

Algunas aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer a problemas químicos estructurales.

ENRIQUE FRANK

Dpto. de Radiaciones Atómicas y Moleculares, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Recibido el 26 de febrero de 1971

Se describen los fundamentos teóricos de la Espectrometría Mössbauer y se analizan algunas aplicaciones, efectuadas por el autor, de la citada técnica a problemas químicos estructurales.

Introducción

EN 1958 R. L. MÖSSBAUER descubrió el fenómeno físico que actualmente se conoce con su nombre. En esencia se trata de una espectroscopía nuclear de rayos gamma, emitidos por núcleos libres de retroceso, es decir, donde el momento que acompaña al núcleo al emitir éste un rayo gamma, ha sido transferido a la red.

La importancia de esta técnica, cuyo vasto campo de aplicabilidad se pondrá de manifiesto en secciones siguientes, hacen de ella una verdadera herramienta interdisciplinaria. En el período 1958 a 1965 se estudiaron más de 40 isótopos por medio de este fenómeno. La transición de 14,4 kev. del ^{57}Fe ha sido estudiada en ese lapso en más de 500 compuestos (1). Aunque no se poseen datos estadísticos exactos al respecto, no es aventurado afirmar que, desde esa última fecha a esta parte, cada año aumenta el número de trabajos que aplican este tipo de espectroscopía, a veces hasta en un 100% anual. También aumenta el rango de aplicaciones, pero desgraciadamente el número de elementos utilizables es limitado, como se verá más adelante. Esta dificultad es aún mayor si no se dispone de bajas temperaturas, (nitrógeno y helio líquidos); la carencia de este último elemento también restringe el rango de aplicabilidad de la espectroscopía. Las figuras 1 y 2, tomadas de la referencia (1) sirven

como ejemplo de lo dicho. La figura 3, obtenida de la misma fuente, muestra, sin rayar, los elementos que han sido utilizados en Espectroscopía Mössbauer.

En las secciones siguientes se darán algunos los principios fundamentales en los que se basa el Efecto Mössbauer, sin tratar de profundizar el tratamiento. Al lector interesado se le recomienda consultar alguno de los excelentes libros de texto disponibles (2) (3) (4).

1 - Principios fundamentales

Sea un núcleo atómico libre, es decir, aislado en el espacio. La energía de este núcleo está cuantificada, tal como se muestra en la figura 4, donde A y B simbolizan respectivamente los niveles fundamental y excitado, separados entre sí por una energía E_0 . Este núcleo en reposo, e inicialmente en el estado excitado, decae al fundamental emitiendo un rayo gamma. Para conservar el momento total del sistema, el núcleo debe retroceder. Utilizando los principios de conservación de la energía y de los momentos, y definiciones físicas elementales, es posible escribir las siguientes relaciones (donde E corresponde a la energía y p a los momentos, y los subíndices γ y R indican al rayo gamma y al núcleo en retroceso respectivamente; c es la velocidad de la luz y m la masa del núcleo emisor) :

$$\begin{aligned}
 E_0 &= E_\gamma + E_R & \vec{p}_\gamma + \vec{p}_R &= 0 \\
 |\vec{p}_\gamma| &= E_\gamma/c & |\vec{p}_R| &= E_\gamma/c
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

de donde se obtiene :

$$E_R = p_R^2/2m = E_\gamma^2/2mc^2 \tag{1.2}$$

E_R , que de ahora en adelante se escribirá R , es la energía impartida al núcleo por el hecho de haber emitido un rayo gamma. De lo dicho se puede desprender que como consecuencia de los principios fundamentales ya citados, la energía del rayo gamma emitido no coincide con la energía de la transición nuclear que lo genera, sino que es inferior en R , es decir es $E_\gamma = E_0 - R$. Por otra parte la energía del rayo gamma emitido en la forma descrita, no es suficiente para excitar a otro núcleo que esté en el estado fundamental puesto que necesita entregar, para cumplir con los principios ya citados, una energía $E_0 + R$, donde R tiene el mismo valor que en 1.2.

En la figura 5 se muestran los espectros de emisión y absorción descriptos. El ancho no nulo de estas curvas se debe a que el estado nuclear excitado tiene una vida media T finita. Esta se relaciona con el ancho medio Γ por el principio de incertidumbre. La forma de estas curvas está dada por la ecuación de Breit-Wigner.

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \tag{1.3}$$

donde $W(E)$ es una probabilidad.

Un hecho importante que se puede apreciar en

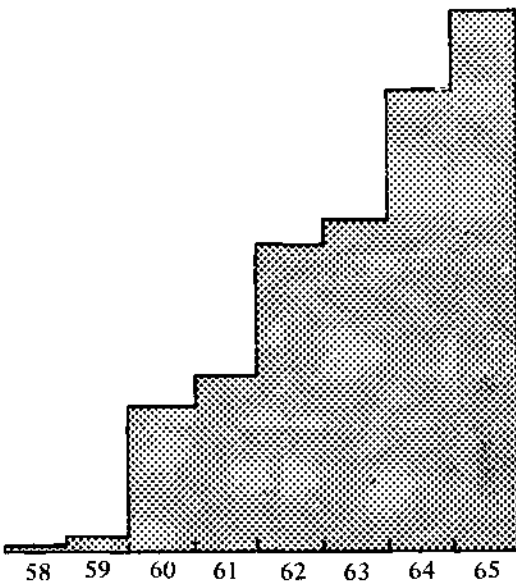


Fig. 1 : Número de trabajos en Espectroscopia Mössbauer en función del tiempo.

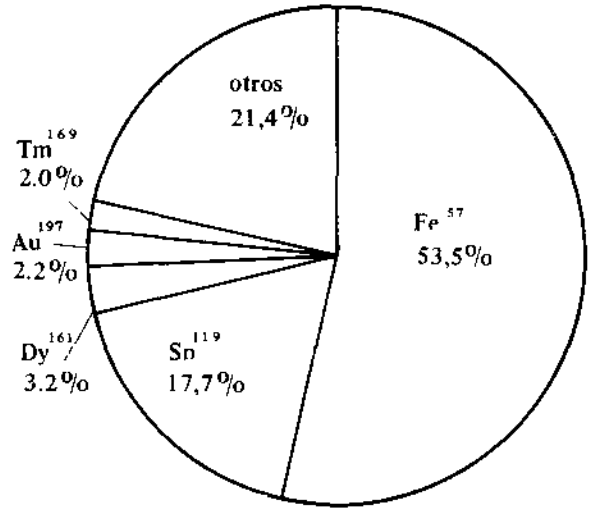


Fig. 2 : Producción por isótopos en Espectroscopia Mössbauer.

la figura 5, es que los máximos de los espectros de emisión y absorción están separados por una energía igual a $2R$. La resonancia se producirá toda vez que las curvas de absorción y emisión se recubran, es decir que el ancho Γ debe ser tal que :

$$2R \leq \Gamma \tag{1.4}$$

Lo dicho hasta el presente también es válido para el caso de tratarse de transiciones electrónicas, con la salvedad que la radiación producida será ultravioleta y visible. En la tabla 1 se resumen algunos datos importantes acerca de transiciones nucleares y electrónicas típicas. Como se desprende de ellos, la ecuación (1.4) se verifica para el caso óptico, no así para el caso nuclear, lo que explica las dificultades en encontrar resonancia de rayos gamma, a pesar de intensas investigaciones durante casi tres décadas.

La situación real es algo más compleja de lo que se ha descrito, debido a que no es posible considerar que los núcleos y átomos estén fijos en un punto del espacio. En gases y líquidos se mueven al azar, mientras que en sólidos fluctúan alrededor de sus posiciones de equilibrio. Tales vibraciones no llegan a anularse ni a la temperatura del cero absoluto. Este movimiento térmico introduce un ensanchamiento en las líneas de emisión y absorción. Este efecto se denomina ensanchamiento Doppler. La figura 6 muestra la energía de retroceso R y el ensanchamiento Doppler D , para un gas a 300°K (supuesta una distribución maxwelliana de velocidades), en función de la energía de la transición,

E_0 , para núcleos de masa 100. Como término de comparación se grafica el ancho de línea correspondiente a una vida media de 10^{-8} s, valor típico para transiciones ópticas y nucleares de baja energía. Se puede apreciar que el ancho natural de línea no

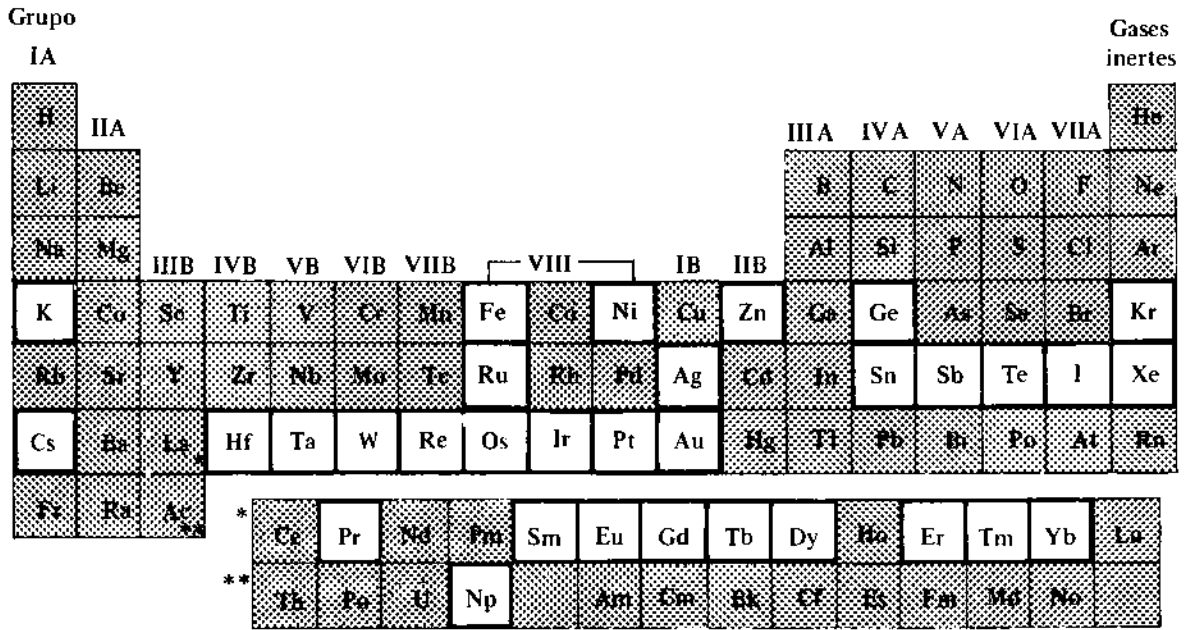


Fig. 3 : Elementos que han sido utilizados en Espectroscopía Mössbauer (sin rayar)

siempre es el factor dominante sino que el ensanchamiento Doppler juega un rol fundamental. Para la radiación óptica la energía de retroceso R es pequeña en comparación con D y por tanto se verifica la resonancia, tal como lo sugiere el modelo más simple discutido previamente. En el caso de la radiación gamma la energía de retroceso es comparable a, o mayor que el ensanchamiento Doppler, y a pesar que $R \gg \Gamma$, es decir que las bandas de emisión y absorción están muy separadas, la resonancia se ve favorecida por efectos del citado ensanchamiento

chamiento, pues aumenta el recubrimiento de las dos curvas.

Sin embargo se debe pagar un precio alto por este hecho, pues las secciones eficaces para ambos procesos se ven reducidas drásticamente, lo que se traduce en una disminución de las intensidades de las líneas espectrales en factores $1/2 \pi^{1/2} \Gamma/D_e$ y $1/2 \pi^{1/2} \Gamma/D_a$, donde D_e y D_a corresponden a los ensanchamientos Doppler para el emisor y el absorbente respectivamente. Estos factores son del orden de 10^{-4} a 10^{-5} . Previo al descubrimiento de Mössbauer (5) (6), cuya naturaleza se explica más adelante, la absorción resonante había sido observada en algunos casos, pero con grandes dificultades. En todos los métodos utilizados había que tolerar el ensanchamiento térmico, que era utilizado para

Tabla I

Parámetros típicos para transiciones ópticas y nucleares

	Caso Optico	Caso Nuclear
Isótopo	Na ²³	Fe ⁵⁷
Energía de la transición, E ₀	5 ev.	14,4 kev.
Masa, M	23 UMA	57 UMA
Ancho de línea, Γ	6×10^{-8} ev.	$4,6 \times 10^{-9}$ ev.
Energía de retroceso, R	10^{-9} ev.	$1,2 \times 10^{-3}$ ev.

