
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

*Evolución térmica de los parámetros hiperfinos en compuestos de
alta coordinación.*

TESIS

Marcela Andrea Taylor.
1992

Agradecimientos.

No quiero dejar de agradecer a aquellas personas que tuvieron que ver en el desarrollo de este trabajo:

Sin ninguna duda debo agradecerle todo a Marcelo, quien no sólo me ayudó en mi tesis, sino también me apoyó en los momentos de flaqueza en toda mi carrera. Junto con él quiero agradecerle a Jero, por entender a su manera que mamá tenía "cosas que hacer".

A Toto por enseñarme a llevar adelante un proyecto de investigación y por la paciencia de estos últimos días.

A Pato porque junto con una compañera de tareas encontré una amiga que me acompañó en estos años de trabajo.

A Cris por ser la responsable de formarme en mis primeros pasos como tesista.

A Sergio y Ana dos grandes amigos que me aguantaron buena parte de mis bajones y me ayudaron a tirar para adelante.

A Nolo y su gente por su disposición en arreglar nuestros problemas del equipo en forma rápida y más que eficiente.

Por último a todas aquellas personas que componen el LENIH que hicieron sentir a gusto y que colaboraron en mi formación.

Indice.

1. Introducción.	1
2. Teoría y técnica de las correlaciones angulares perturbadas.	5
2.1 Teoría.	5
2.1.1 El factor de perturbación.	8
2.1.2 Perturbaciones estáticas en muestras policristalinas.	11
2.1.3 Hamiltoniano de interacción.	12
2.1.4 Perturbaciones dinámicas en muestras policristalinas.	17
2.2 Técnica de las correlaciones angulares perturbadas.	
2.2.1 Determinación experimental del	

factor de perturbación.	18
2.2.2 Equipo experimental.	20
3. Estudio de los compuestos $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	
3.1 Introducción.	23
3.2 Preparación de las muestras.	26
3.3 Caracterización del equipo experimental y análisis térmicos.	27
3.4 Resultados y discusión.	29
3.4.1 El $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	30
3.4.2 El $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	41
3.4.3 El $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	50
3.5 Generalidades observadas en los	

compuestos $M^{\text{II}}\text{HfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$).	59
4. Cristalización del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	
4.1 Introducción.	68
4.2 Resultados y discusión.	68
5. Conclusiones.	78
Apéndice. Dependencia de la frecuencia de interacción cuadrupolar con la temperatura.	
A.1 Introducción.	82
A.2 Modelo de Bayer-Kushida.	83
A.3 Modelo del "Flip-Flop"	86
6. Referencias	89

1. Introducción.

Desde hace mucho tiempo el estudio de transiciones de fase y reacciones químicas en estado sólido ha concentrado el esfuerzo de químicos y físicos para llevar a cabo investigaciones que conduzcan a la comprensión del origen de estos fenómenos. En un principio los estudios permitían obtener información desde un punto de vista macroscópico. Recién en los últimos años el avance de la tecnología permitió desarrollar técnicas que aportan información microscópica (o nanoscópica según los alcances de la misma) de estos cambios, entre ellas la técnica de las correlaciones angulares perturbadas. Esta es una técnica que permite determinar los parámetros de interacción cuadrupolar hiperfina entre un núcleo sonda y la distribución de cargas en su entorno inmediato, debido a lo cuál se considera que es una técnica nanoscópica. Las modificaciones en las cargas extranucleares provocadas por diversos factores (por ejemplo la temperatura) inducen cambios en el gradiente de campo eléctrico producido por las mismas. La observación de los cuales permite inferir los procesos que tienen lugar en una muestra. Las características requeridas para que un nivel nuclear constituya una buena sonda para la técnica de correlaciones angulares perturbadas son que: el momento cuadrupolar Q debe ser grande para reflejar en forma apreciable la interacción del mismo con el entorno y el tiempo de permanencia del núcleo en el nivel caracterizado con Q (tiempo de vida media)

debe ser suficientemente largo para que la frecuencia asociada con la interacción pueda determinarse correctamente. Los niveles más usados son el de $E = 247 \text{ keV}$ ($Q = 0,83 \text{ b}$ y $T_{1/2} = 84 \text{ ns}$) del ^{111}Cd (producido a partir de ^{111}In) y el correspondiente a $E = 482 \text{ keV}$ ($Q = 2,53 \text{ b}$, $T_{1/2} = 10,8 \text{ ns}$) del ^{181}Ta (producido por decaimiento β^- a partir de ^{181}Hf). La técnica de correlaciones angulares perturbadas ha sido ampliamente utilizada en estudios de transformaciones en estado sólido como ser, la observación de formación de compuestos a partir de sistemas amorfos desde etapas muy tempranas y la determinación de propiedades internas en la cristalización de sistemas amorfos, en el estudio de transiciones de fase y caracterización de las mismas y está siendo utilizada en forma frecuente en la investigación de reacciones químicas y problemas biológicos. Esta técnica tiene algunas ventajas muy importantes respecto a otras técnicas hiperfinas: se distinguen con facilidad pequeñas diferencias entre sitios ocupados por la sonda, los movimientos reorientacionales del gradiente de campo eléctrico que sean del orden de los nanosegundos, pueden identificarse en forma inequívoca y son claramente distinguibles de distribuciones estáticas del gradiente de campo eléctrico.

En los últimos años se han usado varias técnicas para investigar las propiedades físicas de las sales de fórmula general $M^{\text{II}}B^{\text{IV}}F_6 \cdot 6H_2O$, con M^{II} metal de transición y $B^{\text{IV}} = \text{Si, Ti, Ge, Sn, Zr y Hf}$. Estas técnicas incluyen difracción de rayos x y de neutrones, resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja y Raman, estudios calorimétricos, etc. Los cambios

microscópicos fueron determinados en general con técnicas que observaban dichos cambios desde el metal de transición y en escasas oportunidades desde el metal tetravalente. La estructura de estos compuestos se compone de octaedros de cationes y de aniones empaquetados en forma sencilla. De hecho estos compuestos a temperatura ambiente adoptan una estructura tipo CsCl distorsionada. Los iones que la forman no son en general octaedros perfectos y se encuentran vinculados por puentes de hidrógeno. Las diferencias existentes entre las estructuras de estas sales estarían relacionadas con la naturaleza o tamaño del átomo metálico (M^{II}). Parece ser que la clave de las diferencias podría encontrarse en las características de los puentes de hidrógeno que vinculan cationes y aniones ($O-H\cdots F$). La falta de datos experimentales obtenidos desde el sitio del metal tetravalente y la posibilidad de usar un metal constituyente de estos compuestos como lo es el hafnio como sonda de correlaciones angulares nos condujo a elegir tres sales de esta serie conteniendo a este metal. Se presenta en este trabajo el estudio de las interacciones hiperfinas en $CoHfF_6 \cdot 6H_2O$, $NiHfF_6 \cdot 6H_2O$ y $ZnHfF_6 \cdot 6H_2O$ en función de la temperatura desde 15 K hasta 1100 K. Es el propósito de esta tesis aportar información acerca de la vinculación entre características del metal de transición y del metal tetravalente en relación con la existencia de transiciones de fase. Asimismo se caracterizarán las reacciones químicas observadas.

En lo que respecta a la presentación de este trabajo, en el capítulo 2 se introduce la teoría de las correlaciones angulares perturbadas y se realiza una

descripción del aspecto experimental y los dispositivos típicos de esta técnica.

En el capítulo 3 se detalla la información disponible en la literatura sobre los compuestos de fórmula general $M^{\text{II}}B^{\text{IV}}F_6 \cdot 6H_2O$, y se procede a presentar los resultados obtenidos en las tres sales. En este capítulo se relacionan también los aspectos comunes a los tres compuestos.

En el capítulo 4 se describe por primera vez un estudio hiperfino de un proceso de cristalización a partir de solución en este tipo de sales y se analiza el comportamiento de los parámetros obtenidos.

Finalmente en el capítulo 5 se puntualizan las conclusiones fundamentales del trabajo.

Para explicar el comportamiento observado en estos compuestos a bajas temperaturas se utilizaron distintos modelos teóricos los cuales se resumen en un apéndice ad-hoc.

2. Teoría y técnica de las correlaciones angulares perturbadas.

2.1. Teoría.

La orientación espacial aleatoria de los espines nucleares de una muestra radiactiva da como resultado una distribución isotrópica de la radiación emitida. Si los espines de dicha muestra se encuentran orientados en una dirección preferencial, esta distribución será anisotrópica. Si los núcleos de una muestra decaen emitiendo dos radiaciones sucesivas γ_1 y γ_2 (cascada γ - γ), la observación de γ_1 en la dirección fija \mathbf{k}_1 conduce, a través de la conservación del impulso angular a una distribución de las orientaciones de espin no isotrópica. Así la radiación siguiente γ_2 mostrará una correlación angular con γ_1 .

En la figura 2.1 se muestra un esquema de niveles que representa la cascada y se incluyen en ella las magnitudes de interés para los distintos niveles.

La presencia de campos extranucleares podrá cambiar la orientación del espin del estado intermedio y así perturbar la correlación angular. La determinación de una expresión para la correlación angular perturbada contendrá información de la interacción de los núcleos con estos campos.

Definimos a la función de correlación angular como la probabilidad de que habiendo sido emitida γ_1 en la dirección \mathbf{k}_1 dentro de un ángulo sólido $d\Omega_1$, γ_2 lo sea en la dirección \mathbf{k}_2 dentro de un ángulo sólido $d\Omega_2$ y a un tiempo t después

de la emisión de γ_1 .

Para derivar una expresión para la función de correlación angular, comencemos por considerar la transición $I_i \rightarrow I$, caracterizada por un hamiltoniano H_1 [1,2]. Los elementos de matriz de la matriz densidad

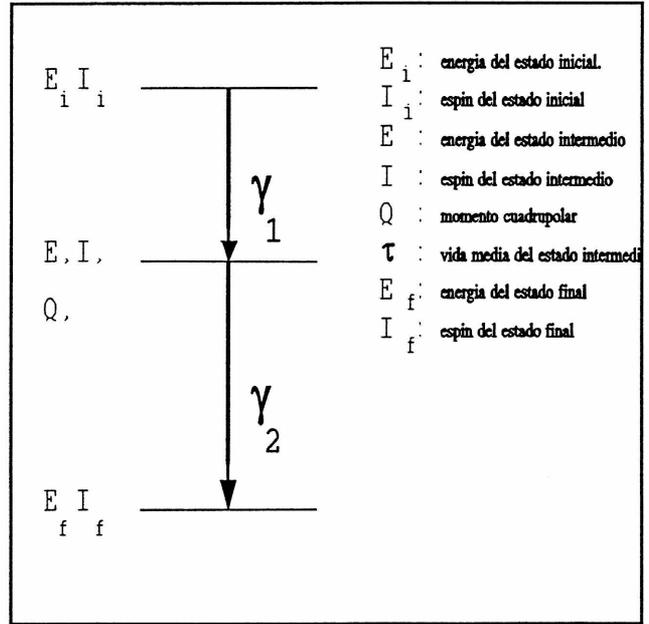


Figura 2.1 Esquema de niveles de una cascada γ - γ .

en el estado intermedio serán:

$$\langle m | \rho(\mathbf{k}_1) | m \rangle = S_1 \sum_{m_i} \langle m | H_1 | m_i \rangle \langle m_i | H^+ | m \rangle \quad (1)$$

donde $\rho(\mathbf{k}_1)$ es la matriz densidad y S_1 incluye la suma sobre las propiedades no medidas de la radiación (por ejemplo la polarización).

La expresión (1) es válida para $t=0$, inmediatamente después de la transición. La evolución del sistema al interactuar con campos extra nucleares durante un tiempo t antes de decaer emitiendo la segunda radiación satisface:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{k}_1, t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(\mathbf{k}_1, t)] \quad (2)$$

siendo $H(t)$ el hamiltoniano de la perturbación.

Introduciendo el operador evolución del sistema ($U(t)$) cuya ecuación de movimiento es:

$$\frac{d}{dt} U(t) = -\frac{i}{\hbar} H(t) \cdot U(t) \quad (3)$$

con solución formal

$$U(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int H(t') dt'\right] \quad (4)$$

podemos escribir a $\rho(\mathbf{k}_1, t)$ como:

$$\rho(\mathbf{k}_1, t) = U(t) \cdot \rho(\mathbf{k}_1) \cdot U^\dagger(t) \quad (5)$$

Al momento de producirse la segunda transición, la matriz densidad tendrá elementos de matriz:

$$\langle m | \rho(\mathbf{k}_1, t) | m \rangle = S_1 \sum_{a, a'} \langle m | U(t) | a \rangle \langle a | \rho(\mathbf{k}_1) | a' \rangle \langle a' | U^\dagger(t) | m \rangle \quad (6)$$

donde a y a' corren sobre todos los subniveles del estado intermedio de la cascada.

Analizando en forma similar la transición de $I \rightarrow I_f$, (ver figura 2.1) el estado final de la cascada quedará descripto por:

$$\langle m | \rho_f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) | m \rangle = S_2 \sum_{b, b'} \langle m | H_2 | b \rangle \langle b | \rho(\mathbf{k}_1, t) | b \rangle \langle b' | H_2 | m \rangle \quad (7)$$

donde b y b' son subestados del estado intermedio. Finalmente la función de correlación angular vendrá dada por la traza de la matriz densidad ρ_f .

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \text{Tr}(\rho_f(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t)) = S_1 S_2 \sum \langle f | H_2 | b \rangle \langle b | U(t) | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle \langle i | H_1 | a \rangle \langle a' | U^+(t) | b' \rangle \langle b' | H_2 | f \rangle. \quad (8)$$

Si definimos $\rho(\mathbf{k}_2)$ en analogía con $\rho(\mathbf{k}_1)$, la expresión de la función de correlación que evidencia separadamente los procesos involucrados en la transición es:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum \langle a | \rho(\mathbf{k}_1) | a \rangle \langle b | U(t) | a \rangle \langle b' | U(t) | a \rangle^* \langle b' | \rho(\mathbf{k}_2) | b \rangle \quad (9)$$

2.1.1. El factor de perturbación.

Utilizando expresiones apropiadas de H_1 y H_2 para calcular los elementos de matriz $\rho(\mathbf{k}_1)$ y $\rho(\mathbf{k}_2)$ obtenemos para los mismos:

$$\langle m|\rho(\mathbf{k}_1)|m\rangle = \sqrt{4\pi} \sum (-1)^{I+m} A_{k_1}(1) \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix} Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) \quad (10)$$

$$\langle m|\rho(\mathbf{k}_2)|m\rangle = \sqrt{4\pi} \sum (-1)^{I+m} A_{k_2}(2) \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m & -m' & N_2 \end{pmatrix} Y_{k_2}^{N_2*}(\theta_2, \phi_2) \quad (11)$$

Los coeficientes $A_{k_i}(i)$ están relacionados con la i -ésima radiación y se encuentran normalizados de tal manera que $A_0=1$. Además k_i varía de 0 hasta k_i^{\max} mientras que N_i lo hace entre $-k_i$ y k_i . Tanto los coeficientes como las cotas dependen de los espines involucrados en la transición y de las multipolaridades de las radiaciones emitidas, siendo en general $k_i^{\max} \leq 4$. Los ángulos θ_i y ϕ_i caracterizan las direcciones de los \mathbf{k}_i con respecto al eje de cuantización z . Con la utilización de las ecuaciones (10) y (11) la función de correlación quedará expresada como:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = 4\pi \sum [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-\frac{1}{2}} A_{k_1} A_{k_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (12)$$

donde G es el factor de perturbación definido por:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum (-1)^{I+a+b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ a' & -a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ b' & -b & N_2 \end{pmatrix} \langle b|U(t)|a\rangle \langle b'|U(t)|a'\rangle^* \quad (13)$$

el cual describe completamente la influencia de las perturbaciones extranucleares.

En ausencia de perturbación la función de correlación angular no perturbada toma la forma

$$W(\theta) = \sum A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (14)$$

donde $A_{kk} = A_k(1)A_k(2)$ es la anisotropía de la cascada γ - γ . Esta situación se presenta con buena aproximación si el tiempo de vida del estado intermedio verifica que $\tau \ll 1/\omega$, donde ω es la frecuencia característica de la interacción. Esto puede entenderse en términos que el tiempo de permanencia del núcleo en el estado intermedio no es suficiente para que este "sienta" la perturbación.

En un experimento real hay factores extra que no se han tomado en cuenta hasta el momento,

-Tanto la muestra como el detector son finitos. Es posible probar que este hecho solo contribuirá con un factor dependiente de la geometría del detector y de su coeficiente de absorción, sin alterar la dependencia funcional del factor de perturbación.

-El equipo experimental posee por una resolución temporal finita, por lo cual existe una probabilidad $P(t-t')$ de detectar radiaciones γ_1 y γ_2 separadas por un tiempo t cuando en realidad fueron emitidas con una separación temporal t' . Este último hecho conducirá a que el factor de perturbación experimental este expresado por:

$$\frac{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)}{G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)} = \frac{\int_0^{\infty} P(t-t') e^{-\frac{t'}{\tau}} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t') dt'}{\int_0^{\infty} P(t-t') e^{-\frac{t'}{\tau}} dt'} \quad (15)$$

$P(t)$ es la llamada función de repuesta temporal. El tiempo de resolución τ_0 está definido como el ancho a mitad de altura de la curva de repuesta del equipo experimental a dos radiaciones simultáneas. La resolución finita del equipo establece una cota superior para la frecuencia de interacción observable expresada mediante la relación $\omega\tau_0 \leq 1$.

2.1.2. Perturbaciones estáticas en muestras policristalinas.

Consideremos que el hamiltoniano de interacción es independiente del tiempo y llamemos D a la matriz de transformación que diagonaliza el hamiltoniano, la ecuación (13) vendrá dada por:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum (-1)^{2I+a+b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ a' & -a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ b' & -b & N_2 \end{pmatrix} \langle n|D|a\rangle \langle n|D|b\rangle^* \langle n'|D|a'\rangle^* \langle b'|D|b\rangle e^{\frac{-i(E_n - E_{n'})t}{\hbar}} \quad (16)$$

El factor de perturbación para muestras policristalinas se obtiene diagonalizando el hamiltoniano en cada microcristal, promediando luego, sobre todas las direcciones del espacio. Así:

$$G_{kk}(t) = \sum (-1)^{2I+a+b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ a' & -a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ b' & -b & N \end{pmatrix} D_{na} D_{nb}^* D_{n'a'}^* D_{n'b'} e^{\frac{-i(E_n - E_{n'})t}{\hbar}} \quad (17)$$

En caso que el factor de perturbación venga dado por la ecuación (17) la función de correlación tomará la forma

$$W(\theta, t) = \sum A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (18)$$

donde θ es el ángulo entre detectores.

2.1.3. Hamiltoniano de interacción cuadrupolar.

Un desarrollo multipolar de la energía de interacción entre el núcleo sonda y el campo debido a la distribución de cargas que lo rodea nos permite encontrar para el hamiltoniano de interacción cuadrupolar la expresión:

$$H = \sum_{m,k} Q_k^m V_k^{m*} \quad (19)$$

donde,

$$Q_k^m = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_n e_n r_n^k Y_k^m(\theta_n, \phi_n) \quad (20)$$

es la componente m-ésima del operador momento cuadrupolar Q_k del estado nuclear. Además e_n es e para protones y es 0 para neutrones, θ_n , ϕ_n y r_n son las coordenadas de la partícula n-ésima,

$$V_k^m = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_n e_n (r_n^{k+1})^{-1} Y_k^m(\theta_n, \phi_n) \quad (21)$$

es la componente m del operador de campo V_k (definido para las cargas extranucleares).

La paridad de las funciones de onda nucleares impone que $Q_{2n+1} = 0$. La suma dada por la ecuación (19) para un espín I está limitada para $k \leq 2I$.

Expresando las componentes del momento cuadrupolar en términos del operador momento angular del estado intermedio, resulta:

$$\begin{aligned}
Q_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \\
Q_2^{\pm 1} &= \frac{eQ\sqrt{6}}{4I(2I-1)} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \\
Q_2^{\pm 2} &= \frac{eQ\sqrt{6}}{4I(2I-1)} I_{\pm}^2
\end{aligned} \tag{22}$$

donde Q es el momento cuadrupolar espectroscópico del estado nuclear intermedio de la cascada.

Las componentes del operador gradiente de campo eléctrico serán:

$$\begin{aligned}
V_2^0 &= \frac{1}{2} V_{zz} \\
V_2^{\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xy} \pm i V_{yz}) \\
V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy})
\end{aligned} \tag{23}$$

Si ahora utilizamos el hecho que el tensor gradiente de campo eléctrico es simétrico, y por lo tanto diagonalizable, y suponemos que para los casos de interés práctico satisface la ecuación de Laplace la ecuación (23) puede reescribirse:

$$\begin{aligned}
V_2^0 &= \frac{1}{2} V_{zz} \\
V_2^{\pm 1} &= 0 \\
V_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \eta V_{zz}
\end{aligned} \tag{24}$$

donde $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ es el parámetro de asimetría. Si los ejes principales son

elegidos de modo que $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ el parámetro de asimetría estará comprendido entre 0 y 1. De esta manera el hamiltoniano de interacción se expresa como:

$$H_Q = \omega_Q \left[3 I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (25)$$

donde $\omega_Q = eQV_{zz}/[4I(2I-1)\hbar]$ es la llamada frecuencia de interacción cuadrupolar.

