

Universidad Nacional Autónoma de México

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES CUAUTITLAN

ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER Y ALGUNAS
PROPIEDADES MAGNETICAS DE DERIVADOS
DE FERROCENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

María de los Angeles Paz Sandoval

Director de Tesis: ANTONIO CAMPERO CELIS

MEXICO, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE .

PREFACIO.....	1
I INTRODUCCION.....	3
II PARTE EXPERIMENTAL.....	33
III INTERPRETACION DE RESULTADOS	
A) Espectroscopía Mössbauer	39
B) Resonancia Paramagnética Electrónica ...	51
C) Estudio de descomposición térmica	56
IV CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFIA	66

P R E F A C I O .

Desde la síntesis del primer compuesto "sandwich", en 1951, el ferroceno y sus derivados han sido de gran interés en la Química de los compuestos organometálicos.

El objetivo de esta tesis fue el emprender un estudio de algunos derivados de ferroceno para contribuir a la mejor comprensión de ciertos aspectos, tales como la densidad electrónica alrededor del núcleo metálico, la asimetría y el comportamiento magnético de estos compuestos.

La idea de poner en marcha algunas técnicas experimentales fue la de ganar experiencia en las síntesis, ya que los productos obtenidos se utilizarán como materias primas en un programa generalizado de preparación de metalocenos.

Se insistió en la caracterización de los compuestos empleados, siendo éstos el ferroceno y sus respectivos derivados: 1,1' diacetilferroceno, ácido 1,1' ferrocendicarboxílico, 1,1' diclorocarbonilferroceno, 1,1' dihidroximetilferroceno y el 1,1' ferrocendioato de dimetilo; así como el picrato de ferricinio.

Luego de confirmarse la obtención de los diversos compuestos, se procedió al objetivo central de este trabajo, que era el uso de dos de las técnicas espectroscópicas más poderosas al alcance del químico inorgánico, la espectroscopía Mössbauer y la Resonancia Paramagnética Electrónica. Estas técnicas fueron de gran utilidad, habiéndose obtenido en algunos casos resultados importantes e inéditos, específicamente, la obtención de los parámetros Mössbauer para el 1,1' diclorocarbonilferroceno y el espectro

EPR de la sal de ferricinio a temperatura ambiente.

Este trabajo pretende ser un primer paso para continuar con el estudio de otros compuestos de interés, tales como polímeros de algunos de los derivados de ferroceno, ya que son de importancia en la ciencia de materiales.

Finalmente se dió una utilización importante a la espectroscopía Mössbauer en el estudio de la estabilidad térmica del 1,1' ferrocendioato de dimetilo, habiéndose podido seguir muy de cerca los cambios estructurales y el estado de oxidación del metal de transición durante el calentamiento hasta la etapa final en donde se observa como un óxido férrico magnético.

LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

El proceso nuclear que produce este efecto fue observado y reportado por primera vez por Rudolf L. Mössbauer en el año de 1958, de aquí que la técnica de estudio de la absorción resonante de rayos γ por los núcleos de los átomos se conozca como espectroscopía Mössbauer.

El efecto Mössbauer consiste en la absorción resonante nuclear de la radiación emitida por un núcleo semejante. Para que esto ocurra es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación, los núcleos participantes no retrocedan, es decir, que la cantidad total de movimiento de los rayos γ y del núcleo se conserven, para evitar que parte de la energía de radiación se pierda y acabe con el proceso resonante.

Para comprender este fenómeno de resonancia se considera que los núcleos son los centros pesados de los átomos y que están compuestos de protones y neutrones, por lo cual se denomina a estas partículas como nucleones. El número de protones en el núcleo es el número atómico del átomo y éste determina las propiedades químicas de los átomos. El número de neutrones puede ser diferente, correspondiendo diferentes isótopos para cada número atómico, los cuales se identifican por su número de masa (suma de los nucleones).

Los núcleos atómicos pueden presentar estados excitados que en un momento dado pasan a un estado menos energético

co, denominado estado basal.

Dentro de los posibles procesos radioactivos de estabilización energética se encuentra la emisión de energía extra en forma de rayos γ (radiación electromagnética de alta frecuencia y de longitudes de onda entre 10^{-10} y 10^{-14} metros(1)). Los rayos γ no sufren desviaciones por campos eléctricos o magnéticos ya que no tienen carga eléctrica.

La emisión de rayos γ por núcleos radioactivos y la subsiguiente reabsorción de los rayos γ por otros núcleos del mismo tipo se aprecia a continuación en la figura 1 (2,3,4)

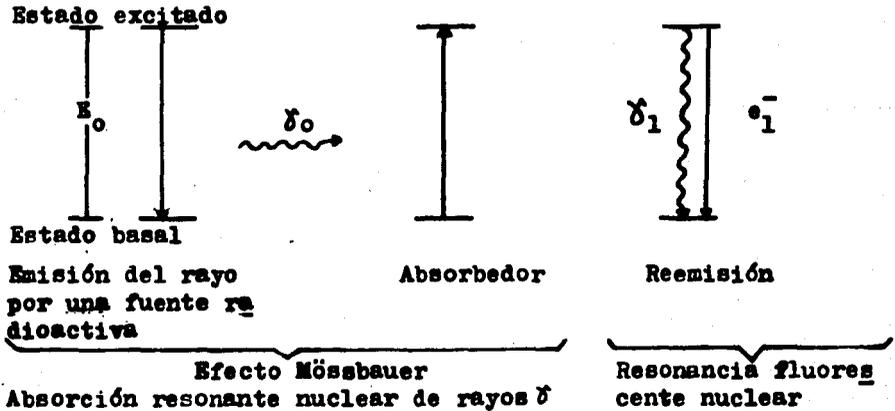


Figura 1

Tanto la emisión nuclear como las energías de absorción se ven afectadas por las características de la matriz que contienen los núcleos emisores o absorbedores. El efecto

Mössbauer mide precisamente estos cambios de energía y de aquí puede deducirse la información correspondiente a la naturaleza estructural en los alrededores del núcleo.

Para la espectroscopía Mössbauer los aspectos de mayor interés son: la resonancia fluorescente nuclear (figura 1), el ancho natural de línea, el ensanchamiento Döppler y la energía de retroceso o de reculación.

Para establecer claramente el significado de estos procesos puede hacerse uso de algunas analogías. Por ejemplo, el fenómeno de fluorescencia electrónica ocurre cuando un electrón, que se encuentra en el primer nivel excitado por la absorción de un cuanto de energía $h\nu$, retorna al nivel fundamental, emitiendo cuantos de luz de idéntica energía a los que causaron la excitación, llamándose a este fenómeno resonancia fluorescente. Esta resonancia es igualmente válida para el núcleo, puesto que un núcleo atómico puede ser excitado con cierta energía. Una diferencia básica entre estos fenómenos radica en la magnitud de la separación existente entre los niveles de energía respectivos, tal que para el caso nuclear es del orden de miles o millones de electrón-voltios, mientras que en las capas electrónicas es sólo de unos cuantos electrón-voltios.

Debido a su alta energía los rayos γ imparten un retroceso considerable al núcleo que los emite y, por lo tanto, parte de la energía de excitación del núcleo se pierde como energía de retroceso. En consecuencia, los cuantos no tienen la energía necesaria para excitar un núcleo idéntico al que los emite, al mismo nivel energético. De manera si-

milar, también se observa esta pérdida por retroceso para el proceso de absorción, es decir, parte de la energía impartida al núcleo por el rayo γ se pierde como energía de retroceso. De lo anterior se deduce que, como condición para que ocurra la resonancia, se requiere que los átomos que contienen a los núcleos emisores estén fuertemente sujetos, para eliminar la energía de retroceso. Esto se logra si los núcleos forman parte de la malla cristalina de un sólido, con lo que la energía de retroceso es despreciable, ya que la masa efectiva es la masa de todo el cristal y no sólo la del núcleo emisor, esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear.

A continuación, para facilitar la comprensión del proceso, se hace una discusión sobre procesos de absorción y de emisión para átomos fijos (5).

Considérese un sistema cuántico, que emite un fotón como consecuencia de una transición del estado excitado E_e , a otro estado cuántico basal E_b . Suponiendo que el fenómeno resonante se lleva a cabo al absorberse el fotón por otro sistema, tal que este último sufre una transición entre el estado basal E_b' y el estado excitado E_e' , entonces, la condición para que exista esta absorción resonante será:

$$E_e - E_b = E_e' - E_b'$$

donde la frecuencia y energía de una emisión quedarán determinadas por

$$E_0 = E_e - E_b = h\nu_0$$

y donde, para el proceso de absorción, se tendrá:

$$E_o' = E_b' - E_e' = h \nu_o'$$

Si se tiene una gran cantidad de sistemas cuánticos fijos en el espacio, todos en un estado excitado E_e , su espectro de emisión respectivo será de la forma mostrada en la figura 2 (5), siendo la energía promedio de los cuantos emitidos

$$E_o = E_e - E_b$$

En cualquier caso, se observan dispersiones de energía con respecto al valor promedio.

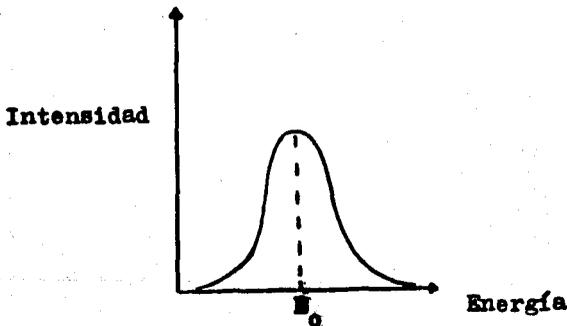


Figura 2

La probabilidad relativa de emisión P_{lm} de un cuanto de energía E queda determinada por la siguiente expresión (5):

$$P_{lm}(E) \approx \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

la cual corresponde a una distribución de Lorentz. Cuando $E = E_0 \pm \Gamma/2$, se tiene que $P_{lm}(E) = 1/2 P_{lm}(E_0)$ y, por lo tanto, a Γ se le denomina ancho de la línea de emisión a media altura, o también ancho natural de la línea de emisión.

Suponiendo que la energía del estado excitado es E_0 , en la figura 3 (3) se ilustra el ancho de línea que tienen los niveles de energía en el proceso de emisión nuclear.

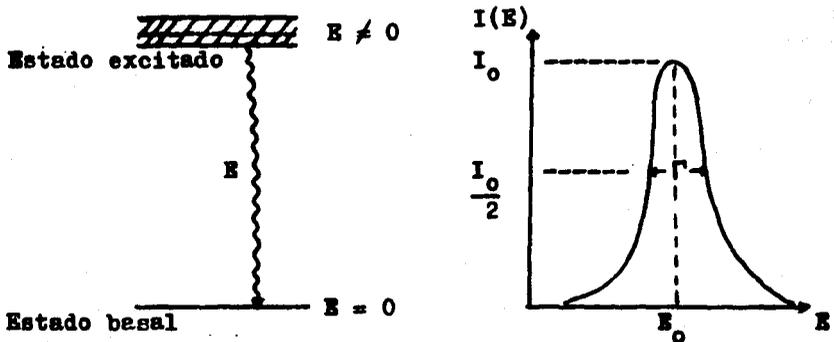


Figura 3

El ancho aproximado puede conocerse de la relación de incertidumbre para el tiempo y la energía. La medición simultánea de la energía de una partícula y el instante en que la partícula tiene esa energía causa una imprecisión en ambas medidas que es, respectivamente, ΔE y Δt . Estas

dos cantidades se relacionan por la relación de incertidumbre (3):

$$(\Delta E)(\Delta t) \geq \hbar$$

El paso de un estado estacionario excitado a otro estado estacionario de menor energía ocurre en un tiempo dado, pero ese tiempo dado no podemos conocerlo exactamente; sin embargo, podemos hablar de la probabilidad de que ocurra la transición mencionada en un cierto intervalo de tiempo Δt . El intervalo promedio de tiempo durante el cual se tiene un estado estacionario determinado se conoce como vida media y ésta guarda relación inversamente proporcional a la probabilidad de que ocurra una transición (6). Al ser Δt indeterminado, se tendrá como consecuencia, que ΔE no podrá ser conocido con precisión. Si ΔE es el ancho energético del estado cuya energía está con mayor probabilidad entre $E_0 - \frac{1}{2}\Delta E$ y $E_0 + \frac{1}{2}\Delta E$, y puede suponerse que Δt es del orden de magnitud de la vida media del estado (6), mientras mayor sea la vida media de un estado excitado, menor será la indeterminación de su energía (el ancho de línea es pequeño), y el estado será muy estable, observe la figura 4 (6).

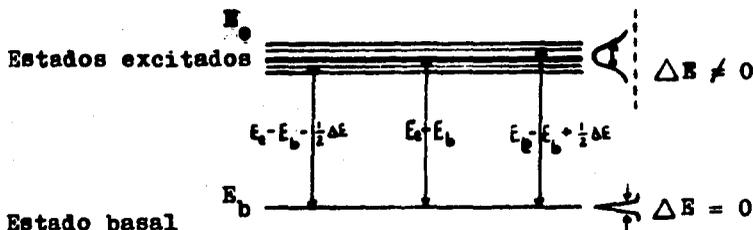


Figura 4

Por lo tanto, se observa que la razón por la que ocurre el ensanchamiento de la línea de emisión, está en relación con la vida media finita, τ , del nivel excitado que participa en la transición.

