

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

TRANSICIONES DE FASE EN COMPUESTOS FLUORADOS

DE Hf Y Zr DE ALTA COORDINACION

TESIS

María Teresa Dova

Director: María C. Caracoche

Plan de Tesis a desarrollar por la Lic. María Teresa Dova para optar al título de Dr. en Física.

Tema: Transiciones de fase en compuestos fluorados de Hf y Zr de alta coordinación.

Plan:

1. Transiciones de fase en sólidos cristalinos.
2. Teoría y técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas.
3. Los compuestos Rb_2ZrF_6 , Rb_2HfF_6 , K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 .
 - 3.1. Antecedentes.
 - 3.2. Preparación de las muestras.
4. Resultados Experimentales.
 - 4.1. Difracción de rayos x y análisis termodiferenciales.
 - 4.2. Evolución térmica de la interacción hiperfina mediante la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas diferenciales en tiempo.
5. Discusión de los resultados.
6. Conclusiones.

*a Gustavo, con quien compartí todas
las alegrías, angustias y esfuerzos
de este trabajo,*

*a Matías e Irene, por el tiempo y
las sonrisas que les adeudo,*

*a mis padres, por el constante
apoyo desde hace tantos años.*

Agradecimientos

A Cristina Caracoche por orientarme y apoyarme en todas las etapas de este trabajo, por el constante incentivo y las innumerables discusiones,

a Jorge Martínez (toto) por enseñarme pacientemente a manejar el equipo experimental, por las valiosas sugerencias fundamentalmente en la elaboración final de esta tesis,

a Agustín Rodríguez por los cálculos de gradiente de campo eléctrico, por los gráficos, por intentar que me entienda con las computadoras,

a Patricia Rivas por el gran empeño en la preparación de los compuestos,

a Héctor Viturro (tito) por las medidas de difracción de rayos x y sus interpretaciones, por su colaboración para tipear los manuscritos,

a Alberto Pasquevich por introducirme en el tema de los efectos dinámicos y animarme a profundizarlos,

a Alberto López García por su incentivo y su constante interés en mi trabajo,

a Nolberto Martínez (nolo) por hacer que el equipo esté siempre en perfectas condiciones,

a Laura Damonte por su amistad,

a todos los colegas de este Departamento que de una u otra manera me han apoyado en la realización de este trabajo.

Por último quiero agradecer a la Universidad

Nacional de La Plata y al CONICET el apoyo material que me brindaran sin el cual no hubiera sido posible el desarrollo de las investigaciones que forman parte de esta tesis.

Señor Decano:

En el día de la fecha se reunió el Jurado dis-
puesto para dictaminar sobre el trabajo de Tesis presen-
tado por la licenciada María Teresa Dora para
optar al grado académico de Doctor en Física
titulado: "Transiciones de fase en compuestos
fluorados de alta coordinación" tema previamente
aprobado. Habiendo escuchado y analizado el trabajo,
el Jurado quiere destacar que por primera vez se
ha aplicado el método de las correlaciones angu-
lares perturbadas al estudio de transiciones de
fase que involucran movimientos de unidades
estructurales, así como la profunda comple-
mentación que se ha establecido con datos obte-
nidos por otras técnicas.

Finalmente, es digno de mencionar que este
trabajo abre nuevas posibilidades a las investi-
gaciones que sobre transiciones de fase en estado
sólido se realizan en el país. Por todo lo
antecedente, el Jurado resuelve aprobarlo y ca-
lificarlo con la nota de Sobresaliente (10).

La Plata, 27 de Septiembre de 1988. —

MAR de Benza



En claro

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I : Transiciones de fase	5
CAPITULO II : Teoría y técnica de las Correlaciones Angulares	
II.1. Interacción hiperfina electrostática	21
II.1.1. Energía de interacción entre la distribución de carga nuclear y un campo externo	21
II.1.2. Hamiltoniano de acoplamiento electrostático	23
II.1.3. Interacción cuadrupolar	25
II.1.4. Gradiente de campo eléctrico	30
II.2. Correlación angular de rayos γ	31
II.2.1. Correlación angular γ - γ no perturbada	32
II.2.2. Correlación angular perturbada	34
II.2.3. Función de correlación y factores de atenuación para interacciones cuadrupolares eléctricas estáticas	38
II.2.4. Factores de perturbación para interacciones dinámicas	39
II.3. Equipo experimental	42
II.3.1. Análisis de los datos	45
II.3.2. Limitaciones temporales a la aplicación de la técnica CAPDT	50
II.3.3. El núcleo sonda	50
CAPITULO III : Antecedentes de los compuestos investigados	
III.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7	53
III.1.1. Estructuras cristalinas	53
III.1.2. Evolución térmica	55

III.1.3. Preparación de las muestras	59
III.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6	59
III.2.1. Estructuras cristalinas	59
III.2.2. Evolución térmica	61
III.2.3. Preparación de las muestras	62
CAPITULO IV : Resultados experimentales	
IV.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7	63
IV.1.1. Difracción de rayos x	63
IV.1.2. Análisis termodiferencial	64
IV.1.3. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de K_3HfF_7	64
IV.1.4. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de K_3ZrF_7	79
IV.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6	83
IV.2.1. Difracción de rayos x. Análisis termodiferencial y termogravimétrico	83
IV.2.2. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos	84
CAPITULO V : Análisis de los resultados	
V.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7	90
V.1.1. Transiciones de fase en K_3ZrF_7 y K_3HfF_7	90
V.1.2. Fase cúbica : efectos de relajación	101
V.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6	112
V.2.1. La transición $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Hf,Zr})\text{F}_6\beta\text{-Rb}_2(\text{Hf,Zr})\text{F}_6$	112
V.2.2. Cálculos del gradiente de campo eléctrico	119
CONCLUSIONES	122
REFERENCIAS	128

INTRODUCCION

La técnica de las correlaciones angulares entre radiaciones γ sucesivas emitidas por un núcleo, aplicada en un principio a experiencias de espectroscopía nuclear únicamente, permitió determinar distintas propiedades nucleares, entre ellas, el momento angular de spin I.

Podría ocurrir, sin embargo, que si los núcleos permanecen un tiempo suficientemente largo en el estado excitado intermedio, las correlaciones angulares fueran perturbadas por la existencia de interacciones que tienen lugar entre el núcleo que está decayendo y su entorno. Una forma de perturbar las correlaciones angulares es a través de la interacción del momento cuadrupolar nuclear con gradientes de campo eléctrico resultantes de la distribución de densidad de carga, que refleja la naturaleza de las ligaduras químicas.

Si bien las perturbaciones mencionadas significan un gran problema para los físicos nucleares, constituyen un elemento de gran interés para los físicos de estado sólido, dado que les permiten obtener datos acerca de, por ejemplo, la estructura cristalina o la configuración electrónica de las redes. Las más modernas investigaciones realizadas por medio de la técnica de las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo (CAPDT) probaron la bondad de la aplicación de esta técnica en muchas áreas de la física del estado sólido como son las de los sólidos amorfos, superficies, transiciones de fase y reacciones químicas en estado sólido.

El presente trabajo fue realizado con la finalidad

de estudiar en detalle las transiciones de fase térmicas que presentan algunos compuestos de Hf y Zr de alta coordinación, específicamente Rb_2ZrF_6 , Rb_2HfF_6 , K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 . Lograr caracterizar las transiciones observadas así como extraer información sobre los mecanismos involucrados y sobre los movimientos moleculares de reorientación que tienen lugar en las fases desordenadas de alta temperatura, constituyeron los objetivos últimos a alcanzar mediante la determinación de la evolución térmica de la interacción hiperfina con la técnica CAPDT.

La exposición de este trabajo está dividida en cinco capítulos cuyos contenidos se describen a continuación.

En el capítulo I se exponen brevemente las diferentes clasificaciones conocidas de las transiciones de fase y el mecanismo de nucleación y crecimiento a través del cual tienen lugar la mayoría de las transformaciones en estado sólido.

En el capítulo II se presenta el origen de la interacción hiperfina eléctrica y la teoría resumida de las interacciones cuadrupolares nucleares. Se expone la teoría de las correlaciones angulares de rayos γ no perturbadas y perturbadas en términos físicos muy simples. Asimismo se presentan los resultados de la teoría exacta para aquellas situaciones experimentales que ocurren más frecuentemente, es decir, interacciones cuadrupolares eléctricas estáticas y dinámicas en fuentes policristalinas. Se incluye también una descripción del equipo experimental utilizado y se detalla cómo se realiza el análisis de los datos. Finalmente, se describen las características del isótopo radiactivo ^{181}Hf , el cual constituye la sonda nuclear empleada en este trabajo.

El capítulo III contiene los antecedentes que existen sobre los compuestos estudiados Rb_2ZrF_6 , Rb_2HfF_6 , K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 , tanto relativos a las estructuras de los mismos en aquellos casos en que han sido determinadas, como a estudios previos realizados por otras técnicas tales como resonancia magnética nuclear RMN y análisis termodiferencial ATD y, eventualmente, CAPDT. Se presenta también una descripción de los métodos de preparación empleados en la obtención de cada compuesto.

En el capítulo IV se exponen los resultados experimentales obtenidos para los cuatro compuestos analizados. En todos los casos se determinó el comportamiento de la correlación angular diferencial en función de la temperatura. Como medidas complementarias se realizaron espectros de difracción de rayos x a temperatura ambiente y análisis termodiferenciales.

En el capítulo V se analizan los resultados experimentales obtenidos. En el caso de los compuestos $\text{K}_3(\text{Zr,Hf})\text{F}_7$, los cuales contienen el ión metálico en la coordinación inusual siete, se presentan las características de la transición de fase de baja temperatura ortorrómbica a tetragonal y se estudia en detalle la transformación tetragonal a cúbica, la cual es debida a la aparición de movimientos reorientacionales de los iones MF_7^{3-} ($\text{M}=\text{Zr,Hf}$). También se aportan datos a fin de esclarecer la estructura de los complejos iónicos involucrados en la fase cúbica.

En cuanto a la transición observada en los compuestos $\text{Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$, la cual tiene lugar en un amplio rango térmico, se brinda información sobre el mecanismo de formación de

la fase de alta temperatura, se estiman las energías de transformación involucradas y se presentan también los resultados de cálculos del gradiente de campo eléctrico correspondientes a la fase estable a temperatura ambiente, a fin de compararlos con el obtenido experimentalmente.

CAPITULO I

TRANSICIONES DE FASE

Una fase en estado sólido está caracterizada por su estructura y por sus propiedades físicas. En una transición de fase en estado sólido los cambios estructurales, que pueden ser descriptos en términos geométricos y tienen distintas magnitudes siendo a veces muy pequeños, están a menudo acompañados por interesantes cambios en las propiedades eléctricas, magnéticas, dieléctricas y térmicas.

La mayoría de los trabajos de transiciones de fase consideran fundamentalmente los aspectos geométricos de las transformaciones. Ello no significa que la geometría sea siempre, en sí misma, del mayor interés práctico, si no que es muy difícil realizar estudios confiables del mecanismo de una transición sin conocer exactamente las posiciones atómicas del estado inicial y del estado final y su evolución con la temperatura y presión.

Una posible aproximación al estudio de transiciones comienza a partir del hecho básico de que la estructura estable a una dada temperatura es aquella de mínima energía libre. Esto, sin embargo, no es muy útil en su aplicación a ejemplos particulares por varias razones. En primer lugar, los cálculos de energías libres, aún para las estructuras más simples, son muy difíciles de realizar. En segundo lugar, a pesar de que las medidas de calores de transición brindan alguna información útil, es muy difícil obtenerlas con precisión y, en el mejor de los casos, no

proporcionan detalles de las contribuciones separadas de las diferentes partes de la estructura ya que su evidencia es macroscópica, refiriéndose al efecto total. Por último, es conocido que distintas fases de un mismo compuesto pueden coexistir por períodos indefinidamente largos a una dada presión y temperatura. El sólo hecho de que una estructura A posea una mayor energía libre que otra B, no implica que espontáneamente la fase A sufra una transición a la fase B. En efecto, una cierta energía inicial es necesaria para romper ligaduras y dar energía cinética a los átomos, permitiéndoles llegar a las nuevas posiciones. Esta energía inicial es denominada "barrera de energía"

Muchos han sido los intentos para lograr una clasificación coherente de las transiciones de fase. Una forma habitual la cual es debida a Ehrenfest [1], es clasificarlas de acuerdo a cómo cambian algunas propiedades termodinámicas en la transformación, dependiendo de la relación entre la energía libre de Gibbs G y la propiedad que sufre el cambio y se dice que la transformación es del mismo orden que la derivada de la función G que muestra discontinuidad en la transición. Así, una transición de primer orden es aquella determinada por un cambio discontinuo en la entalpía H (acusa calor latente) y discontinuidades en el volumen V y los parámetros de red. Una transición de segundo orden es aquella que no presenta estas discontinuidades, pero evidencia picos en el calor específico y en la expansión térmica, extendiéndose sobre un rango finito de temperatura. (Ver figuras I.1. y I.2)

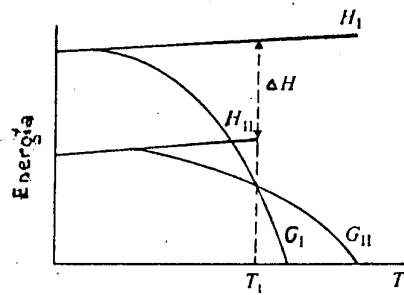


Fig.I.1. Variación de la entalpía y la energía libre con la temperatura en una transición de primer orden.

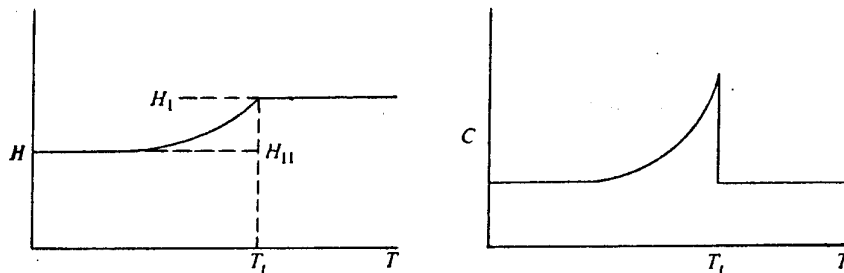


Fig.I.2. Variación de la entalpía y capacidad calorífica en una transición de segundo orden.

Para las transiciones de primer orden, $\Delta G = 0$ en el punto de la transición donde las fases están en equilibrio. Esto lleva directamente a la ecuación de Clapeyron - Clausius. Los tratamientos teóricos para predecir la posición de la línea de equilibrio son muy tediosos y uno debería contentarse con las descripciones gráficas conceptuales dadas más arriba.

Las teorías termodinámicas más conocidas se refieren a transiciones de segundo orden. En éstas, la entropía S

y el volumen V del sistema permanecen continuos, mientras que la capacidad calorífica y la expansión térmica sufren un cambio discontinuo. Landau [2], considerando que la transición desde una forma de alta temperatura a una de baja temperatura corresponde al establecimiento de un proceso de orden, propuso una teoría que puede explicar el comportamiento discontinuo. En la fase menos simétrica, ordenada, del material, es posible identificar un parámetro de orden ξ , el cual disminuye continuamente a medida que la temperatura crece y se hace cero a la temperatura de la transición. Según la teoría de Landau, la energía libre puede ser escrita en términos del parámetro de orden. Para pequeños valores de ξ (cerca de la transición), la energía libre $\phi(P,T,\xi)$ puede ser escrita como:

$$\phi(P,T,\xi) = \phi_0(P,T) + b \xi^2 + d \xi^4 + \dots \quad [I.1]$$

donde ϕ_0 , b y d , son constantes.

A partir de las relaciones de equilibrio para el parámetro de orden y suponiendo que b varía linealmente con la temperatura es posible deducir que en las proximidades de la transición se satisface:

$$\xi^2 = \frac{-b}{2d} = \frac{-B(T-T_c)}{2d} \quad [I.2]$$

siendo B una constante y T_c la temperatura crítica.

A partir de I.1 y I.2 pueden deducirse los valores de la entropía y la capacidad calorífica de un sistema para las dos fases que vincula la transición y se obtiene que ΔC_p tiene un valor finito dado por

$$\Delta C_p = \frac{B^2 T_c}{2d} \quad [I.3]$$

Relaciones similares para la expansión térmica volumétrica $\Delta\alpha$ y la compresibilidad isotérmica $\Delta\beta$ podrían ser deducidas si se consideran expresiones para el volumen en lugar de la entropía. Puede verse, entonces, que la teoría de Landau proporciona una explicación teórica de las transiciones de fase de segundo orden de Ehrenfest, aunque no puede dar cuenta del comportamiento de la capacidad calorífica observada en ciertas transiciones de segundo orden llamadas transformaciones tipo lambda.

M.J.Buerguer [3] , por su parte, clasificó las transiciones de fase sobre la base de cambios estructurales ya sea en la coordinación primaria o en alguna más alta, pudiendo además relacionar las barreras de potencial para las transiciones (o velocidades de transición) con dichos cambios estructurales, según el esquema:

- i) Transformaciones involucrando la primera coordinación
 - a) reestructivas (lentas)
 - b) dilatacionales (rápidas)
- ii) Transformaciones involucrando la segunda coordinación o más altas
 - a) reestructivas (lentas)
 - b) displacivas (rápidas)
- iii) Transformaciones involucrando desorden
 - a) sustitucionales (lentas)
 - b) rotacionales u orientacionales (rápidas)

A continuación se dan en forma breve las características más salientes de estos tipos de transiciones.

En todas las transformaciones reestructivas se rompen las ligaduras de la estructura original para dar lugar a

nuevas ligaduras, no existiendo ninguna relación de simetría entre las dos fases. Estas transformaciones generan grandes discontinuidades tanto en las dimensiones de las celdas como en la energía interna.

Los cambios en la coordinación primaria pueden también tener lugar a través de un mecanismo dilatacional. Estas transformaciones, a diferencia de las reconstructivas que involucran cambios en la primera coordinación, son rápidas y tienden a preservar la simetría alrededor del eje único de dilatación.

Las transformaciones displacivas involucran pequeños cambios en energía y generalmente son rápidas. No hay rompimiento de las ligaduras y son más difíciles de detectar que las reconstructivas. Los átomos deben moverse pequeñas distancias a posiciones claramente definidas.

Buerger dividió las transformaciones que involucran desorden en dos tipos : rotacionales y substitucionales. Estas transiciones son termodinámicamente de segundo orden o mayor, pero muchas de ellas muestran también características de primer orden.

Las transformaciones rotacionales tienen algunas características comunes a las displacivas. El desorden rotacional u orientacional puede tener lugar en situaciones donde los iones que ocupan sitios de red contienen más que un átomo ya que, entonces, se hacen posibles más de una orientación distinguible para dichos iones. El desorden puede ocurrir por agitación térmica si las orientaciones corresponden a muy pequeñas diferencias en energía. Se ha observado que una fase de baja temperatura puede no tener desorden mientras que la fase de alta temperatura presenta un muy

alto desorden.

El llamado desorden sustitucional o posicional aparece o bien cuando átomos o iones ocupan posiciones inapropiadas o cuando más posiciones que las necesarias están disponibles para los átomos. En algunos materiales existen dos tipos de átomos suficientemente distintos para ocupar sitios distintos, pero suficientemente iguales como para causar solamente una pequeña diferencia de energía si se sitúan en una posición "errónea". A medida que se incrementa la temperatura este desorden crece, hasta que a suficientemente altas temperaturas, ambas clases de átomos llegan a ocupar ambos tipos de sitios indiscriminadamente y cualquier diferencia entre ellas se desvanece. Para poder desordenarse los átomos deben primero romper ligaduras.

Un último esquema de clasificación de transiciones de fase debido a H. Megaw [4] se basa en las características geométricas de las transiciones y es el siguiente:

- 1- Reconstructivas : no existe relación entre las simetrías de las fases de alta y baja temperatura; rompimiento de ligaduras.
- 2- Orden- desorden sustitucional : relaciones orientacionales estrechas entre las fases madre y transformada; intercambio de átomos al azar, por difusión.
- 3- Martensíticas : relaciones orientacionales lejanas entre ambas fases; grandes desplazamientos de átomos sin difusión.
- 4- Reversibles : Relaciones orientacionales estrechas entre ambas fases; cambios pequeños en las posiciones atómicas con caminos reversibles.

i) Displaciva pura : sin rompimiento de ligaduras

ii) Por salto de hidrógeno : cambios orden-desorden de los átomos de H en una ligadura y pequeños desplazamientos de otros átomos

iii) "Orientation-Switching" : Cambios de orientación de pequeños grupos de átomos del tipo orden-desorden, con pequeños desplazamientos de otros átomos.

Es digno de mencionar en este punto que las relaciones orientacionales y estructurales entre fases a uno y otro lado de la transición proporcionan datos acerca del mecanismo de la transición.

En este trabajo interesan fundamentalmente las características de las transiciones displacivas y de aquéllas que involucran cambios de orientación y rotación de grupos de átomos, representadas por las 4-iii en esta clasificación y llamadas de orden-desorden rotacional u orientacional por Buerger .

Las transformaciones displacivas implican pequeños cambios en energía, siendo la forma de alta temperatura de mayor volumen específico, capacidad calorífica y simetría. La nueva estructura debe poder ser deducida a partir de la vieja por un proceso continuo de desplazamientos atómicos, siendo los más grandes tan pequeños como para que no se rompan las ligaduras involucradas en la cohesión de la estructura ni se introduzca desorden. Estas transiciones se presentan en muchos casos extendidas en un rango finito de temperatura y presentan a veces analogías cercanas con los cambios estructurales propios de pequeñas modificaciones en la composición que ocurren debido a algún tipo de reacción química.

Las transformaciones del tipo

"orientation-switching" ocurren en estructuras que contienen pequeños iones moleculares cuya orientación, o bien en un plano o bien en el espacio, está controlada por fuerzas débiles. Así, pueden tener lugar grandes amplitudes térmicas rotacionales (libraciones), muchas veces acompañadas por pequeños desplazamientos de átomos vecinos. Con el incremento de la temperatura la amplitud rotacional crece y también lo hace la probabilidad de una orientación diferente o "errónea" para cualquier molécula, lo que introduce el desorden en la red. Eventualmente, se esperaría que o bien la amplitud rotacional limitada se convierta en una rotación completa, o bien que el incremento de moléculas "erróneas" produzca una gran distorsión de la estructura, perdiéndose la distinción entre "errónea" y "correcta" y pudiéndose adoptar cualquiera de las dos orientaciones. El correspondiente cambio en la simetría de la estructura es asociada con la transición de fase.

Como se han encontrado muchos ejemplos en los cuales una transición inicial involucra desorden más que rotación completa y ésta última, si ocurre, tiene lugar a temperaturas más altas, es usual referirse a estas transiciones como de cambio de orientación más que rotacionales.

Este tipo de transiciones son rápidas, pero el grado de desorden es una función continua de la temperatura y, en general, es necesario un intervalo de temperatura suficientemente largo para que se establezca el estado desordenado. El comienzo de esta situación es generalmente señalado por un cambio de pendiente en las curvas de calor específico o de expansión térmica. Este no indica la transición si no el comienzo de una región premonitoria.

El pico que denota la transición es generalmente bien nítido.

Quizás el esquema de clasificación de transiciones de fase más discutido en la literatura es el mencionado en primer término o de Ehrenfest, pero en realidad, su utilidad es muy limitada. Las transiciones reconstructivas son obviamente de primer orden y las de orden-desorden substitucional de segundo orden, pero es muy difícil incluir en el esquema termodinámico a las transiciones reversibles. En alguna oportunidad se pensó que serían todas de segundo orden, y esto es cierto en el sentido de que las discontinuidades en energía o volumen son pequeñas. Sin embargo, en muchas oportunidades pueden ocurrir grandes discontinuidades en los parámetros de red sin que se aprecie un cambio detectable en el volumen.

Por último se harán algunas consideraciones sobre la irreversibilidad de las transformaciones de fase y la estabilidad de los polimorfos.

Se habla de transformaciones reversibles cuando durante la variación de temperatura o presión el sistema atraviesa siempre el camino de energía libre mínima. Es posible, sin embargo, que durante la variación de P o T el sistema pase por un estado metaestable. A menudo tales situaciones surgen por razones cinéticas. Los mecanismos cinéticos son generalmente tratados por medio de ecuaciones que involucran energías de activación y podría ocurrir que grandes barreras cinéticas impidieran la nucleación de la nueva fase, conformándose así una fase metaestable. En ciertos casos esto puede deberse al método de preparación, si el sistema no adquirió suficiente energía como para fluctuar y caer en un único mínimo de energía libre o estado

estable. Cuando los estados metaestables se transforman en estados estables por haber logrado la energía necesaria, ocurre una transformación irreversible.

De consideraciones termodinámicas se espera que un polimorfo de una sustancia sea más estable que otros bajo un conjunto de condiciones determinadas. Sin embargo, esto es estrictamente cierto para un sólido de una dada composición, puesto que la presencia de impurezas y otros defectos pueden alterar la estabilidad termodinámica de los polimorfos. Estrictamente hablando, sería también necesario especificar los tamaños de partícula de una sustancia para definir la estabilidad de sus polimorfos. Existen muchos ejemplos en los cuales, debido al pequeño tamaño de partícula, fases de alta temperatura estabilizan a temperaturas ordinarias.

En cuanto a los mecanismos por los cuales un polimorfo puede transformarse en otro, se expondrá sucintamente el llamado de nucleación y crecimiento, por el que tienen lugar la mayoría de las transiciones de fase [3]. Este mecanismo puede tener distintas características cinéticas, dependiendo de factores como movilidad atómica o heterogeneidades en la red. Cuando una nueva fase es formada por nucleación y crecimiento, el proceso comienza dentro de una pequeña región para luego ir creciendo. La formación de estos núcleos o embriones implica la formación de una interfase entre las dos fases, hecho que requiere un incremento en la energía libre del sistema. Una vez que el núcleo ha alcanzado un tamaño suficientemente grande, el incremento de la energía de interfase se vuelve pequeño comparado con la disminución de la energía volumétrica tal que el cambio total en la energía libre

para formar la nueva fase se hace negativo. El incremento local de energía libre el cual da lugar a la formación de pequeñas regiones de una nueva fase proviene de fluctuaciones existentes en un sistema homogéneo. Si se considera un sistema en el cual una fase β es estable por encima de una cierta temperatura de transición y una fase α lo es por debajo de esta temperatura, la formación de una pequeña región de β dentro de la fase α , la cual por simplicidad se supone esféricamente simétrica, ocurre como sigue: el cambio en la energía libre a medida que el núcleo crece está dado por:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad [I.4]$$

donde γ es la energía de la interfase y ΔG_v es el cambio de energía libre por unidad de volumen para la transición de fase.

Para muy pequeño tamaño de núcleos, el primer término en [I.4] predomina, pero a medida que el tamaño del embrión crece, la energía requerida para formarlo también se incrementa. Cuanto mayor es el tamaño, el segundo término tiende a ser el más relevante, tal que una vez que los embriones alcanzan algún tamaño "crítico", ese segundo término predomina fuertemente y un crecimiento posterior lleva a una energía libre cada vez menor y consecuentemente a un sistema más estable. Es posible obtener ΔG^* (energía de formación de un núcleo de tamaño crítico r^*) minimizando ΔG_r . Así :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{y} \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad [I.5]$$

Para tener una idea del radio crítico, el número de moléculas en un núcleo de tamaño crítico está generalmente en el

rango de las 100 moléculas. Como esta magnitud es demasiado grande para resultar de una fluctuación, en el proceso de nucleación y crecimiento se supone que las moléculas se van adicionando una por una al embrión.

La figura I.3 indica la variación de ΔG_r en función de r para diferentes temperaturas. A T_0 (temperatura de la transición) ΔG_r es siempre positivo y la nucleación no puede ocurrir.

En la mayoría de las transiciones de fase la nucleación tiene lugar heterogeneamente sobre las paredes de los recipientes, impurezas o imperfecciones estructurales. La nucleación heterogénea difiere de la homogénea en que existen sitios preferenciales donde comienza la nucleación. De todas maneras, si las impurezas o defectos están distribuidos al azar, el tratamiento formal tiene las mismas características que en la nucleación homogénea pero en este caso, la constante γ de [I.4] estará determinada por las interfases entre los defectos, la fase madre y la fase producto.

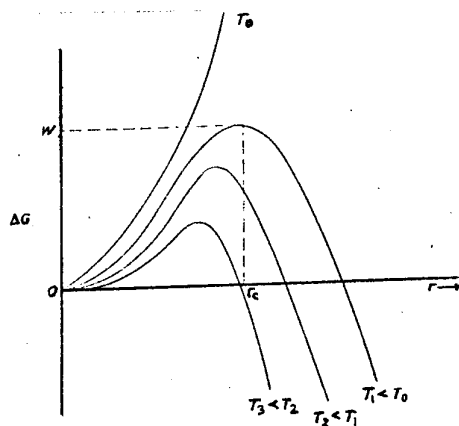


Fig.I.3. Variación del cambio en la energía libre en función del radio y de la temperatura

La mayor parte de la energía de activación necesaria para una transformación de fase es generalmente utilizada en el proceso de nucleación siendo éste el paso determinante de la velocidad de la transformación.