De existir simetría axial ($\eta=0$) el factor de perturbación resulta:

$$G_{kk}(t) = \sum \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix}^2 e^{-3i(m^2 - m'^2)\omega_Q t} \quad (26)$$

Si definimos ahora,

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & \text{para } I \text{ entero} \\ 6\omega_Q & \text{para } I \text{ semientero} \end{cases}$$

como la menor diferencia de energía entre los niveles $|I, \pm m\rangle$ que resulta del desdoblamiento del nivel intermedio por la perturbación, el factor de perturbación se puede escribir:

$$G_{kk}(t) = \sum S_{kn} \cos n \omega_0 t \quad (27)$$

donde

$$S_{kn} = \sum_{m, m'} \binom{I \quad I \quad k}{m' \quad -m \quad n}^2.$$

Los valores de m y m' , incluidos en la suma son aquellos que satisfacen:

$$|m^2 - m'^2| = \begin{cases} n & \text{si } I \text{ entero} \\ 2n & \text{si } I \text{ semientero} \end{cases}$$

En caso de que no exista simetría axial el cálculo del factor de perturbación conduce a:

$$G_{kk}(t) = S_{k0}(\eta) + \sum_n S_{kn}(\eta) \cos \omega_n(\eta) t. \quad (28)$$

Debido al hecho de que el campo levanta parcialmente la degeneración de los niveles nucleares (conserva la correspondiente a m^2) los términos que contribuirán a la suma en la ecuación (28) en caso de $I=5/2$ (como es el caso del ^{181}Ta) serán tres. Además en la mayoría de los casos en la expresión (18) para la función de correlación contribuyan tres términos dando:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos(\theta)) + A_{44} G_{44}(t) P_4(\cos(\theta))$$

Hasta el momento las expresiones obtenidas lo fueron bajo la hipótesis de que los núcleos radiactivos estaban sometidos a la misma interacción. En realidad las imperfecciones en la red y/o las impurezas son causantes de

variaciones del campo de un sitio cristalino a otro. En general el cambio en el gradiente de un sitio a otro conduce a una distribución en la frecuencia de interacción ω_n en torno al valor para el cristal ideal. Si suponemos que la distribución es Lorentziana el factor de perturbación resultará:

$$G_{kk}(t) = S_{k0}(\eta) + \sum_n S_{kn} e^{-\frac{\delta\omega_n t}{2}}(\eta) \cos \omega_n(\eta) t \quad (29)$$

siendo $\delta\omega_n$ el ancho de la distribución.

Si existen varios sitios inequivalentes en un cristal el factor de perturbación $G_{kk}(t)$ puede escribirse como combinación lineal de los factores de perturbación en cada sitio,

$$G_{kk}(t) = \sum_i f_i G_{kk}^i(t) \quad (30)$$

donde las abundancias relativas f_i , verifican que $\sum f_i = 1$.

2.1.4. Perturbaciones dinámicas en muestras policristalinas.

Si durante el tiempo de vida media del estado intermedio ocurren reorientaciones rápidas del gradiente de campo eléctrico, podría ocurrir que la

dirección preferencial para los núcleos se pierda al emitir γ_2 . Abragam y Pound [3] calcularon el factor de perturbación $G_{kk}(t)$ correspondiente a una fluctuación al azar de la dirección del gradiente de campo eléctrico el cual toma la forma

$$G_{22}(t) = e^{-\lambda_2 t} \quad (31)$$

donde

$$\lambda_2 = \frac{18}{5} \langle \omega_Q^2 \rangle \tau_C (4I(I+1) - 7) \quad (32)$$

y $\tau_C \omega_Q \ll 1$, siendo τ_C el tiempo de correlación entre dos configuraciones diferentes.

2.2. Técnica de las correlaciones angulares perturbadas.

2.2.1. Determinación experimental del factor de perturbación.

La condición que $A_{22} \gg A_{44}$ en la expresión de $W(\theta, t)$ reduce los factores a determinar a dos. La determinación de estos factores en la práctica puede ser llevada a cabo midiendo el número de coincidencias a dos ángulos distintos. En el dispositivo experimental se utiliza con este fin un detector móvil.

Si llamamos $C^M(\theta, t)$ al número de coincidencias γ_1 - γ_2 , siendo θ el ángulo entre detectores y t el tiempo de retardo entre ambas emisiones, podemos establecer una relación entre la función de correlación $W(\theta, t)$ y $C^M(\theta, t)$ dada por [4]:

$$C^M(\theta, t) = A p_1 p_2 \epsilon_1 \epsilon_2 W(\theta, t) e^{-\frac{t}{\tau} + C^A}$$

siendo A la actividad de la muestra (la que se supone constante durante la medida), p_1 es la probabilidad de emisión de γ_1 , p_2 es la probabilidad de emisión de γ_2 respecto de γ_1 , ϵ_1 y ϵ_2 son las eficiencias absolutas de los detectores a las energías correspondientes de γ_1 y γ_2 , respectivamente, y C^A son las coincidencias accidentales no correlacionadas en tiempo provenientes de núcleos diferentes. Las coincidencias reales no serán las medidas ($C^M(\theta, t)$) sino la diferencia entre estas y las coincidencias accidentales (C^A).

La eficiencia del detector móvil puede variar de una posición a otra si se modifica el ángulo sólido subtendido entre el detector y la muestra. Este hecho se puede evitar centrando la muestra y las desviaciones que subsistan corregirse mediante una adecuada normalización de las coincidencias reales. En estas condiciones podemos arribar finalmente a:

$$\overline{A_{22} G_{22}(t)} = 2 \frac{C(180, t) - C(90, t)}{C(180, t) + 2C(90, t)}$$

la curva de rotación de spin o espectro TDPAC (sigla inglesa que corresponde a correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo).

Para obtener la resolución temporal del equipo experimental se estudia el espectro de coincidencia de los fotones provenientes de la aniquilación electrón-positrón en una muestra de ^{22}Na .

2.2.2 Equipo experimental.

Para la realización de las medidas se utilizó un equipo convencional de correlaciones angulares diferenciales en tiempo cuyo diagrama en bloque se representa en la figura 2.2.

En cada una de las ramas, la radiación de la fuente (F) es admitida por el detector (DC) el que se encuentra acoplado a un fotomultiplicador (FM). Los fotones que ingresan al detector son convertidos por el fotomultiplicador en pulsos eléctricos: pulsos de altura proporcional a la energía incidente (pulsos lentos obtenidos de dinodo) y pulsos de rápido crecimiento (obtenidos del ánodo) que se utilizan para indicar los instantes en que ingresa la radiación.

Los pulsos lentos son adaptados en el preamplificador (PA) y amplificados en el amplificador (A) antes de ser seleccionados en energía. El pasaje por el analizador monocanal (M) de un pulso de cierta altura (energía)

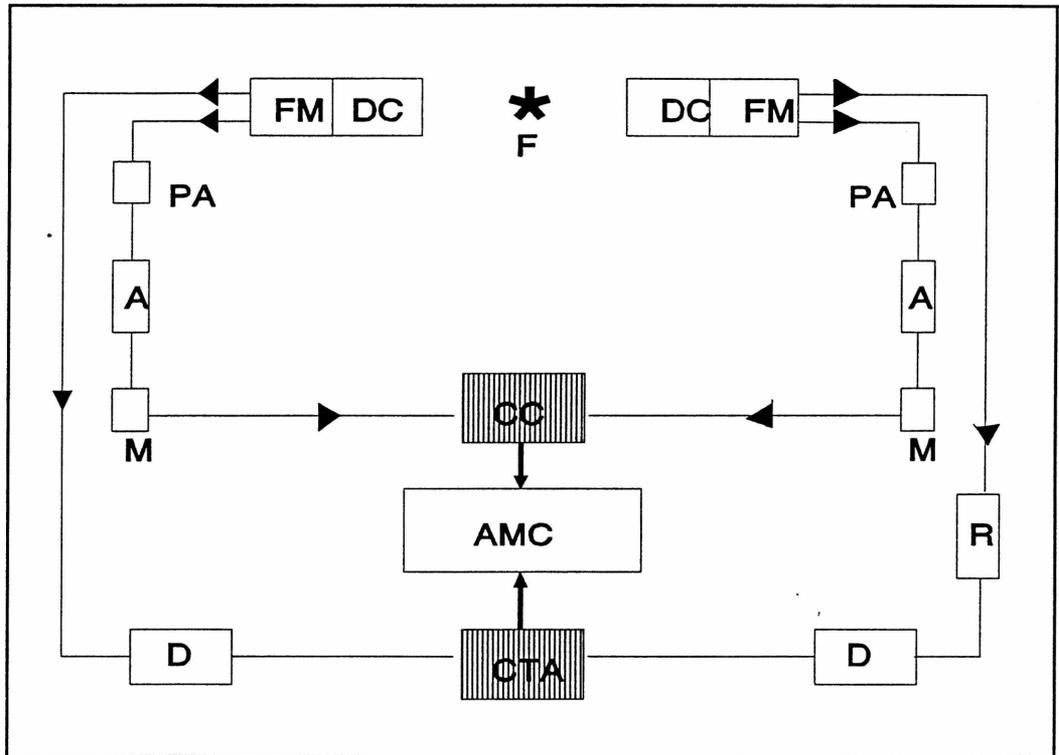


Figura 2.2 Diagrama en bloque de un dispositivo típico de dos detectores.

prefijada, genera un pulso lógico de altura y duración fijas. Esto permite seleccionar en cada rama lenta las radiaciones involucradas en la cascada de interés, es decir γ_1 en una rama y γ_2 en la otra.

Los pulsos de ambos detectores llegan al circuito de coincidencias (CC) donde se genera un pulso lógico cada vez que se superponen los dos pulsos seleccionados. Esta señal es enviada a la entrada del analizador multicanal (AMC) con el fin de admitir únicamente los pulsos de la rama rápida que provengan de la cascada de interés.

Los pulsos rápidos son conformados y discriminados en altura (D) y enviados al convertidor de tiempo en amplitud (CTA) el cual genera un pulso

de altura proporcional al retardo entre las dos señales. De allí este es enviado al AMC, el cual almacena una cuenta en el canal correspondiente a la altura del pulso del CTA. Mediante este procedimiento se construye el llamado espectro de coincidencias $C^M(\theta, t)$.

Con el fin de asegurar que la llegada del pulso rápido de la radiación γ_1 preceda a aquel de la radiación γ_2 se introduce en el circuito correspondiente a este último un retardo (R) apreciable que compense eventuales diferencias en el tiempo de tránsito de los pulsos.

3. Estudio de los compuestos $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.1. Introducción.

Las sales de fórmula general $\text{M}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde M^{II} es un metal de transición (Co, Ni, Zn, etc.) y B^{IV} es un metal como Hf, Zr, Si, etc., han sido estudiadas extensamente en los últimos años en el caso del Si, estableciéndose para ellas la estructura y dinámica interna, así como las transiciones de fase que presentan.

A temperatura ambiente la amplia mayoría de estas sales cristalizan en el grupo espacial $R\bar{3}$ con $Z=1$ [5].

La estructura está compuesta por octaedros empaquetados en un ordenamiento tipo CsCl y ligados entre sí por puentes de hidrógeno [6]. En la figura 3.1 se representa un esquema de esta situación. En general los

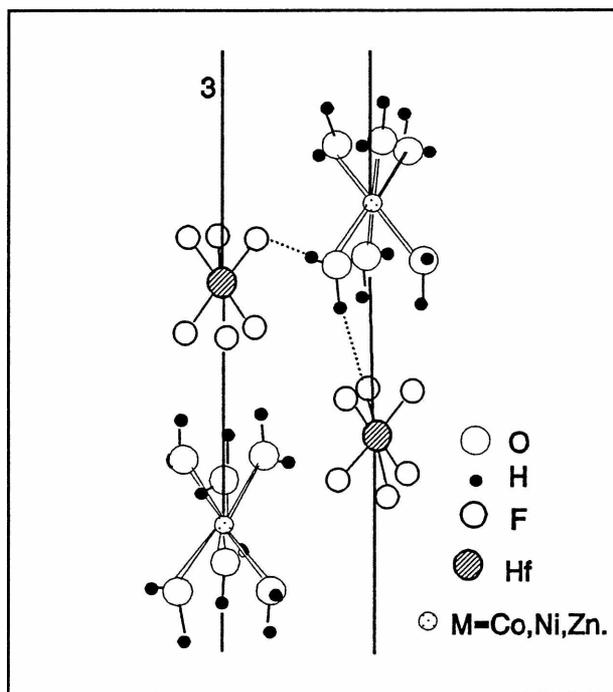


Figura 3.1. Esquema de la estructura de los compuestos $\text{M}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

*Cual sería la
causa del tipo R-3*

*Amplio mucho
la estructura
de amon o
desarmon puente
de H*

octaedros de los cationes hexaaco no son regulares. Este hecho, así como la existencia de puentes de hidrógeno que ligan los complejos, establecen diferencias en el comportamiento térmico de los compuestos. Al enfriarlos, muchos de los miembros de esta familia sobrellevan transiciones de fase a una estructura isomorfa a la del $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7, 8, 9] (grupo espacial $P2_1/c$, $Z=2$ [10]).

Estudios Mössbauer realizados en $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indicaron que durante la transición de fase no se observa ninguna discontinuidad apreciable en el desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q . Por el contrario, en el $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la transformación está acompañada de un salto en ΔE_Q indicando que la misma cambia la simetría local en el sitio del cobalto [11]. Estos hechos, junto con la observación experimental de la desaparición de la transición de fase al reemplazar el Co por Ni o Zn, en el hexafluorsilicato, indican que la misma está directamente relacionada con el metal de transición. Análogamente, el $\text{CoZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presenta una transición de fase a 246 K a una estructura isomorfa a la del $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8] mientras que el compuesto $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ puede ser enfriado a muy bajas temperaturas manteniendo la estructura de temperatura ambiente [12].

Los compuestos hexahidratados fueron muy poco estudiados por encima de temperatura ambiente. Davidovich estableció, (utilizando análisis térmico diferencial (ATD), análisis térmico gravimétrico (TG), rayos x y análisis químicos) para los compuestos que tenía $B^{IV} = \text{Hf}$ que, al calentar estos hexafluorhafnatos se deshidrataban en etapas. El número de etapas dependía del metal

divalente, siendo dos para el $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (con pérdidas de dos y cuatro moléculas respectivamente) y tres para el $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (perdiendo dos moléculas por etapa). Una vez deshidratados, los compuestos anhidros son estables en un amplio rango de temperaturas (aproximadamente entre 573 K y 723 K). A temperaturas del orden de los 1000 K estas sales se descomponen en atmósfera húmeda dando lugar a HfO_2 y $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ [13].

En relación a los compuestos anhidros $\text{M}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_6$, se sabe que su estructura cristalina a bajas temperaturas es hexagonal del tipo del LiSbF_6 (grupo espacial $R\bar{3}$ con $Z=3$). Estas sales experimentan una transición de fase a una estructura cúbica del tipo ReO_3 a temperaturas que dependen del metal divalente y del tetravalente [14]. En la tabla 3.I se resume la información térmica correspondiente a los metales centrales Hf y Zr para cobalto y níquel.

Tabla 3.I

metal tetravalente	Temperatura de transición [K]	
	Co	Ni
Zr	273	390
Hf	338	453

Tanto en la fase de baja temperatura como en la de alta temperatura los iones M^{2+} y B^{4+} están octaédricamente coordinados con los fluores. Los

octaedros de fluor están interconectados por vértices comunes. En la transición de fase el enlace M-F-B, que es acodado en la fase hexagonal, se endereza.

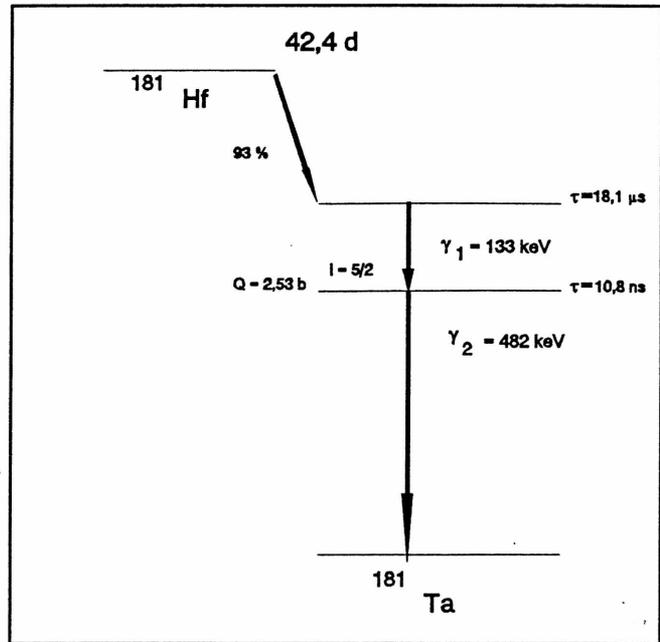
A continuación se detallan los resultados obtenidos con la utilización de la técnica de correlaciones angulares perturbadas en los compuestos $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el rango térmico de 15 K a 1100 K llevados a cabo con la idea de aportar información microscópica de los cambios térmicos que se producen en los mismos.

3.2. Preparación de las muestras.

Los hexafluorohafnatos de Co, Ni y Zn fueron preparados siguiendo a Davidovich [15]. Para esto se disolvió en caliente HfO_2 en ácido fluorhídrico concentrado y se agregaron cantidades estequiométricas de MF_2 en solución, dejando evaporar hasta que secase totalmente. Los compuestos fueron identificados mediante análisis de rayos x. La actividad de ^{181}Hf requerida para la realización de las medidas TDPAC fue obtenida por irradiación con neutrones térmicos. La sonda utilizada es el estado intermedio de la cascada γ - γ de 133-482 keV del ^{181}Ta que se obtiene por decaimiento β del ^{181}Hf . En la figura 3.2 se muestra un esquema simplificado del decaimiento del ^{181}Hf indicándose en la misma las cantidades de interés.

3.3. Caracterización del equipo experimental y análisis térmicos.

Las medidas fueron realizadas utilizando un equipo con dos detectores



de CsF con una resolución temporal de $2\tau = 0,75$ ns en las energías de la cascada del ^{181}Ta . El dispositivo estaba complementado con un horno que calentaba la muestra *in situ* (la estabilidad era de $\Delta T = \pm 1$ K). Las medidas por debajo de temperatura ambiente fueron realizadas en el laboratorio del Dr. H. Saitovich en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas en Río de Janeiro con un equipo de cuatro detectores de NaI ($2\tau = 2,5$ ns). En este caso las muestras fueron montadas en un criógeno de ciclo cerrado de helio.

Los parámetros cuadrupolares ω_Q y η que caracterizan al gradiente de campo eléctrico y el ancho de la distribución de frecuencias δ que caracteriza a la inhomogeneidad del mismo, o la constante de relajación λ (si existe un gradiente de campo eléctrico dinámico) así como las abundancias relativas (si están presentes más de una interacción) se obtienen mediante un ajuste por

desacuerdo con lo determinado por Davidovich [13] (ver tabla 3.II).

Tabla 3.II

Compuesto	T de la 1ra. deshidratación		T de la 2da. deshidratación	
	este trabajo	ref. 13	este trabajo	ref. 13
$\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	374 K	373-433 K	421 K	473 K-497 K
$\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	402 K	413-433 K	452 K	473 K 543 K*
$\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	365 K	353-393 K	404 K	413 K 443 K*

* Indica la temperatura correspondiente a la tercera deshidratación encontrada por Davidovich et al..

3.4. Resultados y discusión.

Antes de realizar cualquier tratamiento térmico, se tomaron espectros TDPAC a temperatura ambiente para verificar que el daño por irradiación fuera irrelevante y a su vez caracterizar los compuestos microscópicamente determinando los parámetros cuadrupolares hiperfinos. En los tres compuestos se encontró una interacción única que correspondía a un gradiente de campo

*como se debe
más a la
por irradiación?*

eléctrico débil (ω_Q aproximadamente 20 Mrad/s), simétrico ($\eta=0$) y no distribuido ($\delta=0$).

A los fines de una mejor exposición de los resultados se describirá en forma separada el comportamiento térmico de la interacción cuadrupolar hiperfina observado para cada compuesto.

3.4.1. El $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En la figura 3.4 se muestran espectros TDPAC característicos de los cambios observados en $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como ya fue mencionado anteriormente, a temperatura ambiente los datos experimentales fueron ajustados con una única interacción (fig.3.4.a). Este cuadro de una única interacción se extendió desde 15 K hasta 343 K, presentando la frecuencia de interacción cuadrupolar un comportamiento

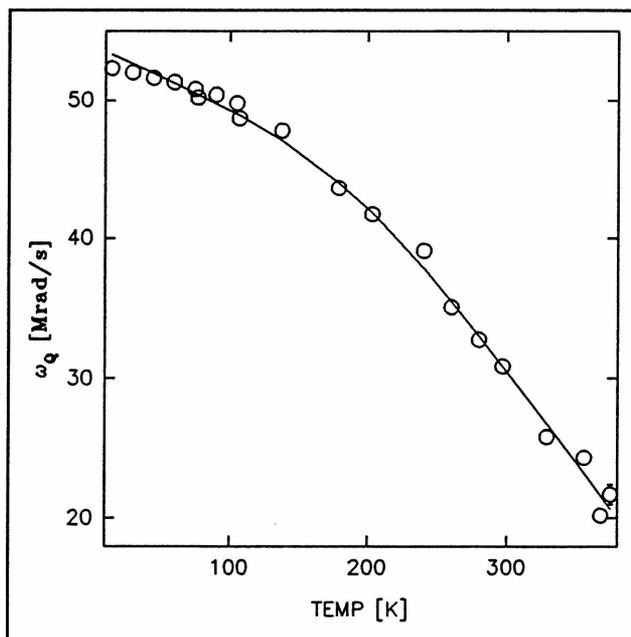


Figura 3.5 Variación de la frecuencia cuadrupolar a bajas temperaturas. La curva representa el ajuste obtenido.