En resumen, el intervalo de tiempo será entonces del orden de la vida media τ ; por lo tanto $\Delta t \approx \tau$. Si se supone que ΔE es el ancho energético (3), esto implica que $\Gamma = \Delta E$ teniendo así que

$$\Gamma = \hbar / \tau$$

El ancho total de la distribución de energía a media altura Γ deberá ser proporcional a la probabilidad de transición total del sistema (4,5), del estado excitado al estado basal, esto es claro al recordar la relación inversamente proporcional que existe entre τ y la probabilidad de transición. Por lo tanto, cualquier estado excitado puede ser caracterizado tanto por la magnitud de la energía de excitación resonante como por el ancho intrínseco Γ de la línea.

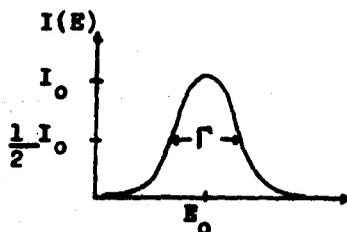
De acuerdo con los valores de vida promedio de los estados excitados (10^{-7} seg.) y a las energías de transición nucleares ($10^4 - 10^5$ eV) (5), se observa que la absorción resonante nuclear es muy selectiva y por ello es conveniente eliminar cualquier fenómeno que pueda inducir a diferencias entre las energías de resonancia del sistema emisor y del absorbedor, E_0 y E_0' respectivamente.

Hasta aquí se ha hablado de la absorción resonante

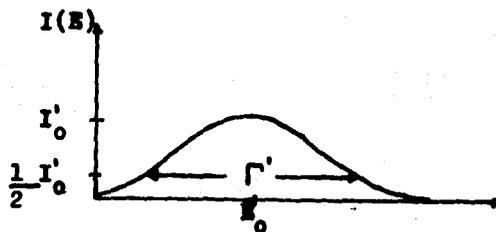
nuclear considerando los procesos de emisión y de absorción en átomos fijos, situación que dista mucho de la realidad; por lo tanto, a continuación se toma en cuenta el papel de las fluctuaciones que sufren los átomos en los sólidos.

Es bien conocido que los átomos de una malla cristalina se encuentran oscilando constantemente alrededor de su posición central de equilibrio (7). Esta oscilación tiene una frecuencia que depende de la temperatura y que guarda una relación definida con el calor específico del material en cuestión, como ha sido demostrado en los modelos de Einstein, Debye y Born - von Kármán (8). Para la espectroscopia Mössbauer, lo esencial de este proceso es que el núcleo emisor oscilante imparte una componente de velocidad al rayo γ emitido, causando así un efecto Döppler similar al de cualquier fuente sonora en movimiento (7).

En consecuencia, la frecuencia del rayo γ aumenta o disminuye dependiendo de la dirección de la componente de velocidad y el resultado final es un ensanchamiento del parámetro Γ , como se observa en la figura 5.



Atomo Fijo



Atomo + Efecto Döppler

Figura 5

Tomando en cuenta los factores explicados con anterioridad, puede hacerse un tratamiento simple del problema, como se detalla a continuación.

La energía de retroceso E_r de un sistema nuclear está dada por (9):

$$E_r = \frac{1}{2} m v_r^2 = \frac{p_n^2}{2m}$$

Donde m es la masa del núcleo, v_r es la velocidad de retroceso y la cantidad de movimiento p_n viene dada por $p_n = m v_r$.

La magnitud de la cantidad de movimiento de un rayo γ estará dada por (9):

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$$

siendo c la velocidad de la luz y E_γ la energía del rayo γ .

Puesto que los retrocesos a considerar son muy pequeños, es decir, $E_r \ll mc^2$, el problema puede tratarse de manera no relativística, tal que (9):

$$E_r = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

Una pérdida de energía por retroceso análoga ocurre en los procesos de absorción. Esta puede ser compensada al aplicar al núcleo emisor una velocidad en la dirección del absorbedor, provocando un corrimiento Doppler en el cuanto γ , el cual corresponde exactamente a la energía perdida.

Este corrimiento Döppler puede producirse por medios mecánicos externos que se apliquen a la fuente emisora. De aquí que la distribución de energía obtenida por la detección de la radiación γ sea graficada como una función de la velocidad del absorbedor relativa a la de la fuente de radiación (10).

Cuando un rayo γ es emitido por un núcleo en movimiento, con una velocidad v a lo largo de la propagación del rayo γ , ocurrirá una modificación en la energía del mismo, debido al ya mencionado efecto Döppler de primer orden, donde (9):

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma$$

Si los átomos se mueven en una dirección arbitraria, con una velocidad v durante el proceso de emisión del rayo γ , el efecto Döppler resultante será (9):

$$E_D = \frac{p_n p_\gamma}{m} = \frac{v}{c} E_\gamma \cos \alpha$$

donde α es el ángulo entre los vectores de la cantidad de movimiento del átomo y del fotón.

Por lo tanto, al considerar el movimiento del átomo, la conservación de la energía podrá ser expresada como:

$$E_0 = E_\gamma + E_R - E_D$$

Y, finalmente:

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D$$

Una manera esquemática en que se puede apreciar la relación existente entre la resonancia fluorescente nuclear y el ensanchamiento Döppler se observa en la figura 6 (10).

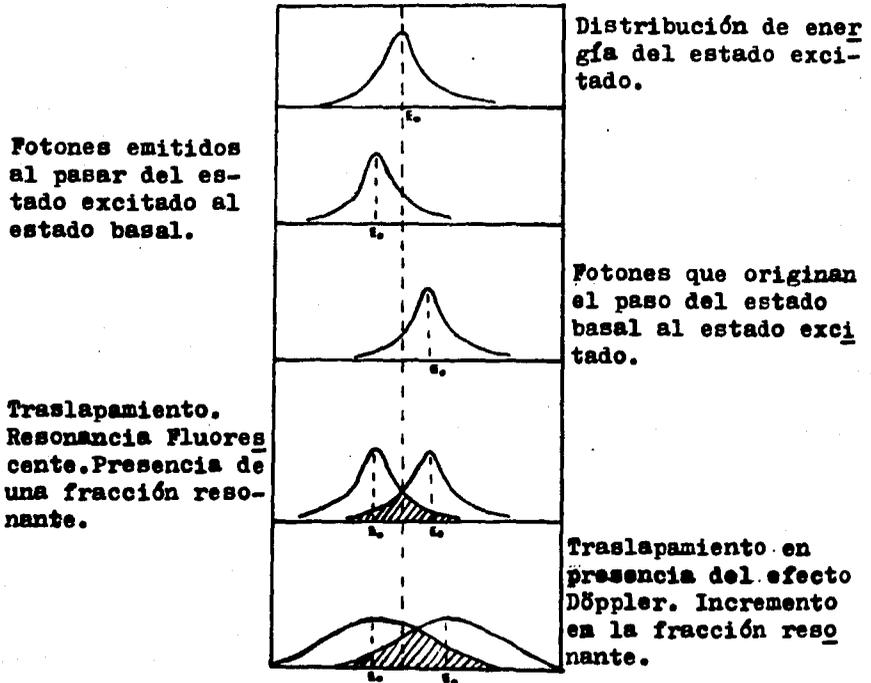


Figura 6

Se observa en la última figura el ensanchamiento Döppler. Se aprecia una drástica reducción en la altura de las líneas de distribución, teniendo un incremento en el ancho natural de línea, con lo que se produce un aumento en la fracción resonante. Lógicamente, esta ampliación en el ancho natural de línea provoca una mayor incertidumbre

en las energías de los cuantos γ . Para controlar el ensanchamiento de manera que se asegure el rango de frecuencias de interés, es necesario, fijar al núcleo en una red cristalina como ya antes se había mencionado.

Si se grafica la intensidad de la radiación que pasa a través de la muestra como una función de la velocidad relativa de la fuente de radiación con respecto al absorbedor se obtiene, en principio, una curva como la que se muestra en la figura 7 (2).

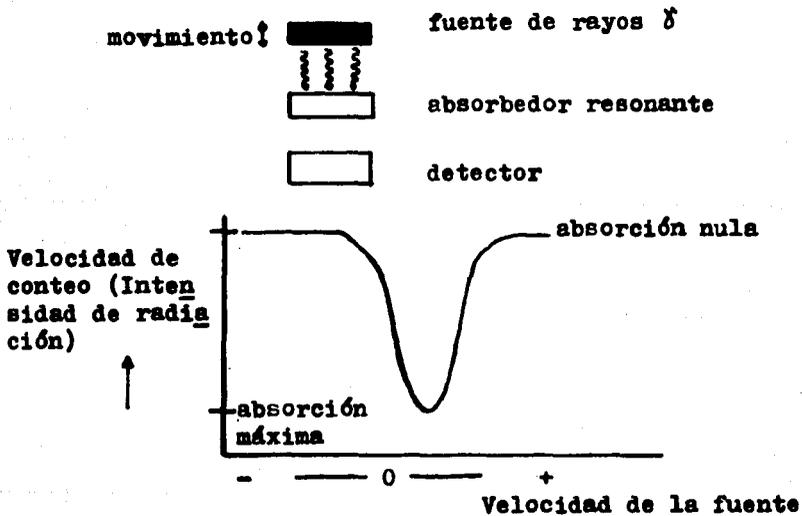


Figura 7

La magnitud del efecto Mössbauer dependerá entonces de la proporción de cuantos libres de retroceso (fracción de rayos γ emitidos sin energía de retroceso y sin ensanchamiento Doppler) y de la intensidad total.

Los parámetros Mössbauer de interés para este estudio y sus efectos se resumen en la tabla I (9).

**A PARTIR DE
ESTA PAGINA**

**FALLA
DE
ORIGEN**

TABLA I
INTERACCIONES HIPERFINAS EN EL EFECTO ZEEMANN (*)

Símbolo	Definición y unidades	Correspondencia en la representación de onda o partícula	Parámetro físico	Causa de los efectos	Efectos observados o predichos	Formulación	Diagrama de niveles de energía de F_{m_j} con transiciones permitidas	Representación esquemática (absorción resonante vs. velocidad)
E, ν	Energía promedio de radiación en unidades de energía	Longitud de onda promedio de la radiación λ Energía promedio de la radiación	Diferencia de energía entre los estados excitado y basal	<p>Interacción de la distribución de carga nuclear con la densidad electrónica en los núcleos en fuente y absorbedor (interacción monopolar eléctrica)</p> <p>Interacción del momento dipolar magnético con un campo magnético en los núcleos (interacción dipolar magnética); Dependencia angular del efecto nuclear Zeeman en monocristales, preferentemente materiales orientados (textura) y materiales policristalinos (puntos de interacción); Dependencia de la paridad, variación en la inversión de triplete; polarización de momento de los sub-niveles magnéticos a temperaturas muy bajas ($\ll T$)</p> <p>Interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de la campo eléctrico en el núcleo (interacción cuadrupolar eléctrica)</p> <p>Dependencia angular de la interacción, momento dipolar en monocristales, preferentemente materiales orientados (textura) y materiales policristalinos</p>	<p>Corriente hiperfina</p> <p>Efecto nuclear Zeeman</p> <p>Cambio en las intensidades relativas de líneas</p> <p>Cambio en las intensidades relativas de líneas</p> <p>Doblecimiento cuadrupolar</p> <p>Cambio en las intensidades relativas de líneas, polarización de la radiación γ</p>	$d = e \frac{\lambda^3}{8} \left[\psi_A(0) ^2 - \psi_B(0) ^2 \right]$ $\nu_{H} = - \frac{K H m_j}{I}$ $\nu_q = - \frac{1}{4} Q \nu_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1)$		

La interacción hiperfina está constituida por interacciones existentes entre una propiedad nuclear (como la cantidad de movimiento) y una propiedad electrónica o atómica apropiada.

Los mecanismos de acoplamiento hiperfino son de gran importancia, ya que nos dan información respecto a las distribuciones de densidad electrónica y del espín.

Hay tres interacciones hiperfinas principales que corresponden a cantidades de movimiento nucleares, y que determinan los niveles nucleares (9):

1) Interacción Monopolar Eléctrica - Corrimiento Isomérico.

2) Interacción Eléctrica Cuadrupolar - Desdoblamiento Cuadrupolar.

3) Interacción Magnética Dipolar - Efecto Nuclear Zeeman.

1) Corrimiento Isomérico (δ) :

Es el resultado tanto de la interacción coulombica de la distribución de carga nuclear sobre un radio nuclear finito en los estados basal y excitado, como de la densidad de carga electrónica en el núcleo, debida a los electrones más cercanos al núcleo, es decir, los de tipo s. Esta última puede variar de acuerdo a las características de las inmediaciones electrónicas del orbital (influencia de electrones de orbitales de tipo p y d sobre los de tipo s).

