pudo establecer la existencia, en ambos, de dos sitios inequivalentes

del metal central con abundancias 1:1 entre 14 y 340K aproximadamente. Por encima de esta temperatura se produce una transición de fase lenta hacia una estructura con un solo sitio que no llega a completarse hasta los 400K (temperatura a la cual se observa la descomposición de los compuestos).

En el caso del $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ se pudo identificar al $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ como producto de la descomposición cuya interacción hiperfina -- fue estudiada entre 14 y 580K. Este compuesto presenta dos sitios inequivalentes para el Hf en relación 1:1 y no tiene transiciones de fase en el rango medido. Espectros típicos del mismo se muestran en la figura 5.

El producto final de la descomposición está indicado en la literatura como un tetrafluoruro de Hf. Con el objeto de tener experiencias de referencia, se estudió la interacción hiperfina en $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como función de la temperatura. Los primeros resultados entre temperatura ambiente y 360K se interpretaron como la deshidratación del compuesto a HfF_4 (ver figura 6). La hidratación fue estudiada en función del tiempo a temperatura ambiente. Se observó que este proceso está bien descrito por una ecuación cinética de primer orden. Por primera vez se determinaron constantes de velocidad de reacción por TDPAC.

Para terminar con la sistemática de los compuestos fluorados se estudiará la evolución térmica de todos los productos de descomposición cuando los hubiera.

Las expectativas de nuestro grupo en relación a los resultados de la sistemática son muchas y tal vez algunas un poco ambiciosas. Las más simples de expresar son:

- 1 - Aportar información y formular interpretaciones sobre los procesos observados.
- 2 - Determinar características comunes a diferentes compuestos con el objeto de formular algún modelo explicativo.
- 3 - Diferenciar nítidamente entre las informaciones aportadas por técnicas microscópicas como TDPAC y macroscópicas como TDA, rayos X, etc.

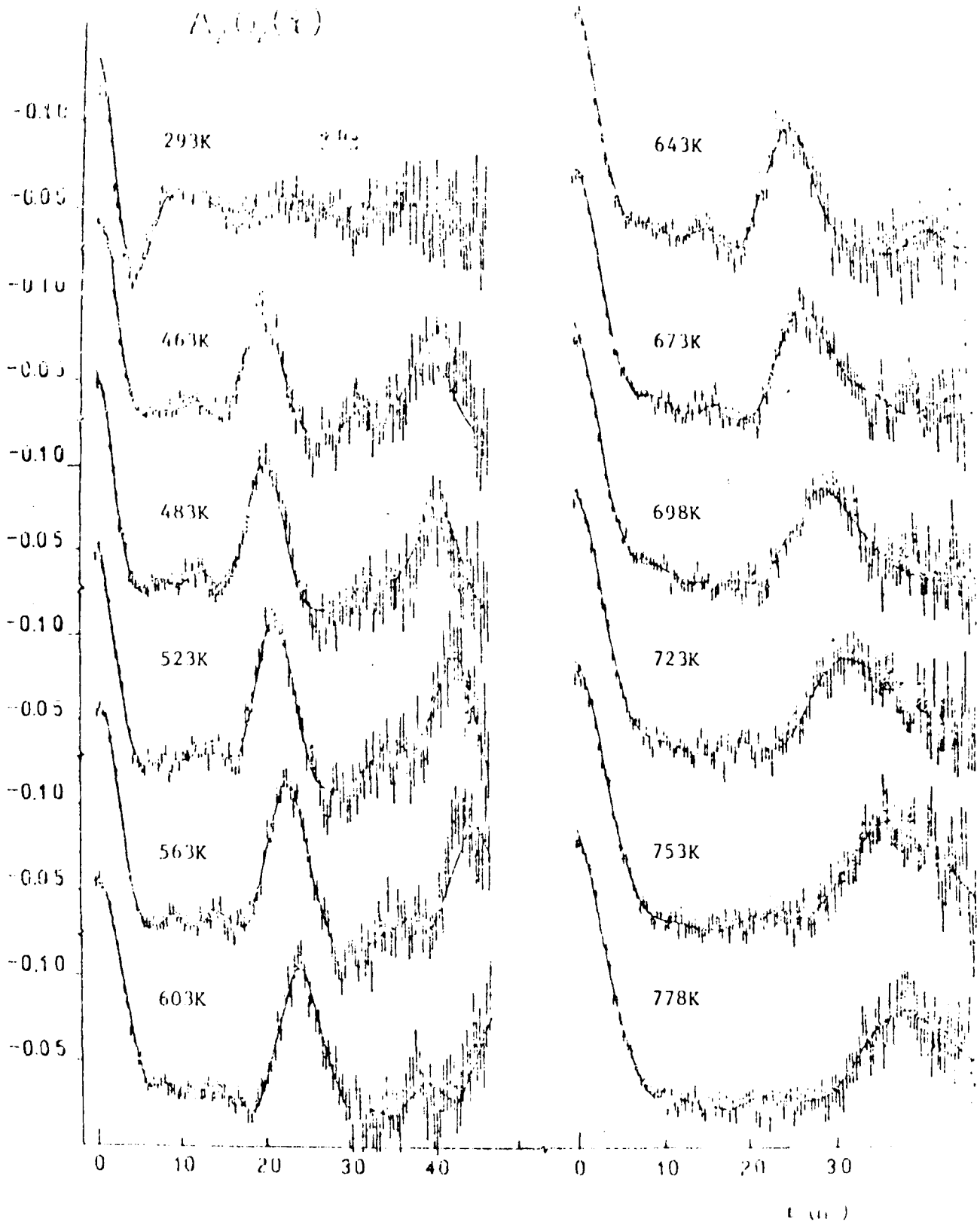


Figura 1.- Curvas de rotación de spin de K_2HfF_6 a diferentes temperaturas.

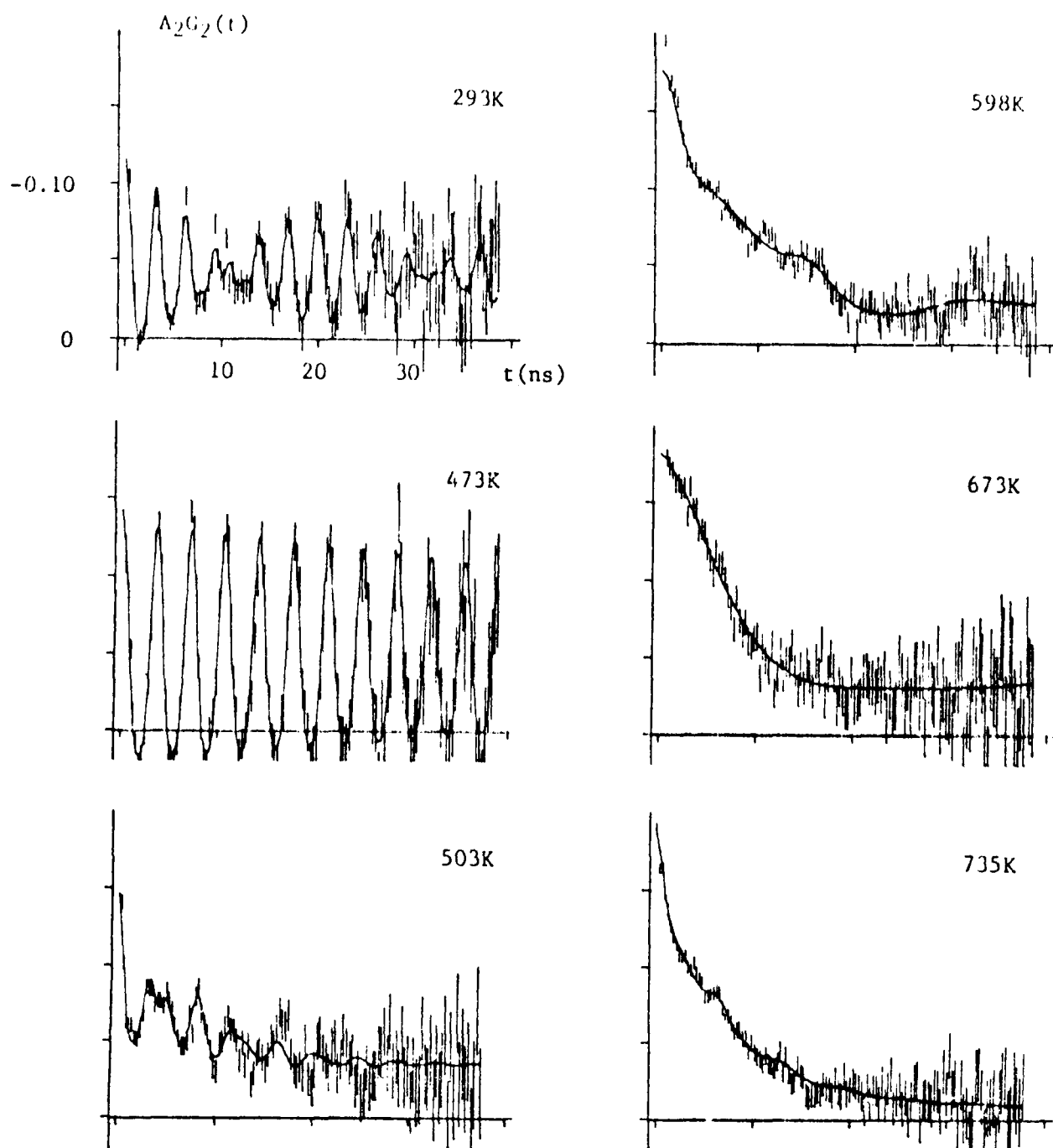


Figura 2.- Curvas de rotación de spin de K_2ZrF_6 a diferentes temperaturas.

K_2ZrF_6

Novoselova et al. $\alpha \rightarrow 513K \rightarrow \beta \rightarrow 571K \rightarrow \gamma \rightarrow 718K \rightarrow \delta \rightarrow 858K \rightarrow K_2ZrF_7 + \text{líquido}$
 Dok. Akad. Nauk. SSSR |
 139 (1961) 892 | 403K

 K_2ZrF_6

LENIII $\alpha \rightarrow 473-488K \rightarrow \beta \rightarrow 533-543K \rightarrow \gamma \rightarrow 608-623K \rightarrow \delta \rightarrow 783K \rightarrow \text{líquido}$

 K_2HfF_6

LENIII $\alpha \rightarrow 423-463K \rightarrow \beta \rightarrow 563-603K \rightarrow \gamma \rightarrow 698-723K \rightarrow \delta$

fase

α	Un sitio estático desordenado $V_{zz} \approx 7.6 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$	Un sitio estático ordenado $V_{zz} \approx 20 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2} (\eta \rightarrow 1)$
β	70% sitio estático $V_{zz} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 30% desorden	60% sitio estático $V_{zz} \approx 21 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 40% desorden $V_{zz} \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2} (\delta \approx 50\%)$
γ	50% sitio dinámico $E_a = 0.68 \pm 0.03 \text{ eV}$ $V_{zz} \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 20% sitio estático $V_{zz} \approx 2.3 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 30% desorden ($\delta_0 \rightarrow 0$)	20-50% sitio estático $V_{zz} \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2} (\eta \rightarrow 0)$ 80-50% sitio estático $V_{zz} \approx 1.3 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2} (\delta \rightarrow 0)$
δ	55% sitio dinámico $E_a = 0.10 \pm 0.01 \text{ eV}$ $V_{zz} \approx 3.5 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 25% sitio estático $V_{zz} \approx 1.6 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$ 20% sitio cúbico	100% sitio casi cúbico estático $V_{zz} \approx 1.5 \cdot 10^{17} \text{ Vcm}^{-2} (\delta > 50\%)$ Durante la descomposición el sitio es dinámico

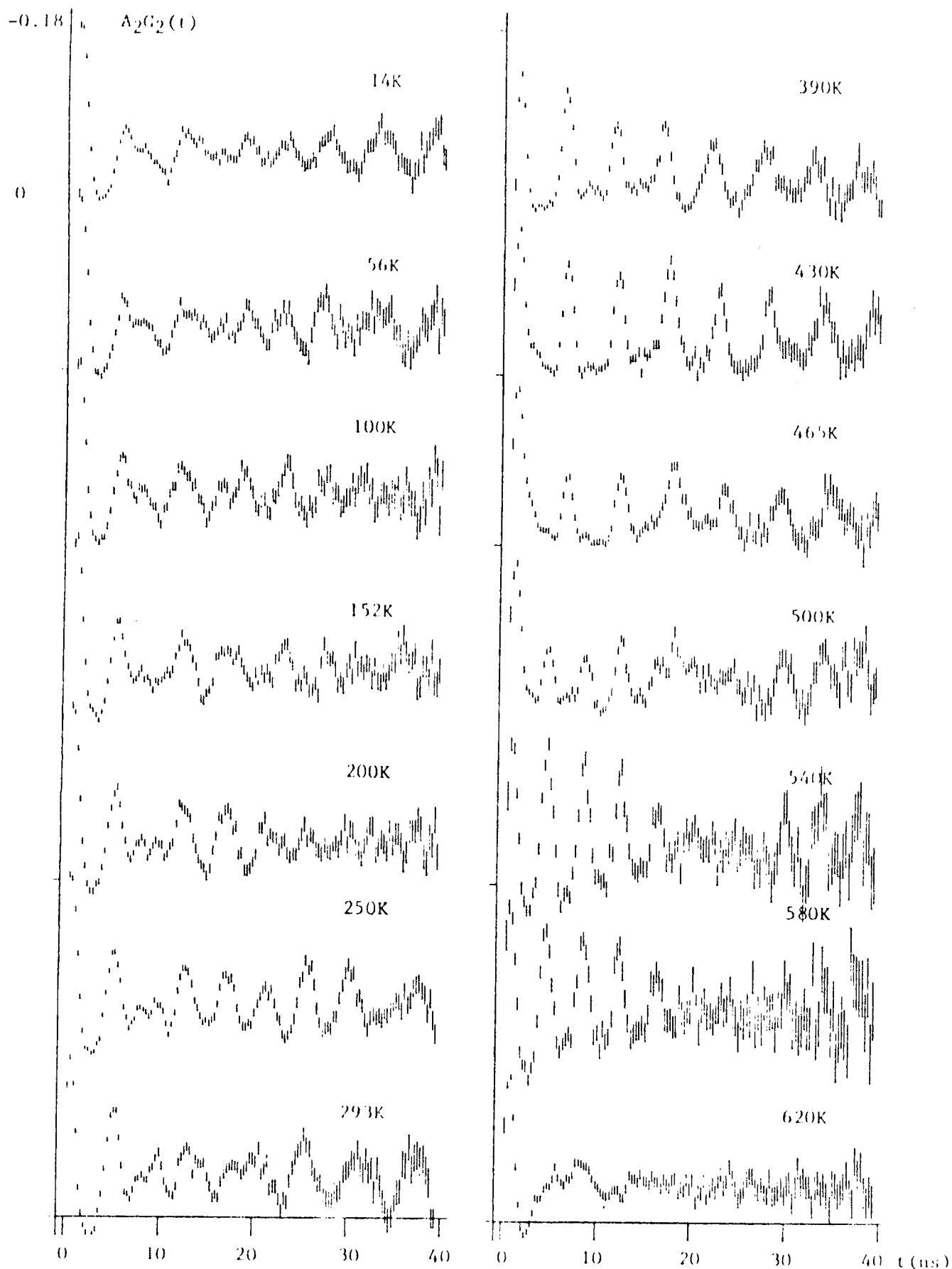


Figura 3.- Curvas de rotación de spin de $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ a diferentes temperaturas. Los cambios observados a partir de 430K corresponden al proceso de descomposición.

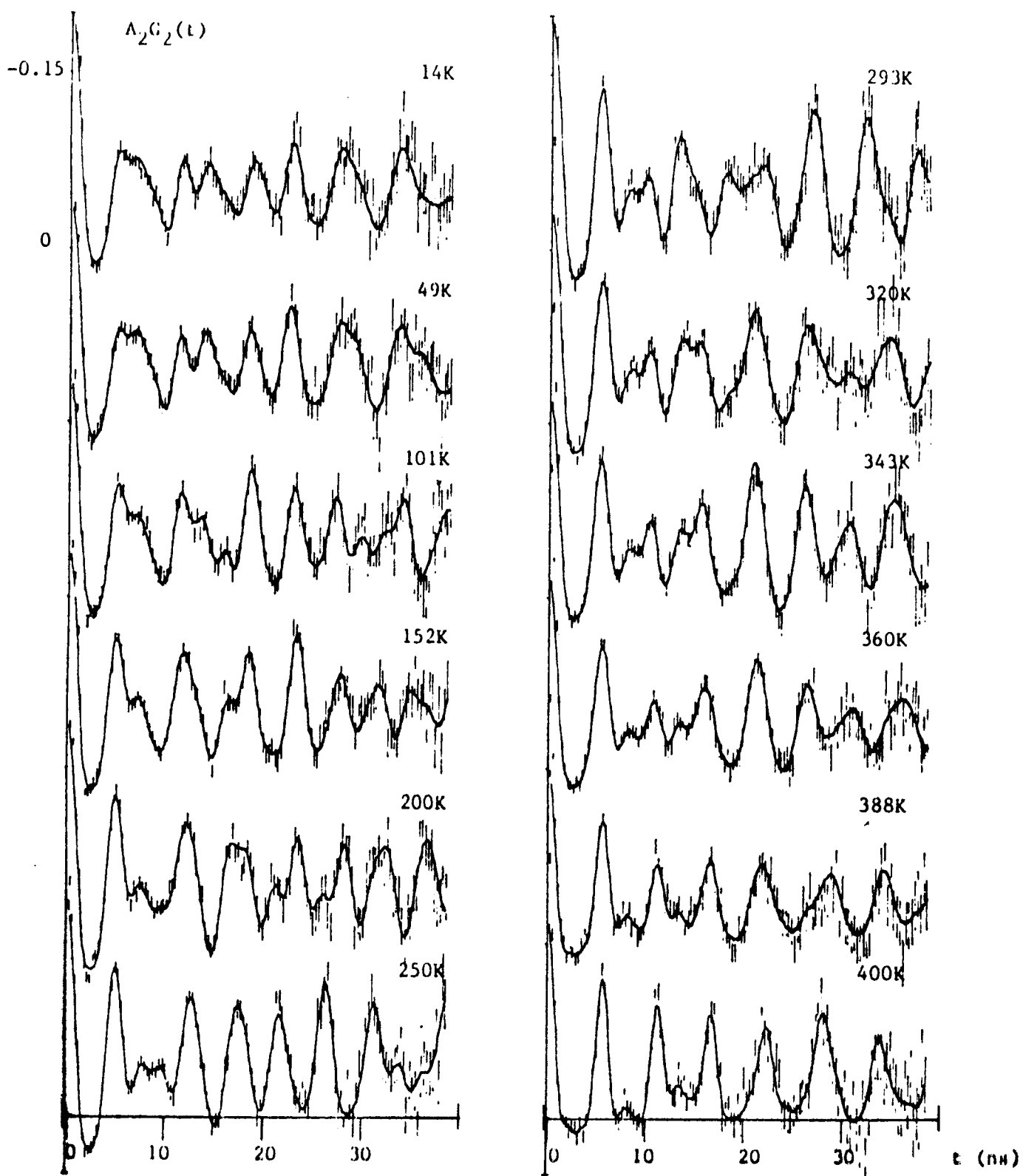


Figura 4.- Curvas de rotación de spin en $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ a diferentes temperaturas.

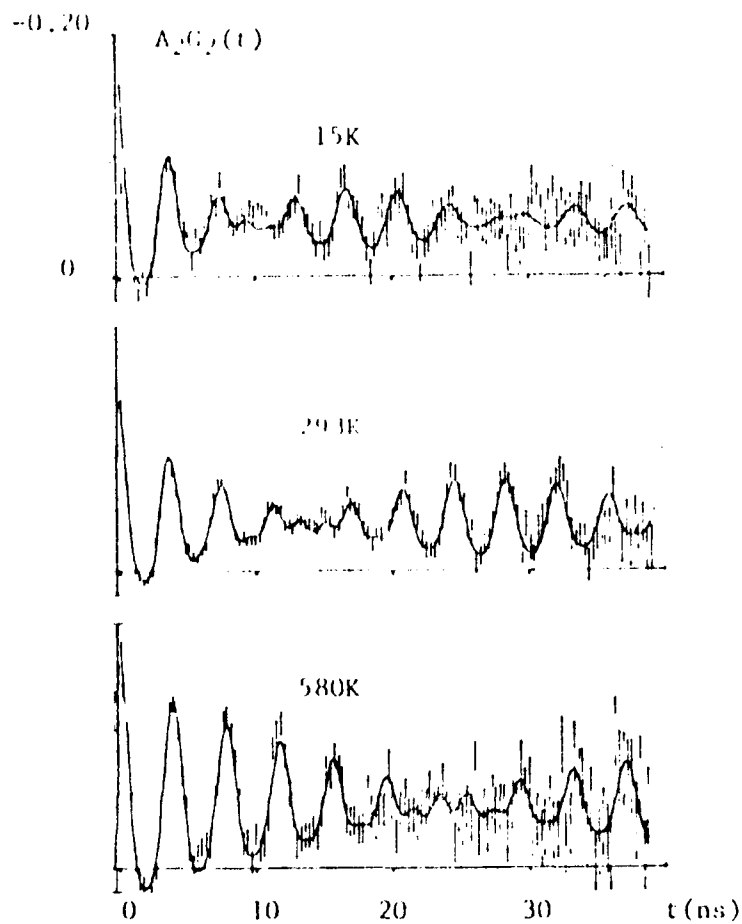


Figura 5.- Interacción hiperfina en $\text{NH}_4\text{HF}_2\text{F}_9$ a diferentes temperaturas

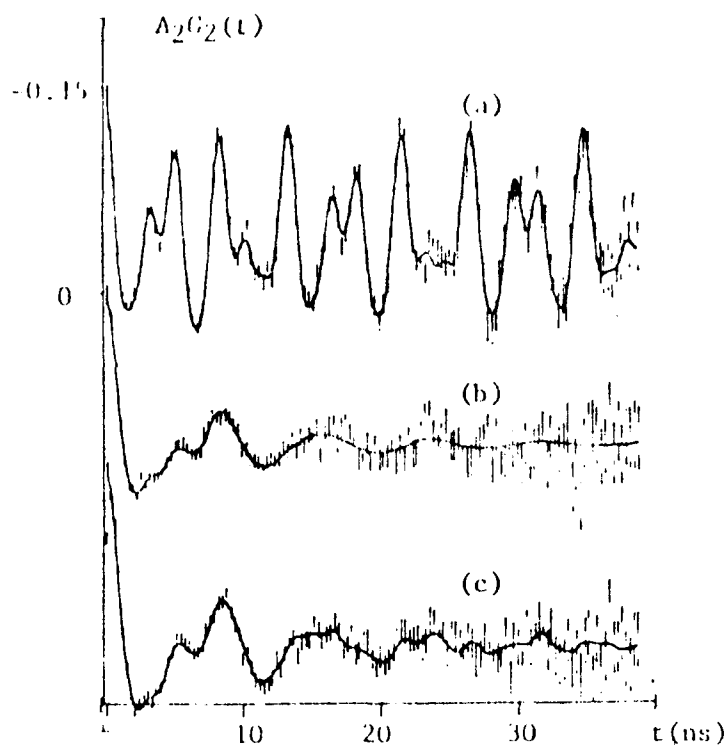


Figura 6.- Interacción hiperfina en: (a) $\text{F}_4\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 293K (b) F_4HF a 293K (c) $\text{F}_4\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 330K.

"CAMPO CRISTALINO" PARA IMPUREZAS MAGNÉTICAS EN METALES*.

E.A. Albanesi[†], M.C.G. Passeggi[‡]

INTEC[§]

Casilla de Correo N° 91

3000 Santa Fe

ARGENTINA

Introducción

En los últimos años se han dedicado muchos esfuerzos, tanto experimentales (Davidov et al. 1972, Furrer 1975, Schmit et al. 1977, Barbara et al. 1982, Kikkert y Niesen 1981, a-b) como teóricos (Dixon 1978, Chatterjee y Dixon 1980, Newman 1983) para entender los fundamentos físicos de los sistemas constituidos por impurezas magnéticas en metales. En estos sistemas, los valores de los parámetros B_4 y B_6 calculados mediante el modelo de cargas puntuales o un modelo OPW de un electrón, son positivos para ambas constantes. Los valores experimentales muestran que B_4 es negativo y B_6 positivo, ambos con valores absolutos en poco acuerdo con los calculados.

Probablemente el mayor inconveniente de los modelos mencionados sea su característica de trabajar con estados de un electrón, ya que esto impide la inclusión de la antisimetría requerida que sí es posible obtener si se consideran estados cuánticos de muchas partículas.

Recientemente Dixon (1978) ha desarrollado una teoría a partir de primeros principios con la que se obtiene un hamiltoniano iónico efectivo que permite describir una impureza magnética en un metal.

Este tipo de sistemas presenta la característica de que los electrones magnéticos están muy localizados en el sitio de la impureza.

Con esta teoría Chatterjee y Dixon (1979, 1980) han realizado estimaciones sobre el comportamiento de los parámetros de "campo cristalino", cuando se tiene en cuenta la interacción spin órbita de los electrones magnéticos de la impureza y se considera la presencia perturbativa de los electrones de conducción.

* Trabajo financiado BID-CONICET.

† Becario del CONICET.

‡ Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

§ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Argentina (CONICET).

Sus conclusiones están de acuerdo cualitativamente (encuentran los signos correctos) con algunos resultados experimentales (Narath 1976, Dupree et al. 1977).

Lo que hacemos en el presente trabajo es utilizar el formalismo desarrollado por Dixon, aunque modificado con respecto a la teoría de perturbaciones ya que utilizamos una única transformación unitaria sobre el hamiltoniano original, y a través de consideraciones de simetría, encontrar un hamiltoniano efectivo que describa un sistema constituido por una impureza de E_r^{3+} o D_y^{3+} en un metal pesado (Ag, Au) con simetría cúbica.

De esta forma logramos relacionar las constantes que se ajustan experimentalmente con los mecanismos microscópicos que intervienen.

Hamiltoniano fenomenológico de campo cristalino

Los sistemas que nos hemos propuesto estudiar tienen la característica de presentar multipletes de energía degenerados o cuasidegenerados, siendo la separación en energía entre estos grupos bastante grande comparada con las diferencias dentro de cada multiplete.

Suponemos que en orden cero es válido el esquema de ocupación de los estados para el ión libre, y así J es un buen número cuántico para describir los estados cuando está presente la interacción spin-órbita.

Para el D_y^{3+} , por ejemplo, se obtiene el esquema mostrado en la Figura 1.

Así, si trabajamos a temperaturas suficientemente bajas tales que la energía de activación térmica sea mucho menor que la diferencia entre multipletes, y dado que el desdoblamiento producido por el campo cristalino resulta una perturbación del multiplete J , las propiedades magnéticas del sistema quedarán determinadas principalmente por el multiplete fundamental.

Podemos escribir entonces un hamiltoniano fenomenológico en términos de operadores $\hat{J}$ de los electrones magnéticos y de operadores de proyección $|x\rangle\langle x|$ que dan cuenta de la presencia de las demás partículas que aparecen en el metal (electrones de la banda, fonones, plasmones), en la forma

$$H_{ef} = \sum_{\substack{k\pi \\ (x)}} B_{\pi(x)}^k O_{\pi}^k(\hat{J}) |x\rangle\langle x| \quad (1)$$

donde los $B_{\pi(x)}^k$ son los parámetros fenomenológicos y los $O_{\pi}^k(\hat{J})$ son operadores de Smith y Thornley (1966). Para una simetría cúbica, es usual retener sólo términos hasta orden 6, con lo que resulta

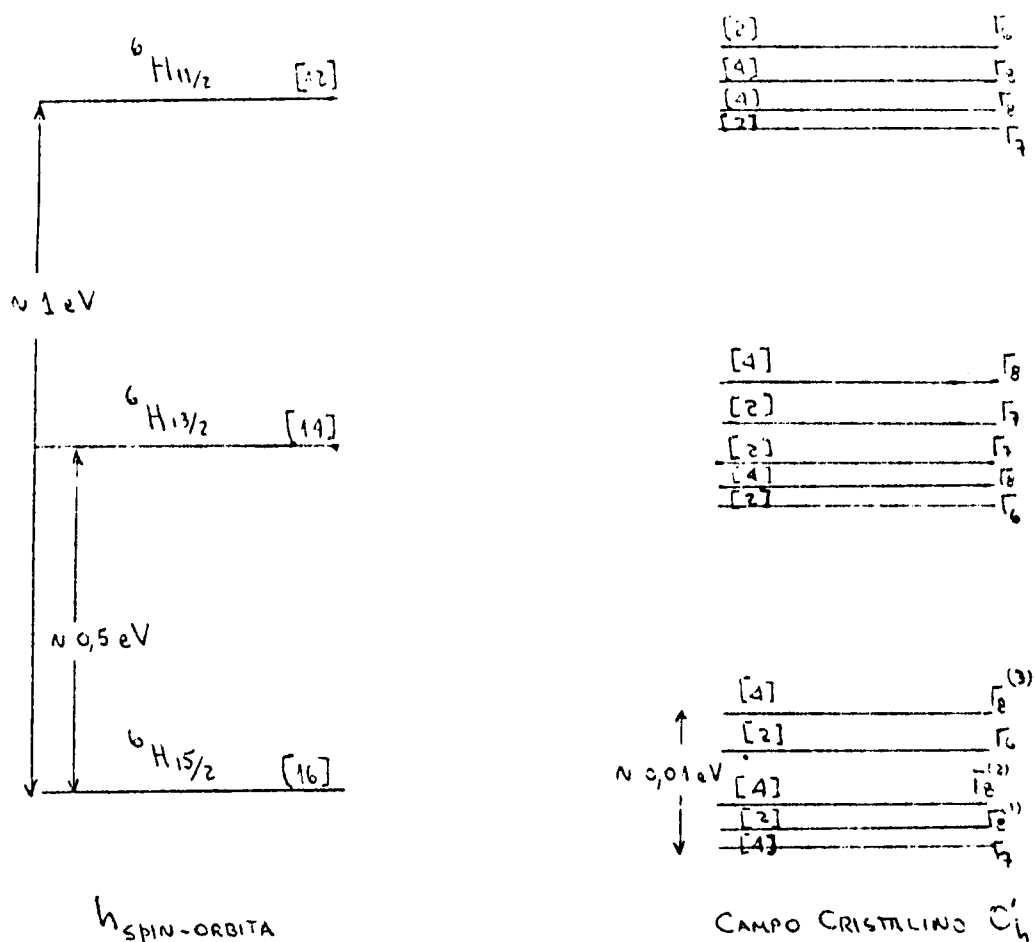


Figura 1: Esquema de niveles para $D_y^{3+}:\text{Ag}$. Las rep. irred. que aparecen para cada multiplete están dadas en Lea et al. Los valores energéticos son estimativos. Un esquema similar se obtiene para el E_r^{3+} .

$$\begin{aligned}
 H_{\text{ef}} = & \sum_{(x)} B_{(x)}^4 \left[O_0^4 + \sqrt{\frac{5}{14}} (O_4^4 + O_{-4}^4) \right] |x\rangle\langle x| + \\
 & + \sum_{(x)} B_{(x)}^6 \left[O_0^6 - \frac{\sqrt{14}}{6} (O_4^6 + O_{-4}^6) \right] |x\rangle\langle x|
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

pero la consideración de términos de mayor orden, especialmente el de orden ocho, podría ser importante para obtener mayor información acerca de los mecanismos microscópicos que intervienen (Newman 1983).