ERRATA:

Corresponde a la figura 3.5

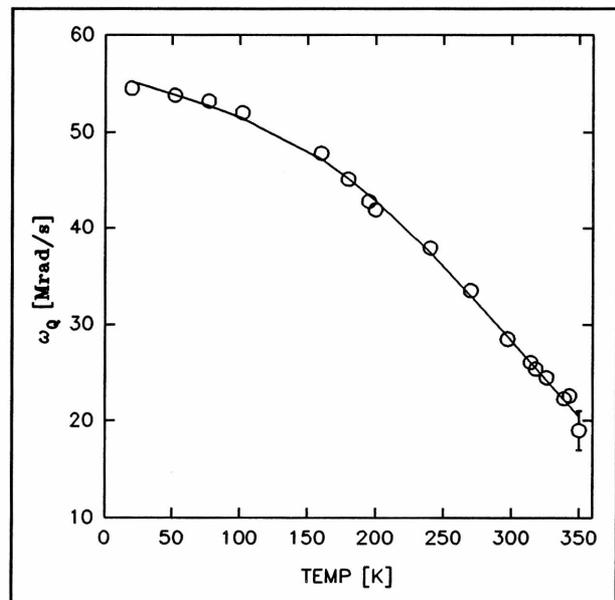


Figura 3.5 Variación de la frecuencia cuadrupolar a bajas temperaturas. La curva representa el ajuste obtenido.

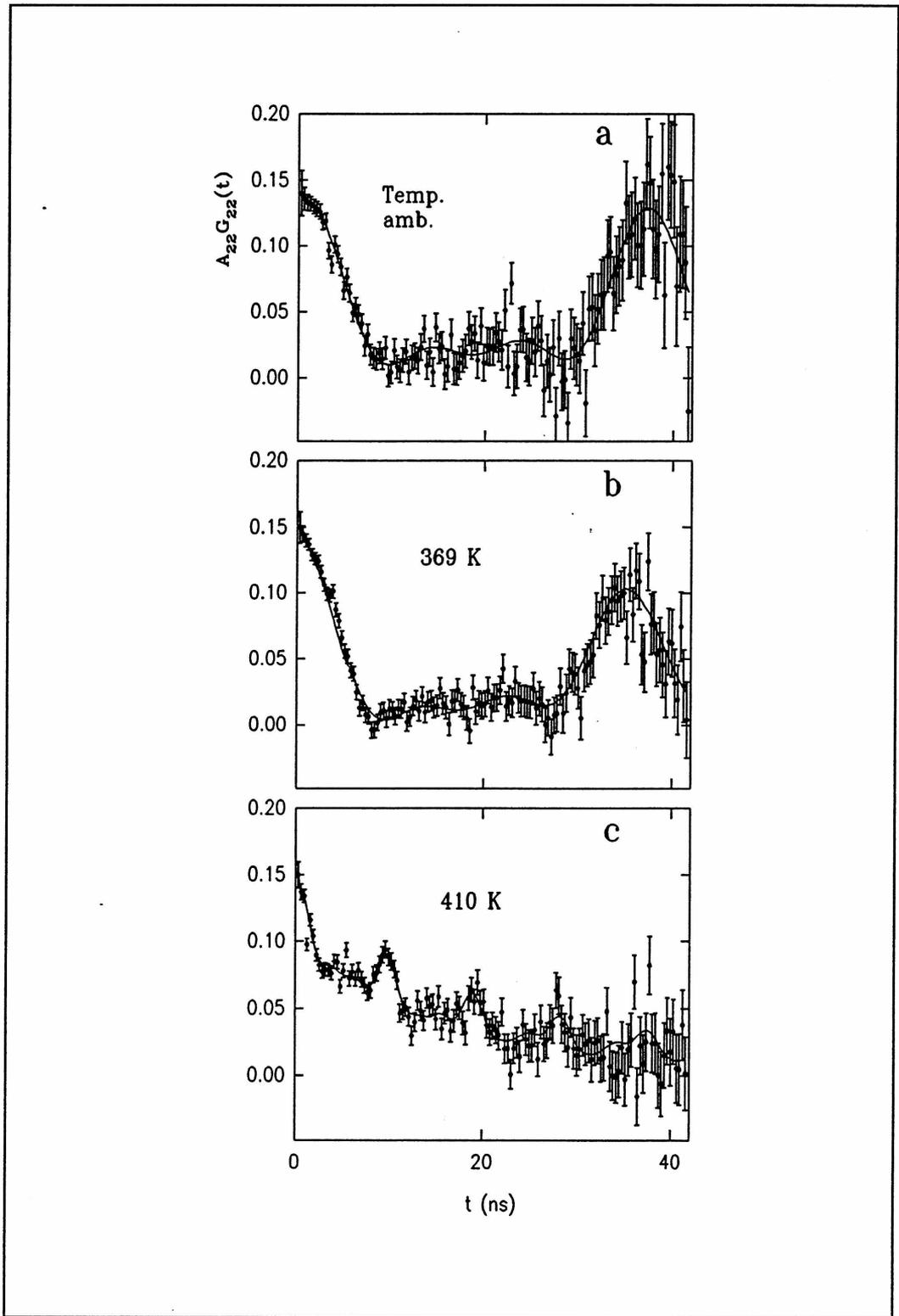


Figura 3.4 Espectros característicos del $ZnHfF_6 \cdot 6H_2O$.

monótono decreciente con la temperatura (ver figura 3.5). El parámetro de asimetría se mantuvo cercano a cero en todo el rango térmico. Este hecho así como la inexistencia de saltos en la frecuencia de interacción cuadrupolar sugieren que el compuesto no experimenta ninguna transición de fase entre 15 K y 343 K. Pocas veces ha sido observado una dependencia tan fuerte en la frecuencia de interacción cuadrupolar con la temperatura (observese que en este rango ω_Q varió en un 50 %).

Para analizar los factores que podrían estar contribuyendo a la variación de la frecuencia de interacción cuadrupolar se estudió en primer lugar el efecto que produciría la expansión térmica de la red sobre la misma. Se hicieron cálculos de gradiente de campo eléctrico con el modelo de cargas puntuales en los sitios del Hf suponiendo que la estructura del $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ era isomorfa a la del $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6] y que la expansión térmica era similar a la observada por Lecomte en el $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12]. La frecuencia de interacción cuadrupolar calculada varió muy por debajo de lo observado experimentalmente (5 % entre 10 K y temperatura ambiente). Por otro lado existen varios modelos que permiten dar cuenta de variaciones en la frecuencia de interacción cuadrupolar con la temperatura producidas por otros factores que no involucran la dilatación de la red. Entre estos modelos se encuentra el propuesto por Bayer-Kushida, que toma en cuenta variaciones inducidas en la frecuencia de interacción cuadrupolar por los modos de vibración internos. Otro modelo, explicado en el apéndice junto con el de Bayer-Kushida, incluye la contribución del flip-flop de

*No había
monocristales
para determinar
la estructura?*

las moléculas de agua. La curva llena de la figura 3.5 se obtuvo suponiendo una superposición de los efectos descritos por los modelos mencionados. Las frecuencias de los modos ω_1 y ω_2 del octaedro de hafnio necesarias para ajustar con el modelo de Bayer-Kushida, en la suposición que son dos los modos que contribuyen a la suma, fueron estimadas de los resultados obtenidos por T.E.Jenkins para el $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la utilización de espectroscopía Raman [16]. Los modos fueron asociados a rotaciones impedidas según el eje C_4 y C_3 del octaedro. Los momentos de inercia correspondientes fueron estimados en $214,48 \text{ uma}\text{\AA}^2$ (en el caso de $\omega_1 = 15\text{cm}^{-1}$) y $120,65 \text{ uma}\text{\AA}^2$ (en el caso de $\omega_2 = 35\text{cm}^{-1}$), mediante consideraciones geométricas admitiendo el mismo isomorfismo entre $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mencionado antes. Los valores obtenidos de los ajustes para este compuesto se resumen en la tabla 3.III.

no se podía hacer Raman de este compuesto?

Tabla 3.III

parámetros ajustados	cinc
ω_{ok} (modelo de Bayer-Kushida)	$48 \pm 9 \text{ Mrad/s}$
ω_{of} (modelo del "flip-flop")	$7.8 \pm 0,3 \text{ Mrad/s}$
E_0 (modelo del "flip-flop")	$532 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$
k (modelo del "flip-flop")	-23 ± 3

Cabe destacar que ninguna de las contribuciones da cuenta por si sola del

comportamiento experimental de la frecuencia de interacción cuadrupolar.

La figura 3.6 contiene una representación de los parámetros obtenidos en los ajustes desde temperatura ambiente hasta 400 K en $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Entre temperatura ambiente y 400 K se produjeron dos cambios en la interacción hiperfina uno a 369 K y otro a 395 K (figura 3.4.b y 3.4.c respectivamente). A 369 K el cambio consistió simplemente, en el reemplazo de la interacción descrita a temperatura ambiente por una nueva de características muy similares. A 395 K esta última fue sustituida por dos nuevas interacciones una de parámetros $\omega_Q = 110 \pm 2$ Mrad/s, $\eta = 0,19 \pm 0,03$ y $\delta = 3 \pm 1\%$ y otra dinámica con $\lambda = 61 \pm 9$ MHz. De acuerdo al análisis TG resulta evidente que las modificaciones de la interacción cuadrupolar hiperfina observadas se deben a los procesos de deshidratación del $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que llevan a los compuestos $\text{ZnHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y ZnHfF_6 . Así la interacción presente a 369 K ($\omega_Q = 30 \pm 3$ Mrad/s, $\eta = 0,15 \pm 0,03$ y $\delta = 4 \pm 1\%$) estaría producida por el $\text{ZnHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y las obtenidas a 395 K estarían producidas por el ZnHfF_6 . Como ya fue mencionado en la introducción estudios realizados por Reinen et al. en compuestos de fórmula general $\text{M}^{\text{II}}\text{HfF}_6$ determinaron que los mismos presentan una transición de fase cúbica-hexagonal. Esta transición de fase fue observada en $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la utilización de las correlaciones angulares en trabajos previos, determinandose que la interacción estática encontrada correspondía a la causada por la fase hexagonal, mientras que la interacción con características dinámicas estaba producida por la fase cúbica del compuesto [17]. Por similitud

*o más monoatómica
las interacciones
o estática que en NiHfF₆ a
más experimental?*

*La transición de fase cúbica a hexagonal puede ser la
causa del pico
que aparece en
la fig. 3.3*

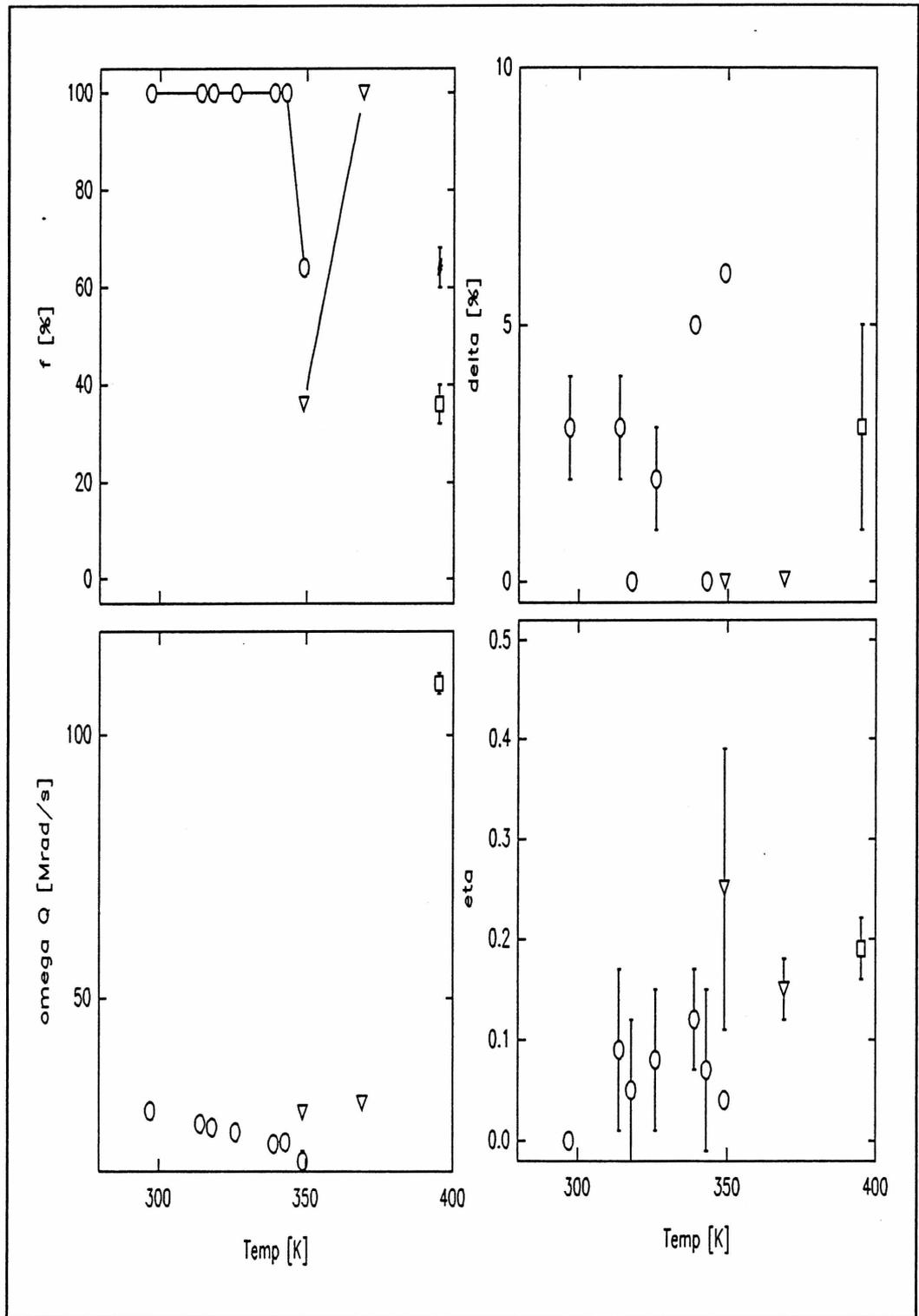


Figura 3.6 Parámetros hiperfinos de $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (○), $\text{ZnHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (▽), ZnHfF_6 (□, hexagonal) y ZnHfF_6 (#, cúbica).

*¿En qué alguna parte tiene
errores de error? ¿otro no?*

con lo encontrado para el compuesto de níquel se interpretó que la interacción con $\omega_Q=110 \pm 2$ Mrad/s, $\eta=0,19 \pm 0,03$ y $\delta=3 \pm 1\%$ correspondía a la fase hexagonal del $ZnHfF_6$ mientras que la correspondiente a $\lambda=61 \pm 9$ MHz fue asociada con la fase cúbica del $ZnHfF_6$. El carácter dinámico de la fase cúbica podría deberse al movimiento de los iones F^- similar al que fuera observado en $FeZrF_6$ [18].

como se observa

A partir de 410 K y hasta 1060 K los espectros obtenidos presentaron sucesivas modificaciones indicativas del desarrollo del proceso de oxidación. La interpretación de los cambios observados que se indica a continuación se basó fundamentalmente en analogías con compuestos similares de circonio. Los parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales se muestran en la figura 3.7 y en la figura 3.8 los espectros característicos obtenidos en el proceso de oxidación.

¿no se hizo un ajuste de los datos de la figura 3.7?

El espectro correspondiente a 410 K fue ajustado con dos interacciones, una de $\omega_Q=181 \pm 2$ Mrad/s, $\eta=0,63 \pm 0,05$ y $\delta=10 \pm 1\%$ poblada en un $89 \pm 3\%$ y otra no muy bien definida interacción dinámica con una constante de relajación $\lambda=50 \pm 30$ MHz. La primera de estas interacciones es similar a la observada para Hf_2OF_6 en el proceso de descomposición del $Ni_2HfF_8 \cdot 12H_2O$ [19]. Así es que podemos pensar que la primera etapa de oxidación del $ZnHfF_6$ pasa por la formación de Hf_2OF_6 . A 435 K se determinó una tercera interacción de $\omega_Q=132 \pm 9$ Mrad/s, $\eta=0,4 \pm 0,1$ y $\delta=10\%$ (a este parámetro no se le

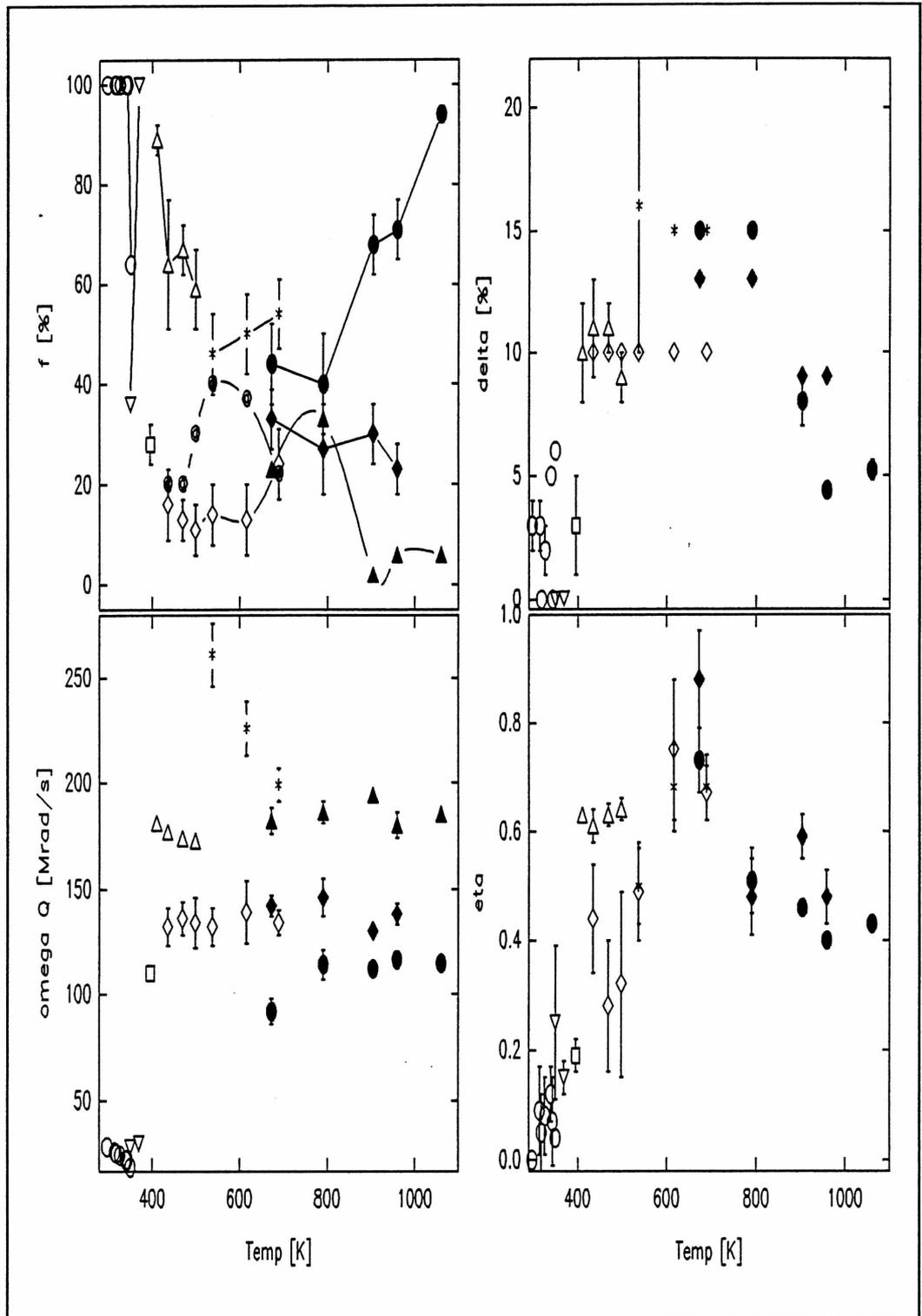


Figura 3.7 Rango 410 K-1060 K, Δ Hf_2OF_6 , \diamond y \blacklozenge fase precursora, * oxifluoruro de hafnio, \blacktriangle HfO_2 (tetragonal), \circ (con vacancias) y \bullet (monoclínica).