La interacción coulombica favorece cambios entre los estados basal y excitado (ver la tabla I), modificándose

las energías de transición de la fuente (E_f) y del absorbedor (E_a). La diferencia entre estas energías E_f y E_a debe ser compensada mediante el efecto Döppler en la fuente para que haya resonancia. E_a , en general, depende de la naturaleza del medio ambiente que rodea al núcleo y, específicamente, del estado de oxidación del átomo correspondiente. En el caso particular del hierro, E_a oscila alrededor de ciertos valores definidos para el Fe, el Fe^{2+} y el Fe^{3+} (véase parte experimental); es decir, que para un mismo núcleo se requieren diferentes valores de velocidad Döppler para que se lleve a cabo el fenómeno. Con referencia al Fe, los valores de la velocidad Döppler de núcleos iguales con diferentes inmediaciones electrónicas están, por tanto, desplazados o corridos. De ahí el nombre de corrimiento isomérico que se da a este parámetro del efecto Mössbauer.

El corrimiento puede ser expresado como (9)

$$\delta = c \frac{dR}{R} \left[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_F(0)|^2 \right]$$

donde C es una constante para un isótopo dado, que depende de las características del núcleo; $\frac{dR}{R}$ es la variación sufrida por el radio nuclear entre el estado excitado y el estado basal; $\psi(0)^2$ corresponde a las densidades electrónicas evaluadas en el núcleo tanto para el absorbedor $\psi_A(0)^2$ como para la fuente $\psi_F(0)^2$. De la diferencia entre estas se conoce la densidad electrónica total.

La densidad electrónica en el núcleo es función del estado de valencia y del enlace químico y, de aquí, el nom

bre de corrimiento químico que algunos autores dan al fenómeno.

Por lo general, nos va a interesar que los estados de enlace químico entre absorbedor y fuente difieran, lo cual, en principio impide que ocurra el fenómeno de resonancia. Entonces, para satisfacer la condición de resonancia será necesario impartir una velocidad dada a la fuente, relativa al absorbedor provocando este cambio de energía la posibilidad de excitar al núcleo de la sustancia absorbidora. La velocidad podrá ser positiva o negativa, según se mueva la fuente hacia el absorbedor o se retire de él.

Es importante dejar bien establecido que el término corrimiento de línea, usado en espectroscopía Mössbauer, es de carácter relativo. Debido a las diferentes propiedades del medio ambiente nuclear en distintos emisores, la energía del estado basal del núcleo en cada uno de ellos tiene un valor particular. Por lo tanto, el corrimiento Doppler necesario para provocar la misma fracción resonante de núcleos en un mismo material dado será diferente para cada emisor usado.

De aquí, que se elija una fuente de radiación, de manera arbitraria, a la que se asigna un corrimiento de velocidad cero y a ella se refieran las demás. Es evidente que siempre que se efectúe un experimento Mössbauer, se debe citar la fuente emisora usada, para que puedan establecerse comparaciones con resultados obtenidos con otras fuentes.

Para el caso del Fe, se recomienda el uso de α -Fe como patrón (5).

Se ha observado que el corrimiento isomérico, particularmente para los metales de transición, es fuertemente influenciado por los electrones d y su efecto pantalla.

A pesar de que las densidades electrónicas de los orbitales de tipo d son despreciables en el núcleo, éstas afectan a los orbitales de tipo s en la región en donde se encuentran sus electrones más externos. Esta alteración, repercute en la densidad electrónica alrededor del núcleo, modificando el corrimiento isomérico. En el caso del Fe, al eliminarse un electrón $3d$ (con lo que pasa a un estado de oxidación superior), los electrones $4s$ tenderán a acercarse al núcleo y, por consiguiente, la densidad de carga se verá incrementada. De lo anterior, se puede ver que no solamente participan los electrones s sino que también, de manera indirecta, participan electrones de otros orbitales.

En vista de lo expuesto se puede concluir que el corrimiento isomérico nos da información acerca de la densidad electrónica en el núcleo, permitiendo con ello que conozcamos el estado de oxidación del metal en estudio. Esto es de gran importancia pues ningún otro tipo de espectroscopía nos resuelve de manera tan clara este problema.

2) Desdoblamiento Cuadrupolar (ΔE_q):

Resulta de la interacción del momento cuadrupolar eléctrico nuclear $e Q$ con el componente principal del gradiente de campo eléctrico.

La interacción cuadrupolar eléctrica es la causante del desdoblamiento del primer nivel excitado en subniveles,

como se observa en la tabla I; tal que puede ser conocida a partir de (9).

$$E_q = \frac{e Q V_{zz}}{4 I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] (1 + \sqrt{3})^{1/2}$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

donde para el caso del Fe^{57} , sabemos que su espín nuclear I corresponde a $3/2$, entonces la interacción cuadrupolar eléctrica vendrá dada por (9)

$$E_q = \pm \frac{1}{4} e Q V_{zz} (1 + \sqrt{3})^{1/2}$$

donde $e Q$ representa el momento cuadrupolar eléctrico nuclear; e la carga del electrón y Q el momento cuadrupolar intrínseco del núcleo. Q es una medida de la esfericidad de la distribución de carga nuclear (y por esto se dice que la interacción cuadrupolar es un efecto de forma). Para los diferentes valores del momento cuadrupolar nuclear, observese la figura 8 (11)

- $Q > 0$ la distribución de carga será prolata.
- $Q < 0$ la distribución de carga será oblata.
- $Q = 0$ la distribución de carga será esférica.

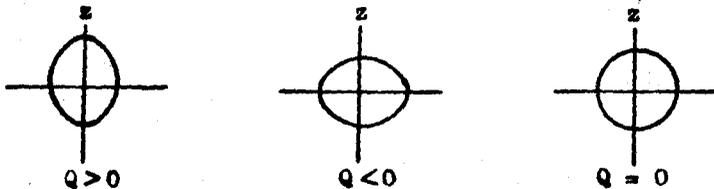


Figura 8

donde $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, corresponde al componente Z del tensor del gradiente de campo eléctrico. η es un parámetro de asimetría dado por los componentes del gradiente de campo eléctrico, tal que (9).

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

siendo $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, entonces $0 \leq \eta \leq 1$.

Se observa una dependencia angular entre la incidencia de la radiación y los ejes principales del gradiente de campo eléctrico tal que, en el caso de un núcleo de Fe^{57} en un gradiente de campo eléctrico con simetría axial ($\eta=0$), se obtienen las siguientes relaciones (9)

Transiciones	Dependencia Angular
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	$1 + \cos^2 \Theta_q$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	$2/3 + \sin^2 \Theta_q$

donde Θ_q representa el ángulo entre el eje principal del gradiente de campo (z) y la dirección de propagación del rayo γ .

Se sabe que los espines nucleares del Fe^{57} son, para el estado excitado, $I = 3/2$ y para el estado basal, $I = 1/2$. En este caso las posibles orientaciones de un núcleo en un campo eléctrico a lo largo de uno de sus componentes están dadas por $(2I + 1)$ (12). En la figura 9 I se observan las cuatro direcciones permitidas en un núcleo excitado, para el espín nuclear $I = 3/2$ (12).

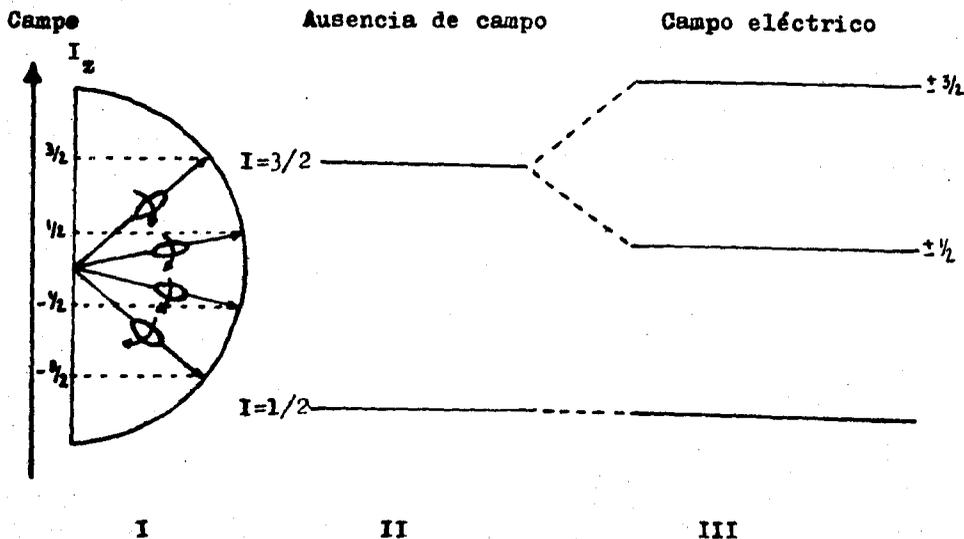


Figura 9

Ya que el ángulo formado entre el gradiente de campo y la forma de la distribución es el mismo para $I_z = +1/2$ y para $I_z = -1/2$, esto significa que ambos estados tendrán la misma energía en ese campo. Lo mismo ocurre para $I_z = \pm 3/2$. Obviamente difieren las energías respectivas para $I_z = \pm 3/2$ y para $I_z = \pm 1/2$ y se observa un desdoblamiento de los niveles de energía (figura 9 II). Cuando existe un gradiente de campo eléctrico en el núcleo únicamente ocurre un desdoblamiento del espín nuclear en el estado excitado. Los nuevos niveles energéticos se aprecian en la figura 9 III.

Para un momento cuadrupolar nuclear positivo (distribución prolata), los estados correspondientes a $\pm 3/2$ son mayores en energía con respecto a los estados $\pm 1/2$; mien

tras que en el caso de un momento cuadrupolar nuclear negativo (distribución oblata) los estados energéticos ocurren en forma inversa.

De todo esto se confirma la importancia de la participación de las capas de los átomos y de los iones vecinos que no favorecen una distribución de carga simétricamente esférica para que ocurra el desdoblamiento cuadrupolar. Las configuraciones electrónicas y sus alrededores son, por tanto, determinantes. El desdoblamiento cuadrupolar se aprecia en un espectro (ver tabla I) como dos líneas de resonancia emitida, las cuales son el resultado de la interacción ya mencionada entre un gradiente de campo eléctrico en el núcleo y el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo excitado.

Para el caso del Fe^{57} se encontró (5) que, para el estado basal, con un espín de $1/2$, no hay momento cuadrupolar y el desdoblamiento de las líneas resonantes se deberá exclusivamente al estado excitado, de espín $3/2$. Los valores del desdoblamiento cuadrupolar ΔE_q (9), corresponden a la diferencia energética entre estas dos transiciones :

$$\begin{array}{ll} m_I = \pm 1/2 & E_{q1} \quad ; \\ m_I = \pm 3/2 & E_{q2} \quad ; \end{array} \quad \Delta E_q = E_{q2} - E_{q1}$$

3) Las Interacciones Magnéticas (Efecto Nuclear Zeeman) (E_m) :

La interacción del momento dipolar magnético μ con un campo magnético H en el núcleo, provoca un desdoblamiento

completo de los estados nucleares con un espín nuclear $I > 0$, en $2I + 1$ subniveles.

La energía E_m que presenta cada subnivel bajo estas condiciones está dada por (9)

$$E_m = - \frac{\mu_H m_I}{I}$$

donde m_I es el número cuántico magnético con valores de $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -(I-2), -(I-1), -I$.

La presencia de un campo magnético rompe totalmente la degeneración $2I + 1$ de m_I y, por lo tanto, el número de líneas observadas quedará determinado por el número total de subniveles del estado basal ($2I_b + 1$), del estado excitado ($2I_e + 1$) y por las reglas de selección para el cambio en m_I . Para el caso de transiciones dipolares magnéticas,

$\Delta m = (-1, 0, 1)$ (13), lo que corresponde a una estructura fina de naturaleza magnética (efecto nuclear Zeeman).

Igual que para el desdoblamiento cuadrupolar, en el efecto nuclear Zeeman existe una dependencia angular, ahora entre la dirección del campo magnético en el núcleo y la dirección de propagación del rayo γ . De acuerdo a las transiciones permitidas para el Fe^{57} , se tiene (9)

Transiciones	Δm	Dependencia angular
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	$3/4 (1 + \cos^2 \Theta_m)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	$\text{sen}^2 \Theta_m$
$\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	∓ 1	$1/4 (1 + \cos^2 \Theta_m)$

donde Θ_n representa el ángulo entre la dirección del campo magnético en el núcleo y la dirección de propagación de la radiación γ .

Las transiciones encontradas de acuerdo a las reglas de selección para el caso del α -Fe son seis que, expresadas en pares (escribiendo primero el estado excitado) son i) $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $-3/2 \leftrightarrow -1/2$; ii) $1/2 \leftrightarrow 1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -1/2$; iii) $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, $+1/2 \leftrightarrow -1/2$. Se han calculado las probabilidades de ocurrencia de estos pares (12) y se ha encontrado que las dos transiciones en cada par tienen la misma probabilidad relativa de ocurrencia. Al compararse estas probabilidades en los tres pares posibles de transiciones se encuentra que los valores relativos son 3:2:1 para i:ii:iii, respectivamente.

Para ver tanto el espectro como los diagramas de las transiciones permitidas, observese la tabla I.

Los efectos internos de un campo magnético (formado por interacción del núcleo con los electrones de los alrededores) a menudo son suficientes para observar los desdoblamientos de niveles energéticos. En otros casos se pueden aplicar campos magnéticos externos.