Elección del estado fundamental

El estado fundamental que elegiremos para formar un hamiltoniano efectivo no perturbado H_{ef}^0 dependerá mucho del sistema particular a resolver, dado que esta elección implica suposiciones que no son válidas estrictamente para cualquier ión magnético en un metal dado.

Sin embargo esto no significa en absoluto un inconveniente de la teoría, sino que por el contrario, resulta muy sencillo incorporar o quitar del estado fundamental cualquier efecto deseado.

Así entonces, como caso típico que se verifica en la mayoría de los sistemas supondremos:

a) Para plasmones:

no existen plasmones excitados sobre su energía de punto cero, debido a que el cuanto de energía de excitación se encuentra entre 4-25 eV, ($\gg k_B T$).

b) Para fonones:

existen fonones excitados sobre su energía de punto cero. Las energías de excitación son del orden de las que aparecen en el desdoblamiento de campo cristalino (Chatterjee y Dixon 1980).

c) Para electrones:

existen excitaciones de los electrones itinerantes desde un nivel energético inferior al nivel de Fermi, hacia un nivel superior al mismo.

La configuración electrónica del ión magnético permanece inalterada; esto significa que no hay interacciones entre diferentes términos y no existen configuraciones excitadas; tampoco hay excitaciones de electrones del ión a la banda de conducción.

Para los átomos de la red, consideraremos los electrones en capas cerradas sin excitaciones de ningún tipo.

Con estas consideraciones podemos formar un estado fundamental al que no tharemos

$$|pf(k\sigma)^n JM\rangle \equiv |p\rangle |f\rangle |n\rangle$$

con

$|p\rangle$ estado plasmónico de muchos cuerpos.

$|f\rangle$ estado fonónico de muchos cuerpos.

$|n\rangle \equiv |(\vec{k}\sigma)^n JM\rangle$ estado electrónico de muchos cuerpos

donde $(\vec{k},\sigma)^n$ indica un conjunto de n electrones en la banda de conducción

caracterizada por los números cuánticos $\vec{k}$ y σ .

Con los estados de orden cero así elegidos, formaremos un hamiltoniano efectivo que nos resulte adecuado a nuestro problema y facilite la utilización de la teoría de perturbaciones.

Supongamos tener un hamiltoniano

$$H = H_0 + V$$

formamos utilizando proyectores $H_{ef} = H_{ef}^0 + V_{ef}$ donde

$$H_{ef}^0 = \sum_{\substack{\vec{k}\sigma \\ JM}} \langle pf(\vec{k}\sigma)^n JM | H_0 | pf(\vec{k}\sigma)^n JM \rangle | pf(\vec{k}\sigma)^n JM \rangle \langle pf(\vec{k}\sigma)^n JM |$$

donde la suma sobre J se extiende sólo a los primeros multipletes, y los autovalores de H_{ef}^0 coinciden con los valores medios de H_0 , no siendo en general estos valores medios, autovalores de H_0 , ya que los $|pf(\vec{k}\sigma)^n JM\rangle$ pueden no ser los verdaderos autoestados de H_0 .

En forma similar

$$V_{ef} = \sum_{\substack{\vec{k}\sigma \\ JNM'}} \langle pf(\vec{k}\sigma)^n JM | H_0 - H_{ef}^0 + V | pf(\vec{k}\sigma)^n JM' \rangle | pf(\vec{k}\sigma)^n JM \rangle \langle pf(\vec{k}\sigma)^n JM' |$$

Vemos que H_{ef} da cuenta correctamente del espectro experimental en cuanto al multiplete fundamental y a los primeros estados excitados (resulta así ser equivalente a H en el estado fundamental). De no ser así deberíamos ajustar mejor las funciones $|pf(\vec{k}\sigma)^n JM\rangle$ para obtener un nuevo H_{ef}^0 que si lo haga.

Hamiltoniano efectivo microscópico

En el planteo formal del problema es conveniente utilizar un hamiltoniano no perturbado que preserve todas las simetrías del sistema original, (tanto las geométricas como las de permutaciones entre partículas idénticas, relacionadas con la indistinguibilidad cuántica), que contenga operadores de electrones localizados y de conducción, y que sea aplicable la teoría de perturbaciones utilizando estados de orden cero ortonormales entre sí (Stevens 1976, Dixon 1978).

La simetría debida a la indistinguibilidad de las partículas es asegurada directamente utilizando el formalismo de segunda cuantificación con operadores de creación y aniquilación que verifican las reglas de conmutación o anticonmutación según se trate de bosones o fermiones respectivamente.

Consideramos entonces que nuestro hamiltoniano escrito en segunda cuantificación es

$$h = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} + h_{s-o} \quad (3)$$

donde:

T_e es la energía cinética de los electrones

T_N es la energía cinética de los núcleos

V_{e-e} es la interacción coulombiana entre electrones

V_{e-N} es la interacción coulombiana entre electrones y núcleos

V_{N-N} es la interacción coulombiana entre núcleos

h_{s-o} es la interacción spin órbita de los electrones magnéticos

Como nos interesa asegurarnos la hermiticidad de h utilizaremos como autoestados de orden cero para construir el hamiltoniano efectivo, estados ortonormalizados entre sí. El método más adecuado para conseguirlos, es el de ortonormalización simétrica (Lowdin 1956) en el que todos los estados son tratados con la misma jerarquía al ser ortonormalizados simultáneamente, conservando así los nuevos estados obtenidos todas las propiedades de simetría que poseían los ortonormales.

Esto equivale a considerar una transformación sobre el hamiltoniano a través de un operador $\hat{S}$ tal que

$$H = \hat{S}^+ h \hat{S} \quad (4)$$

Vimos que la descripción planteada anteriormente se basaba en el multiplete J fundamental, lo que constituye una buena aproximación al problema. Sin embargo en la descripción cuántica es necesario incluir de alguna manera los estados excitados, ya que los J de distintos multipletes pueden mezclarse entre sí y esto genera desviaciones detectables en los valores de los parámetros. Para esto utilizamos una teoría de perturbaciones degenerada obtenida a través de realizar sobre el hamiltoniano original efectivo una transformación unitaria $e^{i\chi} (H_0^e + V_{e-f}) e^{-i\chi} \equiv \tilde{H}$, donde χ es un operador cualquiera tal que verifica $P_{xJ} \chi P_{xJ} = 0$, con $P_{xJ} = \sum_M |xJM\rangle \langle xJM|$ el operador de proyección sobre el multiplete x, J .

El hamiltoniano $\tilde{H}$ así obtenido tiene los mismos autovalores del H_{ef} original y además es diagonal en bloques, dado que resulta $P_{xJ} \tilde{H} P_{x'J'} = 0$ lo que nos permite una primera simplificación considerable en los cálculos al diagonalizarlo totalmente hasta el orden deseado.

Formamos entonces el hamiltoniano efectivo hasta tercer orden en el bloque del multiplete fundamental

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ef}^{(3)} &= P_o \tilde{H} P_o \\ &= P_o \left\{ H_{ef}^o - V_{ef} - \sum_g' \frac{V_{ef} P_g V_{ef}}{(E_g - E_o)} + \sum_{g,g'}' \frac{V_{ef} P_g V_{ef} P_{g'} V_{ef}}{(E_g - E_o)(E_{g'} - E_o)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_g' \left[\frac{V_{ef} P_o V_{ef} P_g V_{ef}}{(E_g - E_o)^2} + \frac{V_{ef} P_g V_{ef} P_o V_{ef}}{(E_g - E_o)^2} \right] + \dots \right\} P_o \quad (5) \end{aligned}$$

donde P_o significa el proyector sobre el multiplete fundamental con energía E_o , y P_g el de los multipletes excitados con energía E_g . La prima en la sumatoria significa que el estado g, g' es distinto del o .

Por otro lado, sabemos que el problema de encontrar los autovalores de energía puede simplificarse mucho al hacer uso de la teoría de grupos. Podemos clasificar al hamiltoniano y sus autoestados según las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría de la impureza (cúbico en nuestro caso),

$$|JM\rangle = \sum_{a\alpha} a_{\Gamma a\alpha}^M |\Gamma a\alpha\rangle \quad (6)$$

y utilizar las reglas de selección para predecir que elementos de matriz serán cero.

Esto nos permite diagonalizar en bloques a su vez, al bloque correspondiente al multiplete fundamental.

Lea et al. (1962) dan las representaciones irreducibles que se obtienen en O_h^1 para distintos J .

Por otro lado podemos usar la equivalencia

$$|JM\rangle\langle JM'| \equiv \sum_{k\pi} (-1)^{J-M} (2k+1) \begin{pmatrix} J & J & k \\ M & -M' & \pi \end{pmatrix} \frac{\hat{O}_{\pi}^k(J)}{\langle J || \hat{O}^k || J \rangle} \quad (7)$$

donde los $\hat{O}_{\pi}^k(J)$ son los operadores de Smith y Thormley (1966) y

$$\langle J \| O^k \| J \rangle = \frac{1}{2^k} \left\{ \frac{(2J + k + 1)!}{(2J - k)!} \right\}^{1/2} \quad (8)$$

es el elemento de matriz reducida.

Haciendo uso de (6) y (7) podemos escribir (5) como

$$\tilde{H}_{ef} = \sum_{\substack{k\pi \\ x}} B_{\pi}^{k(x)} O_{\pi}^k(\hat{J}) |x\rangle\langle x| \quad (9)$$

donde la constante

$$B_{\pi}^{k(x)} = \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ M, M' \\ aa'}} (-1)^{J-M} A_{aa'\alpha'\alpha}^{(x)MM'} \begin{pmatrix} J & J & k \\ M & -M' & \pi \end{pmatrix} \frac{(2k+1)}{\langle J \| O^k \| J \rangle} \quad (10)$$

y

$$\begin{aligned} \Lambda_{aa'\alpha'\alpha}^{(x)MM'} = & a_{\Gamma_{\alpha}}^M a_{\Gamma_{\alpha'}}^{M'*} \langle x | \Gamma_{aa'} \rangle \left\{ \left[\Pi_{ef}^0 + V_{ef} - \sum_{\substack{b\beta \\ x'}} (a_{\Gamma_{b\beta}}^M)^2 \frac{V_{ef} \Pi_{b\beta}^{(x')} V_{ef}}{E_{\Gamma_b}^{x'} - E_{\Gamma_a}^x} + \right. \right. \\ & + \sum_{\substack{b\beta c\gamma \\ x', x''}} (a_{\Gamma_{b\beta}}^{M'})^2 (a_{\Gamma_{c\gamma}}^{M''})^2 \frac{V_{ef} \Pi_{b\beta}^{(x')} V_{ef} \Pi_{c\gamma}^{(x'')} V_{ef}}{(E_{\Gamma_b}^{x'} - E_{\Gamma_a}^x) (E_{\Gamma_c}^{x''} - E_{\Gamma_a}^x)} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\substack{b\beta \\ x'}} \frac{(a_{\Gamma_{a\alpha}}^M)^2 (a_{\Gamma_{b\beta}}^{M'})^2}{(E_{\Gamma_b}^{x'} - E_{\Gamma_a}^x)^2} \left[V_{ef} \Pi_{a\alpha}^{(x)} V_{ef} \Pi_{b\beta}^{(x')} V_{ef} + \right. \\ & \left. \left. + V_{ef} \Pi_{b\beta}^{(x')} V_{ef} \Pi_{a\alpha}^{(x)} V_{ef} \right] + \dots \right\} |x \Gamma_{a'\alpha'}\rangle \quad (11) \end{aligned}$$

Vemos que la expresión (9) resulta ser la misma que la (1).

Parámetros $B^4_{(x)}$ y $B^6_{(x)}$

Para un multiplete fundamental $J = 15/2$ como es el caso del D^{3+}_y o el E^{3+}_r se obtienen en O'_h las representaciones irreducibles que ilustra la Figura 1, y así conocemos sobre que índices $\alpha\alpha'$ debemos sumar para hallar las constantes $A^{(x)MM'}_{\alpha\alpha', a'a'}$.

Todos los operadores que intervienen en el hamiltoniano transforman como Γ_1 en O'_h y así las reglas de selección establecen que los elementos de matriz con $a \neq a'$ son nulos, y así resulta

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\alpha'} A^{(x)MM'}_{\alpha\alpha', a'a'} = & A_{\Gamma_6 \cdot \Gamma_6}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_7 \cdot \Gamma_7}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^1 \cdot \Gamma_8^1}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^2 \cdot \Gamma_8^2}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^3 \cdot \Gamma_8^3}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^1 \cdot \Gamma_8^2}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^2 \cdot \Gamma_8^1}^{(x)MM'} \\ & + A_{\Gamma_8^1 \cdot \Gamma_8^3}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^3 \cdot \Gamma_8^1}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^2 \cdot \Gamma_8^3}^{(x)MM'} + A_{\Gamma_8^3 \cdot \Gamma_8^2}^{(x)MM'} \equiv A^{MM'}_{(x)} \end{aligned} \quad (12)$$

donde los $A^{(x)MM'}_{\Gamma_i \cdot \Gamma_j}$ se obtienen fácilmente por aplicación directa de la fórmula (11).

Cuando desarrollamos las sumas sobre los restantes índices $k\pi MM'$, obtenemos que $M \equiv M'$ y podemos simplificar la notación en (12) escribiendo $A^M_{(x)}$.

Así resultan las siguientes expresiones para los parámetros de orden cuatro y seis.

$$\begin{aligned} B^4_{(x)} = & 0,0005832813 \left[0,132696 (A^{15/2}_{(x)} + A^{-15/2}_{(x)}) - 0,044232 (A^{13/2}_{(x)} + A^{-13/2}_{(x)}) \right. \\ & - 0,107421 (A^{11/2}_{(x)} + A^{-11/2}_{(x)}) - 0,097700 (A^{9/2}_{(x)} + A^{-9/2}_{(x)}) \\ & - 0,049043 (A^{7/2}_{(x)} + A^{-7/2}_{(x)}) + 0,011180 (A^{5/2}_{(x)} + A^{-5/2}_{(x)}) \\ & \left. + 0,062703 (A^{3/2}_{(x)} + A^{-3/2}_{(x)}) + 0,091867 (A^{1/2}_{(x)} + A^{-1/2}_{(x)}) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} B^6_{(x)} = & 0,0000149493 \left[0,064749 (A^{15/2}_{(x)} + A^{-15/2}_{(x)}) - 0,116549 (A^{13/2}_{(x)} + A^{-13/2}_{(x)}) \right. \\ & - 0,038850 (A^{11/2}_{(x)} + A^{-11/2}_{(x)}) + 0,058772 (A^{9/2}_{(x)} + A^{-9/2}_{(x)}) \\ & \left. + 0,086664 (A^{7/2}_{(x)} + A^{-7/2}_{(x)}) + 0,044826 (A^{5/2}_{(x)} + A^{-5/2}_{(x)}) \right] \end{aligned}$$

$$- 0,024904 (\Lambda_{(x)}^{3/2} + \Lambda_{(x)}^{-3/2}) - 0,074711 (\Lambda_{(x)}^{1/2} + \Lambda_{(x)}^{-1/2}) \quad (14)$$

Comentarios finales

En el desarrollo de este trabajo hemos llegado a formular las expresiones que tienen los parámetros de orden cuatro y seis en función de un hamiltoniano microscópico muy general que describe una impureza de D_y^{3+} o E_r^{3+} en un metal con simetría cúbica.

El método utilizado permite cumplir las premisas de mantener todas las simetrías originales del sistema, trabajar con estados ortonormales y ser aplicable un método de perturbaciones para tener en cuenta la presencia de los estados excitados al describir el multiplete fundamental.

Las expresiones encontradas siguen siendo válidas ante la inclusión de nuevos operadores en el hamiltoniano microscópico, siempre que transformen como I_j^1 en O_h^1 , de lo contrario deberían considerarse las posibles mezclas entre estados con $a \neq a'$ en (12), y con esos nuevos $A_{(x)}^{MM'}$ que resultaran, expresar los parámetros de campo cristalino.

La próxima etapa consistirá en elegir adecuadamente los estados microscópicos que combinados linealmente transformarán según las rep. irred. que hemos utilizado, y con ellos intentar el cálculo de las expresiones encontradas para $B_{(x)}^4$ y $B_{(x)}^6$.

Para ello debe tenerse presente aún que será necesario efectuar el cálculo de los valores medios en presencia de los estados de banda, que necesariamente deben ser ortogonales a los estados localizados dentro del esquema propuesto.

Agradecimientos

Uno de los autores (E.A.A.) desea agradecer la ayuda económica recibida para la asistencia a esta reunión de parte de la Comisión Nacional de Energía Atómica y del programa BID-CONICET.

Referencias

- Chatterjee R., Dixon J.M.: Phys. Letters, 70A, 3, (1979), 243-45
 Physica 100A, (1980), 100-18.
- Barbara B., Berthier Y., Devine R.A.B., Rossignol H.F.: J. Phys. F, 12, (1982), 2625-32.
- Davidov D.D., Orbach R., Rettori C., Tao L.J., Chock E.P.: Phys. Rev. Lett., 28, 8, (1972), 490-493.
- Dixon J.M.: J. Phys. F : S, 6, (1978), 1243-61.

- Dupree R., Walstedt R., Warren W.W.: Phys. Rev. Lett., 38, (1977), 612-5
- Furrer A.: J. Phys. C , 8 (1975), 824-837.
- Kilkert P.J., Niesen L.: a) J. Phys. F , 11 (1981), 547-56.
 b) Phys. Rev. B, 23, 5, (1981), 2126-2134.
- Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P.: J. Phys. Chem. Sol., 23, (1962), 1381-1405.
- Lowdin P.O.: Phil. Mag. Suppl., 5, 17, (1956), p. 1.
- Narath A.: Phys. Rev. B, 13, (1976), 3724-37.
- Newman D.J.: J. Phys. F, 13, (1983), 1511-18.
- Schmitt D., Morin P., Pierre J.: Phys. Rev. B, 15, (1977), ~~1698~~705.
- Smith D., Thornley J.H.M.: Proc. Phys. Soc., 89, (1966), 779-81.
- Stevens K.W.H.: Proc. Second Int. Conf. Crystal Field Effects in Metal and Alloys, Zurich, Sept. 1976, Ed. A. Furrer.

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MATERIALES METÁLICOS Y ALEACIONES METÁLICAS ULTRARÁPIDO A PARTIR DEL ESTADO LÍQUIDO.

B. Arcondo; G. Quintana y H. Sirkia - Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires.

INTRODUCCION

Se estudian propiedades atómicas y electrónicas de materiales sólidos producidos por enfriamiento ultrarápido a partir del estado líquido. Los resultados obtenidos utilizando la espectroscopía Mössbauer, indican una dependencia del Corrimiento Isomérico con la temperatura inicial de la fase líquida desde la cual el material es enfriado. Esta dependencia puede ser correlacionada con la existente entre las propiedades electrónicas del líquido y la temperatura del mismo.

Mediante difracción de rayos X (análisis de polvo con cámara de Debye) se caracterizan las componentes cristalinas presentes así como la existencia de fase amorfa en los materiales en estudio.

Todas las aleaciones estudiadas contienen estano, ya sea como constituyente o como impureza, el que se emplea como isótopo Mössbauer.

Las muestras sólidas analizadas se obtienen por el método de enfriamiento ultrarápido denominado "splat-cooling", por el cual el material líquido es aplastado entre dos pistones metálicos accionados por un electroimán. Las velocidades de enfriamiento son del orden de los $10^5 - 10^6$ °K/seg.

Las aleaciones estudiadas y en estudio son SnPb, SnGeTe, SnTe SnInTe.

Se comentarán los resultados alcanzados con las dos últimas.

SnTe

Esta aleación fue estudiada en tres composiciones distintas: Eutéctica (85% en peso de Te), Compuesto Definido (51,8% en peso de Te) y una intermedia (62% en peso de Te).

Las muestras producidas por enfriamiento rápido se obtuvieron empleando un electroimán de 2 Kg. de fuerza y pistones de Cu en atmósfera inerte de Argón que variaba entre 3 y 6 at de acuerdo a las

temperaturas iniciales desde la que se enfriaba el material, las que estuvieron comprendidas entre unos 20 - 50° C por encima de la temperatura de fusión de cada composición y 1.100 °C.

Los estudios de Rayos X efectuados con el solo objeto de detectar la existencia de fase amorfa y caracterizar las fases cristalinas presentes mostraron en todos los casos una estructura policristalina.

Mediante espectroscopía Mössbauer se encontró, para las tres composiciones, una dependencia del Corrimiento Isomérico con la temperatura inicial, una dependencia similar aunque menos nítida del ancho de línea y la evidencia de una distorsión en la estructura cúbica de la aleación Sn Te manifestada en la presencia de un doblamiento cuadupolar que sólo pudo ser resuelto en algunos casos. Todas las mediciones fueron realizadas inmediatamente después de obtenidas las muestras, ya que se detectó un cambio en el tiempo que comenzaba a manifestarse, por regla general entre las 50 y 70 hs. Esta evolución fue posteriormente seguida en las tres composiciones.

En fase cristalina los valores del Corrimiento Isomérico observado son característicos de los compuestos de Sn divalente (1). Esto indica que las ligaduras químicas del SnTe están formadas por los electrones 5p. La configuración electrónica del Sn en este caso resulta $5s^2p^x$ con $0 \leq x \leq 2$, con lo que el valor del IS estará determinado por el grado de ocupación de los estados 5p.

Para la composición eutéctica se observa un máximo alrededor de $T_0=500^\circ\text{C}$ con una pendiente suave hacia ambos lados. El IS de las muestras obtenidas desde la menor T_0 (420 °C) coincide con el valor correspondiente al de dicha aleación formada por enfriamiento normal (3,44 mm/seg). Para la composición intermedia la T_0 más baja fue de 790 °C, de 70 a 80°C por encima de la temperatura de fusión. Sin embargo, extrapolando los valores de IS, se observa que estos convergen también al valor obtenido en este caso al enfriar lentamente el material. Por último, algo similar ocurre con el compuesto definido.

Las tres composiciones presentan un mínimo en la relación IS vs T_0 alrededor de los 900 °C, mejor definido para el eutéctico que en los otros casos. Una dependencia similar pero no tan nítida, puede verse en la relación del ancho de línea con la temperatura inicial.

La dependencia del IS con T_0 puede explicarse suponiendo un efecto de memoria en el sólido de algunas propiedades existentes en la fase líquida. Dos procesos, con influencia opuesta en el Corrimiento Isomérico, estarían presentes: por un lado, un aumento con la

./3.

temperatura del carácter iónico en la ligadura de los SnTe en la fase líquida, que es conservado por el enfriamiento rápido en la muestra sólida.

La presencia de "clusters" que se van disociando con la temperatura y en consecuencia un mayor número de Te rodeando cada átomo de Sn (En composición eutéctica hay más de 5 átomos de Te por cada átomo de Sn) solicitando electrones 5p, explicaría este comportamiento.

Esto conduciría a una disminución del efecto de apantallamiento producido por los electrones 5p con el correspondiente incremento de la densidad de electrones 5s en el volumen nuclear, o sea, un aumento del IS con la temperatura. Por el otro, cuanto más alto sea la temperatura inicial de la fase líquida desde la cual se enfría el material, mayor será el volumen atómico de los átomos de Sn debido al descenso del número de primeros vecinos (Te) que rodean a cada uno. Esto significaría un incremento del efecto de apantallamiento de los electrones 5p en la medida que van dejando de formar a la ligadura de SnTe. Si de esto se guarda memoria en el enfriamiento rápido, el resultado sería una disminución del IS a medida que aumenta T_0 .

En la composición eutéctica el primer efecto predominaría entre los 420 y los 500 °C ocurriendo lo contrario entre esta última temperatura y los 900 °C. La disminución del IS debido a un decremento del número de primeros vecinos encima de $T_0=500$ °C explicaría también el comportamiento del IS de las otras dos composiciones para $T_0 \leq 900$ °C.

Por último, el incremento del Corrimiento Isomérico por encima de $T_0=900$ °C, que se da para las tres composiciones, puede estar relacionado con el aumento de la conductividad eléctrica y del carácter metálico de SnTe líquido observado a esa temperatura (2). A los 800 °C aproximadamente se rompen las uniones SnTe (T_m del compuesto SnTe=790 °C) y ese fenómeno dado masivamente podría facilitar que parte de los electrones 5p pasen a la banda de conducción reduciendo el apantallamiento de los electrones 5s en el volumen nuclear.

La variación del Corrimiento Isomérico en el tiempo no resulta fácil de explicar. Una suposición muy razonable es que la misma está reflejando la evolución de alguna fase metaestable que va relajando hacia ordenamientos de menor energía libre. Esto estaría en concordancia con el hecho de que en todas las muestras analizadas el IS tiende al valor correspondiente al del material enfriado por

./.

procedimientos normales. Lo que llamó la atención es el carácter oscilatorio de este comportamiento que se va amortiguando en periodos largos de tiempo, del orden de 1000-2000 hs.

Cuando los espectros Mössbauer se ajustan con un pico simple resultan anchos de línea normales o sólo un poco mayores (1,1 mm/seg; en los casos extremos) de los que corresponden al SnTe en fase cristalina. Al mismo tiempo el IS tiene un valor que no se aparta demasiado del de el SnTe policristalino en las distintas composiciones estudiadas. Estos resultados, lo mismo que ciertas asimetrías en la forma del pico que se observan en las medidas experimentales, hacen pensar que en la muestra obtenida por enfriamiento rápido está presente también una segunda estructura, además del SeTe, en la que se encuentran átomos de Sn.

La posibilidad de que por la rapidez de la solidificación no todos los Sn hayan podido combinarse con los Te es dudosa, pues en ese caso debería aparecer un segundo pico bien diferenciado del que corresponde al SnTe y porque esto supondría que en la fase líquida los átomos de Sn y Te estarían disociados en buena proporción, cosa sólo razonable para temperaturas iniciales altas (del orden de los 1000 °C). Otra alternativa sería pensar en la existencia de una red de SnTe en la cual la estructura cúbica se encuentre de alguna manera alterada ya sea porqué el enfriamiento rápido no dió tiempo a un ordenamiento completo de los átomos o porque los efectos mecánicos del aplastamiento hayan introducido alguna perturbación estructural.

Se efectuaron ajustes por cuadrados mínimos proponiendo un desdoblamiento cuadrupolar, con resultados positivos. O sea que encontraríamos en las muestras obtenidas por enfriamiento rápido una mezcla de SnTe policristalino de estructura cúbica y de una cantidad de SnTe cuya red se encuentra parcialmente distorsionada. El SnTe se sabe que tiene un $QS=0$ a temperatura ambiente (3). Sólo se ha informado en este compuesto un pequeño desdoblamiento cuadrupolar (del orden de 0,31 mm/seg) a temperatura por debajo de los 160 K, que está producido por una leve distorsión en la estructura cúbica que a dicha temperatura sufre una transformación de fase pasando a romboédrica, con ángulos de 89, 88° según lo revelado por análisis de Rayos X (4).

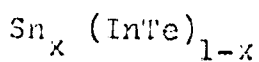
El desdoblamiento cuadrupolar ajustado en nuestro caso es del orden de 1 mm/seg, lo que está indicando una distorsión de la estructura cúbica mayor que la mencionada. Los ajustes, en resumen, indican: 1) que no aparece una correlación entre el QS observado y la evolución en el tiempo del IS; 2) que en aquellos casos en que se

./

././.

pudo ajustar la curva con un pico simple y un desdoblamiento cuadrupolar, la posición del IS prácticamente no se modifica (lo hace dentro de su error) cuando se tiene en cuenta el QS y cuando no.

Algunos resultados de esta parte del trabajo se muestran en las figuras 1, 2 y 3.



Esta aleación ternaria fue elegida por conocerse que el InTe, en el rango de 10-30% en peso de In, amorfiza con las técnicas disponibles. Se formó entonces el compuesto base de $\text{In}_{15}\text{Te}_{85}$ % en peso (casi eutéctico).

Posteriormente se agregó Sn en distintas proporciones, formándose la aleación $\text{Sn}_x(\text{In}_{15}\text{Te}_{85})_{1-x}$ con $x=3; 5,5; 7,4; 14; 17$ y 20% en peso.

Finalmente se obtuvieron muestras de cada composición por enfriamiento ultrarápido de la aleación fundida, desde distintas temperaturas iniciales comprendidas en el rango de 450 a 1100 °C, con un procedimiento similar al empleado con el SnTe.

En esta oportunidad el pistón fijo fue refrigerado a -40 °C, mediante el adosamiento de una serpentina dentro de la cual se vaporizaba F_{22} líquido contra presión atmosférica con el objeto de incrementar la velocidad de enfriamiento.

Todas las muestras fueron analizadas simultáneamente por espectrometría Mössbauer y Difracción de RX (análisis de polvo con Cámara de Debye) y los resultados comparados con los obtenidos de medidas similares en el material preparado por procedimientos normales.

En aquellas composiciones donde se observó una fase amorfa predominante, algunas muestras preparadas por enfriamiento rápido fueron recalentadas por distintos períodos de tiempo (de 10 a 24 hs) a diferentes temperaturas (de 100 a 300 °C) y posteriormente observadas con las mismas técnicas.

Los espectros Mössbauer del material obtenido por Splat Cooling mostraron en casi todos los casos 2 picos simples, uno correspondiente al SnTe cristalino y otro atribuido al Sn en una fase amorfa de InTe. Se intentó en varias oportunidades ajustar este segundo pico mediante un desdoblamiento cuadrupolar pero siempre con resultados negativos. El peso relativo del pico de SnTe (b) respecto al otro (a) se ve que crece con la concentración de Sn para una misma temperatura inicial desde la que se enfría la aleación.

Al mismo tiempo, aunque no tan nítidamente pues sólo se observó en las concentraciones de Sn de 7,4, 17 y 20%, el peso del pico 'a' respecto al 'b' crece con la T_0 para una dada concentración, hasta que

./.

para $T_0 \sim 900-1000^\circ\text{C}$ este comportamiento se invierte. El recalentamiento del material mostró siempre un aumento gradual del pico de SnTe a expensas del otro hasta la desaparición completa de este último.

Por otro lado y en todas las concentraciones la aleación preparada por enfriamiento lento presenta un pico simple de ancho normal, correspondiente al SnTe cristalino.

Los análisis de Rx señalan sólo la presencia de una estructura amorfa (halos) en las muestras obtenidas por "Splat Cooling" para concentraciones de Sn de hasta el 7.4 %. En estos casos la fase cristalina evidenciada por el pico Mössbauer de SnTe no se manifestaría pues la cantidad de sustancia en esas condiciones no alcanzaría el mínimo necesario para ser detectada por dicha técnica ($\sim 5\%$).

Para bajas concentraciones de Sn, el pico 'a' es predominante. El valor del IS en torno a los 2 mm/seg sugiere que nos encontramos ante una fase donde los átomos de Sn se encuentran disueltos en una estructura que, según los resultados de Rayos X, resulta amorfa. Este primer pico no puede pensarse como el debido al Sn (β) existente ya sea por la formación de esta fase o por sustitución de los átomos de Te por parte de los Sn en el SnTe (5), ya que el IS correspondiente está muy alejado (2,56 mm/seg) del valor obtenido.