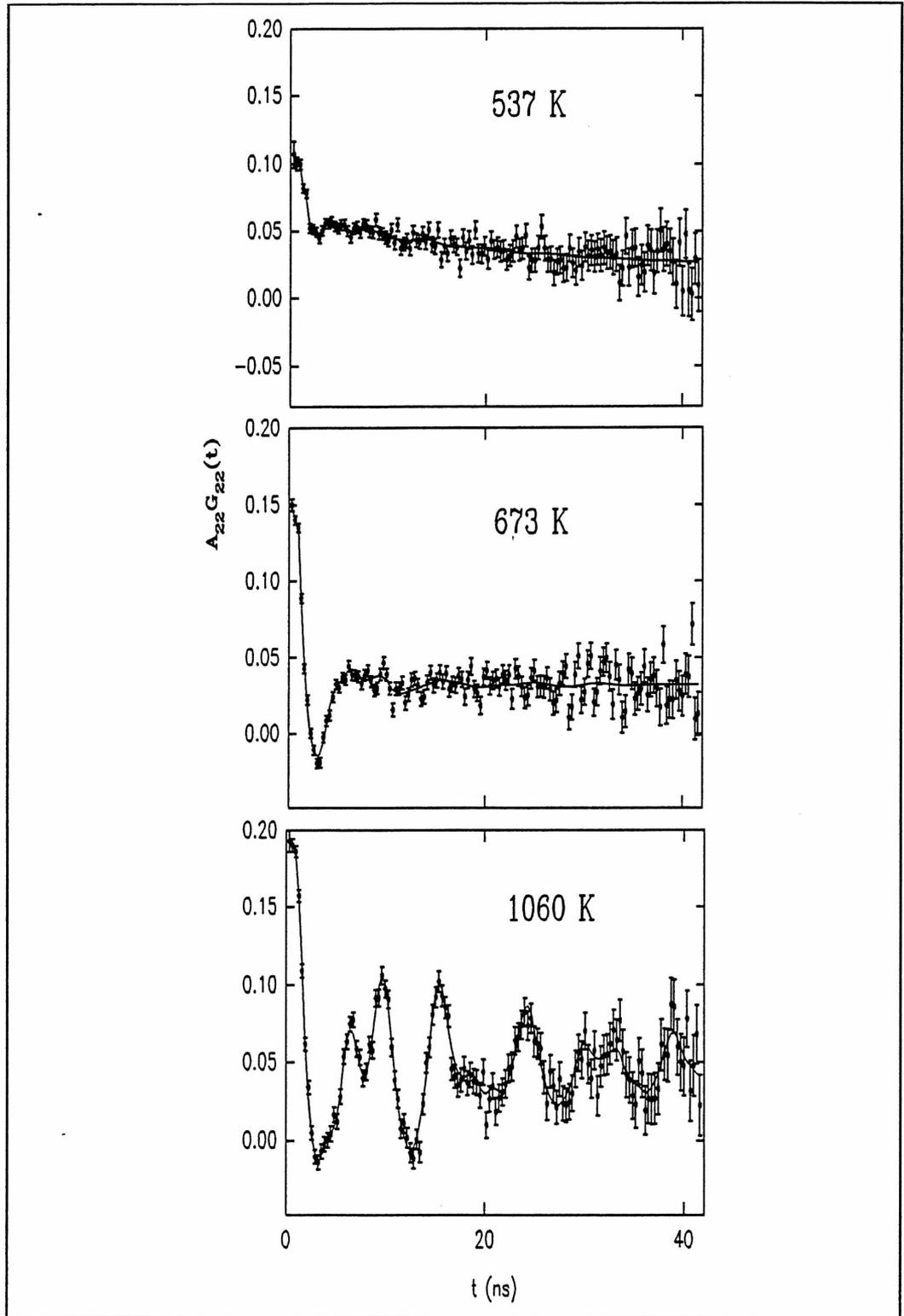


Figura 3.8 Espectros característicos del procesos de oxidación del $ZnHfF_6$.

permitió variar en el ajuste, de aquí en más se dirá que está fijo) acompañando a las anteriores que permanece hasta 958 K sin superar nunca el 40% de fracción relativa. Esta última interacción podría interpretarse como debida a alguna fase precursora en la formación de HfO_2 la cual no ha sido identificada hasta el momento. A 537 K la interacción característica del Hf_2OF_6 desapareció dando lugar a una nueva cuyos parámetros fueron $\omega_Q = 261 \pm 15$ Mrad/s, $\eta = 0,50 \pm 0,07$ y $\delta = 16 \pm 6$ %.

Estudios llevados a cabo con la utilización de la técnica de correlaciones angulares perturbadas en ZrF_4 [20] indicaron que en la reacción a ZrO_2 , se formaba previamente el compuesto $\text{ZrO}_{1,3}\text{F}_{1,4}$ con parámetros hiperfinos, $\omega_Q = 208 \pm 8$ Mrad/s, $\eta = 0,4 \pm 0,1$ y $\delta = 20$ % (fijo). Este compuesto corresponde a una situación intermedia en la incorporación de oxígeno en la muestra entre el Zr_2OF_6 y el ZrO_2 . La similitud entre los compuestos con hafnio y circonio nos permitiría asociar la alta frecuencia observada entre 537 K y 658 K con un compuesto de hafnio análogo al anterior. Discutamos ahora la interpretación de la interacción dinámica observada a partir de 410 K. En cerámicas de circonio estabilizadas con MgO se ha observado que existen rangos térmicos en los cuales la interacción determinada para estas sustancias obedece el modelo de Abragam y Pound. Esta interacción dinámica de rápida fluctuación tendría su origen en movimientos de vacancias de oxígeno. Para el valor de λ determinado experimentalmente la frecuencia de salto asociada a estas vacancias estimada usando la ecuación (32), en el caso de espín 5/2, resulta del orden de

10^{12} s⁻¹. Si suponemos que los oxígenos pueden encontrarse en dos pozos de potencial separados por una barrera de altura V_0 , podríamos estimar el valor de la misma conociendo el tiempo de salto. Una estimación a partir de la suposición que el potencial era un doble pozo cuadrado condujo a un valor de V_0 0,3eV (comparable con el determinado en la referencia [21] de 0,9 eV). Si bien la determinación de λ no es precisa, los valores de la frecuencia de salto para las vacancias de oxígeno y V_0 obtenidos a partir de ella, son razonables. En consecuencia la interacción dinámica observada entre 410 K y 658 K podría deberse a HfO₂ con vacancias de oxígeno.

Después de 658 K la muestra fue dejada al aire a temperatura ambiente durante 2 meses. Los símbolos llenos en la figura 3.7 corresponden a los parámetros hiperfinos determinados a distintas temperaturas pasado este período. El primer espectro obtenido (a 653 K) fue ajustado con tres interacciones, una que ya fuera observada en el rango anterior (\diamond y \blacklozenge en la figura) y otras dos cuyas frecuencias de interacción cuadrupolar fueron aproximadamente 90 Mrad/s y 170 Mrad/s. La ausencia de una interacción dinámica reforzó la hipótesis de que tal interacción estaba asociada a un fase con vacancias de oxígeno, la cual, con el transcurso del tiempo, completó su estequiometría tomando oxígeno del medio. La interacción de frecuencia más baja evolucionó hasta que a 1060 K los parámetros hiperfinos de la misma correspondieron a los de HfO₂ en su fase monoclinica. En la literatura se ha encontrado que la proporción de fase tetragonal presente en cerámicas estabilizadas de ZrO₂-MgO

se incrementa con la incorporación de pequeñas concentraciones de NiO y CoO [22]. La interacción de mayor frecuencia acompañante del HfO₂ monoclinico, que a 1060 K estaba poblada en un 5%, podría asociarse entonces con la fase tetragonal del mismo óxido, estabilizada a una temperatura más baja que la de la transición monoclinica-tetragonal, por la presencia del ZnO.

3.4.2. El NiHfF₆.6H₂O.

En la figura 3.9 se muestran los espectros que caracterizan los cambios observados en la interacción cuadrupolar hiperfina con la utilización de la técnica de correlaciones angulares en NiHfF₆.6H₂O.

Entre 15 K y 368 K los espectros fueron ajustados con una única interacción, no asimétrica y sin distribución en la frecuencia de interacción cuadrupolar. La frecuencia de interacción cuadrupolar varió en forma monótona decreciente con la temperatura como en el caso del ZnHfF₆.6H₂O. Como fue mencionado en la introducción, no existe información en la literatura acerca del comportamiento a bajas temperaturas del NiHfF₆.6H₂O, sin embargo, existe información del compuesto isomorfo NiZrF₆.6H₂O el cual no presenta transición de fase en este rango térmico [12]. Es conocida la similitud entre compuestos isomorfos que contengan hafnio o circonio. Como ni la frecuencia de interacción

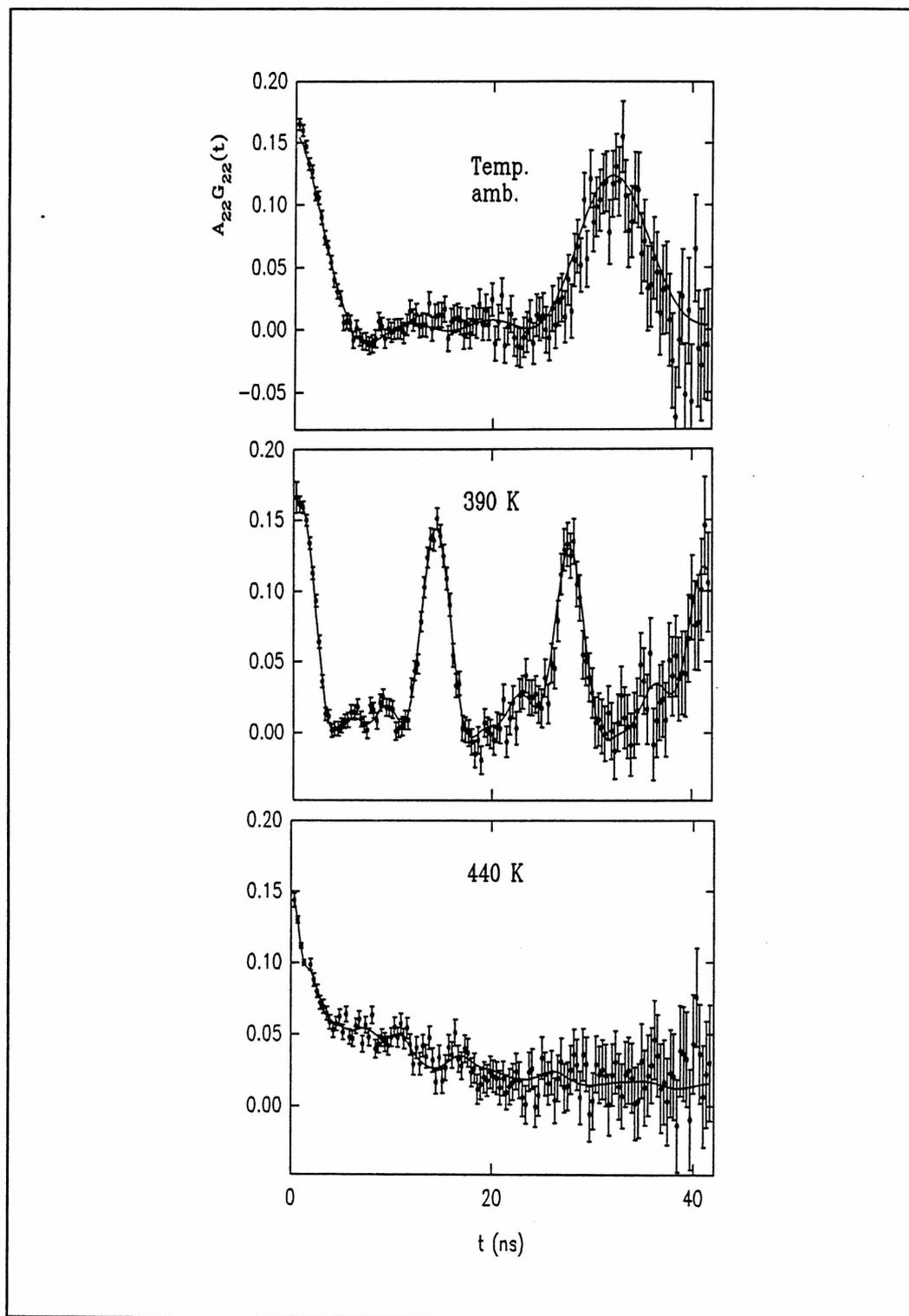


Figura 3.9. Espectros TDPAC representativos de los cambios observados en $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

cuadrupolar ni el parámetro de asimetría presentaran discontinuidades en el rango térmico estudiado, podemos concluir que el $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no presenta transiciones de fase entre 15 K y 368 K al igual que el $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para interpretar el comportamiento observado en la frecuencia de interacción

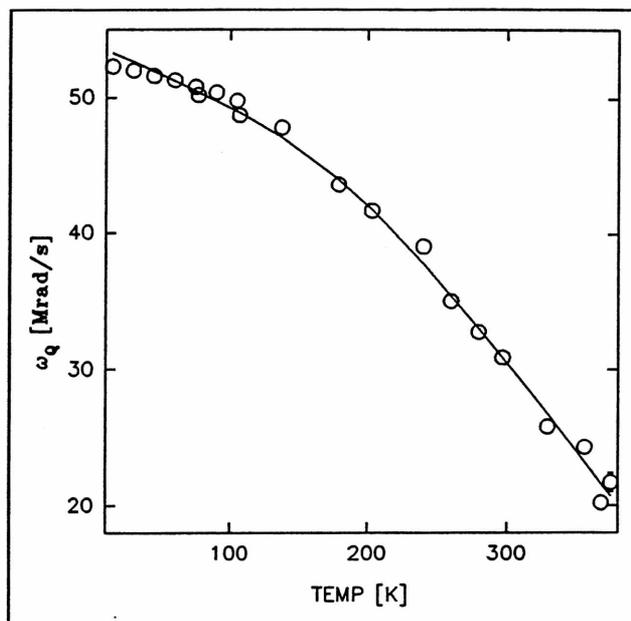


Figura 3.10 Variación de la frecuencia cuadrupolar para el $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La línea representa el ajuste obtenido.

cuadrupolar, fueron supuestos los mismos modelos que en el caso del $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los valores de las frecuencias de los modos normales usados en el modelo de Bayer-Kushida fueron los mismos que en el compuesto de cinc. Nuevamente se estimaron los momentos de inercia a partir de datos estructurales para el compuesto isomorfo de silicio, dando para las frecuencias de 15 cm^{-1} y 35 cm^{-1} los valores $215,25 \text{ uma}\text{\AA}^2$ y $121,08 \text{ uma}\text{\AA}^2$ respectivamente. Los resultados experimentales de la frecuencia de interacción cuadrupolar entre 15 K y 368 K así como el ajuste resultante se muestran en la figura 3.10. Los parámetros obtenidos del ajuste se reseñan en la tabla 3.IV.

El ajuste a los datos experimentales fue, en este caso, tan bueno como el obtenido para el $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 3.IV

parámetros ajustados	níquel
ω_{ok} (modelo de Bayer -Kushida)	51 ± 6 Mrad/s
ω_{of} (modelo del "flip-flop")	$3,6 \pm 0,2$ Mrad/s
E_0 (modelo del "flip-flop")	589 ± 43 cm ⁻¹
k (modelo del "flip-flop")	-43 ± 8

Los resultados TDPAC por encima de temperatura ambiente se obtuvieron usando dos muestras de NiHfF₆.6H₂O. Una de ellas fue envasada en un tubo de cuarzo sellado de manera que en estas condiciones la presión en el interior del tubo no permaneció constante al variar la temperatura. La otra fue mantenida a presión atmosférica en tubo abierto y utilizada para observar el proceso de oxidación. En la figura 3.11 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes a los datos experimentales para el rango térmico comprendido entre 300 K y 550 K.

La interacción observada desde bajas temperaturas permaneció hasta los 390 K donde el espectro experimental fue ajustado con una nueva interacción de parámetros $\omega_Q = 77.8 \pm 0,2$ Mrad/s, $\eta = 0,14 \pm 0,01$ y $\delta = 1,8 \pm 0,3\%$. La proximidad entre esta temperatura y la obtenida del análisis termogravimétrico para la primera deshidratación (403 K) permite asociar la nueva interacción con

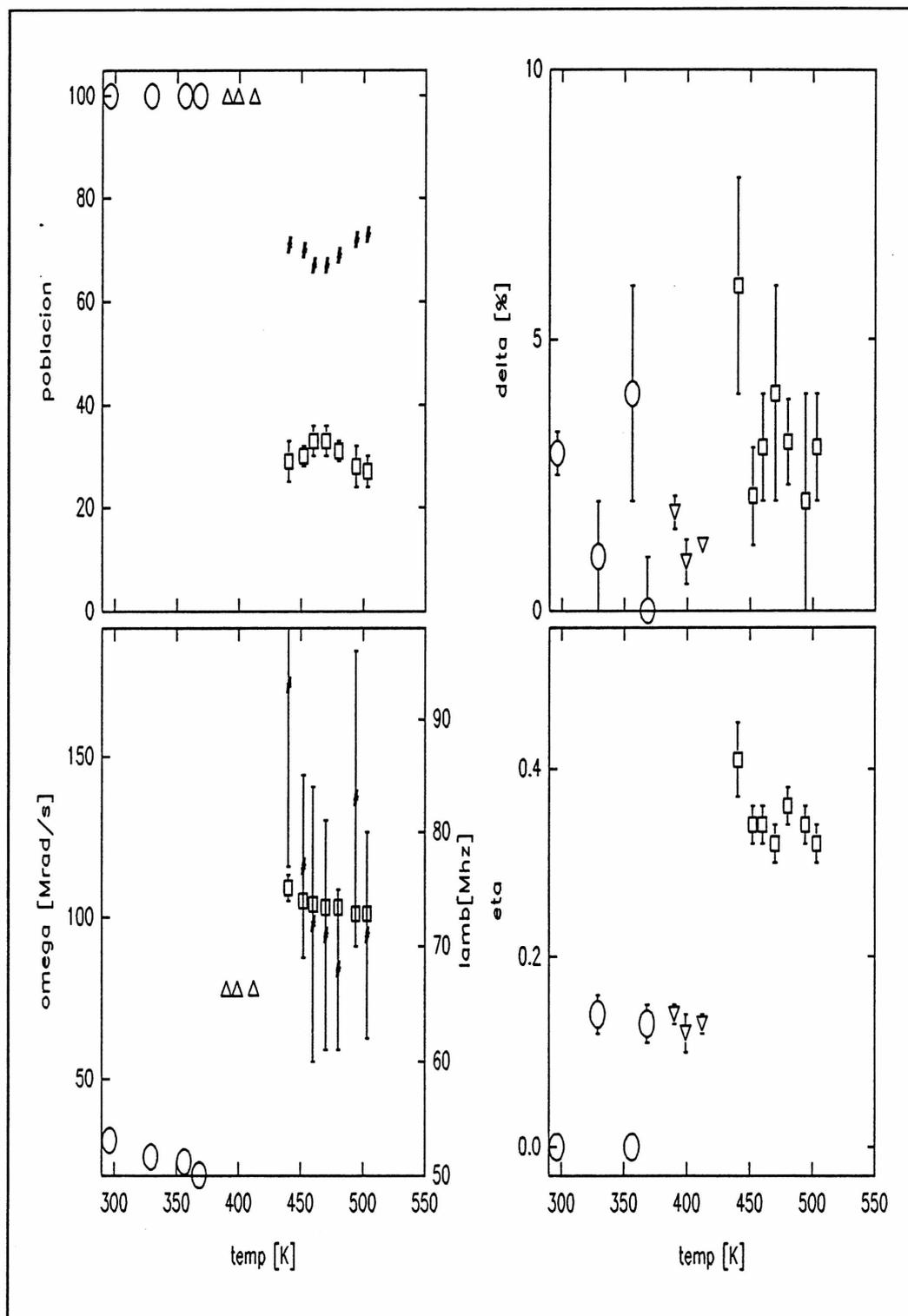


Figura 3.11 Rango 300-550 K, \circ $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Δ $\text{NiHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, \square NiHfF_6 (fase hexagonal y # NiHfF_6 (fase cúbica).

la producida por $\text{NiHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Al incrementar la temperatura esta interacción permanece hasta 440 K (ver figura 3.11) temperatura a la cual los datos experimentales fueron ajustados con dos nuevas interacciones, una estática poblada en 29% ($\omega_0 = 109 \pm 4$ Mrad/s, $\eta = 0,41 \pm 0,04$ y $\delta = 6 \pm 3\%$) y otra dinámica poblada en el 71% restante ($\lambda = 93 \pm 16$ MHz). La temperatura obtenida del análisis TG para la última deshidratación fue de 452 K, por lo que las interacciones encontradas a 440 K se corresponden con fases del compuesto anhidro. Dichas interacciones fueron asociadas respectivamente con las fase hexagonal y cúbica del NiHfF_6 usando los mismos argumentos que fueron empleados para interpretar los resultados obtenidos en ZnHfF_6 . La aparición de la fase cúbica a temperaturas menores que la encontrada por Reinen et al. (453 K) probablemente se deba a que el experimento se realizó en un tubo cerrado y el aumento de presión en el interior del mismo modificó la temperatura de transición. La coexistencia de las dos fases en un rango tan amplio de temperaturas como 110 K, no puede ser explicada con la información disponible. Esta muestra no fue medida más allá de 550 K ya que la presión en el interior del tubo provocaba fracturas que lo hacían explotar.

Como ya hemos mencionado el proceso de oxidación del NiHfF_6 fue estudiado con una segunda muestra. Todos los compuestos estudiados son altamente higroscópicos. Si bajamos a temperatura ambiente a partir de algún hidrato inferior se recuperan los compuestos hexahidratados en menos de un día. El proceso de oxidación comienza en estas sales a partir del compuesto anhidro,

*hacia que se
lo todo en
mostró que
p y T*

por eso para obtener el mismo, la muestra fue tratada a 600 K durante 24 hs.. Una vez tratada la temperatura no fue descendida hasta temperatura ambiente para evitar la formación del $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como en la muestra anterior este compuesto ya estaba presente alrededor de 400 K, fue esta la temperatura inicial del estudio del proceso de oxidación. Este último estudio se realizó entre 400 K y 1100 K. Los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la figura 3.12 en todo el rango térmico investigado.