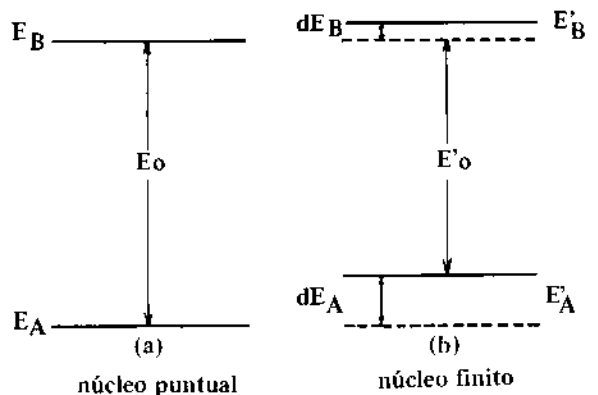


Fig. 4 : Esquema de niveles energéticos para un núcleo supuesto: a) puntual b) finito

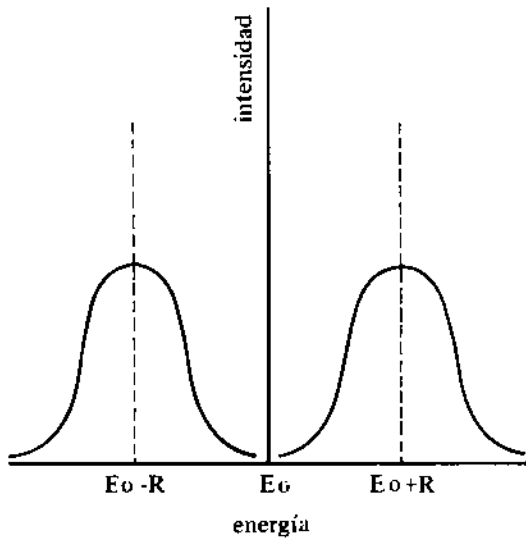


Fig. 5 : Espectros de emisión y absorción para transiciones nucleares.

sobreponerse a los efectos del retroceso. Moon (7), por ejemplo, montó la fuente en un rotor de altas velocidades, del orden de 10^4 cm/s , de modo de correr el espectro de emisión hacia el de absorción de un sistema estacionario; Malmfors (8), calentó el emisor con el mismo propósito. Mientras investigaba este último método aplicado a la transición de 129 kev del ^{191}Ir , Mössbauer descubrió (5) (6) que una reducción de la temperatura aumentaba la absorción resonante, en contra de lo que cabía esperar según la argumentación precedente. Imprimiendo *pequeñas* velocidades Doppler a la fuente respecto del absorbente -del orden de 1 cm/s - demostró que podía anular la absorción resonante. De ello dedujo que a bajas temperaturas los espectros de emisión y absorción consistían en picos muy angostos, cuyo ancho medio era del orden del ancho natural, centrados en E_0 . Esto se puede explicar muy sencillamente recurriendo al modelo simplificado usado al principio. Basta tener en cuenta que, si el núcleo emisor (y el absorbente) no está libre, y se halla incorporado a una red cristalina cuya masa total es M , el momento de retroceso del cristal, MV (donde V es la velocidad del cristal como un todo), es el mismo que el momento de retroceso mv del núcleo, pero la energía de retroceso R disminuye en un factor M/m , que para cualquier sistema físico real es seguramente mayor que 10^{10} . De este modo la relación (1.4) queda ampliamente satisfecha y es posible efectuar espectroscopía resonante de rayos gamma, utilizando especies sólidas como absorbentes y emisores. En otras palabras, el descubrimiento clave de R. L. Mössbauer consistió en establecer que cuando el núcleo emisor está embebido en un sólido, existe una probabilidad considerable de que el momento de retroceso sea tomado por el

cristal como un todo, permitiendo la resonancia. El fenómeno de emisión (o absorción) libre de retroceso compite con el de excitación de los modos vibratorios de la red. La probabilidad de emisión (o absorción) de cuantos en sólidos, sin la excitación de fonones, es decir la probabilidad del efecto Mössbauer, se expresa con el símbolo f y depende de la dinámica del movimiento de los núcleos emisores (o absorbentes) en el sólido bajo consideración. El proceso total depende entonces del producto $f_e f_a$, donde e y a corresponden a emisor y absorbente respectivamente.

El proceso dinámico de la red también rige la variación de f con la temperatura, su posible anisotropía en función de la dirección de la radiación respecto de los ejes cristalográficos y el ensanchamiento de la línea, en los casos en que exista difusión de los núcleos en los sólidos. Si las fuerzas interatómicas pueden ser consideradas como armónicas, f está dado por la relación siguiente (2) :

$$f = \exp(-4\pi^2 E_\gamma^2 \langle X_\gamma^2 \rangle / h^2 c^2) \quad 1.5$$

donde $\langle X_\gamma^2 \rangle$ es el valor medio del cuadrado de la proyección del desplazamiento del núcleo en la dirección de la radiación gamma; los demás símbolos tienen sus significados habituales.

Resulta evidente que $\langle X_\gamma^2 \rangle$ depende de las fuerzas de unión del sólido. Cuanto mayores sean estas fuerzas, menor es $\langle X_\gamma^2 \rangle$ y mayor f . Por otra parte a un aumento de la temperatura corres-

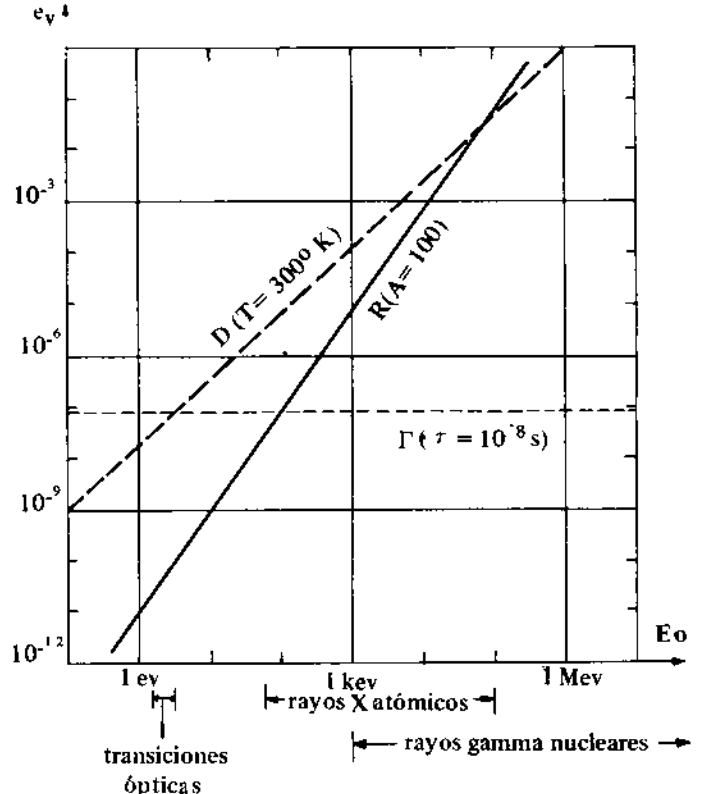


Fig. 6 : Ensanchamiento Doppler y Energía de Retroceso en función de la energía E_0 de la transición.

ponde una disminución de f , puesto que la amplitud de las vibraciones se incrementa. Un conocimiento detallado de la red permite obtener el valor de f en función de la temperatura. Resumiendo: el factor f denominado usualmente factor de Lamb-Mössbauer, y que es esencialmente similar al factor de Debye-Waller, utilizado en cristalografía, depende de la energía de la radiación, de la temperatura y del tipo de sólido en cuestión.

Para algunos núcleos, Fe^{57} y Sn^{119} , por ejemplo, el efecto Mössbauer puede ser observado fácilmente a temperatura ambiente y aún a temperaturas elevadas; por el contrario otros núcleos requieren temperaturas del orden de los $77^{\circ}K$ o de $4^{\circ}K$ para tener un factor de Lamb-Mössbauer medianamente alto.

Como queda dicho, cuando la red no se excita, el ancho de los niveles nucleares es el que determina el ancho del espectro de emisión (y de absorción), y una buena medida de la resolución de la línea está dada por el cociente del ancho de línea sobre la energía del rayo gamma. Para el Fe^{57} este cociente es del orden de 10^{-13} . Esta resolución es la que hace tan útil al efecto Mössbauer pues permite resolver cierto tipo de interacciones núcleo-electrónicas, que afectan la energía de transición. Estas interacciones, llamadas hiperfinas, se revisan en la sección siguiente.

2 - Interacciones hiperfinas

Las interacciones hiperfinas observables por medio del efecto Mössbauer son de tres tipos: monopolar eléctrica, dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. A continuación se las analiza someramente.

2.1 - Corrimiento isomérico

En el campo de la espectroscopía óptica es bien conocido el fenómeno de corrimiento isotópico, que causa una estructura hiperfina, correspondiendo cada componente a un isótopo del elemento en cuestión. Este efecto proviene de la interacción de los electrones s , únicos que tienen una probabilidad finita de estar en el núcleo (en la aproximación no relativista) (9), y la densidad de carga nuclear. Efectos análogos se han observado en el caso de isómeros nucleares, lo que implica que el radio cuadrado medio de la distribución de carga nuclear difiere en el estado fundamental y en el isomérico (10). Este efecto perturba tanto a los niveles electrónicos, observables en la espectroscopía óptica, como a los nucleares. En este caso ocasiona un cambio en la energía de la radiación emitida al decaer el estado isomérico al fundamental. Este cambio dependerá de la densidad electrónica total en el núcleo y por lo tanto variará, para un mismo núcleo, de un compuesto a otro dependiendo de los vecinos, a través de la mayor o menor densidad de electrones s o sea

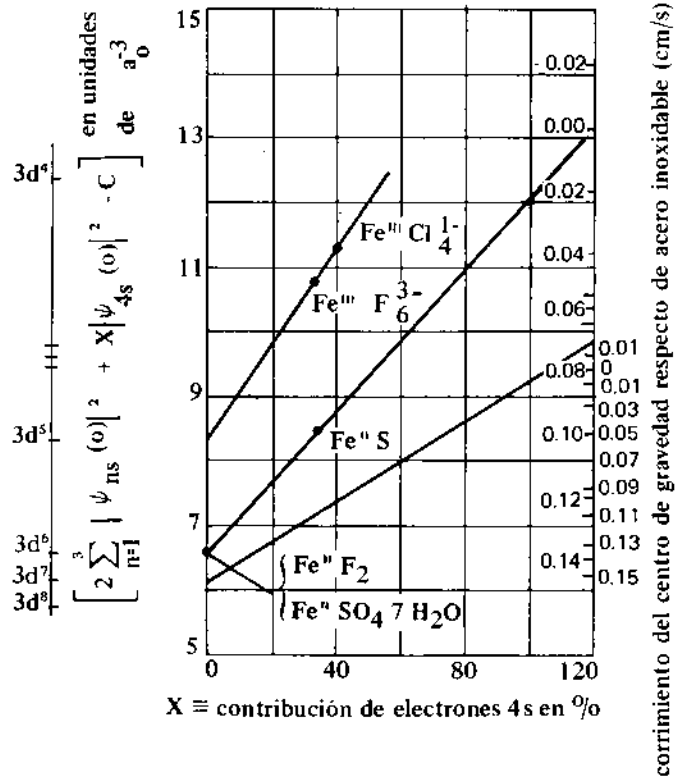


Fig. 7 : Diagrama de correlación de corrimientos isoméricos y estructura electrónica. La escala interior derecha es según Danon (13) y la exterior derecha según Walker et al. (12)

de la ionicidad de las uniones, de la intensidad de éstas, etc.

La corrección a la energía de un nivel del núcleo supuesto puntual, si se supone que éste ahora es finito, es decir que existe una distribución de cargas uniformes, está dada por :

$$\delta E_j = 2/5 \pi Z e^2 r_j^2 [\psi(0)]^2 \quad 2.1$$

Esta ecuación es válida para un núcleo esférico de radio r y j vale A o B según se trate del nivel fundamental o del estado excitado. $[\psi(0)]^2$ es el cuadrado de la función de onda de los electrones en el centro del núcleo, donde se halla el origen de coordenadas. Si el ambiente químico no varía al pasar el núcleo del estado excitado al fundamental, el rayo gamma tendrá una energía :

$$E' = E_0 + 2/5 \pi Z e^2 (r_B^2 - r_A^2) [\psi_e(0)]^2 \quad 2.2$$

Una expresión similar es válida para el absorbente, con la salvedad que $[\psi(0)]^2$ será distinta si se usan sustancias que, aunque conteniendo el mismo núcleo, sean diferentes. En este caso habrá que entregar o quitar energía al rayo gamma para que se produzca la absorción resonante. Esta variación de energía se denomina corrimiento isomérico, "isomer shift" (IS) y está dada por la expresión

$$IS = 4/5 Z e^2 r_A^2 (dr/r_A) [\psi_e(0)^2 \cdot \psi_a(0)^2] \quad 2.3$$

$$dr = r_B - r_A$$

El método para producir esa variación de energía se describirá en la sección siguiente cuando se trate la parte experimental.