Por otro lado la desaparición gradual del mismo con la temperatura en los recalentamientos y el simultáneo proceso de recristalización observado por Rayos X, confirma que la matriz en que se encuentran los átomos de Sn que producen el pico 'a' es de estructura amorfa. La recristalización del InTe amorfo con recalentamiento de 100-200 $^\circ\text{C}$ ha sido ya observada en mediciones de propiedades electrónicas (6).

En las muestras producidas por enfriamiento lento, que presentan tres fases cristalinas (SnTe, Te y In_2Te_3), todo el Sn se encuentra combinado con el Te formando SnTe, como se evidencia en la presencia de un solo pico, cuyo IS corresponde al de ese compuesto policristalino. O sea, el enfriamiento rápido no da tiempo a que esta tendencia a combinarse de Sn y Te, favorecida por una alta energía de unión, pueda concretarse, y una parte de los átomos de Sn quedan atrapadas en una red no cristalina. Si bien la resolución de los espectros en el caso de los picos correspondientes a la fase amorfa es pobre, se puede observar una dispersión importante en los valores del IS (de 1,95 a 2,20 mm/seg) lo que refleja la baja reproducibilidad de los resultados experimentales, característica de dichas estructuras.

A medida que crece la concentración de Sn, para muestras obtenidas desde temperaturas iniciales similares, se ve que la relación entre ambos picos se va invirtiendo, hasta que para una concentra-

./

ción de Sn de un 17% el pico 'b' se vuelve predominante. El análisis simultáneo de Rayos X muestra la gradual aparición de la fase de SnTe cristalina y al mismo tiempo, que el resto del material (InTe) permanece vítreo. Es evidente que el Sn va dificultando la amorfización de la aleación, aunque al mismo tiempo resulta sorprendente su poca influencia en la tendencia a amorfizar que muestra el InTe. Esto está indicando también que ambas estructuras, el InTe y el SnTe, se influyen débilmente una a otra. El único mecanismo por el cual el Sn parecería entorpecer la vitrificación del InTe es atrapando átomos de Te para formar SnTe, sacando paulatinamente al resto de la mezcla (InTe) de la zona de concentración en que ésta amorfiza.

Analizando la absorción del pico 'a' para una temperatura inicial parecida (600 °C por ejemplo) se puede ver que varía, cuanto más, en un factor 2-2,5 en las muestras de distintas concentraciones y, teniendo en cuenta que esta magnitud depende de varios factores, entre ellos el espesor de la muestra, es razonable pensar que la proporción de Sn atrapada en la fase amorfa es similar en todos los casos y lo que varía a medida que el pico 'b' va prevaleciendo sobre el 'a', es el número de átomos de Sn formando SnTe cristalino. Esto es lógico pues cuanto mayor sea la concentración de Sn, mayor será la proporción de SnTe en la fase líquida.

Por otro lado, con las muestras cuya concentración de Sn es de 7,4 17 y 20%, se observa un crecimiento del peso relativo del pico 'a' respecto del 'b' a medida que aumenta la temperatura inicial desde la cual el material se enfría. Y esto está indicando que una mayor cantidad de Sn queda atrapado en la fase amorfa cuando T_0 aumenta,

La explicación encontrada a este hecho es que el enfriado rápido conserva rasgos de la estructura del líquido, en este caso un mayor desorden en la muestra sólida, y que es este desorden el que dificulta, en relación directa a T_0 , que los átomos de Sn se combinen con los de Te. O sea, una hipótesis que sugerirían estos resultados sería que cuanto mayor es T_0 , con más facilidad se forma una sustancia vítreo por enfriado rápido y más desordenada resulta su estructura. El hecho de que por Rayos X esto no se confirme es explicable. Las mediciones efectuadas con esa técnica solo son cualitativas por lo que no se ha podido comparar el grado de desorden de la fase amorfa en función de la temperatura inicial. Esto requeriría hacer una comparación de la posición y la intensidad de los halos, o sea determinar la función de distribución radial, lo que no estuvo al alcance de los medios disponibles.

Cabe señalar también que esta tendencia al crecimiento de la absorción relativa del pico 'a' respecto del otro, parece invertirse por encima de los 750-800 °C. Esto no está claro pues se observa

./3.

en las aleaciones con 7,4% y 20% de Sn, pero no en la que tiene un 17% de Sn. De confirmarse dicha tendencia, una explicación de la misma sería que por encima de esa temperatura se comienza a disociar el In_2Te_3 en la fase líquida, con lo que habría más átomos de Te disponibles y por lo tanto más facilidad para la formación del SnTe.

También puede observarse que en una serie de muestras los picos resultan sumamente anchos (hasta 1,5 mm/seg). Este valor del ancho está indicando la posible existencia de un desdoblamiento cuadrupolar producido, como en el caso del SnTe, por la velocidad de enfriamiento o por efecto del impacto mecánico.

Se intentó ajustar algunos de estos picos anchos proponiendo un desdoblamiento cuadrupolar con resultados negativos, lo que seguramente se debe a una estadística insuficiente. Sin embargo es razonable pensar que algún gradiente de campo cristalino debe existir en la fase amorfa y que el mismo podría ser detectado como un QS por los átomos de estaño, en caso de contarse con mejor estadística. Se conoce (7), a partir de análisis de rayos X, que el Te cristalino se estructura en base a cadenas que forman espirales al rededor de un exágono con tres átomos por vuelta. La opinión más generalizada es que un dado átomo de Te comparte ligaduras covalentes con sus dos vecinos de la cadena, mientras que las cadenas están débilmente unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, de lo que resulta que la unión entre primeros vecinos de cadenas adyacentes es mucho más débil que la que existe entre primeros vecinos dentro de una misma espiral.

Estudios de la función de distribución radial hechos en aleaciones amorfas basadas en Te, muestran que la organización atómica de las mismas consiste en cortas cadenas espirales de Te orientadas al azar y que los otros átomos de la aleación se distribuyen aleatoriamente entre las cadenas. O sea, la organización en cadenas de la estructura covalente del Te se mantiene en la fase amorfa (7). Este debe ser nuestro caso pues el Te se encuentra en una proporción mucho mayor que el In y el Sn. Es por ello que el gradiente de campo eléctrico que puede detectar un átomo de Sn debe ser necesariamente débil ya que debe ser generado por fuerzas de Van der Waals. Algo distinto debe ocurrir con el gradiente de campo eléctrico en un núcleo de Te ya que la parte dominante de la interacción cuadrupolar correspondería a los primeros vecinos de la misma cadena (3). Algunos resultados se muestran en las figuras 4, 5 y 6.

./

FIG. 1 IS vs T_0 ; $\text{Sn}_{15}\text{Te}_{85}$

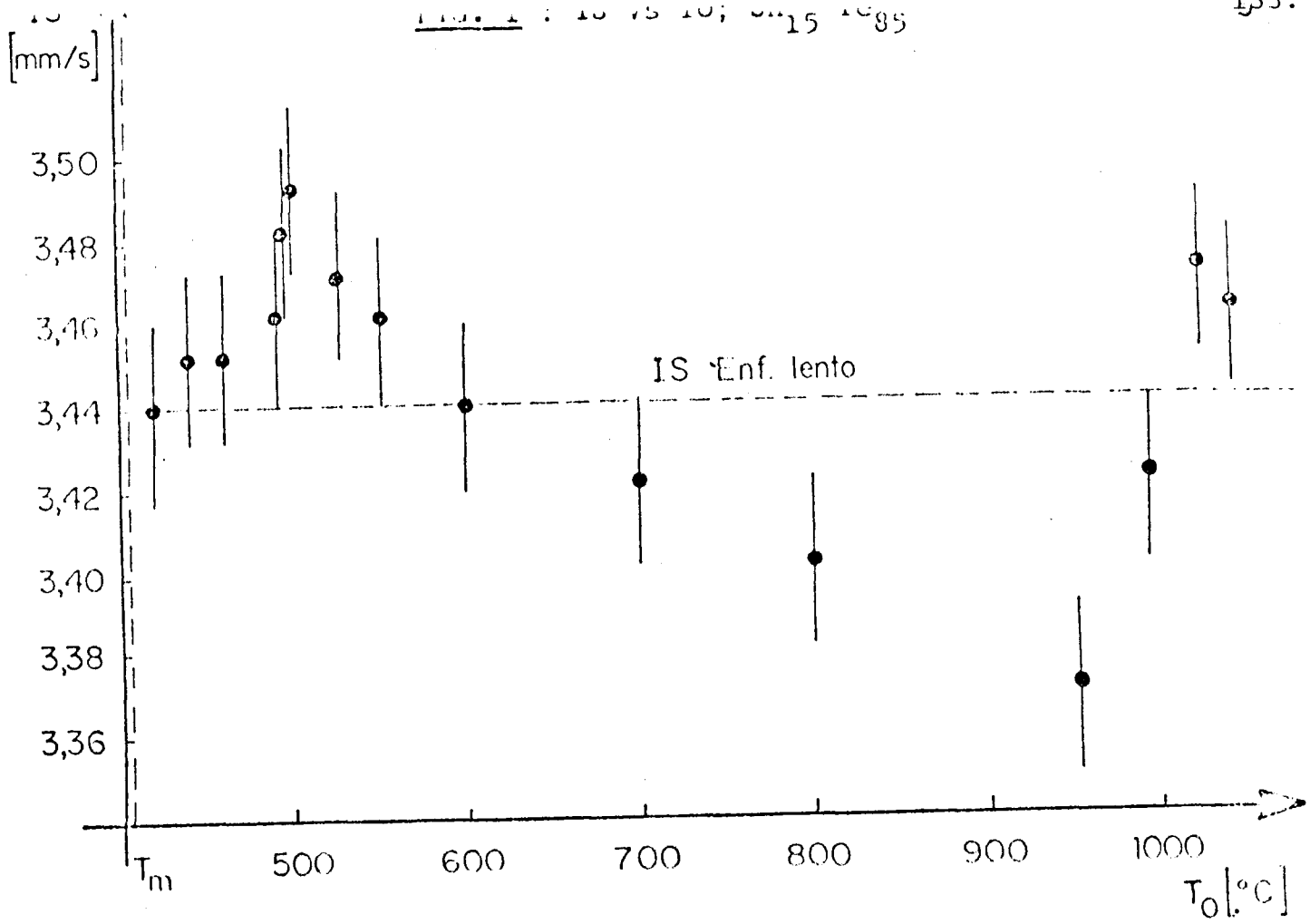
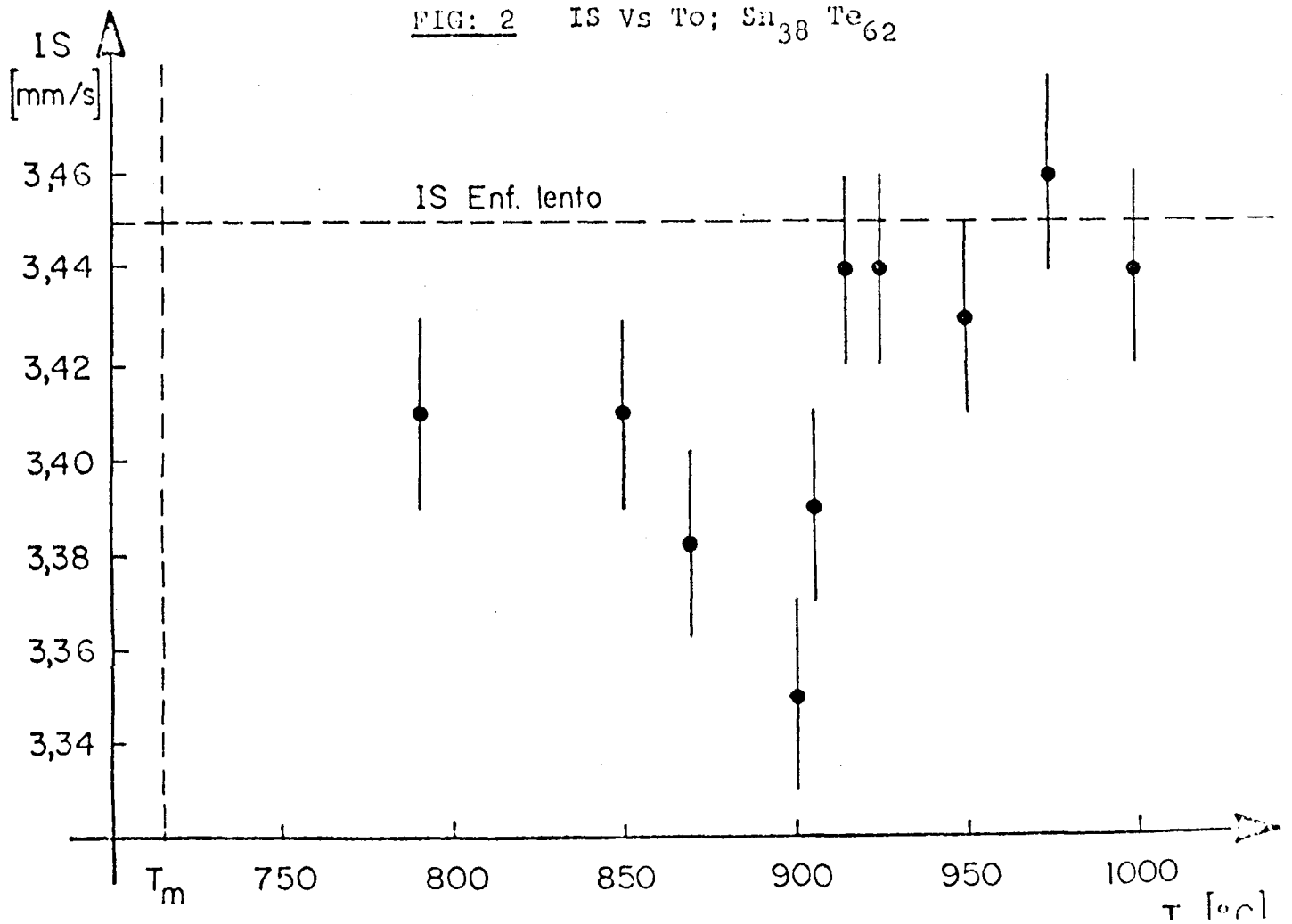
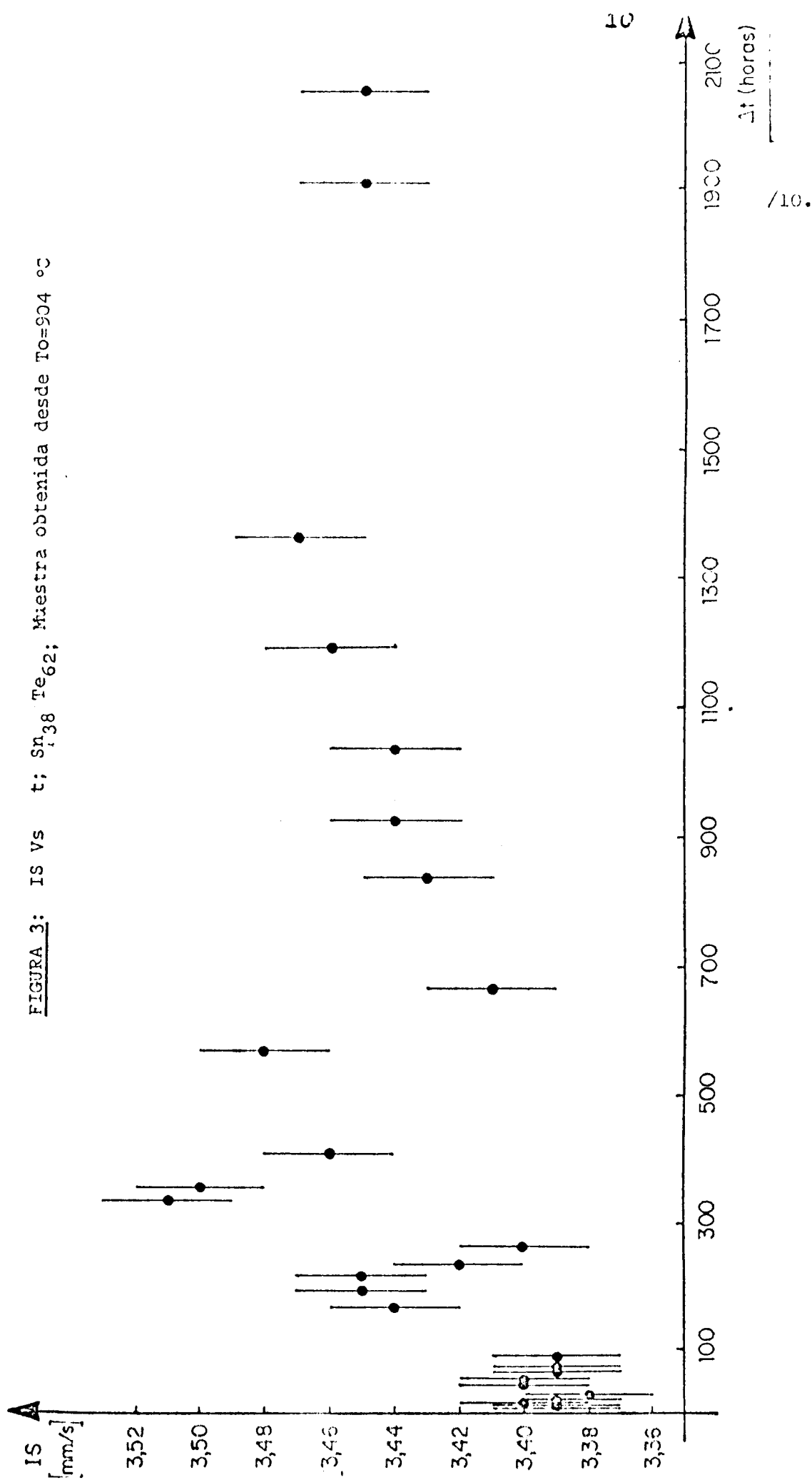


FIG: 2 IS Vs T_0 ; $\text{Sn}_{38}\text{Te}_{62}$





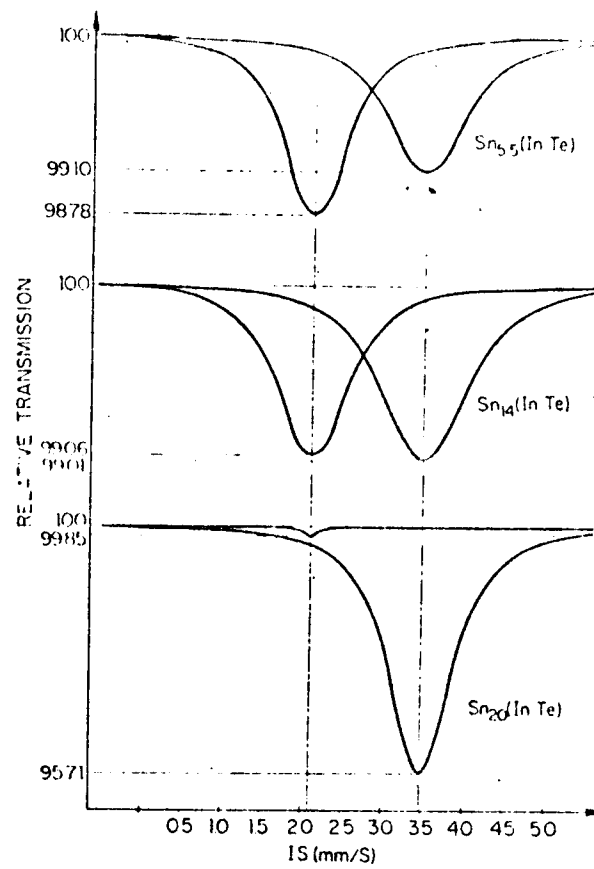


FIGURA 5: Comportamiento del IS con distintos recalentamientos

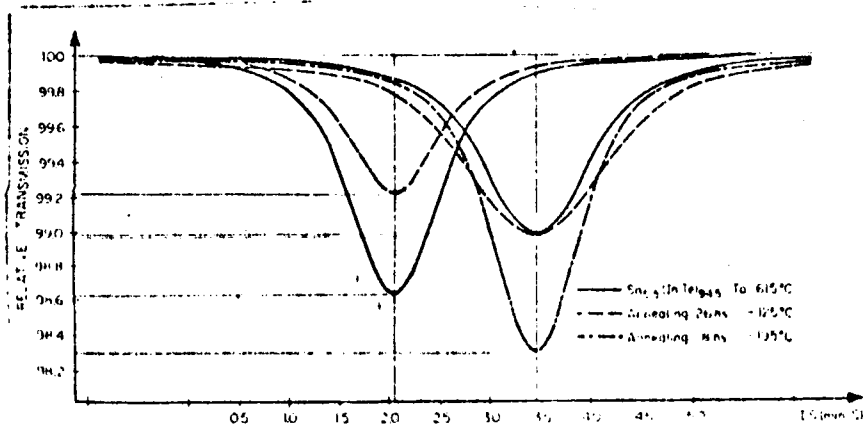
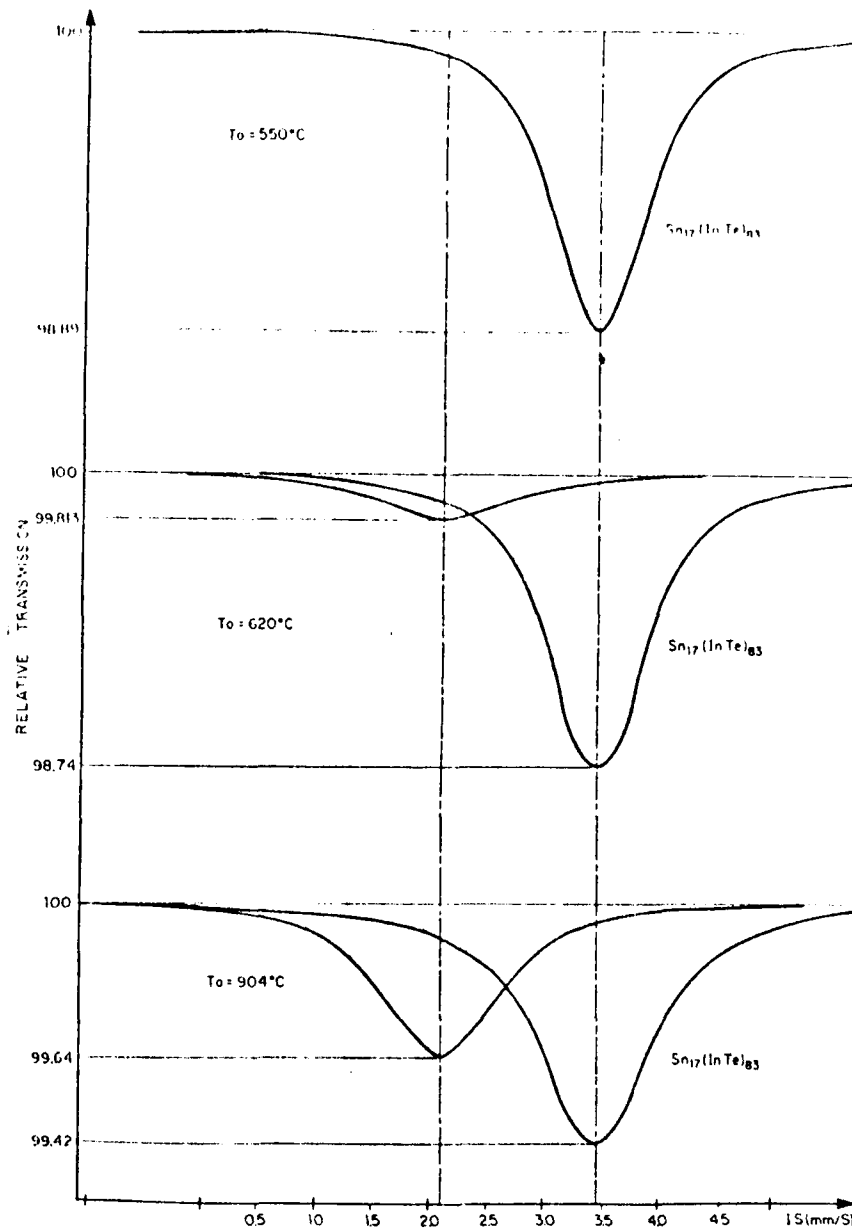


FIGURA 6: IS Vs To del $\text{Sn}_{17}(\text{InTe})_{83}$



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kagan, Y. y Maslaw, V.A. - Sov. Phys. - JETP 14,922,1961
- 2.- Glazov, V.M; Liquid Semiconductos, Plenum Press, 1969
- 3.- Fano, V. y Ortealle, J.; J. of Chern. Phys. Vol 61, N° 12, 1974.

- 4.- Maldawer, L; Bull. Am. Phys. Soc. 16,84,1971.
- 5.- Ambe, P y Ambe, S.; J. Chem. Phys. 73,2029, 1980
- 6.- Hsiung, S.K. y Wang, R; J. Appl. Phys. 49 (1) 1975.
- 7.- Tsuei, C.S. y Kenkelait, E; Phys. Rev. Vol. 162, Nº 2, 1967
- 8.- Violet, C.E.; Booth, R. y Wooten, F; Phys. Letters 5, 230, 1960.

.....

Estudio de la oxidación interna de aleaciones de plata.

Presentado por J. Desimoni

Teoría de la oxidación interna.

A diferencia de los procesos de oxidación externa en aleaciones binarias en los cuales el metal a oxidar migra hacia la superficie de la aleación, la oxidación interna ocurre debido a la rápida difusión del oxígeno en el metal base (componente más noble de la aleación) desde la superficie externa (en ausencia de capa externa de óxido) o a partir de la interfase metal/capa externa de óxido si existe la capa externa. Se establece entonces un frente de reacción, llamado frente de oxidación, que avanza esencialmente paralelo a la superficie externa, a una profundidad ξ . En esta zona de oxidación interna, dispersas en el metal noble se encuentran partículas de óxido del soluto.

El perfil de concentraciones al cabo de un cierto tiempo de oxidación t será el indicado en la Fig. 1, donde N_0 es la concentración de oxígeno disuelto en el metal base, N_0^R es la concentración de equilibrio de oxígeno adsorbido en la superficie de la aleación, N_I es la concentración de soluto a oxidar y N_I^0 es la concentración inicial de soluto. ξ indica la profundidad del frente de oxidación en el instante t . Entonces para $x \leq \xi$ es $N_I = 0$ y para $x \geq \xi$ es $N_0 = 0$.

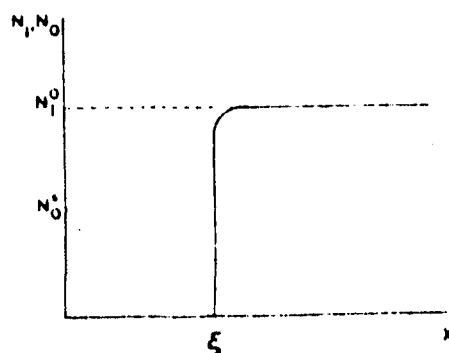


Figura 1

Para que se produzca este fenómeno en aleaciones binarias deben satisfacerse las siguientes condiciones:

- i) El contenido de soluto en la aleación debe ser menor que el requerido para provocar la transición de oxidación interna a externa. Si se supera un cierto límite de concentración (para cada temperatura y presión de O_2) se podría formar una capa compacta de óxido que reduciría la difusión del oxígeno.
- ii) No deben formarse capas protectoras en la superficie de la aleación que impidan el paso del oxígeno.

- iii) Para lograr la actividad requerida de oxígeno, la solubilidad y difusividad de éste en el metal base deben ser considerables a la temperatura de oxidación.
- iv) La energía libre de reacción del oxígeno disuelto con el soluto para formar el óxido en la red debe ser negativa.
- v) La energía de formación (por mol de oxígeno) para el óxido del soluto en el interior de la aleación debe ser más negativa que la energía libre de formación más baja de los posibles óxidos del metal base.

Existe una teoría de oxidación para procesos gobernados por difusión, a presión parcial de oxígeno y temperatura constantes, llamada teoría de Wagner, la cual predice una dependencia parabólica del avance del frente de oxidación (ξ) con la duración del tratamiento de oxidación:

$$\xi = k t^{1/2} \quad (1)$$

donde k es una constante que depende de:

- a) la concentración del soluto en la aleación N_I^0
- b) la velocidad de difusión del oxígeno (D_O)
- c) la velocidad de difusión del soluto (D_I)
- d) las proporciones estequiométricas del oxígeno y el metal en el óxido (v)
- e) la temperatura de oxidación (T_{ox}) y la presión parcial de oxígeno en la superficie de la aleación (en ausencia de capa externa)

Sin embargo bajo ciertas condiciones, la cinética no es descrita por esta teoría sencilla; por ejemplo: cuando hay más de 1 mecanismo de difusión (líneas de fácil acceso), descomposición, etc.

Aplicación de las Correlaciones Angulares Perturbadas diferenciales en tiempo (TDPAC) al estudio de la oxidación interna de aleaciones plata-indio.

La presencia de oxígeno en el entorno de un núcleo sonda altera la simetría de la distribución de cargas, modificando el

gradiente de campo eléctrico (EFC). La información obtenida experimentalmente está directamente relacionada a la función $\xi(t)$ y a las distintas configuraciones de óxidos.

Surge entonces de manera natural la posibilidad de aplicar las técnicas de interacción hiperfina, en particular TDPAC al estudio de fenómenos de oxidación interna. Las principales ventajas del uso de esta técnica son:

- a) no es destructiva, los experimentos pueden realizarse sin cambiar las condiciones de la muestra, contrariamente a lo que ocurre con la microscopía metalográfica.
- b) la posibilidad de extender los estudios a aleaciones altamente diluídas con concentraciones de soluto a nivel traza (algunas ppm).
- c) la sensibilidad de la técnica no se reduce por la no precipitación de los óxidos, como es el caso de rayos X o microscopía metalográfica.
- d) es altamente microscópica, ya que aporta información del entorno de la sonda. Mientras que la resistividad es una integral sobre distintas interacciones, aquí se puede distinguir entre distintas configuraciones sonda-oxígeno.

Un sistema muy adecuado para estos estudios lo constituyen las aleaciones plata-indio, ya que:

- a) como aleación binaria metal noble - metal menos noble, satisface los requerimientos ya enunciados para la oxidación interna. En particular la condición ii) se satisface para $T_{ox} \geq 190^{\circ}\text{C}$, temperatura de descomposición del AgO_2 .
- b) el isótopo ^{111}In , de fácil producción es una de las sondas más apropiadas para las TDPAC.
- c) las aleaciones AgIn , para bajas concentraciones de indio, tienen estructura cúbica (EFC = 0 en el sitio del indio) facilitando la distinción de cualquier perturbación en esta estructura, en particular la presencia de oxígeno oxidando el indio.
- d) dado que se satisface la condición siguiente:

$$\frac{n_I}{D_0} \ll \frac{N_0^s}{N_I^o} \ll 1, \text{ entonces se puede escribir } k = \left(\frac{Z_{O_2}}{v} \frac{N_0^s}{N_I^o} P_{O_2} \right)^{1/2}$$

Se inició entonces una serie de experiencias en este sistema. La actividad ^{111}In fue obtenida irradiando láminas de plata natural con partículas α de 56 MeV en el ciclotrón de la CNEA, obteniéndose concentraciones de indio de aproximadamente 5 ppm; luego se las funde en atmósfera inerte agregando en algunos casos indio inactivo para lograr la concentración deseada. Luego fueron laminadas a espesores adecuados y en algunos casos se realizó un tratamiento de recocido en argón. Las oxidaciones se realizaron en aire a presión atmosférica y luego de cada tratamiento se obtuvo un espectro TDPAC (a temperatura ambiente).