Para concluir con las tres interacciones hiperfinas se presenta un diagrama conjunto de los niveles de energía que corresponden al Fe^{57} (por ser éste el metal de interés en este estudio). La figura 10 (2) puede observarse en la siguiente página.

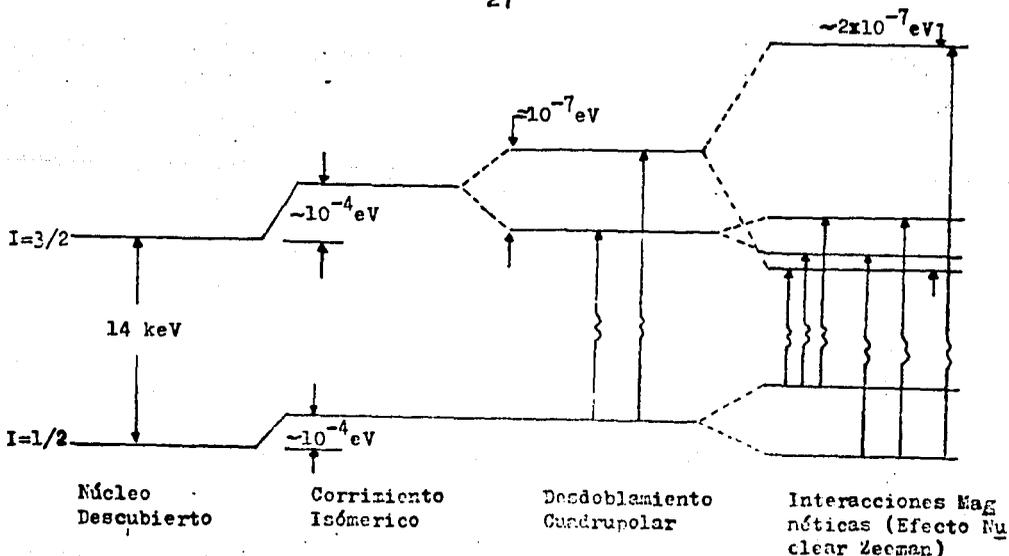


Figura 10

RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

Se dará una introducción breve de la espectroscopía conocida como EPR. Se hizo uso de ésta para confirmar resultados previos de la espectroscopía Mössbauer, sin pretender por ello obtener toda la información que el espectro pueda ofrecernos sobre el picrato de ferricinio sintetizado.

La resonancia paramagnética electrónica es una rama de la espectroscopía en la cual, radiación de microondas es absorbida por moléculas, iones o átomos que poseen electrones con espines desapareados (14).

Para una fácil comprensión de esta técnica se puede considerar la presencia de un electrón desapareado dotado de una propiedad de espín. La carga eléctrica q y el mo-

mento angular intrínseco o espín \vec{L}_s , que se define como (14)

$$\hat{L}_s = \hbar \hat{I}$$

donde \hbar es la constante de Planck y en donde \hat{I} es el operador de momento angular, van a generar en el electrón un momento dipolar magnético $\vec{\mu}$, tal que el vector (1)

$$\vec{\mu} = I \vec{A}$$

está dado por el producto de una corriente I y una área \vec{A} .

Al estar asociado el momento angular con un momento magnético clásico $\vec{\mu}$, lo anterior se puede expresar como (14)

$$\vec{\mu} = g \vec{L}_s = g \hbar \vec{I}$$

donde g es una relación magnetogirica, conocida como factor g . Esta constante g representa el cociente entre el momento dipolar magnético y el momento angular intrínseco (14)

A continuación se observa el momento angular intrínseco del electrón y su momento dipolar magnético asociado (figura 11 (15))

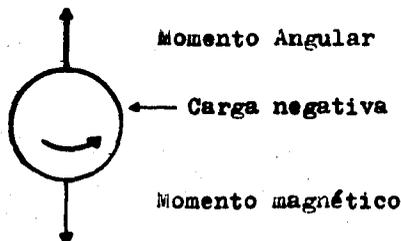


Figura 11

Se aprecia una íntima relación entre el vector del momento magnético y el vector del momento angular, siendo estos antiparalelos.

Este modelo sin embargo, no debe ser considerado del todo válido puesto que el espín del electrón L_s es un fenómeno esencialmente cuántico (15).

El momento dipolar magnético \vec{M} podrá a su vez interactuar con un campo magnético exterior H , de manera que (1)

$$E = - \vec{M} \cdot H$$

siendo E la energía del dipolo magnético asociada con su orientación en un campo magnético exterior.

El valor del espín del electrón será un múltiplo impar de $1/2$, tal que las dos posibles orientaciones adquieran diferentes energías debido a la interacción ya mencionada (Efecto Zeeman electrónico).

De la diferencia de energías ΔE entre las dos orientaciones del espín electrónico se tiene que

$$\Delta E = g \beta H$$

donde β es el magnetón de Bohr.

En presencia de un campo magnético exterior H se rompe la degeneración de los niveles electrónicos de energía del átomo o molécula respectivo, tal que el estado de menor energía corresponde a una orientación paralela del momento dipolar magnético del electrón y la dirección del campo magnético exterior aplicado, la cual es $1/2 g \beta H$ menor que

la energía E_0 característica en ausencia de un campo magnético; y la orientación antiparalela conduce a una energía $1/2 g \beta H$ mayor que la respectiva en ausencia de un campo magnético exterior. Se resume lo anterior en la figura 12 (16)

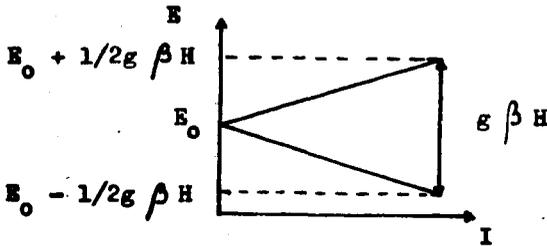


Figura 12

De acuerdo a como varía H se observan diferentes valores para $\Delta E = g \beta H$, tal que si al sistema ya no degenerado, se le aplica una radiación electromagnética de microondas, ocurrirán transiciones entre los dos niveles, esto, si la frecuencia de la radiación satisface la condición de resonancia (17)

$$\Delta E = h \nu = g \beta H$$

Para lograr la absorción resonante es necesario que cumpla la relación anterior, tal que para lograrlo se puede variar tanto H como la ν ; sin embargo, como es difícil variar la frecuencia en un intervalo amplio de las microondas, se prefiere trabajar por lo general con una fre-

cuencia fija (cercana a 9.5 GHz) (17) y variar exclusivamente el campo magnético aplicado.

En el equilibrio térmico, el estado menos energético está ligeramente más poblado que el estado más energético. Al aplicar al sistema una radiación de frecuencia entre 3×10^{10} y 3×10^{12} Hz (región de las microondas (12); esta radiación electromagnética es perpendicular al campo magnético H), se absorberá esta energía, modificándose las poblaciones hasta alcanzarse una igualdad en su distribución, conocida como estado de saturación (lo cual obviamente debe evitarse).

Son otros aspectos de interés en esta técnica espectroscópica los tiempos de relajación espín-red y espín-espín, los cuales sólo serán mencionados debido a que están por ahora, fuera del objetivo de este trabajo.

El tiempo de relajación espín-red, es considerado el tiempo necesario para el regreso del espín de un estado excitado a su estado inicial, venciendo la oposición de la red cristalina, y el tiempo de relajación espín-espín, es el tiempo que tarda en regresar el espín al estado inicial, del cual fue sacado por la presencia de interacciones entre los momentos dipolares magnéticos.

Las interacciones que puede sufrir un electrón desapareado y el medio que lo rodea pueden ser de dos tipos: magnéticas y eléctricas. Las interacciones magnéticas son aquellas que comprenden las interacciones entre el momento magnético del espín del electrón y los momentos magnéticos creados por (16): a) la órbita (acoplamiento espín-órbita),

b) el núcleo (acoplamiento hiperfino) y c) los electrones ve ci nos (interacción dipolar). Las interacciones eléctricas se refieren a las interacciones existentes entre la carga eléctrica del electrón y las cargas vecinas que pueden ser: a) los electrones vecinos (interacción de intercambio), b) el núcleo (interacción cuadrupolar) y c) los iones vecinos (acción del campo cristalino).

Se sintetizaron el ferroceno y sus siguientes derivados: 1,1' diacetilferroceno, ácido 1,1' ferrocendicarboxílico, 1,1' diclorocarbonilferroceno y picrato de ferricinio.

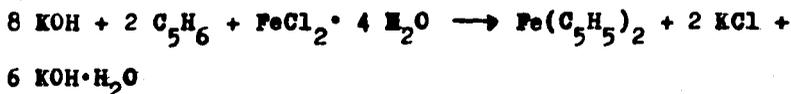
Los derivados 1,1' dihidroximetilferroceno y 1,1' ferrocendioato de dimetilo (también conocido como éster dimetílico del ácido 1,1' ferrocendicarboxílico), se obtuvieron de la Research Organic/Inorganic Chemical Corporation.

Los compuestos fueron preparados de acuerdo a métodos reportados en la literatura, y se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja, empleando un aparato Perkin Elmer 283.

2.1) Ferroceno :

La síntesis se realizó de acuerdo a (18).

La reacción efectuada es :



El espectro del infrarrojo muestra absorciones significativas en las regiones: 805cm^{-1} , 995cm^{-1} , 1100cm^{-1} .

El punto de fusión del producto, obtenido en forma de cristales de color naranja, fue de $173 - 174^\circ\text{C}$.

2.2) 1,1' diacetilferroceno (19) :

Se pesaron 31.8 g. de tricloruro de aluminio y se añadieron a 120 ml. de cl

ruro de metileno, agregando 19.2 ml. de cloruro de acetilo en un lapso de 15 minutos. A esta mezcla se añadió una solución de 18 g. de ferroceno y 100 ml. de cloruro de metileno en 25 minutos. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 2 horas con agitación continua. A continuación, la mezcla se recibió en hielo, filtrando y extrayendo el sustrato con cloroformo. Después el producto se purificó mediante una cromatografía en columna. Se utilizó una columna de 5 cm. de diámetro y 120 cm. de largo, empleándose por cada gramo de producto al menos 30 g. de sílica gel y se siguió la cromatografía recogiendo fracciones de 125 ml. El sistema eluyente usado fue benceno - etanol - acetato de etilo en una proporción de 50:1:1. Los resultados obtenidos con cromatografía de capa fina indicaron que de la fracción 2 a la 7 se tenía un solo producto, el monoacetilferroceno. De la fracción 8 a la 11 se desecharon por estar el producto deseado mezclado y, por último, de la fracción 11 en adelante se colectó el 1,1' diacetilferroceno el cual, una vez recristalizado con acetato de etilo, se obtuvo como agujas de color rojo oscuro, con un punto de fusión de 127 - 127.5° C. . El espectro infrarrojo muestra absorciones significativas en las siguientes regiones : 1665 cm.^{-1} y 1282 cm.^{-1} .

2.3) Acido 1,1' ferrocendicarboxílico (20) :

A 320 ml.

de una solución de hipoclorito de sodio al 7.5 % , se le añadieron 17 g. de 1,1' diacetilferroceno, manteniendo la temperatura de la mezcla entre 44 y 50°C.

El sistema se mantuvo en agitación todo el tiempo, añadiendo 3 porciones de la misma solución de hipoclorito de sodio de 160.5 ml. cada una a la hora y media, dos y tres horas. Una vez añadida la última porción, la mezcla de reacción se dejó agitando por dos horas más a una temperatura entre 45 - 50°C., después de lo cual se filtró aún caliente. El filtrado naranja obtenido fue tratado con sulfito de sodio acuoso y acidificado con ácido clorhídrico. Se agitó por 15 minutos la mezcla de reacción y se filtró con vacío. El producto obtenido después de filtrarlo, fue disuelto en una solución de bicarbonato de sodio. Se filtró de nuevo y se reprecipitó otra vez con ácido clorhídrico concentrado (para evitar un aumento exagerado en el volumen de solución). Una vez obtenido el producto y ya seco se procedió a purificarlo mediante una extracción con benceno caliente para remover las posibles trazas del ácido monocarboxílico (21). El ácido 1,1' ferrocendicarboxílico obtenido es un polvo fino de color anaranjado claro, que empieza a sublimar a 220°C. y se descompone a 244°C.. Su espectro infrarrojo tuvo como bandas de absorción características: $\sim 3000 \text{ cm.}^{-1}$, 1685 cm.^{-1} , 1295 cm.^{-1} , 1400 cm.^{-1} y 918 cm.^{-1} .