Como las transiciones de fase en sólidos están acompañadas por cambios muy interesantes en sus propiedades, diversas técnicas son usualmente empleadas para investigarlas, dependiendo de la naturaleza del sólido y las propiedades de interés. Las dos variables termodinámicas más importantes en el estudio de las transformaciones de fase son la temperatura y la presión, de modo que cualquier estudio debería involucrar medidas de las propiedades del sólido como una función de dichas variables.

La difracción de rayos x constituye una herramienta esencial en estos estudios. Así como la difracción de electrones tiene ciertas ventajas para estudiar superestructuras y pequeños dominios, debido a la corta longitud de onda de los electrones, la difracción de neutrones ha mostrado ser muy útil para determinar la posición de átomos livianos y estructuras magnéticas.

Diferentes tipos de mediciones en función de la temperatura han sido ampliamente usadas para identificar y caracterizar transiciones, entre ellas medidas de capacidad calorífica, análisis termodiferencial (ATD), etc. Esta última tiene la desventaja de ser una técnica dinámica (la sustancia es calentada y enfriada a una cierta velocidad constante) y, por ejemplo, se sabe que las temperaturas de transformación cambian

con la velocidad de calentamiento y que los efectos de histéresis se reducen cuando las velocidades de calentamiento son mas bajas. El microscopio óptico es muy utilizado en el estudio de transiciones que involucran movimientos de bordes, crecimiento de núcleos y cambios en el tamaño de grano. Con la misma eficiencia la espectroscopía Raman brinda información directa sobre los modos de vibración llamados blandos, característicos de ciertas transiciones de fase.

En una transición no solamente cambian las posiciones de los átomos constituyentes de la red si no, por supuesto, las distribuciones de densidad electrónica. Ambos efectos son usualmente de fácil detección por medio de la determinación de la variación de los parámetros de la interacción cuadrupolar nuclear. Muchas veces, cambios estructurales sutiles introducen grandes variaciones en las distribuciones de densidad electrónica, determinables sin ambigüedad por las técnicas de espectroscopía hiperfina. En contraste con las técnicas de difracción, es fácil establecer la cantidad y las abundancias de sitios inequivalentes coexistentes. Finalmente, las técnicas hiperfinas (CAP, RMN) permiten obtener valiosa información sobre procesos dinámicos, esto es, procesos de rotación y difusión molecular, los cuales pueden ser inferidos sólo en forma indirecta a partir de datos de técnicas de difracción.

La técnica hiperfina de las correlaciones angulares perturbadas ha sido exitosamente aplicada a la investigación de transiciones de fase en el estado sólido. Debido

a los cambios de dimensión y simetría de la celda unitaria, las transformaciones de fase están usualmente acompañadas por cambios del gradiente de campo eléctrico. Esta técnica, a través de la determinación de las frecuencias cuadrupolares y parámetros de asimetría de los gradientes de campo eléctrico, brinda la excelente posibilidad de conocer los entornos cristalinos de cada una de las fases involucradas en la transición a la vez que de seguir detalladamente la evolución de una transformación gradual o continua.

CAPITULO II

TEORIA Y TECNICA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES

II.1. Interacción hiperfina electrostática

La principal interacción entre núcleos y electrones en un material es el término coulombiano $-Z e^2/r$. Sin embargo, teniendo en cuenta que los núcleos no son cargas puntuales, sino que tienen tamaño finito, en general con una distribución no esférica de carga y que, además, presentan momentos magnéticos, surgen otras interacciones adicionales llamadas hiperfinas. Estas últimas producen desdoblamientos de los niveles de energía que son perfectamente medibles y que no pueden ser explicados por el término coulombiano puro.

II.1.1. Energía de interacción entre la distribución de carga nuclear y un campo externo

La energía electrostática cuando se coloca una distribución de carga localizada $\rho(\vec{r})$ en un potencial externo $V(\vec{r})$ está dada por [5]:

$$E_{el} = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad [\text{II.1.1}]$$

Si $V(\vec{r})$ varía lentamente en la región donde $\rho(\vec{r})$ no es despreciable, puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor de un origen que coincida con el centro de simetría de la distribución de cargas:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_i x_i \frac{\partial V(0)}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} + \dots \quad [\text{II.1.2}]$$

y entonces :

$$\begin{aligned} E_{e1}(\vec{r}) = & V(0) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_i x_i \frac{\partial V(0)}{\partial x_i} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \rho(\vec{r}) + \dots \end{aligned} \quad [\text{II.1.3}]$$

Suponiendo que $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga nuclear y que $V(\mathbf{r})$ es el potencial debido al campo externo (campos extranucleares, electrones), entonces puede existir una densidad de electrones no nula dentro de la región nuclear y de hecho los electrones sí tienen esta habilidad.

Teniendo en cuenta que $\mathbf{E} = -\vec{\nabla} V$, la ecuación de Poisson $\nabla^2 V(0) = -4\pi\rho(0)$, y definiendo :

$q = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$: carga total de la distribución o momento monopolar.

$\vec{p} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$: momento dipolar eléctrico.

$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$: tensor momento cuadrupolar de traza nula,

la energía electrostática del sistema toma la siguiente forma:

$$E_{e1} = qV(0) - \vec{p} \cdot \vec{E} + \frac{1}{3} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i} - \frac{2\pi}{3} \int \rho_e(0) \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} + \dots, \quad [\text{II.1.4}]$$

que muestra la forma característica de la interacción entre los momentos multipolares nucleares y el campo externo. El primer término corresponde a la interacción electrostática entre el núcleo considerado como un punto y otras cargas en el material. El

último término, que representa la interacción electrostática coulombiana entre la carga nuclear, extendida en un volumen finito y los electrones dentro de la región nuclear, sólo produce un corrimiento de los niveles de energía nuclear y da lugar al llamado corrimiento isomérico. Los términos restantes dan cuenta de la llamada interacción hiperfina. De ellos, la interacción dipolar eléctrica no existe por argumentos de simetría y así, el primer término no nulo del desarrollo corresponde a la interacción cuadrupolar eléctrica. Los términos de orden superior tienen efectos demasiado pequeños para ser detectados.

II.1.2. El Hamiltoniano de acoplamiento electrostático.

El Hamiltoniano responsable de los desdoblamientos entre niveles de energía puede ser determinado como sigue utilizando el principio de correspondencia como punto de partida [6]. Si describimos el núcleo y la nube electrónica como dos distribuciones clásicas de cargas $\rho_n(\vec{r}_n)$ y $\rho_e(\vec{r}_e)$, la energía electrostática de interacción puede escribirse:

$$E_{el} = \iint \frac{\rho_e(\vec{r}_e)\rho_n(\vec{r}_n)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} d\vec{r}_e d\vec{r}_n \quad [II.1.5]$$

Desarrollando $1/|\vec{r}_n - \vec{r}_e|$ en armónicos esféricos y despreciando la pequeña penetración de los electrones en el núcleo, de modo que $r_e > r_n$, entonces :

$$E_{el} = \sum_{l,m} Q_l^m V_l^{m*} \quad [II.1.6]$$

donde

$$Q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \rho_n(\vec{r}_n) r_n^l Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\vec{r}_n \quad [\text{II.1.7}]$$

$$V_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int \rho_e(\vec{r}_e) r_e^{-l-1} Y_l^m(\theta_e, \phi_e) d\vec{r}_e \quad [\text{II.1.8}]$$

Si el estado del núcleo está descrito por una función de onda $\Psi(R_1, \dots, R_A)$ de las coordenadas de los A nucleones, la densidad de carga nuclear puede ser escrita como el valor esperado del operador densidad de carga en r_n : $Q_l^m = \langle Q_l^m \rangle$, donde

$$Q_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_i e_i R_i Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad [\text{II.1.9}]$$

con $e_i = e$ para un protón y $e_i = 0$ para un neutrón y siendo R_i , θ_i y ϕ_i las coordenadas polares de los nucleones.

Análogamente, $V_l^m = \langle V_l^m \rangle$, con

$$V_l^m = -e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{i=1}^N r_i^{-l-1} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad [\text{II.1.10}]$$

siendo r_i , θ_i y ϕ_i las coordenadas de los electrones.

La energía de interacción entre los electrones y el núcleo será entonces también el valor esperado de un Hamiltoniano:

$$H_e = \sum_{l,m} Q_l^m V_l^m \quad [\text{II.1.11}]$$

Los operadores Q_l^m y V_l^m se transforman bajo rotación como los armónicos esféricos de orden l , tratándose entonces de operadores tensoriales de orden l . Cabe recordar en

primer lugar que el término $l=0$ de la interacción electrostática corresponde al acoplamiento con una carga puntual Ze .

Analizando los elementos de matriz $Q_l^m = \langle Q_l^m \rangle$ para valores impares de l , se puede probar que éstos están prohibidos si suponemos que los estados nucleares estacionarios tienen paridades bien definidas, [7]. Así, los núcleos no pueden presentar momentos dipolares eléctricos ($l=1$), lo cual está de acuerdo con la experiencia.

Respecto al momento cuadrupolar, consideraciones sobre conservación de impulso angular conducen a que, para un núcleo de spin I , Q_l^m será diferente de cero si $l \leq 2I$. Entonces sólo los núcleos de spin $I \geq 1$ tendrán momento cuadrupolar.

El hecho de que los términos de la energía electrostática E_{el} (ecuación [II.1.6]) decrecen rápidamente como $(R/r)^l$, está de acuerdo con la escasa evidencia experimental existente de interacciones electrostáticas con $l > 2$.

II.1.3. Interacción cuadrupolar

Del análisis realizado en las secciones anteriores acerca de la interacción hiperfina se deduce que el primer término importante en el desarrollo de la energía electrostática es el correspondiente a $l=2$.

Las componentes Q_l^m del operador momento cuadrupolar nuclear pueden escribirse como sigue:

$$Q_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i (x_i \pm iy_i)^2$$

$$Q_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i z_i (x_i \pm iy_i) \quad [\text{II.1.12}]$$

$$Q_2^0 = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2)$$

Aplicando el teorema de Wigner-Eckart, el momento cuadrupolar puede expresarse en términos de las componentes del momento angular nuclear I:

$$Q_2^{\pm 2} = \alpha \left[\frac{\sqrt{6}}{4} \right] (I_{\pm})^2$$

$$Q_2^{\pm 1} = \alpha \left[\frac{\sqrt{6}}{4} \right] [I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z] \quad [\text{II.1.13}]$$

$$Q_2^0 = \frac{1}{2} \alpha [3I_z^2 - I(I+1)]$$

donde la constante α puede determinarse a partir de la definición de momento cuadrupolar espectroscópico Q, definido por:

$$Q = \frac{1}{e} \langle I \ I \ | \ \sum_{i=1}^A e_i (3z_i^2 - r_i^2) \ | \ I \ I \rangle \quad [\text{II.1.14}]$$

resultando

$$\alpha = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad [\text{II.1.15}]$$

Las componentes V_2^l del tensor electrónico pueden ser escritos siguiendo un desarrollo análogo al utilizado para los

Q_2^m :

$$V_2^0 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e_i (3z_i^2 - r_i^2)}{r_i^5} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V_{zz}}{\partial z^2} \right]_{r=0} = \frac{1}{2} V_{zz}$$

$$V_z^{\pm 1} = \pm \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xz} \pm iV_{yz}) \quad [\text{II.1.16}]$$

$$V_z^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy})$$

donde $V(x,y,z)$ es el potencial electrostático producido por los electrones en el punto x,y,z .

Así, de las expresiones [II.1.13] y [II.1.16] el Hamiltoniano que describe el acoplamiento cuadrupolar puede escribirse:

$$H_{\text{cuad}} = \sum_{m=-2}^2 Q^m V_z^{-m} \quad [\text{II.1.17}]$$

que puede ser fácilmente llevado a:

$$H_{\text{cuad}} = \sum_{i,j=1}^3 \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{r=0} Q_{ij} \quad [\text{II.1.18}]$$

donde

$$Q_{ij} = \frac{e Q}{6I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I(I+1) \right] \quad [\text{II.1.19}]$$

es un tensor cartesiano de traza nula llamado tensor momento cuadrupolar y $(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_{r=0}$ es el llamado tensor gradiente de campo eléctrico en el origen.

En sólidos (a excepción de algunas sustancias paramagnéticas) no existen estados electrónicos degenerados. Como consecuencia, los operadores V_{ij} pueden ser reemplazados por sus valores esperados V_{ij} tomados sobre la función de onda que representa el estado electrónico no degenerado. Esto no ocurre en

átomos o moléculas libres que sí pueden tener estados degenerados. Por esta razón el gradiente de campo eléctrico en el núcleo es tratado clásicamente en sólidos y cuánticamente en átomos o moléculas libres.

Introduciendo las constantes

$$V^0 = \frac{1}{2} V_{zz} = \frac{1}{2} \langle V_{zz} \rangle$$

$$V^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{zx} \pm iV_{zy}) \quad [\text{II.1.20}]$$

$$V^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}),$$

eligiendo como ejes de coordenadas los ejes principales del tensor simétrico V_{ij} tal que $V_{xz} = V_{xy} = V_{yz} = 0$, llamando a los elementos diagonales de modo que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y definiendo por último el denominado parámetro de asimetría $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, el Hamiltoniano cuadrupolar resulta finalmente:

$$H_{\text{cuad}} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad [\text{II.1.21}]$$

Se puede demostrar que el Hamiltoniano de interacción cuadrupolar no es diagonal en la representación $|Im\rangle$ y que todos los elementos no diagonales del mismo son proporcionales a η , resultando diagonal en dicha representación sólo si $\eta = 0$, o sea si el gradiente de campo eléctrico es axialmente simétrico. En este caso los elementos de matriz son:

$$\langle Im | H_{\text{cuad}} | Im \rangle = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad [\text{II.1.22}]$$

Definiendo la frecuencia cuadrupolar

$$\omega_a = \frac{-eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \quad [\text{II.1.23}]$$

la anterior resulta:

$$\langle I m | H_{\text{cuad}} | I m \rangle = - \hbar \left[3m^2 - I(I+1) \right] \omega_Q \quad [\text{II.1.24}]$$

En aquellos casos en que $\eta \neq 0$ el Hamiltoniano de interacción debe ser diagonalizado. Como ejemplo, para un estado nuclear con spin $I=5/2$, los elementos de matriz del Hamiltoniano resultan :

$$\langle m | H_{\text{cuad}} | m' \rangle = \frac{eQV_{zz}}{40} \left[(3m^2 - \frac{35}{4}) \delta_{mm'} + \frac{1}{2} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \left[\frac{35}{4} - (m \pm 2)(m \pm 1) \right] \left[\frac{35}{4} - (m \pm 1)m \right] \right\}^{1/2} \delta_{m \pm 2, m'} \right] \quad [\text{II.1.25}]$$

que deben luego diagonalizarse [8].

Como conclusión puede verse que la interacción cuadrupolar eléctrica separa un estado nuclear en varios niveles no equidistantes. La figura II.1 muestra esta separación para el caso mencionado de un estado nuclear con $I=5/2$ como función del parámetro de asimetría η .

Para un campo axialmente simétrico las tres frecuencias de transición ω_n entre los distintos subniveles son múltiplos enteros de la frecuencia cuadrupolar ω_Q .

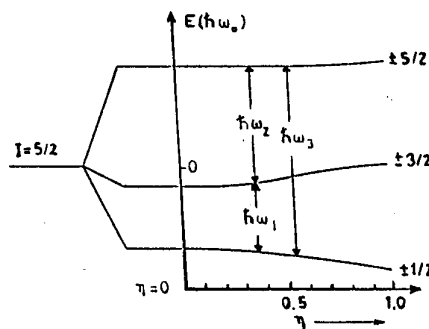


Fig.II.1 Separación cuadrupolar de un estado nuclear con spin 5/2 en función del parámetro de asimetría η .

II.1.4. Gradiente de campo eléctrico

En principio pueden ser consideradas dos fuentes que pueden contribuir al gradiente de campo eléctrico total. Por un lado las cargas de otros iones los cuales rodean al átomo considerado, usualmente llamada contribución de la red $(V_{zz})_{red}$, y por otro, la distribución electrónica anisotrópica en la capa de valencia de dicho átomo, generalmente llamada contribución de los electrones de valencia $(V_{zz})_{val}$. Sin embargo para obtener el verdadero gradiente de campo eléctrico que actúa sobre los núcleos es necesario hacer algunas consideraciones.

Como las capas electrónicas de un átomo están distorsionadas por la interacción electrostática con una distribución de carga no-cúbica en la red cristalina, $(V_{zz})_{red}$ debe ser modificado. Este efecto fue tratado por Sternheimer [9] surgiendo de su modelo que el $(V_{zz})_{red}$ resultaba multiplicado por un factor $(1-\gamma\omega)$ donde $\gamma\omega$ es el llamado "factor de antiapantallamiento". Este puede tomar valores positivos o negativos según el ión y en algunos casos puede ser tan grande como 10^2 .

Por otra parte, una distribución de carga anisotrópica en la capa de valencia del propio átomo da lugar a una deformación de las capas orbitales internas, esféricamente simétricas. Este efecto induce un gradiente de campo eléctrico de signo opuesto en el núcleo. Sternheimer ha mostrado que en este caso $(V_{zz})_{val}$ también ha de ser corregido multiplicándolo por un factor $(1-R)$ donde R es el llamado "factor de apantallamiento" y frecuentemente $0 < R < 1$.

Así, el gradiente de campo eléctrico total queda descrito por la siguiente expresión :

$$V_{zz} = (1-\gamma\infty) (V_{zz})_{red} + (1-R) (V_{zz})_{val} \quad [II.1.26]$$

II.2. Correlación angular de rayos γ

Cuando una desexcitación radiactiva ocurre en un sistema nuclear de tres niveles por medio de la emisión sucesiva de dos fotones, puede existir una correlación angular entre sus direcciones de propagación \vec{k}_1 y \vec{k}_2 . Además, si el nivel intermedio del sistema de tres niveles puede interactuar con su entorno, dicha correlación puede ser perturbada.

En 1940, Hamilton [10] dió una descripción teórica de las correlaciones angulares. Los primeros experimentos realizados mediante la técnica de las correlaciones angulares fueron hechas en 1951 por Frauenfelder et al. [11].

La teoría de las correlaciones angulares es hoy bien conocida [12] y su implementación a medidas mediante la técnica de las correlaciones angulares diferenciales en tiempo (CAPDT) está muy bien desarrollada. Aplicaciones a movimientos moleculares en líquidos y en gases y al estudio del estado sólido pueden encontrarse en varios artículos. Ver por ejemplo, referencias [13] y [14]. En el caso del estado sólido el método consiste en disponer, dentro del sólido a estudiar, de núcleos radiactivos de momento cuadrupolar Q conocido que, a través de la perturbación de la correlación angular, informen sobre los campos existentes en la red cristalina. Tales núcleos son usualmente llamados "núcleos sonda".

II.2.1. Correlación Angular γ - γ no perturbada.

Consideremos una cascada de dos rayos γ sucesivos en la desexcitación de un núcleo (Fig.II.2).

Los estados nucleares son autoestados del momento angular de spin nuclear con números cuánticos I_i, I y I_f para los estados inicial, intermedio y final, respectivamente y los números cuánticos m_i, m y m_f para la proyección de dichos momentos sobre el eje arbitrario de cuantización (eje z). Las paridades correspondientes son denotadas π_i, π y π_f .

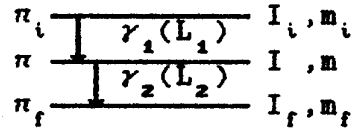


Fig.II.2. Números cuánticos de los estados nucleares de una cascada γ_1 - γ_2 .

Debido a la primera transición el momento angular del núcleo cambia de I_i a I . Sin embargo, como para todo el sistema, núcleo más radiación γ emitida, el momento angular ha de conservarse, se deduce que el campo de radiación se lleva un momento angular total hL_1 tal que $\vec{I}_i = \vec{I} + \vec{L}_1$. De mecánica cuántica se sabe que L_1 tiene que satisfacer la siguiente condición angular:

$$|I - I_i| \leq L_1 \leq I_i + I \quad [\text{II.2.1}]$$

y para las correspondientes proyecciones:

$$m_i = m + M_1 \quad [\text{II.2.2}]$$

Similarmente para la segunda transición

$$|I - I_f| \leq L_2 \leq I + I_f$$

$$m = m_f + M_2 \quad [\text{II.2.3}]$$

El momento angular hL determina el carácter multipolar 2^L del campo de radiación electromagnética. Para $L=1$ se tiene radiación dipolar, para $L=2$, radiación cuadrupolar, etc. Como es sabido, transiciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas ocurren entre niveles nucleares de la misma paridad, mientras que cambios de paridad originan radiación dipolar eléctrica y cuadrupolar magnética.

Bajo circunstancias ordinarias, la radiación total de una fuente radiactiva es isotrópica debido a que los núcleos están orientados al azar en el espacio. Sin embargo, si atendemos a la cascada γ - γ arriba mencionada, la observación de γ_1 en una dirección fija \vec{k}_1 selecciona un conjunto de núcleos que tienen una distribución de intensidad anisotrópica. Así, la radiación que le sucede, es decir γ_2 , muestra una correlación angular definida con respecto a \vec{k}_1 . Debido a la simetría cilíndrica alrededor de \vec{k}_1 , la probabilidad $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ de observar un cuanto γ_2 en la dirección \vec{k}_2 , una vez que ha sido observado un γ_1 en la dirección \vec{k}_1 depende solamente del ángulo entre las direcciones de \vec{k}_1 y \vec{k}_2 :

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta) \quad [\text{II.2.4}]$$

La teoría de las correlaciones angulares γ - γ para una cascada como la mostrada en la figura II.1 conduce a la siguiente expresión para $W(\theta)$:

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2,4}^{k_{\max}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad [\text{II.2.5}]$$

donde $P_k(\cos\theta)$ es el k -ésimo polinomio de Legendre.

Los coeficientes A_{kk} pueden ser escritos como el producto de dos factores, cada factor dependiendo solamente de una transición de la cascada. Si las transiciones tienen carácter

multipolar L puro, se verifica que :

$$A_{kk} = A_k (L_1 L_1 I_1 I_1) A_k (L_2 L_2 I_2 I_2) = A_k(1) A_k(2) \quad [\text{II.2.6}]$$

Estos coeficientes están normalizados, siendo elegidos de modo que $A_{00} = 1$. Los coeficientes A_{kk} son conocidos para todas las cascadas γ - γ utilizadas en aplicaciones de las correlaciones angulares al estudio de estado sólido.

De las propiedades de los símbolos "6-j" se obtiene una regla de selección para k, que en el caso considerado de radiación multipolar pura es:

$$0 \leq k \leq \min(2I, 2L_1, 2L_2) \quad [\text{II.2.7}]$$

y para el caso de correlación angular γ - γ direccional, los valores de k en la suma [II.2.5] son sólo pares.

Por último, hay que destacar que en [II.2.5] no aparecen términos mezclados $A_{kk'}$ ($k \neq k'$) cuando se trata de correlaciones angulares no perturbadas o en el caso de correlaciones angulares perturbadas pero para muestras policristalinas.

La deducción detallada de las expresiones que anteceden puede obtenerse a partir de la referencia 12.

II.2.2. Correlación angular perturbada

Las correlaciones angulares pueden ser medidas en dos formas diferentes: diferencial en tiempo o integrada en el tiempo. En este último modo se integra sobre la vida media del estado intermedio mientras que en el modo diferencial la correlación angular es medida como función del tiempo y da

información detallada en el tiempo.

La interacción del núcleo en el estado intermedio con campos magnéticos y gradientes de campo eléctrico causa una rotación de la distribución de intensidad de la radiación emitida por el núcleo. Como consecuencia, la correlación angular de una cascada como la de la fig.II.1 se verá alterada. Como este trabajo involucra la determinación de las perturbaciones que sufren los núcleos mientras están en el estado intermedio de la cascada γ - γ , de aquí en más sólo será considerada la técnica de las correlaciones angulares perturbada diferenciales en tiempo.

Desde un punto de vista cuántico, si el eje de cuantificación se elige de modo que coincida con la dirección de la primera radiación (en general no coincidente con el eje de simetría del campo), las interacciones causan transiciones entre los subestados m . Así, la segunda radiación es emitida desde un nivel con una distribución de población alterada y este cambio modifica la correlación.

Analicemos la interacción del núcleo en su estado intermedio con un campo extranuclear. Esta interacción actúa a partir de la emisión de la primera radiación ($t=0$) hasta el tiempo t en el cual es emitida la segunda radiación.

La función de correlación $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ dependerá:

- a. del tipo de interacción: dipolar magnética, cuadrupolar eléctrica, o ambas simultáneamente,
- b. del spin I del estado intermedio,
- c. de si la interacción es estática o si fluctúa durante la vida media del estado intermedio,
- d. de la orientación del campo magnético o del gradiente de campo

eléctrico con respecto a las direcciones \vec{k}_1 y \vec{k}_2 en las cuales se están observando las radiaciones γ_1 y γ_2 .

Luego de una cierta álgebra, dicha función de correlación puede escribirse en forma general como:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1 N_1} \sum_{k_2 N_2} A_{k_1}^{(1)} A_{k_2}^{(2)} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-1/2} \times \\ \times Y_{k_1}^{N_1*}(\vartheta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\vartheta_2, \phi_2) \quad [\text{II.2.8}]$$

donde (ϑ_1, ϕ_1) y (ϑ_2, ϕ_2) son los ángulos polares de los vectores \vec{k}_1 y \vec{k}_2 con respecto a un cierto sistema de ejes (x, y, z) elegido. Los factores $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ son llamados factores de perturbación y describen completamente la influencia de los campos extranucleares. Su expresión completa es:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{n=1}^{2I+1} \sum_{n'=1}^{2I+1} \sum_{m_a=-I}^I \sum_{m_b=-I}^I (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \times \\ \times \langle n | m_b \rangle \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b' \rangle \langle n' | m_a' \rangle^* \begin{bmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{bmatrix} \quad [\text{II.2.9}]$$

Los números cuánticos m en las sumas fueron elegidos de modo que $m_a' - m_a + N_1 = 0$ y $m_b' - m_b + N_2 = 0$.

II.2.3. Función de correlación y factores de atenuación para interacciones cuadrupolares eléctricas estáticas

Para el caso de un monocristal con un gradiente de

campo eléctrico no axialmente simétrico presente en el sitio del núcleo, los factores de perturbación $G_{k_1 k_2}^{N N}(t)$ pueden ser obtenidos una vez conocidos los autovalores E_n y autovectores $|n\rangle$ que surgen de diagonalizar el Hamiltoniano apropiado.

Si se trata de campos con simetría axial, el eje de simetría de la interacción puede ser elegido paralelo al eje z de cuantificación para los autovectores del Hamiltoniano correspondiente y entonces la función de correlación queda de la forma:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2} \sum_N A_{k_1}^{(1)} A_{k_2}^{(2)} G_{k_1 k_2}^{N N}(t) [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-1/2} \times$$

$$\times Y_{k_1}^{N*}(\vartheta_1, \phi_1) Y_{k_2}^N(\vartheta_2, \phi_2)$$

[II.2.10]

y el factor de perturbación:

$$G_{k_1 k_2}^{N N}(t) = \sum_m [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (E_m - E_{m'})t\right]$$

[II.2.11]

De las relaciones de ortogonalidad de los símbolos

"3-j" puede concluirse que :

$$G_{0k_2}^{00} = \delta_{0k_2} \quad \text{y} \quad G_{0k_1}^{00} = \delta_{k_1 0}$$

[II.2.12]

por lo que desaparecen los factores de interferencia con $k_1 \neq k_2$.

Estos términos de interferencia sólo ocurren si $k_{\max} \geq 4$.

Además, como a partir de la ecuación [II.1.22] se

puede deducir:

$$E_m - E_{m'} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)}(m^2 - m'^2), \quad [\text{II.2.13}]$$

el factor de perturbación resultante puede escribirse de manera simple como:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_n S_n^{k_1 k_2} \cos(n\omega_0 t) \quad [\text{II.2.14}]$$

donde $m' = m - N$ y el índice de suma n implica valores enteros positivos en los rangos:

$$\begin{aligned} 0 \leq n = |m^2 - m'^2| \leq |N| (2I - |N|) \\ 0 \leq n = \frac{1}{2} |m^2 - m'^2| \leq \frac{1}{2} |N| (2I - |N|) \end{aligned} \quad [\text{II.2.15}]$$

para spins entero y semientero, respectivamente.

La frecuencia angular ω_0 equivale a la más pequeña diferencia de energía no nula y resulta:

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_a & \text{para } I \text{ par} \\ 6\omega_a & \text{para } I \text{ impar} \end{cases} \quad [\text{II.2.16}]$$

donde ω está dado por ec. [II.1.23].

Valores de $S_n^{k_1 k_2}$ para $k_1, k_2 \leq 4$ pueden encontrarse en referencia 12, pág. 28.