Del conjunto de experimentos realizados pudo establecerse lo siguiente:

- a) En aleaciones altamente diluídas no existe una única configuración In-O.

Se observó una interacción hiperfina caracterizada por los siguientes parámetros:

$$\omega_Q \approx 10 - 16 \text{ Mhz} \quad \eta \approx 0,4 \quad \delta \approx 30 \%$$

La alta distribución δ indica la existencia de múltiples configuraciones In - O_x - Ag. El hecho de que la frecuencia cuadrupolar eléctrica ω_Q casi no varíe para oxidaciones entre 300°C (donde el indio es prácticamente inmóvil) y 900°C indica que en todo ese rango de temperaturas los complejos formados involucran un solo átomo de indio. En la Fig. 2 pueden verse espectros TDPAC típicos.

- b) La existencia del frente de oxidación se verifica aún para aleaciones altamente diluídas.

Sobre una lámina oxidada, en la cual un 70% de las sondas experimentaban la interacción mencionada, se verificó que éstas se encontraban sobre una banda externa paralela a la superficie mediante sucesivos decapados que redujeron proporcionalmente la fracción de sondas oxidadas.

- c) La teoría de oxidación de Wagner (cinética parabólica) es aplicable a aleaciones altamente diluidas en el rango 300 a 500°C.

Para investigar la evolución de la fracción de iones oxidados con la duración de los procesos de oxidación, se realizaron a 300, 400 y 500°C secuencias de tratamientos acumulativos de oxidación. Luego de cada tratamiento se determinó la fracción f de sondas oxidadas a partir de espectros TDPAC (Fig. 2). Un ajuste por cuadrados mínimos de la expresión $f = k t^m$ a los resultados experimentales dio el siguiente resultado:

$$m_{300} = 0,61_2, \quad m_{400} = 0,53_4$$

y $m_{500} = 0,49_4$ (ver Fig.3). Como puede observarse, el acuerdo con la teoría de Wagner es excelente. La aleación oxidada a 300°C fue recocida previamente para eliminar los defectos introducidos por el trabajo en frío. Experimentos realizados a 300°C sobre muestras no recocidas mostraron cinéticas de $m = 0,88_4$, claramente superiores a lo predicho por la teoría para cristales perfectos.

- d) En aleaciones concentradas (1 % at. In), dependiendo de la temperatura de oxidación, es posible identificar diferentes clases de óxidos.

En una serie de experimentos sobre aleaciones AgIn 1 at % de indio, los espectros TDPAC mostraron diferentes interacciones hiperfinas según la temperatura de oxidación ($300^\circ\text{C} \leq T_{ox} \leq 900^\circ\text{C}$). Se pudieron interpretar las interacciones observadas de acuerdo al siguiente mecanismo de formación de óxidos:

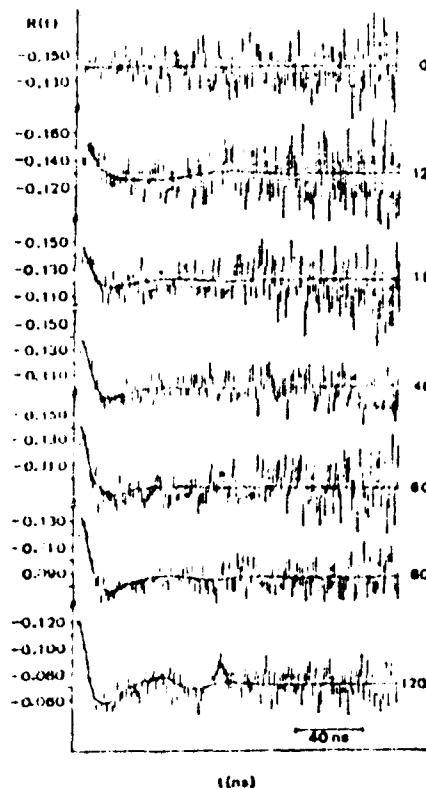


Figura 2

i) la interacción muy distribuida de 10 Mhz predominante a $T_{ox} = 300^{\circ}\text{C}$ y cuya intensidad decrece con la temperatura, puede asignarse a la oxidación de átomos aislados dado que los parámetros que la caracterizan son similares a aquellos ya observados en aleaciones diluídas.

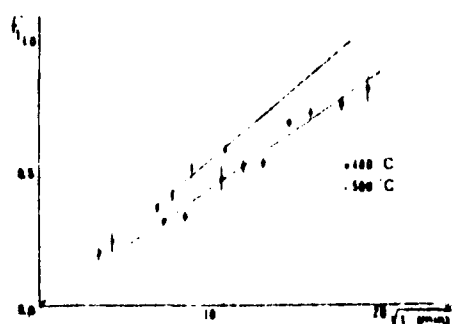


Figura 3

sobre In_2O_3 mostraron estas mismas interacciones atribuibles por razones de simetría e intensidad a los dos sitios cristalinicos del indio en la estructura de este óxido.

iii) la interacción de 18,5 Mhz y $\eta = 0,60$ que aparece en el rango $350 - 450^{\circ}\text{C}$ no es atribuible a precipitados de In_2O_3 debido a la ausencia de la interacción de 24,5 Mhz. Además esta interacción está mucho más distribuida que la que aparece en In_2O_3 y ella podría asignarse a aglomerados de indios oxidados. Es probable que estos aglomerados sean embriones de sesquióxido de indio.

e) En aleaciones concentradas la cinética de oxidación depende de la naturaleza de los óxidos formados.

A temperatura de oxidación $T_{ox} = 300^{\circ}\text{C}$ se observó una desviación ($m=0,74_{12}$) del resultado predicho por la teoría de Wagner. Esto es atribuido tentativamente a la existencia de caminos de difusión en corto circuito, creados por el proceso de oxidación. Cuando la precipitación del óxido es favorecida ($T_{ox} = 550^{\circ}\text{C}$) se encontró nuevamente una cinética casi parabólica ($m = 0,58_{11}$).

Mayores detalles sobre estos resultados pueden encontrarse en:

ii) las dos interacciones bien definidas:

$$\omega Q_1 = 18,5 \text{ Mhz}, \eta_1 = 0,74, \delta_1 = 8\%$$

$$\omega Q_2 = 24,5 \text{ Mhz}, \eta_2 = 0,12, \delta_2 = 4\%$$

que aparecen para $T_{ox} \geq 450^{\circ}\text{C}$ corresponden a precipitados de In_2O_3 . En efecto, medidas complementarias realizadas

- 1) A.F.Pasquevich et al, "Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies Applied to Materials Science", ed. por E.N. Kaufmann y G.K. Shenoy (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 435.
- 2) A.F.Pasquevich et al, Phys. Lett. 82 A (1981) 34.
- 3) A.F.Pasquevich et al, Phys. Rev. B 27 (1983) 963.
- 4) J.Desimoni et al, Phys. Rev. B (1983) en prensa.

INTERACCIÓN HIPERFINA TRANSFERIDA DE TIERRAS RARAS EN FLUORITAS

C.A. Ramos, M. Tovar y C. Fainstein

Introducción:

El tema general en el cual se encuadra el presente trabajo es el estudio de las interacciones eléctricas y magnéticas de impurezas de Tierras Raras (TR) con sus vecinos en cristales iónicos del tipo fluorita.

Los distintos tipos de fluoritas (MF_2) difieren en el metal característico del compuesto ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$). La estructura de estos cristales puede describirse (fig.1) como un arreglo cúbico simple de iones flúor conteniendo en el centro de cada cubo de por medio al metal divalente.

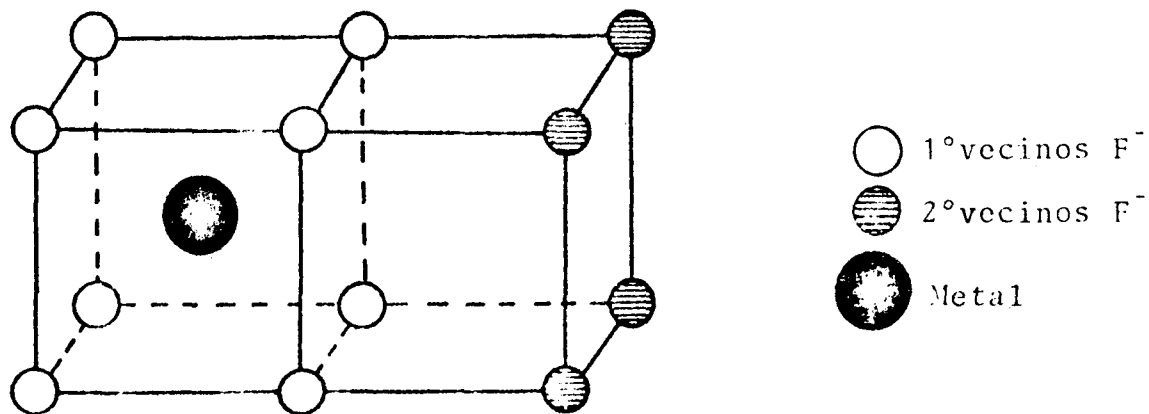


fig.1

La impureza de TR reemplaza sustitucionalmente al metal divalente, siendo posible observar mediante Resonancias Magnéticas que la simetría puntual del sitio puede ser cúbica, tetragonal o trigonal.

Este trabajo tratará sobre algunas mediciones de la interacción hiperfina transferida de iones de TR (Yb^{3+} o Tm^{2+}) ocupando sitios de simetría cúbica, con los núcleos flúor que las rodean. Ambas impurezas, Yb^{3+} o Tm^{2+} , son descritas mediante

la configuración electrónica del estado fundamental: $(Xe)4f^{13}$. La interacción espín-órbita ($\mathcal{H}_{so}$) da origen a multipletes J , $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$, siendo el último el estado fundamental. (fig.2)

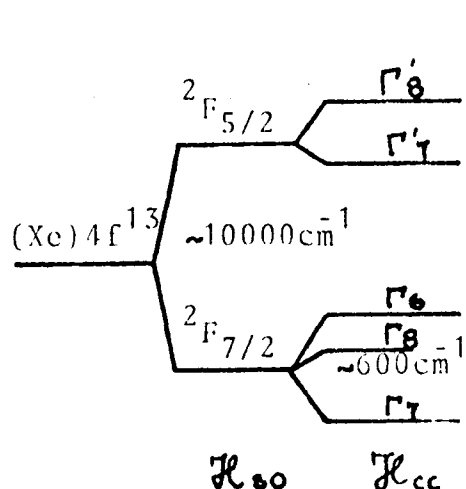


fig.2

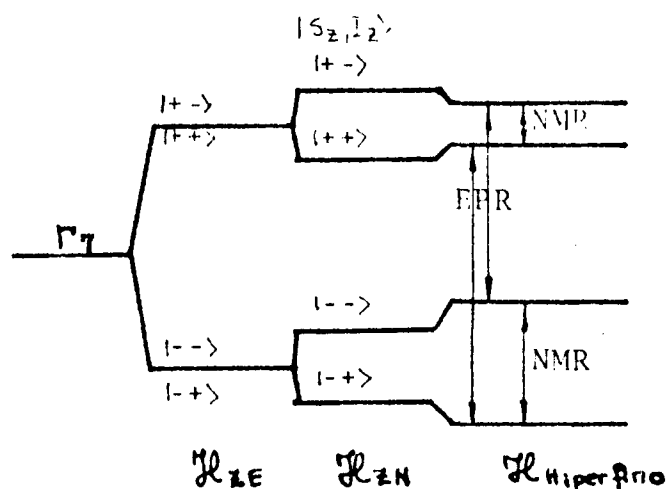


fig.3

Los multipletes J se desdoblan parcialmente en presencia de campo cristalino cúbico ($\mathcal{H}_{cc}$). Los niveles de energía resultantes pueden clasificarse por la simetría puntual de la TR, que para $J=7/2$ son: un cuádruplete Γ_8 y dos dobletes Γ_6 y Γ_7 , siendo el último el estado fundamental. La distancia al primer estado excitado es de aproximadamente 600 cm^{-1} , por lo que a temperatura de He líquido (a la cual se realiza el experimento), se encuentra poblado sólo el estado fundamental. Por otra parte la mezcla con estados excitados por interacción Zeeman ($\mathcal{H}_{ze}$) es despreciable pues resulta de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ en nuestra frecuencia de trabajo de 35GHz.

Experimentalmente se observa que al aplicar un campo magnético el doblete fundamental (Γ_7) se desdobla en dos subniveles. Este desdoblamiento puede describirse como la interacción del campo magnético con un espín ficticio $S'=1/2$ y un factor giromagnético característico del nivel Γ_7 en consideración. Este espín S' in

teractúa con los espines nucleares ($I=1/2$) de los átomos vecinos F^- . Esta interacción es la llamada interacción hiperfina transferida (IHT).

El esquema de niveles para un sistema con $S'=I=1/2$ se muestra en la fig.3. La IHT es mucho menor que la interacción Zeeman, produciendo aquella un ensanchamiento de las líneas de EPR. La "estructura" de la línea es parcialmente resuelta cuando $H \parallel \langle 001 \rangle$ (fig.4) lo cual resulta insuficiente para la determinación precisa de los parámetros que caracterizan la IHT.

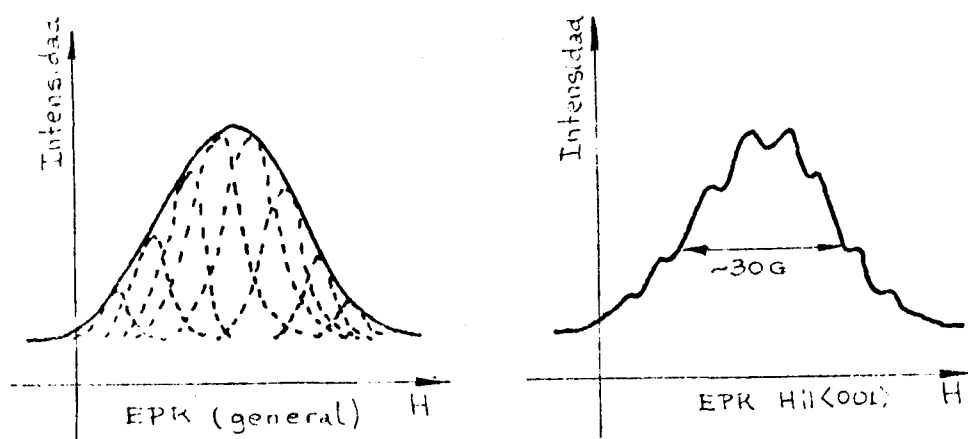


fig.4

Mediante ENDOR (Resonancia Doble Nuclear Electrónica) es observable la Resonancia Magnética Nuclear de los núcleos Flúor que rodean a la impureza a través de un cambio en la amplitud de la señal de EPR. Esta técnica (ENDOR) se usa con preferencia a EPR pues permite disminuir la incerteza en la determinación de los parámetros IHT en aproximadamente dos ordenes de magnitud. Los experimentos se realizaron utilizando una cavidad ENDOR construída en el laboratorio.

En este trabajo daremos énfasis sobre la IHT con los 1° y 2° vecinos F^- (fig.1) en los sistemas $Tm^{2+}:MF_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$) e $Yb^{3+}:MF_2$ ($M=Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$).

Interacción Hiperfina Transferida con los primeros vecinos:

La simetría puntual de los primeros vecinos F^- que rodean a la impureza es C_{3v} . El conocimiento de la simetría local permite reducir la expansión del Hamiltoniano correspondiente a la forma:

$$\mathcal{H}_{\text{endor}} = \mathcal{H}_0 + g_F \mu_N \bar{I} \cdot \bar{H} + A_s \bar{S}' \cdot \bar{I} + A_p (3S'_z I_z - \bar{S}' \cdot \bar{I})$$

con $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{\text{i3n libre}} + \mathcal{H}_{\text{campo cristalino}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$

La IHT está representada por los parámetros A_s y A_p , que describen la interacci3n covalente y en el caso del parámetro A_p incluye además la interacci3n dipolo-dipolo. Si denotamos por A_d esta contribuci3n podemos escribir:

$$A_p = (A_p - A_d) + A_d$$

$$\text{con } A_d = g_F g(\Gamma_7) \mu_N \mu_B / R_{IF}^3$$

donde:

g_F es el factor giromagnético nuclear del Flúor.

g_e " " " " electr3nico del estado Γ_7 .

μ_N y μ_B son los magnetones nuclear y de Bohr

R_{IF} es la distancia impureza-ligando.

Los experimentos muestran que $A_d/A_p \sim 0.7$. La raz3n por la cual es $A_p \neq A_d$ es que la interacci3n no se realiza entre dipolos magnéticos puntuales y el origen de las contribuciones covalentes en $A_p - A_d$ y A_s se encuentra en la superposici3n de los orbitales de la TR con los de los ligantes.

Los resultados ENDOR para los parámetros A_s y A_p (Tabla I) se muestran graficados en funci3n de la distancia Metal-Flúor de la red pura (R_0) en las figuras 5 y 6.

TABLA I: Parametros endor (MHz) de los primeros vecinos flúor

Sistema	A_s	A_p	$\Lambda_d(R_o)$	$\Lambda_d(R)$
$Tm^{2+} : CaF_2$	2.584(10) ^a	12.283(10) ^a	9.772	9.237
$Tm^{2+} : SrF_2$	2.023(20) ^b	11.112(20) ^b	8.159	8.630
$Tm^{2+} : BaF_2$	1.560(20) ^c	10.020(20) ^c	6.664	8.025
$Yb^{3+} : CdF_2$	1.69(2) ^d	17.90(2) ^d	10.171	10.710
$Yb^{3+} : CaF_2$	1.80(1) ^d	17.65(1) ^d	9.732	10.599
$Yb^{3+} : CaF_2$	1.80 ^e	17.62 ^e	9.732	10.599
$Yb^{3+} : SrF_2$	1.41(2) ^d	16.64(2) ^d	8.135	10.202
$Yb^{3+} : PbF_2$	1.378(30) ^f	16.380(30) ^f	7.633	10.189
$Yb^{3+} : BaF_2$	1.08(2) ^d	15.84(2) ^d	6.656	9.826

a) R.G.Bessent and W.Hayes, Proc.R.Soc., A267, 283 (1965)b) W.Hayes and P.H.S.Smith, J.Phys.C, 4, 840 (1971)c) C.H.Anderson, P.Call, J.P.Stott and W.Hayes, Phys.Rev.B, 11, 3305 (1975)

d) Este trabajo

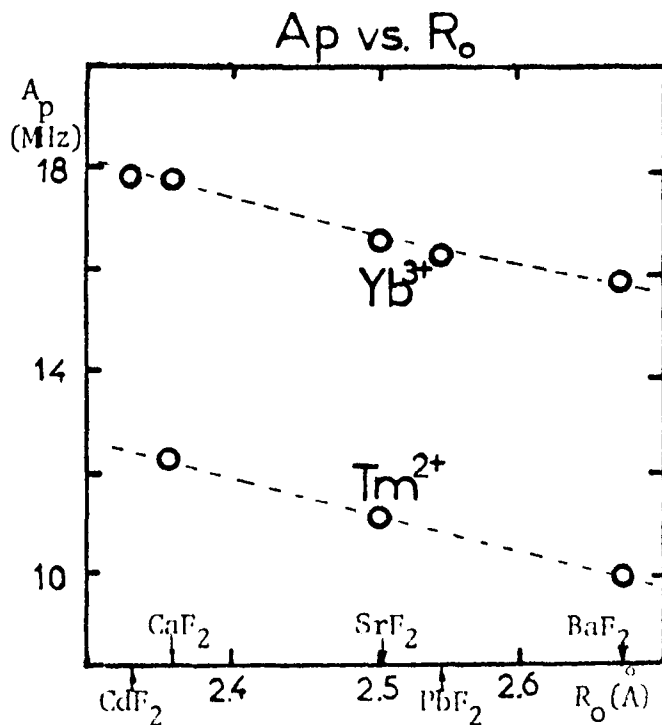
e) J.P.Wolfe and R.S.Markiewicz, Phys.Rev.Lett., 30, 1105 (1973)f) R.Yu.Abdulsabirov et al., Fiz.Tverd.Tela (Leningrad), 20, 3189 (1978)(Sov.Phys.Solid State, 20, 1842 (1978))g) M.Tovar, C.A.Ramos and C.Fainstein, Phys.Rev.B, 28, 4813 (1983)

fig.5

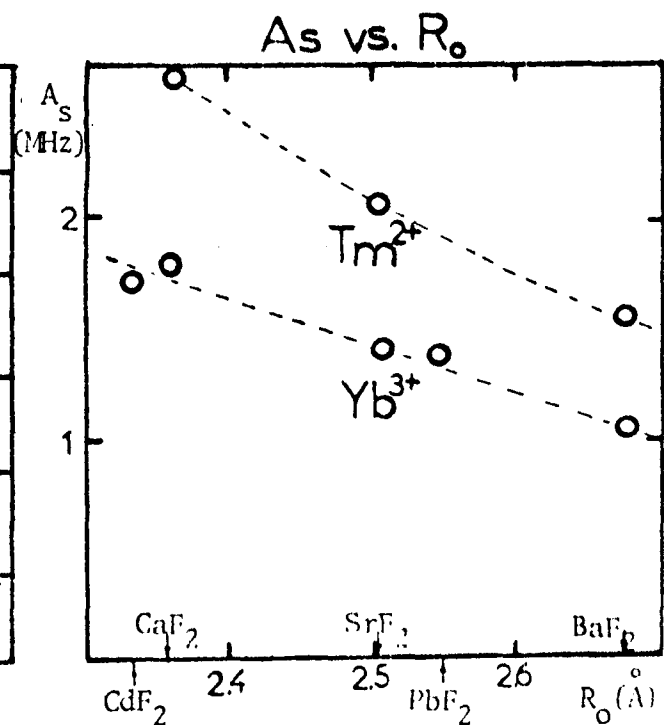


fig.6

Como puede observarse de las fig.5 y 6 tanto A_S como A_P decrecen con R_O . La cantidad $A_P - A_d(R_O)$, sin embargo, aumenta con R_O (fig. 7 y 8). Las diferentes conductas de A_S y $A_P - A_d(R_O)$ en función de R_O , siendo ambos parámetros que dependen de la covalencia, nos lleva a preguntarnos si es lícito suponer que la distancia impu-
reza-ligando continúa siendo igual a la de la red pura.

Gráficos de $A_P - A_d(R_O)$ y A_S en función de R_O (red pura):

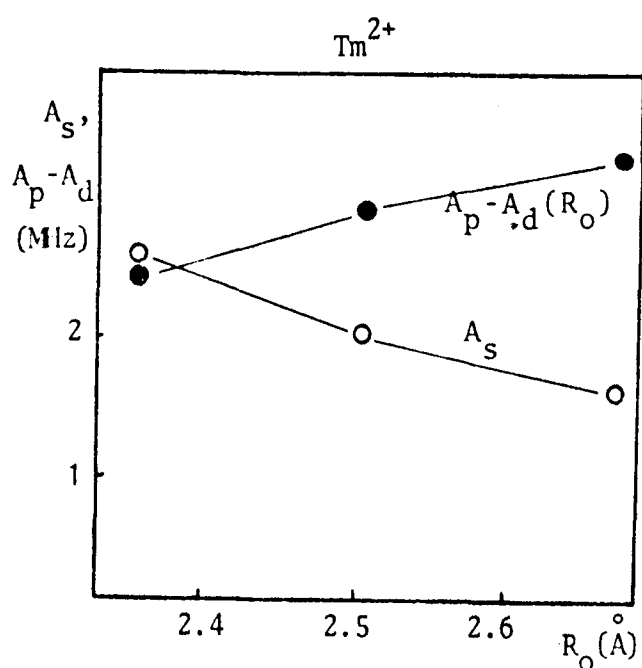


fig.7

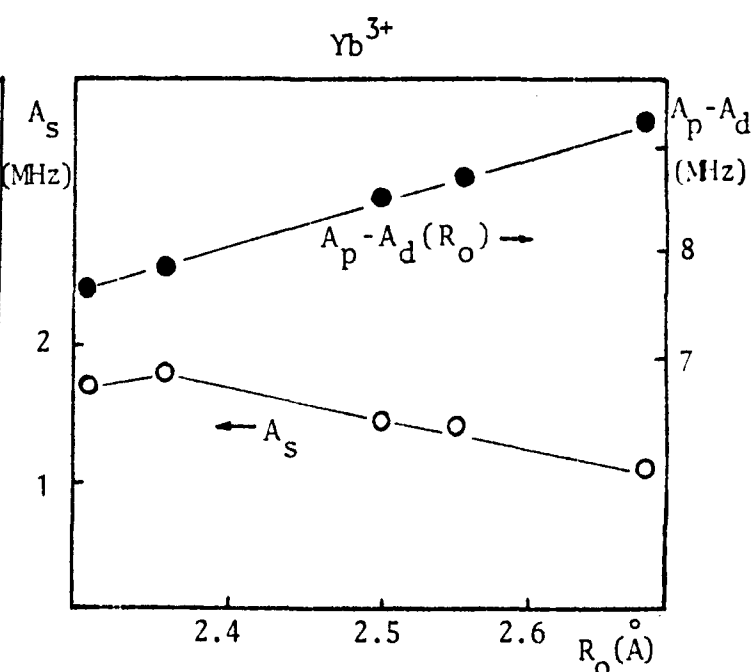


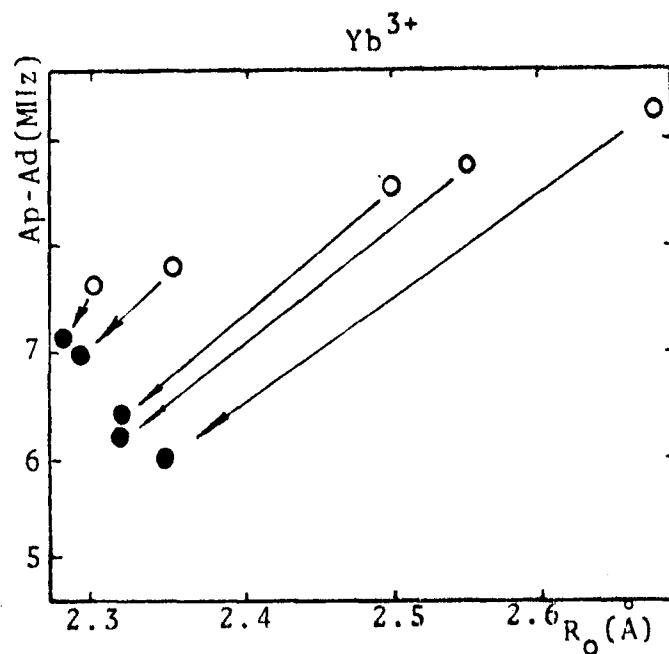
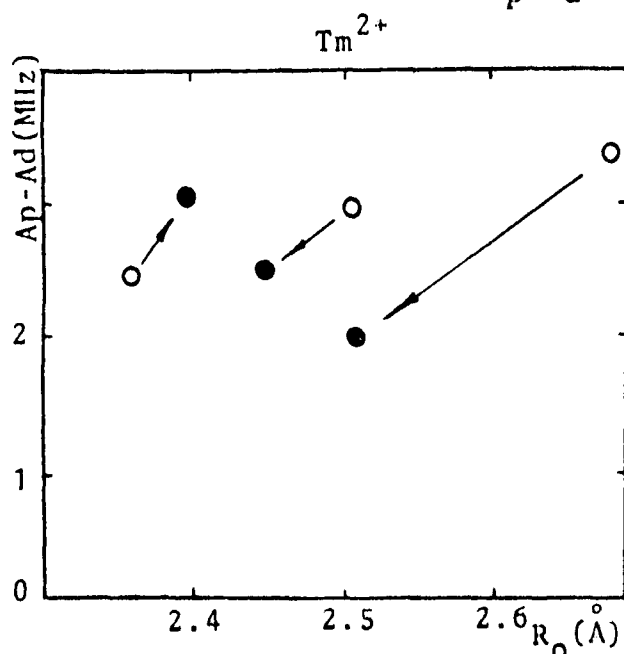
fig.8

Una primera aproximación a la respuesta puede ser brindada por una comparación de los radios iónicos. Estos muestran que el "tamaño" de Tm^{2+} se encuentra entre el correspondiente al Ca^{2+} y al Sr^{2+} , siendo menor que el Ba^{2+} . El Yb^{3+} es más pequeño que cualquiera de los iones que reemplaza (Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) y es
peraríamos que los flúor se contraigan a su alrededor.

Para calcular las posiciones de equilibrio de los iones vecinos a impurezas de TR en fluoritas utilizamos un modelo de capas (C.Fainstein, M.Tovar and C.A.Ramos, Phys.Rev.B,25, 3039 (1982) y M.Tovar, C.A.Ramos and C.Fainstein, Phys.Rev.B, 28, 4813 (1983))

donde minimizamos la energía de cohesión del cristal en función de las distorsiones de la red y las polarizaciones de los iones alrededor de la impureza. Este método de cálculo permite la distorsión y polarización de 8 esferas de coordinación alrededor de la impureza (154 iones). Los resultados han sido usados en la cuarta columna de la Tabla I. Utilizando ahora las distancias impureza-ligando calculadas se obtiene que $A_p - A_d$ decrece con R para ambas impurezas, al igual que lo hace A_s (fig. 9 y 10)

Gráficos de $A_p - A_d$ en función de R (ión-ligando):



● $A_p - A_d(R_{\text{calculado}})$
○ $A_p - A_d(R_o)$

Hasta ahora hemos hablado de la IHT con los primeros vecinos flúor. Los experimentos dan cuenta de una contribución de tipo covalente a dichos parámetros. Para estimar como varían estas contribuciones con las distancias impureza-ligando hemos calculado estas. Pasaremos a continuación a detallar los resultados obtenidos de la medición de la IHT de la impureza con los segundos vecinos flúor (fig.1)

Interacción Hiperfina Transferida con los segundos vecinos:

Los resultados de espectroscopía ENDOR para los segundos vecinos flúor se dan en Tabla II:

TABLA II: Parámetros endor (MHz) de los segundos vecinos flúor

Sistema	A_s	A_p	$A_d(R_o)$	$A_d(R)$
$Tm^{2+}:CaF_2$	0.010(10) ^a	1.386(10) ^a	1.392	1.385
$Tm^{2+}:SrF_2$	0.000(10) ^b	1.165(10) ^b	1.162	1.167
$Tm^{2+}:BaF_2$	0.000(15) ^c	0.956(15) ^c	0.949	0.959
$Yb^{3+}:CdF_2$	0.018(4) ^d	1.462(3) ^d	1.449	1.462
$Yb^{3+}:CaF_2$	0.017(5) ^d	1.421(4) ^d	1.386	1.405
$Yb^{3+}:CaF_2$	0.015(5) ^h	1.418(5) ^h	1.386	1.405
$Yb^{3+}:SrF_2$	0.006(6) ^d	1.198(5) ^d	1.159	1.182
$Yb^{3+}:PbF_2$	0.029(10) ^f	1.138(10) ^f	1.088	1.094
$Yb^{3+}:BaF_2$	-0.009(8) ^d	0.993(7) ^d	0.948	0.971

Ref. a, b, c, d y f citadas en Tabla I

h) D.Kiro and W.Low, Phys.Rev.Lett., 20,1010 (1968)

La contribución covalente A_s es, en todos los casos, mucho menor que A_p . Podríamos suponer que A_p es de origen totalmente dipolar y comparar los valores medidos con los calculados.