Entre 403 K y 505 K los espectros fueron ajustados con tres interacciones. Una de ellas (la que a 403 K constituye el 70% de la muestra) permaneció hasta 1100 K modificando continuamente su frecuencia y parámetro de asimetría para tener a esa última temperatura los valores correspondientes al HfO_2 en su fase monoclinica [23]. De las otras dos restantes una presentó características dinámicas muy similares a las observadas en el proceso de oxidación del ZnHfF_6 . Esta similitud conjuntamente con el hecho que la interacción (al igual que en el caso del cinc) se despoblaba en favor de la interacción asociada a la fase monoclinica del óxido de hafnio, condujeron a pensar que la interacción dinámica estaba asociada a un estado metaestable de la fase monoclinica con vacancias de oxígeno. La interacción (representada con el triángulo en la figura 3.12) fue similar a la observada durante la oxidación del ZnHfF_6 indicando que los procesos de oxidación de ambas sales pasan por las mismas etapas. Entre 616 K y 1100 K la interacción asociada a la fase monoclinica del HfO_2 estuvo acompañada por una interacción con frecuencia más alta (aproxima-

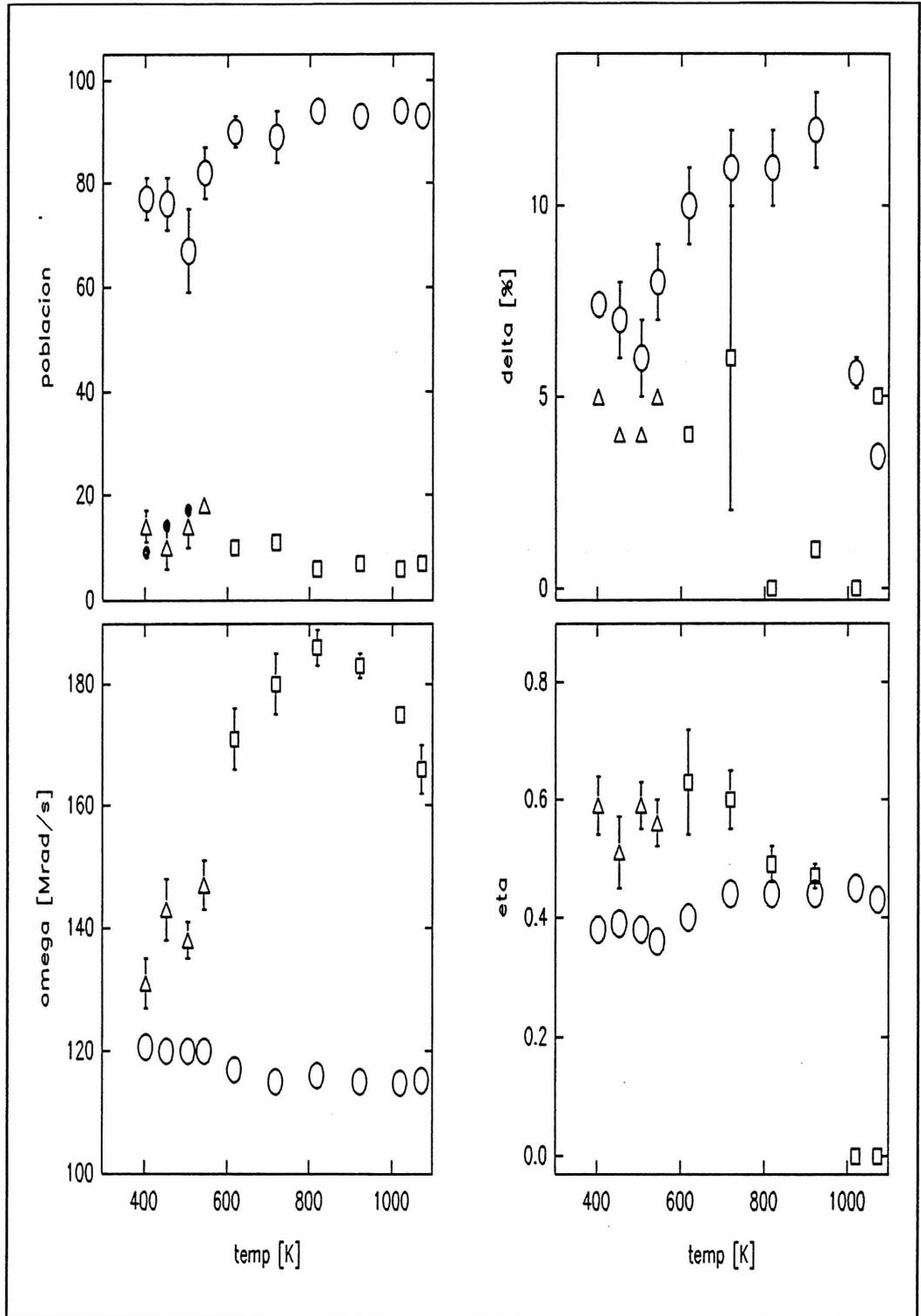


Figura 3.12. Oxidación del NiHfF_6 , \diamond oxido intermedio al HfO_2 , \triangle HfO_2 (fase tetragonal) y \circ HfO_2 (fase monoclinica).

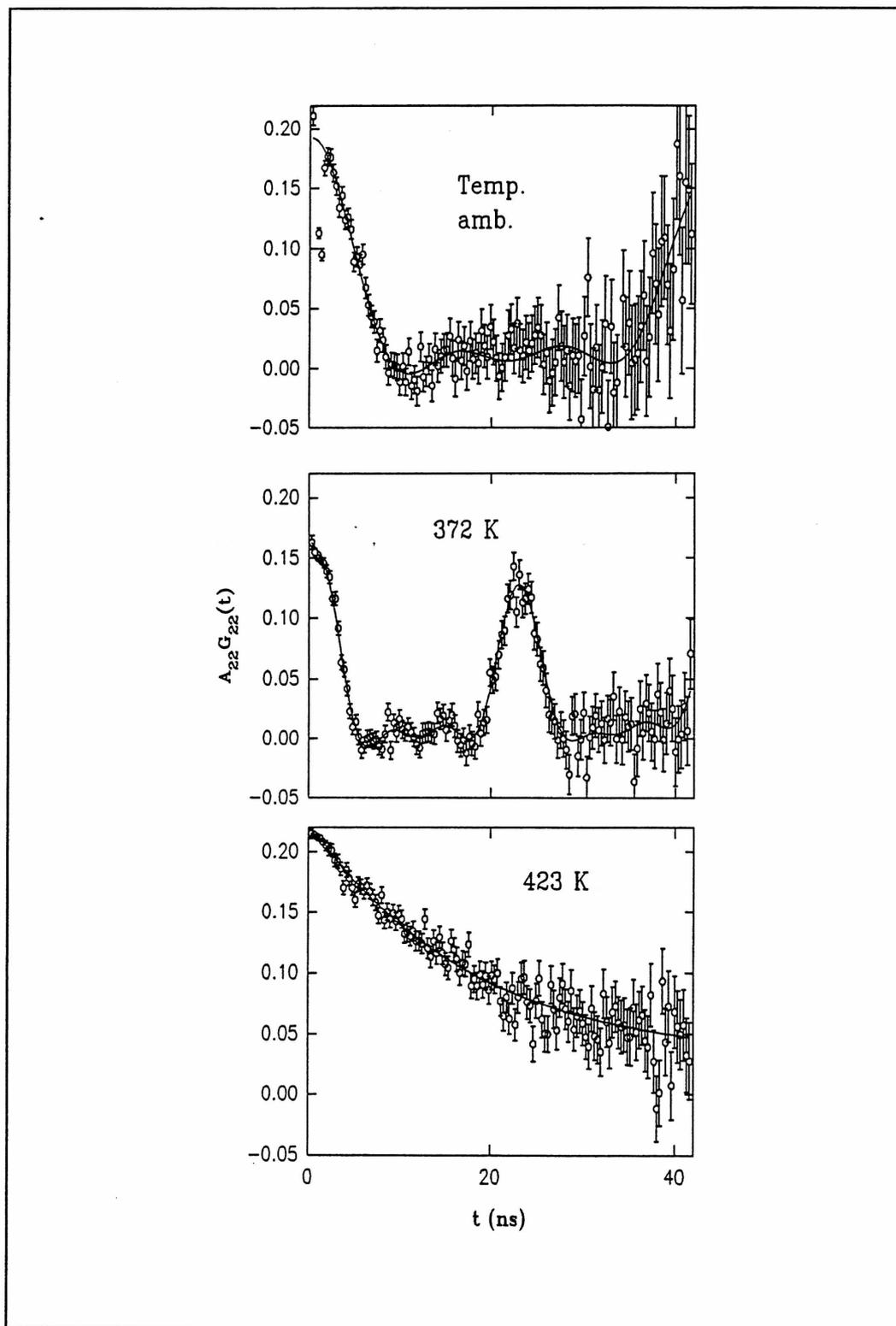


Figura 3.13 Espectro característicos de los cambios producidos en $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

damente 180 Mrad/s) que podría estar asociada con la fase tetragonal de mismo óxido de acuerdo a lo analizado en 3.4.2.

3.4.3. El $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros TDPAC representativos de los cambios observados al realizar el estudio del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura son mostrados en la figura 3.13.

El comportamiento de los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes en el rango de bajas temperaturas (16 K-300 K) puede ser visto en la figura 3.14.

El estudio a bajas temperaturas fue iniciado enfriando la muestra a 16 K. Entre 16 K y 270 K los espectros obtenidos fueron ajustados con tres interacciones. Una de ellas (de fracción relativa 52 % a 16 K) presentó un comportamiento similar al observado en $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al ir levantando la temperatura manteniendo, $\eta \approx 0$ y $\delta \approx 0$. La frecuencia de interacción cuadrupolar varió

monótonamente con la temperatura. A partir de 238 K esta interacción fue poblándose hasta alcanzar el 100% a temperatura ambiente por lo que se la asoció con la producida por $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en su fase de alta temperatura. En este caso, igual que en los anteriores, los datos experimentales fueron ajustados

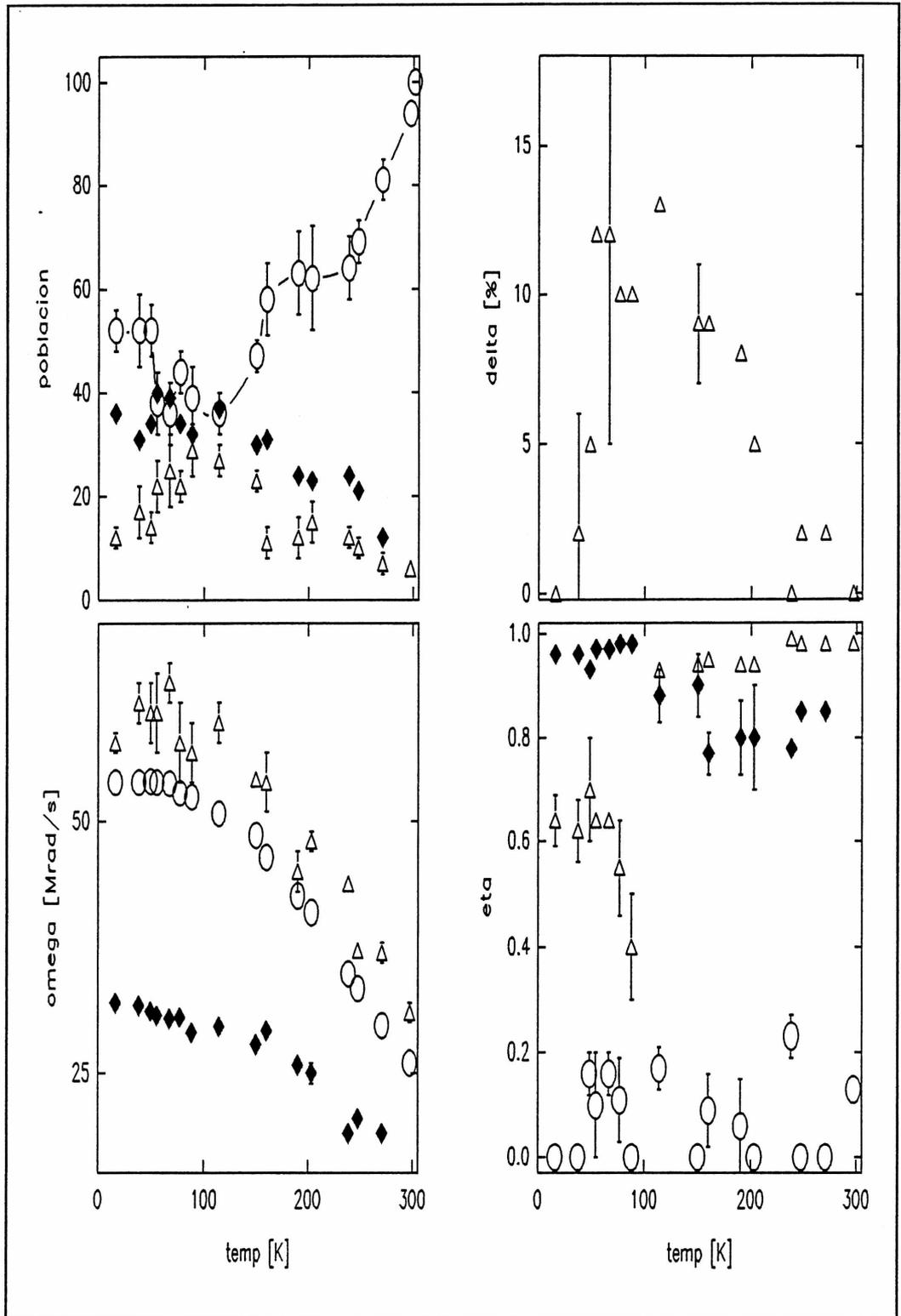


Figura 3.14 Baja temperatura en $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los símbolos indican: \circ fase de alta temperatura y \triangle y \diamond sitios de la fase de baja temperatura.

con la utilización conjunta de los modelos de Bayer-Kushida y el que consideraba el "flip-flop" de las moléculas de agua. Por no existir estudios espectroscópicos de compuestos isomorfos de cobalto los valores de los modos normales incluidos en el modelo de Bayer-Kushida

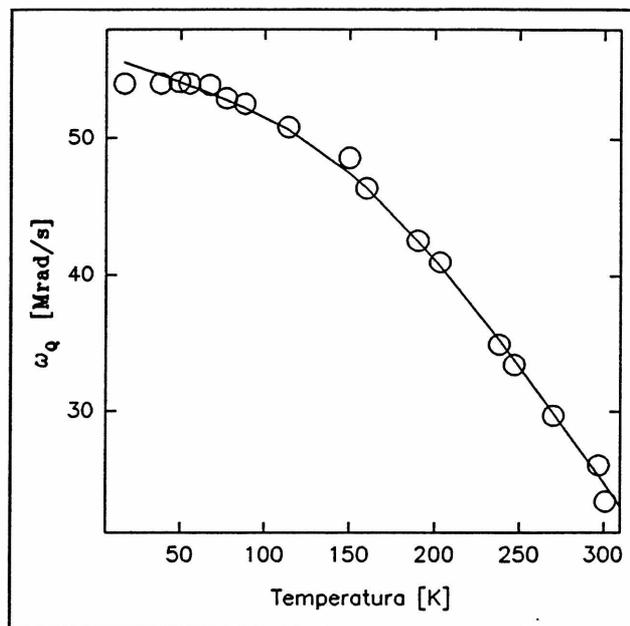


Figura 3.15 Variación de la frecuencia cuadrupolar a bajas temperaturas. La línea representa el ajuste obtenido.

fueron los mismos que los

usados en los ajustes realizados en $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los valores calculados de los momentos de inercia a partir de los datos cristalográficos del compuesto isomorfo de silicio fueron de $213,97 \text{ uma}\text{\AA}^2$ para 15 cm^{-1} y $120,36 \text{ uma}\text{\AA}^2$ para 35 cm^{-1}). Los valores de la frecuencia de interacción cuadrupolar de la fase de alta temperatura así como el ajuste obtenido se muestran en la figura 3.15. La tabla 3.V muestra los parámetros obtenidos de los ajustes.

Tabla 3.V

parámetros ajustados	cobalto
ω_{Ok} (modelo de Bayer -Kushida)	50 ± 9 Mrad/s
ω_{Of} (modelo del "flip-flop")	$6,8 \pm 0,2$ Mrad/s
E_0 (modelo del "flip-flop")	492 ± 22 cm ⁻¹
k (modelo del "flip-flop")	-28 ± 3

Las otras dos interacciones, cuyas frecuencias también variaron con la temperatura, deben ser analizadas en conjunto observando el comportamiento térmico de todos los parámetros hiperfinos, así como las abundancias relativas en todo el rango térmico.

Entre 16 K y 100 K una de las interacciones (Δ en la figura 3.14) tiene parámetro de asimetría aproximadamente constante y la distribución de frecuencias aumenta con la temperatura. La otra interacción (\diamond en la figura 3.14) mantiene constante tanto el parámetro de asimetría como la distribución de frecuencias ($\delta \approx 0$). La relación de poblaciones entre ambas interacciones evoluciona hasta alcanzar la relación 1:1 a T=100 K. A esta temperatura el parámetro de asimetría asociado a la mayor frecuencia de interacción cuadrupolar cambia abruptamente.

Entre 100 K y 270 K la relación de poblaciones entre las dos interacciones acompañantes de la de alta temperatura, es en promedio 2:1. En este rango

la interacción representada por el triángulo en la figura 3.14 disminuye su distribución de frecuencias. Finalmente alrededor de 238 K las poblaciones de estas dos interacciones comienzan a disminuir poblando la interacción de alta temperatura.

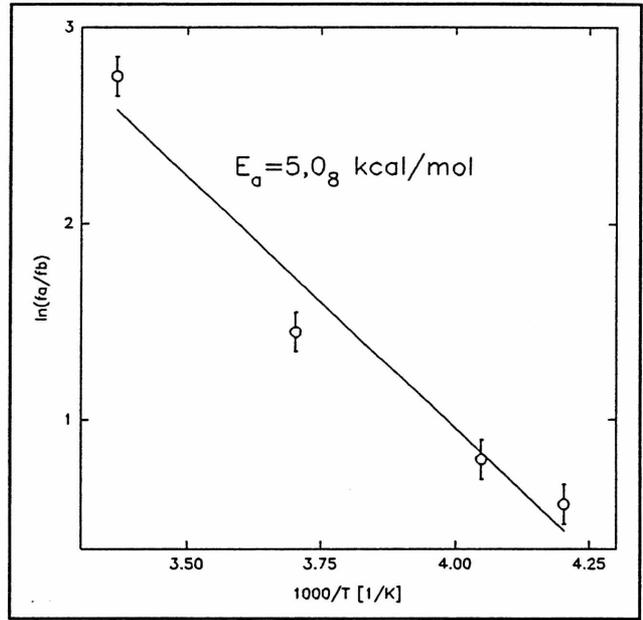


Figura 3.16 Ajuste del comportamiento de las poblaciones de las fases de alta y baja temperatura del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento observado para estas dos interacciones

permite inferir que podría tratarse de una fase de baja temperatura del hexafluorohafnato de cobalto, que a 16 K se encontraba ligeramente deformada y en la medida que se entrega energía al sistema evoluciona a una fase cristalográfica bien conformada cuya relación de sitios es 2:1.

Usando una ecuación tipo Arrhenius

$$\ln \frac{f_a}{f_b} = -\frac{E_a}{kT} + b$$

para representar el comportamiento de la relación de poblaciones entre la fase de alta temperatura y la fase de baja temperatura en el rango en que se produce la transformación (238 K-270 K) se estimó una energía de activación para este proceso de $E_a = 5,0 \pm 0,8$ Kcal/mol. En la figura 3.16 se representan los valores experimentales como así el ajuste obtenido.

*(No se hizo DTA
a baja T. Pero en la F₁
en temp. alta se?)*

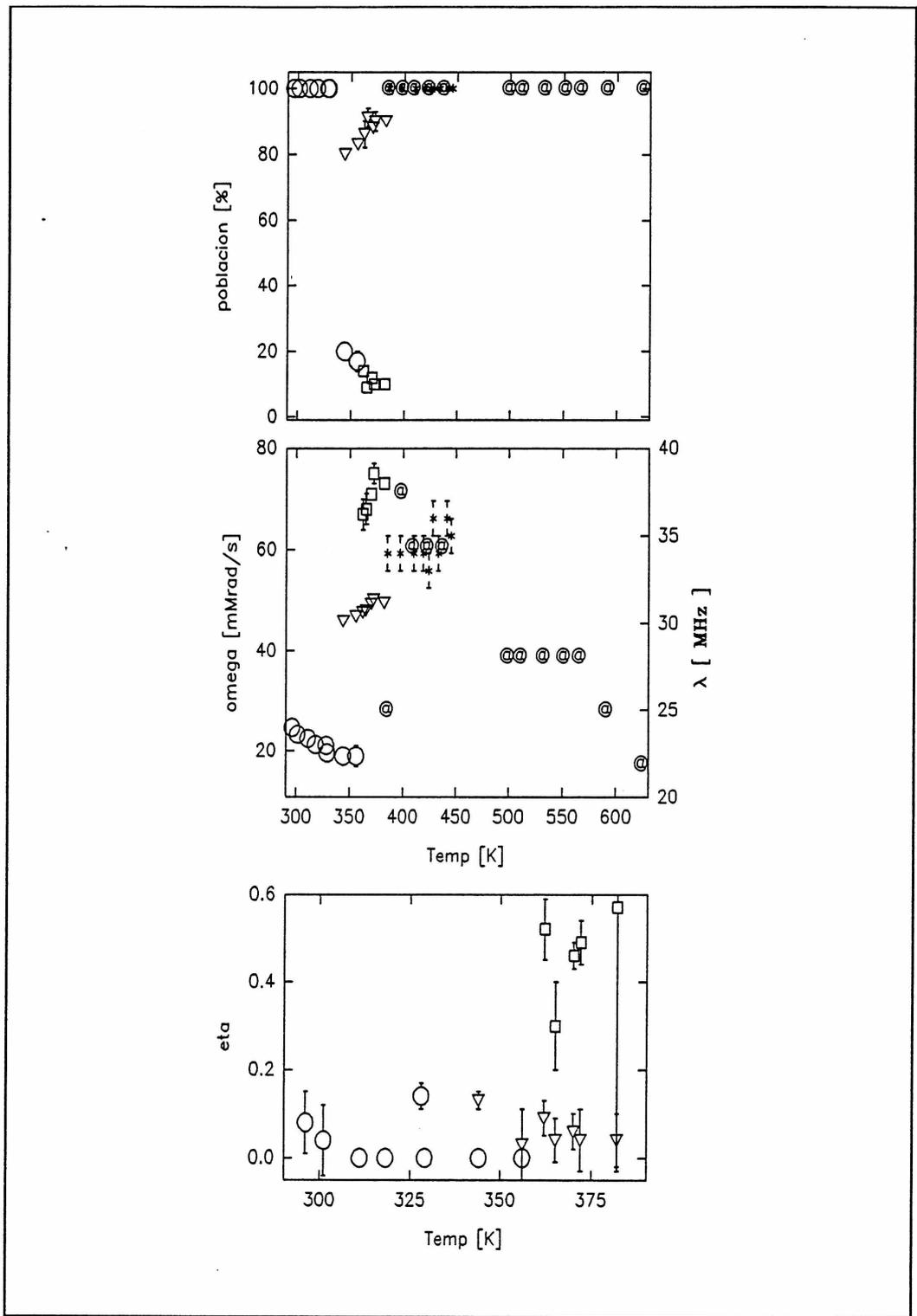


Figura 3.17 Rango 300-600, \circ $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ∇ $\text{CoHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, \square CoHfF_6 (fase hexagonal) y # y @ CoHfF_6 fase cúbica (dos muestras).