Este compuesto presentó problemas para su purificación, porque en solución es fácilmente degradable. Como posibles métodos de purificación se intentaron la cromatografía en capa fina y la sublimación. En el caso de la cromatografía se probaron diferentes sistemas de eluyentes (entre los de mejor resultado estuvieron (etanol:metanol) y (etanol:benceno) en proporciones variadas); sin embargo,

ninguno resultó completamente adecuado para separar las manchas presentes de manera tal que se pudiera usar la cromatografía de columna como en el caso del 1,1' diacetilferroceno. El método de sublimación no fue adecuado por requerir éste de grandes cantidades de substrato para obtener una cantidad de producto sublimado suficiente para la espectroscopía. El mejor tratamiento para la purificación del producto resultó ser la extracción con benceno caliente, asegurando con ello la obtención del producto disustituido. Lo anterior se confirmó al hacer la determinación del equivalente de neutralización del ácido obtenido, para lo cual se utilizó 1/2 mM del producto, que corresponde a 1 meq.. Se utilizaron 50 ml. de hidróxido de sodio 0.038 N, y se tituló con ácido clorhídrico 1 N. El gasto teórico esperado de ácido clorhídrico era de 9.5 ml. y el real fue de 9.8 ml..

2.4) 1,1' diclorocarbonilferroceno (22):

Se pesaron 2.7 g. del ácido 1,1' ferrocendicarboxílico y 4.5 g. de pentacloruro de fósforo, y se adicionaron a 30cc. de benceno anhidro. El sistema se mantuvo con agitación y en atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos a 30°C. En seguida se incremento la temperatura hasta 50°C. por 15 minutos. Se filtró el producto para eliminar el oxicloruro de fósforo formado y el benceno. El producto roji-negro obtenido se purificó mediante una recristalización con éter de petróleo caliente (se empleo éter de petróleo con un punto de ebullición de 45°C., aunque se recomienda usar otro de punto de ebullición más alto para facilitar el trabajo), se filtró aún ca

liente y enfriando con una mezcla de hielo y acetona. Se obtienen cristales de color rojo intenso, con un punto de fusión de $93 - 94^{\circ}\text{C}$. El espectro infrarrojo obtenido mostró como absorbancias significativas: 1760 cm^{-1} y 770 cm^{-1} .

2.5) Picrato de Ferricinio (23):

Se disolvieron 0.8 g. de ácido pícrico y 0.6 g. de p-benzoquinona en 20 ml. de benceno. Se añadió a la mezcla anterior, ya en agitación, una solución de benceno con 0.8 g. de ferroceno. El producto verde oscuro obtenido se filtró y se lavó dos veces con benceno y dos veces con éter etílico. Se secó con vacío y se recristalizó con acetato de etilo. El producto final es un polvo verde oscuro con una temperatura de descomposición mayor de 145°C . . En el espectro infrarrojo se observan como absorbancias de importancia: 1635 cm^{-1} , 1318 y 1520 cm^{-1} .

Los derivados 1,1' dihidroximetil y el 1,1' ferrocenodioato de dimetilo pueden prepararse siguiendo el procedimiento expuesto en (22).

También se intentaron las respectivas oxidaciones para los derivados diacetil y diéster del ferroceno con condiciones de síntesis iguales a la del picrato de ferricinio; sin embargo, ninguna de ellas se logró. En ambos casos se recuperó el agente oxidante por sublimación, pudiéndose afirmar por ello que la oxidación no se efectuó.

A continuación se presenta la tabla II, en la cual se resumen las características físicas de los compuestos ya mencionados de esta parte experimental.

T A B L A I I
R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A L E S

Compuesto	Peso Molecular (gramos)	Características	Punto de fusión (°C)		Bandas de absorción en el infrarrojo (KBr) (cm. ⁻¹)		Referencias de síntesis
			reportado	experimental	reportado	experimental	
1) Ferroceno	186.04	Cristales naran ja	173-174	173-174	486,811,1002, 1108,1411, 3085	486,805,995, 1100,1400, 3080	18
2) 1,1' diacetil ferroceno	270.12	Cristales rojo quemado	126-127	127-127.5	1270, 1650 (26)	1282,1665	19
3) Acido 1,1' fe rrocendicarbo xilico	274.06	Polvo naranja claro	<230 subli ma (24) 242-247 se descompone(22)	220 subli ma 244 se des compone	905,1300,1400, 1680,2950 (27) * ₁	918,1295,1400, 1685, 3000	20
4) 1,1' ferrocen dicato de dime tilo	301.99	Cristales naran ja fuerte	114-115				
5) 1,1' diclorocar bonilferroceno	310.89	Cristales rojo intenso	93-95	93-94	* ₂	770 , 1760	22
6) 1,1' dihidroxi metilferroceno	245.97	Polvo amarillo fuerte	106-108				
7) Picrato de Ferri cinio	414.14	Polvo verde. oscuro	170-160 se descompone (25)	>145 se descompone	1300 y 1500, 1625	1318 y 1520, 1635	23

*₁ referido a nujol.
*₂ no se encontró reportada.

A) Espectroscopía Mössbauer

Para la obtención de los espectros Mössbauer de los derivados de ferroceno se contó con un dispositivo, el cual consta de (5):

- 1) Fuente radioactiva (rayos γ) o fuente Mössbauer
- 2) Detector de radiación de rayos γ (Reuter-Stokes P-750)
- 3) Sistema de amplificación y discriminación (Canberra 1406)
- 4) Sistema de registro y almacenamiento de datos (Hewlett Packard. Harrison 6525 A)
- 5) Servomecanismo de movimiento
- 6) Sistema de procesamiento de datos

El diagrama de la figura 13 muestra las partes comunes de un espectrómetro Mössbauer (5)

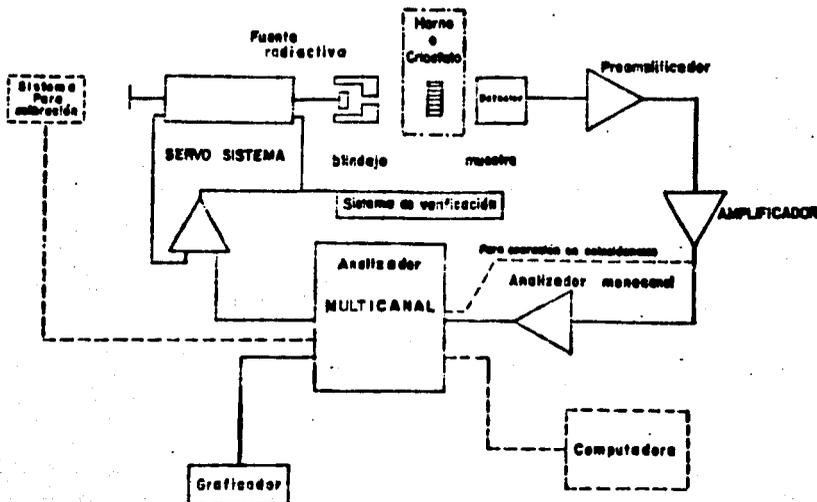


Figura 13

Se trabajo con una fuente radioactiva de Co^{57} , ya que una condición muy importante para poder hacer estudios Mössbauer, es que el núcleo emita radiación γ de baja energía. Esta fuente de Co^{57} está depositada en una matriz de paladio, observándose que el Co^{57} pasa a Fe^{57} en estado excitado, como se ve en el diagrama de la figura 14 (10).

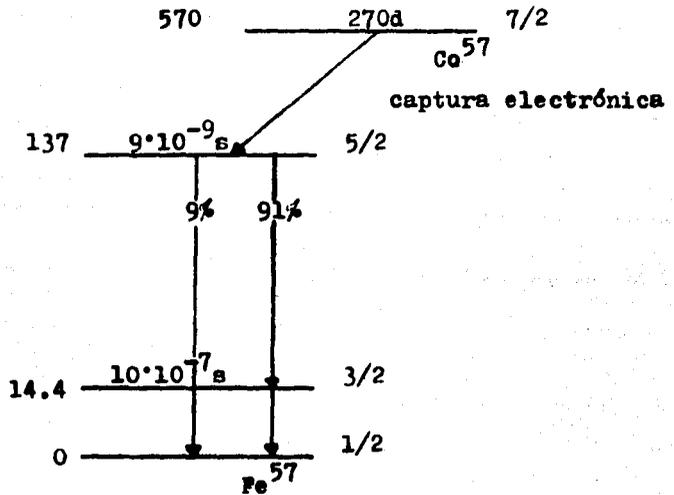


Figura 14

Funcionamiento del espectrómetro (5): La fuente mencionada se encuentra en el servosistema, y está fija en el eje del motor, el cual realiza un movimiento con aceleración constante.

La fuente se encuentra cubierta con un blindaje de plomo,

existiendo solamente una abertura o colimador que permite el paso de la radiación al absorbedor y al detector.

El detector recibe la radiación proveniente del absorbedor, de manera que es recibida por un contador proporcional lleno de una mezcla gaseosa de kriptón y dióxido de carbono en el cual, al generarse pares de electrones, por ionización, dan lugar a pulsos eléctricos que pasan a través de un preamplificador y de un amplificador. De éste último salen pulsos que pasan a un segundo amplificador, con cuyo selector se eliminan los pulsos correspondientes a energías menores a 14.4 KeV y los demás son amplificados y pasados al analizador monocanal, en donde se lleva a cabo la discriminación final, eliminando los pulsos de energía mayores a 14.4 KeV.

Se inicia el conteo, previo ajuste del analizador monocanal, y se obtiene un espectro como el que se observa a continuación (figura 15 a). Después el selector de coincidencias opera y al quedar eliminadas las radiaciones de baja y alta energía, se obtiene el espectro de la figura 15 b (5).

Terminada la operación se procede a graficar el espectro y a borrar la memoria, pudiéndose obtener cuatro espectros continuos.

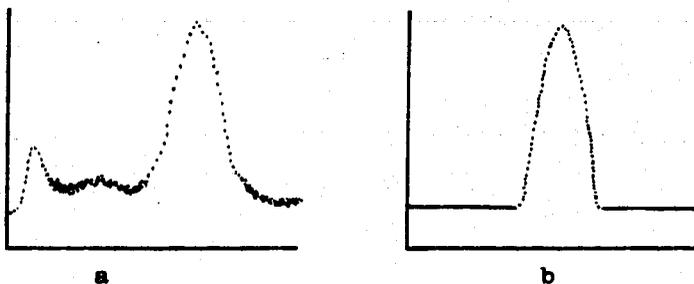


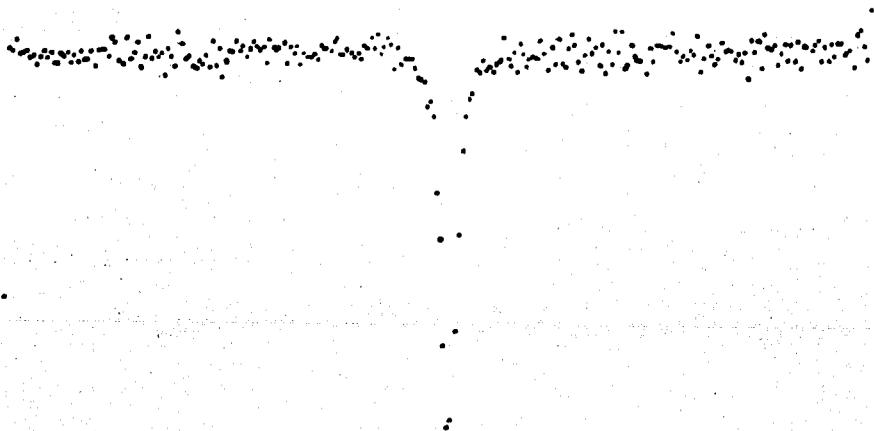
Figura 15

La preparación de las muestras se hizo en polietileno, por no presentar este material absorción resonante, y por no reaccionar químicamente con el absorbedor. En todos los casos se obtuvieron espectros a temperatura ambiente.

El espectro correspondiente al compuesto oxidado se puede ver en la figura 16, y el tipo de espectro obtenido para todos los derivados del ferroceno, se observa a continuación en la figura 17.

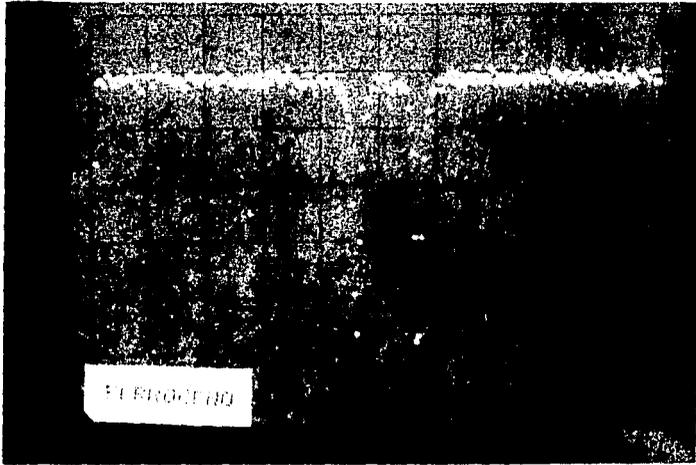
Ninguna muestra presenta la existencia de un campo magnético interno, puesto que solo se observan una o dos líneas de absorción en los espectros.

Los resultados de los espectros obtenidos se presentan en la tabla III.