Como se puede apreciar en la ec. 2.3, el corrimiento isomérico depende de la densidad de electrones s . Los electrones d influyen sobre ésta a través de mecanismos de apantallamiento y deslocalización⁽¹¹⁾. Los estudios del corrimiento isomérico han sido muy numerosos y para el caso del Fe^{57} se han efectuado varios intentos de sistematización^(12, 13), en correlación con las uniones químicas. (ver figura 7).

2.2 - Interacción magnética

El momento magnético $\vec{\mu}$ del núcleo puede interactuar con un campo magnético aplicado o con el campo interno creado por los electrones sin aparear del átomo y sus vecinos. La interacción magnética es fundamentalmente de dos tipos: para los electrones s existe una interacción de contacto proporcional a la densidad de electrones sin aparear, y para los restantes es del tipo dipolo-dipolo. Para los átomos diamagnéticos estos efectos sólo pueden surgir a partir de las perturbaciones causadas al insertarlos en sustancias ferro o antiferromagnéticas. En el caso de átomos paramagnéticos existe una interacción considerable en el ión libre, de modo que es posible observar estructura hiperfina si el tiempo de relajación del spin electrónico es grande en comparación con la frecuencia de Larmor nuclear⁽⁴⁾.

La interacción hiperfina magnética es nada más que un efecto Zeeman nuclear. Los niveles nucleares, caracterizados por sus números cuánticos de spin I , se desdoblán por aplicación de un campo magnético en subniveles que corresponden a distintas orientaciones del spin I respecto del campo magnético, es decir según los distintos valores de m_I , número cuántico magnético. La variación de energía para cada uno de los niveles nucleares está dada por:

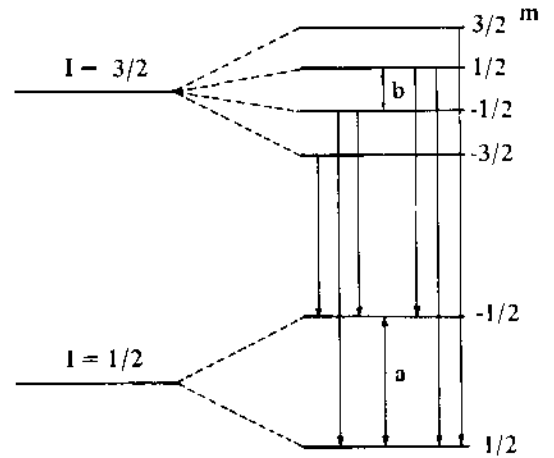
$$W = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H}) = -(\mu / I) m_I H \quad 2,4$$

y m_I puede tomar $2I + 1$ valores entre I y $-I$.

En la figura 8 se muestra la ruptura de los niveles nucleares para el caso del Fe^{57} y las transiciones posibles tal como se deducen a partir de la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

Utilizando los criterios de distribución angular para la emisión de rayos gamma en transiciones dipolares, se puede deducir para este caso que las 6 componentes tendrán las siguientes intensidades relativas (siendo θ el ángulo formado por la dirección del campo magnético y la dirección de propagación de la radiación gamma):

$$3: Z: 1: 1: Z: 3 \quad 2,5$$



$$b = \frac{\mu_B H}{I_B} \quad a = \frac{\mu_A H}{I_A}$$

Fig. 8 : Efecto Zeeman nuclear para el caso del Fe^{57} . Se señalan las transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta m = 0, \pm 1$

$$a = \mu_A H / I_A \quad b = \mu_B H / I_B$$

donde

$$Z = 4 / (1 + \cot^2 \theta) \quad 2.6$$

Para muestras policristalinas el valor medio de Z es 2.

El uso de rayos gamma polarizados permite simplificar los espectros y proporciona información sobre la dirección de los campos magnéticos internos.

2.3 - Interacción cuadrupolar

La interacción entre el momento cuadrupolar nuclear Q y el gradiente del campo eléctrico V , debido a la distribución de cargas alrededor del núcleo, da lugar a un desdoblamiento del pico de resonancia, rompiendo parcialmente la degeneración de los niveles nucleares. Los niveles que sólo difieren en el signo del número cuántico magnético nuclear m_I permanecen degenerados. El Hamiltoniano que describe esta interacción está dado por⁽¹⁴⁾:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad 2.7$$

donde I_x, I_y e I_z son las componentes del spin nuclear según las direcciones respectivas y $eq = \delta^2 V / \delta z^2$. Además se define:

$$\eta = (\delta^2 V / \delta x^2 - \delta^2 V / \delta y^2) / (\delta^2 V / \delta z^2) \quad 2.8$$

Si el sistema tiene simetría axial se puede resolver fácilmente la ecuación 2.7, obteniéndose los corrimientos de energía de los niveles desdoblados ΔE :

$$\Delta E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3 m_I^2 - I(I+1) \right] \quad 2.9$$

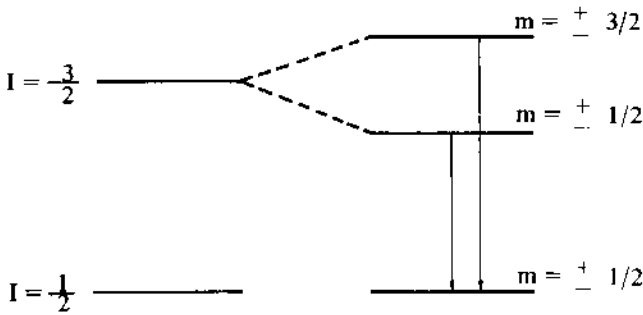


Fig. 9 : Ruptura de la degeneración de los niveles nucleares del Fe⁵⁷ para el caso en que existe interacción cuadrupolar.

En el caso más frecuentemente utilizado en espectroscopia Mössbauer, Fe⁵⁷, los spins nucleares son 1/2 y 3/2 respectivamente para los estados fundamental y excitado, por lo que sólo este último se desdobra (ver figura 9).

El gradiente de campo alrededor de un núcleo se debe a dos factores : i) el electrónico, que traduce la asimetría de la distribución electrónica, debida a uniones preferenciales, baja simetría o llenado incompleto de capas electrónicas internas; y ii) el reticular, ocasionado por las cargas vecinas, siempre que la simetría puntual sea menor que cúbica. Este último efecto es particularmente importante en el caso de los compuestos iónicos.

2.4 - Generalidades sobre las interacciones hiperfinas

En los párrafos anteriores se discutieron por separado las tres interacciones hiperfinas. Es posible apreciar que todas ellas tienen un hecho en común, a saber que son proporcionales al producto de una propiedad nuclear ($r_A^2 \frac{dr}{r_A}, \mu, Q$) por una propiedad atómica o del estado sólido ($\psi^2(o), H, eq$). Un importante problema en la interpretación de los espectros Mössbauer es la separación de estos dos factores. En algunos casos (p. ej. Fe⁵⁷, Sn¹¹⁹) esto ha sido posible y una vez bien definidos los parámetros nucleares, se ha podido establecer una sistemática de las interacciones hiperfinas⁽⁴⁾, que permite estudiar las propiedades electrónicas relacionadas con estructuras químicas y propiedades del estado sólido.

Párrafo aparte merece el hecho que, salvo el caso en que absorbente y emisor sean la misma sustancia, el corrimiento isomérico ocurre simultáneamente con las otras interacciones hiperfinas, lo que sin embargo no constituye mayor problema. La mayor dificultad se presenta cuando coexisten las interacciones magnética y cuadrupolar, en cuyo caso las ecuaciones presentadas más arriba pierden validez.

Las figuras 10 y 11 son típicas para el caso de interacciones magnéticas y cuadrupolares respectivamente. El método de obtención de los espectros

se discute en la sección siguiente.

3 - Dispositivo experimental

Se ha visto más arriba que en determinadas condiciones es posible realizar resonancia de rayos gamma. Para que ésta sea de utilidad es necesario barrer las energías en un entorno de E_γ de modo de efectuar un espectro de absorción, es decir determinar la magnitud de la absorción en función de la energía de la radiación, como en todo otro tipo de espectroscopia.

Para el caso del Fe⁵⁷ se ha visto (tabla 1) que el ancho de línea es del orden de los 10⁻⁸ ev, mientras que la energía de transición es del orden de los 10 kev, de modo que habría que medir la magnitud del efecto en función de la energía en un rango aproximado de :

$$10^4 - 10^8 \leq E_\gamma \leq 10^4 + 10^8 \text{ (ev)} \quad 3.1$$

o sea se debe resolver el problema de variar, y me-

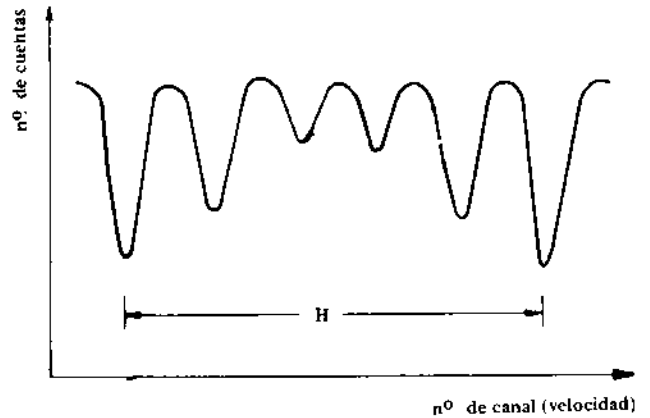


Fig. 10 : Espectro Mössbauer típico de Fe⁵⁷ con estructura hiperfina magnética.

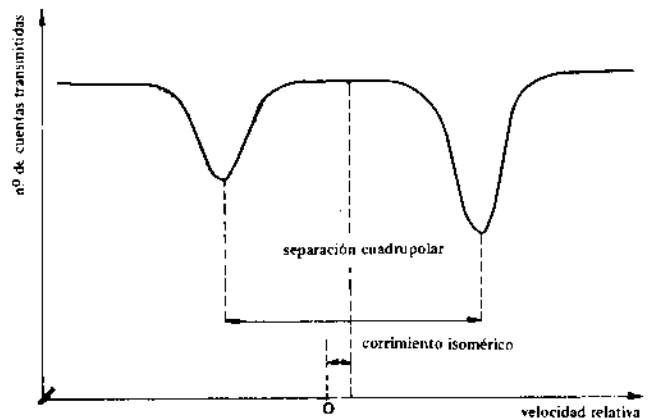


Fig. 11 : Espectro Mössbauer típico de Fe⁵⁷ con interacción cuadrupolar. Se señala expresamente el corrimiento isomérico, definido como el desplazamiento del centro de gravedad de ambos picos, respecto de velocidad cero.

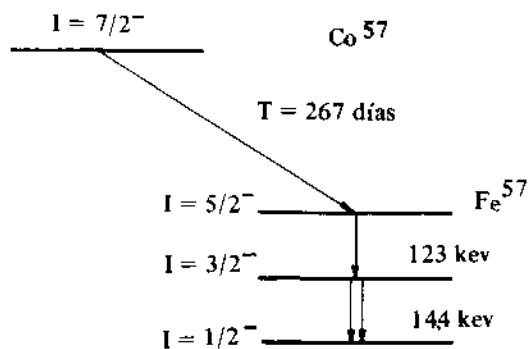


Fig. 12 : Esquema de decaimiento del Co^{57} , antecesor radioactivo del Fe^{57} .

dir, la energía con una precisión de 10^{-8} eV .

El método que se emplea habitualmente consiste en imprimir, por medio de sistemas mecánicos o electromagnéticos, una velocidad relativa v al emisor respecto del absorbente, de modo que el rayo gamma que llega a éste último esté afectado de una variación de energía por efecto Doppler. Esta variación está dada por :

$$\Delta E = E_{\gamma} v/c \quad 3.2$$

Para producir una variación de 10^{-8} eV para el caso de la transición de 14,4 keV del Fe^{57} se requieren velocidades del orden de 10^{-2} cm/s .

El dispositivo espectroscópico consta de un emisor, un absorbente y un detector, y se desea medir el conteo de los rayos gamma en función de la velocidad relativa fuente-absorbente.

El emisor debe contar permanentemente con núcleos en el estado excitado por lo que se parte del antecesor radioactivo. Para el caso del Fe^{57} cuyo esquema de decaimiento se muestra en la figura 12, se parte del Co^{57} . El emisor se prepara incorporando la sustancia radioactiva en una matriz, en general un metal de transición no ferromagnético. Se trata que el factor de Lamb-Mössbauer sea lo más alto posible y que la línea sea lo más angosta posible o sea se buscan estructuras cúbicas que no produzcan estructura cuadrupolar.