En trabajos realizados en $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [24] y $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [25] por distintas técnicas que observaban desde el metal tetravalente, se determinó que el mismo ocupada, en la fase $P2_1/c$ de baja temperatura, dos sitios inequivalentes en relación 1:1. Como se mencionó en la introducción, es sabido que el $\text{CoZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presenta una transición de fase a bajas temperaturas ($T=246\text{ K}$) a una estructura $P2_1/c$. Cabría esperar, debido a la similitud entre compuestos isomorfos de hafnio y circonio, que el $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presente dicha transición.

Por el contrario, si bien los resultados experimentales muestran una transición de fase, la relación de poblaciones (2:1) indica que la estructura no pertenece al grupo espacial $P2_1/c$.

Por encima de temperatura ambiente el comportamiento observado para el compuesto de cobalto es muy parecido al de los compuestos isomorfos de níquel y cinc ya analizados. En la figura 3.17 se encuentran representados los parámetros hiperfinos de las distintas interacciones encontradas en el estudio térmico de este compuesto entre 300 K y 600 K. Las distribuciones de las frecuencias de interacción cuadrupolar no han sido representadas ya que se mantuvieron siempre cercanas a cero.

En el espectro obtenido a 344 K una nueva interacción ($\omega_Q=45,9 \pm 0,3$ -Mrad/s, $\eta=0,13 \pm 0,03$ y $\delta=2,3 \pm 0,5\%$) apareció acompañando a la interacción de temperatura ambiente. Nuevamente para asignar esta interacción con algún producto de descomposición del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se utilizó la información obtenida del análisis termogravimétrico. Como fue mencionado en 3.3 la

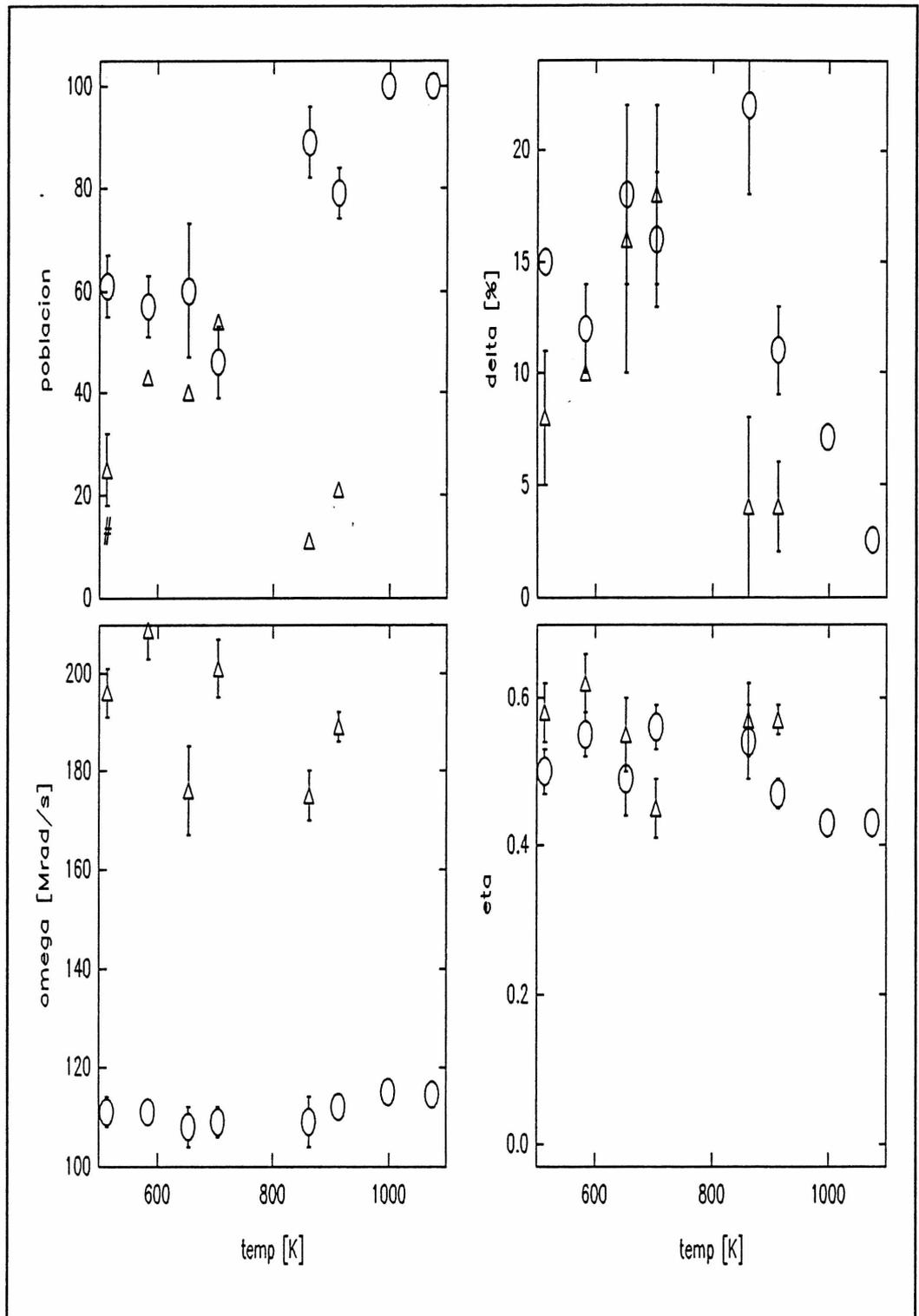


Figura 3.18. Oxidación del CoHfF_6 , \circ fase monoclinica del HfO_2 , # estado metaestable del mismo óxido mientras que Δ representa al Hf_2O_6 .

temperatura de la primera deshidratación fue 374 K. De igual manera que antes podemos interpretar que la nueva interacción aparecida a 344 K se corresponde al $\text{CoHfF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A 362 K la interacción correspondiente al compuesto de cobalto tetrahidratado se observó acompañada por un 14 % de una nueva interacción ($\omega_Q = 67 \pm 3$ Mrad/s, $\eta = 0,52 \pm 0,07$, $\delta = 5$ % (fijo)) que fue interpretada como debida a la aparición de la fase hexagonal del compuesto anhidro. Este cuadro de dos interacciones se mantuvo hasta 384 K (ver figura 3.17), donde es reemplazado por otro de una única interacción de características dinámicas. Como fue mencionado anteriormente este tipo de interacciones fueron asociadas con las producidas por la fase cúbica de NiHfF_6 y ZnHfF_6 y así, la interacción dinámica es asociada a la fase cúbica del CoHfF_6 . Esta última fue estable en un amplio rango de temperaturas. Como se ve en la figura 3.17 parecerían existir dos regímenes de movimiento, uno entre 384 K y 450 K ($\lambda \approx 37$ MHz) y otro entre 490 K y 620 K ($\lambda \approx 28$ MHz). Esta característica es observada por primera vez en esta clase de compuestos. A partir de 620 K comienza el proceso de oxidación.

En la figura 3.18 se muestran los parámetros hiperfinos determinados en la oxidación del CoHfF_6 .

El primer espectro obtenido para este proceso fue ajustado con tres interacciones una de características dinámicas similar a la observada en la oxidación de los compuestos de níquel y cinc y que fue asociada con una fase

no estequiométrica del HfO_2 . La más abundante ($\omega_Q = 118 \pm 4$ Mrad/s, $\eta = 0,48 \pm 0,04$ y $\delta = 15\%$ (fijo)) fue adquiriendo, al aumentar la temperatura, los parámetros característicos del HfO_2 en su fase monoclinica. Por último la tercera interacción puede ser asociada a la correspondiente al Hf_2OF_6 . No fue observado en este proceso la fase tetragonal del HfO_2 como sucedió en la oxidación del NiHfF_6 y ZnHfF_6 .

3.5. Generalidades observadas en los compuestos $\text{M}^{\text{II}}\text{HfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$, Ni y Zn).

Es interesante en este punto vincular los hechos comunes observados en el estudio del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ así como sus diferencias.

Detengámonos primero en el comportamiento a bajas temperaturas. Trabajos realizados por distintos autores (mencionados en la introducción de este capítulo) indicaban que las sales $\text{M}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentaban una transición de fase a una estructura de baja temperatura con grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$. Los resultados TDPAC en este rango térmico indicaron que sólo el compuesto de cobalto presentaba una transición de fase. El hecho que el $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no presentaba transición de fase y el $\text{NiTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ si, fue vinculado por Bose [26]

con la diferencia de los radios iónico del metal tetravalente. Así parecería ser que en compuestos con metales B^{IV} de radio iónico mayor que el del Ti debería observarse la transición de fase. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que tanto el compuesto de níquel como el de cinc no presentan transición de fase. Como las sales estudiadas tienen como metal tetravalente al hafnio, cuyo radio iónico es mayor que el del titanio, podríamos concluir que este factor no tiene influencia en la existencia de esta transición a bajas temperaturas según lo indicaba Bose. En la tabla 3.VI se resume la información disponible en la literatura sobre la existencia o no de esta transición a bajas temperaturas para distintos metales tetravalentes en el caso de compuestos de cobalto, níquel y cinc. Se incluyen en la misma los resultados obtenidos en este trabajo. En dicha tabla se indica con letra **resaltada** al metal B^{IV} del compuesto en que se observó la transición, con letras normal si no se observó dicha transición y con *itálica* si no hay información respecto a la misma. Los metales tetravalentes están ordenados según su radio iónico.

Tabla 3.VI

cobalto	níquel	cinc
Hf	Hf	Hf
Zr	Zr	<i>Zr</i>
<i>Sn</i>	<i>Sn</i>	<i>Sn</i>
Ti	Ti	Ti
<i>Ge</i>	<i>Ge</i>	Ge
Si	Si	Si

La tabla permite ver que no existe relación entre algún tamaño de radio iónico y la observación o no de la transición de fase.

Por otro lado varios autores indican que son los puentes de hidrógeno que vinculan los octaedros $[M^II(H_2O)_6]^{2+}$ y $[B^{IV}F_6]^{2-}$ los que juegan un rol importante en el desencadenamiento de esta transición. Efectivamente el hecho que la energía de activación encontrada para la transición del $CoHfF_6 \cdot 6H_2O$ ($E_a = 5,0 \pm 0,8$ Kcal/mol) es del orden de las energías involucradas en puentes de hidrógeno (E (puente de hidrógeno) varía entre 6-10 Kcal/mol en hidratos cristalinos) indica que son cambios en estos últimos los que estarían vinculados con la transición de fase.

A temperaturas por encima de temperatura ambiente el comportamiento

de los compuestos puede describirse sin particularizar el metal de transición. En desacuerdo con lo indicado por Davidovich et al. [13] nuestros resultados indicaron que estas sales se descomponen en dos etapas perdiendo dos y cuatro moléculas de agua respectivamente. Además el gradiente de campo eléctrico en los sitios de hafnio es más intenso y más asimétrico a medida que ocurren la transformaciones:



Indicando claramente la aparición de distorsiones en el octaedro $[HfF_6]^{2-}$ [17].

Para estudiar la influencia de las distorsiones en el gradiente de campo eléctrico fueron realizados cálculos de cargas puntuales, teniendo en cuenta que el gradiente de campo

eléctrico es producido principalmente por la primera esfera de coordinación del hafnio, y suponiendo que la pérdida de agua puede producir o bien, un aumento de la distorsión tri-

gonal existente o la adición de otra distorsión.

Si se tiene en cuenta

únicamente un cambio de la distorsión trigonal (figura 3.19.a) se encuentra que

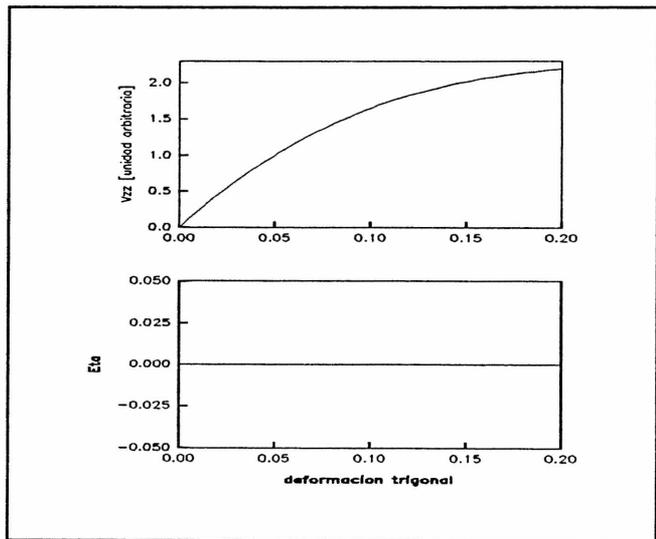


Figura 3.19.a Comportamiento de V_{zz} y η al aumentar la deformación trigonal.

No se conoce la estructura de ninguno de estos compuestos.

sólo la componente principal del gradiente de campo eléctrico V_{zz} (proporcional a la frecuencia de interacción cuadrupolar) varía a medida que la distorsión trigonal se incrementa. El parámetro de asimetría permanece igual a cero.

Si ahora suponemos que la distorsión trigonal es constante y que se induce una distorsión tetragonal adicional (figura 3.19.b), se

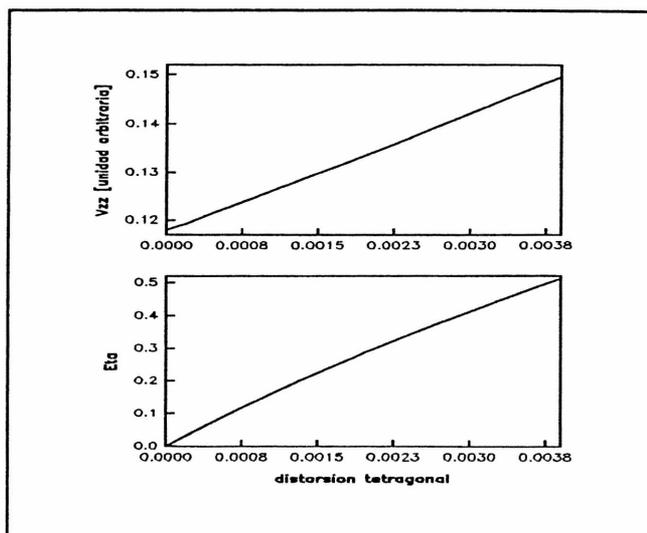


Figura 3.19.b Comportamiento de V_{zz} y η al aumentar la deformación tetragonal superpuesta a la trigonal.

obtiene que tanto la compo-

nente principal del gradiente de campo eléctrico V_{zz} como el parámetro de asimetría η se incrementan al aumentar la distorsión. Este último cálculo refleja mejor los resultados experimentales y podemos sugerir que la pérdida de moléculas de agua induce distorsiones tetragonales adicionales a las ya existentes en los entornos de hafnio.

Otro hecho interesante puede destacarse en relación al comportamiento de la frecuencia de interacción cuadrupolar de estos compuestos. Recordemos que las sales que estudiadas tienen como metal M^{II} a metales de la primera serie de transición. La estabilidad de un complejo de metales de esta serie está íntimamente relacionada con la configuración electrónica y depende del tipo de

enlaces presentes [27]. Si el enlace es esencialmente del tipo ión-dipolo, el comportamiento de la energía de hidratación determinada para complejos octaédricos presenta una doble curvatura (como se ve en la figura 3.20). La línea llena de la figura indicaría los valores

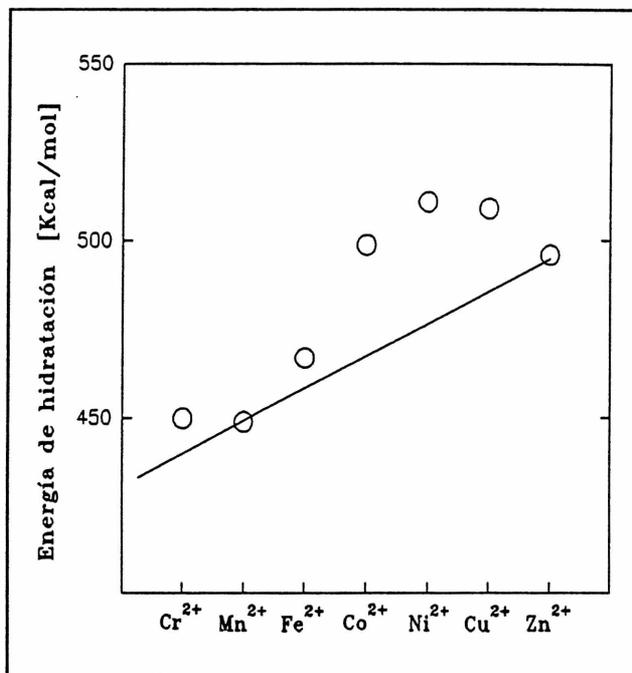


Figura 3.20 Energía de hidratación vs Z. La curva llena representa un corrección de los valores experimentales por efecto del campo cristalino.

de hidratación si no existie-

sen efectos de campo cristalino. Recordemos que hay que "pagar" energía para estabilizar el campo cristalino. Como se ve en la figura 3.21 las frecuencias de interacción cuadrupolar de $M^{II}HfF_6 \cdot 6H_2O$ y $M^{II}HfF_6 \cdot 4H_2O$ en el sitio del hafnio presentan un comportamiento análogo al presentado por la energía de hidratación. En cuanto a los compuestos anhidros el comportamiento de la frecuencia cuadrupolar con el número atómico parece no ser el mismo que el de los compuestos hidratados.

En resumen las intensidades de la frecuencia de interacción cuadrupolar de los compuestos hidratados, y no la de los compuestos anhidros, siguen la misma secuencia que la energía de hidratación de los metales de transición.

Como este ordenamiento es "visto" desde el sitio del hafnio, que no es primer vecino de los metales de transición, entonces son los puentes de hidrógeno los que transfieren el mismo de un octaedro al otro.

Los parámetros obte-

nidos en los ajustes realizados del comportamiento

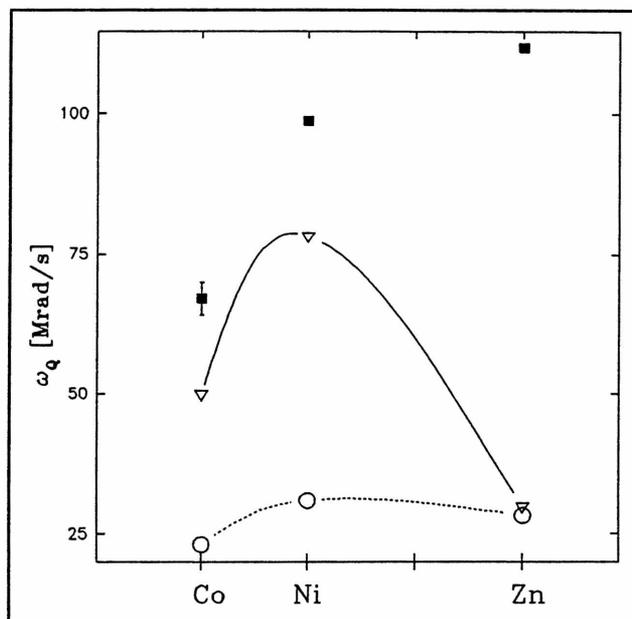


Figura 3.21 Comportamiento de la frecuencia de interacción cuadrupolar vs. el número atómico. Las líneas son sólo para guiar los ojos, ○ hexaacuo, △ tetraacuo y ■ anhídrido.

observado para la frecuencia de interacción cuadrupolar en el rango de bajas temperaturas fueron estudiados como función de los números atómicos del metal de transición. Los resultados se muestran en la figura 3.22. En la misma puede observarse que la frecuencia de interacción cuadrupolar a $T=0$

obtenida a partir de la utilización del modelo de Bayer-Kushida es aproximadamente constante para los tres compuestos, esto sugiere un entorno cristalino para el sitio del hafnio muy similar para las tres sustancias a muy bajas temperaturas.