En muchas experiencias donde se usa la técnica de las correlaciones angulares perturbadas se trabaja con fuentes radiactivas que consisten de un conjunto de microcristales orientados al azar, comúnmente llamadas policristalinas. En este caso la función de correlación se obtiene promediando el factor de perturbación [II.2.9] sobre todas las orientaciones al azar:

$$\left[G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) \right]_{\text{prom}} = \delta_{k_1 k_2} \delta_{N_1 N_2} G_{k_1 k_2}(t) \quad [\text{II.2.17}]$$

donde,

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^{+k} G_{kk}^{NN}(t) \quad [\text{II.2.18}]$$

La función de correlación correspondiente a campos orientados al azar está dada entonces por:

$$W(\vartheta, t) = 1 + \sum_{k=2,4}^{k_{\max}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos(\vartheta)) \quad [\text{II.2.19}]$$

donde ϑ es el ángulo entre \vec{k}_1 y \vec{k}_2 .

La influencia de una interacción cuadrupolar axialmente simétrica en una fuente policristalina está descrita por el siguiente factor de perturbación :

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad [\text{II.2.20}]$$

con

$$s_{kn} = \sum_{m,m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & m-m' \end{pmatrix} \quad [\text{II.2.21}]$$

y, nuevamente se consideran solo términos con $n = |m^2 - m'^2|$ (spin entero) y $2n = |m^2 - m'^2|$ (spin semientero).

Valores de algunos coeficientes s_{kn} para varios valores de I pueden encontrarse en la referencia 12, tabla 5.

Para un desarrollo detallado de las expresiones hasta aquí presentadas, puede consultarse la referencia 12.

II.2.4. Factores de perturbación para interacciones dinámicas

Tanto en gases como en líquidos y sólidos pueden encontrarse interacciones hiperfinas que cambian la magnitud y orientación del gradiente de campo eléctrico con el tiempo. En este caso la anisotropía de la correlación angular disminuye

gradualmente con el tiempo y es eventualmente destruida. Esto se debe al hecho de que la interacción fluctuante al azar tiende a igualar las poblaciones de los diferentes subestados- m del conjunto de núcleos inicialmente alineados que se están seleccionando.

Si se supone que las fluctuaciones son procesos estacionarios de Markov e isotrópicos en promedio, entonces existen dos modelos para la reorientación al azar de una molécula o, más generalmente, para la reorientación de un gradiente de campo eléctrico (o de un campo magnético) en el sitio del núcleo y éstos son: el modelo de difusión y el modelo de colisión fuerte o de "random phase approximation" (RPA).

El modelo de difusión supone que la reorientación del eje molecular sigue una ecuación de difusión y tiene lugar a través de pequeños pasos angulares. En este caso existe una fuerte correlación entre las diferentes orientaciones del eje molecular. Por el contrario, en la segunda aproximación no existe correlación entre las orientaciones inicial y final, siendo todas las orientaciones alcanzadas desde una dada, igualmente probables [15].

El factor de perturbación de la correlación angular depende de tres tiempos característicos: el tiempo de correlación τ_c , la inversa del promedio de la frecuencia de interacción $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ (en el caso de interacciones eléctricas $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2}$) y el tiempo de observación o "ventana" de la técnica.

Si se supone que el modelo de difusión es válido para las reorientaciones del eje molecular, los factores de atenuación $G_{zz}(t)$ admiten un cálculo relativamente simple en los

límites $\langle \omega^2_{\alpha} \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$ y $\langle \omega^2_{\alpha} \rangle^{1/2} \tau_c \gg 1$ usando teoría de perturbaciones. En el primer caso, se obtiene el modelo de Abragan y Pound [16] quienes calcularon el efecto del movimiento molecular rotacional rápido sobre la correlación angular, cuando el tiempo de correlación rotacional de la molécula es también mucho más corto que la vida media nuclear τ_n . Así, para $\tau_c \ll \tau_n$ y $\langle \omega^2_{\alpha} \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$, el factor de perturbación, sigue la ley exponencial

$$G_{kk}(t) = \exp(-\lambda_k t) \quad [\text{II.2.22}]$$

donde

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \langle \omega^2_{\alpha} \rangle \tau_{\alpha} k(k+1)[4I(I+1)-k(k+1)-1] \quad [\text{II.2.23}]$$

En situaciones donde los movimientos moleculares son lentos, verificándose la otra condición $\langle \omega^2_{\alpha} \rangle^{1/2} \tau_c \gg 1$, los factores de perturbación fueron calculados por Marshall y Meares [17] y toman la siguiente forma:

$$G_{zz}(t) = e^{-\lambda t} G_{zz}^{\text{stat.}}(t) = e^{-t/\tau_c} \sum_{n=0}^{\max} \sigma_{zn} \cos \omega_n t \quad [\text{II.2.24}]$$

donde se ha definido $\tau_c = 1/\lambda$.

Para interpolar entre las regiones de relajación rápida y lenta discutidas más arriba es usual usar el modelo de colisión fuerte que permite calcular los factores de perturbación para todos los τ_c y para cualquier intensidad de la interacción involucrada [15]. El caso isotrópico de la aproximación RPA fue estudiado por Dattagupta y Blume [18], quienes introdujeron el

factor de atenuación para la forma de línea Mösbauer como la transformada de Laplace $G(p)$ del factor de atenuación de la correlación angular perturbada. En este modelo se supone que el Hamiltoniano "salta" entre estados estocásticos. El gradiente de campo eléctrico no cambia en magnitud pero puede estar orientado en cualquier dirección. Martínez et al. [19] calcularon la inversa de la transformada $G(p)$ y obtuvieron expresiones analíticas para los factores de atenuación:

$$G_{zz}(t) = e^{-\lambda t} \{ \sigma_{z0} + \sigma_{z1} \cos \omega t + \sigma_{z2} \cos 2\omega t + \sigma_{z3} \cos 3\omega t + \\ \lambda t (\sigma_{z0}^2 + 1/2 \sigma_{z1}^2 \cos \omega t + \\ + 1/2 \sigma_{z2}^2 \cos 2\omega t + 1/2 \sigma_{z3}^2 \cos 3\omega t) \} \quad [\text{II.2.25}]$$

donde λ es una medida de la probabilidad por unidad de tiempo de un salto desde un dado estado estocástico a otro, y $\tau_c = 1/\lambda$ es el tiempo promedio entre los sucesivos saltos.

II.3. Equipo experimental

La correlación angular entre dos radiaciones γ_1 y γ_2 existe solamente si ambos fotones se originan en el mismo núcleo. Una vez que γ_1 ha sido registrado en el primer detector, γ_2 se detectará solamente dentro de un intervalo de tiempo de varias veces la vida media del nivel intermedio. La probabilidad de que otro núcleo desexcite mediante γ_2 dentro de este tiempo será pequeña si se usa una fuente radiactiva de actividad suficientemente baja como para evitar coincidencias accidentales,

es decir, pares de fotones γ_1 - γ_2 originados en dos núcleos diferentes, los cuales, por supuesto, no están correlacionados.

La figura II.3 muestra un esquema de un equipo experimental para medidas de correlaciones angulares diferenciales en tiempo.

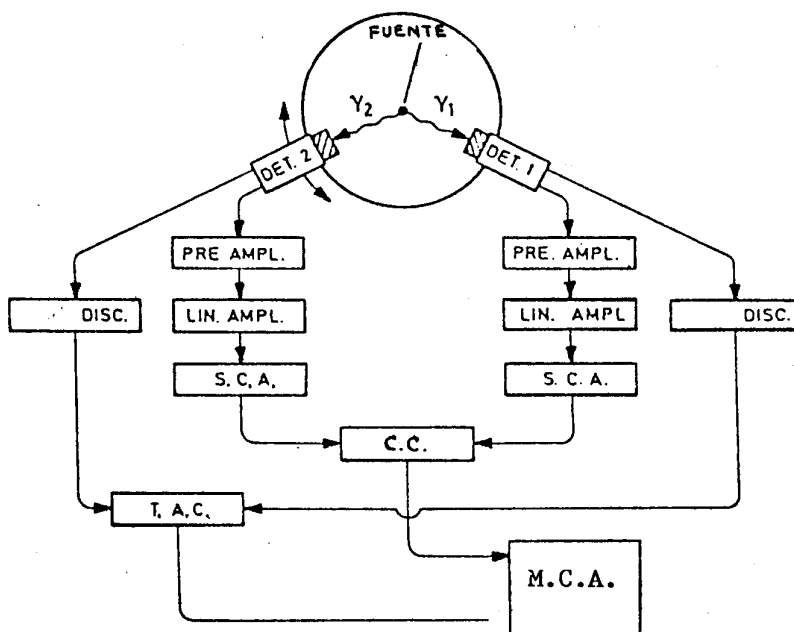


Fig.II.3. Equipo experimental de Correlaciones Angulares Perturbadas diferenciales en tiempo.

La radiación γ emitida por la fuente es recibida por los cristales detectores, los cuales están acoplados a fotomultiplicadores rápidos para la detección y análisis de la energía de los rayos γ .

En cada rama, dos señales son extraídas desde cada uno de los dos detectores: un pulso lento que llevará información de la energía de la radiación detectada (γ_1 en un detector y γ_2 en el otro), y un pulso de rápido crecimiento inicial que es utilizado para indicar el instante en que la radiación es detectada.

En cada rama los pulsos rápidos son enviados a discriminadores rápidos produciendo pulsos de salida standard, bien conformados. Luego, ambos pulsos rápidos, son desviados hacia un convertidor de tiempo en amplitud (TAC). Este módulo electrónico tiene una entrada "start" a la que llega la señal rápida del detector 1 y otro "stop" que recibe la del detector 2. La amplitud del pulso de salida del TAC es proporcional al tiempo transcurrido entre ambas señales "start" y "stop" de los rayos γ detectados.

Luego de ser conformadas y amplificadas, las señales lentas de cada rama son enviadas a analizadores monocanales (SCA) que entregan un pulso lógico de altura y duración fijos toda vez que reciben el pulso lento de una cierta energía prefijada. La ventana en energía del SCA del detector 1 selecciona la energía del primer rayo γ (γ_1) y aquella correspondiente al detector 2 selecciona la energía del segundo rayo γ de la cascada (γ_2). Finalmente los pulsos de ambas ramas lentas, correspondientes a la detección de γ_1 y γ_2 , abren una

compuerta lineal en el analizador multicanal (MCA).

Las señales del TAC (que no llevan información en energía) son almacenadas de acuerdo a su amplitud en diferentes canales del MCA, sólo si la compuerta lineal está abierta porque simultáneamente ha habido una coincidencia lenta de las energías involucradas en la cascada de interés.

II.3.1. Análisis de los datos

Siguiendo todos los pasos arriba mencionados se construye el espectro temporal de coincidencias $C^M(\vartheta, t)$. El número de coincidencias correlacionadas angularmente puede escribirse como:

$$C^M(\vartheta, t) = Ap_1 p_2 \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_c [1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\vartheta) + A_{44} G_{44} P_4(\cos\vartheta)] e^{-t/\tau_N} + C^A(\vartheta) \quad [\text{II.3.1}]$$

donde:

p_1 = probabilidad de emisión de γ_1 por cada desintegración del padre radiactivo

p_2 = probabilidad de emisión de γ_2 respecto de γ_1

ϵ_1 y ϵ_2 = eficiencias absolutas de los detectores que aceptan γ_1 y γ_2 respectivamente

ϵ_c = eficiencia del equipo experimental

$C^A(\vartheta)$ = coincidencias accidentales, no correlacionadas en el tiempo. Pueden determinarse promediando sobre la zona constante a la izquierda de $t=0$ o sobre la zona de $t > 7\tau_N$.

Puede verse de la figura II.4 que el espectro de coincidencias $C^M(\vartheta, t)$ muestra el típico decaimiento debido a la

vida media τ del nivel intermedio modulado por la correlación angular perturbada $W(\vartheta, t)$.

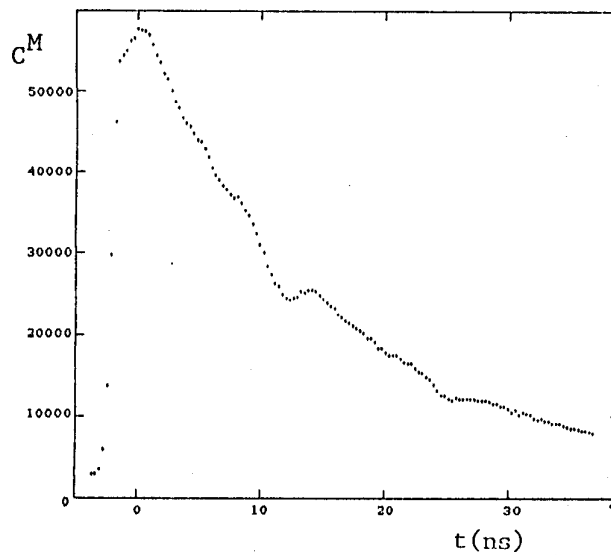


Fig.II.4. Espectro de coincidencias $C^M(\vartheta, t)$

De [II.3.1.] se deduce que en aquellos casos donde $A_{44} \ll A_{22}$ es suficiente hacer medidas a dos ángulos para determinar la correlación angular. Usualmente, uno elige $\vartheta = 90^\circ$ y $\vartheta = 180^\circ$ por facilidad de cálculos.

El decaimiento exponencial puede eliminarse a partir de los datos medidos, calculando el siguiente cociente que a la vez permite obtener el factor de perturbación:

$$\frac{2[C^R(\pi, t) - C^R(\frac{\pi}{2}, t)]}{C^R(\pi, t) + 2C^R(\frac{\pi}{2}, t)} = A_{22} G_{22}(t) \quad [II.3.2]$$

donde $C^R(\vartheta, t) = C^M(\vartheta, t) - C^A(\vartheta) \quad [II.3.3]$

En ausencia de perturbación esta relación es constante en el tiempo e igual a los coeficientes A_{22} de la

correlación angular no perturbada. La figura II.5 muestra un gráfico de $A_{zz}G_{zz}(t)$, el cual es generalmente llamado "curva de rotación de spin" y denotado simplemente por $A_{zz}(t)$.

Finalmente, a fin de extraer los parámetros de la interacción hiperfina, se utiliza una función teórica $A_{zz}G_{zz}(t)$ para ajustar los datos experimentales [II.3.2].

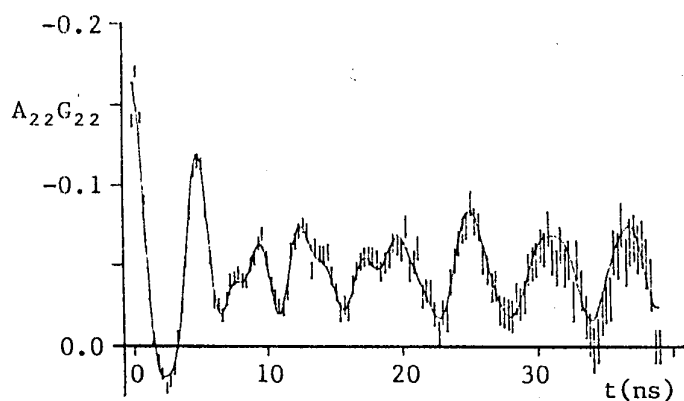


Fig.II.5. Gráfico de $A_{zz}G_{zz}(t)$

En la práctica, según veremos a continuación, deben hacerse modificaciones a las funciones de correlación y factores de atenuación.

a) Debido a ángulos sólidos finitos y a la geometría de la muestra, los valores de A_{zz} observados experimentalmente son más pequeños que los listados en la referencia 12.

b) Generalmente la correlación angular está perturbada por una distribución de campos magnéticos internos o gradientes de campo eléctrico más que por una única interacción magnética o eléctrica.

Las variaciones del campo cristalino de un sitio a otro se deben a imperfecciones y a la presencia de impurezas en la red. Esto se traduce en una disminución de las amplitudes de modulación. Generalmente, se supone una distribución Lorentziana de frecuencias de interacción ω'_n alrededor del valor ω_n para un cristal ideal:

$$F(\omega'_n) = \frac{2}{\pi} \frac{\delta \omega_n}{(\delta \omega'_n)^2 + 4(\omega'_n - \omega_n)^2} \quad [\text{II.3.4}]$$

Como ejemplo de una situación que ocurre frecuentemente, se da el factor de perturbación correspondiente a gradientes de campo eléctrico orientados al azar, corregidos por una distribución Lorentziana:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} e^{-\delta \omega_n t} \cos \omega_n t \quad [\text{II.3.5}]$$

donde no se han considerado variaciones en los coeficientes s_{kn} que, por depender de η , deberían verse afectados por las variaciones del campo. Aún en el caso de un gradiente de campo eléctrico axialmente simétrico, cada una de las tres componentes principales de dicho campo quedarían descritas por una distribución y por lo tanto aparecerían valores de $\eta \neq 0$.

c) Átomos sondas en distintos sitios de red en la misma muestra podrían experimentar campos locales diferentes. Designando por f_i a las fracciones de átomos expuestos a campos electromagnéticos diferentes, el factor de perturbación está dado en este caso por la siguiente expresión:

$$G_{kk}(t) = \sum_i f_i G_{kk}^i(t) \quad [\text{II.3.6}]$$

d) Debido a que los datos experimentales son obtenidos con un equipo de resolución temporal finita, la función de correlación observada experimentalmente está dada por:

$$W_{exp}(\theta, t) = \int_0^{\infty} R(t-t') W(\theta, t') dt' \quad [II.3.7]$$

donde $R(t-t')$ representa la respuesta temporal del sistema, también llamada curva "prompt" del equipo. Esta puede determinarse experimentalmente midiendo las coincidencias a $\theta = 180^\circ$ entre las radiaciones de aniquilación que siguen al decaimiento β^+ del ^{22}Na , que como es sabido son emitidas simultáneamente ($t=0$).

Finalmente, un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineal ajusta una función como [II.3.6] a los datos experimentales permitiendo obtener los distintos parámetros hiperfinos. Dicho programa tiene en cuenta el tiempo de resolución finito del equipo. La determinación de $G_{zz}(t)$ a través de una medida de correlaciones angulares perturbada nos conduce al conocimiento de las abundancias f_i y de las ω_n^i , a partir de las cuales pueden obtenerse las frecuencias cuadrupolares ω_Q^i y los parámetros de asimetría η^i . Si el momento cuadrupolar Q del nivel intermedio es conocido, entonces pueden obtenerse los distintos gradientes de campo eléctrico internos, los cuales brindan la información sobre la distribución de carga en los entornos microscópicos de los núcleos radioactivos.

II.3.2. Limitaciones temporales a la aplicación de la técnica CAPDT

Una relación apropiada entre las magnitudes de la interacción, la vida media del nivel nuclear y el tiempo de resolución del equipo es necesaria para que un sistema particular pueda ser estudiado por la técnica CAPDT.

Las medidas están limitadas a aquellas sondas en las cuales la vida media del estado nuclear intermedio en la cascada están en el rango 10^{-9} - 10^{-6} seg.

El límite superior de frecuencias que pueden medirse está vinculado al tiempo de resolución del sistema τ_R :

$$\omega_{\max} < \frac{\pi}{\tau_R} \quad [\text{II.3.8}]$$

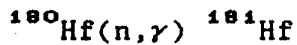
y el límite inferior de frecuencias está relacionado a la vida media del nivel intermedio. Por razones estadísticas, a lo sumo diez vidas medias pueden ser observadas en medidas TDPAC, para tener al menos una oscilación completa en este rango temporal. Así, debe satisfacerse la siguiente relación:

$$\omega_{\min} > \frac{2\pi}{10\tau} \quad [\text{II.3.9}]$$

II.3.3. El núcleo sonda

Según hemos visto, la técnica de las correlaciones angulares perturbadas requiere la existencia de una actividad nuclear en forma de cascada γ - γ . Para las medidas de los compuestos aquí presentados se utilizó el isótopo radiactivo ^{181}Hf el cual es producido por irradiación con neutrones térmicos

de acuerdo a la siguiente reacción



siendo el ^{180}Hf el 35% del Hf natural y su sección eficaz de captura de neutrones térmicos de aproximadamente 10 barns.

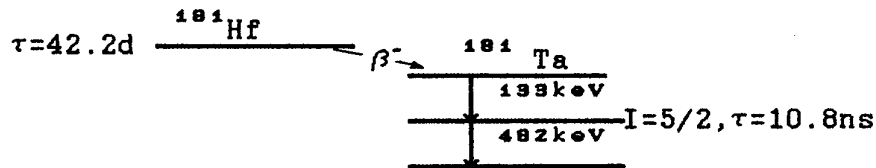


Fig.II.6.

Para medir la correlación angular de la radiación se utiliza el nivel de 482 keV del ^{181}Ta , de spin $I=5/2$, el cual es el nivel intermedio de la cascada 133-482 keV que sigue al decaimiento β^- del ^{181}Hf , según se ve del esquema de niveles simplificado de la figura II.6.

El ^{181}Hf es un isótopo adecuado para medidas TDPAC pues, en primer lugar, su vida media (42.4 d) es suficientemente larga; las energías de los rayos γ involucrados son suficientemente altas y sus coeficientes de conversión (emisión de electrones de conversión en relación a los fotones) son relativamente pequeños, lo cual resulta en un alto rendimiento de la cascada. Por otro lado, la vida media del estado intermedio es adecuadamente larga de modo que el efecto de los campos extranucleares puede ser observado. El momento cuadrupolar Q de dicho nivel es conocido y suficientemente grande ($Q = (2.51 \pm 0.15)b$) como para permitir la determinación de la magnitud de los campos eléctricos que perturban la correlación sin mayor dificultad. Finalmente, las anisotropías de la cascada tienen

valores adecuados como para poder apreciar las oscilaciones y/o atenuaciones producidas por los campos externos. Sus valores experimentales son [12]:

$$A_{zz} = -0.295_{\text{u}} \quad A_{44} = -0.069_{\text{e}}$$

Como se verifica en este caso que $|A_{44}| < |A_{zz}|$, las medidas realizadas en sólo dos posiciones angulares ($\theta=\pi/2, \theta=\pi$) resultan suficientemente confiables para la determinación de los gradientes de campo eléctrico de la red.

Los compuestos elegidos para este trabajo contienen hafnio o circonio en su composición. Los compuestos de circonio son posibles de medir por CAPDT dado que este elemento contiene al hafnio como impureza natural más abundante y además, el Zr y el Hf se substituyen uno al otro con mucha facilidad, ocupando el último sitios de red substitucionales.

CAPITULO III

ANTECEDENTES DE LOS COMPUESTOS INVESTIGADOS

III.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7

III.1.1 Estructuras cristalinas

La primera investigación estructural de un compuesto del tipo MAF_7 fue un estudio de rayos x de $(NH_4)_3ZrF_7$, realizado por Hassel y Mark [20] quienes encontraron que dicho compuesto cristalizaba en una red cúbica a temperatura ambiente. Propusieron una posible estructura que consistía de iones NH_4^+ , ZrF_6^{2-} y F^- . La existencia de un complejo ZrF_7^{3-} de coordinación siete incorporado a la red fue sugerido por primera vez por Hampson y Pauling [21]. Estos autores, quienes estudiaron los compuestos isomorfos K_3ZrF_7 y $(NH_4)_3ZrF_7$, describieron los cristales como una variación de la estructura cúbica centrada en las caras exhibida por $(NH_4)_3AlF_6$, en la cual los sitios normalmente ocupados por complejos AlF_6^{3-} octaédricos eran reemplazados por iones heptafluorados. Para K_3ZrF_7 encontraron que la celda unitaria cúbica centrada en las caras, con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y $a_0=8.95$ Å contenía cuatro unidades moleculares. Describieron para el ión un arreglo formado a partir de un octaedro distorsionado al cual se le había agregado un séptimo átomo de flúor localizado en el centro de una cara del octaedro y demostraron que la teoría de grupos espaciales no proporcionaba ninguna forma de poner todos los átomos en posiciones definidas en

la celda unitaria. Propusieron entonces una estructura donde el eje de orden tres de los iones ZrF_7^{3-} se orientaba al azar según las ocho direcciones [111], y como para cada una de estas orientaciones la molécula tiene dos posiciones de equilibrio, resultaron posibles 16 orientaciones para el grupo ZrF_7^{3-} .

Como un resultado de su estudio de la modificación cúbica del compuesto K_3UF_7 , que también exhibe una estructura cúbica centrada en las caras, desordenada y con cuatro moléculas por celda unitaria, Zachariasen [22] sugirió una relación isoestructural entre las formas desordenadas del compuesto de uranio y del de circonio. Según Zachariasen el compuesto K_3UF_7 puede cristalizar a temperatura ambiente, además de en una forma cúbica desordenada, en una forma ordenada dependiendo de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de fusión. La forma ordenada es tetragonal centrada en las caras con ocho moléculas por celda unidad y contiene complejos UF_7^{3-} cuya forma es de bipirámide pentagonal. El autor propone también que la modificación cúbica desordenada posee los mismos iones UF_7^{3-} . Finalmente, determina la existencia de 24 orientaciones estadísticamente equivalentes para el ion UF_7^{3-} en la fase cúbica, pudiendo existir pequeños desplazamientos de los átomos metal a partir de sus posiciones medias.

Un estudio muy detallado realizado por difracción de rayos x sobre $(NH_4)ZrF_7$, fue presentado por Hurst y Taylor [23]. Estos autores también concluyeron que la estructura del ión ZrF_7^{3-} está basada en una bipirámide pentagonal, pero ligeramente distorsionada. En un arreglo ideal [fig.III.1], cinco átomos de flúor forman un pentágono en un plano al cual el eje de orden

cinco que pasa por el átomo Zr es normal. Los dos átomos de flúor restantes están localizados sobre el eje de orden cinco simétricamente por encima y por debajo de este plano. En la estructura propuesta por Hurst y Taylor, los cinco átomos de flúor no son coplanares ni equidistantes tal que no puede asignarse exactamente la simetría D_{5h} .

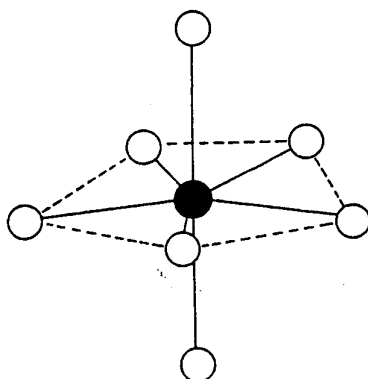


Fig.III.1. Estructura D_{5h} del ión ZrF_7^{2-}

III.1.2. Evolución térmica

Tananaev y Guzeeva [24] investigaron la descomposición térmica de los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 mediante análisis termodiferencial. Las corridas de los ATD fueron realizadas a una velocidad de calentamiento de 10 -14 grados/min. Estos autores encontraron un solo efecto endotérmico en los termogramas, que fueron vinculados a la fusión, a 1193 K para el compuesto K_3ZrF_7 y a 1213 K para K_3HfF_7 .

Tarasov y Buslaev [25], a través de estudios RMN en K_3ZrF_7 , concluyeron que el ión ZrF_7^{2-} sobrellevaba una transición

en el rango 77 K - 293 K desde un estado rígidamente fijo a una rotación isotrópica.

Posteriormente, Buslaev et al. [26] realizaron estudios de difracción de rayos x sobre el mismo compuesto y determinaron que, bajando la temperatura, sobrellevaba una transición de fase desde una estructura cúbica centrada en las caras a una ortorrómbica con los siguientes parámetros de celda, obtenidos a 87 K :

$$a = (9.13 \pm 0.01)\text{Å} , b = (8.88 \pm 0.01)\text{Å} , c = (8.75 \pm 0.01)\text{Å} .$$

Un nuevo estudio RMN de los movimientos moleculares en K_2ZrF_7 fue realizado por Reynhardt et al. [27]. Estos autores, quienes consideraron para los iones la estructura propuesta por Hampson y Pauling, concluyeron que en la fase ortorrómbica la celda unitaria posee cuatro moléculas no equivalentes. Cada uno de estos iones tiene cuatro orientaciones posibles y los tiempos de correlación asociados a los movimientos reorientacionales involucrados son, a 250 K, mayores que 190 nseg. A la temperatura de transición (262 K), el número de orientaciones posibles debiera incrementarse a 16 y sin embargo, de acuerdo a los datos experimentales, los iones en la fase cúbica manifiestan una rotación isotrópica a la que corresponde una energía de activación de 0.091 eV. Los rangos de temperatura en los cuales estos autores detectan modificaciones son los siguientes :

- | | |
|----------------------------|--|
| 77 K \leq T \leq 180 K | red estática. |
| 180 K < T \leq 263 K | cada una de las cuatro moléculas se reorienta según cuatro direcciones con diferentes barreras de potencial. |
| 263 K < T \leq 300 K | los iones ZrF_3^- rotan isotrópicamente. |

Settè-Camara [28] realizó estudios sobre K_9HfF_7 mediante análisis termodiferencial, difracción de rayos x y CAPDT. Mientras que los ATD mostraron la existencia de una transición a 310 K, sus espectros de difracción de rayos x a temperatura ambiente y a más altas temperaturas indicaron que tenía lugar una transición gradual desde una estructura tetragonal a una estructura cúbica, la que se completaba hacia los 420 K.