El absorbente debe contener núcleos en el estado fundamental en una matriz sólida. Para el caso del Fe^{57} basta utilizar sustancias que contengan hierro natural (riqueza isotópica del Fe^{57} : 2%) en la mayoría de los casos. Con otros nucleidos esto no siempre es posible.

En lo que sigue se describirá uno de los métodos utilizados para producir el movimiento relativo fuente-absorbente y el almacenamiento de la información. Existen muchos otros métodos o variaciones de aquél que se pueden encontrar en la literatura especializada (4).

El movimiento relativo se produce, en el método más comúnmente utilizado, por medio de un

parlante al cual va unida la fuente radioactiva en forma solidaria. El sistema de detección-contador proporcional o centellador y fototubo-emite un pulso cada vez que detecta un rayo gamma. Este pulso, que es amplificado según las técnicas convencionales, debe ser discriminado de acuerdo a la velocidad que tenía la fuente en el momento de emitirlo. Para ello lo que se hace consiste esencialmente en modular la señal, es decir, hacer cada pulso proporcional a la velocidad a la que fue emitido. Si se cuentan los pulsos con altura entre h y $h+dh$, se tendrá el número de pulsos emitidos a una velocidad entre v y $v+dv$. El parlante se alimenta con una señal parabólica proveniente de un generador de onda triangular cuya señal de salida ha sido integrada. Como el parlante es un elemento derivador, al alimentar con una onda parabólica, la velocidad variará linealmente, como se muestra en la figura 13. De esta manera se sabe que a incrementos iguales de la velocidad corresponden períodos de tiempos iguales, o sea que el número de cuentas detectadas para variaciones iguales en la velocidad son directamente comparables entre sí. La operación de contar pulsos con alturas entre h y $h+dh$ se puede efectuar automáticamente por medio de un multicanal. Como se ha elegido un movimiento parabólico, la velocidad varía periódicamente entre v_{max} y $-v_{max}$ en forma lineal, de modo que el multicanal barre en períodos sucesivos todo el rango de velocidades, de modo que para disminuir el error estadístico, inherente a todo fenómeno nuclear, basta contar un tiempo suficientemente largo. (Fig. 14).

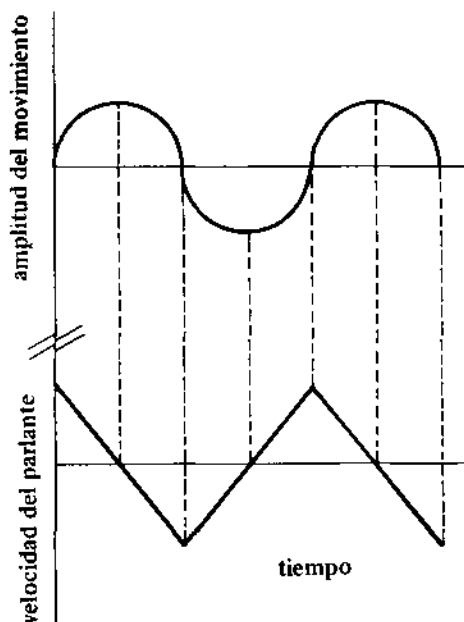


Fig. 13 : Esquema del movimiento y de la velocidad de un generador Doppler para efecto Mössbauer.

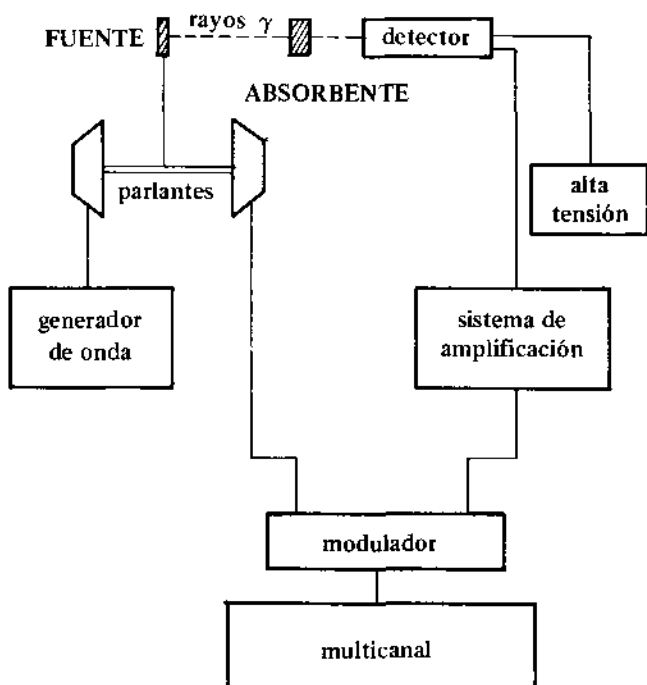


Fig. 14 : Diagrama de un espectrómetro Mössbauer típico.

4 - Consideraciones adicionales

Se resumirán a continuación algunos requisitos no mencionados previamente, que deben reunir los nucleidos para ser utilizables en efecto Mössbauer.

i) El tiempo de vida promedio del estado excitado debe estar en el rango de 10^{-6} a 10^{-12} s. En el extremo de los tiempos largos el ancho de línea es tan reducido que las condiciones experimentales son demasiado drásticas. Por el contrario en el extremo de los tiempos cortos, el ancho es excesivo y se pierde la utilidad espectroscópica.

ii) La energía debe estar en el rango de 5 a 200 KeV. Para radiaciones de energía menor se presentan problemas de resolución ocasionados por la radiación de fondo. Radiaciones de alta energía tienen el inconveniente de tener fracciones libres de retroceso muy bajas (ver ecuación 1.5) por lo que el efecto resulta difícil de observar.

iii) Otro requisito importante está dado por la abundancia de los núcleos absorbentes en su estado fundamental. Este problema puede ser resuelto por medio del enriquecimiento isotópico.

iv) Es útil pero no imprescindible que el nucleido con que se trabaja tenga un precursor de vida media larga, de modo que no haya que preparar continuamente fuentes nuevas.

v) Como en toda experiencia de espectroscopía resonante la resolución que se puede obtener está rela-

cionada en forma inversa con el ancho de línea. Puesto que el ancho de línea está relacionado con el número de átomos absorbentes situados en el camino óptico⁽¹⁵⁾, y como el efecto relativo también depende del número de átomos capaces de absorber, es importante llegar a un compromiso entre intensidades altas del efecto con líneas ensanchadas o intensidades bajas con líneas angostas. Este problema se puede resolver variando el espesor de la muestra. Esta habitualmente se prensa en materiales de baja capacidad de absorción de rayos gamma, como lucite, aluminio o grafito.

5 - Algunos aportes al estudio de estructuras químicas, por efecto Mössbauer, realizados por el autor y colaboradores

Los trabajos que se discutirán a continuación, y que ilustran el tipo de problemas químicos estructurales que se pueden encarar con la espectroscopía Mössbauer, son aquellos realizados por el autor y colaboradores en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A. en el período 1963-1966, en el Departamento de Física de la Universidad de Manchester, Gran Bretaña, donde trabajó, becado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, durante los años 1967 y 1968, y las que se realizan actualmente en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Actualmente son varios los científicos argentinos que trabajan en Espectroscopía Mössbauer. Ellos son, según conocimiento del autor: Dr. Carlos R. Abeledo, Departamento de Química, Universidad Brandeis, U.S.A. (complejos inorgánicos de hierro y compuestos biológicos); Dr. Eduardo Ansaldo, Departamento de Física, M.I.T., U.S.A. (aplicaciones de física nuclear); Lic. Susana I. Guimard, Departamento de Física, Universidad de Rutgers, U.S.A. (compuestos de estaño); Dr. Juan J. Peyre, Departamento de Física, Universidad Central, Venezuela (aplicaciones a semiconductores y problemas de biofísica); Lic. Celia Puglisi, Departamento de Química, Universidad Católica de América, U.S.A. (hemoproteínas) y Lic. Mario Weber, Departamento de Física, Universidad de Chile (aleaciones Fe-Pd).

5.1 - Equilibrio entre diferentes estructuras de spin de complejos

De acuerdo a la teoría del campo ligante⁽¹⁶⁾, los momentos magnéticos de los complejos cúbicos de metales de transición que contienen iones d^4 , d^5 , d^6 o d^7 , dependen de los valores relativos de la energía media de apareamiento de spins, π , y del parámetro de campo ligante cúbico, Δ . De este modo en el caso del Fe^{III} (configuración d^5), el momento magnético es de alrededor de 5,9 magnetones de Bohr (MB) en los complejos de "alto spin" y de sólo 2,9 MB en los de "bajo spin".

Cambi y colaboradores⁽¹⁷⁻²¹⁾ investigaron

las propiedades magnéticas de algunos tris (ditiocarbamatos) de hierro (III), $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DTC})_3$ ($\text{DTC}=\text{RR}'\text{NCS}_2$), y encontraron que, dependiendo de los sustituyentes R y R' en los ligantes DTC, los momentos magnéticos tomaban valores que cubrían todo el rango entre 2,3 y 5,9 MB. Por otra parte las mediciones de momentos magnéticos en función de la temperatura en el rango entre 84 y 300°K mostraban que los momentos magnéticos aumentaban con la temperatura. Resultados posteriores de White y colaboradores (22), que utilizaron técnicas espectroscópicas, de conductividad y de determinación de pesos moleculares, indicaban que las peculiares propiedades magnéticas de estos compuestos son debidas a un equilibrio entre estructuras de alto y bajo spin, ocasionado porque los parámetros π y Δ son del mismo orden de magnitud (23).

Desde un principio pareció claro que un problema de este tipo podría ser tratado muy convenientemente por medio de la espectroscopía Mössbauer, y así lo entendieron varios grupos de investigación que trataron de estudiar independientemente estos compuestos en forma prácticamente simultánea (24-29). Los propósitos fundamentales de estos estudios eran diversos: decidir la simetría de los primeros vecinos del átomo de hierro, el valor de la separación entre los niveles electrónicos, verificar si existían diferencias intrínsecas en las propie-

dades electrónicas de complejos de alto y bajo spin, y por ende en sus parámetros Mössbauer, estudiar su equilibrio y finalmente la unión hierro-azufre, y posiblemente formular un modelo para la discusión de los espectros Mössbauer de ferroproteínas, que contienen esa unión.

La tabla 2 muestra los resultados para algunos $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DTC})_3$, tomados de las referencias (27) y (28). Las figuras 15 y 16 muestran el corrimiento isomérico y la separación cuadrupolar ΔQ en función del momento magnético para los compuestos citados.

En cada caso los espectros presentan dos picos, cuyas intensidades son casi iguales, y cuya relación no se altera con la temperatura, pero cuya separación aumenta al disminuir la temperatura, como lo indica la figura 17 para el metilderivado (27-29).

El hecho de encontrar para todos los compuestos y en todo el rango de temperaturas un solo espectro, y no la superposición de dos espectros como cabría esperar en el caso de una mezcla de dos especies distintas (como sería este caso en que diferirían en el spin), indica que el tiempo de transición de una especie de spin a la otra es menor que 1.5×10^{-7} s, el tiempo de vida media del estado excitado del Fe^{57} , de modo que los núcleos "ven" un promedio de la estructura electrónica de ambas especies en equilibrio (28) (29).

Tabla II

Parámetros de Espectroscopía Mössbauer y Momentos

magnéticos de algunos tris-ditiocarbamatos de hierro, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$ a temperatura ambiente.

SUBSTITUYENTE EN EL LIGANTE	Separación cuadrupolar ΔQ (mm/s) ($\pm 0,05$)	Corrimiento Isomérico* IS (mm/s) ($\pm 0,03$)	Momento Magnético μ (MB)	Ref.
PIRROLIDILO	9,37	0,64	5,88	(27)
BUTILO	0,090	0,71	5,32	(28)
ETILO	0,25	0,68	4,24	(28)
METILO	0,27	0,65	4,17	(28)
BENCILO	0,55	0,66	4,02	(28)
ISOBUTILO	0,33	0,62	3,02	(27)
CICLOHEXILO	0,56	0,62	2,72	(27)
ISOPROPILO	0,65	0,63	2,62	(28)

*Referido al patrón nitroprusiato de sodio.