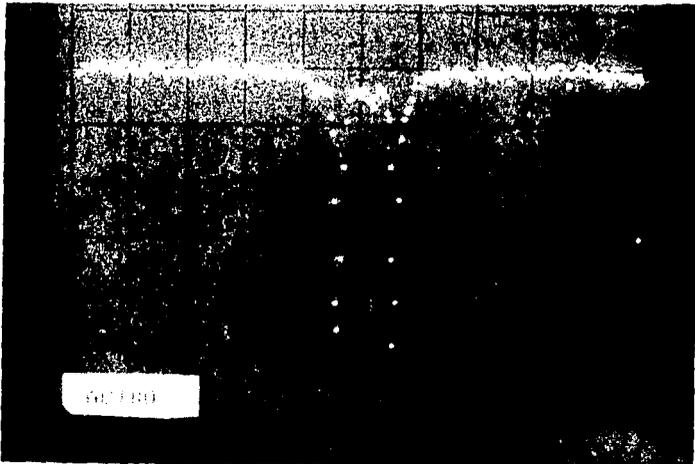


Picrato de Ferricínio

Figura 16

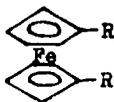


Ferroceno



Acido 1,1' ferrocendicarboxilico

T A B L A I I I
 RESULTADOS EXPERIMENTALES



Compuesto	Estructura	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)
1) Ferroceno	R = H	2.370 \pm 0.001	0.2610 \pm 0.001
2) 1,1' diacetil ferroceno	R = COCH ₃	2.118 \pm 0.003	0.2620 \pm 0.003
3) Acido 1,1' fe rrocendicarbo xílico	R = COOH	2.181 \pm 0.003	0.2615 \pm 0.003
4) 1,1' diclorocar bonilferroceno	R = COCl	2.188 \pm 0.003	0.2640 \pm 0.003
5) 1,1' ferrocen diato de dime tilo	R = COOCH ₃	2.203 \pm 0.001	0.2605 \pm 0.001
6) 1,1' dihidroxi metilferroceno	R = CH ₂ OH	2.354 \pm 0.001	0.2670 \pm 0.001

7) Picrato de Ferricinio	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ $[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]^-$	0	0.2168 \pm 0.003

Los parámetros Mössbauer medidos, tienen ciertas características que se detallan a continuación.

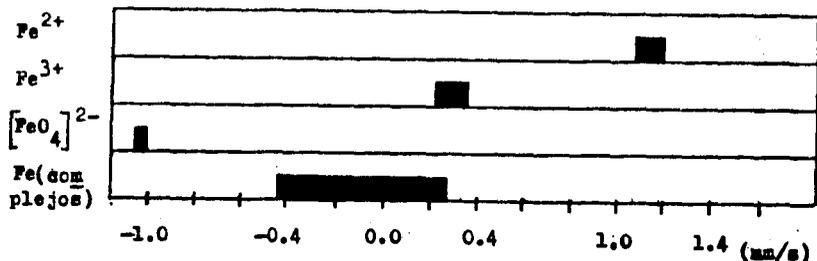
El corrimiento isomérico practicamente se mantiene constante. De aquí se concluye que la influencia de los sustituyentes en los anillos de ciclopentadienilo en los derivados del ferroceno y en el ferroceno mismo es despreciable; la sustitución de átomos de hidrógeno en los anillos de ciclopentadienilo no origina cambios significativos en la estructura electrónica existente alrededor del núcleo de hierro, que es esencialmente la misma para el ferroceno y los derivados.

Se propone entonces que las sustituciones en los anillos presentan influencia en éstos y que el efecto originado con el metal de la molécula es indirecto y muy leve.

Otro factor que justifica la constancia del corrimiento isomérico en el ferroceno y derivados es que las moléculas con sistemas π -ciclopentadienilo poseen la propiedad de actuar como donador-aceptor de tal modo que al poder actuar en ambos sentidos, pueden balancear internamente el efecto de los sustituyentes en la densidad electrónica del átomo de hierro (28).

Esto confirma que la distribución electrónica total de los orbitales 3d, 4s y 4p para el ferroceno y para sus derivados es muy parecida (28).

Los valores obtenidos para el corrimiento isomérico coincide con la región dada por Fluck (10) para corrimientos isoméricos correspondientes a complejos de hierro (figura 18).



(Se uso fuente de Co^{57} en Pd a 25°C .)

Figura 18

Se observa que los valores de corrimiento isomérico para los compuestos presentados son más negativos que los correspondientes valores para sales de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Esto se debe a que la carga eléctrica efectiva en el átomo de hierro es pequeña y no varía mucho en todos estos compuestos organometálicos (29). Lo anterior se confirma al recordar que, por lo general, el concepto de estado de oxidación formal no es representativo de estos compuestos (30).

La carga real del átomo central nunca excede de +1 ó -1 de acuerdo con el principio de electroneutralidad propuesto por Pauling (31), quien afirma que "las moléculas y los cristales estables poseen estructuras electrónicas tales que la carga eléctrica de cada átomo está próxima a cero. "Próxima a cero" significa entre -1 y +1".

En cálculos hechos de tal manera que se toma en cuenta el efecto de apantallamiento de los orbitales 3d, Fluck (10) reporta que se encontró para compuestos de hierro una disminución en el corrimiento isomérico a medida que se incrementa la densidad electrónica s en el núcleo. De aquí que para los compuestos que tengan mayor densidad electrónica debido a la contribución de los orbitales s, se esperan corrimientos

de la línea de resonancia hacia velocidades negativas y vice versa.

Por último, es interesante notar que a pesar de la diferencia en las electronegatividades de los grupos funcionales de los sustituyentes, es posible concluir que la densidad electrónica alrededor del núcleo de hierro permanece casi inalterada, confirmando que la participación electrónica de los sustituyentes es de importancia exclusivamente cuando el sustituyente es un ligando que está relacionado en forma directa con el átomo de hierro.

En relación al corrimiento isomérico correspondiente al picrato de ferricinio, el valor experimental encontrado es ligeramente más pequeño que el del ferroceno.

Como en el caso de los derivados del ferroceno, se repite aquí que la carga efectiva en el átomo de hierro se mantiene muy parecida; al mismo tiempo que se produce la salida de un electrón en el proceso de oxidación, ocurren compensaciones en las contribuciones de los orbitales (29) y el consiguiente cambio en el corrimiento, no alcanza nunca las dimensiones características de las sales iónicas del hierro (29).

El otro parámetro Mössbauer obtenido fue el desdoblamiento cuadrupolar, encontrándose que este parámetro tuvo una variación máxima del 10% para los derivados del ferroceno con respecto a éste.

Para todos los compuestos de Fe(II) se obtuvieron dos líneas en el espectro debido al desdoblamiento cuadrupolar.

Los orbitales $\bar{\pi}$ no son perturbados apreciablemente por

cambios en los orbitales de tipo σ (característicos de los sustituyentes que se enlazan a los anillos de ciclopentadienilo) (32).

Por tanto la similitud en los desdoblamientos cuadrupolares se atribuye a la independencia de los orbitales π , responsables del enlace del átomo de hierro con los ciclopentadienilos y causantes de incrementos marcados en el gradiente de campo eléctrico en el núcleo de hierro.

Es posible que los cambios tan pequeños se deban a ligeras distorsiones en la simetría de la carga eléctrica alrededor del núcleo debido a los grupos sustituyentes.

El valor más alto de desdoblamiento cuadrupolar corresponde al ferroceno y disminuye de la manera siguiente (de acuerdo al grupo funcional):



Esto puede atribuirse a la posibilidad de que los sustituyentes electrofílicos, retiren densidad electrónica de la vecindad del núcleo de hierro y se reduzca, por consecuencia, el gradiente de campo eléctrico y con ello el desdoblamiento cuadrupolar (32).

Un factor determinante en el desdoblamiento cuadrupolar es la población no equivalente de los orbitales 3d (28 y 33)

Sólo son posibles cambios en desdoblamiento cuadrupolar de derivados de ferroceno si ocurren cambios en la distribución de electrones de tipo π en el sustituyente del anillo (34).

Los valores obtenidos pueden ser comparados con las regiones propuestas por Fluck (10) para desdoblamientos cua-

drupolares de compuestos de hierro (figura 19).

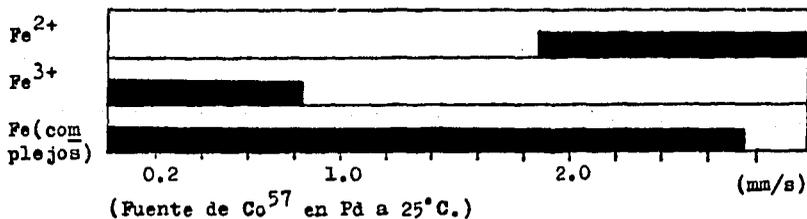


Figura 19

En la tabla III se observa que no existe desdoblamiento cuadrupolar para el picrato de ferricinio. El nuevo estado de oxidación que resulta al eliminar un electrón origina todo un cambio en la distribución electrónica. Se podría suponer que el Fe (III) tiene una configuración electrónica $3d^5 4s^0$, en donde el nivel d a medio llenar representa una estructura difícilmente deformable por un campo eléctrico no homogéneo, debido a su simetría (35). Sin embargo, esta explicación no es válida en nuestro caso, ya que tanto las sales de ferricinio como el ferroceno violan las reglas de Hund (34); esto es fácilmente confirmado al conocer sus respectivos momentos dipolares $M = 2.26 \text{ MB}$ y $M = 0$, lo cual indica que el picrato de ferricinio cuenta con un electrón desapareado en el catión y que el ferroceno es diamagnético (36 y 37).

Puede pensarse también en la posibilidad de una interacción entre el respectivo catión y anión del compuesto; pero tal relación, si acaso está presente, es muy débil según Urich (38).

El picrato de ferricinio produce un espectro Mössbauer de una sola línea (figura 16), a pesar de carecer de una

simetría esférica y de tener un electrón desapareado (39) debido a que por mera coincidencia, se presenta una cancelación del gradiente de campo eléctrico de los orbitales π y σ con los orbitales δ (34).

Cálculos de orbitales moleculares demuestran que el electrón que pierde el ferroceno para dar lugar a la especie oxidada, pertenece a orbitales de tipo $e_{2g} (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ (29) los cuales corresponden a un enlace de tipo δ (40).

Se sabe que los compuestos orgánicos de los elementos de transición presentan no solamente enlaces σ , sino también π y δ (30).

En base a la teoría del orbital molecular y considerando la simetría de la molécula, se puede determinar que orbitales del metal y de los ligandos han de combinarse para formar orbitales moleculares (30). De acuerdo a esto se aplica un eje de simetría rotacional, perpendicular al plano que contiene al ligando orgánico (ciclopentadienilo), y que pasa a través del átomo de hierro, denominando arbitrariamente a este eje z (30). Al usar este eje los orbitales del ligando y metal pueden clasificarse como orbitales σ , π ó δ . La función de onda de un orbital σ se caracteriza por no cambiar de signo al rotar 180° alrededor del eje z : para orbitales π , el signo de la función de onda cambia una vez y para un orbital δ cambia dos veces debido al movimiento de rotación (30).

El tener propiedades de simetría semejantes es importante para que los orbitales atómicos puedan combinarse para formar orbitales moleculares enlazantes (30). Se presenta la siguiente tabla de clasificación de orbitales metálicos

según su simetría con respecto a la rotación alrededor del eje z (30).

T A B L A IV

Simetría	Orbitales Metálicos
σ	s, d_z^2 , p_z
π	d_{xz} , d_{yz} , p_y , p_x
δ	$d_{x^2-y^2}$, d_{xy}

De lo anterior se concluye que la eliminación del electrón d de simetría δ modifica la densidad electrónica, mientras que permanece invariable la correspondiente a los electrones de tipo p de simetría σ y π . Por lo tanto es factible que ocurra un colapso en el desdoblamiento cuadrupolar como el observado para el ion ferricinio debido a la interacción entre las densidades electrónicas mencionadas. Esto confirma que son los orbitales 3d los que contribuyen en mayor forma al desdoblamiento cuadrupolar en el núcleo de hierro (36).

B) Espectroscopía EPR

Se utilizó la espectroscopia EPR únicamente para el pirato de ferricinio puesto que el resto de los compuestos estudiados son diamagnéticos.

Para la obtención del espectro de resonancia paramagnética electrónica se contó con un espectrómetro Varian E-15, Banda X. Con una modulación de campo de 100 kHz. El diagrama simplificado del aparato se presenta a continuación en

la figura 20 (41).

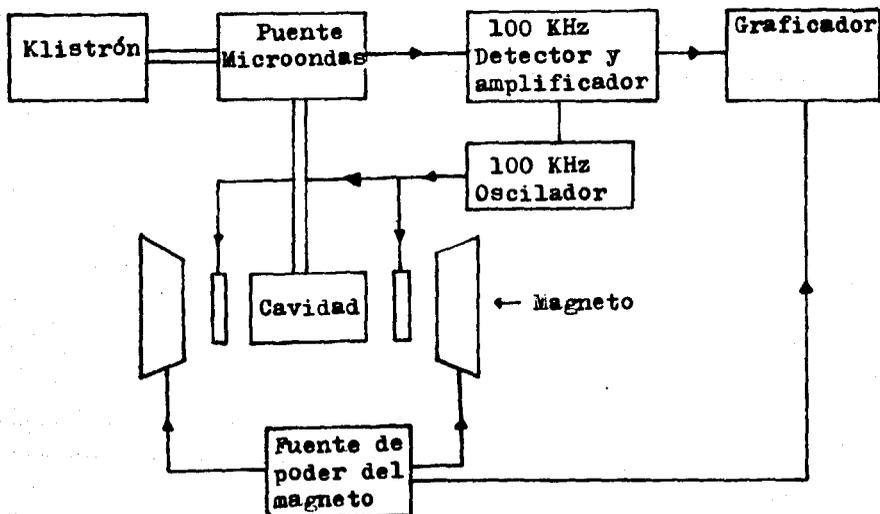


Figura 20

La calibración del campo se hizo con difenilpicrilhidrazina (DPPH).