El equipo CAPDT con el que se determinó la interacción hiperfina tenía un tiempo de resolución de 3.5 nseg. Se realizaron medidas a cuatro temperaturas : 77 K, 293 K, 403 K y 573 K. Los resultados a 77 K fueron ajustados con sólo una interacción cuadrupolar estática de parámetros $\omega_a = (67.5 \pm 0.83)\text{Mrad s}^{-1}$, $\eta = 0.05 \pm 0.02$ y $\delta = 0.30 \pm 0.02$. A 293 K se evidenció la coexistencia de dos interacciones, 30% de una cuadrupolar estática de $\omega_a = (42.5 \pm 0.83)\text{Mrad s}^{-1}$, $\eta = 0.30 \pm 0.05$, $\delta = 0.15 \pm 0.03$ y, superpuesta, otra puramente dinámica de constante de relajación $\lambda = 0.4 (\text{ns})^{-1}$. Las medidas a 403 K y 573 K mostraron un comportamiento netamente exponencial. La dependencia de $\lambda(T)$ permitió determinar una energía de activación de $(0.27 \pm 0.03)\text{eV}$ para la interacción dinámica. Settè-Camara vinculó la presencia de interacciones dinámicas a la fase cúbica, la que se obtendría a partir de la fase tetragonal (caracterizada por la interacción estática, presente desde 77 K) a aproximadamente 400 K.

Prestwich et al. [29] también investigaron el compuesto K_9HfF_7 mediante la técnica de las correlaciones angulares perturbadas aunque con un equipo de mejor tiempo de resolución ($2\tau = 2.2 \text{ ns}$) y realizando un mayor número de medidas

en función de la temperatura.

Los resultados de sus medidas se resumen en la siguiente tabla:

T (K)	ω_Q (Mrad.s ⁻¹)	η	δ
138-248 (sitio A)	62 ± 2	0.32 ± 0.04	0.11 ± 0.01
138-248 (sitio B)	91 ± 3	0.62 ± 0.03	0.02 ± 0.002
230-248 (sitio B)	71 ± 2	> 0.95	
252-318	47 ± 4	0.19 ± 0.03	0.15 ± 0.01

Los autores concluyeron que la dependencia térmica observada para el gradiente de campo eléctrico en el sitio del Ta sugiere la ocurrencia de una transición de fase estructural a 250 K, desde una estructura ortorrómbica a una cúbica, la cual podría indicar el inicio de una reorientación de los iones HfF_7^{3-} . Propusieron además que, por debajo de 250 K, el complejo heptafluorado ocupa dos sitios estructuralmente inequivalentes los cuales están desigualmente poblados, y que el sitio menos poblado sobrelleva, en dicha región, una transición que fue relacionada con un "cambio conformacional" gradual en la red.

Por último, si bien fue necesaria una constante de relajación $\lambda = 2.5 \times 10^{-2} \text{ ns}^{-1}$ para explicar las funciones de perturbación para temperaturas mayores de 250 K, los autores no pudieron obtener ninguna información de la dependencia de λ con la temperatura hasta los 318 K, última temperatura de medida.

III.1.3. Preparación de las muestras

Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 medidos en este trabajo fueron preparados como se indica a continuación:

- El compuesto K_3ZrF_7 se obtuvo disolviendo en caliente 0.1247 g de ZrF_4 (más 0.0099 g de HfF_4) en 4 ml de HF 1N. A dicha solución se agregaron 12 ml de una solución saturada de KF y se dejó enfriar durante toda la noche. Los cristales obtenidos fueron separados por filtración, dejándose secar a temperatura ambiente.
- Para la preparación del K_3HfF_7 se pesó la masa estequiométrica de HfF_4 más un exceso de 0.051% p/p la cual se disolvió en una solución 1:4 de HF. Luego se agregó la cantidad necesaria de KF sólido más un 7.4% p/p en exceso para garantizar la preparación del heptafluorhafnato. La solución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente.

III.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6

III.2.1. Estructuras cristalinas

Las estructuras de Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 son conocidas [30]. Estos compuestos cristalizan en una estructura hexagonal con una molécula por celda unitaria.

Las dimensiones de sus celdas son:

Rb_2ZrF_6 :	$a_0 = 6.16 \text{ \AA}$	$c_0 = 4.82 \text{ \AA}$
Rb_2HfF_6 :	$a_0 = 6.134 \text{ \AA}$	$c_0 = 4.815 \text{ \AA}$

El grupo espacial es D_{3d}^8 (P_{3mi}) con átomos en las

posiciones generales :

Zr,Hf : (1a) 0 0 0

Rb : (2d) $\pm(1/3 \ 2/3 \ u)$

F : (6i) $\pm(u, \bar{u}, v; 2\bar{u}, u, v; u, 2u, v)$

La Figura III.2. muestra la estructura hexagonal proyectada a lo largo de su eje c_0 .

Los parámetros u y v que caracterizan las posiciones de los iones Rb y F en la célula unitaria fueron determinados para Rb_2ZrF_6 y son los siguientes:

$u(\text{Rb}) = 0.691$; $u(\text{F}) = 0.167$; $v(\text{F}) = 0.206$

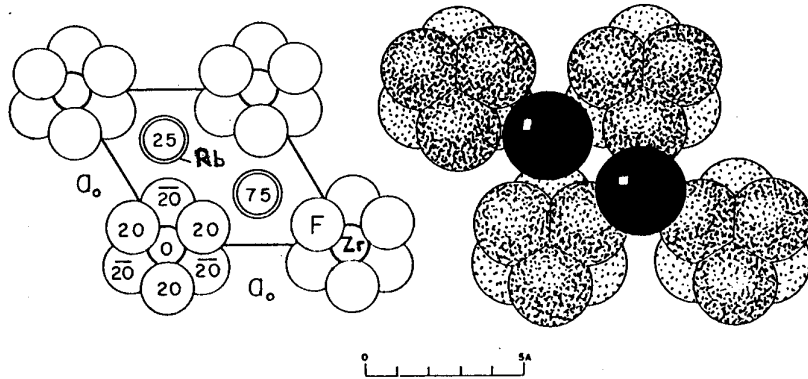


Fig.III.2. Estructura hexagonal proyectada a lo largo de c_0 .

III.2.2. Evolución térmica

Tananaev y Guzeeva [24] estudiaron la estabilidad térmica de Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 utilizando análisis temodiferencial. Las curvas de calentamiento fueron tomadas a una velocidad de 10-14 grados/min. Los termogramas obtenidos para ambos compuestos son muy similares; en ellos se observan dos efectos endotérmicos: a 743 K y 888 K para Rb_2ZrF_6 y a 773 K y 903 K para Rb_2HfF_6 . Los primeros efectos en ambos compuestos son reversibles. El hecho que no observaran pérdida de peso sumado a que las muestras luego del ATD, analizadas por métodos químicos y por rayos x, resultaran las mismas sales originales, condujo a estos autores a concluir que los primeros picos endotérmicos en ambas curvas podían atribuirse a transiciones de fase sólido-sólido mientras que los segundos correspondían a la fusión de las sales.

Moore et al. [31] publicaron el diagrama de fase del sistema RbF-ZrF_4 . Estos autores determinan la transición $\alpha\text{-Rb}_2\text{ZrF}_6 \rightleftharpoons \beta\text{-Rb}_2\text{ZrF}_6$ a 733 K.

Vasquez et al [32] estudiaron el comportamiento con la temperatura de Rb_2HfF_6 por medio de la técnica CAPDT aplicada a la cascada 482-133 keV en ^{181}Ta entre 293 K y 753 K, usando un equipo con tiempo de resolución del orden de 2.8 ns. A temperatura ambiente, el espectro pudo ser analizado suponiendo que todos los iones experimentan el mismo gradiente de campo eléctrico estático. Entre 413 K y 673 K, observaron la coexistencia de dos interacciones hiperfinas cuadrupolares, una de ellas estática y la otra, la cual crece a expensas de la primera, con características dinámicas. Esta última fue interpretada por los autores como

debida a la existencia de movimientos iónicos activados térmicamente por la presencia de algún tipo de defectos en la red.

La tabla siguiente muestra los parámetros cuadrupolares obtenidos por Vasquez et al. a varias temperaturas.

T(K)	$V_{zz}(10^{17} \text{V/cm}^2)$	$\omega_q(\text{Mrad.s}^{-1})$	η	δ	$\lambda(\text{ns}^{-4})$	α
293	7.8	71.0	0.05	0.02		1
413	7.1	67.0	0.08	0.00	0.03	0.84
753					0.04	0
Error	± 0.4	± 2	± 0.05	± 0.02	± 0.05	± 0.05

donde α es la fracción de impurezas ^{181}Ta que experimenta un gradiente de campo eléctrico estático.

III.2.3. Preparación de las muestras

El compuesto de Rb_2ZrF_6 fue obtenido disolviendo cantidades estequiométricas de Zr metálico (más 5% de HfF_4 , necesario para disponer de una cantidad suficiente de sonda CAPDT en la muestra) en HF concentrado (40 %). Una vez obtenida una solución límpida se agregó RbF sólido. La solución resultante se dejó evaporar a temperatura ambiente.

El compuesto de Rb_2HfF_6 se preparó mezclando 15 ml de una solución sólida 3.28 % de HfF_4 con 9 ml de una solución 4.1 % de RbF y dejándose finalmente evaporar a temperatura ambiente.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7

IV.1.1. Difracción de rayos x

Sobre una muestra policristalina de K_3ZrF_7 se realizó un espectro de difracción de rayos x a temperatura ambiente. El mismo mostró todas las reflexiones correspondientes a la estructura cúbica publicada para este compuesto, con una constante de celda de aproximadamente 8.98 Å [33]. Además se observó un conjunto de líneas que pudieron ser asociadas a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo con constantes de celda de $a = 8.98$ Å y $c = 18.14$ Å ($c/a = 2.02$) [34]. Tal como fue reportado por Zachariassen [22] para el isomorfo K_3UF_7 , la gran mayoría de las líneas de la fase cúbica coincidieron aproximadamente con las de la tetragonal originando espectros muy similares. Por medio de un análisis de las intensidades de las líneas se determinó que la fase tetragonal era la más abundante.

De lo anterior puede concluirse que, probablemente debido al método de preparación empleado, el compuesto K_3ZrF_7 cristalizó en una mezcla de fases, tetragonal y cúbica desordenada, siendo esta última la conocida como característica del compuesto a temperatura ambiente.

En el caso del compuesto K_3HfF_7 , que fue preparado por un método diferente al de su isomorfo K_3ZrF_7 , se observó una

situación similar. En el espectro de difracción están presentes las líneas correspondientes a una red cúbica de caras centradas, así como otras de mayor intensidad que fueron asociadas a una red tetragonal con $c \cong 2a$. Además, se observaron algunas líneas adicionales de intensidad menor que 13%, que no pudieron ser identificadas.

IV.1.2. Análisis termodiferencial

Los resultados del análisis termodiferencial de una muestra inactiva de K_3HfF_7 , realizado a una velocidad de calentamiento de 5 grados/min [35], indican un muy pequeño cambio de la pendiente de la curva de calentamiento en 347 K y además cuatro picos endotérmicos. Dos de ellos muy pronunciados, pero no totalmente resueltos, centrados en 443 K y 473 K, otro ancho y más débil centrado en 614 K y uno más pequeño en 1033 K. Este último pico es el único parcialmente reversible y presentó un marcado fenómeno de histéresis de un ancho aproximado de 20°.

Lamentablemente fue imposible obtener un espectro térmico del K_3ZrF_7 , por no disponer de la cantidad de muestra necesaria para realizar la experiencia.

IV.1.3. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de



El compuesto K_3HfF_7 fue medido por medio de la técnica de las correlaciones angulares diferenciales en tiempo entre 47 K y 1260 K, a intervalos de temperatura suficientemente

pequeños a fin de poder investigar con detalle la dependencia con la temperatura del gradiente de campo eléctrico en el sitio del Hf. Un primer espectro, tomado a temperatura ambiente antes de iniciar el tratamiento térmico, arrojó los siguientes resultados:

f(%)	ω_Q (Mrad/s)	η	δ	λ (ns ⁻¹)
52(2)	42.6 (1.5)	0.25 (0.03)	0.3 (0.02)	-
23(2)	188.11 (1.11)	0.92 (0.01)	0.0 (0.01)	-
25(6)	45.30 (0.70)	0.25 (0.02)	-	0.02 (0.01)

Los cambios observados en los parámetros cuadrupolares ajustados para sesenta espectros CAPDT a diferentes temperaturas permitieron distinguir cinco regiones, en términos de las cuales se presentan los resultados.

En el rango de $47 \text{ K} \leq T \leq 238 \text{ K}$ fueron necesarias tres interacciones estáticas para ajustar las funciones de perturbación. En la tabla IV.1.1 y la figura IV.1 se muestra la evolución térmica del gradiente de campo eléctrico. Aproximadamente 50% de la muestra experimenta un gradiente de campo eléctrico distribuido, cuya frecuencia cuadrupolar $\omega_Q \cong 80 \text{ Mrad/s}$ y parámetro de asimetría $\eta \cong 0.35$ no presentan cambios significativos (sitio 1 (x)), 25% de las sondas presentan una interacción cuya frecuencia $\omega_Q \cong 90 \text{ Mrad/s}$ disminuye mientras que su η aumenta al aumentar la temperatura (más notable a partir de los 158 K) (sitio 2 (□)) y el restante 25% de las sondas interactúan con un gradiente de campo eléctrico bien definido, asimétrico y muy intenso (○). El ancho de la distribución de frecuencia δ del sitio (2) es más pequeño que en el caso de la

interacción más abundante. En la figura IV.2 pueden verse espectros CAPDT seleccionados a distintas temperaturas en el rango antes mencionado.

Luego de realizada la medida a 238 K un corte de tensión suspendió la alimentación al sistema de calefacción y el compuesto tomó la temperatura ambiente. Una nueva medida a 238 K indicó un leve cambio en las abundancias relativas. Sin embargo, aunque la historia térmica entre 238 K y 293 K no corresponda a la evolución programada originalmente, el comportamiento cualitativo de los parámetros hiperfinos puede ser considerado fidedigno, desde que el espectro CAPDT de temperatura ambiente tomado luego del corte de tensión coincidió con aquél tomado al arribo de la muestra.

T (K)	f (%)	ω_Q (Mrad/s)	η	δ
47	(1) 55(2)	58.95 (0.77)	0.34 (0.02)	0.11 (0.01)
	(2) 24(2)	96.68 (0.73)	0.59 (0.01)	0.03 (0.01)
	(3) 21(2)	220.99 (0.96)	0.78 (0.01)	0.01 (0.01)
158	(1) 55(2)	63.2 (1.33)	0.3 (0.04)	0.12 (0.01)
	(2) 24(2)	91.41 (0.70)	0.84 (0.03)	0.04 (0.01)
	(3) 21(2)	215.01 (0.85)	0.82 (0.01)	0.01 (0.01)
238	(1) 49(2)	62.58 (1.58)	0.30 (0.05)	0.07 (0.01)
	(2) 30(4)	82.38 (1.65)	0.78 (0.08)	0.08 (0.03)
	(3) 21(2)	208.38 (1.15)	0.86 (0.01)	0.01 (0.01)

Tabla IV.1.1. Parámetros cuadrupolares ajustados para K_9HfF_7 a temperaturas seleccionadas en el rango 47-238 K.

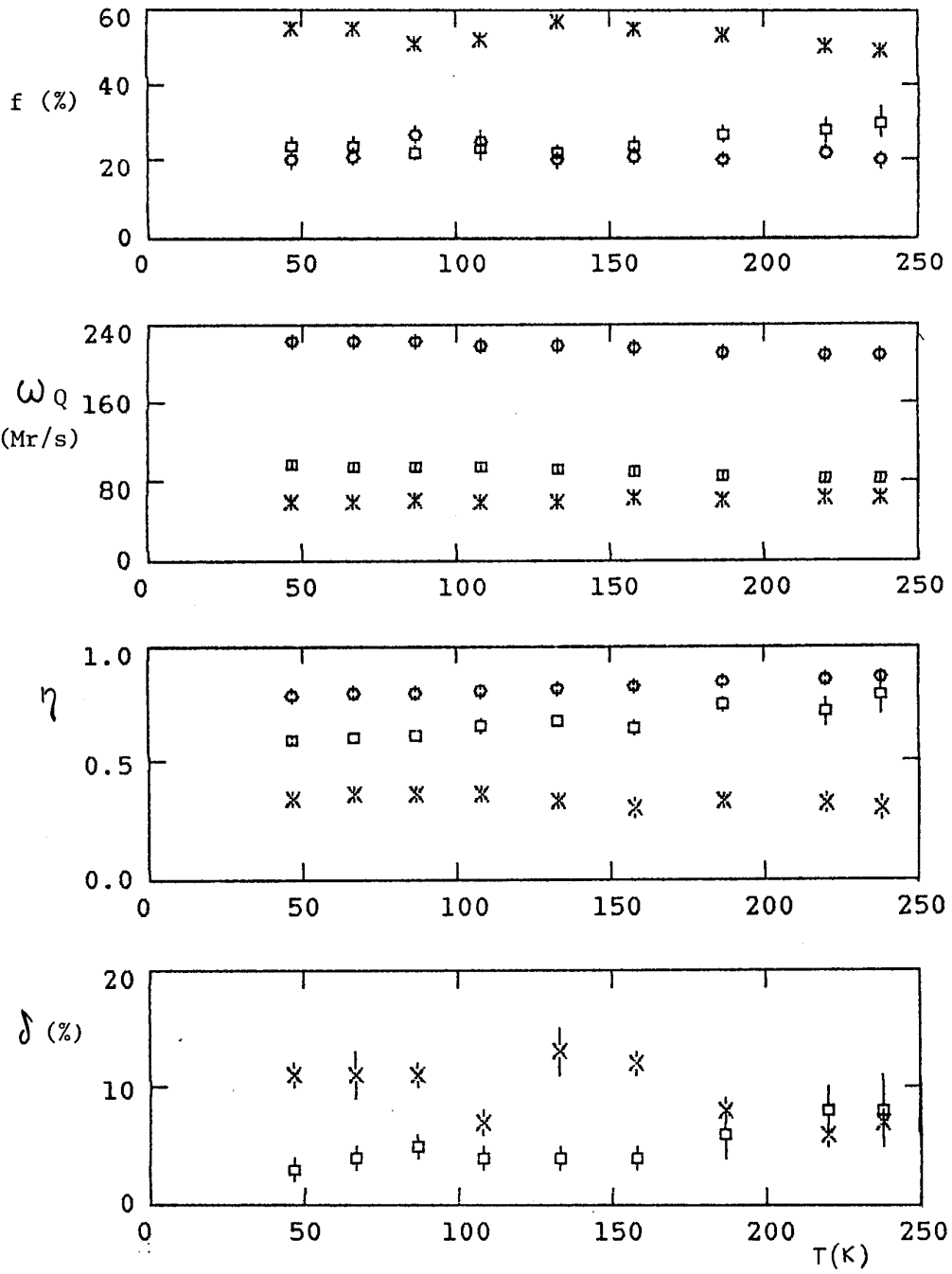


Fig.IV.1.Evolución térmica de los parámetros cuadrupolares en el rango 47-238 K

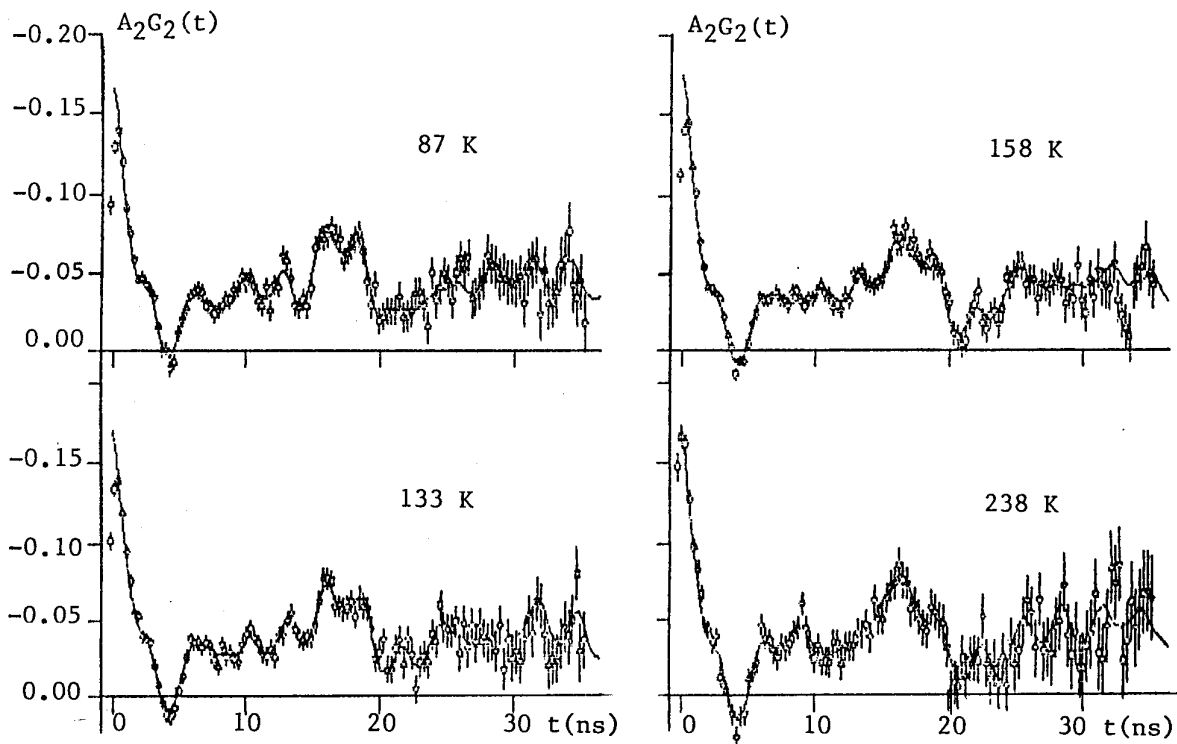


Fig.IV.2. Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango $47\text{K} \leq T \leq 238\text{K}$. Las líneas llenas corresponden a las curvas ajustadas.

Los resultados obtenidos para esta región (238 K a 293 K) indican que una cuarta parte de la muestra permanece sometida al mismo gradiente de campo eléctrico definido e intenso que fuera observado en la región anterior. El parámetro de asimetría η del sitio (2) aumenta considerablemente, mientras que su población disminuye, volcándose a aquella del sitio (1) inicialmente más abundante. Finalmente, aproximadamente a 275 K, además de la de muy alta frecuencia, puede observarse otra

interacción hiperfina cuyo gradiente de campo eléctrico muy distribuido está caracterizado por $\omega_Q = (49.85 \pm 1.04) \text{ Mrad} \cdot \text{s}^{-1}$ y $\eta = 0.27 \pm 0.06$ ($V_{zz} = (5.2 \pm 0.1)10^{17} \text{ V/cm}^2$).

La figura IV.3 muestra un espectro CAPDT a 285 K en el que aparece claramente la nueva interacción que reemplaza a las dos de más baja frecuencia encontradas en la primera región térmica.

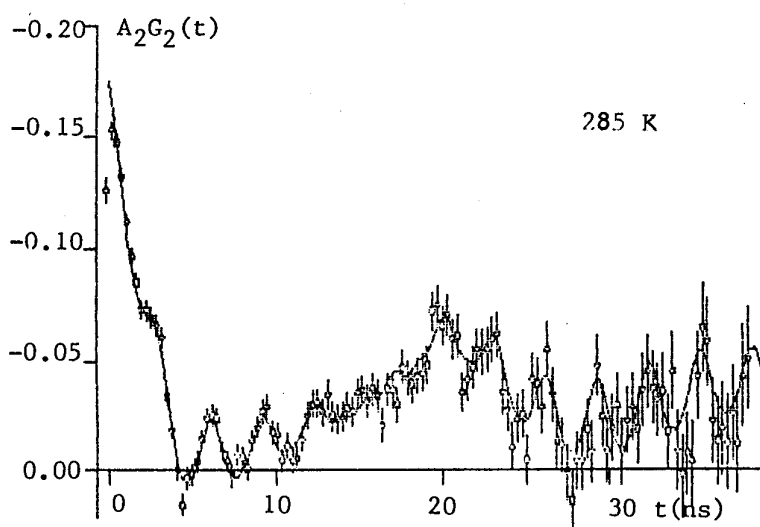


Fig.IV.3. Curva de rotación de spin a 285 K

Entre 293 K y 383 K se realizaron nueve medidas. De ellas se vió que, gradualmente, a expensas de la nueva interacción encontrada en la región anterior (∇), se origina otra (Δ) cuyo comportamiento, hasta 330 K, responde al modelo dinámico de relajación lenta, propuesto por Marshall y Meares [17]. A más alta temperatura se observa un mejor acuerdo con el modelo de

relajación rápida de Abragam y Pound [16] (-). La tabla IV.1.2 contiene los valores de los parámetros hiperfinos cuadrupolares ajustados entre 293 K y 383 K y en la figura IV.4 se puede observar un gráfico de su evolución térmica. La figura IV.5 muestra las correspondientes curvas de rotación de spin.

Entre 394 K y 470 K, el factor de perturbación para la mayor parte de los núcleos es de la forma $G_{zz}(t) = e^{-\lambda t}$ (-) y para una pequeña fracción es $G_{zz}(t) = 1$ (\diamond), lo que se ha interpretado, de acuerdo con otros autores [36], como una relajación extremadamente rápida. En la figura IV.6 se muestran las correspondientes curvas de rotación de spin. La evolución térmica detallada de los parámetros hiperfinos es mostrada en la figura IV.7.

A 470 K desaparece aquella interacción estática, de gradiente de campo eléctrico muy intenso, que afectaba al 25 % de las sondas y que se hallaba presente desde los 47 K.

Entre los 480 K y 800 K, tal como puede verse de las figuras IV.8 y IV.9, toda la muestra presentó efectos dinámicos. Los dos sitios en cuestión varían lentamente sus poblaciones, de modo que la abundancia del sitio de movimiento más rápido crece a expensas del más lento. Después de una medida a 680 K, se tomó un espectro a temperatura ambiente. El mismo indicó la presencia de las tres interacciones encontradas a 293 K tanto en el espectro inicial como en el tomado mientras la muestra estaba siendo calentada desde 47 K. Puede observarse de la tabla IV.1.3. que el sitio de gradiente de campo eléctrico intenso y asimétrico revierte, aunque su abundancia es algo menor.

T (K)	f (%)	ω_a (Mrad/s)	η	λ (ns ⁻¹)
293	53(2)	42.59 (1.45)	0.25 (0.04)	-
	23(2)	188.07 (1.06)	0.93 (0.01)	-
	21(8)	46.27 (0.60)	0.25 (*)	0.02 (0.01)
304	54(2)	46.24 (1.33)	0.25 (0.03)	-
	25(2)	188.34 (0.96)	0.93 (0.01)	-
	21(8)	45.78 (0.74)	0.25 (*)	0.023 (0.013)
316	51(2)	42.88 (1.78)	0.25 (0.03)	-
	24(2)	185.14 (1.29)	0.96 (0.02)	-
	25(2)	45.19 (1.10)	0.25 (*)	0.03 (0.01)
326	47(2)	39.14 (1.50)	0.25 (0.04)	-
	28(2)	184.73 (0.83)	0.95 (0.01)	-
	25(9)	41.91 (0.98)	0.25 (*)	0.036 (0.01)
336	11(2)	40.00 (4.03)	0.25 (*)	-
	28(2)	183.62 (1.46)	0.97 (0.03)	-
	60(3)	-	-	0.123 (0.013)
346	11(2)	40.00 (5.22)	0.25 (*)	-
	27(1)	180.58 (0.80)	0.97 (0.01)	-
	62(3)	-	-	0.093 (0.013)
367	12(2)	43.58 (8.51)	0.25 (*)	-
	25(*)	177.13 (1.09)	0.97 (0.02)	-
	63(2)	-	-	0.067 (0.003)
383	6(3)	40.00 (*)	0.25 (*)	-
	29(3)	173.58 (37.81)	1.00 (*)	-
	65(3)	-	-	0.057 (0.013)

Tabla IV.1.2. Parámetros cuadrupolares ajustados para K_3HfF_7 a temperaturas seleccionadas en el rango 293-383 K. (*): Parámetro fijo.