Tanto el valor de ω_0 (flip-flop) como el del parámetro k (el cual representa un cociente entre la contribución al gradiente de campo eléctrico de los dos niveles involucrados en el modelo) indican que la contribución de la subred de hidrógenos es mínima para el compuesto de níquel lo cual podría interpretarse

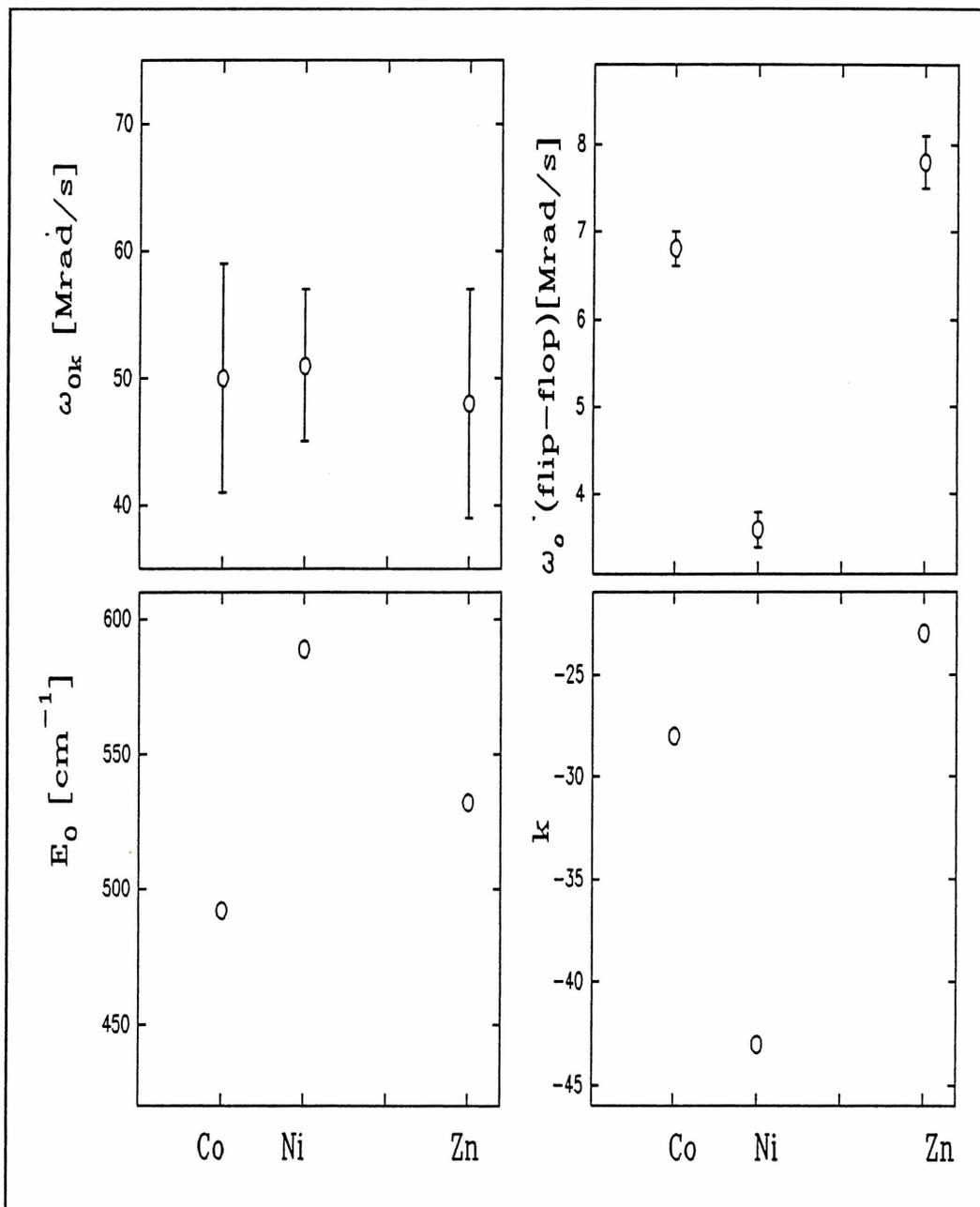


Figura 3.22 Parámetros obtenidos de los ajustes a bajas temperaturas vs el número atómico.

como un debilitamiento de los puentes de hidrógeno respecto de los compuestos de níquel si tomamos en cuenta que la contribución del campo cristalino para este metal es máxima. Por otro lado el valor de E_0 esta vinculado con la altura

de la barrera de potencial que separa al doble pozo considerado en el modelo y es inversamente proporcional a la misma. Si el valor de esta barrera es grande será más probable confinar a las moléculas de agua a algún estado a bajas temperaturas. Los valores ajustados para E_0 indicarían que este confinamiento sería más fácil para el $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que para el $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y a su vez en estos más fácil que para el $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En los estudios hiperfinos realizados se encontró que sólo el compuesto que contenía cobalto presentaba transición de fase lo cual es consistente con la discusión anterior.

*Se comparó
la posibilidad
de hacerlos con los otros
compuestos que presentan
transición a baja T.*

4. Cristalización del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.1. Introducción.

Los compuestos de fórmula general $\text{M}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{F}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ son solubles en agua recristalizando en la misma estructura [7]. En solución acuosa los iones complejos que constituyen la fase de temperatura ambiente mantienen su identidad. La técnica de correlaciones angulares perturbadas, como fue mencionado en varias oportunidades, es muy sensible a las modificaciones en el entorno del núcleo sonda. Tal sensibilidad de la técnica nos permitiría estudiar el proceso de cristalización en tanto se espera que durante el mismo los octaedros de hafnio, libres en solución, establezcan ligaduras variando la interacción hiperfina. En la literatura no existe información acerca de estudios de esta índole. Con la idea de ver las modificaciones que se producían en el proceso de cristalización se escogió para este estudio al $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.2. Resultados y discusión.

Una muestra en polvo de $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (preparada según se indicó en

el apartado 3.2) fue envasada en un tubo de cuarzo e irradiada a fin de caracterizarla con la técnica de correlaciones angulares perturbadas antes de iniciar el estudio de cristalización a partir de solución. Los parámetros ajustados coincidieron con los indicados en el apartado 3.4.3. Posteriormente se procedió a disolverla en agua destilada (25% de concentración en peso) *in situ* respetando la geometría necesaria para la técnica. Una sucesión de espectros fueron tomados a temperatura ambiente a intervalos de 24 hs. con el fin de determinar la evolución temporal de la interacción hiperfina en tanto la solución fuera evaporando.

Al final de este capítulo se representan los espectros de correlaciones angulares y los respectivos análisis de Fourier obtenidos para el $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ desde que fuera disuelto hasta su cristalización. El proceso de cristalización se completó al cabo de ocho días. Como puede verse claramente en los espectros a partir del quinto día la curva de rotación de espín comenzó a estructurarse. Los espectros obtenidos en los cuatro primeros días muestran una interacción dinámica rápida, los análisis de Fourier de los tres primeros de ellos no presentan estructura. Una comparación entre los análisis de Fourier obtenidos al octavo día (cuando la cristalización estaba completa) y el correspondiente a una muestra en estado policristalino permitió verificar que el compuesto había cristalizado en la misma fase de alta temperatura (grupo espacial $R\bar{3}$) que poseía antes de ser disuelto (ver figura 4.1). Las diferencias entre las alturas de los picos de igual frecuencia de los análisis de Fourier esta indicando que existen

orientaciones preferenciales en la muestra

cristalizada a partir de solución.

Los espectros de correlaciones angulares que se obtienen en estudio de soluciones son descritos con la teoría de Abragam y Pound. Como se indicó en el capítulo 2 la constante de relajación obtenida con este modelo es para el caso de espín 5/2:

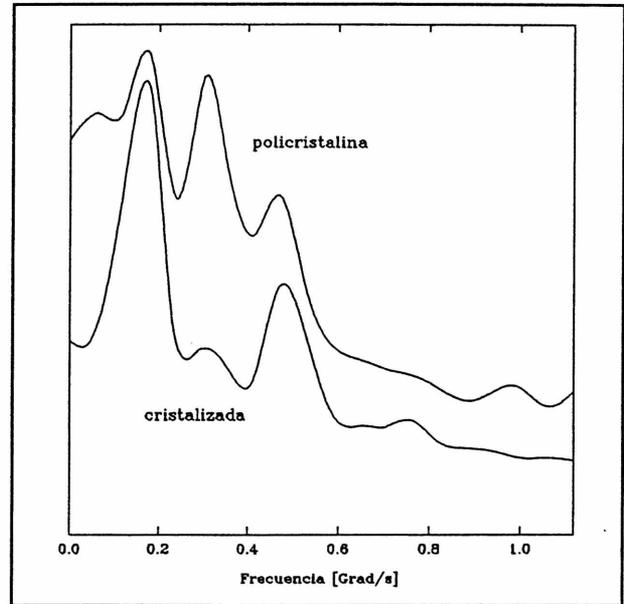


Figura 4.1. Comparación de los espectros de Fourier de una muestra policristalina con el obtenido al octavo día.

$$\lambda = 100,8 \langle \omega_Q^2 \rangle \tau_c$$

donde $\langle \omega_Q^2 \rangle$ denota el valor cuadrático medio de la frecuencia cuadrupolar y τ_c es el tiempo de correlación reorientacional. Butz mencionó que, si en la solución los iones complejos no alteran su identidad el valor $\langle \omega_Q^2 \rangle$ para la solución congelada es igual que el de la muestra policristalina [28]. Una buena estimación entonces del valor medio cuadrático de la frecuencia cuadrupolar es el obtenido para la muestra policristalina ya que en el caso del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los iones complejos existen en solución. En esta situación la determinación

experimental de la constante de relajación λ nos permite calcular el tiempo de correlación el cual a su vez depende del volumen de la especie que rota, de la temperatura T y de la viscosidad (η) de la solución a través de la fórmula de Debye (para soluciones diluidas) [29],

$$\tau_c = \frac{\eta V}{k_B T}$$

(k_B es la constante de Boltzman). Estimando el volumen V de la especie rotante de interés, el octaedro $[\text{HfF}_6]^{2-}$ en $9,4 \text{ \AA}^3$ podemos obtener la viscosidad de la solución, mientras esta sea diluida.

En la figura 4.2 se muestra el comportamiento del tiempo de correlación en función del tiempo de medida. Este último representa en, alguna medida, las variaciones de la concentración de la solución al evaporar. Para los

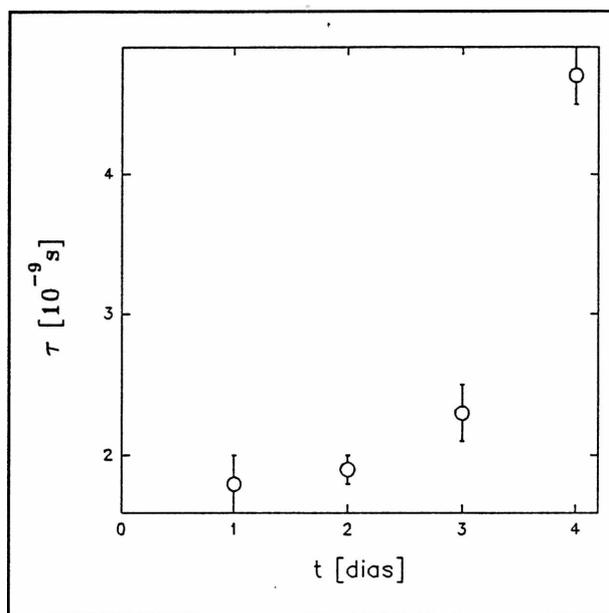


Figura 4.2 Valores obtenidos para el tiempo de correlación durante la cristalización del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

tres primeros valores puede suponerse que nos encontramos en el caso de solución diluida y por lo tanto estimar los valores de la viscosidad η (ver tabla 4.I). En el espectro tomado al cuarto día pudo distinguirse una incipiente

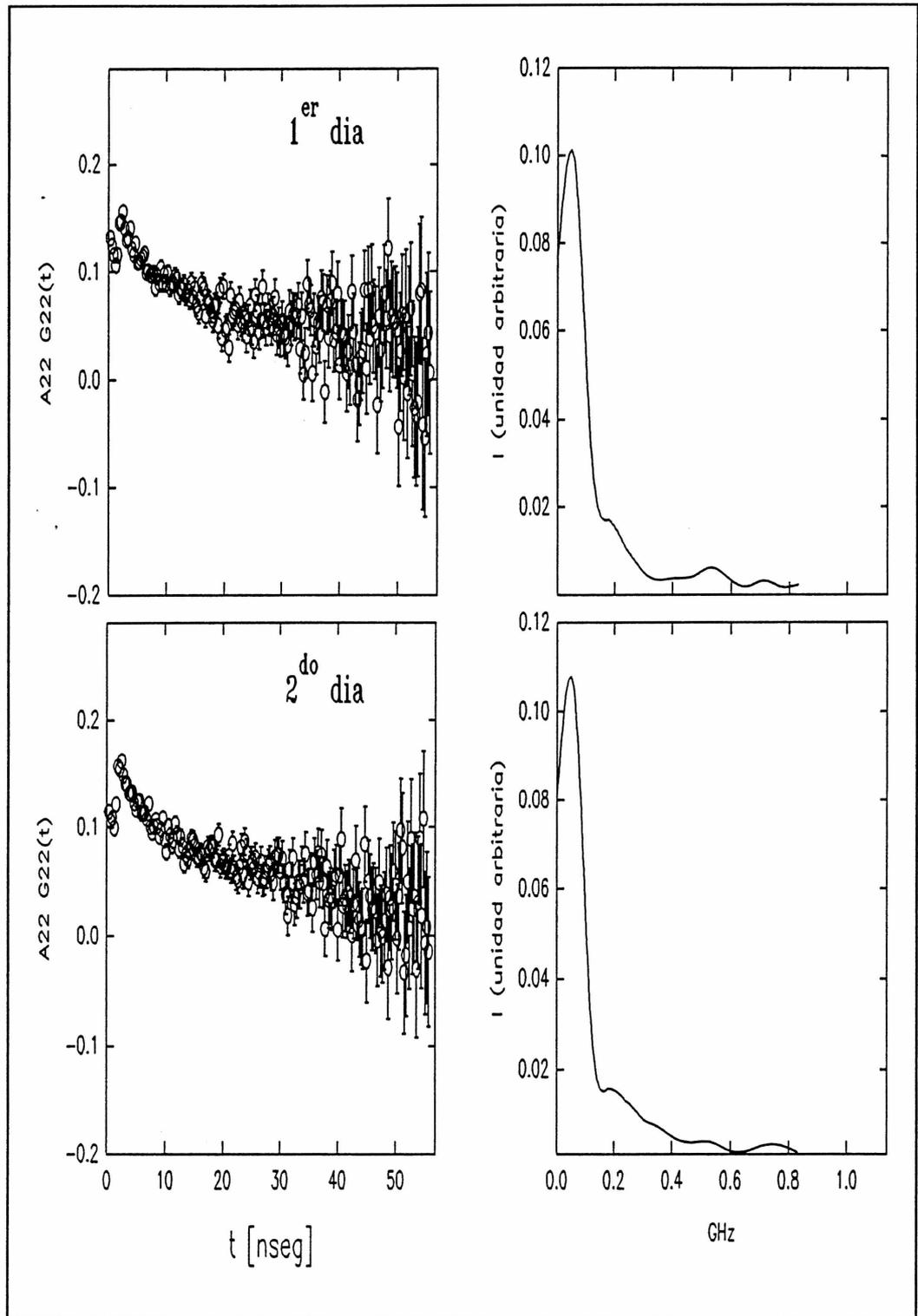
estructura en el análisis de Fourier y el tiempo de correlación resultó ser aproximadamente el doble de los determinados antes. Esto último podría indicar que los complejos ya no estarían aislados sino más bien formando microcristales. Este proceso es previo a la definición de la interacción hiperfina en los espectros TDPAC.

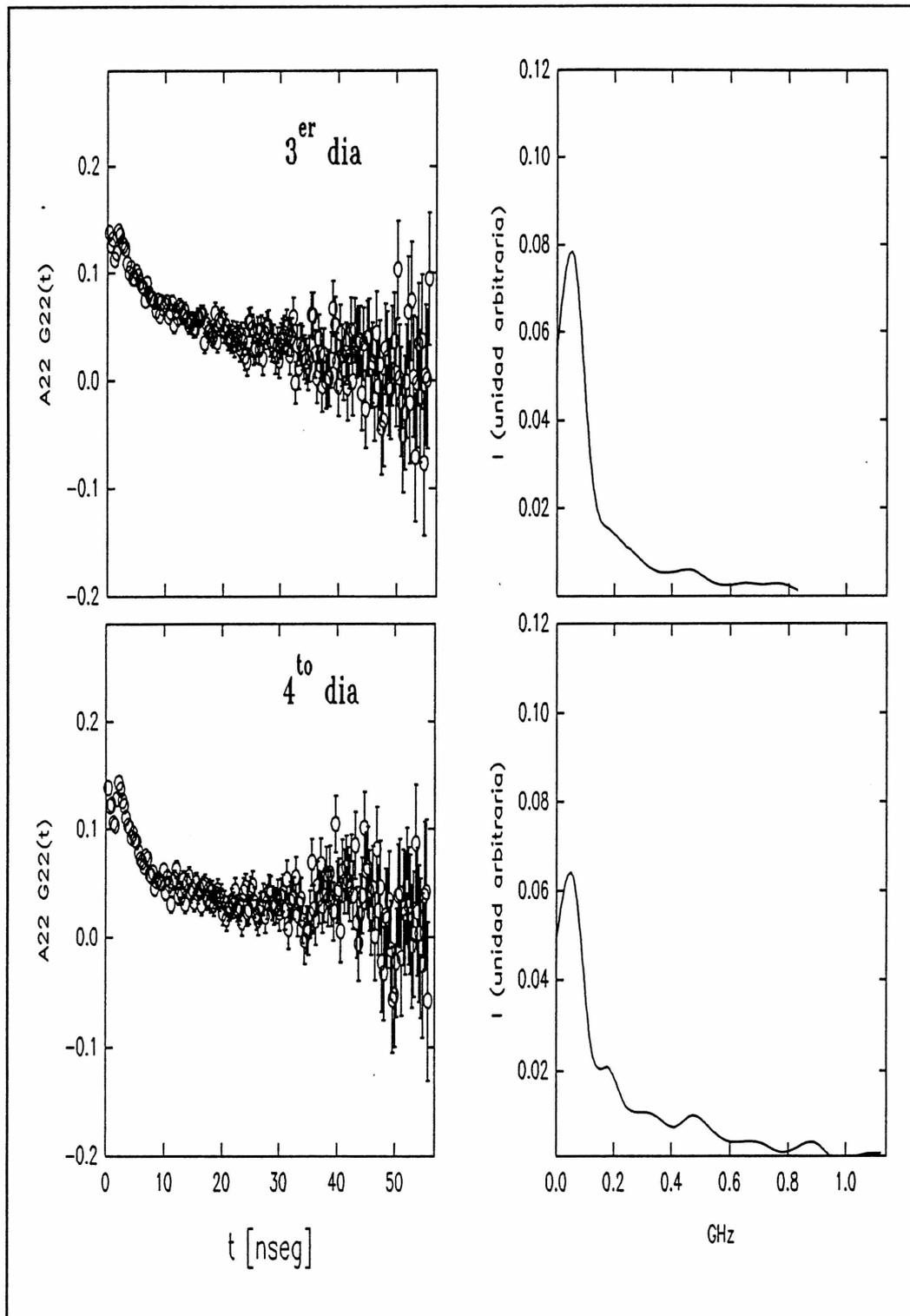
Tabla 4.I

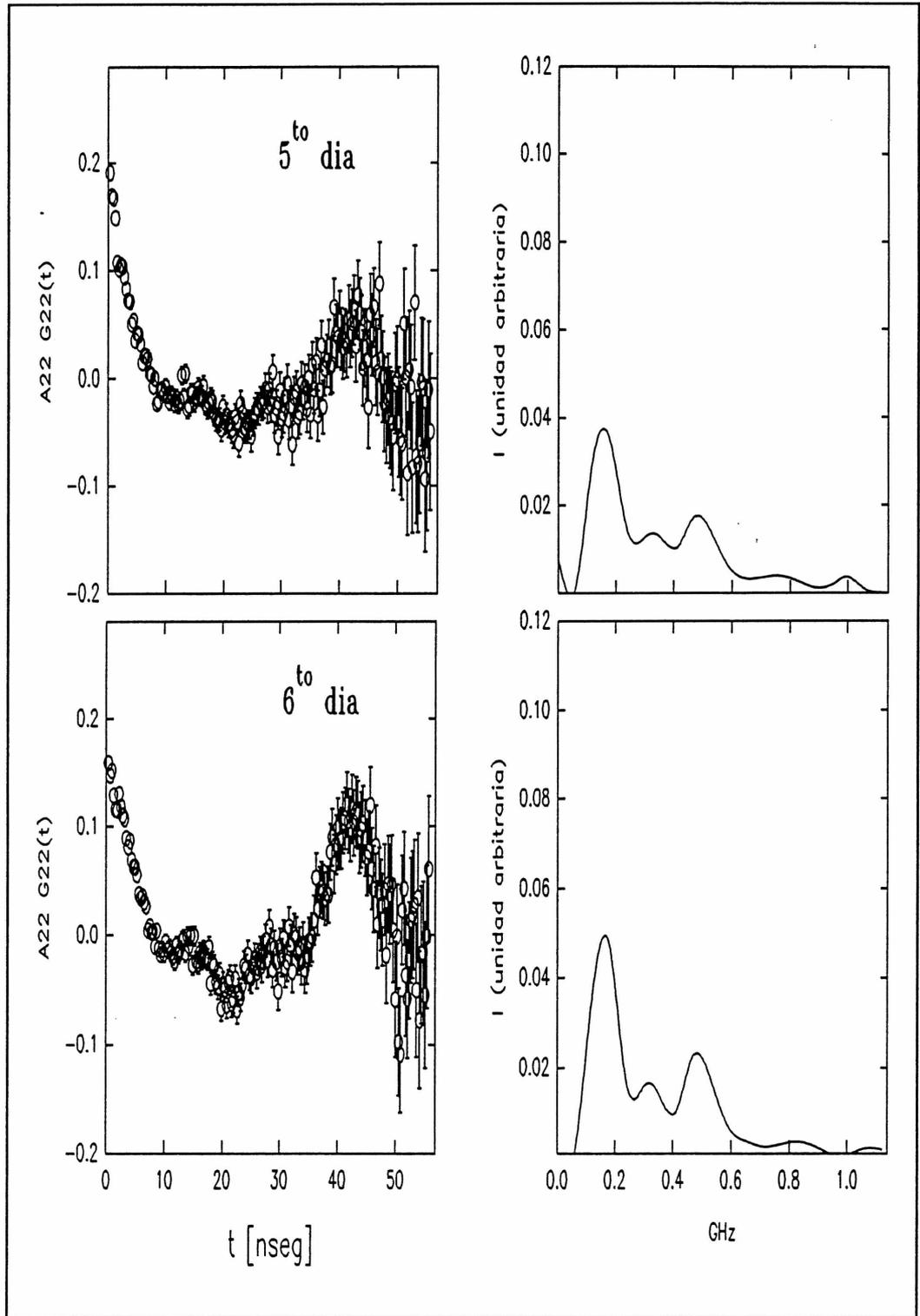
tiempo (en días)	coeficiente de viscosidad η
1	$7,9 \pm 0,7$ cpoise
2	$8,4 \pm 0,5$ cpoise
3	$9,9 \pm 0,7$ cpoise