En el caso de Tm^{2+} el cálculo de $A_d(R_o)$ y $A_d(R)$ se encuentra dentro de la incerteza experimental de A_p . Las diferencias $|A_p - A_d(R)|$ son menores, sin embargo, que $|A_p - A_d(R_o)|$, pudiendo ser indicativo de distorsiones de la red.

El ajuste por cuadrados mínimos de nuestros datos para el caso de la impureza trivalente Yb^{3+} indica claramente que $A_p \neq A_d(R_o)$, o sea: ocurre una distorsión de los segundos vecinos hacia la impureza. Las discrepancias entre A_p y $A_d(R)$, en el caso de Yb^{3+} ,

pueden deberse a dos factores:

- i) que exista una contribución covalente $A_p - A_d \neq 0$
- ii) que ocurran distorsiones mayores que las calculadas para los segundos vecinos flúor.

CONCLUSIONES:

De las mediciones ENDOR realizadas determinamos los parámetros característicos de la interacción hiperfina transferida de $\text{Yb}^{3+}:\text{CdF}_2$, $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$, $\text{Yb}^{3+}:\text{SrF}_2$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{BaF}_2$, correspondiente a los primeros y segundos vecinos.

Al analizar los parámetros covalentes A_s y $A_p - A_d$, graficándolos en función de la distancia ión-ligando de la red pura, encontramos comportamientos opuestos: A_s disminuye mientras que $A_p - A_d(R_o)$ aumenta con R_o . Esperaríamos, sin embargo, que tanto A_s como $A_p - A_d$ disminuya con la distancia puesto que ambos dependen de parámetros de covalencia.

La distancia $R_{\text{ión-ligando}}$ cambia al introducir la impureza. Calculamos estas deformaciones de la red mediante un modelo que consiste en minimizar la energía de cohesión del cristal con impureza en función de las distorsiones de la red alrededor de esta. Los resultados de este cálculo fueron aplicados con anterioridad (M.Tovar, C.A.Ramos and C.Fainstein, Phys.Rev B, 28, 4813 (1983)) al estudio del parámetro de campo cristalino b_4 , con y sin presión, de Eu^{2+} y Gd^{3+} en cristales fluorita. La excelente correlación encontrada entre b_4 en función de R y los experimentos con presión brindan una corroboración de la bondad del cálculo de las distorsiones.

Utilizando los valores de R determinados (para Tm^{2+} e Yb^{3+}) concluimos que tanto $A_p - A_d$ como A_s disminuyen con R .

Nuestro análisis de los espectros ENDOR de los segundos vecinos flúor nos indican, en el caso de Yb^{3+} , dos resultados concluyen

tes:

a) que existe una contracción de los segundos vecinos F^- hacia

la impureza

b) que existen contribuciones covalentes (Λ_s) en los casos

$Yb^{3+}:CdF_2$, $Yb^{3+}:CaF_2$ e $Yb^{3+}:PbF_2$.

Nuestro modelo sobre distorsiones es concordante con el resultado a).

Resonancia paramagnética electrónica en silicio amorfo (*)

Ana María Gonnaro (**)

INTEC (***)
Casilla de Correo N° 91
3000 - Santa Fe
ARGENTINA

En la primera parte de esta comunicación se hace una breve reseña de las propiedades del silicio amorfo puro e hidrogenado, según lo publicado por diversos investigadores. En la segunda parte se describen los resultados de las mediciones de RPE en muestras de silicio amorfo preparadas en INTEC.

Introducción

El Grupo de Física y Materiales del INTEC tiene como objetivo tecnológico la obtención de materiales aptos para la construcción de celdas solares. Uno de los materiales en los que se centra la investigación es el silicio amorfo hidrogenado en película delgada, con el que pueden fabricarse celdas que, si bien con menor eficiencia de conversión, reducen costos en gran escala respecto de las celdas de silicio cristalino.

Paralelamente, se desarrollan tareas de investigación básica en áreas afines, como es el caso de la RPE en silicio amorfo (Si-a). El trabajo experimental se inició en marzo del presente año.

1.1 Revisión de propiedades del silicio amorfo

La detección de señal de RPE en Si-a fue reportada por primera vez por Ditina et al. (1) y Brodsky et al. (2). Posteriormente, Thomas et al. (3), trabajando con un estricto control de las condiciones experimentales, contribuyeron a esclarecer características del material, discriminando los efectos de contaminación.

La señal consiste en una única línea, cuyo g , independientemente de los métodos de preparación y de la temperatura de medición, es $g = 2.0055$, valor en que coinciden prácticamente todos los trabajos publicados.

No hay acuerdo, en cambio, respecto de la forma de línea, que aparentemente depende de los métodos de preparación e historia térmica de la muestra

(*) Trabajo financiado por BID-CONICET.

(**) Becaria BID-CONICET en INTEC.

(***) Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Argentina (CONICET).

(3). En algunos casos se reportan asimetrías, que se atribuyen a cristalización parcial (3) o a hidrogenación (4) (5).

La densidad de spines obtenida también es fuertemente dependiente de los métodos de preparación e historia térmica. Se reportan valores que fluctúan entre 10^{18} y 10^{20} cm^{-3} para muestras no hidrogenadas y 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} para muestras hidrogenadas (3) (6).

El modelo más ampliamente aceptado para la estructura del Si-a es el de una red con coordinación tetraédrica y orden de corto rango (7), en la que se presentan defectos debido a átomos no completamente coordinados. Entre estos defectos, la señal de RPE puede atribuirse a "dangling bonds": electrones desapareados fuertemente localizados en orbitales no enlazantes (correspondientes a átomos con número de coordinación 3) (6) (7). Estos defectos producirían una alta densidad de estados localizados en el "gap" en las proximidades de ϵ_F . Se supone una repulsión interelectrónica alta, favoreciendo el estado simplemente ocupado del "dangling bond". Por otro lado, los defectos provenientes de átomos con menor número de coordinación (multivacancias) corresponderían a estados menos localizados, que producirían una densidad de estados casi continua en el gap (6). Suponiendo baja repulsión interelectrónica, sólo una pequeña porción de estos estados entorno de ϵ_F estará simplemente ocupada, contribuyendo poco apreciablemente a la señal de RPE (8). Resultados obtenidos en RPE inducida por luz en muestras fuertemente hidrogenadas (9) confirmarían este modelo.

Este modelo explica además el comportamiento del Si-a no hidrogenado como semimetal de alta resistividad.

1.2 Efectos de la hidrogenación

La incorporación de hidrógeno a las muestras, por técnicas diversas, tiene notables efectos en sus propiedades electrónicas y magnéticas (6) (10).

La señal de RPE disminuye en intensidad, reportándose variaciones de hasta 3 órdenes de magnitud en la densidad de spines (10).

Se observan también notables variaciones en los valores de gap óptico, conductividad, fotoconductividad, etc., que contribuyen a fundamentar la hipótesis de que el hidrógeno forma enlaces químicos con los "dangling bonds" constituyendo centros diamagnéticos ubicados fuera del gap (6). Como la densidad de hidrógeno incorporado es siempre mayor que la necesaria para explicar la disminución de la señal (6), se deduce la presencia de otros mecanismos de incorporación de hidrógeno no detectables por RPE.

El Si-a hidrogenado puede ser dopado, y es apto para dispositivos de conversión fotovoltaica (10).

2. Resultados obtenidos en INTEC

2.1 Aspectos experimentales

Las muestras fueron preparadas por el Lic. R. Koropecski. La técnica de preparación es el sputtering de corriente continua asistido por campo magnético, en plasma de argón. Puede agregarse a la cámara de descarga un caudal controlado de hidrógeno.

Los sustratos usados para las muestras de RPE son de zafiro monocristalino de dimensiones aproximadas 25 mm x 2 mm x 0.5 mm. El espesor de Si-a depositado varía entre 1 μm y 3 μm .

La temperatura de sustrato se mantiene a 300°C durante la deposición. Sometidas a espectroscopía de rayos X, las muestras no evidencian estructura cristalina.

El equipo de RPE es un espectrómetro Bruker modelo ER 200 D-13/22.5 con capacidad para operar en banda X (10 G Hz) y banda Q (34 G Hz).

La determinación de densidad de spines se realiza por comparación con una muestra calibrada utilizando una cavidad doble.

2.2 Características de la señal de RPE

La señal de RPE obtenida es en todos los casos asimétrica con $g = 2.006 \pm 0.001$.

No se observan efectos de anisotropía, que podrían haberse dado por crecimiento en alguna dirección preferencial al depositar la película

- Densidad de spines: En la Figura 1 se observa la variación de la densidad de spines en función del caudal de H_2 usado en la deposición. Se observa que el valor máximo de n_s es del orden de 10^{18} cm^{-3} (para muestras no hidrogenadas), descendiendo aproximadamente un orden de magnitud con la hidrogenación. Podría esperarse una disminución monótona de n_s con el contenido de hidrógeno, pero no se observa tal variación con el caudal, hecho explicable por dos razones: por un lado, la cantidad de hidrógeno incorporado puede no variar linealmente con el caudal, a la temperatura de sustrato utilizada, y por otro lado, los otros mecanismos de incorporación de hidrógeno podrían eventualmente competir con la saturación de "dangling bonds". Se espera disponer de muestras preparadas a otras temperaturas de sustrato para observar si se repite este comportamiento.

La disminución de la densidad de spines con la hidrogenación no es del mismo orden de magnitud que las reportadas usualmente. Esto puede atribuirse a dos razones: primero, la técnica de preparación presenta características originales por la alta presión de argón y la inclusión de campo magnético, por lo

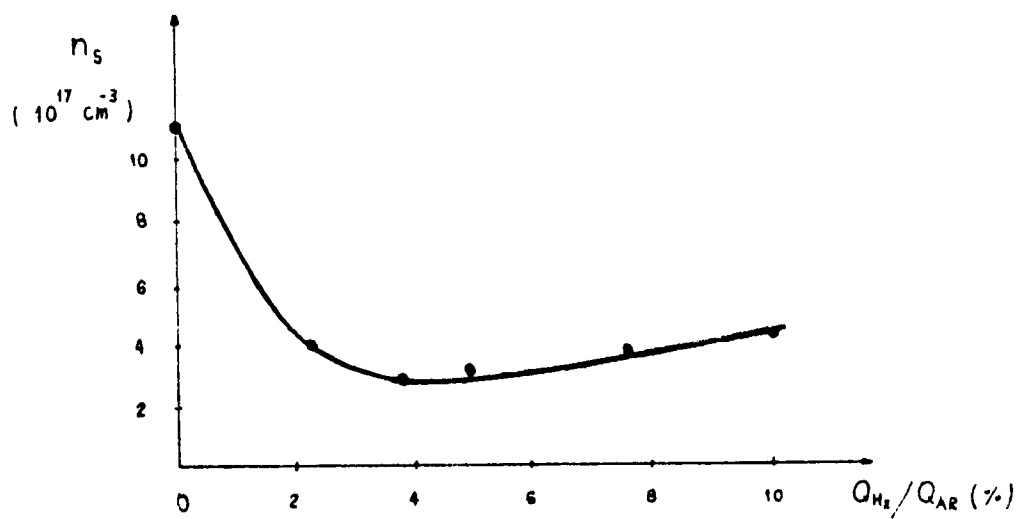


Figura 1

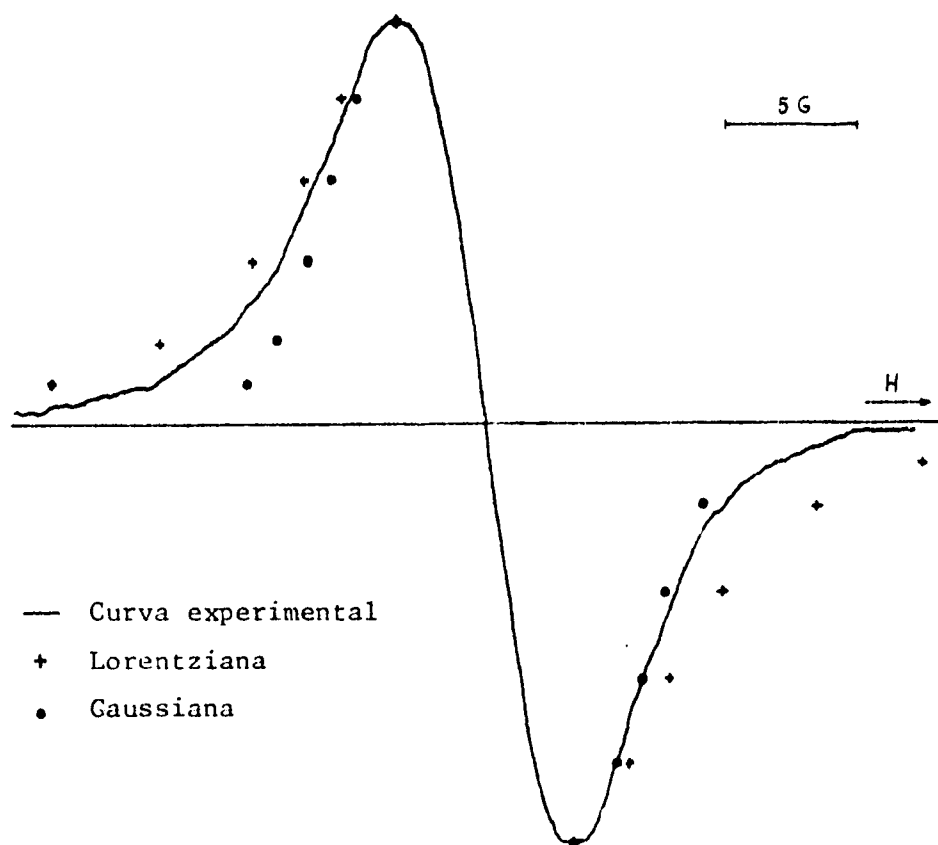


Figura 2

cual algunas características de las muestras pueden diferir respecto de las obtenidas mediante técnicas más usuales. Segundo, de mediciones posteriores puede inferirse la presencia de hidrógeno en muestras preparadas con caudal de hidrógeno nulo, posiblemente debido a desgase de la cámara del hidrógeno adsorbido en sus paredes en corridas previas.

Actualmente, integrantes del grupo están dedicados a poner a punto técnicas de espectroscopía infrarroja que permitan evaluar el contenido efectivo de hidrógeno en las muestras.

- Forma de línea: Se observa una forma asimétrica tanto en muestras hidrogenadas como no hidrogenadas. En la Figura 2 se observa el espectro en banda X obtenido a temperatura ambiente de una muestra sin hidrogenar junto con los puntos correspondientes al ajuste a una Lorentziana y a una Gaussiana.

- Ancho de línea: El ancho de línea en banda X es típicamente (6.25 ± 0.5) G para muestras no hidrogenadas y (7.0 ± 0.5) G para muestras hidrogenadas. Se disminuyó la temperatura de medición para muestras hidrogenadas hasta 110 K sin observar variación apreciable del ancho de línea.

En banda Q, el ancho de línea para muestras hidrogenadas es de (19 ± 1) G. Suponiendo que la variación de ancho de línea con el campo central de resonancia se debe a una distribución de valores de g , y proponiendo una dependencia lineal, se tendría un ancho de línea residual a campo nulo del orden de los 2 G, atribuible a otros mecanismos de ensanchamiento independientes de campo. Estos resultados son consistentes con los de Bachus et al. (11).

3. Orientación actual del trabajo

En este momento, el trabajo está orientado hacia dos objetivos fundamentales: 1) ejecución de un estudio que permita el modelado paramétrico de la forma de línea y 2) establecimiento de correlaciones de intensidad de señal y forma de línea con condiciones de preparación y mediciones de conductividad, fotoconductividad, energías de activación, etc., que realizan otros miembros del grupo.

Se espera que los resultados que se obtengan puedan contribuir a una mejor comprensión de la naturaleza de los defectos en el silicio amorfo.

Agradecimientos

La autora desea agradecer la ayuda económica para la asistencia a esta reunión de parte de la Comisión Nacional de Energía Atómica y del Programa BID-CONICET.

Referencias

(1) Z. Ditina, L.P. Strakhov, H.H. Helms, Soviet Phys. Semicond. 2, 1006 (1969).

- (2) M. Brodsky, R. Title, Phys. Rev. Lett. 23, 581 (1969).
- (3) P.A. Thomas, M.H. Brodsky, D. Kaplan, D. Lepine, Phys. Rev. B 18, 3059 (1978).
- (4) S. Hasegawa, T. Kasajima, T. Shimizu, Solid St. Comm. 29, 13 (1979).
- (5) M. Kumeda, T. Shimizu, Jpn J. Appl. Phys. 19, L197 (1980).
- (6) I. Solomon, en Topics in Applied Physics. Vol. 36, Cap. 7 (Springer-Verlag 1979).
- (7) D. Adler, en Solid State Sciences, Vol. 25 (Springer-Verlag 1981).
- (8) U. Voget-Grote, W. Kümmerle, R. Fischer, J. Stuke, Phil. Mag. B 41, 127 (1980).
- (9) A. Friederich, D. Kaplan, J. Electron. Mat 8, 79 (1979).
- (10) M.H. Brodsky, en Solid State Science, Vol. 25, 56 (Springer-Verlag 1981).
- (11) R. Bachus, B.Movaghar, L. Schweitzer, U. Voget-Grote, Phil. Mag. B 39, 27 (1979).

Efectos de presiones uniaxiales en RCN

A.E. Wolfenson, R.C. Zamar, D.J. Pusiol y A.H. Brunetti

Introducción

Desde el descubrimiento de la Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN), se orientaron las investigaciones hacia la dependencia con la temperatura, a presión constante, de la frecuencia de resonancia cuadrupolar, ν_Q , y del tiempo de relajación spin-red, T_1 , en relación a las oscilaciones torsionales moleculares y las vibraciones de la red; los resultados experimentales se interpretaban en base a la teoría de Bayer elaborada en base al efecto de las oscilaciones torsionales moleculares a volumen constante (1). A partir del trabajo de Kushida, Benedek y Bloembergen (2), quienes realizaron mediciones de ν_Q , sometiendo a las muestras a grandes presiones hidrostáticas, quedó demostrado que existen efectos de volumen en la frecuencia de RCN. Ellos postularon que la frecuencia es una función de la temperatura y el volumen, proponiendo

$$(\partial \nu / \partial T)_P = (\partial \nu / \partial T)_V + (\partial \nu / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P \quad (1)$$

El primer término del segundo miembro es el que está contemplado en el modelo de Bayer, mientras que lo que se mide es $(\partial \nu / \partial T)_P$, debiendo ser convertido a $(\partial \nu / \partial T)_V$ por medio de $(\partial \nu / \partial V)_T$ y del coeficiente de expansión térmica $(\partial V / \partial T)_P$, para poder ser comparado con la teoría. Con este trabajo quedó demostrado que para comprender el mecanismo del desdoblamiento cuadrupolar puro es preciso contar con resultados de mediciones de ν_Q en función de la temperatura y de la presión, y con la ecuación de estado del sólido que se estudia. En forma análoga, también se realizaron investigaciones sobre la dependencia del tiempo de relajación T_1 en función de la presión hidrostática (3) - (4), encontrándose que este parámetro se incrementa notablemente ante la aplicación de altas presiones.

A esta altura es necesario destacar que los experimentos con presiones presentan algunas dificultades, relacionadas con las propiedades elásticas del cristal en estudio. En los cristales no cúbicos, ni la expansión térmica ni la compresibilidad son isotrópicas, lo cual restringe el uso de ecuaciones de estado obtenidas en condiciones de presiones totales. Debido a la aplicación de presiones, en los sólidos anisotrópicos no sólo puede cambiar la forma de la celda unidad, sino que también el arreglo molecular en los planos cristalo-

gráficos puede alterarse, y en el límite de altas presiones, hasta puede llegar a modificarse la estructura molecular, de manera tal que expresiones como $(\partial v / \partial T)_v$ carecen de significado, aún si el volumen del cristal permanece aparentemente constante. Debido a que todas las experiencias realizadas hasta ahora sobre el efecto de las presiones sobre la RCN fueron efectuadas en condiciones hidrostáticas, las conclusiones que se obtienen a partir de ellas carecen de significado, a menos que se tenga un minucioso conocimiento de los tensores asociados a las propiedades elásticas del cristal.

En el Grupo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del IMAF se inició en 1979 el estudio del efecto de las presiones sobre la RCN, pero a diferencia de lo realizado en otros laboratorios, se decidió efectuar el estudio utilizando presiones uniaxiales con la intención de perturbar a los potenciales de cada uno de los modos torsionales con el propósito de investigar cuál es la influencia que tiene cada uno de ellos en ν_Q y en T_1 , y simultáneamente estudiar los efectos de volumen en los dos parámetros. Las investigaciones comenzaron con el estudio de ν_Q y T_1 al someterse a esfuerzos direccionales a monocristales de p-diclorobenceno y clorato de sodio con tensiones de hasta 8 kg/cm² y 70 kg/cm² respectivamente, encontrándose pequeñas variaciones en la frecuencia de resonancia, difícilmente detectables con los métodos convencionales de medición, y significativos cambios en T_1 , cuando se aplicaban presiones en ciertas direcciones cristalinicas.

$T_1(p)$ en el clorato de sodio y el p-diclorobenceno

En la fig. 1 se muestran las estructuras cristalinicas de los sólidos estudiados. La del clorato de sodio es cúbica. El p-diclorobenceno tiene tres fases cristalinicas: β , α y γ siendo la fase α la que es estable en el rango de temperaturas en que se midió, y tiene estructura monoclinica.

En el clorato de sodio se detectaron cambios notables cuando la dirección de aplicación de los esfuerzos coincidía con la (1,1,0) no detectándose ninguna variación a lo largo de (1,0,0) (fig. 2) (5). También se midió la constante de decaimiento de la señal nuclear después de un pulso de radiofrecuencia, T_2^* , encontrándose que este parámetro cambia cuando la presión es ejercida en cualquier dirección (fig.3). Esto se justifica si suponemos que T_2^* depende más fuertemente de los campos locales que de la dinámica del ión ClO_3^- . En cuanto al paradiclorobenceno se midió T_1 en un monocristal cuya orientación no se conocía, encontrándose efectos direccionales: a lo largo de una dirección arbitraria T_1 crece notablemente, mientras que a lo largo de una dirección perpendicu-

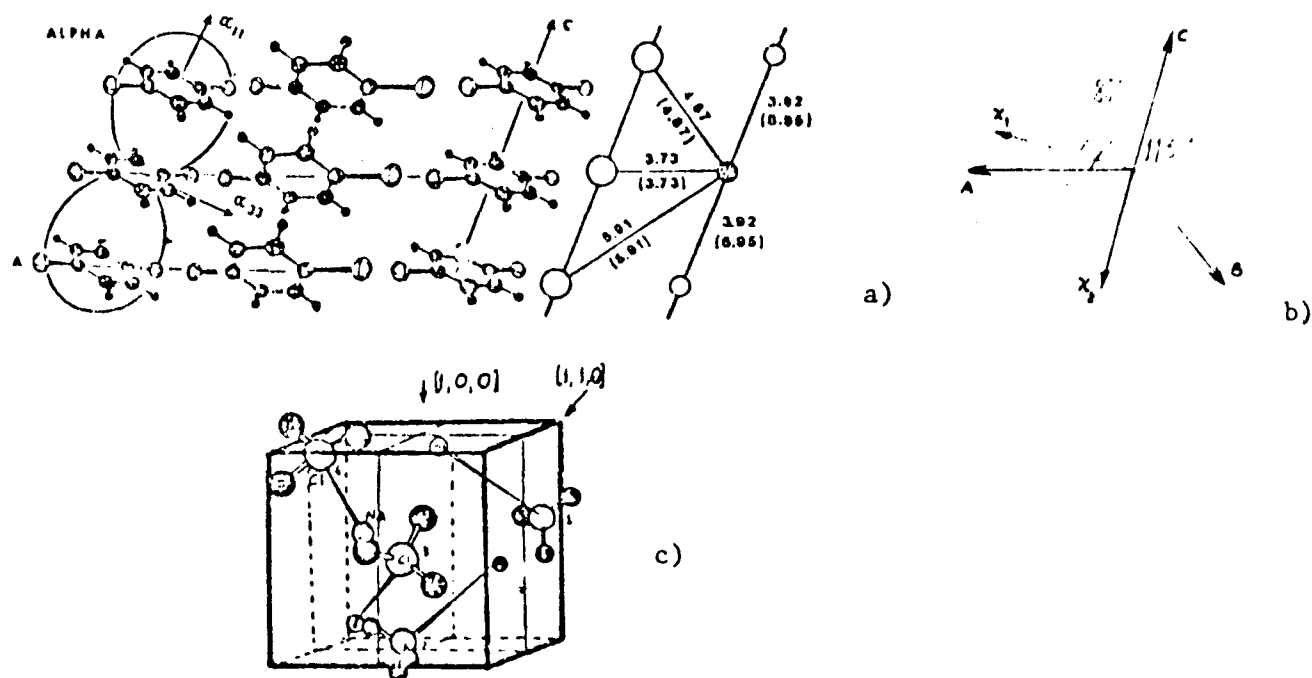


Fig.1. a) El p-diclorobenceno en su fase α , de estructura monoclínica. b) Orientación de los ejes magnéticos del p-diclorobenceno con respecto a sus ejes cristalográficos. c) El clorato de sodio de estructura cúbica.

lar a la anterior no se detectan variaciones (fig. 4) .

Posteriormente se creció un monocristal de p-diclorobenceno y se le determinaron sus direcciones magnéticas (6). Se ejercieron presiones a lo largo del eje de máxima susceptibilidad diamagnética, χ_2 , prácticamente coincidente con el eje C de la celda unidad, llamada dirección 1, y en dos direcciones perpendiculares a ella y entre sí, llamadas direcciones 2 y 3, encontrándose que T_1 aumenta notablemente en la dirección 1, un poco menos en la dirección 2 y muy poco en la dirección 3 (fig. 5).

A partir de estos resultados se puede concluir que:

- Se confirma la existencia de variaciones de T_1 cuando se ejercen presiones en alguna dirección.
- Existen más de una dirección en las que la relajación spin-red es afectada.
- La magnitud de la perturbación varía con la dirección de aplicación de los esfuerzos.

A temperatura ambiente la relajación spin-red en el p-diclorobenceno está regida principalmente por las transiciones nucleares simultáneas con las tran-

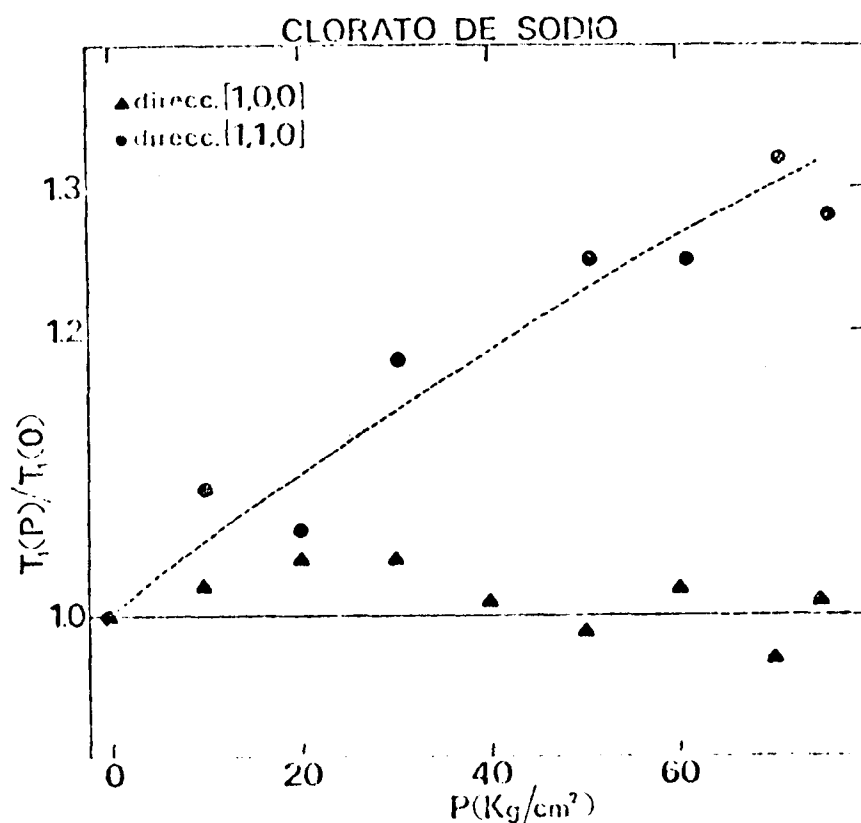


Fig. 2. Gráficas de $T_l(p)/T_l(0)$ en las direcciones (1,0,0) y (1,1,0) en un cristal de clorato de sodio.

siciones moleculares, y de los modos torsionales activos en la relajación, el que corresponde a la oscilación alrededor del eje perpendicular al plano del anillo bencénico de la molécula es el más importante debido a que es el modo de vida media más corta (7). Probablemente los esfuerzos a lo largo de las direcciones 1 y 2 estarían perturbando ese movimiento.

El hecho de que la frecuencia de RCN no acusara variaciones notables con los métodos actuales de medición, posiblemente se deba a que a la frecuencia no sólo aportan los modos externos o de la red, sino que también participan los modos internos, los que estarían enmascarando los efectos de la presión sobre los modos externos, que probablemente sean los únicos afectados por los esfuerzos.

Por su parte, el incremento de T_l con la presión, sugiere que las causas de este comportamiento serían análogas a las causas que originan un aumento de T_l durante un enfriamiento del cristal, en el que se produce un endurecimiento de las constantes de fuerza intermoleculares. Conceptualmente y a los efectos estáticos, el resultado de una compresión hidrostática es análogo al de la dilata-

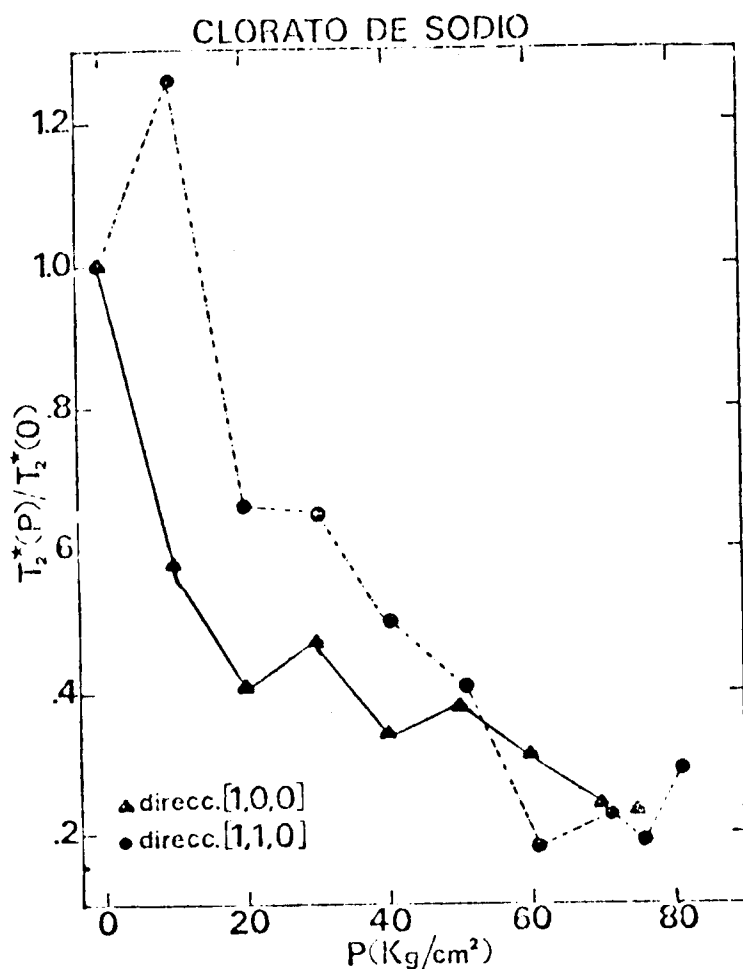


Fig. 3. Gráficas de $T_2^*(p)/T_2^*(0)$ en las direcciones $(1,0,0)$ y $(1,1,0)$ en un monocristal de clorato de sodio.

ción térmica, en el sentido de que aplicar presiones equivaldría a enfriar el cristal, y las compresiones uniaxiales corresponderían al hecho de que el tensor de dilatación térmica es de tal forma que la contracción es mucho más importante en la dirección del esfuerzo que en las otras direcciones. Sin embargo la diferente naturaleza de los tensores de elasticidad y dilatación térmica hace que para describir el estado del cristal sea necesario especificar la temperatura, la presión y los tensores de dilatación térmica y de deformaciones.