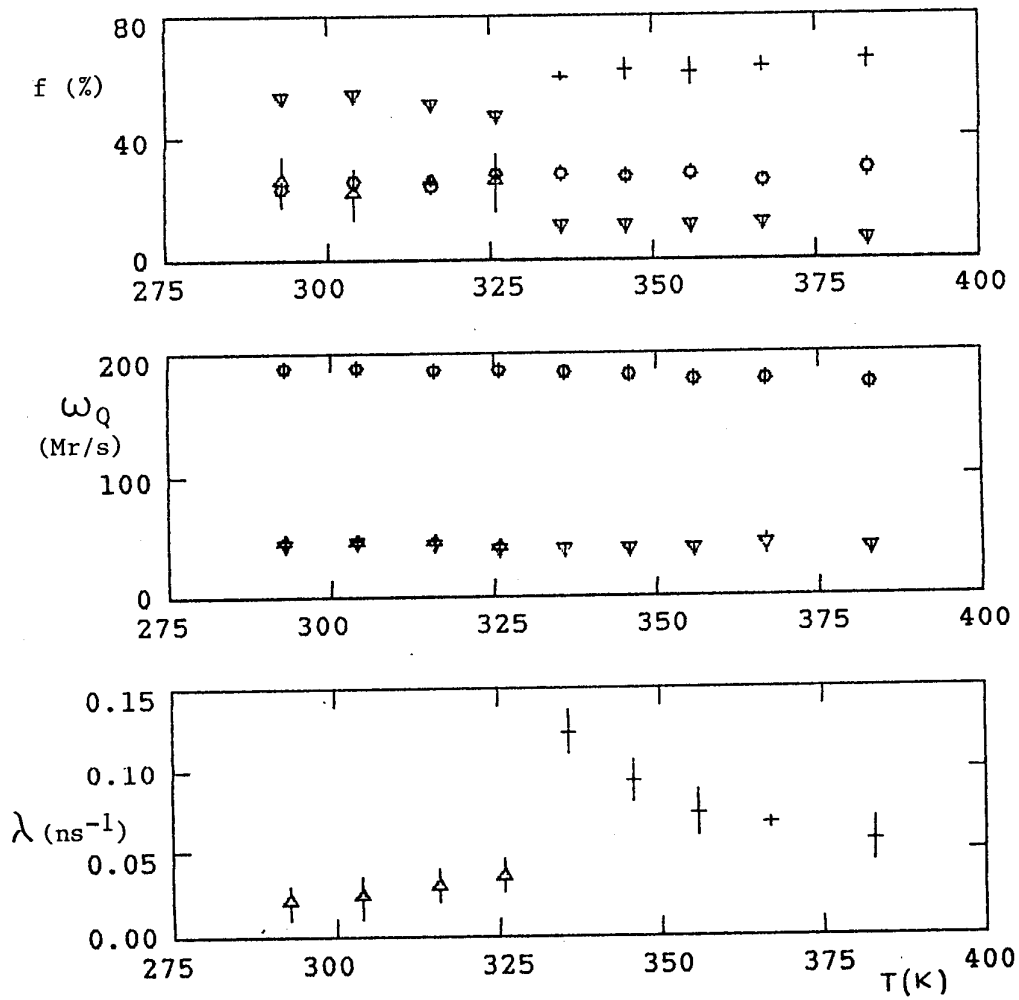


Fig.IV.4. Evolución térmica de los parámetros cuadrupolares en el rango 293-363 K.

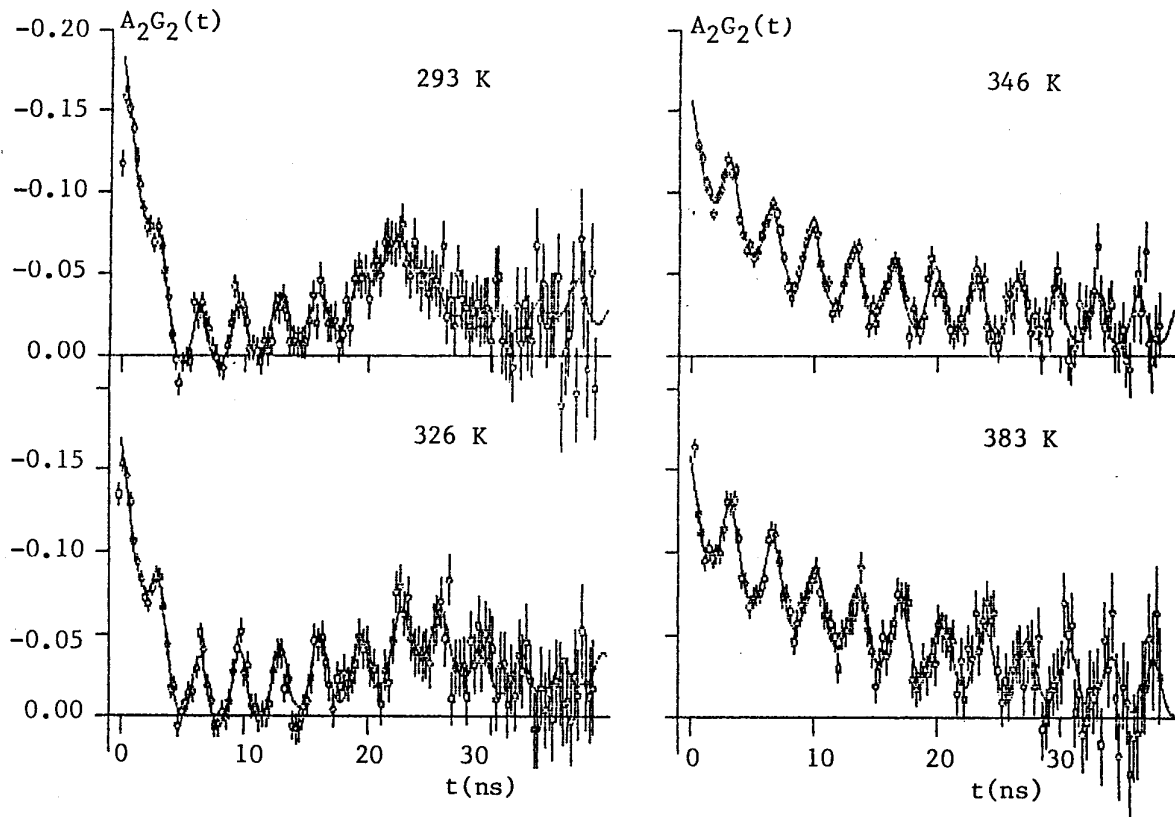


Fig.IV.5. Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 293-383 K.

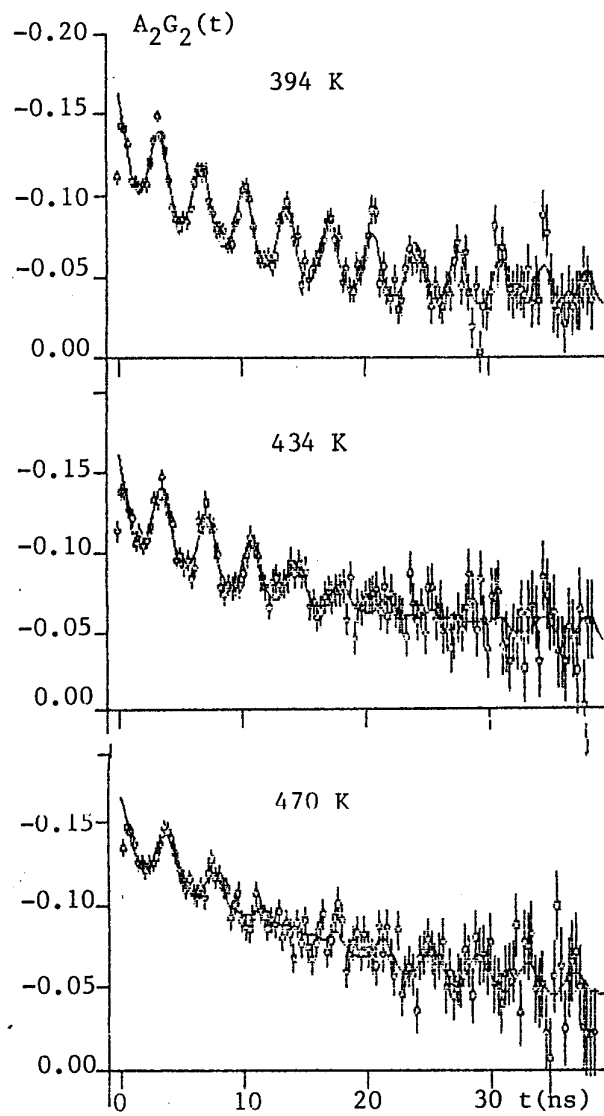


Fig.IV.6. Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 394-470 K.

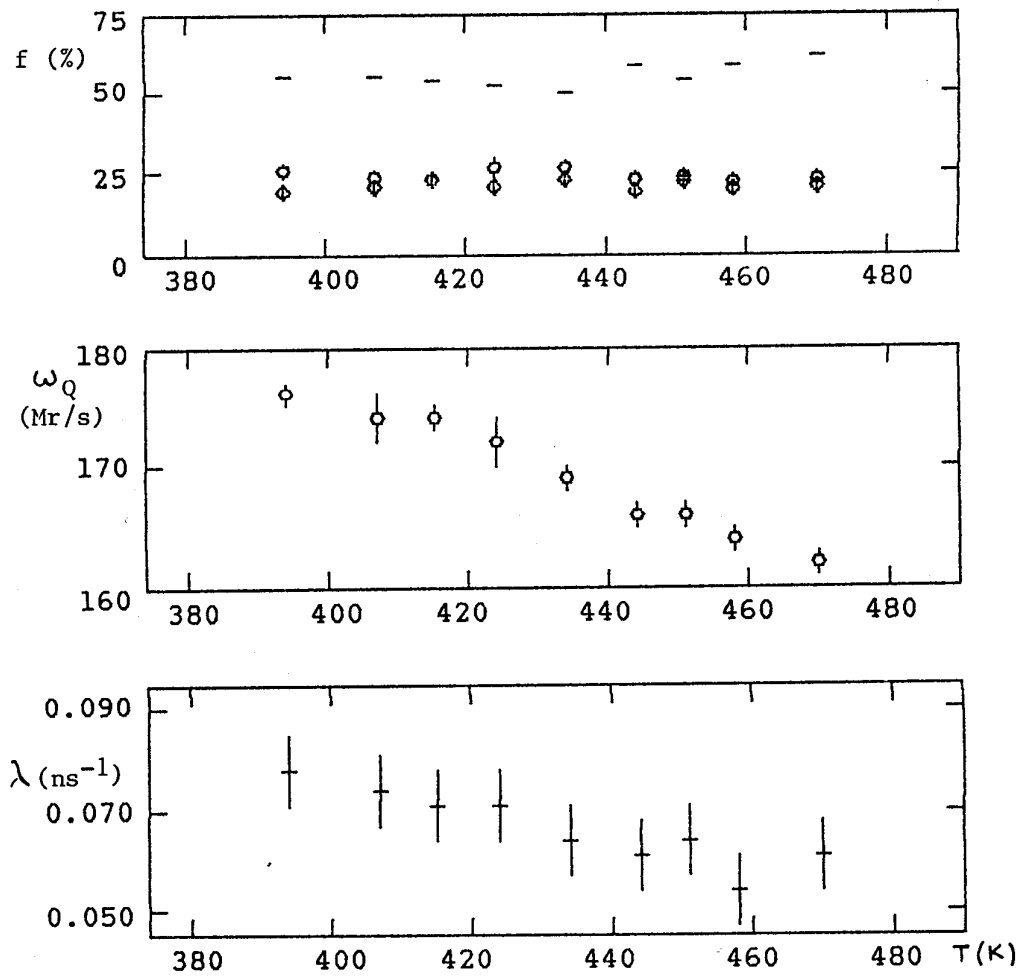


Fig.IV.7. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos en el rango 394-470 K.

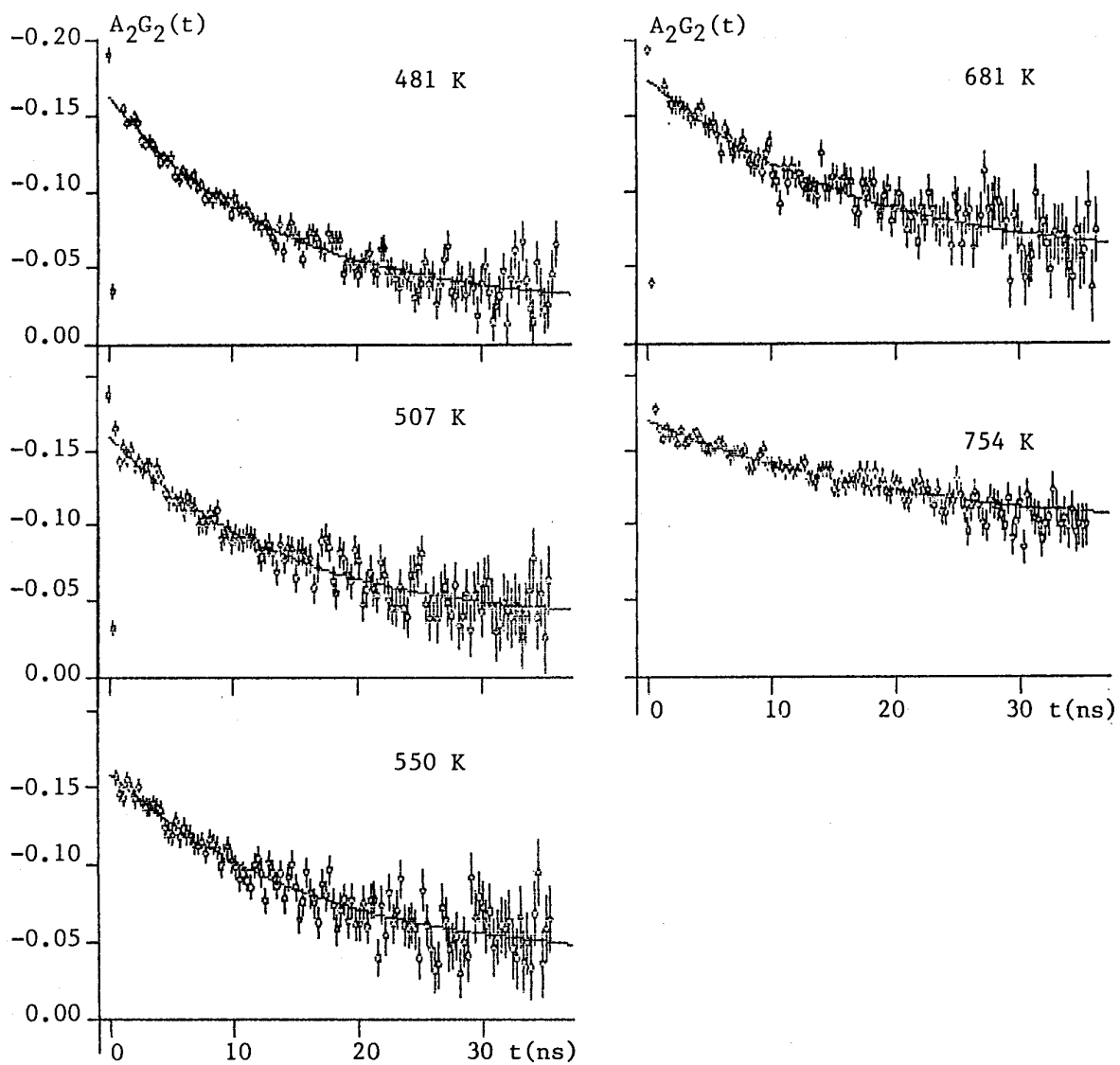


Fig.IV.8.Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 480-800 K.

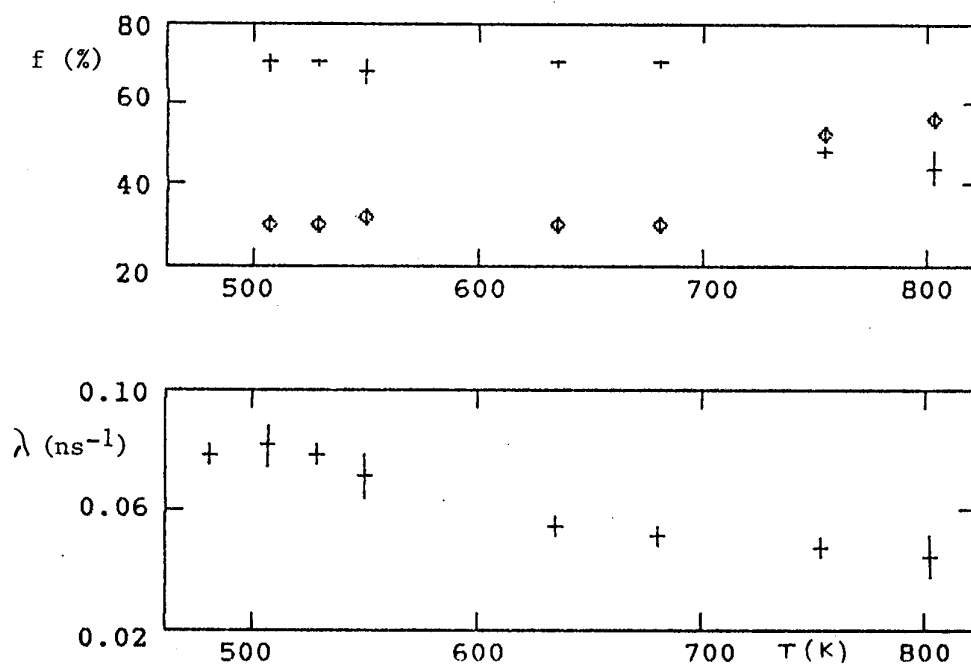


Fig.IV.9.Evolución térmica de los parámetros cuadrupolares en el rango 480-800 K.

$f(\%)$	ω_Q (Mrad/s)	η	$\lambda(\text{ns}^{-1})$
52(1)	44.93 (1.72)	0.25 (0.04)	-
31(9)	45.79 (0.49)	0.25 (*)	0.033
17(2)	187.53 (1.87)	0.93 (0.01)	-

(*):Parámetro fijo.

Tabla IV.1.3.Parámetros cuadrupolares obtenidos a a 293 K, luego de calentar a 880 K.

Por último en la región entre 900 K y 1167 K el movimiento compete con una interacción estática axialmente simétrica de $\omega_Q \cong 77$ Mr/s ($V_{zz} \cong 8 \times 10^{17}$ V/cm².), cuya abundancia va creciendo hasta describir a toda la muestra a 1167 K. La figura IV.10 permite observar este reemplazo en los correspondientes espectros CAPDT.

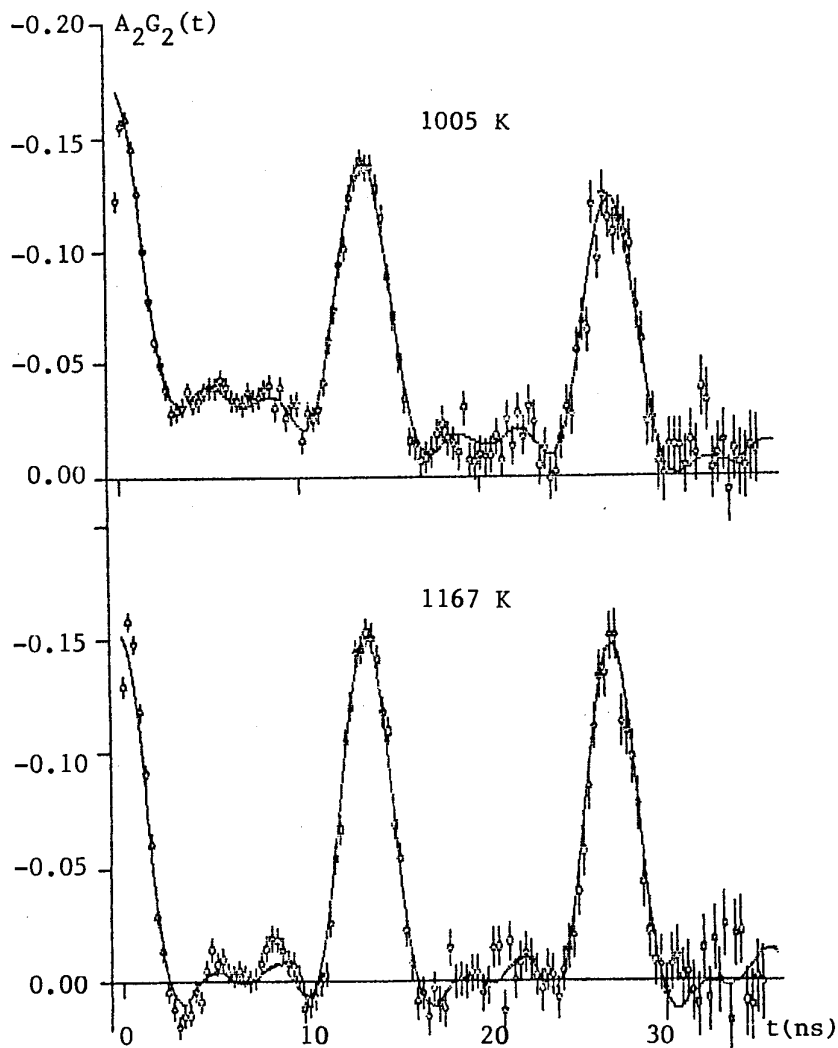


Fig.IV.10. Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 900-1167 K.

Medidas sucesivas realizadas a temperaturas decrecientes desde 1147 K hasta 293 K indicaron la coexistencia de dos interacciones, la estática obtenida a las más altas temperaturas, cuya población disminuye y otra con efectos dinámicos, cada vez más abundante. A temperatura ambiente, a las dos interacciones anteriores, se sumó aquella otra caracterizada por un gradiente de campo eléctrico muy distribuido de $\omega_Q \cong 40$ Mr/s y $\eta \cong 0.25$ que se hallaba presente en los espectros de temperatura ambiente tomados previamente.

IV.1.4 Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de K_2ZrF_7

Los compuestos K_2ZrF_7 y K_2HfF_7 se presentan en la literatura como isomorfos. Debido a esto se esperaba que los parámetros hiperfinos tuvieran un comportamiento térmico similar en ambos compuestos.

En el compuesto K_2ZrF_7 se realizó una medida a 77 K y nueve medidas desde 293 K a 1147 K, a intervalos aproximadamente regulares de temperatura.

En términos generales, existe una única diferencia entre los resultados experimentales obtenidos por la técnica de las correlaciones angulares perturbadas para ambos compuestos y ésta fue la imposibilidad de observar en K_2ZrF_7 la interacción de campo eléctrico muy intenso y asimétrico que está presente en el compuesto de Hf desde 47 K hasta 470 K.

La medida realizada sobre K_2ZrF_7 a 77 K (ver fig. IV.11) permitió determinar las mismas interacciones que para su isomorfo de Hf entre 47 K y 275 K, con excepción de aquella mencionada más arriba.

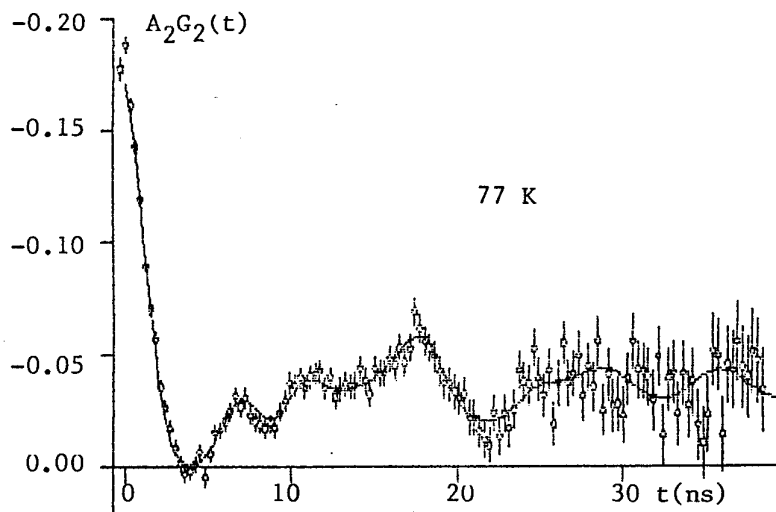


Fig.IV.11.Espectro CAPDT de K_2ZrF_7 , a 77 K.

En efecto, a esta temperatura el 70% de los núcleos experimentan un gradiente de campo eléctrico de $V_{zz} = (7.10 \pm 0.15) 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ($\omega_Q = (67.73 \pm 1.41) \text{ Mrad/s}$), $\eta = (0.10 \pm 0.07)$ y el 30% restante interactúan con un gradiente de campo eléctrico de componente mayor $V_{zz} = (9.62 \pm 0.08) 10^{17} \text{ V/cm}^2$ ($\omega_Q = (91.79 \pm 0.73) \text{ Mr/s}$) y $\eta = 0.52 \pm 0.01$.

A temperatura ambiente, al igual que en el caso del K_2HfF_7 , nuevas interacciones reemplazan a las de baja temperatura; la mayoría de las sondas sienten un gradiente de campo eléctrico muy distribuido, donde la frecuencia central de la distribución es $\omega_Q = (43.4 \pm 1.3) \text{ Mr/s}$, ($V_{zz} = (4.55 \pm 0.14) 10^{17} \text{ V/cm}^2$) y $\eta = (0.21 \pm 0.14)$. Por otra parte, para explicar la perturbación de la

porción de núcleos restantes, fue necesario un modelo dinámico del tipo de Dattagupta-Blume que contempla una interacción isotrópica en el marco de colisiones fuertes [18].

En la región de 333 K a 610 K, sólo existen contribuciones dinámicas. El modelo de Abragam y Pound [16] debió ser introducido para describir el movimiento de relajación rápida a que estaba sometida una fracción creciente de núcleos sonda. Esta última va dominando toda la muestra hasta que desde 673 K y hasta 873 K, el 100% de las sondas son perturbadas por un gradiente de campo eléctrico fluctuante de estas características.

En la tabla IV.1.4 se resumen los parámetros hiperfinos determinados en este rango térmico y en la figura IV.12 se muestran los espectros CAPDT a las distintas temperaturas.

T(K)	f(%)	ω_Q (Mrad/s)	η	δ	$\lambda(\text{ns}^{-1})$
293	60(6)	43.4 (1.3)	0.21(0.05)	0.17(0.03)	-
	40(2)	43.3 (*)	0.2 (*)	-	1.47 (0.4)
333	52(2)	43.0 (*)	0.2 (*)	-	1.7 (0.13)
	48(2)	-	-	-	0.103(0.001)
407	43(3)	43.0 (*)	0.2 (*)	-	1.8 (0.23)
	57(3)	-	-	-	0.043(0.006)
468	42(3)	43.0 (*)	0.2 (*)	-	1.97 (0.2)
	58(3)	-	-	-	0.033(0.003)
610	24(7)	43.0 (*)	0.2 (*)	-	2.17 (0.63)
	76(3)	-	-	-	0.017(0.003)

Tabla IV.1.4. Parámetros cuadrupolares ajustados para K_3ZrF_7 a temperaturas seleccionadas.
(*): Parámetro fijo.

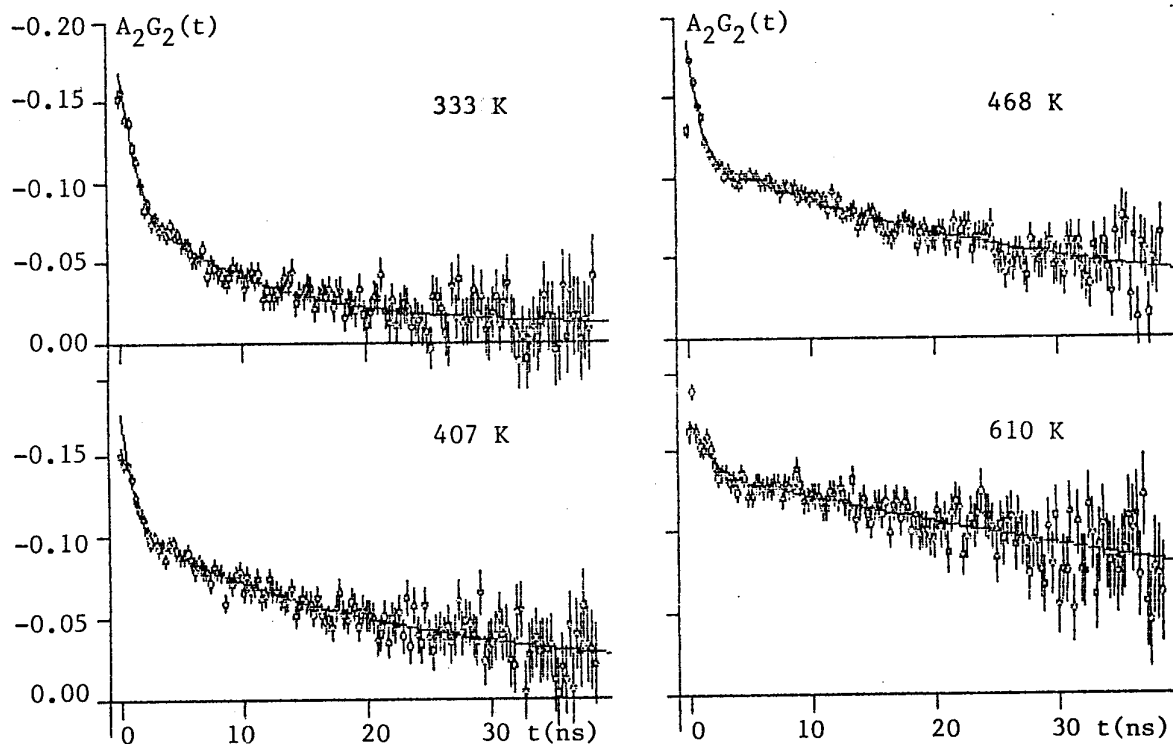


Fig. IV.12. Espectros CAPDT obtenidos a diferentes temperaturas en el rango 293-610 K.