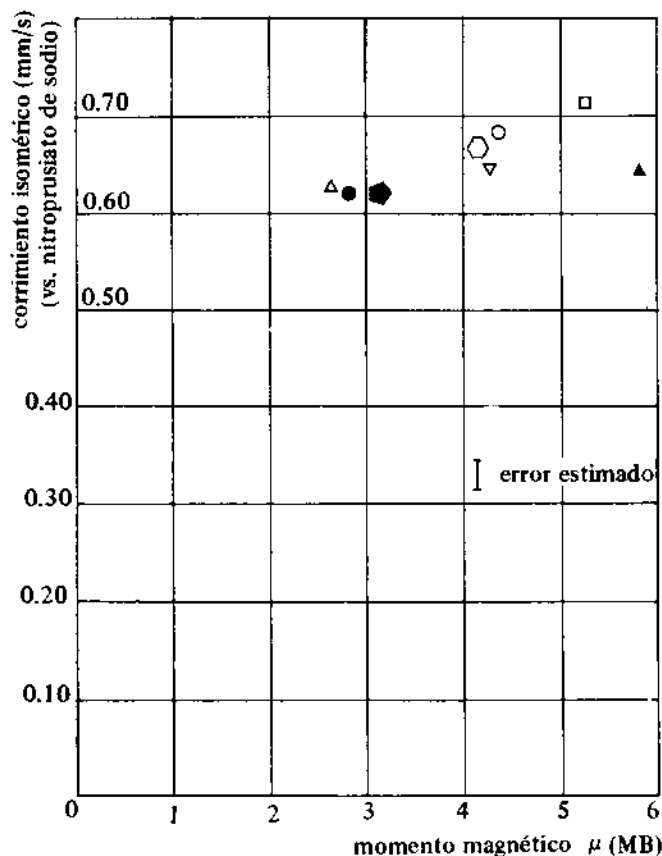


Fig. 15 : Corrimiento isoméricos en función del momento magnético para diversos $Fe^{III}(DTC)_3$ (Δ isopropilo; \bullet ciclohexilo; \circ isobutilo; \circ bencilo; \blacktriangle pirrolidilo; ∇ metilo; \diamond etilo; \square butilo)

La relación entre el estado magnético y la interacción cuadrupolar ha sido discutida por varios autores, Golding entre otros (30).

Aunque no se conozca en detalle la estructura cristalográfica de los $Fe^{III}(DTC)_3$, las razones químicas son suficientes para asegurar que cada uno de los ligantes se comporta como bidentado y está unido al hierro a través de sus dos átomos de azufre, de modo que la simetría puntual en el sitio del hierro es D_3 (figura 18). Bajo la influencia de un campo ligante de tal simetría los complejos d^5 de alto spin tienen una configuración esféricamente simétrica que no contribuye al gradiente de campo eléctrico en el núcleo de hierro. Por otra parte los complejos de bajo spin tienen una distribución electrónica que no es esféricamente simétrica y por lo tanto el gradiente de campo eléctrico es no nulo. Eso explica claramente por qué al aumentar el momento magnético disminuye la separación cuadrupolar. Esta sin embargo no se hace nula para el pirrolidil derivado, cuyo momento magnético, de 5,88 MB a temperatura ambiente, indica que prácticamente se tiene la especie de alto spin solamente. Esto tiende a indicar que existe una apreciable contribución reticular, y una fuerte covalencia, con delocalización preferencial de alguno de los orbitales d . Por otra parte

llama la atención el hecho que los derivados de los ligantes que contienen cadenas carbonadas lineales (metilo, etilo, butilo) parecen variar la separación cuadrupolar en forma diferente que los que contienen una ramificación en la cadena (isopropilo, isobutilo, ciclohexilo). El bencilo y el pirrolidil derivados, que contienen otros factores estructurales, no caen en ninguna de las dos curvas que se muestran en la figura 16. Estos hechos sugieren que la simetría en algunos casos puede ser menor que D_3 , dependiendo esto de factores estéricos.

La teoría de los corrimientos isoméricos (12) (13) (31) (32) indica que son dos los mecanismos efectivos en los complejos de hierro: a) en complejos de alto spin donde la densidad de electrones s en el orbital $4s$ es la más importante: la densidad de electrones s decrece con el aumento de la tendencia de los ligantes de quitar electrones del átomo de hierro y el corrimiento isomérico aumenta; b) complejos de bajo spin, donde el factor principal es la unión π entre el átomo central y los ligantes. Una fuerte unión π decrece la densidad electrónica en los orbitales d del metal y por lo tanto el apantallamiento de los electrones s , lo que hace disminuir el corrimiento isomérico. Simultáneamente

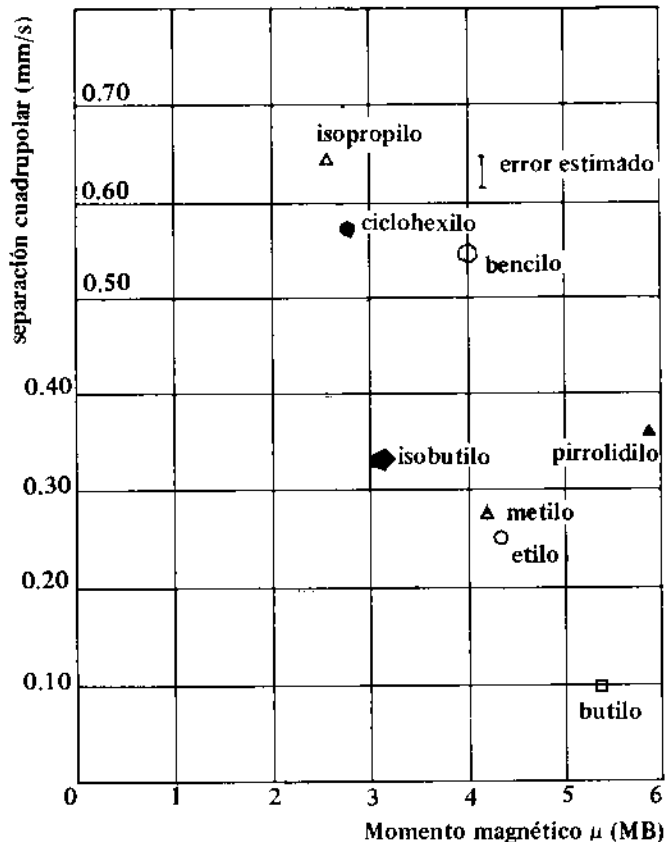


Fig. 16 : Separaciones cuadrupolares en función del momento magnético para diversos $Fe^{III}(DTC)_3$ (ver nomenclatura en figura 15).

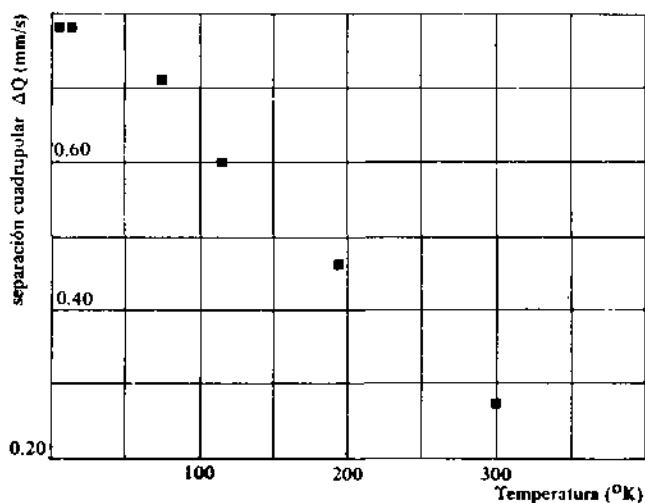


Fig. 17 : Separaciones cuadrupolares en función de la temperatura para $(\text{Fe}(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2)_3$

con este efecto existe una contribución de los ligantes a la unión σ , que tiene el efecto opuesto; la disminución de la densidad electrónica hace aumentar el corrimiento isomérico. De los datos tabulados para los $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DTC})_3$ cabe decir que indican una baja densidad de electrones s , probablemente debido a una alta cesión electrónica de los orbitales σ de los ligantes, lo que corroboraría una vez más el criterio inorgánico de la polarizabilidad de los átomos de azufre.

Los datos de la figura 15 indican que no hay ningún criterio adecuado para explicar la variación del IS con el momento magnético. Esto refleja el hecho que el corrimiento isomérico es proporcional a una densidad *total* de electrones s (e indirectamente de los d) mientras que la separación cuadrupolar y el momento magnético dependen de un desbalance de los electrones d . En todo caso la relación es más sutil en el caso del IS , y se podría

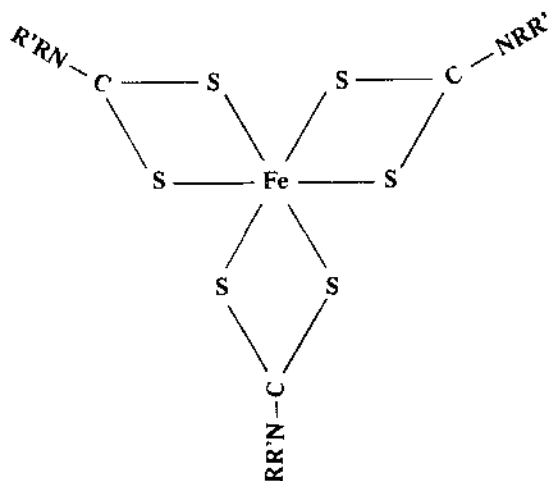


Fig. 18 : Estructura básica de los $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DTCl})_3$

sintetizar en dos posiciones para el caso presente : a) el corrimiento isomérico del derivado con sustituyentes isopropilo es menor, pues la unión entre los ligantes y el hierro es más covalente que en los compuestos con momento magnético mayor. Esta mayor covalencia de la unión metal-ligante es responsable de un mayor valor de Δ y por lo tanto de una menor población del estado de alto spin; b) existe una diferencia intrínseca de corrimiento isomérico entre ambas formas, y el valor observado es un promedio pesado entre los valores correspondientes a las formas en equilibrio. Sea cual fuere la interpretación adecuada para los IS , queda claro que la Espectroscopía Mössbauer da una indicación bastante precisa acerca de los grados de covalencia de las uniones, detectando variaciones muy pequeñas, así como también deformaciones alrededor del centro de coordinación.

5.2 - Diferenciación de compuestos relacionados entre sí

La información que se obtiene por medio de la

Tabla III

Datos de espectroscopía Mössbauer para $[\text{Cl}(\text{DTC})_2\text{Fe}]$ a temperatura ambiente.

SUSTITUYENTE EN EL LIGANTE	IS^* (mm/s)	ΔQ (mm/s)	Ref.
METILO	0,69	2,65	(24) (29)
ETILO	0,71	2,60	(24) (29)
ISOPROPILO	0,65	2,70	(24) (29)

* vs Nitroprusiato de sodio.

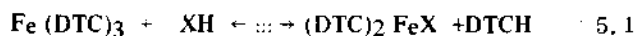
Tabla IV

Datos de Espectroscopía Mössbauer para Nitroprusiato de sodio y sistemas relacionados.

COMPUESTO	TEMPERATURA ° K	IS mm/s	QS mm/s
$\text{Na}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NO}] 2\text{H}_2 \text{O}$	300	0	$1,708 \pm 0,005$
	77	$0,058 \pm 0,003$	1,723
$\text{Na}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NO}]$	300	-0,002	1,904
	77	0,057	1,930
$\text{Na}_3 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NO}] \times \text{H}_2 \text{O}$ (marrón)	300	0,585	0,683
	77	0,670	0,707
$\text{Na}_2 [\text{Fe} (\text{CN})_5 \text{NOH}]$	300	0,014	1,930
	77	0,068	1,957

Espectroscopía Mössbauer puede ser utilizada frecuentemente con fines de identificación o diferenciación de compuestos vinculados entre sí.

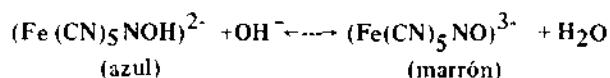
Durante el estudio de los tris-ditiocarbamatos de hierro (III) uno de los grupos de trabajo (24) (28) (29) encontró que en algunas oportunidades al sintetizar los citados compuestos, se obtenían especies cuya separación cuadrupolar era muy grande (tabla 3), mientras que las consideraciones de simetría, enunciadas más arriba, indicaban que la separación cuadrupolar ΔQ debía ser relativamente pequeña para los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DTC})_3$. Este hecho sugirió que debía tratarse de un producto de descomposición, de simetría menor que D_3 alrededor del núcleo de hierro, y condujo al descubrimiento y caracterización de los compuestos del tipo $(\text{DTC})_2 \text{FeX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (24) (28) (29) (33), que a la postre también resultaron de sumo interés por sus propiedades de relajación magnética a muy bajas temperaturas (24) (34) (35). Estos compuestos se forman por la reacción:



y se debe a impurezas presentes en la síntesis. Un leve exceso del ligante desplaza completamente el equilibrio hacia la formación del tris compuesto.