El espectro producido por el picrato de ferricinio a temperatura ambiente se observa en la figura 21.

La sola existencia del espectro EPR indica claramente que hubo una reacción al hacer interaccionar al ferroceno con ácido pícrico. Esta reacción debió permitir la obtención del picrato de ferricinio, puesto que el espectro in fr ro jo obtenido (vease tabla II) para este compuesto con cuerda con el reportado por la literatura (23).

Existiría sin embargo la posibilidad de suponer que

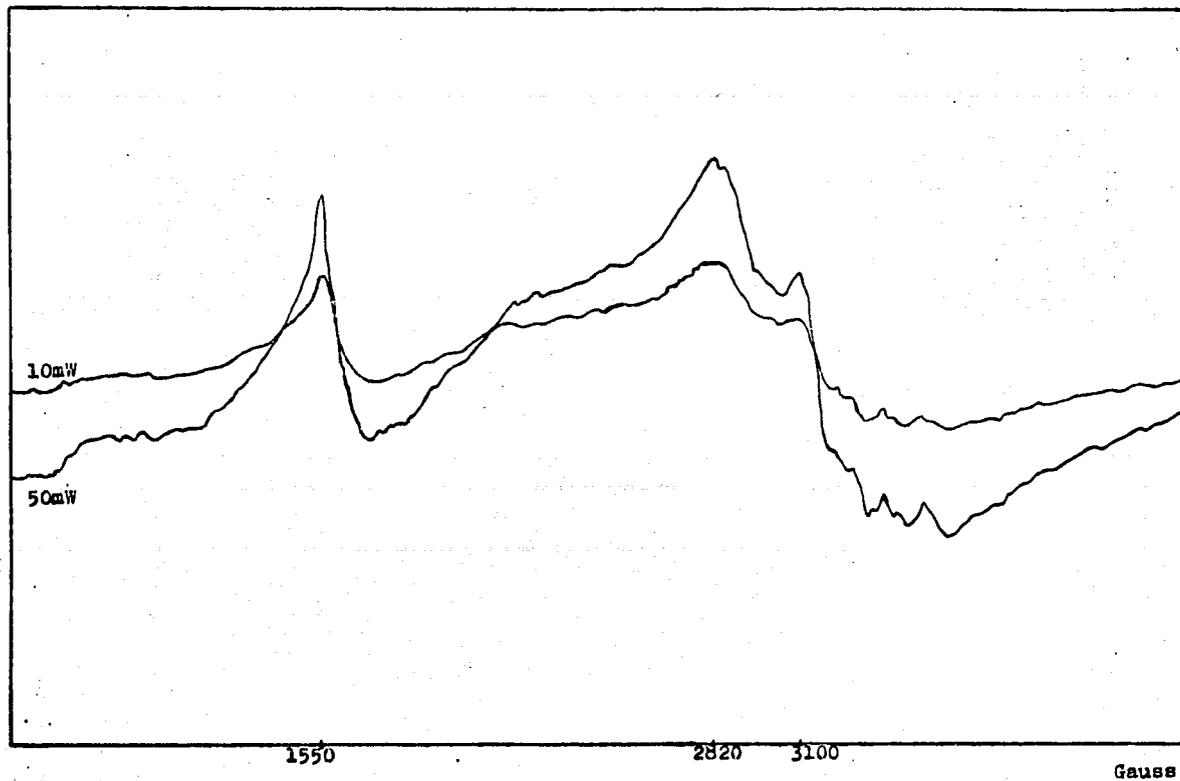


Figure 21

el espectro EPR que se presenta en la figura 21 se deba a una de dos causas adicionales: a) un radical libre y b) una impureza.

Respecto a la primera causa, la posibilidad es prácticamente nula ya que los espectros de radicales libres presentan características totalmente diferentes al que se obtuvo; además el método de síntesis empleado (23) exige que las condiciones de trabajo sean a temperatura ambiente por lo que la posible formación de radicales libres es poco probable.

De acuerdo con la segunda causa, la presencia de una impureza es fácilmente descartada debido a la intensidad del espectro reportado, el cual no podría haber sido obtenido tan claramente en caso de contar con impurezas. En el caso de altas concentraciones de impurezas podrían ser vistas también en el espectro infrarrojo obtenido.

Sin embargo, el aspecto más importante de nuestro espectro no ha sido todavía mencionado. El punto verdaderamente importante es que se puede ver el espectro EPR del picrato de ferricinio a la temperatura ambiente. En efecto, es bien conocido (25) (42) que este compuesto solo da un espectro EPR a la temperatura de nitrógeno líquido.

Los parámetros EPR en ambos casos son similares (para (25) y resultados experimentales), variando como máximo en 1.5% .

Cabe hacer notar que se emplearon para el estudio EPR productos obtenidos a partir de síntesis diferentes; A. Horsfield y A. Wassermann obtuvieron el picrato de ferricinio a partir de tricloroacetato de ferricinio y ácido pi

crico (25) y en nuestro estudio se partió de ferroceno y ácido pícrico (23).

La explicación más plausible de este resultado es que debido a las condiciones específicas de nuestra síntesis y purificación del compuesto, la malla cristalina del sólido obtenido permite que el tiempo de relajación espín-red se incremente notablemente y de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg, el ancho de línea debe disminuir proporcionalmente, haciéndose así observable el espectro. Este es un punto importante que será necesario estudiar con más detenimiento pues aquí se presenta como una hipótesis propuesta debido a los resultados encontrados.

Finalmente, el espectro EPR del compuesto mencionado muestra que el ión Fe^{3+} está en una configuración de espín bajo (campo alto), es decir, una configuración $3t_{2g}^5$ y por lo tanto tiene solo un electrón desapareado.

Otra posibilidad que se presenta frecuentemente para el Fe^{3+} es la de tener una configuración electrónica $3t_{2g}^3 2e_g^2$ correspondiente a espín alto; para éste último caso los espectros EPR son normalmente mucho más ricos en estructura que el que se obtuvo en este trabajo, de aquí que se deseche esta última posibilidad.

Nuestro resultado es interesante puesto que sirvió para poner en tela de juicio los resultados obtenidos para la misma sal de ferricinio en la espectroscopía Mössbauer. Se observa en la figura 16 un espectro con una sola señal, indicando la ausencia de un desdoblamiento cuadrupolar, lo cual nos podría haber hecho pensar, al desconocer los resultados de la espectroscopía EPR, que el compuesto estu-

diado tenía una distribución electrónica simétrica proponiendo por ello una configuración de espín alto que no existe.

Se observa por esto, la importancia de reforzar cualquier estudio haciendo uso de espectroscopías que puedan complementarse en el estudio de la especie interesada.

C) Estudio de descomposición térmica

Uno de los objetivos de esta tesis, fue conocer el comportamiento térmico de un derivado típico del ferroceno. Esta información tiene gran utilidad para la futura preparación de catalizadores basados en estos compuestos.

El estudio de descomposición térmica del 1,1' ferrocenodiatto de dimetilo se llevó a cabo mediante la utilización de la espectroscopía Mössbauer. Esta técnica se prefirió sobre otros métodos como el análisis térmico diferencial (DTA), debido a que se obtiene con la técnica espectroscópica propuesta un estudio más detallado y no existe la posibilidad de contaminación del aparato como puede ocurrir con el DTA.

El compuesto mencionado fue sometido al tratamiento a diferentes temperaturas en un intervalo de 100° a 600° C, con incrementos de 100°C. Se colocaron porciones de 1 gramo del compuesto en crisoles a peso constante. La muestra se calentó por espacio de una hora en una mufla previamente estabilizada a la temperatura requerida.

Los espectros Mössbauer de las muestras se obtuvieron en condiciones de trabajo idénticas a las reportadas para el estudio de los derivados de ferroceno y para la sal de ferricinio (vease al principio de este capítulo).

Los resultados se presentan en la tabla V y los seis espectros correspondientes pueden verse a continuación.

TABLA V
ESTUDIO DE COMBUSTION DEL 1,1' FERROCENADIOATO DE DIMETILO

Temperatura (°C)	d (mm/seg)	ΔF (mm/seg)	$\Delta E_{\text{m}}(b)^a$ (mm/seg)	$\Delta E_{\text{m}}(a)^a$ (mm/seg)	$\Delta E_{\text{m}}(b)/\Delta E_{\text{m}}(a)$
25	0.2605 ± 0.001	2.203 ± 0.001			
100	0.2525 ± 0.001	2.207 ± 0.001			
200	0.2565 ± 0.003	2.169 ± 0.003			
300 ^b	0.1290 ± 0.006	0.778 ± 0.006	4.95 ± 0.01	3.27 ± 0.01	1.51 ± 0.02
400 ^b			6.03 ± 0.005	3.30 ± 0.005	1.83 ± 0.006
500 ^b			6.07 ± 0.005	3.33 ± 0.005	1.82 ± 0.006
600 ^b			6.07 ± 0.005	3.38 ± 0.005	1.79 ± 0.006

a $\Delta E_{\text{m}}(b)$ es el desdoblamiento magnético del estado basal (9)

$\Delta E_{\text{m}}(a)$ es el desdoblamiento magnético del estado excitado (9)

b En los valores reportados para estas temperaturas debe tenerse en cuenta que se trata de mezclas de compuestos.

El espectro del 1,1' ferrocenadioato de dimetilo calentado a 100 C (figura 22) no presentó cambios significativos

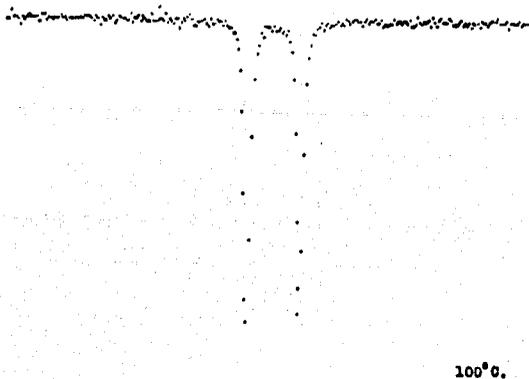


Figura 22

en relación con el espectro obtenido de este mismo compuesto sin calentamiento. Este resultado era de esperarse puesto que el derivado de ferroceno tiene una temperatura de fusión mayor a los 100°C , (vease tabla II).

Para la muestra calentada a 200°C (figura 23) se puede

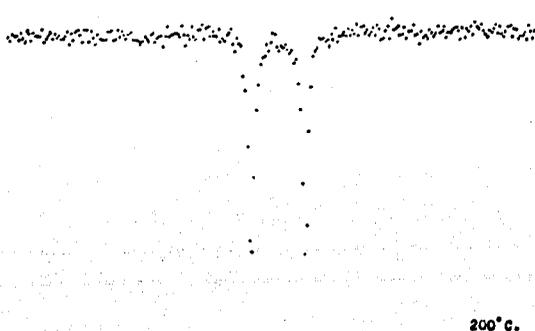


Figura 23

notar en la tabla V, que el desdoblamiento cuadrupolar disminuye un poco, lo que indica un ligero cambio estructural en el compuesto estudiado. Sin embargo, el espectro continúa siendo muy parecido a los anteriores (vease figura 22).

La muestra correspondiente a 300°C (figura 24) presenta modificaciones muy interesantes. En la tabla V se ve que hay un cambio notorio en el corrimiento isomérico, observándose un valor más negativo. Esto indica un cambio en la densidad electrónica del compuesto, y el estado de oxidación del metal de transición seguramente ha empezado a cambiar. De igual manera se observa una marcada disminu-

ción en el desdoblamiento cuadrupolar, lo cual da evidencia de una transformación en la distribución de cargas, haciéndose ésta más simétrica. Es posible que a esta temperatura el compuesto ha sufrido un cambio radical en su configuración electrónica.

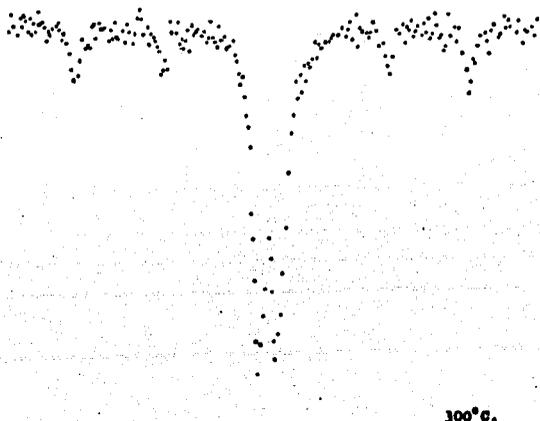


Figura 24

Por último se observan directamente en este espectro, cuatro nuevos picos, pequeños, los cuales probablemente provienen de la presencia de óxidos en la muestra.