Finalmente, tal como ocurriera en el compuesto de hafnio, a partir de 900 K la interacción dinámica comienza a ser substituida por interacciones estáticas, en este caso dos. Una de ellas está descripta por parámetros cuadrupolares similares a los obtenidos en el compuesto K_3HfF_7 , desde 900 K. Para la otra se obtuvieron los siguiente valores $\omega_Q \cong 90$ Mr/s ($V_{zz} \cong 9.4 \cdot 10^{17}$ V/cm²) y $\eta \cong 0.3$.

El proceso de reemplazo de las interacciones dinámicas por las estáticas se completó a 1147 K. La figura IV.13 muestra un espectro CAPDT a 1147 K donde las nuevas interacciones alcanzaron sus mayores abundancias.

Un espectro CAPDT final sobre K_3ZrF_7 , acusó la

presencia de aquellas interacciones estáticas presentes a las más altas temperaturas de medida, indicando la irreversibilidad de las mismas.

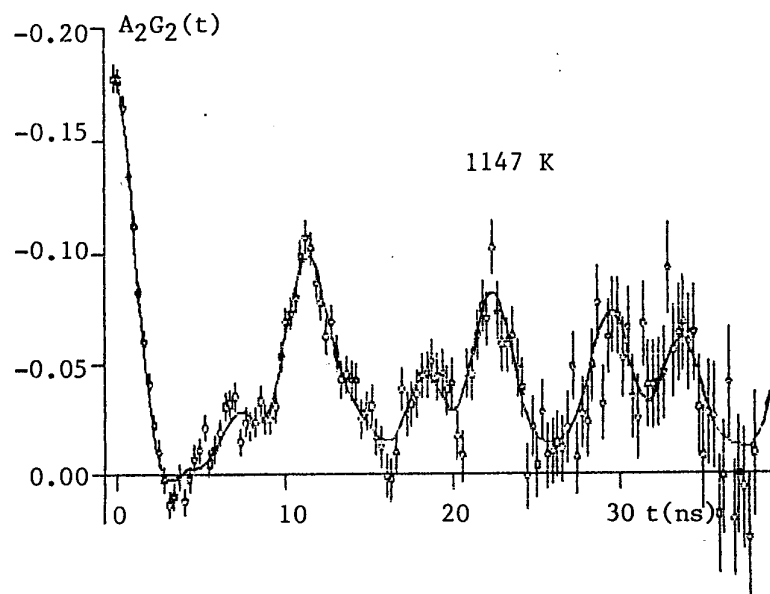


Fig.IV.13. Espectro CAPDT sobre K_2ZrF_7 a 1147 K.

IV.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6

IV.2.1. Difracción de rayos x. Análisis termodiferencial y termogravimétrico

A fin de identificar los compuestos sintetizados, se realizaron espectros de difracción de rayos x sobre muestras inactivas. Los espectros tomados de las muestras de Rb_2ZrF_6 y

Rb_2HfF_6 mostraron todas las reflexiones listadas en las referencias [37] y [38] respectivamente.

Información complementaria sobre cambios sufridos por los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 con la temperatura fue obtenida mediante análisis termodiferenciales (ATD) y termogravimétricos (ATG). Dichas experiencias fueron realizadas en aire a una velocidad de calentamiento de 5 grados/minuto. Los ATG en ambos casos no revelaron pérdida alguna de peso en todo el rango térmico (293 K a 800 K).

En la curva de calentamiento sobre Rb_2ZrF_6 pueden observarse tres picos endotérmicos : a 393 K, 713 K y 743 K. Sólo el último, intenso y nítido, coincide con el reportado por Tananaev et al. [24]. También se observa un pequeño pico exotérmico a 503 K. En la curva de enfriamiento se evidencia un solo pico ancho y asimétrico a 690 K, sugiriendo la reversibilidad de los efectos endotérmicos a 713 K y 743 K superpuestos y con un marcado fenómeno de histéresis.

IV.2.2. Evolución térmica de los parámetros hiperfinos

Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 fueron estudiados mediante la técnica de correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo usando el sistema descrito en la sección II.3, con un tiempo de resolución de 0.75 ns.

En ambos compuestos se realizaron medidas entre 293 K y 800 K. En las tablas IV.2.1 y IV.2.2 se resumen los valores de los parámetros hiperfinos ajustados para el Rb_2HfF_6 y Rb_2ZrF_6 respectivamente.

T (K)	f_1 (%)	ω_{Q1} (Mrad/s)	f_2 (%)	ω_{Q2} (Mrad/s)
293	91(2)	74 (1)	9(1)	20 (1)
413	87(2)	72 (1)	11(1)	10 (1)
501	83(2)	71 (1)	13(1)	10 (1)
547	81(2)	70 (1)	14(1)	12 (1)
576	78(2)	68 (1)	17(2)	14 (1)
674	72(2)	66 (1)	20(8)	17 (1)
706	66(2)	65 (1)	26(1)	17 (1)
726	50(3)	65 (2)	45(6)	18 (1)
739	35(5)	65 (1)	52(5)	15 (1)
746	19(2)	65 (1)	81(4)	0
753	7(1)	67 (2)	92(4)	0
756			100(4)	0

Tabla IV.2.1. : Parámetros cuadrupolares de Rb_2HfF_6

T (K)	f_1 (%)	ω_{Q1} (Mrad/s)	f_2 (%)	ω_{Q2} (Mrad/s)
293	93(2)	74 (1)	6(1)	27 (1)
387	93(2)	73 (1)	7(3)	16 (3)
496	88(2)	71 (2)	11(1)	9 (1)
560	85(2)	70 (2)	15(1)	14 (1)
679	78(2)	67 (1)	22(2)	20 (1)
733	57(2)	66 (1)	43(3)	23 (1)
742	27(4)	65 (1)	68(6)	17 (2)
759	15(3)	65 (1)	78(7)	15 (2)
765	10(2)	64 (1)	87(3)	14 (2)
772	9(1)	62 (1)	89(4)	13 (1)
780	4(1)	65 (1)	89(7)	13 (1)
796			100(8)	12 (1)

Tabla IV.2.2. : Parámetros cuadrupolares de Rb_2ZrF_6

Como puede observarse de los datos presentados, para ambos compuestos fueron necesarias dos interacciones estáticas para explicar los espectros CAPDT. Por debajo de 740 K, los gradientes de campo eléctrico que actúan en ambos sitios son simétricos y monocromáticos (ésto es $\eta = 0$ y $\delta = 0$), mientras que por encima de los 740 K el correspondiente a la más baja frecuencia cuadrupolar en Rb_2ZrF_6 se presentó muy distribuido ($\delta \geq 0.1$) y en Rb_2HfF_6 la interacción se corresponde con una distribución en torno a una frecuencia nula.

La figura IV.14 muestra curvas de rotación de spin para ambos compuestos seleccionadas a diferentes temperaturas.

En la figura IV.15 se presenta la evolución térmica de las fracciones relativas (a) y de las frecuencias cuadrupolares (b). Se observa que, desde 293 K a 500 K, las abundancias relativas permanecen aproximadamente constantes. A partir de 500 K, a medida que se incrementa la temperatura, la interacción más abundante de frecuencia cuadrupolar más alta, comienza a dar lugar a aquélla de frecuencia de interacción más baja. Este proceso de intercambio es gradual y lento hasta que a 700 K se evidencia un intercambio más notable que finalmente se desencadena en forma abrupta en el entorno de los 740 K.

Respecto del comportamiento de las componentes mayores del gradiente de campo eléctrico, V_{zz} , se observa que la frecuencia cuadrupolar más alta (véase el caso del Zr) disminuye gradualmente desde (74 ± 1) Mrad/s a temperatura ambiente hasta (66 ± 1) Mrad/s justo por debajo de 740 K. Sin embargo, la baja frecuencia muestra una evolución térmica más complicada. Aproximadamente a 500 K se evidencia un cambio en la pendiente de

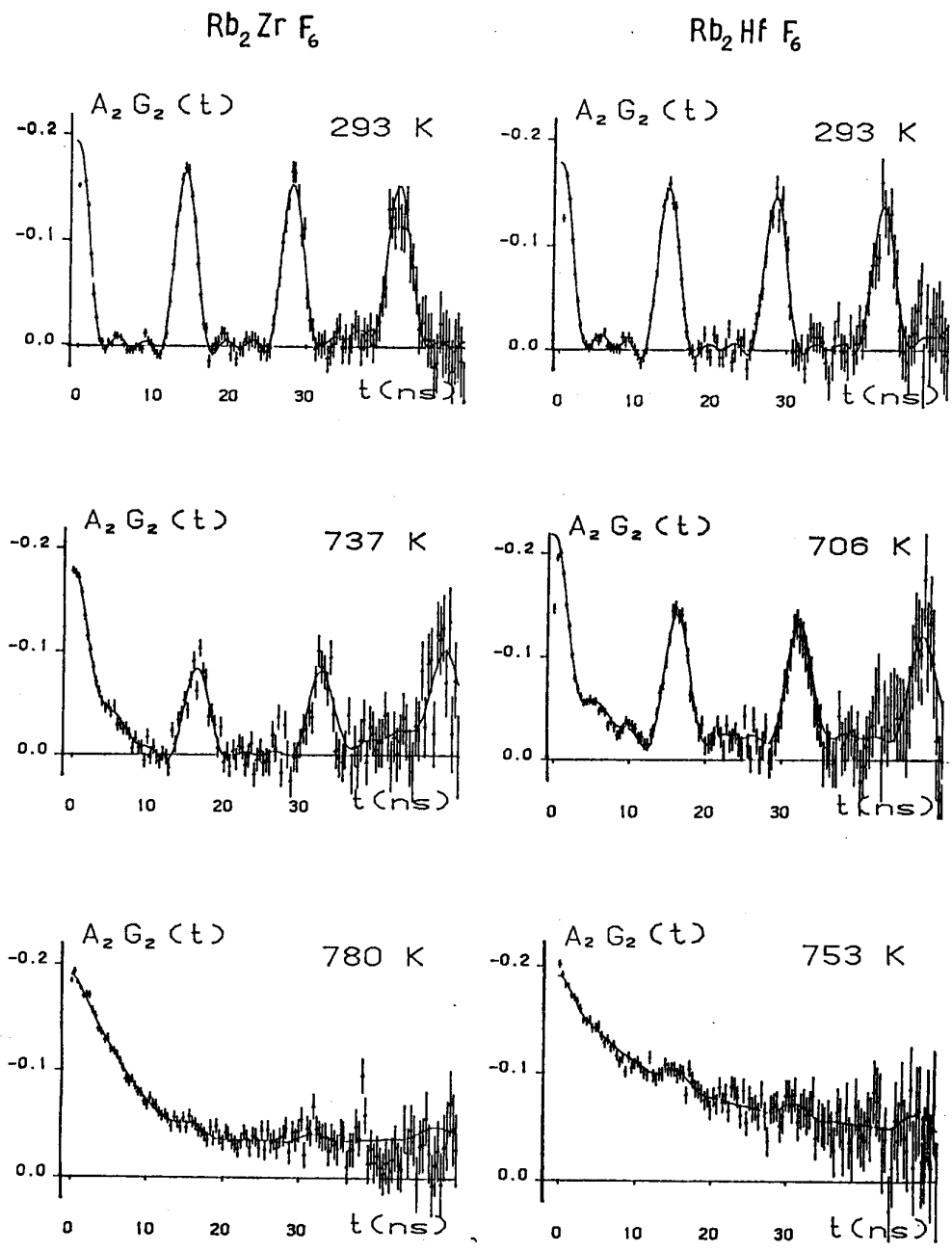


Fig.IV.14. Espectros CAPDT de Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 a temperaturas seleccionadas.

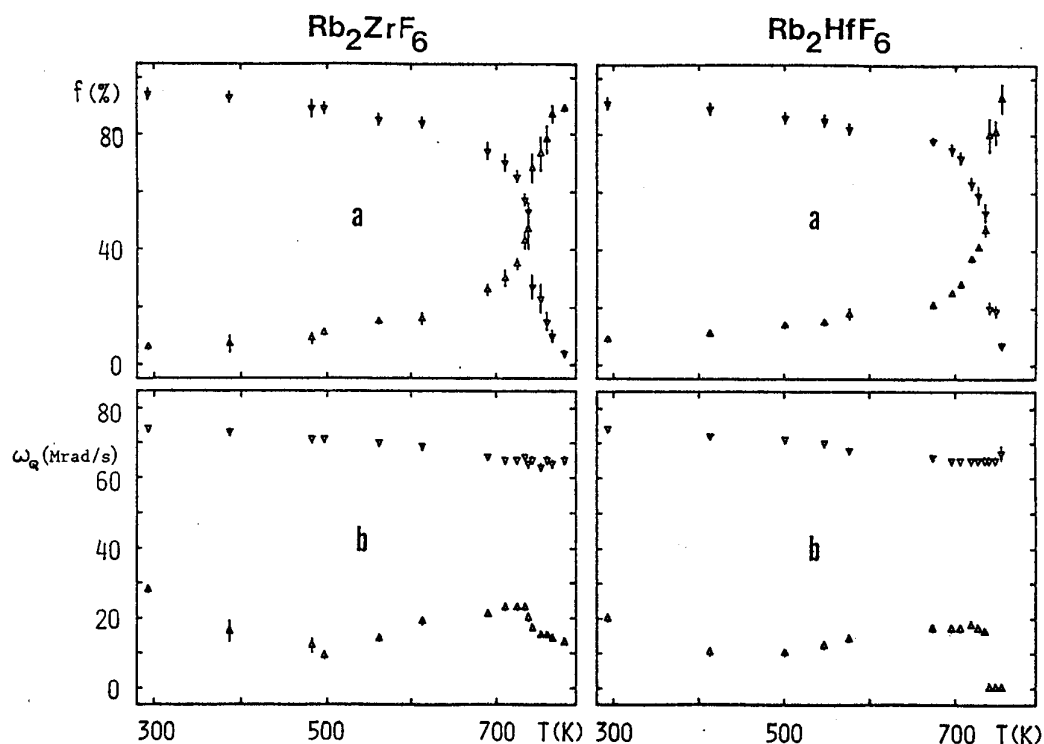


Fig.IV.15. Evolución térmica de las abundancias (a) y de las frecuencias cuadrupolares (b) en Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 . Los símbolos (∇) y (Δ) corresponden a las interacciones de alta y baja frecuencia, respectivamente.

la curva de evolución. A partir de esta temperatura la frecuencia cuadrupolar comienza a aumentar, manteniéndose constante desde los 700 K. Finalmente, aproximadamente a 740 K, cae rápidamente acompañando a los cambios bruscos en las poblaciones citados más arriba.

Las medidas experimentales sobre ambos compuestos se realizaron hasta aquellas temperaturas en las que se completó el reemplazo de una interacción por otra. Un espectro posterior,

tomado sobre Rb_2HfF_6 a 705 K, mostró sólo la presencia de la interacción hiperfina correspondiente a la fase de alta temperatura. Finalmente, enfriando a temperatura ambiente, las curvas de rotación de spin fueron ajustadas con aproximadamente 90% de la interacción caracterizada por la frecuencia cuadrupolar más alta, la cual predominaba originalmente a esta temperatura, y el restante 10% con una interacción de parámetros $\omega_Q = (11.5 \pm 1)$ Mr/s y $\eta = 0$, ($V_{zz} = (1.2 \pm 0.1) 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$) para Rb_2HfF_6 y $\omega_Q = (12 \pm 1)$ Mr/s y $\eta = 0$ ($V_{zz} = (1.3 \pm 0.2) 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$) para Rb_2ZrF_6 .

CAPITULO V

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

V.1. Los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7

V.1.1. Transiciones de fase en K_3ZrF_7 y K_3HfF_7

El estudio de los compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 por medio de las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo que se presenta en el presente trabajo fue realizado fundamentalmente para establecer las transiciones de fase involucradas y sus características, estudiar los movimientos de los iones MF_7^{3-} en la fase de alta temperatura y esclarecer, de ser posible, la estructura de dichos radicales.

Los estudios realizados por otros autores sobre K_3HfF_7 [28-29] son insuficientes para establecer conclusiones acabadas acerca de las transformaciones de fase presentes en este compuesto y sus resultados no son suficientemente confiables debido a la baja resolución de los equipos CAPDT utilizados (3.5 ns y 2.2 ns respectivamente). Debe recordarse que la resolución del equipo experimental utilizado en este trabajo es de 0.75 ns y permite medir frecuencias cuadrupolares correspondientes a gradientes de campo eléctrico de V_{zz} del orden de 20×10^{17} V/cm² con gran precisión.

Por último, la existencia de efectos dependientes del tiempo hace que estos compuestos resulten sumamente atractivos para ser estudiados con la técnica de las correlaciones angulares,

cuya ventana temporal en este caso abarca aproximadamente 60 ns.

Un análisis de los espectros de difracción de rayos x del compuesto K_3ZrF_7 de partida, indicó que el compuesto era una mezcla de dos fases, tetragonal y cúbica, las cuales, siguiendo a Zachariasen [22], podrían ser obtenidas ambas a temperatura ambiente dependiendo del método de preparación. En el caso del K_3HfF_7 , además de la misma mezcla de fases mencionada más arriba, se observó que una parte de la muestra generaba reflexiones adicionales. Durante un tiempo dominó la idea de que se podrían haber deslizado errores de producción, pero nuevos intentos de preparación no pudieron mejorar los resultados. Una comparación de los resultados obtenidos por CAPDT para ambos compuestos K_3ZrF_7 y K_3HfF_7 a temperatura ambiente permite asociar la interacción de gradiente de campo eléctrico muy intenso, monocromático y asimétrico, sólo presente en K_3HfF_7 , a dichas reflexiones adicionales. Este hecho, sumado a que las demás interacciones y su evolución térmica posterior son muy similares en ambos compuestos, descarta la posibilidad de que se trate de la interacción característica de un sitio de las fases tetragonal o cúbica de K_3HfF_7 coexistentes a temperatura ambiente. La observación de la evolución térmica de los parámetros hiperfinos correspondientes a dicha interacción indica que la misma se mantuvo estable desde 47 K hasta 470 K. Resultó sorprendente el hecho que los valores de los parámetros cuadrupolares se correspondieran con aquéllos encontrados para la fase monoclinica del K_2HfF_6 [40], la cual es estable en el mismo rango de temperatura. Esta similitud indujo a pensar que durante la preparación se habría formado hexafluorhafnato de potasio. Sin embargo, esta idea fue descartada

por las siguientes razones: i) en los espectros de difracción de rayos x no existe ninguna evidencia de las líneas de difracción reportadas para la fase monoclinica de K_2HfF_6 en la ref.[33] ; ii) a 470 K , esta porción de muestra deviene parte de la red de K_3HfF_7 (hecho también indicado en el TDA por un pico endotérmico a la misma temperatura) no apareciendo ningún indicio de las fases de más alta temperatura del K_2HfF_6 , de parámetros hiperfinos perfectamente conocidos [39] ; iii) según el estudio CAPDT realizado sobre K_2HfF_6 , la fase monoclinica es irreversible, es decir, no es posible reobtenerla a temperatura ambiente una vez llevado el compuesto por sobre los 470 K. Sin embargo, según se vió en el capítulo anterior, un espectro CAPDT tomado a temperatura ambiente después de la medida a 681 K, reveló la reaparición de la interacción en cuestión.

Teniendo presente todo lo señalado más arriba, se puede sugerir que se trata de complejos aislados de Hf y F originados durante la síntesis del heptafluorhafnato de potasio, cuyos entornos electrónicos son similares al de los iones que constituyen la red de K_2HfF_6 en fase monoclinica. Así es que, aunque observando microscópicamente el gradiente de campo eléctrico en cuestión coincida con el vinculado a dicha fase, es factible que no presente el mismo comportamiento térmico que el compuesto hexafluorado. En la discusión que sigue esta interacción que afecta a un 25 % de muestra de K_3HfF_7 , no será tenido en cuenta y se verá más adelante que no influye sustancialmente en los resultados obtenidos.

Los datos de las medidas por CAPDT para K_3HfF_7 en el rango 47 K a 238 K y para K_3ZrF_7 a 77 K muestran la presencia

simultánea de dos interacciones estáticas cuyos parámetros hiperfinos son prácticamente los mismos en ambos compuestos. Si bien es muy poca la información que existe acerca de la estructura de la fase de baja temperatura, se han asociado dichas interacciones a la fase ortorrómbica reportada por Buslaev et al. para K_9ZrF_7 [28], en la cual existirían dos posiciones inequivalentes desigualmente pobladas para el metal tetravalente en la red. Estos datos concuerdan con los observados por Prestwich et al. a bajas temperaturas para K_9HfF_7 [29]. Sette-Camara [28] encuentra, en cambio, sólo una interacción hiperfina a 77 K, pero esta diferencia podría atribuirse a la muy pobre resolución temporal de su equipo experimental.

Como fuera descripto en la sección IV.1.3 para el compuesto K_9HfF_7 , entre 158 K y 238 K el sitio menos poblado sufre una transición gradual y a partir de 238 K, se vuelca hacia el sitio más abundante. Prestwich et al., a su vez, observaron variaciones en la frecuencia cuadrupolar y el parámetro de asimetría de este mismo sitio aunque no en su población, en la región entre 170 K y 240 K, que vincularon a un "cambio conformacional gradual en la red". Reynhardt et al. [27] también encontraron modificaciones en esta zona de temperaturas, lo que los llevó a proponer que entre 180 K y 263 K los iones ZrF_7^{3-} , con la estructura propuesta por Hampson y Pauling para la fase cúbica, ejecutan movimientos reorientacionales. De todas maneras, independientemente de cuál sea la estructura de estos iones en la fase de baja temperatura, sus datos experimentales indican situaciones dinámicas, donde los tiempos de correlación τ_c involucrados son tan grandes frente a la vida media del nivel

intermedio del ^{181}Ta que las interacciones vistas por la técnica de las correlaciones angulares deben aparecer como estáticas.

Los resultados presentes sobre K_9HfF_7 , entre 158 K y 275 K confirman la existencia de un cambio gradual en la red ya reportado por otros autores pero además, los datos de las abundancias relativas de cada sitio a partir de 238 K permiten afirmar que dicha variación está asociada a que los dos sitios diferentes del Hf de la estructura ortorrómbica se vuelven gradualmente equivalentes. Estas manifestaciones son previas a un cambio estructural. En efecto, en el entorno de 275 K se observa cómo una nueva interacción de gradiente de campo eléctrico muy distribuido reemplaza totalmente a aquéllas asociadas a la fase ortorrómbica. Esta evidencia fue interpretada como una transición de fase sólido-sólido desde la estructura ortorrómbica a una tetragonal, la cual sería isoestructural a la reportada por Zachariasen como una de las dos fases en que es posible producir K_9UF_7 a temperatura ambiente [22]. Por sus características hiperfinas, dicha estructura corresponde a una fase ordenada temporalmente, es decir sin efectos dinámicos, aunque, debido a la gran distribución de frecuencias, con un gran desorden posicional.

El mero conocimiento de las constantes de celda de la red ortorrómbica a 87 K que dan Buslaev et al. [26] no permitió inferir exactamente el tipo de transición a que corresponde el cambio estructural ocurrido a 275 K, aunque la similitud de los espectros de temperatura ambiente tomados inicialmente y luego cuando se subió la temperatura gradualmente desde 47 K indicó que esta transición es reversible.

El hecho de que los compuestos heptafluorados

cristalicen generalmente en una estructura cúbica desordenada llevó a otros autores a caracterizar la transición observada a bajas temperaturas como desde una estructura ortorrómbica a una cúbica [27, 29]. Tarasov y Buslaev [25], en cambio, mediante análisis termodiferencial notaron un efecto endotérmico a 253 K que sugería una transformación de fase pero no especificaron cuáles eran las estructuras involucradas.

Desde 293 K, la interacción cuadrupolar estática que fuera asociada a la fase tetragonal de los compuestos estudiados disminuye a expensas de otra con características dinámicas, hasta desaparecer a 394 K en K_2HfF_7 y a 333 K en K_2ZrF_7 . La interacción fluctuante fue vinculada a la estructura cúbica desordenada. Los fenómenos de relajación involucrados podrían interpretarse como debidos a los movimientos reorientacionales de los iones MF_6^{2-} ($M = Zr, Hf$). Esta suposición estaría en buen acuerdo con Sette-Camara [28] quién vinculó a la fase cúbica con la presencia en aumento desde los 293 K de una interacción dinámica del tipo de Abragam y Pound, que llega al 100 % a los 400 K y que permanece hasta los 573 K, última temperatura de medida.

Esta asignación de la interacción dinámica que se establece desde los 293 K a la fase cúbica está sustentada asimismo por los espectros de difracción de rayos x tomados a temperatura ambiente sobre K_2HfF_7 y K_2ZrF_7 , que acusan ambos la presencia mayoritaria de la fase tetragonal pero también de una cierta proporción de la fase cúbica.

Esta transición de fase tetragonal a cúbica de los compuestos K_2HfF_7 y K_2ZrF_7 que se completa respectivamente a los 394

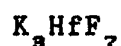
K y 333 K, podría incluirse como un ejemplo más de aquellas transiciones caracterizadas por H. Megaw como involucrando cambio de orientación y posterior rotación de grupos de átomos ("orientation-switching") y por Buerger como de orden-desorden orientacional. (Ver capítulo I). Según la primera autora, aunque el grado de desorden es una función creciente de la temperatura, puede ocurrir que el establecimiento franco del desorden esté marcado por un cambio sutil de pendiente en las curvas de calor específico, que indicaría el comienzo de una región premonitoria previa a la transición de fase. Un examen cuidadoso del ATD realizado sobre K_2HfF_7 , exhibe, en efecto, un leve cambio de pendiente alrededor de los 340 K, cuando en los espectros de CAPDT del mismo compuesto (Ver figuras IV.4, IV.5 y tabla IV.1.2.) la abundancia de la fase cúbica desordenada crece abruptamente desde 25 % a 60 %.

El primer pico endotérmico nítido en el ATD sobre K_2HfF_7 , el cual es vinculado a la transición de fase recién mencionada, es observado comenzar a 410 K, mientras que según los datos de CAPDT esta transformación se completaría entre 383 K y 394 K. No es sorprendente que las modificaciones en las estructuras sean detectadas a temperaturas levemente menores cuando el estudio es realizado por la técnica de las correlaciones angulares que si lo es por análisis termodiferencial, dado que la primera técnica es microscópica pudiendo detectar antes el cambio de fase, cuando en ciertas porciones de la muestra se alcanzan las condiciones de inestabilidad de la fase.

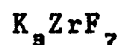
Los resultados hiperfinos indican que la modificación cúbica es estable hasta al menos 900 K en ambos

compuestos. El carácter reversible de esta transición quedó demostrado en el espectro hiperfino tomado a 293 K enfriando desde 681 K, en el cual se observó nuevamente una mezcla de las fases tetragonal y cúbica.

La siguiente tabla lista los gradientes de campo eléctrico característicos de las fases ortorrómbica y tetragonal en los compuestos K_9HfF_7 y K_9ZrF_7 , a temperaturas donde sus poblaciones fueron máximas.



fase	T(K)	$V_{zz}(10^{17}V/cm^2)$	η
ortorrómbica	87	(1) 6.35(0.08)	0.36(0.02)
		(2) 10.08(0.11)	0.61(0.02)
tetragonal	275	5.20(0.10)	0.27(0.06)



fase	T(K)	$V_{zz}(10^{17}V/cm^2)$	η
ortorrómbica	77	(1) 7.10(0.15)	0.10(0.01)
		(2) 9.62(0.08)	0.52(0.01)
tetragonal	293	4.55(0.14)	0.21(0.05)

Finalmente, si bien Tananaev y Guzeeva [24] han reportado que K_9HfF_7 y K_9ZrF_7 funden sin descomposición a 1213 K y

1193 K respectivamente, los espectros CAPDT a temperaturas próximas indican la presencia de interacciones hiperfinas estáticas sin ningún signo hiperfino de efectos dinámicos o fusión. A 1167 K, las curvas de rotación de spin correspondientes al compuesto de Hf evidencian una interacción cuadrupolar nuclear única donde la componente mayor del gradiente de campo eléctrico monocromático y simétrico que actúa sobre las sondas nucleares es $V_{zz} \sim (8 \times 10^{17}) \text{ V/cm}^2$.

Un estudio del sistema KF-ZrF_4 realizado por Novoselova et al. [41], indica que entre las posibles combinaciones que dan lugar a compuestos estables existe una modificación $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ la cual podría formarse a partir de K_3ZrF_7 desde 1121 K.

Teniendo esto en cuenta, se sugiere que el compuesto K_3HfF_7 , isomorfo de K_3ZrF_7 , sufre una descomposición permitiendo la formación de $\text{K}_3\text{Hf}_2\text{F}_{13}$. Este compuesto estaría caracterizado por la interacción hiperfina mencionada más arriba. De todas maneras, para corroborar esta hipótesis serían necesarios estudios de difracción de rayos x en este rango de temperatura. El pico endotérmico en el ATD a 1033 K se vincula a la descomposición mencionada.