Otro ejemplo de sumo interés está dado por el ion pentaciano nitrosi-ferrato (ion "nitroprusiato"), $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO})^{2-}$ y sus sistemas reducidos relacionados. De acuerdo al trabajo de van Woorst y Hemmerich (36), al reducirse el nitroprusiato de sodio se obtienen dos especies diferentes, una azul y otra marrón, según las condiciones experimentales

en las que se verifica la reacción. Estas dos especies, según aquellos autores, estarían vinculadas entre sí por la siguiente ecuación ácido-base:



5.2

Los parámetros de Espectroscopía Mössbauer de estas sustancias se detallan en la tabla 4 y fueron tomados de las referencias (37) y (38). A partir de ellos es posible apreciar que la especie azul no ha variado apreciablemente su separación cuadrupolar en comparación con la especie sin reducir. Este hecho corrobora la asignación de la fórmula hecha van Woorst y Hemmerich (36) puesto que cabe pensar que la adición de un átomo de hidrógeno en un punto bastante alejado del núcleo de hierro no modificará drásticamente los parámetros, aunque evidentemente el agregado de una partícula extraña al esqueleto original debe necesariamente causar un reordenamiento parcial de los electrones. El hecho que, por el contrario, la sustancia marrón tenga parámetros muy distintos que el ion nitroprusiato original, indica claramente que la reducción ha afectado en este caso muy directamente los orbitales de valencia del hierro. Tal sería el caso presente, donde, de acuerdo a cálculos de orbitales moleculares de Manoharan y Gray (39) el electrón adicional debiera entrar en un orbital, formado a partir de un orbital $3d$ del hierro y un orbital π antienlazante del grupo nitroso. Esta predicción se ve corroborada cualitativamente por la dirección del cambio

de separaciones cuadrupolares. Sin embargo el acuerdo no es cuantitativo pues se prevé una variación menor de la que realmente se encuentra. Esta diferencia se debe adjudicar a deficiencias del diagrama de orbitales moleculares, y es el punto de partida de un trabajo en curso (40).

Por otra parte los datos de la tabla 4 también ilustran otro punto importante. En efecto la comparación de los parámetros para el nitroprusiato de sodio dihidrato y para el compuesto anhidro, muestran la importancia de la contribución reticular a la separación cuadrupolar. Una parte importante de ésta debe ser atribuida a las moléculas de agua, cuyos dipolos perturban la red.

5.3 - Influencia de sustituyentes alejados de la esfera de coordinación

Ya en el párrafo 5.1 se vió la importancia de los sustituyentes lejanos en los parámetros Mössbauer. La tabla 5 muestra datos de Espectroscopía Mössbauer, junto a los de resonancia paramagnética electrónica e infrarrojo, para una serie de compuestos del tipo $(DTC)_2FeNO$ (29) (41). En todos los casos se nota una variación de los parámetros experimentales que es del orden de los errores experimentales.

La principal conclusión que surge de estos datos es que para compuestos del tipo L_4MX (donde L es un ligante unido al metal M a través de átomos de azufre y X es un ligante de fuerte acción π) no es posible despreciar la unión π planar, como lo hacen muchos autores (42).

Tabla V

Comparación de resultados de i. r., r. p. e. y efecto Mössbauer en varios nitrosil bis-ditiocarbamatos de Fe (II) a temperatura ambiente.

SUSTITUYENTE EN EL LIGANTE	FRECUENCIAS DE INFRARROJO (cm^{-1})		PARAMETROS r. p. e.		PARAMETROS MÖSSBAUER (mm/s)	
	CN	NO	Estructura Hipertina (gauss)	g.	$1S^*$	ΔQ
METILO	1533 ± 10	1684 ± 10	12.41 ± 0.04	2.041 ± 0.004	0.58 ± 0.03	0.83 ± 0.03
ETILO	1501	1682	12.68	2.040	0.61	0.70
ISOPROPILO	1484	1677	12.93	2.038	0.64	0.72
FENILO	1481	1693	12.35	2.042	0.69	0.64

* vs nitroprusiato de sodio

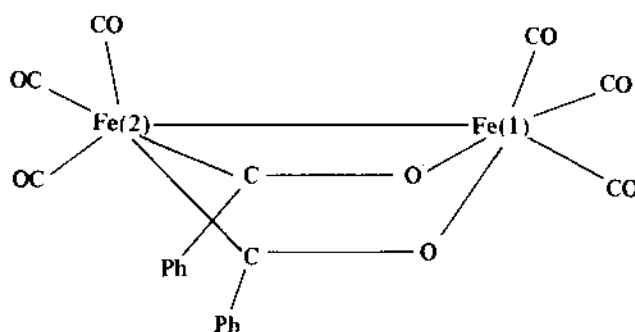


Fig. 19 : Estructura de $((CO)_3Fe(CO)_2Fe(CO)_3)$

5.4 - Determinación de estructuras y sitios donde se verifica una reacción química

Recientemente se logró sintetizar el compuesto $((CO)_3Fe(CO)Ph)_2Fe(CO)_3$ (donde Ph = fenilo) (43) (44). El estudio de rayos X de esta sustancia (43) (45) mostró, antes de llegar a su terminación, que el compuesto debía pertenecer a uno de los dos siguientes grupos espaciales: el $Pnma$, que implica la existencia de un plano de simetría de la molécula (figura 19) o al grupo Pna^2_1 que requiere que la estructura de la molécula sea del tipo mostrado en la figura 20. El hecho que el espectro Mössbauer (43) (58) presentara cuatro picos (figura 21) indicó a las claras y en cuestión de horas que la estructura correcta era la de la figura 19. El refinamiento de la estructura de rayos X (45), que demandó un lapso mucho mayor, confirmó aquel resultado. Debe des-

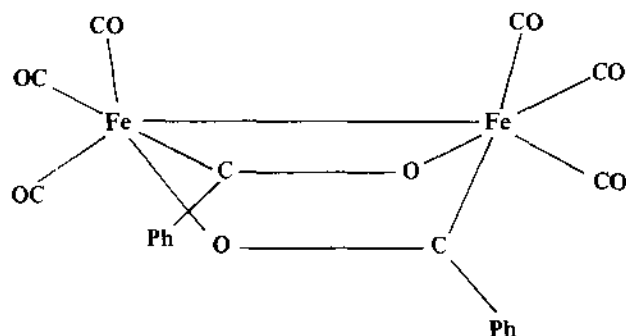
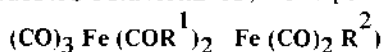


Fig. 20 : Estructura desechada de $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COPh})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (ver texto)

tacarse que este caso es particularmente favorable para un estudio de este tipo, pues las dos estructuras propuestas diferían notablemente entre sí. En el caso desechado los dos átomos de hierro tenían esferas de coordinación idénticas entre sí, mientras que en el otro caso, un átomo de hierro estaba rodeado por cinco átomos de carbono, tres de ellos de grupos carbonilos terminales, y los otros dos de los grupos puente, mientras que el otro átomo de hierro estaba rodeado por tres carbonos de los grupos terminales y dos átomos de oxígeno de los grupos puente.

Resultaba de gran interés tratar de asignar los picos a cada uno de los átomos de la molécula. Los hechos que se mencionan a continuación sirven para probar que los picos 1 y 4, y 2 y 3 respectivamente, son las componentes de los dos espectros: i) muestran intensidades y áreas similares (20%) de a pares a temperatura ambiente (Tabla 6); ii) la combinación de picos 1 y 2, y 3 y 4 debe ser descartada pues genera corrimientos isoméricos demasiado negativos y su variación con la temperatura es muy diferente para ambos dobletes, cosa que no parece verosímil por estar en la misma red cristalina; iii) por la misma razón se debe descartar la combinación 1-3 y 2-4. Utilizando la asignación de picos mencionada más arriba se han calculado los corrimientos isoméricos y las separaciones cuadrupolares, tal como figuran en la tabla 7. La asignación de los parámetros a cada uno de los átomos de hierro no es inmediata pues no se conocen las configuraciones electrónicas en detalle. Sin embargo utilizando los datos de compuestos relacionados, del tipo



(figura 22) (tablas 6 y 7) es posible llegar a algunas conclusiones. La figura 22, típica para los compuestos de la serie, muestra que dos de los tres picos tienen aproximadamente la misma intensidad, mientras que el tercero tiene intensidad doble con respecto a aquellos dos. Es poco probable que en una misma molécula haya dos sitios en los cuales el

factor f difiera en cerca de 100%, de modo que es fácil calcular los parámetros para cada uno de los dos espectros para estos compuestos, aunque se ignore cual asignación es correcta. En los tres compuestos de este tipo que se han estudiado, se ha encontrado que el pico a velocidades más negativas es el de mayor intensidad y, de acuerdo a lo discutido más arriba le corresponde una separación cuadrupolar nula. Esto, junto al hecho que los parámetros difieren sólo levemente de un compuesto de otro, muestra que la estructura de los tres compuestos sustituidos es la misma. Sin embargo no queda definido de lo anterior que esta estructura coincida con la del compuesto sin sustituir, dado que una estructura como la de la figura 23 produciría también dos espectros diferentes, puesto que los ambientes de los dos átomos de hierro son ahora distintos por la introducción de los sustituyentes. Sin embargo resulta plausible, en base a lo que se dirá a continuación, que la estructura básica no ha variado con la sustitución. Si el compuesto sin sustituir tuviera la estructura de la figura 20, como los dos átomos de hierro son indistinguibles se esperarían un corrimiento isomérico intermedio entre los

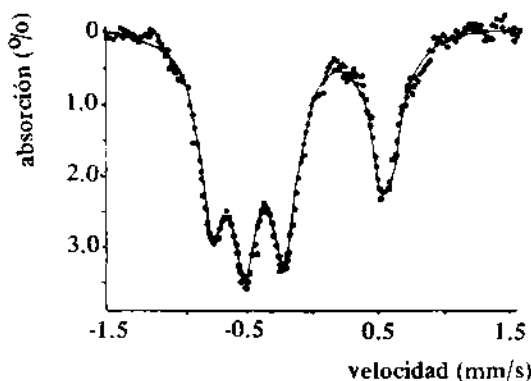


Fig. 21 : Espectro Mössbauer de $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COPh})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ a temp. ambiente.

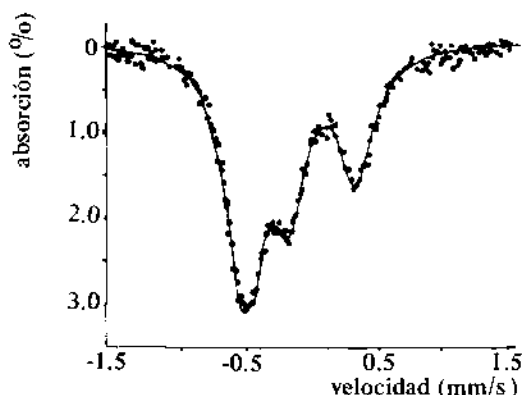


Fig. 22 : Espectro Mössbauer de $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{COPh})_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ a temp ambiente (Et = etilo)

dos encontrados para el compuesto, es decir alrededor de 0,2 mm/s (vs nitroprusiato). En base a las consideraciones expuestas anteriormente se puede esbozar la siguiente argumentación. El reemplazo de una molécula de monóxido de carbono, un ligante π aceptor fuerte por una de etilamina, debería tener aproximadamente el mismo efecto que el reemplazo de óxido nitroso por amoníaco en pentaciano-nitrosilferrato (II) de sodio, que cambia el corrimiento isomérico de 0 a 0,012 mm/s, o como el cambio al pasar de hexacianoferrato trisódico a pentacianotrifosfinhierro, donde es de 0,136 a 0,235 mm/s. En base a lo expuesto cabría esperar para aquellos compuestos corrimientos isoméricos que no difieran en más de 0,100 - 0,150 mm/s del valor medio 0,200 mm/s, es decir que estén en el rango de 0,050 a 0,350 mm/s. El hecho que los valores encontrados estén fuera de ese rango, sugiere que la estructura asimétrica básica encontrada para el compuesto sin sustituir no se altera. Los datos para los compuestos con sustituyentes dietilamino, muestran que el reemplazo del grupo fenilo por un dietilamino es mucho más importante que el reemplazo del citado en último lugar por piperidina, a pesar

del hecho que estos son vecinos de segundo orden del átomo de hierro. A partir de estas consideraciones, y del hecho que los espectros de los dos átomos de hierro estructuralmente distintos están diferentemente afectados, y haciendo la hipótesis que el doblete más afectado es aquél que corresponde al átomo de hierro donde se efectúa la sustitución, concluimos que ésta se efectúa en el mismo sitio en el cual el grupo amino ha sustituido al fenilo, es decir el átomo de hierro unido a los dos átomos carbono de los grupos puente. En consecuencia en la fig. 19 y en la tabla 7 se ha usado la numeración de los átomos de hierro propuesta en (45).