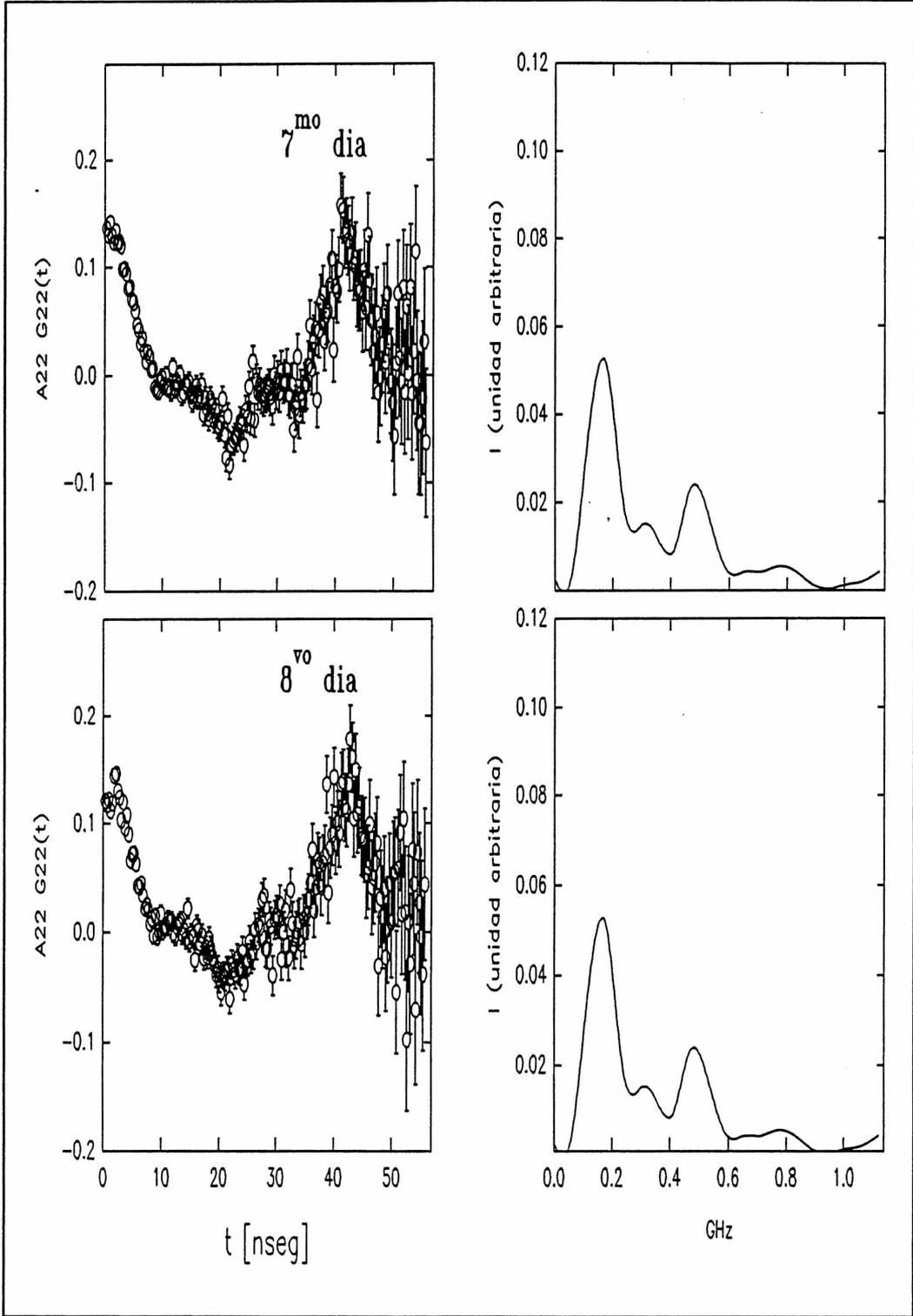
Podemos sintetizar las observaciones realizada con la utilización de la técnica de correlaciones angulares perturbadas de la siguiente manera: los valores de los tiempos de correlación en función del tiempo de medida indican que mientras la concentración del compuesto es lo suficientemente baja (tres primeros días) los complejos se mueven en forma aislada manteniendo su identidad. El aumento brusco del tiempo de correlación producido al cuarto día de medida evidencia que la concentración alcanzó un punto tal que permite a los iones interactuar y vincularse para formar clusters con movimientos de

reorientación lentos (en la medida que su masa aumenta). La desaparición de la interacción hiperfina dinámica dando lugar a la interacción cuadrupolar estática característica del estado policristalino marca el momento a partir del cual la fase cristalina predomina sobre la fase en solución.









5. Conclusiones.

La evolución térmica de la interacción cuadrupolar hiperfina determinada entre 16 K y 300 K indicó que los compuestos $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no presentaron transición de fase. La presencia de más de una interacción en este rango térmico para el $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ evidenció la aparición de una nueva fase en coexistencia con la de temperatura ambiente. La información encontrada en la literatura disponible acerca de esta transición de fase vinculaba la aparición o ausencia de la misma con el valor del radio iónico del metal B^{IV} . Los resultados obtenidos en este trabajo parecen indicar que tal relación no existe. Algunos autores sugieren que las características del puente de hidrógeno que vincula ambos octaedros sería el factor determinante de la existencia de la transición de fase. Los resultados TDPAC obtenidos en $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sustentan esta sugerencia. En efecto la energía de activación determinada a partir de los resultados obtenidos en el rango 238 K-270 K para este compuesto resultan del orden de $5,0 \pm 0,8$ kcal/mol, muy próximo a la energía característica de un puente de hidrógeno en hidratos cristalinos (6-10 kcal/mol).

La relación 2:1 obtenida para los sitios de la fase de baja temperatura del $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ parece indicar que la estructura de bajas temperaturas de este compuesto no pertenece al grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, como lo indica la información

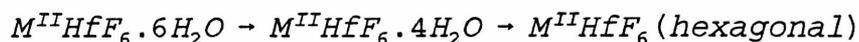
*no se puede
dudar esta
conclusión*

disponible en compuestos isomorfos.

Las frecuencias de interacción cuadrupolar mostraron un comportamiento monótono decreciente en $\text{CoHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZnHfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ el que fué ajustado con la utilización conjunta del modelo propuesto por Bayer-Kushida y el que toma en cuenta el flip-flop de las moléculas de agua. Los parámetros obtenidos de los ajustes fueron comparados para los distintos metales de transición. Esta comparación indicó que existían diferencias entre las redes de puentes de hidrogeno de cada sal.

En el estudio de los compuestos $\text{M}^n\text{HfF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M}^n = \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn se determinó, en base a resultados TG, en acuerdo con los resultados TDPAC, que el proceso de deshidratación tiene lugar en dos etapas perdiendo dos y cuatro moléculas de agua respectivamente. Este hecho esta en desacuerdo con los resultados obtenidos por Davidovich et al. [13] quien encontró que las etapas de deshidratación para estos compuestos eran, en general, tres (con pérdida de dos moléculas por vez). Las temperaturas a las cuales ocurren las deshidrataciones variaron de compuesto en compuesto creciendo según el orden cinc, cobalto, níquel. Este orden es el mismo que corresponde a los calores de hidratación en solución para dichos metales de transición.

La observación experimental que la frecuencia de interacción cuadrupolar así como la asimetría en el sitio del hafnio aumentaban en la medida que los compuestos se deshidrataban según



pudo ser cualitativamente explicada suponiendo que con la pérdida de agua se inducía una deformación tetragonal extra que aumentaba al disminuir el grado de hidratación. Los cálculos de gradiente de campo eléctrico realizados dieron cuenta tanto de un aumento en la frecuencia cuadrupolar como de un aumento en la asimetría del sitio de hafnio.

El comportamiento particular de la frecuencia de interacción cuadrupolar de los compuestos hidratados al reemplazar el metal de transición divalente por cobalto, níquel o cinc, similar al observado para las energías de hidratación de complejos octaédricos de metales de la primera serie de transición, condujo a confirmar la estrecha vinculación que se establece entre los octaedros $[M^{II}(H_2O)]^{2+}$ y $[HfF_6]^{2-}$ a través de los puentes de hidrógeno.

Los compuestos anhidros $CoHfF_6$, $NiHfF_6$ y $ZnHfF_6$ obtenidos como producto de deshidratación, se descomponen formando óxidos al ser calentados. Los procesos de oxidación presentaron gran similitud entre sí. En las primeras etapas de oxidación se observó una interacción dinámica del tipo descrito por la teoría de Abragam y Pound, que fue interpretada como debida al movimiento de vacancias de oxígeno en HfO_2 no estequiométrico. Se calculó, a partir de la constante de relajación determinada experimentalmente, la frecuencia de salto de estas vacancias resultando del orden de $10^{12} s^{-1}$. La barrera de potencial encontrada, suponiendo que este salto se producía en un doble pozo separado

por una barrera de altura V_0 , fue de 0,3 eV. Tanto el valor determinado para la frecuencia de salto como el de la barrera de potencial resultaron próximos a los encontrados en cerámicas de óxidos de circonio estabilizadas con MgO las que contiene vacancias de oxígeno.

En todos los casos a la temperatura más alta alcanzada se encontró que los mismos se descomponían mayoritariamente a HfO_2 en su fase monoclinica. Tanto en el caso del cinc como en el del níquel esta fase estaba acompañada por un 7% aproximadamente de otra interacción que se identificó como producida por la fase tetragonal del mismo óxido.

Por último, en este trabajo se presentaron, por primera vez, resultados TDPAC obtenidos durante un proceso de cristalización a partir de solución acuosa. Los cambios producidos en la interacción hiperfina permitieron realizar una descripción cualitativa de este proceso.

APENDICE. Dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura.

A.1. Introducción.

En numerosos trabajos realizados con la utilización de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) y la técnica de correlaciones angulares perturbadas, se ha observado que, en general, la frecuencia de interacción cuadrupolar varía en forma monótona decreciente con la temperatura [30]. Las causas por las cuales puede producirse esta variación son varias: dilatación térmica de la red, vibraciones térmicas, la promoción de electrones de conducción por encima del nivel de Fermi, etc..

La influencia de las vibraciones térmicas sobre las variación de la frecuencia de interacción cuadrupolar en función de la temperatura, fue estudiada por primera vez por Bayer en 1951 [31]. Versiones depuradas del modelo de Bayer, fueron realizadas por Wang [32] y Kushida [33] en forma independiente para el caso de la resonancia cuadrupolar nuclear.

A.2. Modelo de Bayer-Kushida.

Las vibraciones rápidas de la red, del orden de 10^{13} Hz, provocan que el núcleo resonante experimente promedios temporales del gradiente de campo eléctrico. Si la temperatura del sistema varía, las amplitudes de las vibraciones de la red también lo harán y en consecuencia el promedio temporal del gradiente de campo eléctrico también se verá afectado.

Supongamos que la variación temporal del gradiente de campo eléctrico es tal que las únicas modificaciones relevantes son las de la componente principal del tensor $V_{zz}(t)$ y la dirección $\Theta(t)$ de dicha componente, y supongamos también que $\eta=0$. Así la frecuencia de interacción cuadrupolar puede escribirse como:

$$\omega_Q = cte \langle V_{zz}(t) \rangle \left(1 - \frac{3}{2} \langle \Theta^2(t) \rangle \right).$$

Desarrollando $V_{zz}(t)$ y $\Theta^2(t)$ en términos de los modos normales de vibración $\zeta_i(t)$,

$$\theta(t) = \sum_i \alpha_i \xi_i + \dots$$

$$V_{zz}(t) = V_{zz}(0) \left(1 + \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{i,j} \delta_{ij} \xi_i \xi_j \right)$$

$$\xi_i = \xi_i^0 \cos \omega_i t$$

Entonces reescribiendo la expresión para la frecuencia cuadrupolar tendremos:

$$\omega_Q = \omega_0 \left[1 - \frac{3}{4} \sum_i (\xi_i^0)^2 A_i \right]$$

con $A_i = \alpha_i^{-2/3} \delta_{ii}$.

Considerando que la energía correspondiente al i-ésimo modo de vibración es igual a la energía media del correspondiente oscilador armónico,

$$\frac{1}{2} \omega_i^2 (\xi_i^0)^2 = \hbar \omega_i \left[\frac{1}{2} + \left(e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} \right]$$

entonces

$$\omega_Q = \omega_0 \left[1 - \frac{3}{2} \sum_i^N \frac{A_i \hbar}{\omega_i} \left[\frac{1}{2} + \left(e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} \right] \right] \quad \text{A.1}$$

siendo,

$$\omega_0 = \frac{eQV_{zz}(0) \frac{3}{2} (2m_z - 1)}{2I(2I - 1)}.$$

La sumatoria se extiende sobre todos los modos de vibración y $V_{zz}(0)$ es el valor del gradiente de campo eléctrico para la red rígida.

Es útil dividir las vibraciones de la red en las de alta y baja frecuencia comparadas con $\omega_M = kT_M/\hbar$ (siendo T_M la menor temperatura alcanzada por el sistema).

Así, si $\hbar\omega/kT \leq 1$

$$\omega_\rho = \omega_0 \left[1 - \frac{3}{2} kT \sum_i^M \frac{A_i}{\omega_i} - \frac{\hbar}{8kT} \sum_i^M A_i + \Omega(T) \right] \quad \text{A. 2}$$

donde

$$\Omega(T) = -\frac{3}{2} \sum_{i=M+1}^M \frac{A_i}{\omega_i} \hbar \left[\frac{1}{2} + (e^{x_i} - 1)^{-1} \right]$$

representa la contribución de las altas frecuencias que en general pueden omitirse.

La ecuación A.2 puede reescribirse como

$$\omega_\rho = \omega_0 \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right) \quad \text{A. 3}$$

con $b = -\frac{3}{2} k \sum_1^M \frac{A_i}{\omega_i^2}$ y $c = -\frac{\hbar^2}{8k} \sum_1^M A_i$.

Las cantidades A_i pueden ser asociadas con los momentos de inercia de la molécula según la frecuencia considerada.

Si el parámetro de asimetría es distinto de cero y además varía con la temperatura como $\eta(T) = \eta_0 + \eta'(T)$, la forma funcional para la frecuencia cuadrupolar no varía y los coeficientes A_i resultan:

$$A_i = \left(1 - \frac{\eta_0}{3}\right) \alpha_i^2 - \frac{2}{3} \delta_{ii}$$

*para este compuesto
o sea real!*

Baisa et al. [34] indicaron que una buena aproximación para ajustar el comportamiento de la frecuencia de interacción cuadrupolar lo constituye la utilización de la expresión A.1 considerando en la suma dos modos de vibración.

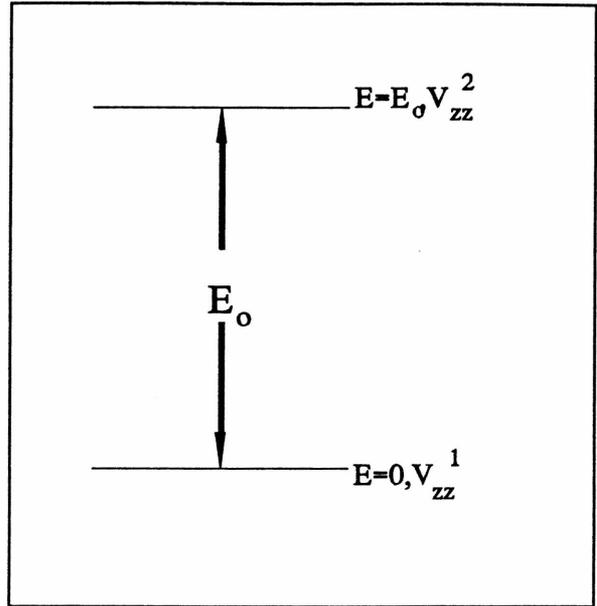
A.3 Modelo del Flip-Flop.

Como fuera establecido en las referencias [7 (y referencias en ella), 26], los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua de los compuestos de la familia $M^{IV}B^{IV}F_6 \cdot 6H_2O$ se encuentran sometidos a potenciales locales que presentan dos mínimos equivalentes. Una aproximación razonable de esta situación, que permite la obtención de soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger, es la que se obtiene suponiendo que este potencial puede ser construido a partir de dos potenciales de oscilador armónico. A 300 K se puede

este modelo es original de la tesis de Bone?

pensar, como buena aproximación, que son sólo los dos primeros niveles los que están poblados. Dado que la densidad de probabilidad de los átomos de hidrógeno son

diferentes en ambos niveles, es lícito suponer que estas originan diferentes gradientes de campo eléctrico en la posición del núcleo sonda. El problema se ha reducido ahora a calcular el valor promedio de la componente principal del gradiente V_{zz} en función de las



cantidades V_{zz}^1 , V_{zz}^2 y E_0 dentro del esquema de la figura A.1. Este cálculo conduce a:

$$\overline{V_{zz}} = \frac{V_{zz}^1 + V_{zz}^2 e^{-\frac{E_0}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E_0}{kT}}} = V_{zz}(T=0) \frac{(1 + k e^{-\frac{E_0}{kT}})}{1 + e^{-\frac{E_0}{kT}}}$$

Como la frecuencia de interacción cuadrupolar es proporcional a la componente principal del gradiente de campo eléctrico, se obtendrá para la misma una expresión análoga a la anterior:

$$\omega_{\rho} = \omega_{\rho}(0) \frac{(1 + ke^{-\frac{E_0}{kT}})}{1 + e^{-\frac{E_0}{kT}}}$$

El comportamiento de la subred de hidrógenos se transmite a los fluores que rodean la sonda a través de los puentes de hidrógeno.

*¿autores de los
- trabajos? ¿son
de un solo autor?*

6. Referencias.

- [1] E.Bodenstadt y J.D.Rogers. "Perturbed angular correlatos". Ed. E.Karlsson, E.Matthias y K.Siegbahn. (North-Holland, Amsterdam, 1964).
- [2] H.Frauenfelder y R.M.Steffen."Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy". Ed. K.Siegbahn, vol.2 (North-Holland, Amsterdam, 1968).
- [3] A.Abragam y R.V.Pound. Phys.Rev. **92** (1953) 943.
- [4] L.A.Mendoza Zelis, Tesis (UNLP, La Plata, 1977).
- [5] R.L.Davidovich. Neorg.Mat. **7** (1972) 1773.
- [6] S.Ray. Acta Cryst. **B29** (1973) 2741.
- [7] M.Bose. Phys.Rev. **B35** (1987) 6619.
- [8] D.Roy. J.Phys.Chem.Solids. **32** (1971) 857.
- [9] R.D.Weir. Faraday Discuss.Chem.Soc. **69** (1975) 415.
- [10] G.Chevrier. Acta Cryst. **A37** (1981) 578.
- [11] F.Varret. Le Journal de Physique **36** (1975) 415.
- [12] Lecomte. J.Chem.Solids **42** (1981) 1087.
- [13] R.L.Davidovich. Izv.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Kim **11** (1975) 2180.
- [14] V.D.Reinen. Z.Anorg.Allg.Chem. **441** (1978) 63.
- [15] R.L.Davidovich. Izv.Akad.Nak. **7** (1971) 1992.
- [16] T.E.Jenkins y J.Lewis. Spectrochimica Acta **37A** (1981) 47.
- [17] M.A.Taylor. J.Phys.Chem.Solids. **51** (1990) 1004.

- [18] V.D.Reinen. J.Solid State Chem. **50** (1983) 213.
- [19] M.Ceolín. Hyp.Int. **53** (1989) 341.
- [20] P.C.Rivas. Hyp.Int. **30** (1986) 49.
- [21] A.Baudry, P.Boyer y A.L. de Oliveira. Hyp.Int. **10** (1981) 1003.
- [22] J.Cao, R.A.Ambrosecchia. Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica, Vidrio y Refratário. I (1991) 591.
- [23] Koički. Hyp.Int. **14** (1983) 105.
- [24] M.Ceolín. Tesis (UNLP, La Plata, 1992).
- [25] Yu.V.Yavlovkov. Chem.Phys.Lett. **48** (1977) 443.
- [26] M.Bose. J.Phys.C. **16** (1983) 645.
- [27] Cotton y Willkinson. "Química inorgánica avanzada" Ed. Limusa, Mexico (1974).
- [28] A.Lerf y T.Butz. Angew.Chem.Int.Ed.ENGL. **26** (1987) 110.
- [28] P.Debye. "Polar Molecules" (Dover Press, New York, 1972).
- [30] D.Nakamura. Coord.Chem.Rev. **17** (1975) 281.
- [31] H.Bayer. Z.Physik **130** (1951) 227.
- [32] T.Wang. Phys.Rev. **99** (1955) 566.
- [33] T.Kushida. Phys.Rev. **104** (1956) 1364.
- [34] F.Baisa. Izv.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Fiz. **42** (1978) 2090.