Como puede observarse de las espectros CAPDT de K_3HfF_7 de la figura V.1 un descenso gradual de la temperatura desde 1167 K a temperatura ambiente, tomando espectros a temperaturas intermedias, permitió determinar que el proceso de descomposición es parcialmente reversible. En efecto, a temperatura ambiente, las curvas fueron ajustadas con 48 % de la interacción supuestamente asignada al $\text{K}_3\text{Hf}_2\text{F}_{13}$ y el resto a

K_9HfF_7 , 37 % a la fase tetragonal y 15 % de fase cúbica, las dos fases aproximadamente en una relación similar a la original.

Por otra parte, un descenso directo desde 1167 K a temperatura ambiente (Ver fig.V.2) indica que es posible retener hasta el 80 % del nuevo compuesto, mientras que las abundancias relativas de las fases tetragonal y cúbica son aproximadamente iguales. El hecho de que en este último caso, la fracción de K_9HfF_7 en fase tetragonal fuera menor que la obtenida por enfriamiento lento, coincide en cierta forma con lo publicado por Zachariasen [22]. Este, al sintetizar el K_9UF_7 , sólo pudo obtener la fase tetragonal bajando lentamente la temperatura desde la temperatura de fusión mientras que el compuesto estabilizó en la fase cúbica desordenada si el enfriamiento era rápido. Intentos de tomar un espectro de rayos x sobre la muestra activa después de la última medida a temperatura ambiente que arrojó un 60 % del producto de descomposición resultaron infructuosos debido a la pequeña cantidad de muestra disponible.

Una situación similar de descomposición se observa en K_8ZrF_7 aunque, sin duda, la naturaleza del proceso es más complicada. A 1147 K, una nueva interacción con las mismas características hiperfinas que aquella asociada al $K_3Hf_2F_{13}$ se presenta pero ahora acompañada por otra adicional de características hiperfinas totalmente desconocidas.

Un último espectro CAPDT sobre K_8ZrF_7 a temperatura ambiente indicó que la descomposición del K_8ZrF_7 era un proceso netamente irreversible. En efecto, las curvas de rotación de spin sólo pudieron ser ajustadas con aquellas interacciones cuadrupolares asociadas a los productos de descomposición del

K_9ZrF_7 . No pudo encontrarse una explicación para los distintos comportamientos de los productos de descomposición de K_9ZrF_7 y K_9HfF_7 a altas temperaturas.

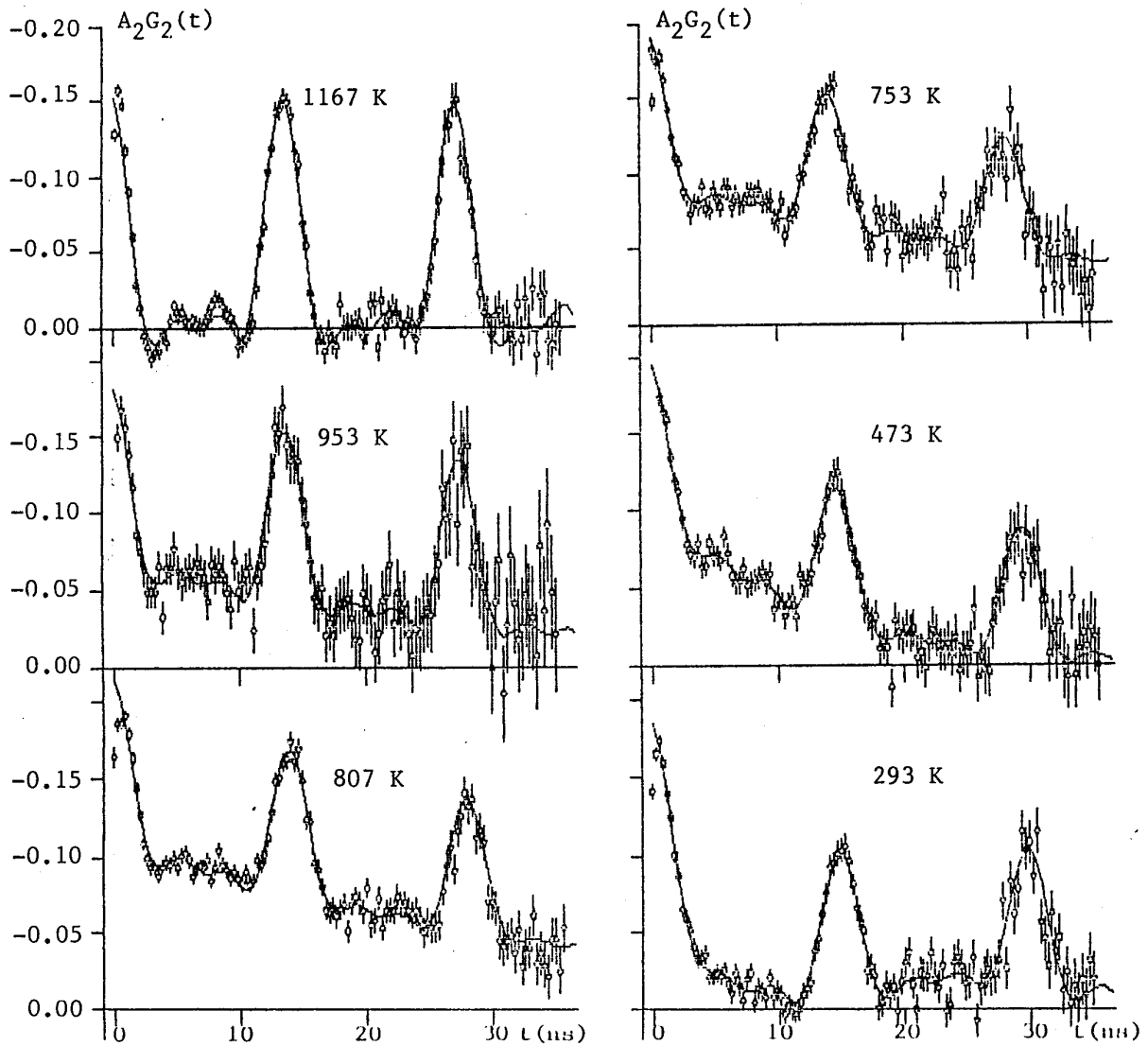


Fig.V.1 Espectros CAPDT obtenidos a temperaturas decrecientes, una vez producida la descomposición.

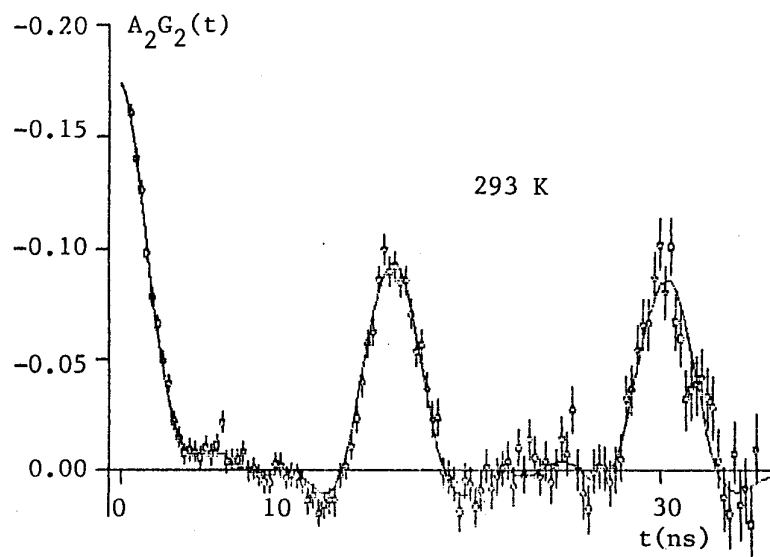


Fig.V.2. Espectro CAPDT de K_3HfF_7 a 293 K enfriando desde 1167 K.

V.1.2. Fase Cúbica: Efectos de relajación

En esta sección serán discutidos los resultados obtenidos a través del estudio de la relajación cuadrupolar en la fase cúbica de los compuestos K_3HfF_7 y K_3ZrF_7 . Todos los análisis se realizaron teniendo en cuenta la información estructural existente sobre la modificación cúbica de ambos compuestos. Como fuera mencionado en la sección III.1.1, existen discrepancias

entre los distintos autores acerca de la posible estructura del ión MF_7^{3-} ($M = Zr, Hf$). Sin embargo, tanto Zachariasen [22] y Hampson y Pauling [21] como Hurst y Taylor [23] coinciden en que la estructura cúbica de estos compuestos heptafluorados es desordenada como consecuencia de reorientaciones al azar de los complejos iónicos MF_7^{3-} .

En oportunidad de la descripción de los resultados obtenidos por medio de la técnica CAPDT, tanto en K_9HfF_7 , como en K_9ZrF_7 , los factores de perturbación asociados a la fase tetragonal son los correspondientes a una interacción con un gradiente de campo eléctrico estático en una fuente policristalina, de la forma

$$G_{zz}^{tet.}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{zn} \cos \omega_n^{tet.} t$$

a partir de los cuales se obtiene el gradiente de campo eléctrico de parámetros V_{zz} y η . En el caso de K_9HfF_7 , los factores de perturbación para la fase cúbica en el rango 293-326 K son del tipo :

$$G_{zz}^{cub.}(t) = e^{-\lambda t} \sum_{n=0}^3 \sigma_{zn} \cos \omega_n^{tet.} t$$

donde, como puede verse, se trata de la misma función $G_{zz}^{tet.}(t)$, modificada por un factor exponencial. La diferencia fue interpretada como que, en este último caso, la dirección del gradiente de campo eléctrico correspondiente al ión fijo cambia con el tiempo originando una interacción fluctuante. De ser así, se entiende que los iones MF_7^{3-} tendrán la misma estructura en las fases tetragonal y cúbica. Zachariasen [22] observa que en la modificación tetragonal los iones heptafluorados forman

bipirámides pentagonales y sugiere que éstas no se deforman en la fase cúbica. Los resultados del presente trabajo corroboran la suposición de que la estructura de los iones MF_7^{3-} ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) en la fase cúbica sería la misma que en la fase tetragonal.

Hurst y Taylor [23], en su estudio por difracción de rayos x sobre K_3ZrF_7 , encuentran una distribución de densidad de átomos de flúor compatible con la existencia de veinticuatro orientaciones equivalentes para el ión ZrF_7^{3-} , lo que motivaría el desorden (Ver fig.V.3). Los espectros CAPDT tomados sobre K_3HfF_7 indican que la interacción asociada a la fase cúbica entre 293 K y 326 K es debida a un movimiento lento. Incorporando la información de Hurst y Taylor, podría pensarse que en este rango térmico tiene lugar una reorientación al azar de los iones MF_7^{3-} según las

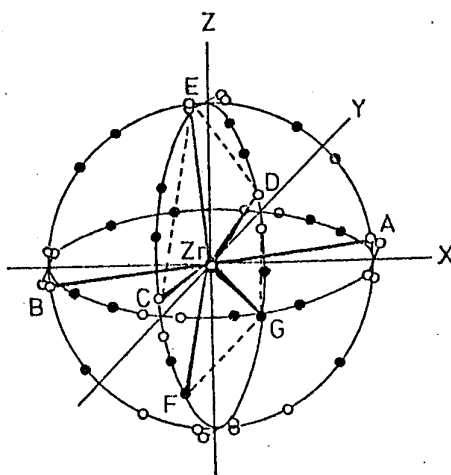


Fig.V.3. Orientaciones equivalentes del ión ZrF_7^{3-} .

veinticuatro posiciones de la figura V.3. De ser así, sería confirmado una vez más lo observado por H. Megaw [4] en transiciones de fase del tipo "orientation-switching" en compuestos que involucran complejos iónicos (como en este caso los MF_7^{3-}), donde el establecimiento del desorden se manifiesta al principio por un cambio de orientación de los iones y recién a temperaturas más altas, por la rotación isotrópica de los complejos iónicos en cuestión.

El modelo de movimiento reorientacional lento debido a Marshall y Meares [17], donde el factor de perturbación está dado por [II.2.24], pudo ser aplicado en esta zona térmica pues se satisface el requisito $\omega_a \tau_c > 1$, que involucra al tiempo de correlación $\tau_c = 1/\lambda$, siendo λ la constante de relajación.

La energía de activación de los movimientos reorientacionales puede ser obtenida a partir de la dependencia térmica de los tiempos de correlación los cuales siguen una ley exponencial de la forma:

$$\tau_c = \tau_\infty e^{E/kT} \quad [\text{V.1.1}]$$

Dado que en el modelo usado τ_c es la inversa de la constante de relajación, puede utilizarse para este fin directamente λ en lugar de τ_c . En la figura V.4 puede verse un gráfico de $\ln \lambda$ en función de la inversa de la temperatura, el cual muestra que la ecuación [V.1.1] se satisface. Un ajuste por cuadrados mínimos permitió obtener una energía de activación $E_a = (0.15 \pm 0.12)$ eV para el movimiento de los iones HfF_7^{3-} entre 293 K y 326 K. El hecho de que este valor de la energía de activación involucre un error tan grande es debido a la difícil

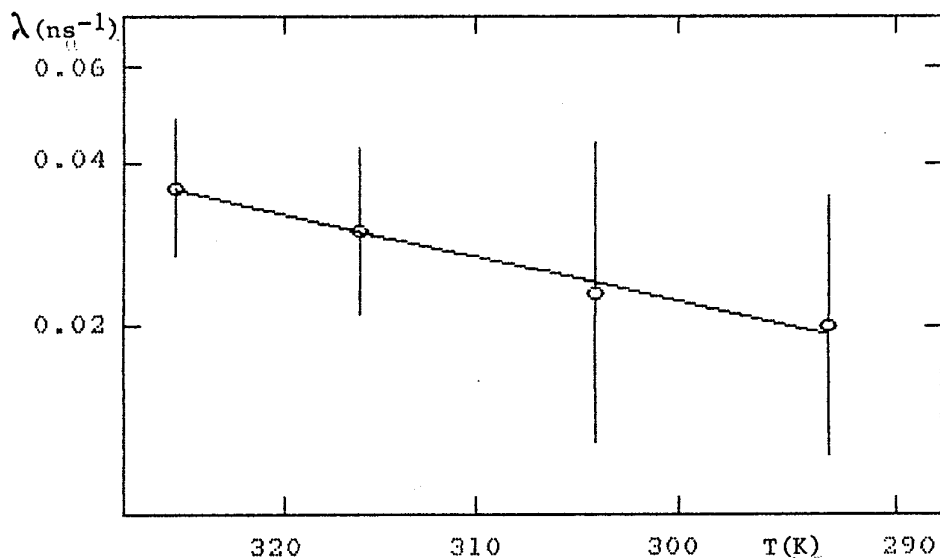


Fig.V.4 Dependencia térmica de la constante de relajación en el rango 293-326 K.

determinación de las constantes de relajación cuando el movimiento es incipiente y sólo afecta al 25 % de la muestra.

A temperaturas mayores que 330 K, los efectos de relajación observados en el compuesto de Hf se corresponden con el modelo de Abragam y Pound [16]. Dicho modelo es válido para moléculas rotando isotrópicamente en el límite de movimiento rápido, de modo que se satisfaga $\langle \omega_a^2 \rangle^{1/2} \tau_c \ll 1$. De los resultados experimentales puede deducirse que la rotación isotrópica de los iones HfF_7^{3-} aparece en los espectros desde 338 K, cuando la transición tetragonal a cúbica está en su última etapa y sólo una

pequeña porción de la muestra (~ 10 %) permanece aún en fase tetragonal. A diferencia de lo que sucede cuando se aplica el modelo de Marshall y Meares, en el caso de relajación rápida la constante λ del factor de perturbación está relacionado a τ_c según la ecuación [II.2.22] que para spin 5/2 toma la forma

$$\lambda = 100.8 \langle \omega_a^2 \rangle \tau_c \quad [V.1.2]$$

De esta manera, para obtener la energía de activación de la reorientación iónica a partir de la variación de τ_c debe conocerse la dependencia térmica del gradiente de campo eléctrico. Sin embargo, de la figura V.5. puede apreciarse que la cantidad $\ln \lambda$ se comporta como una función lineal de la inversa de la temperatura sugiriendo una relación del tipo

$$\langle \omega_a^2 \rangle \tau_c = e^{E/kT} \quad [V.1.3.]$$

En esta figura, dependiendo de la temperatura, se evidencian diferentes energías de activación vinculadas a la rotación isotrópica del ion HfF_7^{3-} . En presencia de pequeñas proporciones de la fase tetragonal (entre 338 K y 383 K) la barrera de energía que debe ser superada para activar el movimiento es $E_a = (0.20 \pm 0.05)$ eV. A más altas temperaturas, cuando la transición tetragonal a cúbica se ha completado, se obtuvieron: $E_a = (0.064 \pm 0.019)$ eV (entre 394 K y 470 K) y $E_a = (0.066 \pm 0.008)$ eV (entre 481 K y 803 K), coincidentes dentro del error experimental. Este hecho indica claramente que el 25 % de muestra que se incorpora a la red de K_9HfF_7 por encima de 470 K no influye sustancialmente en las características dinámicas de los movimientos de los iones en la fase cúbica.

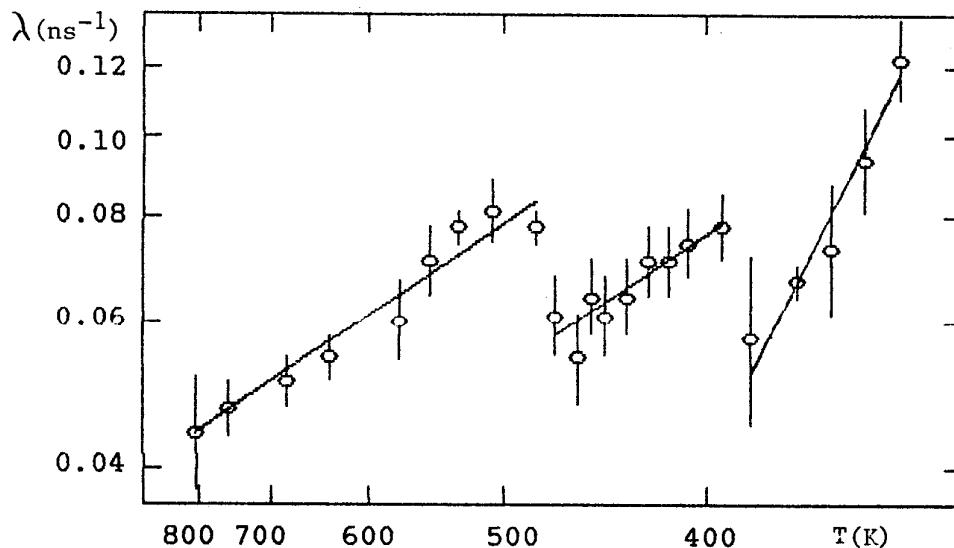


Fig.V.5 Energías de activación de los movimientos reorientacionales vinculados a la rotación isotrópica del ión HfF_7^{3-} .

No existe hasta el momento una razón clara para explicar las discontinuidades que se observan en el gráfico $\ln\lambda$ en función de $1/T$ de la figura V.5. Sin duda este comportamiento indica cambios notables de $\langle\omega_\alpha^2\rangle\tau_c$, tanto entre 383 K y 394 K, cuando la fase tetragonal se transforma totalmente en la fase cúbica, como también entre 470 K y 507 K, rango en que la porción

de muestra ajena a la red de $K_9\text{HfF}_7$ desaparece.

Es posible proponer alguna explicación de estas discontinuidades si se hacen ciertas suposiciones. Dado que, como fuera sugerido al comienzo de esta sección, en las estructuras tetragonal y cúbica los complejos iónicos son los mismos, podría hacerse una estimación de $\langle \omega_Q^2 \rangle$ a partir del valor de la frecuencia cuadrupolar determinada en ausencia de movimiento, es decir en la fase tetragonal. Admitiendo además como despreciable la variación del gradiente de campo eléctrico con la temperatura lo cual implica considerar $\omega_Q \cong 40$ Mrad/s para todas las temperaturas, las discontinuidades en el comportamiento térmico de la constante de relajación estarían vinculadas directamente a modificaciones en los tiempos de correlación de los movimientos reorientacionales. Estos cambios se corresponden experimentalmente con la incorporación de más y más iones HfF_7^{8-} a una situación desordenada generada por la reorientación al azar del eje molecular, hecho que retrasaría la activación de dichos movimientos en tiempos proporcionales a las variaciones observadas del parámetro λ .

De los datos experimentales obtenidos en las medidas del $K_9\text{HfF}_7$ a temperaturas superiores a 383 K puede concluirse que no todos los sitios del Hf en la fase cúbica son equivalentes, existiendo en efecto, una parte creciente de complejos iónicos (50 % a 754 K), que rotan isotrópicamente más rápidamente que los restantes. Dado las características con que la técnica CAPDT detecta este movimiento, ($G_{zz}(t)=1$), no es posible obtener ninguna información sobre las energías de activación asociadas a esta reorientación extremadamente rápida.

Un análisis global de los movimientos iónicos en la

fase cúbica del K_3HfF_7 , conduce a que en un principio, los ejes moleculares de los iones HfF_7^{3-} ocuparían al azar las veinticuatro posiciones posibles descritas por Hurst y Taylor, con un tiempo característico entre saltos menor o igual de 50 ns. A más altas temperaturas los iones rotan isotrópicamente y la interacción detectada corresponde al modelo de relajación rápida de Abragam y Pound. En este caso los τ_c asociados a los movimientos están vinculados a la constante de relajación según la expresión [II.2.22] y es claro que cuando el valor $\langle \omega_Q \rangle^2$ es conocido, puede deducirse el valor de τ_c a partir de los valores de λ directamente. En este trabajo, la suposición de considerar la frecuencia cuadrupolar del campo fluctuante igual a la del gradiente de campo eléctrico determinado en la fase tetragonal permitió la determinación de los τ_c , los cuales deben ser considerados, entonces, sólo como una aproximación. La disminución de λ con la temperatura creciente corresponde así a una disminución similar de τ_c . Entre 336 K y 383 K, el τ_c cambiaría de 0.76 ns a 0.35 ns, mientras que entre 394 K y 470 K disminuiría de 0.48 ns a 0.38 ns.

En el compuesto K_3ZrF_7 , ya a temperatura ambiente los iones ZrF_7^{3-} , de la fase cúbica se reorientan isotrópicamente y su movimiento es más rápido que el de los complejos HfF_7^{3-} a la misma temperatura. De acuerdo al modelo de Dattagupta-Blume usado en los ajustes, el tiempo de correlación para el movimiento del ión de Zr resulta de 0.67 ns, casi dos órdenes de magnitud menor que el correspondiente al ión de Hf, deducido a partir del modelo de rotación lenta.

A 333 K, el compuesto K_3ZrF_7 se encuentra

totalmente en la fase cúbica desordenada. Según puede verse en la tabla IV.1.4. existen dos sitios dinámicos desigualmente poblados lo que sugiere que no todos los iones ZrF_7^{3-} sobrellevan movimientos equivalentes. En efecto, una comparación de los τ_c permitió inferir que, al igual que en su isomorfo de Hf, una fracción creciente de iones ejecuta un movimiento reorientacional más rápido, satisfaciéndose la condición del modelo de Abragam y Pound. Como en el caso de K_2HfF_7 , puede hacerse una estimación de los τ_c obtenidos a partir de este modelo, suponiendo que la frecuencia cuadrupolar de la fase cúbica es la que caracteriza al gradiente de campo eléctrico en los sitios del Zr en la fase tetragonal. Así, el τ_c rotacional para los iones ZrF_7^{3-} resulta del orden de 0.27 ns a 407 K, aproximadamente la mitad de aquél con que se reorientan los restantes iones a la misma temperatura ($\tau_c=0.55$ ns).

Nuevamente admitiendo un proceso de activación para la rotación del eje molecular de los complejos ZrF_7^{3-} , pueden calcularse las energías de activación involucradas a partir de un gráfico de $\ln\lambda$ en función de la inversa de la temperatura (ver figura V.6) Para la rotación más lenta, $E_a = (0.016 \pm 0.010)$ eV y para el movimiento rápido $E_a = (0.11 \pm 0.01)$ eV.

Finalmente, desde 673 K, todos los sitios del Zr son equivalentes y los iones ZrF_7^{3-} rotan isotrópicamente con un τ_c que, dentro de la misma aproximación ($\langle\omega_Q^2\rangle^{1/2} \sim 40$ Mrad.s⁻¹), es del orden de 0.04 ns. Este hecho indica que al igual que en su isomorfo K_2HfF_7 , a medida que se aumenta la temperatura, el movimiento se vuelve mas rápido.

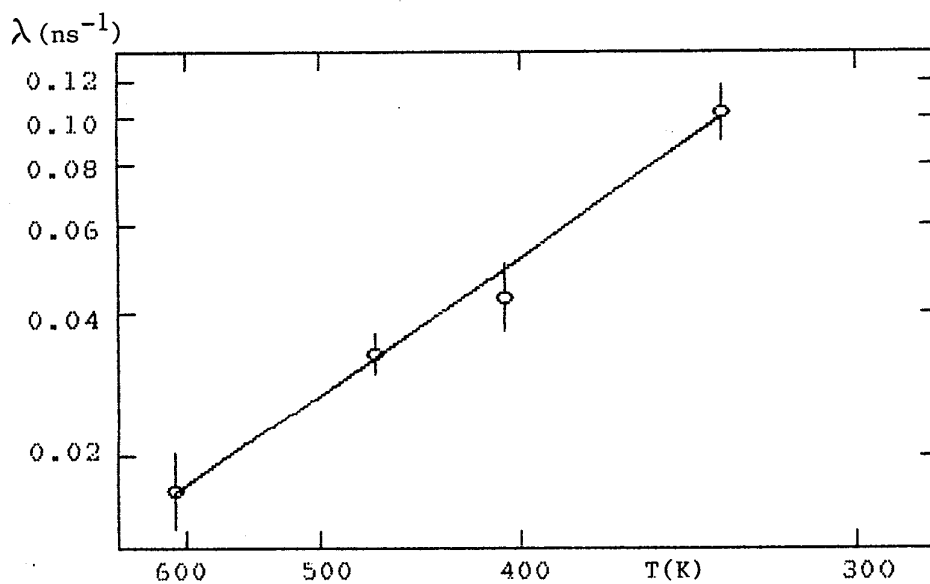
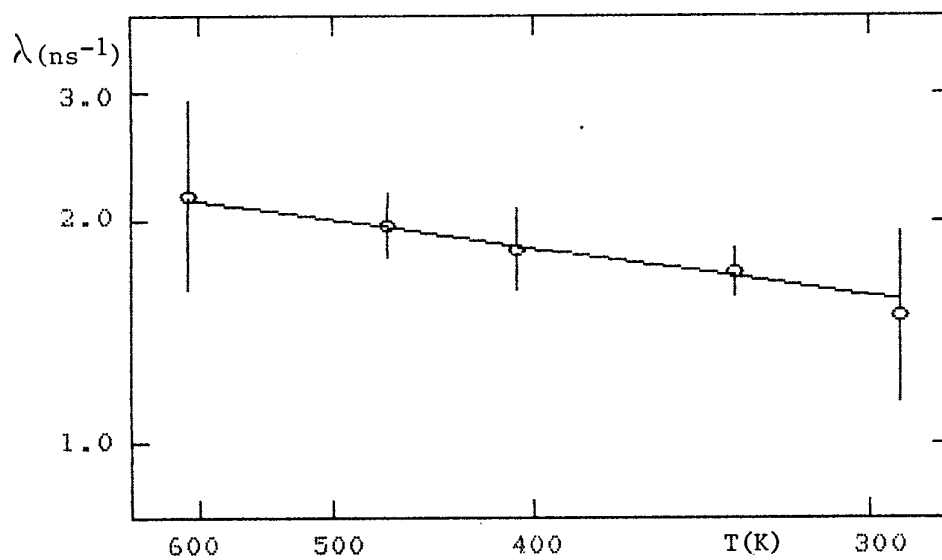


Fig.V.6 Energías de activación de los movimientos reorientacionales vinculados a la rotación isotrópica del ión ZrF_7^{3-} .

V.2. Los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6

V.2.1. La transición $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Hf}, \text{Zr})\text{F}_6 \longrightarrow \beta\text{-Rb}_2(\text{Hf}, \text{Zr})\text{F}_6$

La sección IV.2.2. contiene los resultados experimentales obtenidos por la técnica de las correlaciones angulares diferenciales en tiempo para Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 en función de la temperatura. Allí puede observarse que, contrariamente a lo que fuera reportado por Vasquez et al. [32] en su estudio sobre Rb_2HfF_6 , en el presente trabajo se han determinado dos interacciones cuadrupolares estáticas en cada compuesto habiendo sido imposible asignarle características dinámicas a ninguna de ellas.

Las medidas realizadas sobre Rb_2ZrF_6 revelaron una marcada similitud con aquéllas correspondientes al compuesto de Hf, confirmándose una vez más, el íntimo isomorfismo entre los compuestos de Hf y Zr.

La figura V.7 muestra el comportamiento de la baja frecuencia de interacción en Rb_2ZrF_6 ahora juntamente con el ATD realizado sobre el mismo compuesto. Es sorprendente la coincidencia entre los efectos térmicos y las modificaciones sufridas por esta frecuencia cuadrupolar durante su evolución con la temperatura. Todas estas modificaciones, según veremos después, pudieron ser vinculadas con la transformación $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr}, \text{Hf})\text{F}_6 \longrightarrow \beta\text{-Rb}_2(\text{Zr}, \text{Hf})\text{F}_6$ reportada por Tananaev y Guzeeva [24] a 743 K y 773 K para los compuestos en estudio.