Debe destacarse que la argumentación presente está basada en el hecho que se conoce el sitio en el cual se efectúa la sustitución del grupo fenilo por el amino, es decir una información que no se obtuvo por medio de la técnica en discusión.

Se puede argumentar que la variación del IS para los dos átomos de hierro al pasar del derivado dietilamino-(fenil) al bis(dietilamino), no es lo suficientemente grande para decidir que el átomo ha sido afectado. En este caso la variación de la separación cuadrupolar es de gran ayuda pues existe una

Tabla VI

Datos de espectroscopía Mössbauer para compuestos del tipo $[(CO)_3 Fe (COR^1)_2 Fe (CO)_2 R^2]$

R^1 R^2	Ph CO	Ph NHC ₅ H ₁₀	Ph NHEt ₂	HNEt ₂ NHEt ₂
P_1^*	- 0.754 ± 0.001			
I_1	1.073 ± 0.015			
Γ_1	0.230 ± 0.008			
P_2	- 0.505 ± 0.002	- 0.507 ± 0.001	- 0.481 ± 0.003	- 0.416 ± 0.006
I_2	1.224 ± 0.015	1.922 ± 0.010	1.884 ± 0.031	1.983 ± 0.090
Γ_2	0.238 ± 0.008	0.323 ± 0.003	0.319 ± 0.006	0.268 ± 0.015
P_3	- 0.207 ± 0.002	- 0.173 ± 0.002	- 0.196 ± 0.005	- 0.227 ± 0.009
I_3	1.280 ± 0.012	1.067 ± 0.010	1	1
Γ_3	0.276 ± 0.005	0.299 ± 0.006	0.299 ± 0.012	0.210 ± 0.029
P_4	0.545 ± 0.002	0.321 ± 0.001	0.307 ± 0.002	0.201 ± 0.005
I_4	1	1	1.042 ± 0.015	1.025 ± 0.026
Γ_4	0.262 ± 0.007	0.297 ± 0.004	0.297 ± 0.007	0.247 ± 0.017

*P se refiere a la posición de los picos respecto de la fuente de Co^{57}/Pd usada en la experiencia (en mm/s)

I Se refiere a la intensidad relativa al pico menos intenso

Γ en mm/s

Tabla VII

Corrimientos isoméricos y separaciones cuadrupolares para compuestos del tipo $[(CO)_3 Fe(COR^1)_2 Fe(CO)_2 R^2]$

R^1	R^2	IS_1 (mm/s) *	ΔQ_1 (mm/s)	IS_2 (mm/s) *	ΔQ_2 (mm/s)
Ph	CO	0.088 ± 0.004	0.294 ± 0.006	0.338 ± 0.005	1.292 ± 0.010
Ph	HNC_5H_{10}	-0.071 ± 0.005	0	0.516 ± 0.005	0.501 ± 0.006
Ph	$HNet_2$	-0.034 ± 0.010	0	0.492 ± 0.003	0.507 ± 0.007
$HNet_2$	$HNet_2$	0.016 ± 0.011	0	0.430 ± 0.004	0.432 ± 0.007

*vs Nitroprusiato de sodio

considerable diferencia de comportamiento entre ambos. Parecería existir una anomalía en los datos pues al pasar del dietilamino-(fenil) compuesto al piperidil-(fenil) derivado, el cambio de corrimiento isomérico es aparentemente mayor para el átomo de hierro donde se supone que la reacción no tiene lugar. Sin embargo el hecho que esta discrepancia es del orden del error experimental, y que las separaciones cuadrupolares sugieren que nuestra interpretación es correcta, hacen que la solución propuesta sea coherente.

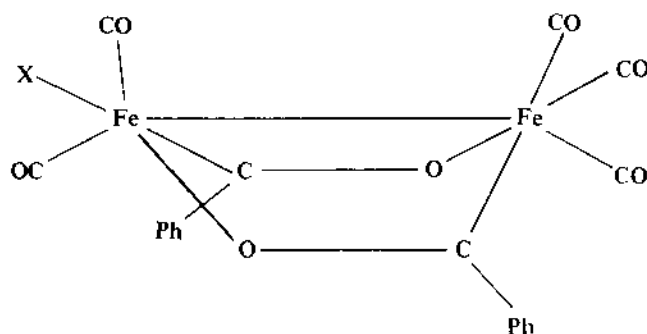
Los datos de la tabla 7 muestran que los valores de los parámetros de ambos átomos de hierro están altamente afectados por los distintos sustituyentes. Esto no es sorprendente por la existencia de una unión hierro-hierro, señalada en las figuras correspondientes, y debida al recubrimiento de los orbitales d . Sorprende que un aumento del IS es uno de los átomos de hierro traiga aparejado un descenso del valor del IS para el otro. Una posible interpretación es la siguiente: el reemplazo de monóxido de carbono por dietilamina implica que la densidad electrónica d alrededor del átomo de Fe (2) aumenta y se delocaliza a través del sistema π a los ligantes monóxido de carbono del otro átomo de hierro. Para mantener el balance eléctrico, aumenta la unión σ , de modo que el IS del átomo de Fe (1) es disminuído.

Cabría agregar que en base a los datos de rayos X cabría esperar que la sustitución se verificara en el átomo de Fe (1) con un desplazamiento del grupo monóxido de carbono axial, que está a una distancia mayor del átomo de hierro (45) y por tanto está unido en forma más débil. Los resultados analizados precedentemente sugieren que no es así. Además en base a ellos los complejos deben considerarse como derivados benzoilados, pues la des-

cripción como complejos de oxifenilcarbene implica un comportamiento más iónico para el átomo de Fe(1), que debiera tener valores de IS más cercanos a los de los compuestos de Fe^{2+} (12) (13).

5.5 - Dilucidación entre monómeros o dímeros

Hace algún tiempo Koerner von Gustorf y colaboradores (46) informaron sobre la reducción foto- y radioquímica de mezclas de compuestos aromáticos nitrados y $Fe(CO)_5$. En base a evidencias provenientes de la espectroscopía infrarroja y ultravioleta y visible, y de datos de puntos de fusión y peso molecular, sugirieron que los compuestos obtenidos $(R^1 R^2 C_6 H_3 NOFe(CO)_3)_n$ (donde $R^1 = H$ y $R^2 = H, 4-COOCH_3, 2-(2'-NO_2 C_6 H_4)$ o Cl o CH_3 en las posiciones 2-, 3- o 4-, o bien $R^1 = 2-CH_3$ y $R^2 = 3-Cl$) eran monómeros o dímeros, dependiendo de los sustituyentes unidos al núcleo bencénico. Además proponían que la estructura de las unidades monómeras consistía esencialmente de

Fig. 23 : Estructura desechada para $[(CO)_3 Fe(COR^1)_2 Fe(CO)_2 R^2]$ (ver texto).

pirámides tetragonales distorsionadas, figura 24(a), donde tres de las posiciones de coordinación estarían ocupadas por grupos carbonilos y la cuarta y quinta, por átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo nitroso. La estructura dímera surgiría a través de la interacción de dos de estas unidades, que estarían unidas por puentes nitroso, de modo que cada átomo de hierro estaría unido a un átomo de nitrógeno y a uno de oxígeno de los grupos puente, figura 24 (b).

Para tratar de verificar estas hipótesis, y la adicional de que se podrían presentar estructuras similares a las vistas para el caso de los grupos carbonilo puente, se seleccionaron cinco derivados que, según aquellos autores, son representativos de los distintos tipos de comportamiento: i) el anisol derivado, supuesto monomérico; ii) el 2-CH₃, 3-Cl derivado y dos formas diferentes de benceno derivados (obtenidos en condiciones experimentales diferentes), considerados dímeros y iii) el tolueno derivado, considerado como mezcla de ambas formas por Koerner von Gustorf y colaboradores.

En base a las estructuras propuestas por aquéllos, se esperaba un cambio notable en la separación cuadrupolar al pasar de una estructura monómera a una dímera, debido a que cabe esperar una disminución de las tensiones impuestas a las uniones N-Fe y O-Fe, que en el caso del monómero deben ser muy considerables, debido a la unión N-O. Este cambio en la geometría implicaría una variación en la contribución de los diferentes orbitales d, lo que causaría la variación prevista. Por otra parte cabría esperar una variación en el factor de Lamb-Mössbauer al pasar de una estructura a otra, dado que se trata de cristales moleculares, donde los modos vibratorios son una propiedad de la molécula antes que del cristal como un todo. Al pasar de una estructura a otra, hay otros modos vibratorios que se hacen activos, lo que afectaría el factor de Lamb-Mössbauer, que es una función del espectro de frecuencias, como se viera anteriormente.

Estas ideas no han sido verificadas exhaustivamente hasta el momento pero algunos sistemas estudiados hasta el presente sugieren que la explicación precedente es valedera. Por ejemplo, Sano y colaboradores⁽⁴⁷⁾ encontraron en el dicloruro de bis (piridina) cobalto (II), usado como fuente Mössbauer de Fe⁵⁷, a 80°K, que al pasar de un monómero a un dímero había un cambio apreciable en el factor f (0,3 a 0,53), corrimientos isoméricos (1,03 a 1,53 mm/s vs. un absorbente de acero 310) y separaciones cuadrupolares (314 a 1,13 mm/s). Estos cambios son mayores que los que cabría esperar en nuestro caso, pues la polimerización de aquel compuesto implica un pasaje de una estructura tetrahédrica a una octahédrica, lo que constituye un rearrreglo estructural mucho mayor que la dimerización postulada por Koerner von Gustorf para los compuestos bajo estudio. Aleksandrov y colaboradores⁽⁴⁸⁾ encontraron variaciones de corrimiento isomérico y separaciones cuadrupolares al pasar de (n-C₄H₉)₂Sn(OCOCCH₂CH₃)_{4-n} (n = 1, 2, 3) a sus polímeros. Las variaciones en separaciones cuadrupolares son del orden del 20% y las de IS del orden de 0,05 mm/s. Para el pasaje de (COT)Fe(CO)₃ a (COT)₂Fe₂(CO)₆ (donde COT = ciclooctatetraeno) que prácticamente no implica ninguna distorsión, Wertheim y Herber⁽⁴⁹⁾ encontraron un cambio de 0,09 mm/s en las separaciones cuadrupolares y 0,05 mm/s en IS.

En todos los casos estudiados⁽⁵⁰⁾ se encontraron espectros de dos picos; los datos experimentales se resumen en la tabla 8.

Los espectros de dos picos no permiten excluir inmediatamente estructuras del tipo descrito para los compuestos con puente carbonilo, debido a la posibilidad de tener dos espectros de un solo pico superpuestos. Sin embargo los siguientes argumentos, además del estudio de rayos X efectuado simultáneamente con este trabajo⁽⁵¹⁾, indican que no es éste el caso: i) la existencia de una estructura tal implicaría que existen dos átomos de hierro en

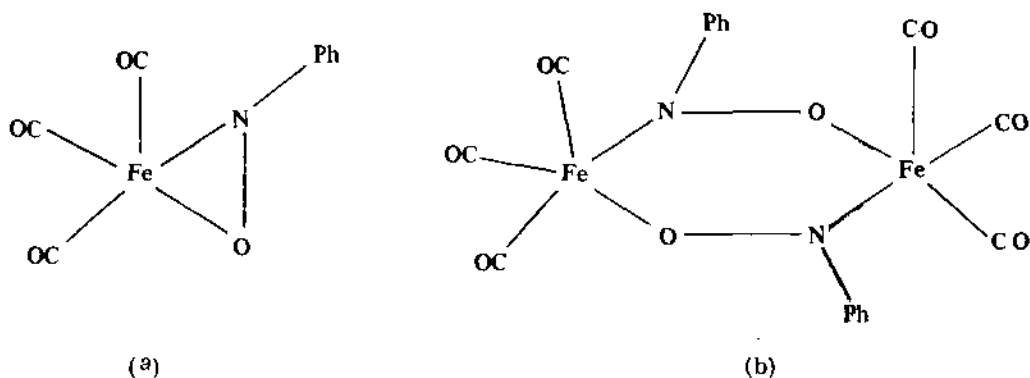


Fig. 24 : Estructuras propuestas en ref. 46 para los compuestos del tipo $(R^1R^2C_6H_9NOFe(CO)_3)_n$