El compuesto a esta temperatura ha perdido sus características iniciales.

En la figura 25 se observa el espectro correspondiente a la muestra calentada a 400°C. En este espectro puede verse claramente la presencia de una estructura hiperfina, lo cual permite conocer el cambio de características diamagné

ticas a paramagnéticas del compuesto; la presencia de dipolos magnéticos y sus interacciones se confirman por el desdoblamiento observado y se puede afirmar que el compuesto inicial en buena medida ha desaparecido, dando lugar a un nuevo compuesto de propiedades magnéticas muy diferentes. A partir de este espectro (ver tabla V) es difícil poder determinar tanto el corrimiento isomérico como el desdoblamiento cuadrupolar, ya que la presencia de interacciones magnéticas impide, por superposición, la detección de los primeros parámetros Mössbauer. Si se desea obtener los cálculos correspondientes, vease la referencia (43).

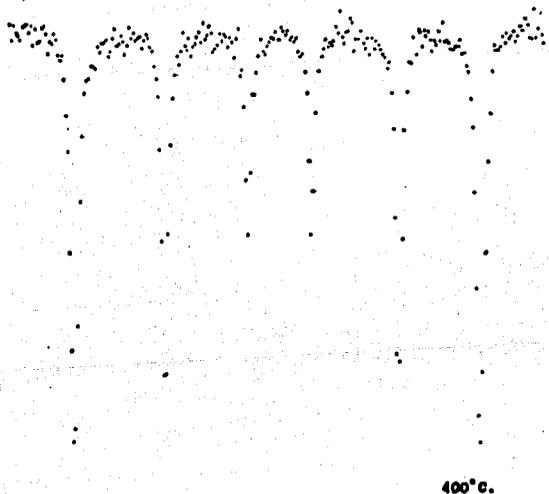


Figura 25

La figura 26 muestra el compuesto tratado a 500°C que es bastante parecido tanto al obtenido a 400°C como al

que se trató a 600°C.

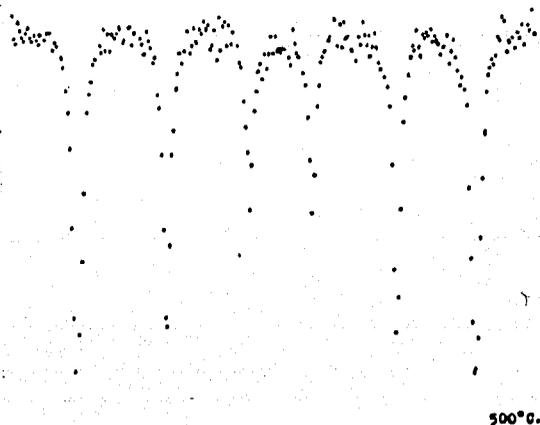


Figura 26

En la tabla V se observa la similitud encontrada en los valores respectivos a desdoblamientos magnéticos en los esta dos basal y excitado para diferentes temperaturas.

El último espectro, que se ve en la figura 27, corresponde a la muestra calentada a 600°C.

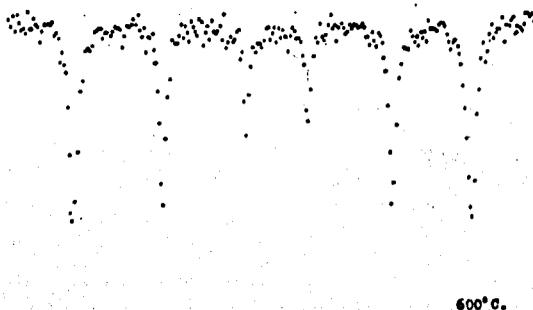


Figura 27

Aparentemente, ya no hay modificaciones notorias en la forma del espectro, y se puede afirmar que el compuesto o compuestos formados no han variado. La relación encontrada para los desdoblamientos magnéticos del estado basal y excitado, respectivamente, fue de 1.79, mientras que en la literatura se reporta un valor de 1.77 para el Fe_2O_3 (44). Se anota aquí este último valor ya que se propone que los seis picos de absorción observados en los espectros corresponden al óxido férrico, conocido también como hematita. La discrepancia en los valores obtenidos para la relación de desdoblamientos magnéticos puede atribuirse a que el valor reportado en la literatura se obtuvo a partir de un compuesto puro y, en el caso del resultado experimental se obtuvo como un producto de degradación, del que razonablemente, no es de esperarse una pureza tan alta como la del anterior.

Se afirma que el producto final de este estudio de combustión es el Fe_2O_3 , por comparación con el espectro obtenido por J. Danon (45) y por estudios de espectroscopía infrarroja a distintas temperaturas.

Podría proponerse también como producto final el óxido ferroso-férrico, Fe_3O_4 , sin embargo, se descarta esta posibilidad, tanto por el estudio de infrarrojo como porque presenta en su espectro Mössbauer más de un campo interno, siendo por lo tanto más complejo que el encontrado (46)(47).

Como ya se mencionó, lamentablemente los valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar son únicamente aparentes puesto que hay una combinación del desdoblamiento cuadrupolar con la interacción magnética hiperfina.

Por último, y de acuerdo al valor tan pequeño de corrimiento isomérico, se propone que el metal de transición utilizado cambió en su configuración electrónica al pasar de una configuración $3d^6$ de espín bajo a una $3d^5$ de espín alto.

Las características magnéticas del Fe_2O_3 y la estructura hiperfina que depende esencialmente del carácter magnético de la muestra dieron un ejemplo claro de la importancia de la espectroscopía Mössbauer en el estudio de reacciones químicas al estado sólido.

1.- Se realizó un estudio espectroscópico de algunos derivados de ferroceno y de una sal de ferricinio, ocupando como espectroscopías de mayor interés las conocidas como Mössbauer y como Resonancia Paramagnética Electrónica.

2.- Se observó que todos los derivados de ferroceno son diamagnéticos, imposibilitándose por ello un estudio de EPR, mas no así el estudio Mössbauer respectivo. La sal de ferricinio pudo ser estudiada en ambas espectroscopías debido a sus propiedades paramagnéticas.

3.- Se presentó poca variación en el corrimiento isomérico correspondiente a los derivados de ferroceno. Con respecto a la sal de ferricinio se observó un cambio sustancial, hacia valores negativos, del corrimiento isomérico indicando mayor densidad electrónica, característica de compuestos de Fe^{3+} .

4.- En lo que se refiere al desdoblamiento cuadrupolar, éste varió en el orden:



Se observa el hecho de que los derivados de ferroceno poseen un desdoblamiento cuadrupolar menor que el respectivo del ferroceno. Esto se atribuye a que los grupos sustituyentes originan que el gradiente de campo eléctrico disminuya.

5.- La espectroscopía EPR permitió confirmar la conocida característica de espín bajo del picrato de ferricinio.

6.- Se obtuvo por vez primera el espectro EPR de una sal de ferricinio a temperatura ambiente.

7.- Se confirmó la utilidad de la espectroscopía Mössbauer en el estudio de los fenómenos de descomposición térmica de compuestos; pudiéndose seguir de manera precisa el fenómeno de descomposición del 1,1' ferrocendioato de dimetilo a través de los cambios sufridos por el átomo de hierro, hasta alcanzar éste su forma magnética final Fe_2O_3 .

B I B L I O G R A F I A .

1. D.Halliday and R.Resnick, "Física", Vol. 2, C.E.C.S.A., México, 1974, p.1387
2. R.L.Cohen, "Applications of Mössbauer spectroscopy", Vol.1, R.Cohen(Ed.), Academic Press, London, 1976, pp.1-14
3. P.G.Debrunner and H.Frauenfelder, "An Introduction to Mössbauer spectroscopy", L.May(Ed.), Plenum Press, New York, 1971, Cap.1, pp.1-22
4. Gütlich, Link and Trautwein, "Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry", Vol.3, Springer-Verlag, Berlín, 1978, pp.280
5. Introducción a la Espectroscopía Mössbauer. Laboratorio de Física Atómica y Molecular. U.N.A.M., Fac. Ciencias (Depto. Física), Boletín No. 1-77, pp.46
6. M.Alonso y E.J.Finn, "Física", Vol.3, Fondo Educativo Interamericano, México, 1971, pp.293-311
7. R.Weidner and R.Sells, "Elementary Classical Physics", Vol.2, Allyn and Bacon, U.S.A., 1967, p.1049
8. J.Ziman, "Materials. A Scientific American Book", D.Flanagan (Ed.), W.H.Freeman and Company, Sn.Fco., 1967, p.111
9. U.Gonser, "Mössbauer spectroscopy. Topics in applied physics", Vol.5, U.Gonser(Ed.), Springer-Verlag, Berlín, 1975, pp.1-51
10. E.Fluck, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol.6, H.J.Emeléus and A.G.Sharpe(Eds.), Academic Press, U.S.A., 1964, pp.433-489
11. Interacción Cuadripolar Eléctrica: Espectroscopía Mössbauer, Laboratorio de Física Atómica y Molecular, Fac. Ciencias, Depto. de Física, U.N.A.M., Boletín No.2-77 p.28
12. C.N.Banwell, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", Mc Graw Hill, London, 1972, pp.322-333
13. V.I.Goldanskii and E.F.Makarov, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", V.I.Goldanskii and R.H.Herber(Eds.), Academic Press, London, 1968, Cap.1, p.75

14. R.S.Drago, "Physical Methods in Chemistry", Saunders, Philadelphia, 1977, pp.316-352
15. E.M.Purcell, "Electricity and Magnetism", Berkeley Physics Course, Vol.2, Mc Graw Hill, U.S.A., 1965, Cap.10, p.352
16. M.Che et J.Vedrine, *Chimie et Industrie*, 231, 1969
17. A.Carrington and A.D. Mc Lachlan, "Introduction to Magnetic Resonance", Chapman and Hall, J.Wiley, London, 1979, Cap.1, pp.1-11
18. W.L.Jolly, "The synthesis and characterization of inorganic compounds", Prentice Hall, U.S.A., 1970, pp.484-487
19. J.T.Suh, (Colgate Palmolive Co.), U.S. 3,408,376, (1968), *Chem.Abs.*, Vol.71, 50229t, (1969)
20. F.W.Knobloch and W.H.Rauscher, *Journal of Polymer Science*, 54, 651 (1961)
21. A.N.Nesmeyanov, et al., *Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R.*, 112, 439 (1957)
22. M.Okawara, Y.Takemoto, et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 65, 685 (1962)
23. D.W.Johnson and G.W. Rayner-Canham, *J.Chem.Educ.*, 49, 211 (1972)
24. R.E.Weast (Ed.), *Handbook of Chemical and Physics*, 46 ed., CRC Press, Ohio, 1975, C664
25. A.Horsfield and A.Wassermann, *J.Chem.Soc.(A)*, 19, 3202, (1970)
26. Sadtler. *Standard Spectra*, Vol.1, U.S.A., (1976), 31333K (1974)
27. Aldrich Library of Infrared Spectra, 2a.ed., C.J.Pouchert (Ed.), Milwaukee, Wis., 1978
28. L.Korecz, H.Abou, et al., *Inorg.Chim.Acta*, 9, 209 (1974)
29. E.Fluck, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", V.I.Goldanskii and R.H.Herber (Eds.), Academic Press, London, 1968, Cap.4, pp.268-313

30. G.E.Coates, M.L.H.Green, P.Powell y K.Wade, "Principios de Química Organometálica", Reverté, Barcelona, 1975, pp.1-14, 167-186 y 237-246
31. L.Pauling, "Química General", Aguilar, Madrid, 1977, p.178
32. A.V.Lesikar, J.Chem.Phys., 40, 2746 (1964)
33. R.H.Herber, "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", L.May (Ed.), Plenum Press, New York, 1971, Cap.7, pp.138-154
34. G.K.Wertheim and R.H.Herber, J.Chem.Phys., 38, 2106 (1963)
35. A.O.Harris, R.H.Herber, et al., J.Amer.Chem.Soc., 85, 2927 (1963)
36. Bell, "Synthesis and Physical Studies of Inorganic Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1972, Cap.20, pp.183-201
37. F.A.Cotton y G.Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", Limusa, México, 1976, pp.673-678 y 793-800
38. D.L.Uhrich, et al., Inorg.Chem., 10, 399 (1971)
39. L.M.Epstein, J.Chem.Phys., 36, 2731 (1962)
40. U.Zahn, P.Kienle und H.Eicher, Z.Physik, 166, 220 (1962)
41. A.Carrington, Chem., Brit., 4, 301 (1968)
42. R.W.Golding and L.E.Orgel, J.Chem.Soc., 363 (1962)
43. O.C.Kistner and A.W.Sunyar, Phys.Rev.Letters, 4, 412 (1960)
44. S.S.Hanna, J.Herberle, et al., Phys.Rev.Letters, 4, 177 (1960)
45. J.Danon, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", V.I.Goldanskii and R.H.Herber (Eds.), Academic Press, London, 1968, Cap.3, pp.159-267
46. G.K.Wertheim, J.Appl.Phys.Suppl., 32, 110 (1961)
47. R.Bauminger, S.G.Cohen, et al., Phys.Rev., 122, 1447 (1961)