Dentro del error experimental, la fase α de baja temperatura de ambos compuestos está caracterizada a temperatura

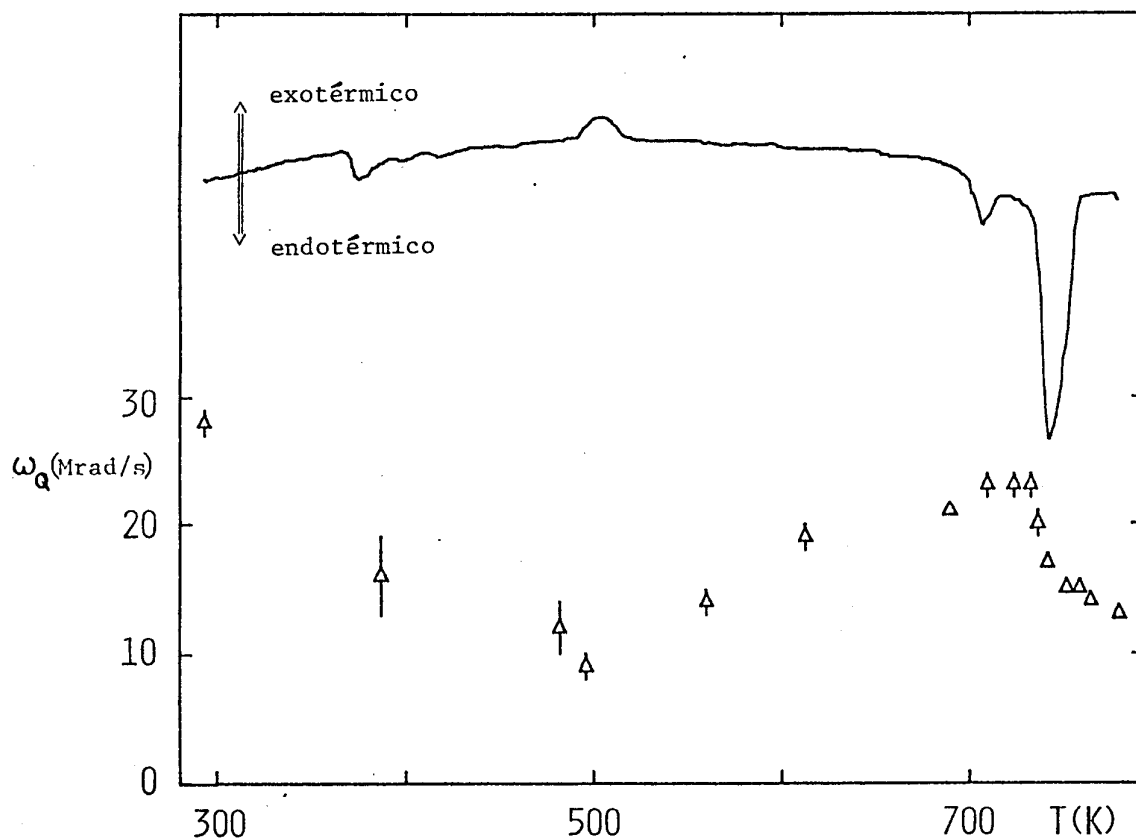


Fig.V.7. Termograma y evolución de la baja frecuencia en Rb_2ZrF_6 . El pico endotérmico cerca de 400 K es debido a humedad en la muestra.

ambiente por el mismo gradiente de campo eléctrico: $V_{zz} = (7.8 \pm 0.2) 10^{17} \text{V/cm}^2$, $\eta = 0$. Este hecho estaría indicando la similitud de los entornos del núcleo sonda en las redes cristalinas de los dos compuestos isomorfos. A la fase β de alta temperatura le corresponde un muy débil y simétrico gradiente de campo eléctrico ($V_{zz} = (1.5 \pm 0.1) 10^{17} \text{V/cm}^2$, a 759 K) en Rb_2ZrF_6 y una distribución alrededor de un gradiente de campo eléctrico nulo en el compuesto de Hf.

De los dos últimos espectros tomados en el compuesto de Hf a 705 K y a 293 K, luego de haber alcanzado plenamente la fase β , surge que la transición de fase es reversible pero al mismo tiempo presenta efectos de histéresis, ya que a 705 K, aún no se ha producido la inversión

$\beta\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6 \longrightarrow \alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$, y a 293 K aún resta aproximadamente 10 % de fase β , aunque con las características hiperfinas correspondientes a los espectros previos a la transición de fase, en un todo de acuerdo con la interpretación de los cambios observados en el ATD enfriando la muestra desde la fase de alta temperatura.

El comportamiento de la frecuencia cuadrupolar más baja en todo el rango térmico, así como el continuo incremento de la correspondiente abundancia, parece indicar que es posible asociar esta frecuencia a la interacción hiperfina cuadrupolar de la fase de alta temperatura, la cual existiría entonces desde temperaturas muy inferiores a 740 K quizás como una "fase embrionaria".

Como fuera mencionado en el Capítulo I, la mayoría de las transformaciones polimórficas ocurren a través de nucleación y crecimiento, mecanismo que puede tener distintas características, dependiendo de factores como movilidad atómica o heterogeneidades en la muestra. Como veremos a continuación, el comportamiento térmico de los compuestos bajo estudio parece indicar que la transición $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6 \longleftrightarrow \beta\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$ tiene lugar mediante este mecanismo.

En primer lugar se hará la hipótesis de que, tal vez debido al método de preparación, existen inhomogeneidades o

defectos en la red en torno de algunos átomos de Hf, que son los responsables de la interacción menos abundante presente a temperatura ambiente y que no se manifiestan en los espectros de difracción de rayos x debido a su escasa abundancia. En segundo lugar, se supondrá que tales entornos defectuosos sufren una transformación irreversible cerca de los 500 K según acusa el pequeño pico exotérmico del ATD, debido a la cual la frecuencia cuadrupolar asociada a esta interacción, sin cambiar sensiblemente su magnitud, cambia su comportamiento térmico. Estas dos hipótesis llevan de inmediato a sugerir que las inhomogeneidades presentes desde 293 K actúan como centros de formación de núcleos de la fase β , la cual surge irreversiblemente a partir de ellos a los 500 K y crece luego a medida que se incrementa la temperatura (Notar la variación de las poblaciones relativas a partir de los 500 K, en la figura IV.15).

La suposición realizada nos permite explicar los siguientes hechos: i) La continuidad de la función abundancia relativa de la interacción de frecuencia menor; ii) El diferente comportamiento térmico de la frecuencia cuadrupolar baja antes y después de 500 K; iii) La desaparición definitiva de los centros de inhomogeneidades una vez que han dado lugar a la fase β .

Un análisis más detallado del intercambio de poblaciones observado permitió obtener alguna información cuantitativa sobre el mecanismo de la transición en cuestión. Resultó sorprendente encontrar que si la relación $\ln f_{\beta}/f_{\alpha}$, se representa en función de la temperatura recíproca desde 500 K hasta aproximadamente 740 K (temperatura a partir de la cual la transformación se desencadena en forma abrupta y donde aparece el

pico mayor en el ATD), se obtienen las rectas tipo Arrhenius de la figura V.8, que remiten al comportamiento térmico de las constantes de equilibrio de una reacción química.

Está claro de los gráficos que la energía de transformación de la fase $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6 \longrightarrow \beta\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$, la cual puede obtenerse a partir de la pendiente de las curvas de la figura V.8, aumenta considerablemente a una cierta temperatura. En efecto, para la región de bajas temperaturas se determinaron las energías $E = (0.10 \pm 0.01)$ eV y $E = (0.11 \pm 0.07)$ eV, para los compuestos de hafnio y circonio respectivamente. De igual manera para la región de altas temperaturas se encontraron $E = (1.13 \pm 0.13)$ eV y $E = (1.19 \pm 0.13)$, superiores a las primeras en un factor de aproximadamente 10. El encuentro de ambas rectas (en Rb_2ZrF_6 por extrapolación), se da justamente alrededor de los 700 K, donde las poblaciones de las interacciones hiperfinas de ambas fases presentan un cambio notable, la baja frecuencia cambia su comportamiento térmico y el ATD presenta un pequeño pico endotérmico.

De la teoría de formación de fases por el mecanismo de nucleación y crecimiento se sabe que existe una tendencia de los núcleos de la nueva fase a revertir a la fase madre si no han alcanzado el tamaño crítico a partir del cual se hacen estables. El tamaño crítico de los núcleos se incrementa con la temperatura y lo mismo ocurre con la energía necesaria para su formación. Teniendo ésto en mente y además recordando que la mayor parte de la energía necesaria para que ocurra una transición se utiliza en la formación de núcleos, entonces, las curvas de la figura V.8. podrían estar dando información sobre las energías de activación

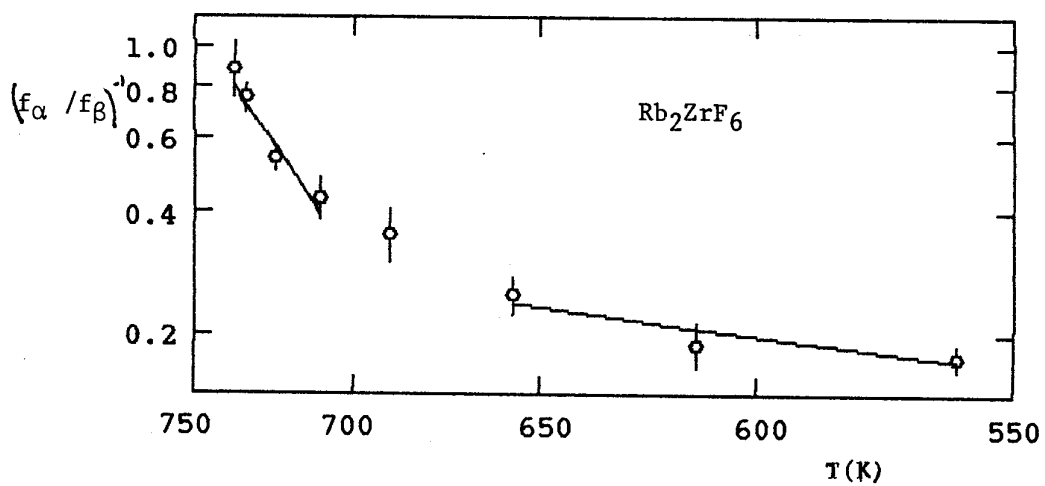
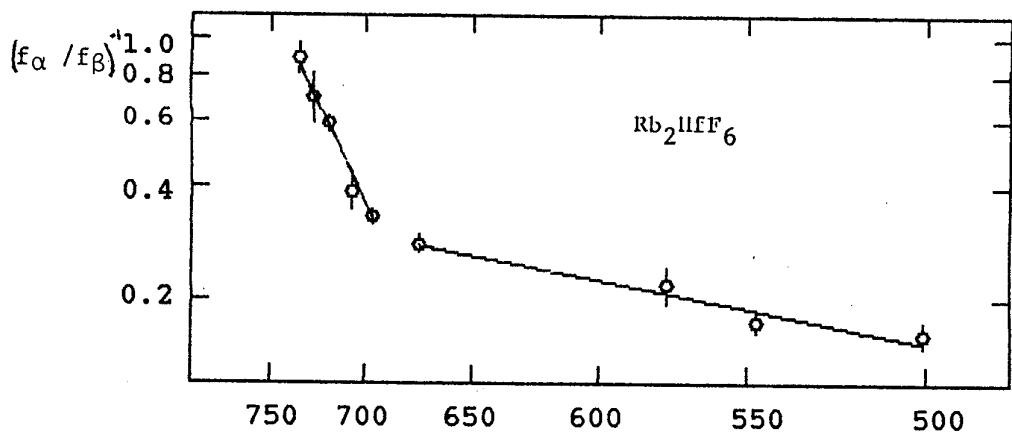


Fig.V.8. Gráfico de $\ln f_\beta / f_\alpha$ como función de la inversa de la temperatura.

requeridas para la formación de núcleos de fase β estables de dos bien diferenciados grupos de radios críticos: uno, con rango de existencia entre 500 K y 700 K, compatible con el hecho que la fase β progrese hasta un 30 % y otro, desde los 700 K, de un tamaño mayor y adecuado para que la fase β crezca libre y rápidamente hasta describir la totalidad del compuesto. Un resumen de las características generales que presentaron las transiciones $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6 \longleftrightarrow \beta\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$ indicaría : a) que son reversibles; b) que las componentes mayores V_{zz} de los gradientes de campo eléctrico que caracterizan a la fase β de alta temperatura son mucho menores que los de la fase α , lo que podría estar indicando una estructura más abierta y c) que se presentan extendidas en temperatura.

Estos datos permitirían en una primera aproximación incluir estas transformaciones dentro del tipo de las llanadas transiciones displacivas que fueran descritas en el Capítulo I. Cabe mencionar que en la transformación monoclinica-ortorrómbica de K_2HfF_6 , la cual fue clasificada como displaciva [40], un estudio CAPDT [39] permitió establecer la misma dependencia térmica de las abundancias relativas de las fases en cuestión que la encontrada en este trabajo.

De todas maneras, para comprobar la hipótesis de que la dependencia térmica tipo Arrhenius pueda ser asociada a transformaciones del tipo displacivas, sería necesario un estudio de difracción de rayos x que aportara información sobre la estructura de la fase de alta temperatura de los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 , permitiendo conocer la relación estructural entre ambas fases.

V.2.2. Cálculos de gradiente de campo eléctrico

Según fuera descrito en la sección II.1.3, el gradiente de campo eléctrico total que actúa sobre los núcleos está dado por

$$V_{zz} = (1-\gamma_{\infty})(V_{zz})_{red} + (1-R)(V_{zz})_{val}$$

En el caso que nos ocupa (cristales iónicos) al no haber electrones de valencia, las cargas que deforman al carozo iónico son los demás iones de la red y el cálculo del gradiente de campo eléctrico se reduce a determinar solamente la contribución de los iones de la red cristalina.

En una primera aproximación, considerando cada ión de la red como un monopolo, lo cual es válido sólo en el caso de cristales puramente iónicos, la distribución de cargas en la red cristalina se reduce a:

$$\rho^{red}(\vec{r}) = \sum_k q_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad [V.2.1]$$

con k variando en cada punto de red.

Así, el cálculo de gradiente de campo eléctrico según un modelo de cargas puntuales implica un cálculo de la sumatoria

$$V_{ij} = (1-\gamma_{\infty}) \sum_k q_k \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \quad [V.2.2]$$

La evaluación de esta serie es complicada debido a la necesidad de tener en cuenta la contribución de muchas celdas unitarias y a su lenta convergencia. Una alternativa para mejorar el método de cálculo se debe a de Wette [42] y consiste en

transformar la suma anterior en dos sumas de rápida convergencia, una realizada sobre la red cristalina real y otra sobre la red recíproca. El programa utilizado fue desarrollado por Vasquez et al. [32]. Tomando como base los datos cristalinos reportados en la referencia [30] para Rb_2ZrF_6 a temperatura ambiente, el cálculo del gradiente de campo eléctrico con la aproximación de cargas puntuales descrito más arriba arrojó los siguientes valores :

$$V_{zz} = 18.7 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2, \quad \eta = 0$$

Aunque el parámetro de asimetría coincide con el valor medido, el valor calculado para la componente mayor del gradiente de campo eléctrico en el sitio del Zr, no está en buen acuerdo con el dato experimental :

$$V_{zz}^{\text{exp}} = (7.8 \pm 0.2) 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

Tampoco dió un buen acuerdo el cálculo del gradiente de campo eléctrico en el sitio del átomo sonda considerando exclusivamente a los primeros vecinos.

Un nuevo cálculo del V_{zz} fue realizado utilizando el modelo de cargas puntuales pero considerando las cargas fraccionarias obtenidas por el uso de un programa basado en un modelo que consiste esencialmente en una combinación lineal de orbitales atómicos en una base no ortogonal y con elementos de matriz dependientes de la transferencia de carga [43]. Como los parámetros necesarios para la aplicación de este programa están tabulados para los átomos de flúor, pero no para los de Rb y Zr y como a los fines prácticos sólo interesa la simetría de los orbitales atómicos de valencia, fue posible estimar las cargas utilizando en cambio los elementos equivalentes K y Ti, de parámetros conocidos. La carga efectiva de cada átomo en el

compuesto Rb_2ZrF_6 fue determinada como de + 1.87e para el átomo de circonio , +0.99e para los átomos de rubidio y $\sim -0.66e$ para los átomos de flúor. Con estos datos resultó que el entorno más cercano de iones rubidios y flúores en el sitio del núcleo sonda produce un gradiente de campo eléctrico de componente mayor $V_{zz} = 8.378 \times 10^{17} \text{V/cm}^2$ y axialmente simétrico. Este valor, muy cercano al determinado experimentalmente, estaría indicando el carácter no totalmente iónico de las ligaduras que vinculan a los iones de flúor y rubidio con el ión metálico central de hafnio o circonio.

CONCLUSIONES

La determinación de las interacciones hiperfinas cuadrupolares nucleares permite el conocimiento de la intensidad, simetría y orientación del gradiente de campo eléctrico, el cual contiene información a escala atómica de la densidad de carga que rodea al núcleo sonda y que caracteriza al sólido investigado. Así, la técnica CAPDT aplicada a la determinación de las interacciones hiperfinas en función de la temperatura proporciona un método microscópico ideal para la investigación detallada de las transiciones de fase térmicas.

En primer lugar, la evolución térmica de las muestras K_9MF_7 (M:Hf,Zr) permitió establecer que, a medida que se incrementa la temperatura desde 47 K, los compuestos sobrellevan dos transiciones de fase, ambas reversibles. La primera de ellas ocurre aproximadamente a 275 K y fue interpretada como la transformación de la modificación ortorrómbica a la tetragonal. La fase de baja temperatura presenta dos sitios inequivalentes. Como proceso precursor a la transición de fase se observó que uno de los sitios mencionados, en un rango de 80 K, desaparece en favor del otro de manera tal que la transformación ocurre en una red de sitios equivalentes. La fase tetragonal presenta un único sitio cuyo gradiente de campo eléctrico es más débil y simétrico que los de la fase ortorrómbica. La segunda transición lleva de la fase tetragonal a la cúbica y se extiende desde temperatura ambiente hasta 394 K en K_9HfF_7 y hasta 333 K en K_9ZrF_7 . La fase cúbica es

estable hasta que los compuestos se descomponen en el entorno de los 1000 K, temperatura inferior a la reportada para la fusión.

En segundo lugar, la determinación de los gradientes de campo eléctrico internos a temperatura ambiente hizo posible esclarecer la controversia sobre la estructura de los complejos heptafluorados MF_7^{3-} de la fase cúbica desordenada de los compuestos estudiados. Los datos obtenidos por difracción de rayos x indicaron en ambos una mezcla de dos estructuras diferentes, tetragonal ordenada y cúbica desordenada. El hecho de encontrar que la interacción hiperfina a temperatura ambiente presentaba dos componentes de igual gradiente de campo eléctrico pero uno de ellos con características dinámicas, sumado al conocimiento que se tenía de la estructura de los iones en fase tetragonal, llevó a inferir que la fase cúbica se establece debido a que los complejos iónicos de estructura de bipirámide pentagonal característicos de la fase tetragonal inician un movimiento de reorientación molecular.

En tercer lugar, la determinación de las características dinámicas de los gradientes de campo eléctrico fluctuantes observados hizo posible:

i) establecer que la transición de fase tetragonal a cúbica posee características de aquellas denominadas de "orientation-switching" u "orden-desorden orientacional". En efecto, se observa que el desorden crece continuamente con la temperatura, que en una primera etapa los iones MF_7^{3-} se reorientan al azar según posiciones equivalentes determinadas y que posteriormente rotan isotrópicamente.

ii) determinar las energías de activación propias de los

movimientos reorientacionales rápidos que tienen lugar en diferentes rangos térmicos. En el caso del compuesto K_9HfF_7 , que fuera estudiado con mayor detalle, se determinaron dos energías de activación, una vinculada al movimiento de los iones en fase cúbica cuando aún subsiste una parte decreciente de fase tetragonal ($E = (0.20 \pm 0.05) \text{ eV}$) y otra que podría ser establecida como la característica de los iones heptafluorados en la fase cúbica ($E = (0.084 \pm 0.02) \text{ eV}$). De la comparación de ambos valores surge que el movimiento está más inhibido mientras coexisten las fases cúbica y tetragonal, reduciéndose la barrera de energía para la activación cuando el compuesto está todo en la fase cúbica.

iii) inferir, a partir de las discontinuidades observadas en la dependencia térmica de la constante de relajación, que el incremento en el número de iones HfF_7^{3-} que se reorientan "frena" el movimiento produciendo un aumento en el tiempo de correlación el que luego recupera su tendencia térmica esperada.

Finalmente, de la comparación de los signos que evidencian el cambio de fase tetragonal a cúbica por técnicas macroscópicas - ya sea por difracción de rayos x (desaparición gradual de las líneas de fase tetragonal con la temperatura) o por ATD (leve cambio de pendiente a 340 K y pico endotérmico nítido en el entorno de los 410 K) - y estos resultados, puede concluirse que la técnica de las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo de alta resolución ha demostrado ser de una gran utilidad en la investigación detallada de transiciones de fase extendidas en temperatura. Asimismo, su sensibilidad frente a gradientes de campo eléctrico fluctuantes ha permitido

caracterizar en algún grado los movimientos de reorientación moleculares que generan la fase cúbica desordenada observada desde temperatura ambiente.

El estudio CAPDT realizado sobre los compuestos Rb_2ZrF_6 y Rb_2HfF_6 indicó una similitud total de los gradientes de campo eléctrico y su comportamiento térmico. Contrariamente a lo reportado por Vasquez et al. para Rb_2HfF_6 usando la misma técnica pero con un tiempo de resolución mayor, las dos interacciones que coexisten desde temperatura ambiente tanto en Rb_2ZrF_6 como en Rb_2HfF_6 son estáticas y no se encontró ninguna evidencia de interacciones dependientes del tiempo. El rápido incremento de las fracciones relativas de uno de los sitios a expensas del otro que tiene lugar a aproximadamente 740 K confirmó la transición de fase $\alpha\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6 \rightleftharpoons \beta\text{-Rb}_2(\text{Zr,Hf})\text{F}_6$ ya publicada por otros autores. Esta resultó reversible y con signos de histéresis.

Asimismo, la evolución térmica detallada de las abundancias relativas de ambos sitios desde temperatura ambiente y en especial de la baja frecuencia cuadrupolar permitió extraer información sobre el mecanismo de formación de la fase de alta temperatura. Los resultados experimentales pudieron ser interpretados suponiendo que en torno a inhomogeneidades de la red que resultaron del método de preparación, se originan embriones de fase β por un proceso de nucleación y crecimiento heterogéneo. La dependencia térmica del cociente de poblaciones f_β / f_α a partir de la temperatura a la cual la fase β comienza a surgir permitió estimar valores de la energía necesaria para la formación de núcleos de tamaño crítico a medida que se incrementa la temperatura.

La comparación de los valores del gradiente de campo eléctrico obtenidos experimentalmente con aquéllos calculados a partir de los datos estructurales del compuesto, permiten determinar la bondad de los modelos teóricos de distribución de cargas en una red cristalina. En el caso del Rb_2ZrF_6 , estos datos son conocidos para la estructura hexagonal de temperatura ambiente y los cálculos realizados en base a ellos condujeron a establecer el carácter no totalmente iónico de las redes cristalinas propias de los compuestos Rb_2MF_6 .

Dos conclusiones finales muy generales pueden ser establecidas del estudio de los cuatro compuestos investigados.

En primer lugar se observa que a medida que la temperatura crece, las nuevas fases que surgen se corresponden con gradientes de campo eléctrico gradualmente más débiles y simétricos, situación seguramente vinculada a que describen estructuras de simetría creciente y, eventualmente, con gradientes de campo fluctuantes debidos a movimientos moleculares reorientacionales característicos de estructuras desordenadas de alta temperatura.

Finalmente, es necesario resaltar que los tratamientos termodinámicos que clasifican a las transiciones según su orden en el marco de una aproximación macroscópica se vuelven de utilidad limitada cuando los procesos son observados a escala atómica. El problema no resuelto de si la aproximación termodinámica es o no válida y en este último caso por cuál otra reemplazarla hace que el interés del estudio de las transformaciones de fase mediante técnicas hiperfinas se centre hoy en cuestiones como lo son describir la naturaleza de las

diferencias estructurales y propiedades físicas a ambos lados de la transición y establecer su variación térmica, investigar las discontinuidades observadas en cualquier propiedad particular y su magnitud y establecer si los cambios estructurales involucran desorden y cuál es su naturaleza. Este trabajo de tesis constituye una contribución en esta dirección.

Referencias

1. H. B. Callen, "Thermodynamics", John Wiley, London 1960.
2. L. D. Landau E. M. Lifshitz, "Statistical Physics", Pergamon Press, Oxford, 1959.
3. C. N. Rao y K. J. Rao, "Phase Transitions in Solids", Mc.Graw-Hill, 1978.
4. H. Megaw, "Crystal Structures: A Working Approach". W. B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto. 1973.
5. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley, 1964.
6. A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, Ely House, London W.1, 1970.
7. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, "Mecánica Cuántica no relativista", Vol.3, 2da. edición, Reverté S.A., 1967.
8. L. A. Mendoza Zélis, Tesis, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 1977.
9. R. M. Sternheimer, Phys.Rev. 146 (1966) 140.
10. D. R. Hamilton, Phys.Rev. 58 (1940) 122.
11. H. Frauenfelder, Phys.Rev. 82 (1951) 549.
12. H. Frauenfelder y R. M. Steffen, "Alpha-Beta and Gamma Ray Spectroscopy", North-Holland, Amsterdam (1965).
13. H. H. Rinneberg, Atomic Energy Review 172 (1979) 477.
14. M. Forker, Nucl.Instrum.Meth., 106 (1973) 121.
15. M. Blume, Nuclear Physics A187 (1971) 81.
16. A. Abragam y R. V. Pound, Phys. Rev. 92 (1953) 943.
17. A. G. Marshall y C. F. Meares, J. Chem. Phys. 56 (1972) 1228.
18. S. Dattagupta y M. Blume, Phys. Rev. B10 (1974) 4540.
19. J. A. Martínez, F. H. Sánchez y A. Vasquez. Hyp. Int. 12

- (1982) 279.
20. O. Hassel y H. Mark, Z. Phys. 27 (1924) 89.
 21. G. C. Hampson y L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 2702.
 22. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 7 (1954) 792.
 23. H. J. Hurst y J. C. Taylor, Acta Cryst. B26 (1970) 417.
 24. I. V. Tananaev y L. S. Guzeeva, Inorg. Matter 4, 207 (1968) 170.
 25. V. P. Tarasov y Yu. A. Buslaev, Strukt. Khim 10 (1969) 930.
 26. Yu. A. Buslaev, V. I. Pachamov, V. P. Tarasov y V. N. Zege, Phys. Stat. Sol. 44 (1971) K13.
 27. E. C. Reynhardt, J. C. Pratt, A. Watton y H. E. Petch, Solid. State Phys, 14 (1981) 4701.
 28. A. O. Sette-Camara, Tesis, Université I Grenoble (1971)
 29. W. V. Prestwich, I. A. Cunningham y T. J. Kennett, Hyp. Int. 12 (1982) 329.
 30. R. W. Wyckoff, "Crystal Structures", Wiley-Interscience, New York, 1965.
 31. R. E. Moore, R. E. Thoma, C. J. Barton, W. R. Grimes, H. Insley, B. S. Landau y H. A. Friedman. Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-2548, p.57 (no publicado) 1955-1956.
 32. A. Vasquez, J. D. Rogers y A. Maciel, Phys. Lett. 45A (1973) 253, A. Vasquez, Tesis, Instituto de Fisica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1972.
 33. Nat. Bur. Standards (U. S.) Circ. 539, (1959)8.
 34. H. Viturro, Comunicación Personal.

35. C. Porto López, Comunicación Personal.
36. A. Lerf y T. Butz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 110.
37. G. Teufer, Univ. Hamburg, Germany (1955).
38. H. Insley, Mc.Vay, R. E. Thoma and White "Optical Properties and x-ray diffraction Data for Some Inorganic Fluoride and Chloride Compounds" ORNL-2192. p.45, Tennessee.
39. M. C. Caracoche, P. C. Rivas, J. A. Martínez, A. M. Rodríguez, M. T. Dova y A. R. López García. Phys. Rev. B35 (1987) 5244.
40. H. Saalfeld y W. Guse. Neues Jahrbuch Miner.Abh, 146, 1 (1983) 29.
41. A. V. Novoselova, I. M. Korenev y I. P. Simanov. Doklady Akad. Nauk. SSSR. 139 (1961) 892.
42. F. W. De Wette, Phys Rev. 123 (1961) 103.
43. C. Mirasso y A. Saúl, Comunicación Personal.