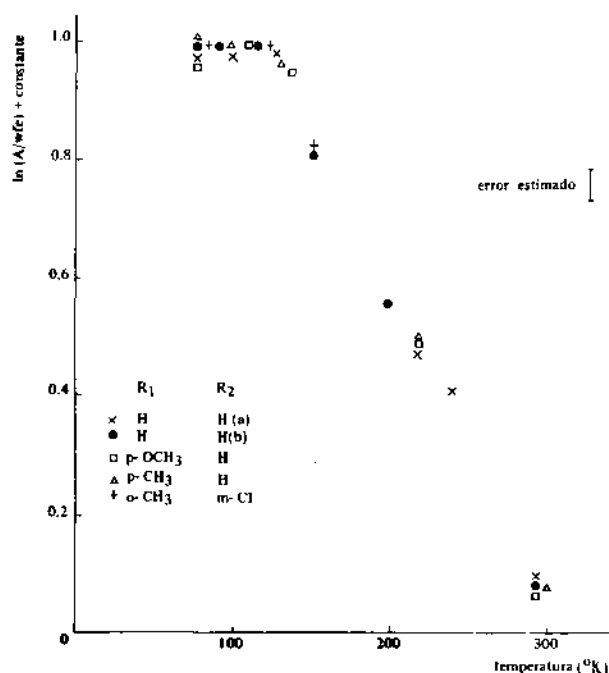


Fig. 25 : Variación de la intensidad del efecto Mossbauer con la temperatura para diversos tricarbonilos nitrosoaromáticos de hierro. $(R^1 R^2 C_6 H_3 NO Fe (CO)_3)_2$

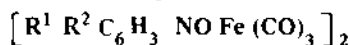
ambientes distintos, en un caso tres átomos de carbono con dos átomos de nitrógeno y en el otro tres de carbono y dos de oxígeno. En cada uno de estos sitios la simetría sería lo suficientemente baja como para que se debiera encontrar un espectro desdoblado, de modo que en total se debieran encontrar cuatro picos; ii) si los picos corresponden a sitios diferentes, uno de ellos tendría un IS demasiado bajo, del orden de $-0,20 \text{ mm/s}$, que no es consistente con los datos que se encuentran en la literatura (1) (4) para compuestos similares. Por otra parte se descarta que se trate de dos espectros con parámetros similares, superpuestos, pues los anchos de línea son apenas peores en $0,050 \text{ mm/s}$ que los obtenidos para el patrón de nitroprusiato de sodio.

De los datos de la tabla 8 se puede apreciar que no hay variación sustancial entre los diferentes compuestos estudiados, por lo que se realizó un estudio sistemático de las intensidades del efecto en función de la temperatura.

Varios autores (52 - 56) han discutido las relaciones entre las áreas de los picos de absorción y los factores de Lamb-Mössbauer y la importancia de

Tabla VIII

Datos de espectroscopía Mössbauer para tricarbonilos nitroso-aromáticos de hierro



R ¹	R ²	Temp	Separación cuadrupolar (mm/s)	Corrimiento isomérico (mm/s)	Ancho 1 ^a (mm/s)	Ancho 2 ^a (mm/s)
p-OCH ₃	H	Amb.	0.952 ± 0.008	0.255 ± 0.005	0.274 ± 0.009	0.302 ± 0.010
		N ₂ (I)	0.960 ± 0.010	0.212 ± 0.006	0.265 ± 0.008	0.284 ± 0.008
p-CH ₃	H	Amb.	0.943 ± 0.008	0.263 ± 0.005	0.294 ± 0.015	0.295 ± 0.014
		N ₂ (I)	0.955 ± 0.008	0.226 ± 0.005	0.297 ± 0.006	0.301 ± 0.005
o-CH ₃	m-Cl	Amb.	0.919 ± 0.009	0.264 ± 0.005	0.272 ± 0.010	0.291 ± 0.010
		N ₂ (I)	0.920 ± 0.007	0.233 ± 0.005	0.310 ± 0.015	0.315 ± 0.015
H(I) ^b	H(I) ^b	Amb.	0.950 ± 0.009	0.250 ± 0.005	0.285 ± 0.008	0.298 ± 0.008
		N ₂ (I)	0.959 ± 0.007	0.211 ± 0.005	0.300 ± 0.007	0.299 ± 0.008
H(II) ^b	H(II) ^b	Amb.	0.967 ± 0.010	0.257 ± 0.006	0.299 ± 0.010	0.303 ± 0.010
		N ₂ (I) 0,008	0.970 ± 0.080	0.216 ± 0.004	0.295 ± 0.010	0.300 ± 0.010

o) 1 y 2 se refieren a los picos a baja y alta velocidad respectivamente.

b) (I) y (II) han sido producidas bajo condiciones experimentales diferentes (con y sin agitación durante la reducción)

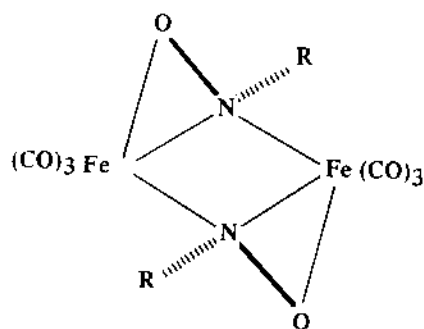


Fig. 26 : Estructura establecida del $(2\text{-CH}_3, 3\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{NOFe}(\text{CO})_3)_2$ (ref. 51).

las correcciones por fondo debido a otras radiaciones. El área A es proporcional a los factores f de fuente y absorbente, a la densidad superficial w de átomos absorbentes, y si el absorbente no es suficientemente delgado, a una función de saturación. Para evitar cálculos se realizaron las experiencias de modo de tener aproximadamente igual fondo en todas ellas.

En la figura 25 se grafica $\ln(A/wfe)$, usando datos de fe tomados de la referencia (57). Como se puede apreciar todos los datos para las distintas especies caen sobre la misma curva, dentro del error experimental atribuible a la determinación de w , es decir en la medición del área y peso de la muestra. Esta evidencia refuerza las anteriores y permite afirmar que todos los compuestos tienen la misma estructura básica, en contra de lo afirmado en (46), aunque no permite decidir cuál de ellas es la correcta. Sin embargo el estudio cristalográfico del $2\text{-CH}_3, 3\text{-Cl}$ derivado (51) muestra que la estructura para ese complejo es la que se muestra en la figura 26. Lo afirmado más arriba permite indicar que todos los compuestos tendrán esa estructura básica dímica.

6 - Conclusiones

Se ha presentado en forma sintética y elemental el fundamento teórico sobre el cual se basa la Espectroscopía Mössbauer y se han señalado algunas aplicaciones de la misma en el dominio del estudio de estructuras de complejos.

Se ha pretendido subrayar el hecho que esta espectroscopía es capaz de detectar variaciones muy sutiles en la estructura química, pero que lamentablemente muchas veces es imposible obtener información absoluta a partir de sus resultados, debiendo recurrirse a otras técnicas.

Bibliografía

1 A. H. Muir, K. J. Ando & H. M. Coogan,

"Mössbauer Effect Data Index, 1958-1965", Interscience, New York (1966)

- 2 H. Frauenfelder, "The Mössbauer Effect", W. A. Benjamin Inc., New York (1962)
- 3 G. K. Wertheim, "Mössbauer effect, Principles and Applications", Academic Press, New York (1964)
- 4 V. I. Gol'danskii & R. H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, New York (1968)
- 5 R. L. Mössbauer, Z. Phys., 151, 124, (1958)
- 6 R. L. Mössbauer, Z. Naturf., 14a, 211, (1958)
- 7 P. B. Moon, Proc. Phys. Soc. A., 64, 76, (1951)
- 8 K. G. Malmfors, Ark. Fysik, 6, 49, (1952)
- 9 A. C. Melissinos & S. P. Davis, Phys. Rev., 115, 130, (1959)
- 10 D. A. Shirley, Rev. Mod. Phys., 36, 339, (1964)
- 11 R. G. Shulman & S. Sugano, J. Chem. Phys. 42, 39, (1965)
- 12 L. R. Walker, G. K. Wertheim & V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, 6, 98, (1961)
- 13 J. Danon, I. A. E. A. Technical Reports Series N° 50, Viena, (1966)
- 14 A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford (1961)
- 15 D. A. Shirley, M. Kaplan & P. Axel, Phys. Rev., 123, 816, (1961)
- 16 L. E. Orgel, "An introduction to transition metal chemistry", Methuen & Co., Londres, (1960)
- 17 L. Cambi & A. Cagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, 13, 254, (1931)
- 18 L. Cambi & A. Cagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei 13, 809, (1931)
- 19 L. Cambi & L. Malatesta, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 70, 2067, (1937)
- 20 L. Cambi & L. Szegö, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 65, 2591, (1931)
- 21 L. Cambi & L. Szegö, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 66, 656, (1933)
- 22 A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman & R. L. Martin, Australian J. Chem., 17, 294 (1964)
- 23 A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross & A. H. White Proc. Roy. Soc. A280, 235, (1964)
- 24 H. H. Wickman & A. M. Trozzolo, Phys. Rev. Letters, 15, 156, (1965); errata, ibid, 16, 612, (1966)
- 25 R. M. Golding & H. J. Whitfield, Trans. Faraday Soc., 62, 1713, (1966)
- 26 J. Craig Carrell, Tesis, Universidad de Texas, (1966)
- 27 R. Rickards, C. E. Johnson & H. A. O. Hall, J. Chem. Phys. 48, 5231, (1968)
- 28 E. Frank & C. R. Abeledo, Inorg. Chem., 5, 1453, (1966)
- 29 E. Frank, Tesis, Universidad de Bs. As., (1966)
- 30 R. M. Golding, Mol. Phys. 12, 13, (1967)
- 31 J. Danon, J. Chem. Phys., 39, 236, (1963)

- 32 J. Danon, *J. Chem. Phys.*, 41, 3378, (1964)
- 33 H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull & F. R. Merritt, *Phys. Rev.*, 155, 563, (1967)
- 34 H. H. Wickman & F. R. Merritt, *Chem. Phys. Lett.* 1, 117, (1967)
- 35 H. H. Wickman & A. M. Trozzolo, *Inorg. Chem.* 7, 63, (1968)
- 36 J. D. W. van Woorst & P. Hemmerich, *J. Chem. Phys.* 45, 3914, (1966)
- 37 E. Frank & C. R. Abeledo, a publicarse
- 38 W. T. Oosterhuis & G. Lang, *J. Chem. Phys.*, 50, 4381, (1969)
- 39 P. T. Manoharan & H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3340, (1965)
- 40 E. Frank, C. R. Abeledo & T. Buch, en curso
- 41 E. Frank & C. R. Abeledo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 989, (1969)
- 42 H. B. Gray & C. J. Ballhausen, *Inorg. Chem.*, 2, 426, (1963)
- 43 E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley & O. S. Mills, *Chem. Comm.* 1378, (1968)
- 44 V. Kiener, Tesis, Technische Hochschule, Munich (1969)
- 45 P. F. Lindley & O. S. Mills, *J. Chem. Soc. (A)*, 1279, (1969)
- 46 E. Koerner von Gustorf, M. C. Henry, R. E. Sacher & C. Di Pietro, *Z. Naturforsch.*, B, 21, 1152, (1966)
- 47 H. Sano, M. Aratani & H. A. Stöckler, *Phys. Lett. A.* 26, 559, (1968)
- 48 A. Yu. Aleksandrov, O. Yu. Okhlobystin, L. S. Polak & V. S. Shpinel, *Dokl. Akad. Nauk. CCCP.*, 157, 934, (1964)
- 49 G. K. Wertheim & R. H. Herber, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2274, (1962)
- 50 E. Frank & D. St. P. Bunbury, *J. Organometal. Chem.*, 23, 229, (1970)
- 51 M. J. Barrow & O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A*, 1279 (1969)
- 52 S. Margulies & J. Ehrman, *Nucl. Instrum. Methods* 12, 131, (1961)
- 53 R. S. Preston, S. S. Hanna & J. Heberle, *Phys. Rev.*, 128, 2207, (1962)
- 54 C. Lang, *Nucl. Instr. Methods*, 24, 425, (1965)
- 55 R. M. Housley, N. E. Erickson & G. J. Dash, *Nucl. Instrum. Methods*, 27, 25, (1964)
- 56 R. M. Housley, *Nucl. Instrum. Methods*, 35, 77, (1965)
- 57 W. A. Steyert & R. D. Taylor, *Phys. Rev.*, 134A, 716, (1964)
- 58 E. Frank & D. St. P. Bunbury, *J. Chem. Soc. A*, 2143, (1970)

El autor agradece a los Dres. D'Alessio y Videla la hospitalidad brindada en la División Estructura Molecular del Departamento de Radiaciones Atómicas y Moleculares de la C.N.E.A. y el apoyo constante para montar un Espectrómetro Mössbauer. También se agradece un subsidio de F.O.R.G.E. para el fomento de la investigación.