Desde el punto de vista dinámico, una pregunta que cabe formular es si las frecuencias torsionales, ω_i , y los tiempos de vida media, τ_{ai} , dependen de las distancias intermoleculares, o sea si dichos parámetros se verían afectados por la presión. En un trabajo previo sobre T_1 con presiones hidrostáticas, Jones y colaboradores (4) postularon que τ_{ai} cambian con la presión, mientras

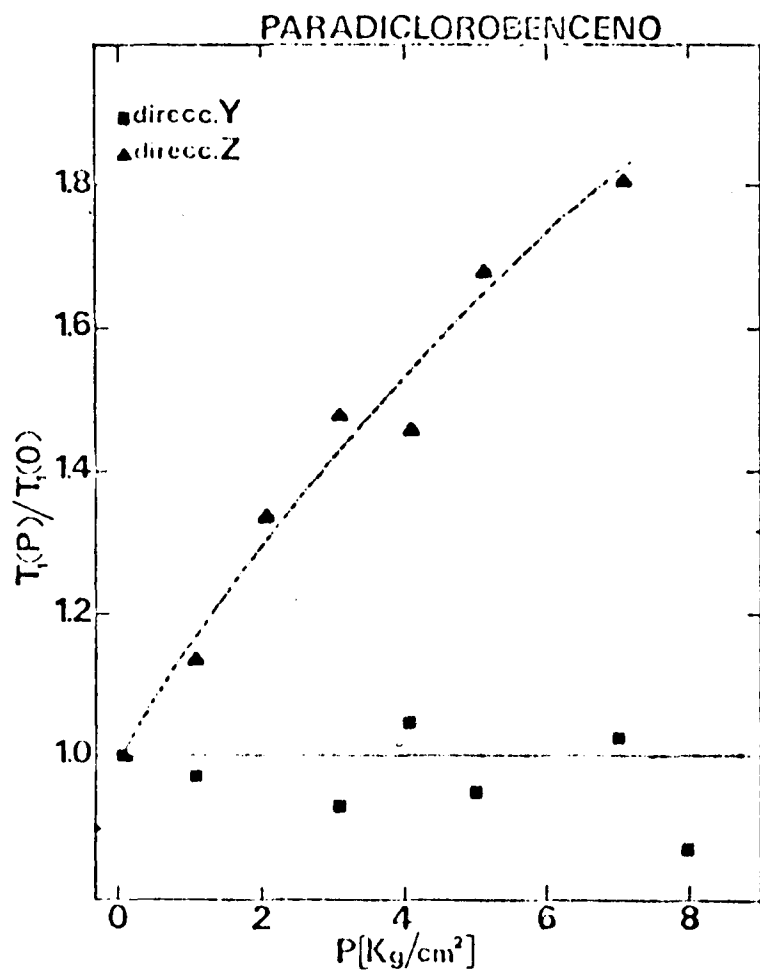
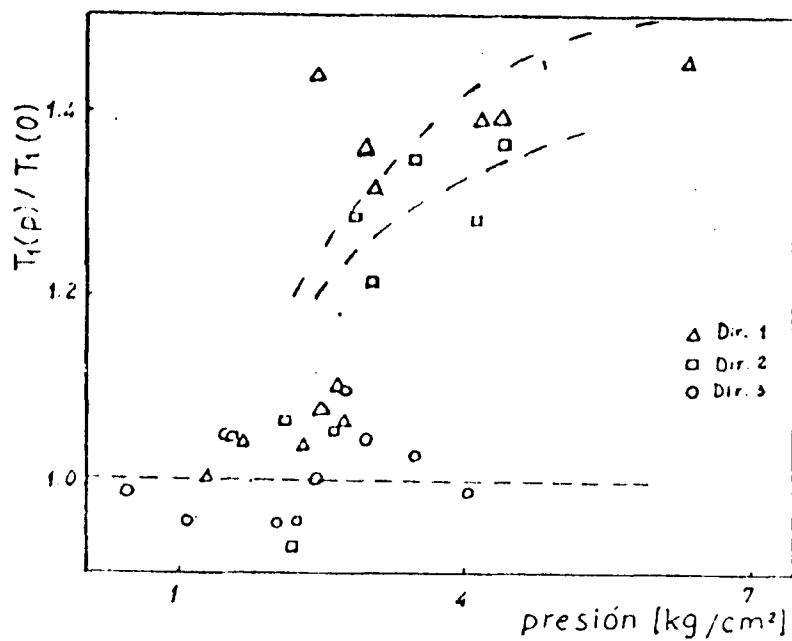


Fig. 4- Gráficas de $T_1(p)/T_1(0)$ en dos direcciones arbitrarias de un cristal de p-diclorobenceno.

Fig. 5- Gráficas de $T_1(p)/T_1(0)$ en tres direcciones de un cristal de p-diclorobenceno orientado.



que Pascual y colaboradores (8), estudiando el espectro Raman de primer orden del rutilo en función de las presiones uniaxiales, verificaron que las frecuencias de los modos vibracionales activos en espectroscopía Raman varían linealmente con la presión. En un trabajo posterior y muy reciente (9), en este laboratorio se llevaron a cabo experimentos en los que se midió $T_1(p)$ con presiones uniaxiales, a varias temperaturas próximas a la temperatura ambiente, en el p-diclorobenceno y el clorato de sodio, con el objeto de responder a la pregunta planteada.

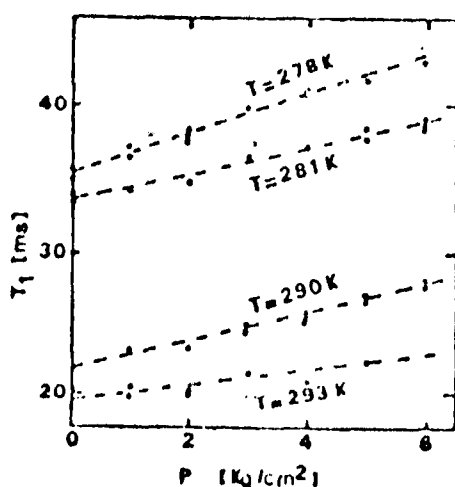


Fig. 6 . Dependencia observada de T_1 con las tensiones uniaxiales para cuatro temperaturas en el p-diclorobenceno, con los esfuerzos lo largo de la dirección C del cristal.

Es conveniente comentar que para realizar estas mediciones hubo que insistir sobre la técnica de medición de tal forma de bajar el error en T_1 del 10% (error con que se mide habitualmente) hasta aproximadamente del 2% a 5%. El caso del p-diclorobenceno está representado en la fig.6 , en donde se puede observar que T_1 crece más rápidamente a medida que la temperatura disminuye, es decir que al aumentar la temperatura disminuye la pendiente. Para explicar estos resultados se supone que existe una dependencia de las frecuencias torsionales y de los tiempos de vida media con las presiones uniaxiales. De acuerdo con la teoría ya desarrollada para la relajación nuclear spin-red (4)

$$T_1^{-1} = W_1 + W_2 \quad (2)$$

en donde W_1 y W_2 son las probabilidades de transición nucleares con $\Delta m = \pm 1$ y

$\Delta\eta = \pm 2$ respectivamente

$$T_1^{-1} = \gamma \frac{12}{5} \frac{k^2 \omega_0 T^2}{\omega_{ti} I_{ti}} \frac{1}{\tau_{gi}} (1 + \gamma) \quad (3)$$

donde $\gamma = W_2/W_1$ es aproximadamente constante en el rango de temperaturas próximas a la temperatura ambiente; τ_{gi} es el tiempo de vida media del estado torsional i -ésimo en el estado fundamental. Se postula

a) $\tau_g = \tau_g(p)$

b) $\omega = \omega(p, T)$.

Con estas suposiciones se escribe

$$T_1^{-1} = \text{const. } T^\lambda(p) / \tau_g(p) \quad (4)$$

Los datos experimentales se pueden ajustar con una función de la forma

$$T_1^{-1} = A \exp(bp) T^\lambda (1 + \beta p) \quad (5)$$

donde $b = 1.92 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ y $\lambda\beta = 1.44 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$

Cuando se aplican las presiones y las distancias intermoleculares disminuyen, las oscilaciones torsionales moleculares se vuelven más "armónicas", realizando la molécula menor cantidad de transiciones en la unidad de tiempo, aumentando en consecuencia el tiempo de relajación. Si suponemos que $\tau_g \sim L^{-1}$, siendo L la longitud del cristal en la dirección de la compresión, combinando las ecuaciones (4) y (5) se puede verificar que $b \sim -1/L \, dL/dp$, es decir que la constante b sería proporcional a la constante elástica del cristal en la dirección de los esfuerzos. La ec. (5) puede reescribirse así

$$T_1^{-1} = A T^\lambda \exp\{(b - \lambda\beta \ln T)p\} \quad (6)$$

de donde se deduce que la pendiente de $T_1(p)$ depende de la temperatura. En la fig. 7 se muestran las gráficas de la ec. (6) para varias temperaturas. Allí se observa que estas curvas representan a los datos experimentales.

Para el caso del clorato de sodio, los resultados obtenidos se muestran en la fig. 8. Allí se observa que los resultados son similares a los correspondientes al *p*-diclorobenceno, habiendo resultado

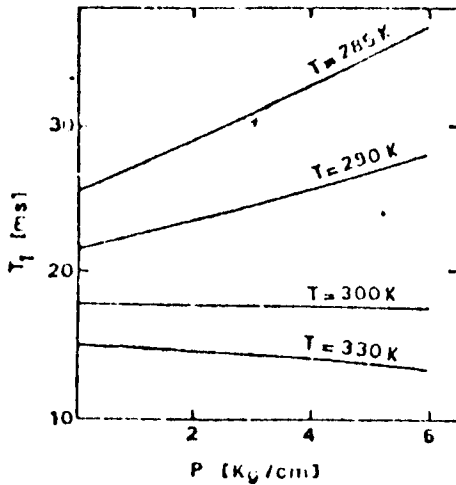


Fig. 7 Dependencia de T_1 con las presiones uniaxiales como lo predice la ec (6).

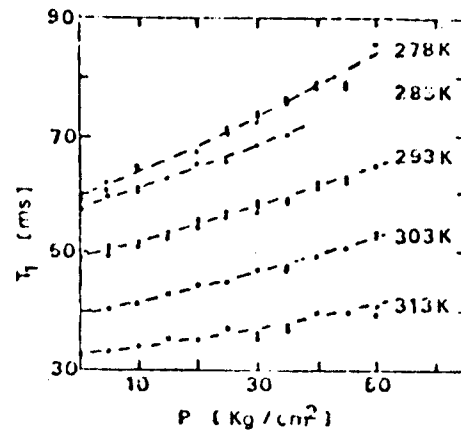


Fig. 8 Dependencia observada de T_1 con las presiones uniaxiales para cinco temperaturas en el clorato de sodio. Las tensiones fueron aplicadas a lo largo de la dirección (1,1,0)

$$b = 0.094 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \quad \text{y} \quad \lambda\beta = 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}.$$

Comparando los resultados se puede resumir

- El clorato de sodio posee menor constante elástica que el p-diclorobenceno.
- En el clorato de sodio la influencia de las presiones sobre los modos de baja frecuencia es menor que en el p-diclorobenceno.

Finalmente, con todos estos resultados se puede concluir hasta ahora que:

- T_1 cambia con la dirección de aplicación de las tensiones, con lo que se cuestiona el sentido de hacer presiones hidrostáticas.
- El tiempo de vida media de los modos torsionales en el estado fundamental cambia exponencialmente con la presión y el exponente podría estar relacionado con la constante elástica en la dirección de aplicación de la presión.
- Las frecuencias de los modos torsionales también se ven afectadas.
- Los experimentos que involucren presiones uniaxiales son muy sencillos de realizar y podrían aportar tanto o más información de lo que ocurre en el cristal cuando es sometido a presiones que la que se obtiene a partir de experiencias con presiones totales.

Referencias

- 1- H. Bayer, Z. Physik 130 227 (1951)
- 2- T. Kushida, G. B. Benedek y N. Bloembergen, Phys. Rev. 104 5 (1956)
- 3- R.L. Armstrong y K.R. Jeffrey, Can. J. Phys., 47, 309 (1969)
- 4- L.V. Jones, M. Gahir y J.A.S. Smith, J. Phys. C 11, 4077 (1978)
- 5- A.E. Woltenson y A.H. Brunetti, J. Phys. C, enviado a publicar
- 6- R.C. Zamar, Trabajo Especial de Licenciatura, IISAF, Marzo de 1983
- 7- A.H. Brunetti, J. Phys. C 10 617 (1977)
- 8- J. Pascual, J. Camassel, P. Merle y H. Mathieu, Phys. Rev. B 21 2439 (1980)
- 9- R.C. Zamar, A.H. Brunetti y D.J. Pusiol, Proceedings of the VII Symposium of NOR, Canadá 1983.

INTERACCION DINAMICA SOBRE ^{111}Cd EN EL SEMICONDUCTOR In_2O_3 .

Presentado por L. Mendoza Zélis.

La posible influencia sobre la correlación angular de la relajación electrónica que sigue a los procesos de desintegración radioactiva que involucran la formación de un agujero en capas atómicas internas ("after effects") ha sido objeto de extensas controversias. Durante su difusión hacia la superficie atómica este agujero inicial creará agujeros adicionales, debido a las transiciones Auger, dejando al átomo en un estado altamente ionizado. El proceso de recuperación de esta ionización, ligado al núcleo por la interacción hiperfina, dependerá de las características de su entorno. En aisladores y semiconductores esta relajación puede ser suficientemente lenta como para perturbar apreciablemente la correlación angular. En principio el efecto será el de una interacción fluctuante que producirá una atenuación exponencial de la función de correlación angular.

Estudiando, mediante TDPAC, las interacciones hiperfinas en el semiconductor In_2O_3 y en precipitados de este óxido en matrices de plata, se encontró una perturbación dependiente del tiempo característica de un fenómeno de relajación. Los espectros mostraron una fuerte atenuación exponencial de la función de correlación angular para los primeros $\sim 20\text{ ns}$, exhibiendo para tiempos mayores la forma característica de la interacción estática en In_2O_3 (Fig.1). Esto fue interpretado mediante un mecanismo de "apagado" exponencial de la interacción fluctuante que sería producida por los mencionados "after effects". La probabilidad de recuperación del estado atómico normal λ_g obtenida con este modelo mostró una definida dependencia con la temperatura. Ello nos llevó a suponer una dependencia directa de dicha constante λ_g con la densidad electrónica en el sitio de la sonda. Medidas de la conductividad de las muestras para corroborar esta hipótesis están actualmente en desarrollo en nuestro Laboratorio.

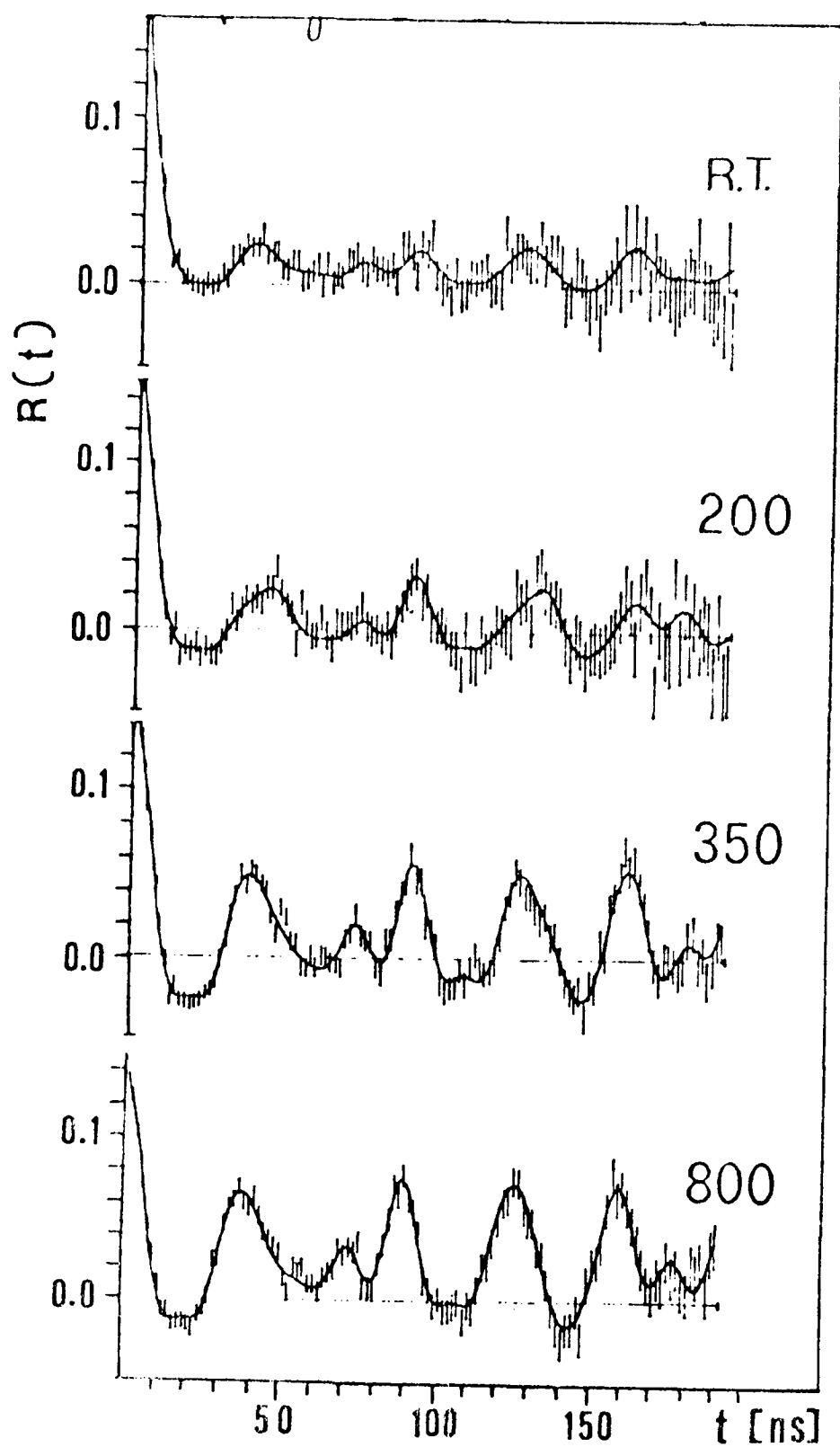


Fig 1: Espectros TDPAC de ^{111}In en In_2O_3 a diferentes temperaturas.

LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION.

A.F. Pasquevich

No solo es posible hacer espectroscopía Mössbauer midiendo la absorción resonante de rayos gamma por la variación del flujo transmitido a través de un absorbente, sino que es posible hacerlo detectando las radiaciones reemitidas por los átomos excitados. Estos átomos se desexcitan mediante la emisión de rayos gamma o por emisión de electrones de conversión. Este último modo de desexcitación va acompañado por la emisión de electrones Auger o Rayos X. La detección de electrones, hecha en geometría de retrodispersión, permite estudiar la resonancia Mössbauer en una capa superficial del absorbente. Esta técnica es así extremadamente útil para el estudio de superficies. En efecto, el recorrido de los electrones, que para el caso del nucleido ^{57}Fe tienen energías menores de 7 keV es aproximadamente 3500 Å en un metal como el acero inoxidable. La detección integral de estos electrones se hace mediante un contador proporcional que trabaja con la muestra en su interior y en flujo de gas (4% CH_4 y 96% He).

En el Laboratorio de Interacciones Hiperfinas y Espectroscopía Nuclear se está implementando esta técnica con el objeto de estudiar fenómenos de superficie.

El efecto Overhauser nuclear

P. E. Balonga - DF, FCEyN, UBA

Una experiencia de Efecto Overhauser Nuclear (NOE) es una experiencia de doble resonancia magnética nuclear. Esto significa que el espectro de ciertos espines se obtiene a la vez que se irradian las transiciones de otros con un segundo campo de radiofrecuencia. Como consecuencia de esta irradiación pueden ocurrir modificaciones en el número y/o forma de las líneas del espectro original en cuyo caso estamos ante los fenómenos de tickling o desacople. Cuando el producto de la irradiación es una simple modificación en la intensidad de las líneas no irradiadas nos encontramos ante un efecto Overhauser. Este efecto resulta de interacciones de relajación entre espines.

Bajo el nombre de relajación se agrupan las interacciones temporalmente aleatorias entre las variables de interés de un sistema, en nuestro caso algunos espines, y el resto de las variables del mismo que en general son no relevantes. Estas interacciones fluctuantes pueden tener en general un valor medio no nulo que se inscribe entonces en el hamiltoniano estacionario del problema. Los mecanismos de relajación reconocidos y observables en RMN son: dipolar magnético, escalar de 1ra. y de 2da. especie, campos magnéticos aleatorios (random fields), cuadrupolar eléctrico, de anisotropía del corrimiento químico y de rotación de espines. Entre ellos sólo los dos primeros pueden conducir a un efecto Overhauser no nulo dado que sólo en ellos es relevante el estado de polarización en dos espines interactuantes, pudiendo entonces ser "uno" de ellos el irradiado, o no, y el "otro" el observado.

Nuestro trabajo está orientado centralmente hacia experiencias de efecto Overhauser a las que genéricamente llamamos intermoleculares (INOE). Este es el caso cuando ninguno de los espines observados (o) se encuentra acoplado en forma estacionaria con ninguno de los espines irradiados (i): $J_{o-i} = 0$ para todo o,i. Esta situación es forzosa si ambos conjuntos de espines se encuentran en moléculas distintas.

La magnitud del efecto Overhauser se mide a través de la variación relativa de intensidad $\eta_{\alpha\alpha'} = (S_{\alpha\alpha'}^{DR} - S_{\alpha\alpha'}^{SR}) / S_{\alpha\alpha'}^{SR}$, donde $S_{\alpha\alpha'}$ es la intensidad de la transición del estado α al α' en doble(DR) y simple(SR) resonancia, parámetro conocido en la literatura como "enhancement". Una descripción rigurosa y general de la experiencia requiere hacer uso del formalismo de matriz densidad dentro del cual puede establecerse que $\eta_{\alpha\alpha'} \sim X_{\alpha\alpha} - X_{\alpha'\alpha'}$, donde X es la matriz desviación de la matriz densidad de su valor de equilibrio térmico; el sentido físico de un elemento $X_{\alpha\alpha}$ es el de variación de población de los niveles del sistema observado debido a la irradiación del sistema que interactúa con él. Para hallar los $X_{\alpha\alpha}$ se introduce la relajación siguiendo los esquemas de Redfield¹ en la ecuación de Liouville para la matriz densidad total del sistema, haciéndose uso de la hipótesis de factorizabilidad de la misma como producto directo de la matriz densidad del sistema de interés y del resto debido a la corta vida de las correlaciones para la escala temporal de RMN.

El problema fue inicialmente estudiado por Krishna y Gordon² quienes consideraron el caso de relajación dipolar estableciendo los coeficientes de relajación propios de esa interacción y el enhancement límite para sistemas de múltiples espines aún cuando estos se encuentran fuertemente acoplados. Parte de nuestro trabajo consistió en la extensión de esta teoría al caso de relajación escalar de 1ra. especie. Más allá del mero interés académico, el caso escalar resulta relevante toda vez que los enhancement para uno y otro caso son de signo opuesto. En el caso dipolar el enhancement sin mecanismos competitivos resulta $\eta = .5 \gamma_S / \gamma_I$, siendo γ la constante giromagnética de las especies observada(I) e irradiada(S), mientras que en el caso de relajación escalar predominante resulta $\eta = - \gamma_S / \gamma_I$. Una experiencia NOE permite por lo tanto identificar claramente que mecanismo de relajación es predominante. Como veremos no es esta la única información que puede obtenerse por esta vía.

Hemos efectuado experiencias NOE sobre el 3-metoxysalicilaldehído en solución en acetona y acetonitrilo; irradiando el protón oxhidrílico se observan sensibles reducciones en la intensidad de las líneas de los protones del anillo. Citaremos como ejemplo que para el primero de los solventes el enhancement es de entre un 20 a un 40 % para estas líneas. Para interpretar estos resultados hemos desarrollado el programa iterativo OVERDOR que a partir de los datos experimentales establece la relación entre las magnitudes de los mecanismos de relajación presentes, las que se expresan como relación entre tiempos de relajación transversales (T_2), de claro contenido físico, a través del programa RELAX. Para el ejemplo citado se obtiene que, suponiendo un mecanismo competitivo de tipo random field (RF), $T_2^{SC}/T_2^{RF}=2.5$ y suponiendo una interacción dipolar intramolecular (D) como competitiva, $T_2^{SC}/T_2^D=0.9$.

Experiencias NOE en 2,4-dinitrofenol nos permitieron obtener información sobre el puente de hidrógeno intramolecular y aspectos conformacionales en este compuesto en condiciones de intercambio rápido del protón fenólico con el solvente. No habiendo intercambio el oxhidrilo adopta una conformación tal, debido al puente de hidrógeno que lo liga al grupo nitro en posición 2, que existe un acoplamiento escalar estacionario entre el protón fenólico y el del anillo que ocupa la posición 5 (H_5). Se sabe que el puente de hidrógeno en nitrofenoles no es intenso por lo cual podría, o no, existir en presencia de intercambio rápido con el solvente. En estas condiciones de intercambio el acoplamiento escalar deja de ser estacionario y sus fluctuaciones constituyen un mecanismo de relajación escalar si se mantiene el puente de hidrógeno y por ende la conformación propia de la molécula aislada. En solución en tetrahidrofurano, donde ocurre un marcado intercambio, las experiencias Overhauser dieron como resultado una reducción del 60 % afectando únicamente a las líneas del protón H_5 toda vez que se irradia el protón oxhidrílico; esto revela claramente

la presencia de relajación escalar entre ambos protones y consecuentemente la "supervivencia" del puente de hidrógeno intramolecular en condiciones de intercambio rápido de protones con el medio. El análisis numérico permitió establecer que el mecanismo escalar debe dar cuenta de la mitad de la interacción de relajación presente.

Los resultados mencionados muestran las posibilidades que las experiencias de efecto Overhauser abren tanto en su campo propio, relajación, como en el área de estudios moleculares en líquidos.

Referencias

- B.D.N. Rao, Adv. Magn. Res. (Waugh) 4, 271(1970), A.P.
- N.R. Krishna y S.L. Gordon, J. Chem. Phys. 58(12), 5687(1973)

El empleo de Propagadores para el cálculo de parámetros magnéticos.

M. A. Natiello y G. E. Scuseria

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, Pabellón I, 1428 - Buenos Aires.

1. Introducción

El efecto de las interacciones entre sistemas moleculares y campos magnéticos externos puede representarse por medio de hamiltonianos fenomenológicos cuyas constantes se determinan en base a observaciones experimentales [1/], tal como

$$H = h \sum_{N,N'} \bar{I}_N \cdot (\bar{J}_{NN'} + \bar{D}_{NN'}) \cdot \bar{I}_{N'} - h/2 \bar{B} \cdot \bar{\chi} \cdot \bar{B} + h \sum_N \gamma_N \bar{I}_N \cdot (\bar{I} - \bar{\sigma}) \cdot \bar{B} \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, $\bar{I}_N$ es el espín nuclear del núcleo N , cuyo factor giromagnético es γ_N , $\bar{B}$ es el campo magnético, $\bar{\sigma}$ el tensor de apantallamiento, $\bar{\chi}$ la susceptibilidad magnética y $\bar{J}$ y $\bar{D}$ los tensores de acoplamiento espín-espín.

Las condiciones de experimentación más corrientes en Resonancia Magnética Nuclear suponen el estudio de fases isótropas. En tal caso sólo se miden las contribuciones isótropas a los tensores $\bar{J}$, $\bar{D}$, $\bar{\chi}$ y $\bar{\sigma}$, o sea un tercio de sus trazas. En particular resulta $\text{Tr } \bar{D} = 0$.

Las características de estas interacciones hacen posible su tratamiento por medio de teoría de perturbaciones. El cálculo teórico de propiedades magnéticas intenta, de este modo, la determinación de las constantes de interacción a través de una descripción cuántica del sistema físico en ausencia de perturbación magnética.

2. Descripción perturbativa

La descripción cuántica de sistemas con muchos cuerpos se ha desarrollado en base a distintas aproximaciones. Para sistemas moleculares, un tratamiento exitoso es el descrito por el modelo de Hartree-Fock [2/] para la distribución electrónica molecular, dentro del esquema de Born-Oppenheimer. Este esquema permite definir un hamiltoniano electrónico:

$$H = H_0 + h_{rs} a_r^+ a_s + 1/4 \langle rr' | | ss' \rangle a_r^+ a_r^+ a_s' a_s \quad (2)$$

donde se sobreentiende la suma sobre índices repetidos; en el tercer término aparece la integral de Coulomb antisimetrizada, y los a_k^+ (a_k) representan operadores de creación (destrucción) de funciones de una partícula en el lenguaje de segunda

cuantificación. La función de onda Hartree-Fock (HF) se escoge variacionalmente de modo de hacer extremo el valor medio de H entre estados del tipo

$$|\psi\rangle = \prod_k (a_k^\dagger)^{f_k} |\text{vac}\rangle \quad (3)$$

donde, para un sistema de N electrones, hay N índices k tales que f_k vale 1, mientras que para los demás índices k , $f_k = 0$.

La introducción de interacciones magnéticas se hace en base a correcciones perturbativas a H , las que pueden obtenerse de dos maneras:

- . Por correcciones semiclásicas al Hamiltoniano no relativista, tratando a los espines nucleares como momentos angulares, los que derivan en momentos magnéticos que interactúan con el campo /1/.
- . Por partición de la ecuación relativista de Dirac en presencia de campos magnéticos /3/.

Por ambos procedimientos pueden obtenerse un conjunto de correcciones que describen todas las interacciones magnéticas. De ellas, son de interés para reproducir (1) los hamiltonianos lineales y bilineales en $\bar{I}_N$ y $\bar{B}$. Los últimos inducen contribuciones perturbativas de primer orden y los primeros, de segundo orden.

Las contribuciones de primer orden (bilineales) se calculan como valores medios tomados en el estado sin perturbar. Estos cálculos tienen una importancia diferente /4,5/ según de qué contribución se trate. No obstante, su cálculo no presenta problemas teóricos (sino quizás de implementación) y están fuera de este estudio ya que no requieren el uso de propagadores.

Las contribuciones lineales en $\bar{I}_N$ o $\bar{B}$ son

$$V_F = -16 \pi/3 \beta \hbar \sum_N \gamma_N \bar{s} \cdot \bar{I}_N \delta(\bar{r}_N) \quad (4)$$

$$V_{SD} = -2 \beta \hbar \sum_N \gamma_N (3(\bar{s} \cdot \bar{r}_N)(\bar{I}_N \cdot \bar{r}_N) r_N^{-5} - (\bar{s} \cdot \bar{I}_N) r_N^{-3})_{r>0} \quad (5)$$

$$V_{SO} = -2 \beta \hbar \sum_N \gamma_N (\bar{L}_N \cdot \bar{I}_N) r_N^{-3} \quad (6)$$

$$V_{Ze} = -\beta \bar{L} \cdot \bar{B} \quad (7)$$

donde β es el magnetón de Bohr, $\bar{s}$ el espín electrónico, $\bar{L}_N$ el momento angular referido al núcleo N , $\bar{L}$ el referido al origen de coordenadas y $\bar{r}_N$ el vector posición referido al núcleo N .

Estas contribuciones se conocen tradicionalmente como interacciones de Fermi, spin-dipolar, spin-orbital y Zeeman. Todas conducen a tratamientos perturbativos de segundo orden, donde la corrección asociada a la energía molecular es:

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \langle 0 | V | n \rangle (E_0 - E_n)^{-1} \langle n | V | 0 \rangle \quad (8)$$

donde V representa la suma de las contribuciones (4) a (7).

Las propiedades tensoriales de los distintos V_i y la suposición de que las experiencias a interpretar se realizan en fase isótropa conducen a la desaparición de casi todos los términos "cruzados" en (8), o sea que

$$E^{(2)} = E_{FF}^{(2)} + E_{SQSQ}^{(2)} + E_{SDSD}^{(2)} + E_{ZeZe}^{(2)} + E_{ZeS0}^{(2)} \quad (8a)$$

lo que permite obtener los parámetros J_F , J_{SQ} , J_{SD} , σ y χ respectivamente, como los factores de proporcionalidad entre las distintas $E_i^{(2)}$ y los parámetros perturbativos asociados $\bar{I}_N$ o $\bar{B}$.

3. Función de Green de dos tiempos

La probabilidad de obtener un dado resultado de la medición de un par de operadores bosónicos A y B en los tiempos t y t' respectivamente se expresa /6/:

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = -i \theta(t-t') \langle A(t) B(t') \rangle - i \theta(t'-t) \langle B(t') A(t) \rangle \quad (9)$$

$\langle\langle \dots \rangle\rangle$ se denomina Función de Green de dos tiempos de los operadores A y B. La transformada de Fourier (Laplace) de esta función (9) verifica:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = E^{-1} (\langle A, B \rangle + \langle\langle [A, H] ; B \rangle\rangle_E) \quad (10)$$

$$= E^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \langle \hat{H}^n(A), B \rangle \quad (11)$$

donde la serie formal (11) se obtiene resolviendo (10) iterativamente, con las definiciones

$$\hat{H}^0(A) = A ; \quad \hat{H}^1(A) = [A, H] ; \quad \hat{H}^n(A) = [\hat{H}^{n-1}(A), H] \quad (12)$$

En términos de un conjunto completo de funciones sin perturbar, (10) resulta

$$\begin{aligned} \langle\langle A; B \rangle\rangle_E &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \left(\frac{\langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\eta} \right) \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n \neq 0} \left(\frac{\langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} - \frac{\langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 - i\eta} \right) + \\ &\quad + \text{sumando con } n=0 \end{aligned} \quad (13)$$

Comparando las expresiones (8) y (13) se tiene

$$E^{(2)} = 1/2 \operatorname{Re} \langle\langle V; V \rangle\rangle_{E=0} \quad (14)$$

advirtiéndose que el sumando con $n=0$ de (13), evaluado cuando $A=V$ y $B=V$ resulta imaginario puro.

4. Implementación

En muchos casos particulares, en especial en la aproximación RPA, que se comenta más abajo, la expresión de los operadores (4) a (7) en lenguaje de segunda cuantificación puede expresarse como

$$V = V_0 I + V_i Q_i^+ + V_i^* Q_i \quad (15)$$

donde $Q_i^+ = a_a^+ a_l$ y los V_i son coeficientes adecuados (I es el operador identidad). Podemos reunir los operadores Q_i^+ (Q_i) en una matriz Q^+ (Q). En el caso de emplear operadores a_k^+ que conduzcan a productos de funciones espaciales por una función de espín α o β y suponiendo que los estados sin perturbar pueden representarse como estados singlete, resulta inmediato obtener expresiones para los parámetros de (1) en términos de propagadores del tipo (14) conteniendo las matrices (Q^+, Q) pero con índices asociados sólo a la parte espacial de los a_k^+ involucrados.

$$J_F^{NN'} = 4/h \tilde{b}^N [\langle\langle^3\tilde{a};^3a^+\rangle\rangle + \langle\langle^3\tilde{a};^3a\rangle\rangle]_{E=0} b^{N'} \quad (16)$$

$$J_{SO}^{NN'} = 4/3h \sum_{\alpha} \tilde{b}^{N,\alpha} [\langle\langle^1\tilde{a};^1a^+\rangle\rangle - \langle\langle^1a;^1a\rangle\rangle]_{E=0} b^{N',\alpha} \quad (17)$$

$$J_{SD}^{NN'} = 4/3h \sum_{\alpha\beta} \tilde{b}^{N,\alpha\beta} [\langle\langle^3\tilde{a};^3a^+\rangle\rangle + \langle\langle^3a;^3a\rangle\rangle]_{E=0} b^{N',\alpha\beta} \quad (18)$$

$$\sigma_N = -4/3h \sum_{\alpha} \tilde{b}^{N,\alpha} [\langle\langle^1\tilde{a};^1a^+\rangle\rangle - \langle\langle^1a;^1a\rangle\rangle]_{E=0} b^{\alpha} \quad (19)$$

$$\chi = -4/3h \sum_{\alpha} \tilde{b}^{\alpha} [\langle\langle^1\tilde{a};^1a^+\rangle\rangle - \langle\langle^1a;^1a\rangle\rangle]_{E=0} b^{\alpha} \quad (20)$$

donde los elementos de matriz de los distintos arreglos b entre las partes espaciales ligadas a una dada excitación $Q_i^+ = a_a^+ a_l$ son

$$b_{al}^N = -8 \pi/3 \mathcal{W}_{\beta} \gamma_N \langle a | \delta(\vec{r}_N) | 1 \rangle \quad (21)$$

$$b_{al}^{N\alpha} = -2\beta \mathcal{W} \gamma_N \langle a | L_{N\alpha} r_N^{-3} | 1 \rangle \quad (22)$$

$$b_{al}^{N\alpha\beta} = -\beta \mathcal{W} \gamma_N \langle a | (3r_{\alpha} r_{\beta} - r_N^2 \delta_{\alpha\beta}) r_N^{-5} | 1 \rangle \quad (23)$$

$$b_{al}^{\alpha} = -\beta \langle a | L_{\alpha} | 1 \rangle \quad (24)$$

El problema central reside en poder calcular los propagadores $[\tilde{Q}, Q^\dagger]_{\epsilon=0}$ en un nivel de aproximación determinado.

La aproximación de fase aleatoria, RPA /6/, consiste en suponer que el estado $|0\rangle$ y sus excitaciones $|n\rangle$ en (10) son los asociados al modelo HF (3), y que la serie (11) es una serie geométrica calculada con adecuados operadores A y B. Esto conduce a la conocida "inconsistencia" de RPA, ya que las "verdaderas" propiedades de (11) son diferentes de las evaluadas en forma geométrica. Esta inconsistencia desaparece si se supone que $|0\rangle$ es un estado de tipo AGP con ciertas restricciones adicionales /7/. Se han desarrollado también aproximaciones intermedias donde se requiere consistencia hasta un determinado orden de correlación /8/.

En la aproximación RPA se tiene

$$[\langle\langle \tilde{Q}; Q^\dagger \rangle\rangle + \langle\langle \tilde{Q}; Q \rangle\rangle]_{\epsilon=0} = (L_A + L_B)^{-1} \quad (25)$$

donde $L = 2S + 1$ y las matrices A y B verifican:

$$L_{A_{al,bm}} = \delta_{ab} \delta_{lm} (\epsilon_a - \epsilon_l) - \langle a|l|bm \rangle - 2(S-1) \langle a|m|lb \rangle \quad (26)$$

$$L_{B_{al,bm}} = \langle ab|ml \rangle + 2(S-1) \langle ab|lm \rangle \quad (27)$$

Las expresiones (16) a (27) permiten concretar la estimación teórica de parámetros magnéticos en el nivel RPA, una vez conocida la función de onda HF del sistema en estudio.

Cabe señalar que la validez de esta aproximación está limitada por la restricción de que el estado HF del sistema sea efectivamente un singlete, o dicho de otro modo que el estado HF singlete que se calcule sea estable /9/.

5. Mecanismos de Transmisión

Diversas propiedades electrónicas han recibido interpretaciones en base a caracterizar distintos electrones de un sistema molecular como poseyendo distintas propiedades. Así, suele hablarse de interacciones π o σ , "through-space" o "through-bond", etc.; todas estas particiones respondiendo a una razonable descripción cualitativa del fenómeno estudiado. Un modo de implementar estas particiones en un análisis teórico en el nivel RPA puede ser el siguiente:

- Como la descripción HF es invariante frente a transformaciones unitarias de los orbitales de una partícula denominados ocupados, o a las hechas dentro de los orbitales del subespacio complementario asociado, debe escogerse una tal transformación que permita escribir los propagadores (25) en términos de orbitales que respondan, en la medida posible, a la partición que se estudia. Por

ejemplo, distinguir los orbitales moleculares tipo σ , que llamaremos locales.

- . Definir la contribución local a la interacción estudiada como la obtenida por proyección interna de las ecuaciones (16) a (27) dentro del subespacio que interesa de la nueva base (por ejemplo el σ), y definir la contribución no local como la diferencia entre el valor RPA y el cálculo local.

El criterio actualmente empleado para transformar los orbitales moleculares es el de proyectarlos sobre un subespacio local de la base sobre la que se los define y considerar locales a los orbitales que sean los autovectores con mayores autovalores de la truncación dentro del subespacio ocupado (o en su complemento) del operador de proyección empleado. Las ventajas y limitaciones de este tratamiento serán discutidas por la contribución que en este volumen presenta el Dr. R.H.Contreras.

6. Referencias

1. N.F.Ramsey, Phys.Rev. 91, 303 (1953)
2. P-O. Lowdin, Adv.Chem.Phys. 14, 283 (1969)
3. J.E.Harriman, Theoretical fundations of electron spin resonance, Academic Press, N.York, 1978.
4. R.Ditchfield y P.Ellis, Topics in Carbon NMR spectroscopy, 1, 1 (1974) G.Levy ed., J.Wiley & Sons.
5. Véase referencia número 6 de la contribución a este volumen de R. H. Contreras.
6. J.Linderberg e Y. Ohrn, Propagators in Quantum Chemistry, Academic Press, N. York, 1973.
7. B.Weiner, Technical report # 699, Quantum Theory Project, University of Florida.
8. J.Oddershede, Adv.Q.Chem. 11, 275 (1978)
9. G.E.Scuseria y R.H.Contreras, Theoret.Chim.Acta (Berl) 59, 437 (1981)

Agradecimientos

Este trabajo contó con el apoyo de las siguientes instituciones: CIC, CONICET y SUBCYT.

Aplicación de técnicas Moessbauer a problemas biológicos.

F. Labenski de Kanter

Muchas funciones biológicas están controladas por macromoléculas que contienen átomos de hierro. Por ello, las aplicaciones de la Espectroscopía Moessbauer al estudio de problemas biológicos ha abierto un amplio campo de investigación. Para ejemplificar lo antedicho se muestran dos aplicaciones:

1) Estudio de enfermedades de la sangre.

Este trabajo realizado por el grupo de Espectroscopía Moessbauer de la Hebrew University of Jerusalem, Israel, tuvo por objeto investigar cuales eran las posibilidades de usar esta Espectroscopía para el estudio de enfermedades de la sangre y en particular la talasemia ¹⁾.

La hemoglobina (Hb) que se encuentra en los eritrocitos, resulta de la combinación de una parte proteica, la globina, y de un núcleo coloreado, el hemo. La globina está formada por 4 cadenas de amino ácidos que son iguales en grupo de a dos. Estas cadenas se las clasifica con letras griegas α y β . A cada una de estas cadenas va unido un hemo. El hemo está constituido por una porfirina en cuyo centro se encuentra el Fe^{2+} . Esquemáticamente el hemo se representa como lo muestra la figura I.1. El Fe^{2+} está coordinado octaédricamente. En el plano está ligado a grupos pirrólicos a través de los nitrógenos. En la quinta posición está ligado a la Histidina. Cuando el sexto lugar está ocupado por O_2 se tiene la oxihemoglobina (oxi-Hb). Cuando la O_2 se ha desprendido (6º lugar libre) se tiene deoxihemoglobina (deoxi-Hb).

La talasemia es una enfermedad hemolítica congénita muy difundida en la zona del Mediterráneo, Africa, Sudeste de Asia y también en la Argentina debido a las corrientes inmigratorias provenientes principalmente de la zona sur de Italia.

En dicha enfermedad hay una disminución de la síntesis de una de las cadenas α ó β que forman la globina de la Hb normal. La talasemia β es la que corresponde a una disminución en la síntesis de las cadenas β respecto de las α produciéndose así un exceso de cadenas α . La talasemia α corresponde a la situación inversa. Las cadenas en exceso α ó β son inestables y precipitan formando gránulos de hierro dentro de los eritrocitos, produciendo anemias hemolíticas graves.

La figura II.1, corresponde al espectro Moessbauer de una muestra de eritrocitos provenientes de un adulto normal medida a 4.1°K. El espectro fué analizado con dos dobletes cuadrupolares, correspondiendo uno de ellos, componente a, a la deoxi-Hb, y el otro, componente b, a la oxi-Hb.

El cociente entre las áreas bajo las curvas a y b da la relación entre las cantidades de deoxi-Hb y oxi-Hb presentes en la muestra. En la figura III.1 se pueden ver los espectros de una muestra de eritrocitos provenientes de un paciente con talasemia β medida a distintas temperaturas. En el espectro A medido a 82°K, se observan las dos componentes de la Hb (oxi y deoxi-Hb) y una tercera componente "c". El espectro B medido a 200°K también muestra 3 componentes. En el espectro C medido a 263°K se observa sólo la componente "c".

La figura IV.1 corresponde al espectro de la misma muestra medida a 4.1°K. Los dos dobletes cuadrupolares centrales corresponden a la Hb. La componente "c" (figura III.1) se transformó en un sexteto lo cual implica una interacción magnética.

En la figura V.1 se puede apreciar que la variación de los factores "f" de la Hb y de la componente "c" con la temperatura son diferentes. Las características que se observan en la componente "c" al variar la temperatura son semejantes a las encontradas en mediciones Moessbauer con ferritina y hemosiderina aislada del hazo de un caballo²⁾. Otros estudios señalan que la biosíntesis de apoferritina en los reticulocitos de estos pacientes se ve incrementada. La hipótesis que se formula en base a la información obtenida, es que la presencia de la componente "c" en los eritrocitos de estos pacientes podría interpretarse como una consecuencia de la eritropoyesis anormal en esta enfermedad. En el caso de talasemia β los hemo de las cadenas en exceso (cadenas α) se desprenderían de la globina, y a su vez los hierros se separarían de los hemo. El hierro podría ser el factor desencadenante del aumento de la síntesis de la apoferritina en los reticulocitos de estos pacientes.

Nuestro laboratorio acaba de iniciar una colaboración con la Unidad de Hematología del Hospital de Niños "Ricardo Gutiérrez" para realizar un estudio con eritrocitos de niños talasémicos que son atendidos en esa Unidad. Las primeras mediciones se realizaron con muestras de eritrocitos de adultos normales. Los parámetros Moessbauer obtenidos están de acuerdo a los hallados en la literatura.

- 2) Estudio acerca del almacenamiento de hierro en Mycoplasma Capricolum³⁾. Los micoplasmas son bacterias fermentativas que se caracterizan por tener una estructura muy simple. Son los procariontes más pequeños y simples. En la escala biológica son inferiores a las bacterias Escherichia Coli. Parece ser que las células procariontes, como por ejemplo la Escherichia Coli cultivadas en medios ricos en hierro pueden sintetizar materiales de alta-

ordenamiento de hierro. Se sabe muy poco acerca de las transformaciones que sufre el hierro una vez que se incorpora a la célula como así también acerca de la forma química en la que es almacenado.

Estudios previos llevados a cabo con células de Eschericia Coli ⁴⁾, Proteus Mirabilis ⁵⁾ cultivadas en medios enriquecidos con Fe^{57} mostraron que estos organismos incorporan cantidades considerables de hierro. Para este estudio se usaron células de Micoplasma Capricolum crecidas en medios enriquecidos con Fe^{57} ³⁾. Los espectros medidos entre 250°K y 4°K presentan dos dobletes cuadrupolares uno de ellos corresponde a Fe^{3+} (3d5) alto spin, y el otro a Fe^{2+} . Este último se halla presente en todos los espectros y se debe a reciclaje térmico.

En los espectros medidos por debajo de 4.1°K, figura I.2, se observa que a medida que baja la temperatura la intensidad relativa del doblete correspondiente a Fe^{3+} va disminuyendo y al mismo tiempo se va perfilando un espectro magnético. A 0.07°K el doblete ha desaparecido y en su lugar aparece un espectro magnético.

Cabe observar que a 0.07°K las líneas extremas del espectro son mas anchas que las del centro, lo cual está indicando que en los núcleos de hierro hay una distribución de campos magnéticos. En la figura II.2, porcentaje relativo de Fe^{3+} no magnético en función de la temperatura, se puede apreciar que existe una distribución de temperaturas de transición magnéticas entre 1.2°K y 3°K. Las distribuciones de campos magnéticos y de temperaturas de transición están indicando que el medio que rodea al hierro es inhomogeneo, lo cual puede ser explicado en base a una estructura amorfa, ó a la presencia de partículas pequeñas ($< 150\text{\AA}$) con diferentes tamaños, ó a una combinación de ambos factores. Estudios realizados con microscopía electrónica mostraron concentraciones de partículas con un diámetro medio $\approx 70\text{\AA}$. Estas partículas no fueron observadas en muestras de células cultivadas en un medio no enriquecido.

Las características observadas en los espectros Moessbauer de Micoplasma Capricolum son similares a las observadas en la Eschericia Coli y Proteus Mirabilis pero difieren de los espectros de la ferritina ó hemosiderina. La temperatura de ordenamiento en las células procariontes es $\approx 3^{\circ}\text{K}$ y el campo magnético es $430 \pm 5\text{Koe}$. En cambio en la ferritina la temperatura de transición es $\approx 40^{\circ}\text{K}$ y el campo magnético es $497 \pm 3\text{Koe}$.

El estudio Moessbauer realizado con estas bacterias señalan la existencia de un tipo de substancia almacenadora de Fe que difiere de la proteína de almacenamiento que se encuentra en formas de vida superiores.

BIBLIOGRAFIA

- 1) H.R. Bauminger, S.G. Cohen, S. Ofer and E.A. Pachmulewitz, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 76 (1979) 939-943.
- 2) F.A. Fishbach, D.W. Gregory, P.M. Harrison, T.G. Hoy and J.M. Williams, J. Ultrastruct. Res. 37 (1971) 495-503.
- 3) E.R. Bauminger, S.G. Cohen, F. Labenski de Xanter, A. Levy, S. Ofer, M. Kessel and S. Rottem, J. of Bacteriology 141 (1980) 378-381.
- 4) E.R. Bauminger, S.G. Cohen, D.P.E. Dickson, A. Levy, S. Ofer and J. Yariiv, J. Phys. (Paris) 40 (1979) 523-525.
- 5) D.P.E. Dickson and S. Rottem, Eur. J. Biochem 101 (1979) 291-295.

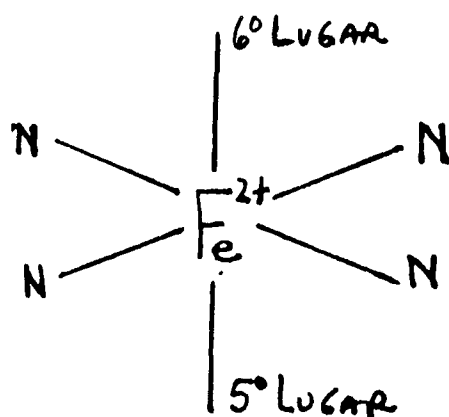
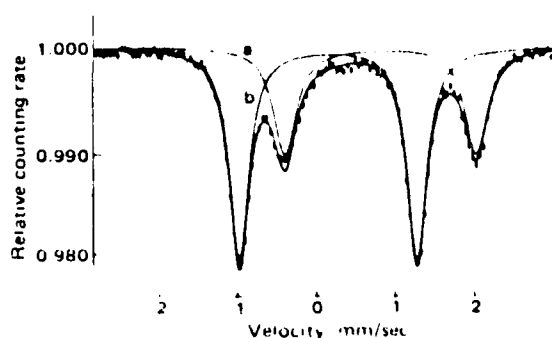
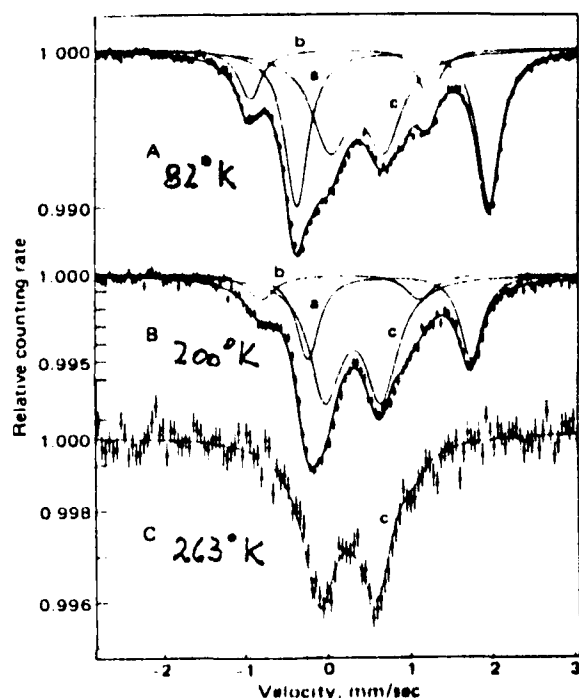


Figura I.1

Figura II.1 Espectro Mössbauer de eritrocitos normales a 4.1°K. Componente a: deoxy-Hb; componente b: oxy-Hb.¹⁾Figura III.1 Espectros Mössbauer de eritrocitos de un paciente con talasemia β . Componente a: deoxy-Hb; componente b: oxy-Hb.¹⁾

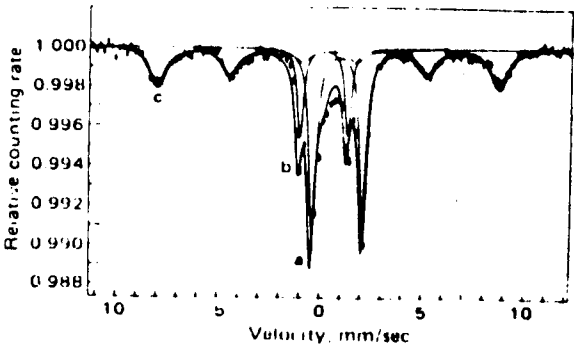


Figura IV.1 Espectro Mössbauer de eritrocitos de un paciente con talasemia β a 4.1°K . Componente a: deoxi-Hb; componente b: oxi-Hb. ¹⁾

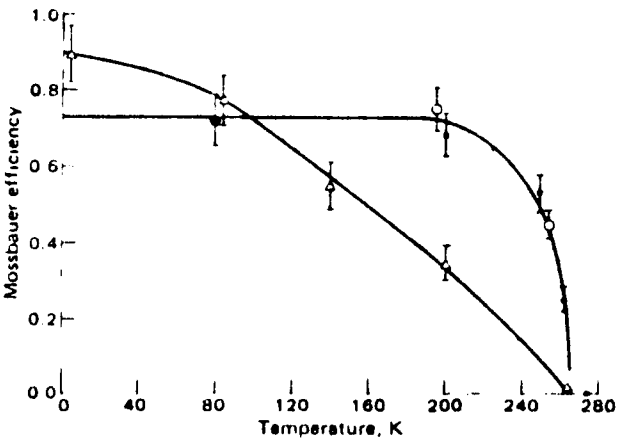


Figura V.1 Eficiencia Mössbauer (factor "f") en función de la temperatura Hb; ferritina proveniente del bazo de un caballo; componente c de eritrocitos talasémicos. ¹⁾

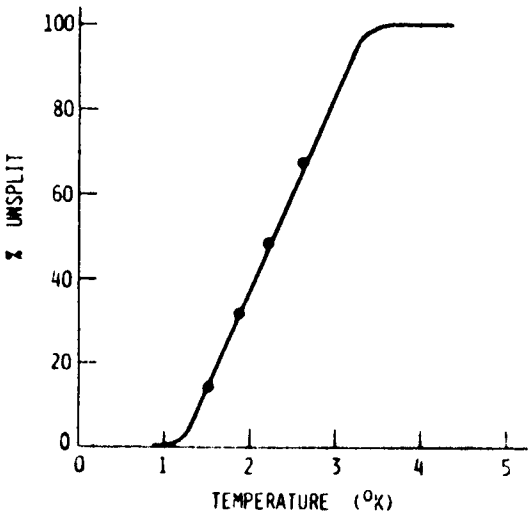


Figura II.2

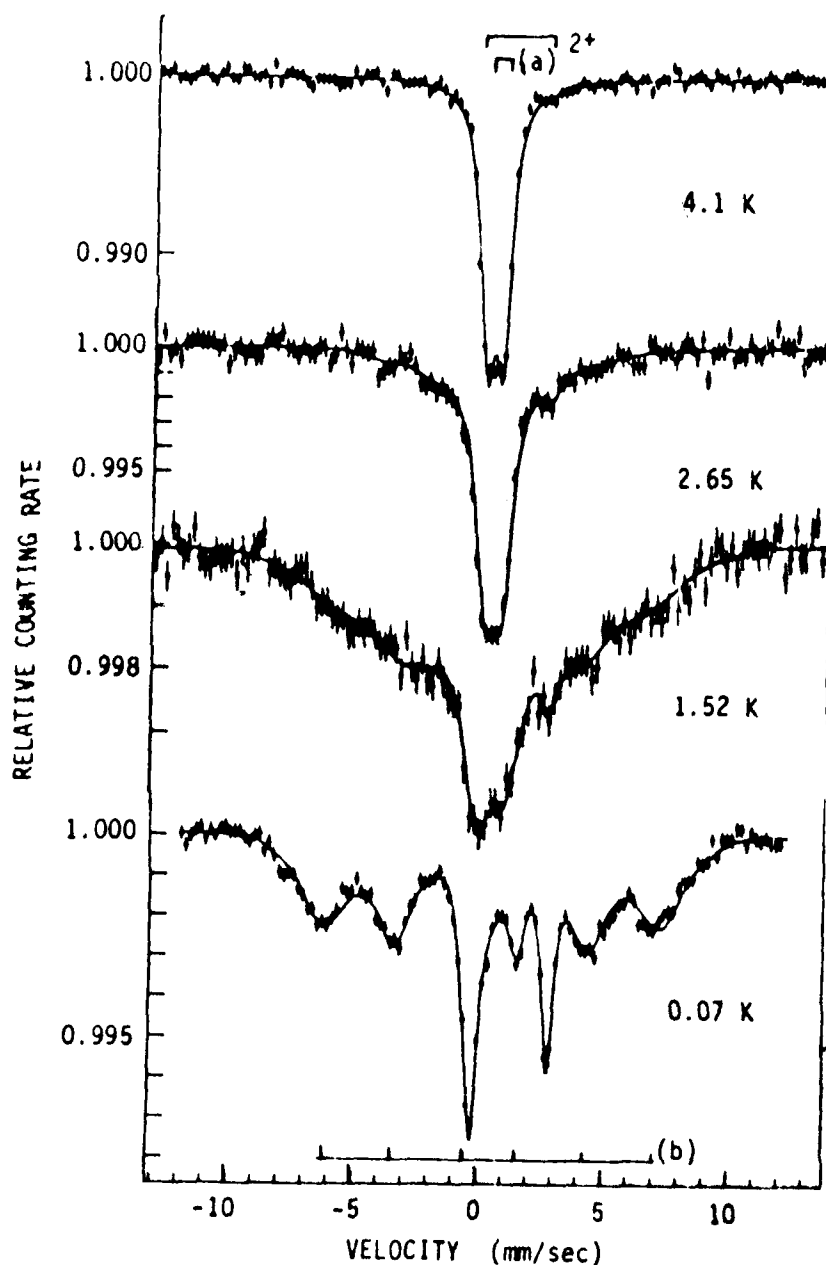


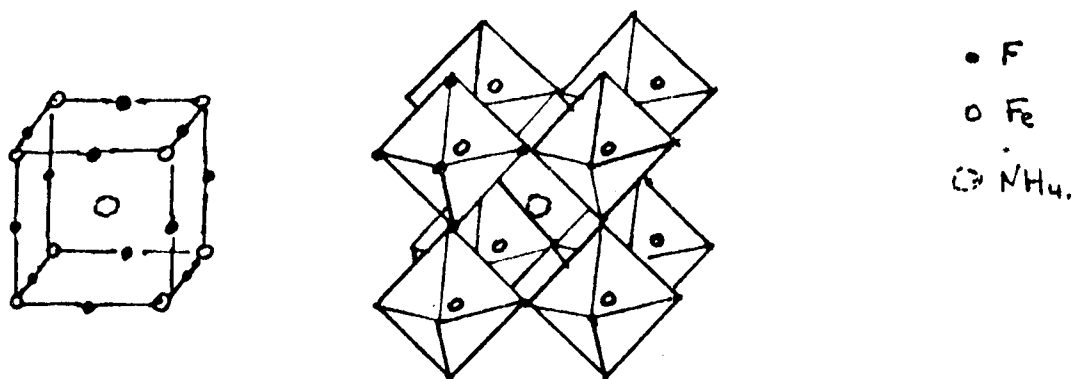
Figura I.2 Espectros Moessbauer de células de Mycoplasma Capricolum. Ajuste realizado con dos dobletes cuadrupolares correspondientes a Fe^{3+} y Fe^{2+} y un sexteto. La posición de las líneas del Fe^{3+} y Fe^{2+} se muestran en la parte superior del dibujo. En la parte inferior se señala la posición de los picos del espectro magnético. 3)

Líneas experimentales no biológicas del laboratorio Mossbauer de CNEA.

C. Saragovi-Badler

Una de las líneas en iniciación en nuestro laboratorio sugerida por el Dr. J.M. Friedt es el estudio de la perovskita NH_4FeF_3 la cual presenta una anomalía en el comportamiento del QS (desdoblamiento cuadrupolar). Disminuyendo la temperatura hasta cerca de los 143°K se ve un solo pico en el espectro Mossbauer y a partir de esta temperatura aparece un desdoblamiento cuadrupolar. El compuesto es antiferromagnético a partir de los 98°K .

El IS (corrimiento isomérico) cuyo valor corresponde a Fe^{2+} alto spin varía normalmente y el ancho de línea se mantiene constante. Se hicieron algunas experiencias ¹⁾ Mossbauer en compuestos parecidos: NH_4FeCl_3 , $\text{NH}_4\text{Co}^{II}\text{Cl}_3$, $\text{NH}_4\text{Mn}^{II}\text{Cl}_3$. En el caso de los dos primeros tanto QS, IS, y f no presentan anomalías en $f(T)$ pero con el último compuesto se ve una anomalía del tipo antedicho en el QS a aproximadamente 258°K . A esta temperatura también sufre una anomalía el Cv, y el comportamiento en DTA. Los dos primeros compuestos tienen estructura hexagonal y el último como el del objeto de nuestro estudio es cúbico a temperatura ambiente. Las posibles causas de este comportamiento pueden ser o un efecto Jan Teller o un impedimento en la rotación de los $(\text{NH}_4)^+$. En la fig. se ve la estructura de nuestro compuesto.



Perovskita NH_4FeF_3

El Fe^{2+} alto spin tiene su sexto electrón fuera de una capa cerrada por lo cual puede producir un gradiente de campo eléctrico de valencia notable siempre que el ion no esté en simetría cúbica. El hecho de que a $T > 143^\circ\text{K}$ no se vea un QS implica una simetría cúbica en el sitio del hierro y como el compuesto es una perovskita cúbica (ver fig.) este resultado nos indica una rotación de los grupos $(\text{NH}_4)^+$ o un desorden dinámico. Al bajar la temperatura hay un descenso en la simetría del cristal.

Un efecto Jan Teller no parece muy probable puesto que se ve el mismo efecto con iones Mn^{2+} p. ej. que no sufren del mencionado efecto. Lo más probable es que lo que lo que sucede es un impedimento en la libertad rotacional de los grupos $(NH_4)^+$.

La idea de estudiar este problema en forma análoga al trabajo ²⁾ y citas referidas ahí. Con espectroscopía Mossbauer se deben seguir las variaciones de los distintos parámetros Mossbauer en función de la temperatura; con Rayos X determinar la estructura en la fase de baja T y con Raman ver lo que sucede con el espectro rotacional. La primera etapa de este trabajo ha sido la preparación del compuesto realizada por Griselda Polla, química de nuestra División. Se realizó por solución bajo atmósfera reductora con muchísimos cuidados ya que el FeF_2 del cual se parte es bastante delicuescente. Se obtuvieron las formas hidratadas que no son perovskitas cúbicas. Se tratará ahora de usar fusión sin contar en nuestro laboratorio con una bomba Morey de alta presión.

Otro trabajo realizado y publicado en colaboración ³⁾ es una aplicación a un problema geoquímico en el estudio de la génesis de los depósitos uraníferos de Sierra Pintada, Mendoza. Se propuso un modelo y se trató de probar su validez. Se distinguen 3 capítulos en este estudio: 1º) las fuentes del uranio 2º) los fenómenos de transporte del uranio y 3º) los procesos que conducen a la precipitación del uranio. Se usaron técnicas mineralógicas, rayos X, fluorescencia, microsondas, análisis granulométricos y químicos y el Mossbauer para el 3º capítulo pues se observaron horizontes de areniscas de colores rojizos hasta ocre-gris en la zona de S. Pintada y la mayor concentración de uranio coincidía con los rojizos.

Para esta parte la idea del modelo sucintamente es que el uranio es distribuido conjuntamente con otros elementos, como ser hierro, por aguas subterráneas a través de acuíferos. El comportamiento de estas soluciones que llevan al mineral de uranio depende de las condiciones fisicoquímicas del entorno (pH, Eh, pp CO_2). Ante cierto tipo de bacterias (restos fósiles se encontraron tiempo más tarde) las cuales viven en zonas de baja pp CO_2 creando zonas de reducción en las cuales precipita el uranio. El hierro se oxida formándose $\gamma FeOOH$ y γFe_2O_3 que se transforma en αFe_2O_3 , todos ellos pigmentos rojizos que suelen formarse en areniscas sometidas a baja pp CO_2 . A su vez si no hay oxidación se forma $\alpha FeOOH$ que es un pigmento ocre y que se forma con alto pp CO_2 . Con esta espectroscopía se estudiaron numerosas muestras de distintos lugares y profundidades y se encontraron compuestos de hierro, algunos recién mencionados, en ciertas condiciones de oxidación y de distorsión de la correspondiente red cristalina. Estos datos verificaron la validez del modelo aquí expuesto brevemente.

Otro de los trabajos realizados y publicado ⁴⁾ es la aplicación de la espectroscopía Mossbauer en el estudio de ciertas problemáticas de corrosión. En este caso se trató de los aceros patinables los cuales presentan una resistencia pronunciada a la corrosión una vez formada la película de herrumbre.

Se supone que en la interfase metal-herrumbre hay una concentración mayor de Cu y sulfatos la que sería responsable de esta mejoría frente a la corrosión. En esta última década se realizaron estudios por IR y métodos ópticos los cuales determinaron la existencia de 2 capas con distinto comportamiento óptico. Una capa se denomina externa y la otra interna que sería la responsable de la disminución de la velocidad de corrosión. Estos trabajos llevaron a dos tipos de resultados, unos que dicen que esta capa es compacta compuesta principalmente de FeOOH y otros que dicen que esta capa está formada por oxihidroxidos férricos en forma amorfa o gel.

Nuestra experiencia consistió en sumergir muestras de aceros patinables y comunes en baño de SO_4Cu con la idea de aumentar la concentración de SO_4^{2-} y Cu^{2+} en la interfase herrumbre-metal y exponer éstos y los mismos hierros sin el baño a la atmósfera urbano industrial de Bs.As. por casi un año. Las herrumbres se estudiaron por espectroscopía Mossbauer y los resultados sucintamente mostraron que tanto el acero patinable como el hierro común sin baño presentaban mayor cantidad de γFeOOH en las capas internas mientras que en las externas la preponderancia era de αFeOOH y en óxido amorfo o gel. En el caso del acero patinable y el hierro común sumergidos en el baño se encontró que no había ninguna sustancia amorfa y que tanto γFeOOH como αFeOOH se presentaban en cantidades similares en ambos casos.

Los resultados experimentales obtenidos están de acuerdo con el modelo propuesto por Meisel para la corrosión atmosférica.

¹⁾ L.Asch, J.M. Friedt et al. Chem. Phys. Lett. 21 (1973) 595-597

²⁾ L.Asch et al. J. Chem. Phys. 62 (1975) 2335

³⁾ F.Labenski et al. Uranium 1 (1982) 1-18

⁴⁾ C.Saragovi-Badler et al. Corrosion 38 (1982) 206-211

⁵⁾ W.Meisel J. de Physique C1, Suppl. au N°1, 41, (1980) C1-63

Estudios de Estructura Molecular en Líquidos por R.M.N.

F.S.Ortiz

Universidad Nacional de Río Cuarto

El grupo de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Nacional de Río Cuarto realiza estudios de parámetros magnéticos por RMN de alta resolución, para la elucidación de estructuras moleculares de compuestos en fase líquida. Este grupo de reciente creación, actúa en colaboración con el grupo de RMN de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires.

Los primeros estudios comienzan con una familia de ésteres y de compuestos aromáticos que presenten probables rotámeros, lo que posibilita a su vez el estudio de barreras de potencial, constantes de velocidad, etc. a través de las mediciones de los parámetros magnéticos característicos. A raíz de ello se inicia un estudio en un tipo particular de molécula, la 2Metoxi, 5Amino Piridina (2M5AP), la cual presenta un doble espectro, pero que orienta la investigación hacia un interesante efecto de asociación entre ella y un solvente en especial.

Con respecto a ello y brevemente, me voy a referir en esta comunicación:

"Una asociación molecular de larga vida entre Acetona y 2 Metoxi 5 Amino Piridina" * :

Los espectros de esta sustancia (Fig 1) fueron obtenidos en muchos solventes, por ej. Acetato de Etilo, Acetato de Metilo, Tetracloruro de Carbono, Metanol, Dimetil Sulfóxido, Acido Acético y Acetona. Un resultado particular se obtiene en la solución de acetona, ya que el espectro aparece duplicado¹⁻⁴. En la Figura 2 aparecen para comparación los espectros en acetato de etilo (Fig.2-a) y en acetona (Fig.2-b), los que muestran un espectro ABCX₃ característico de éste compuesto, observándose además en el caso b) los protones nombrados como H_A'-H_B'-H_C'.

El origen de esta duplicación llevó a pensar en las siguientes hipótesis: i- Presencia de una reacción química; ii- una especie tautométrica diferente coexistiendo; iii- una interacción entre el compuesto y la acetona con la formación de un complejo molecular.

* Autores de este trabajo: F.Ortiz, D.G. de Kowalewski, R. Contreras, J. Facelli (los tres últimos del Dpto. de Física de la U.B.A.)

Tales hipótesis fueron desechándose por sucesivas experiencias, salvo la última. En primer lugar se obtuvieron espectros de una muestra en la que se evaporó la acetona, encontrándose un espectro simple al ser disuelta en Tetra Cloruro de Carbono. En segundo lugar las estructuras tautométricas Piridona en la forma imina (Fig.3a) o la N Metil 2 Piridona (Fig.3 b) pueden rechazarse, la primera por tener poca probabilidad de estar presente en esa forma la 3 Amino Piridona y la segunda por comparación de las constantes de acoplamiento interprotónica. Es decir que de darse estas formas tautométricas, las constantes de acoplamiento en posición orto, deberían ser del orden de 9,12 a 9,98 Hz. (Valores calculados y obtenidos anteriormente en el laboratorio de la Universidad de Buenos Aires)⁵⁻⁹ Los valores que se pueden observar en la Tabla N°1, muestran que en este caso varían las constantes de acoplamiento entre 8,59 y 8,73 Hz.

La sustancia, podríamos decir, está en forma 2 Metoxi.

Se utilizaron técnicas de doble irradiación, mediciones a distintas temperaturas, mediciones de áreas, mediciones a distintas concentraciones de solvente (Fig.N°4); lo que llevó a concluir que:

- a) El grupo de metoxi está en posición cis respecto al nitrógeno del anillo.
- b) A raíz de que los cocientes entre las áreas de los grupos metilos y los protones H_c (ver fig. N°2b), permanecían constantes con la temperatura, indicaría que no se trata de isómeros.
- c) Las líneas marcadas con flecha podrían ser atribuidas a moléculas de acetona con metilos no equivalentes.

Esta última (c), lleva a pensar que corresponderían a moléculas de acetona asociadas con la especie (espectro secundario) espectral menos poblada. Justamente, se observa además que la relación de los picos (por ejemplo, de los metoxis) crece con el aumento de concentración conjuntamente con el crecimiento de los metilos no equivalentes de la acetona.

Para tomar una confirmación definitiva, se estudia el espectro del ^{13}C (Fig.N° 5a y 5b). Allí se puede observar el espectro de

coplado de hidrógeno el cual muestra rasgos similares a los espectros anteriores. Podríamos interpretar observando el espectro inferior, la presencia de la acetona y los metilos no equivalentes, e incluso se podría considerar a la señal del carbonilo del carbono de la acetona que estaría unido al NH_2 por su corrimiento a campos más altos.

Datos experimentales

Los espectros de protones se registraron con un VARIAN DP60 (U.B.A.)¹⁰ modificado con imán a temperatura fija controlada; un BRUKER HX60 (U.N.R.C.), equipado con la unidad de variación de temperatura BRUKER BST100/700.

Los parámetros fueron obtenidos por iteración (programa ITERCAL¹¹ de la NICOLET) y el espectro de carbono 13 desacoplado en un VARIAN FT80 (Escuela de Farmacia, U.B.A.).

TABLA I

Parámetros espectrales de los productos aromáticos de la 2Metoxi 5 Amino Piridina

	Cl_4C	Ac_I	Ac_{II}^{**}
A	7.44	7.47	7.44
B	6.80	6.87	6.89
C	6.40	6.38	6.55
AB	2.95	2.94	2.75
AC	0.68	0.70	0.76
BC	8.60	8.74	8.65

Los corrimientos químicos están dados en ppm respecto del TMS y las constantes de acoplamiento en Hertz

** Ac:espectro primado

REFERENCES

1. D.G. de Kowalewski, R.H.Contreras, A.R.Engelmann, J.C.Facelli and J.C.Durán, Org.Magn. Reson. 17,199 (1981).
2. R.H.Contreras, D.G. de Kowalewski and J.C.Facelli, J.Mol.Struct. 31,147 (1982).
3. M.A.Natiello, R.H.Contreras, J.C.Facelli and D.G.de Kowalewski, J.Phys.Chem., in press.
4. R.H.Contreras, J.C.Facelli and D.G.Kowalewski, Org.Magn.Reson. 20,240 (1982).
5. T.Takeuchi and N.Dennis, Org.Magn.Reson. 7, 244 (1975).
6. M.L.Tosato, L.Soccorfi, M.Cignatti and L.Paolini, Tetrahedron 29, 1339 (1973) and references cited therein.
7. D.G. de Kowalewski, R.Buitrago and R.Yommi, J.Mol.Struct. 11, 195 (1972) and 16, 395 (1973) and references cited therein.
8. D.G. de Kowalewski, unpublished results.
9. D.G. de Kowalewski and R.H. Contreras, J.Mol.Struct.16, 45 (1973).
- 10.V.J.Kowalewski, J.Mol. Spectroscop. 30, 531 (1969).
- 11.ITERCAL program from the NICOLET Users Library.

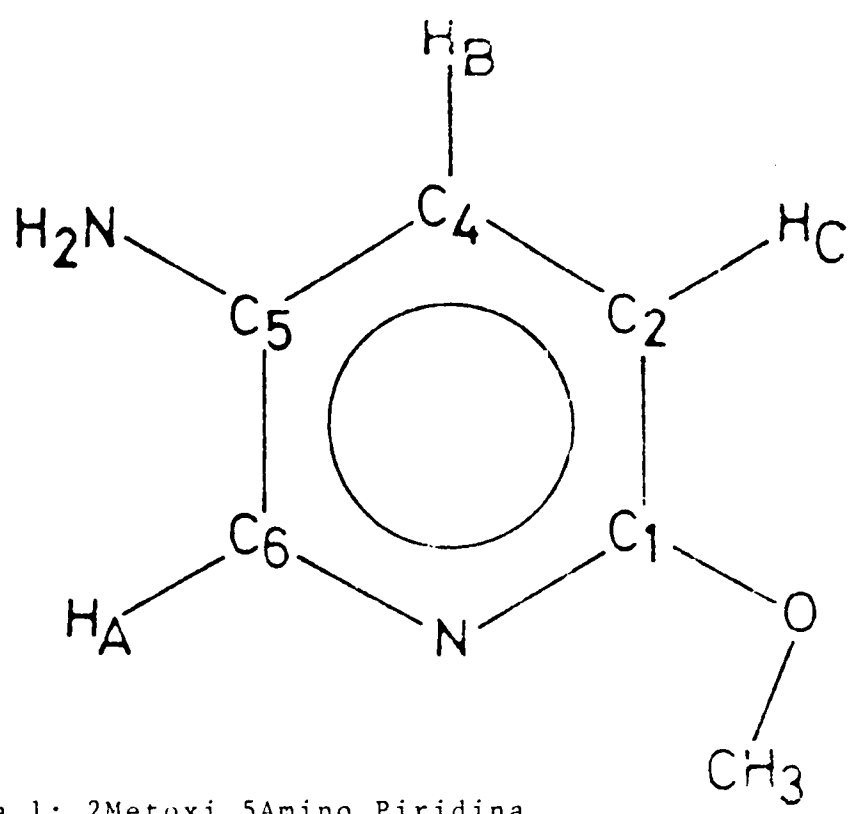


Figura 1: 2Metoxi 5Amino Piridina

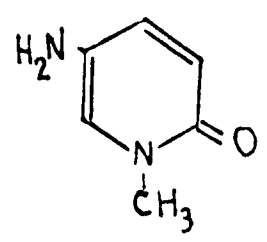


Figura 3 a

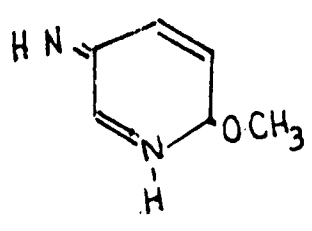


Figura 3 b

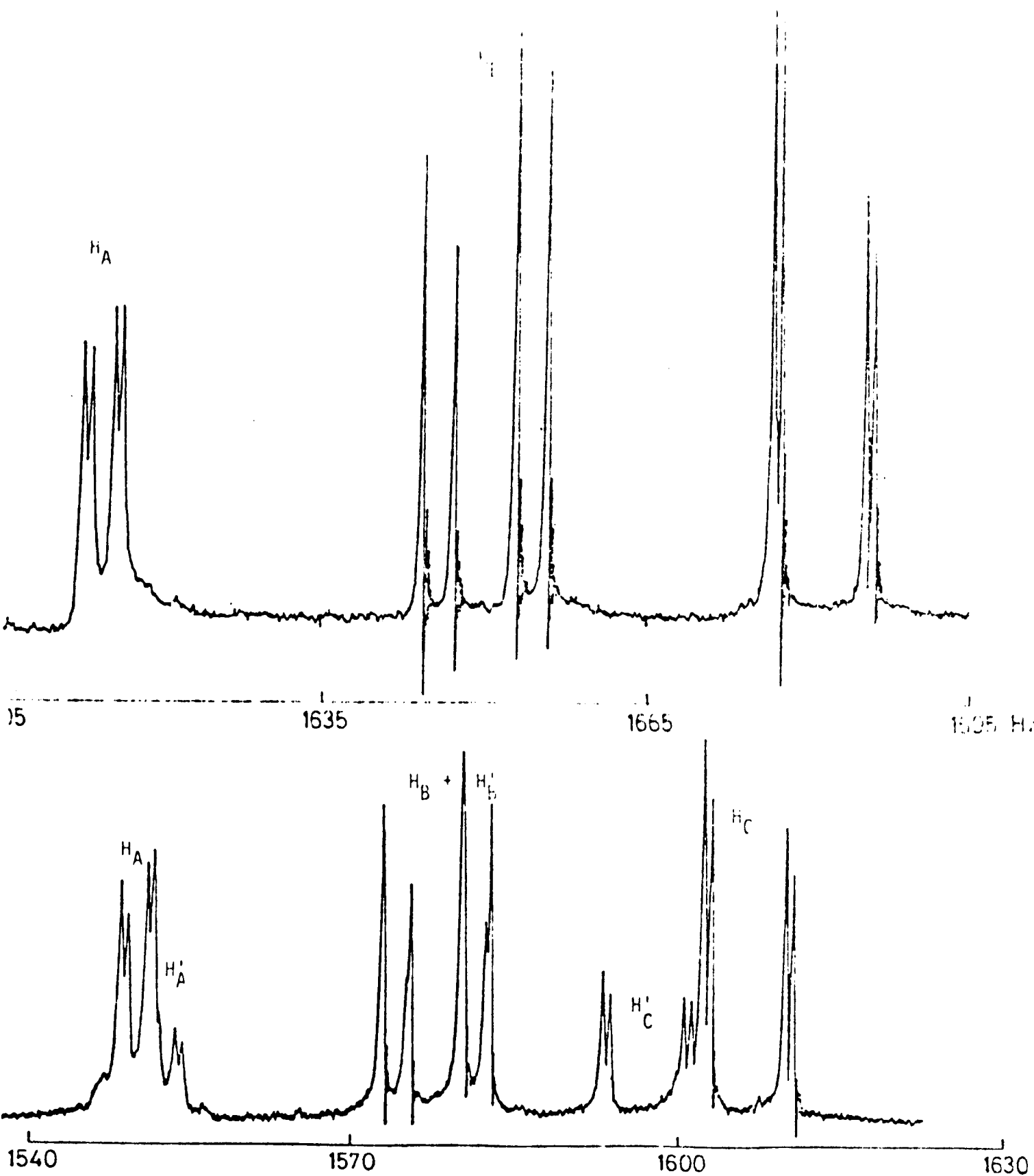
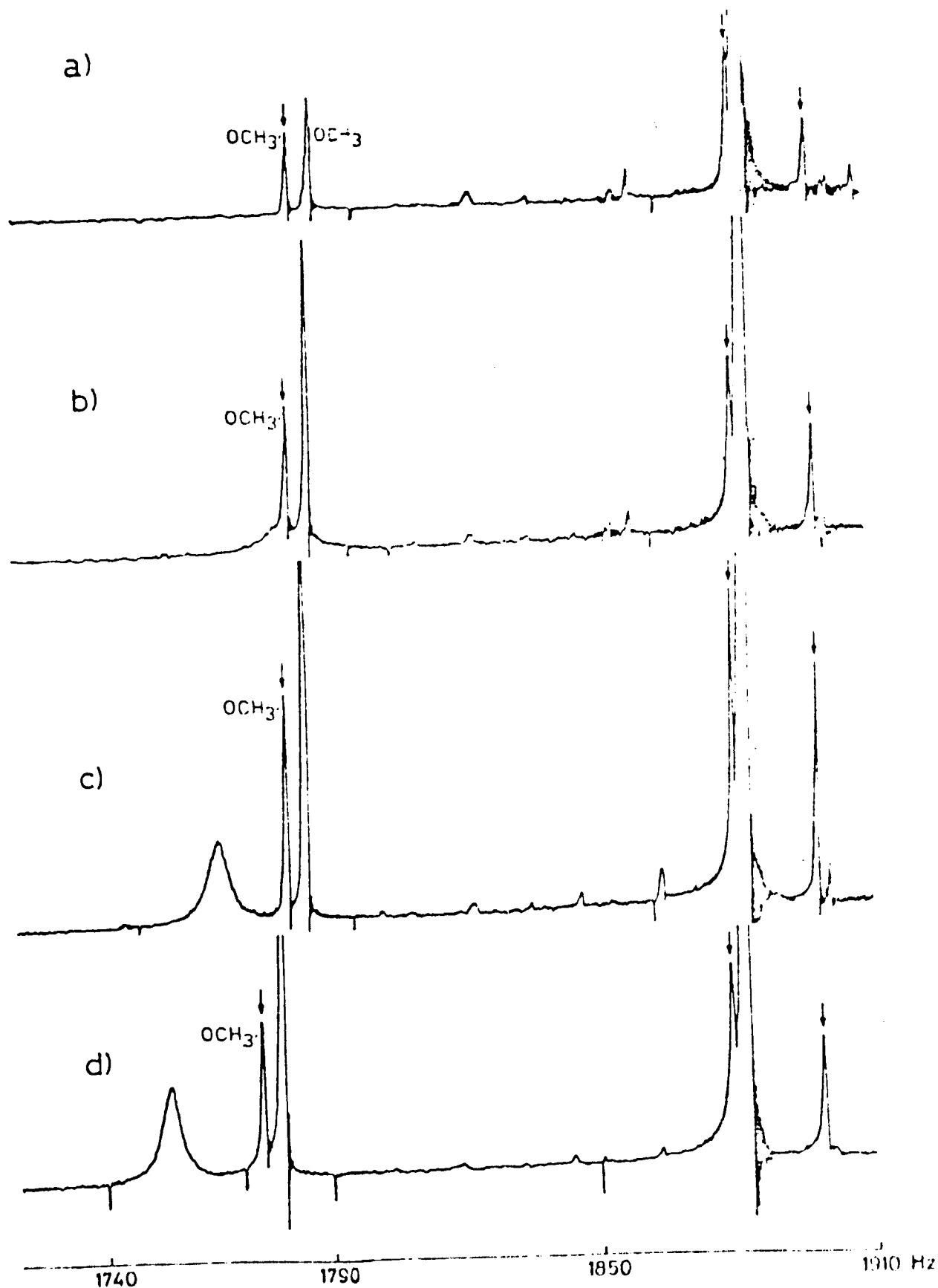


Figura 2. Comparación de los espectros de los protones del anillo de la 2Me5AP en acetato de etilo a) y en acetona b).

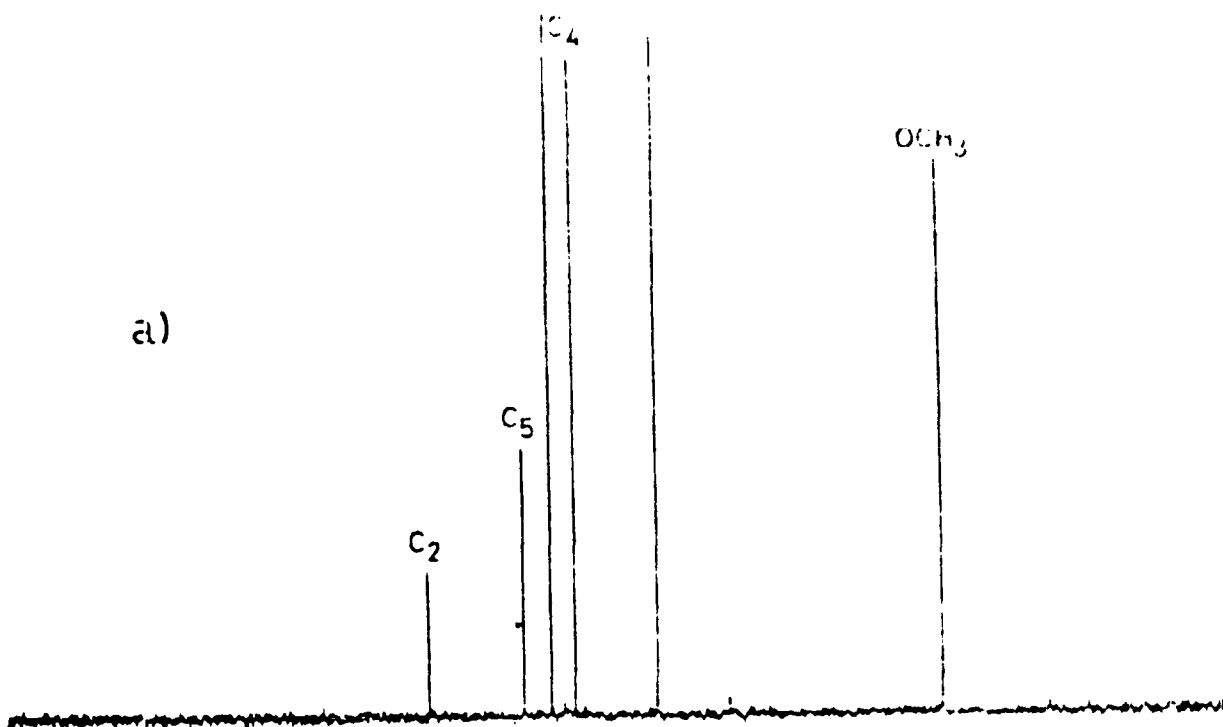
Lock interno (2000.00Hz), en b) se usó como referencia hexametil disiloxano. Este espectro en acetona aparece duplicado.

Figura 4.

Espectro de protones de los grupos metoxi y solvente de la 2M5AP en acetona en distintas concentraciones: a) 11,54% w/w; b) 47,10% w/w; c) 74,03 % w/w y d) 141,50% w/w. Cuando se incrementa la concentración las intensidades relativas de los metoxis primados decrece .



a)



b)

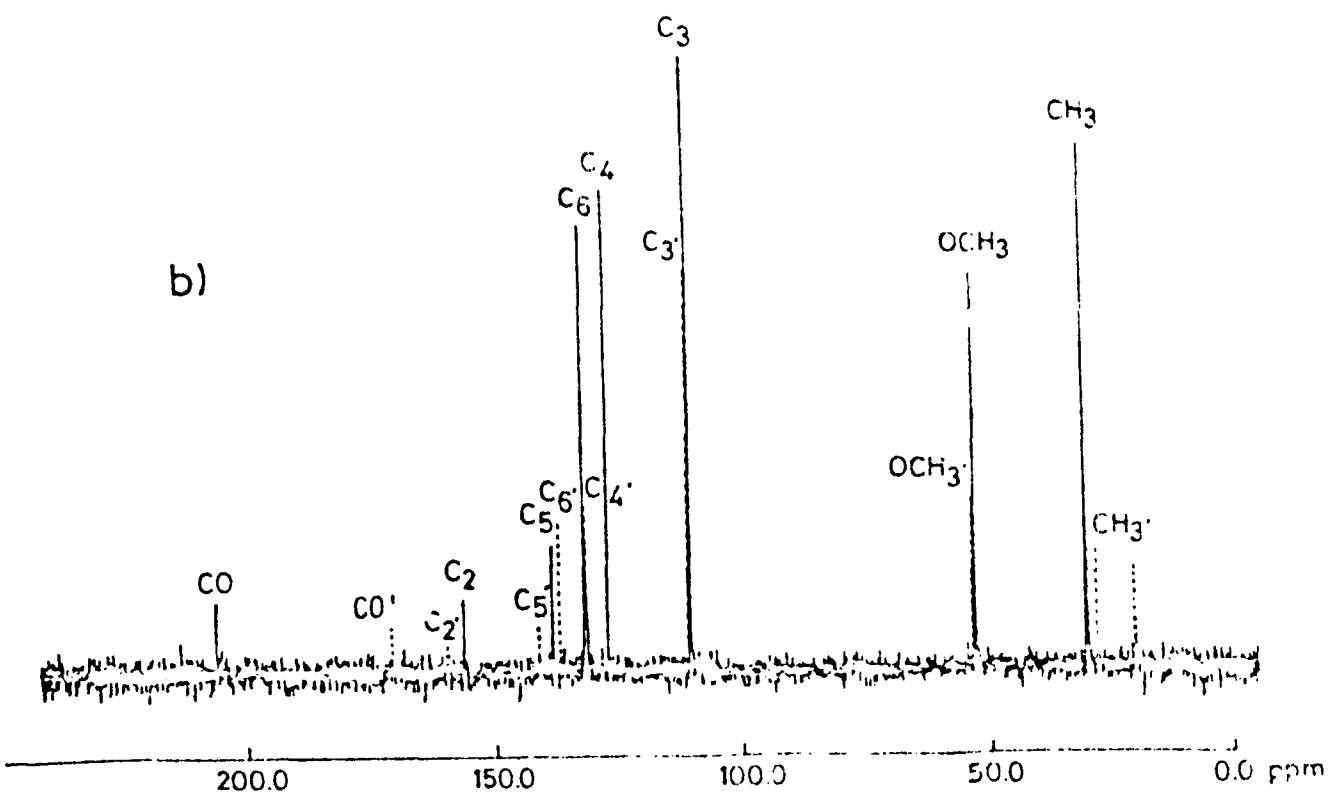


Figura 5. Espectro de ^{13}C desacoplado de protones, de la 2M5AP en a) T.C.C. y b) acetona. El espectro primado es mostrado en líneas de puntos.

