



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y
Tecnología Avanzada**

Tesis para Obtener el Grado de
Doctorado en Tecnología Avanzada

MATERIALES MOLECULARES

Resolución y Refinamiento de la Estructura Cristalina a Partir de
Difracción de Rayos X

Autor

Manuel Ávila Santos

Director de Tesis

Dr. Edilso Reguera Ruiz



México D. F. Junio de 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 24 del mes de Junio del año 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA – Leg. para examinar la tesis titulada:

MATERIALES MOLECULARES: Resolución y Refinamiento de la Estructura Cristalina a Partir de Difracción de Rayos X

Presentada por el alumno:

Ávila
Apellido paterno

Santos
Apellido materno

José Manuel
Nombre(s)

Con registro:

A	0	8	0	4	9	2
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

El Director de Tesis

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Ernesto Marín Moares

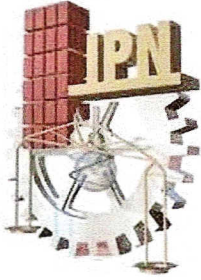
Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Carta de Cesión de Derechos

En la ciudad de México D. F., el día 15 de mes de junio del año 2011, el que suscribe Manuel Ávila Santos, alumno del programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A080492, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional (Unidad Legaria). Manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Edilso Reguera Ruiz y cede los derechos del trabajo titulado **MATERIALES MOLECULARES: Resolución y Refinamiento de la Estructura Cristalina a Partir de Difracción de Rayos X**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, graficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director de la tesis. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: avilawinter@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ATENTAMENTE

Manuel Ávila Santos

RESUMEN

Los materiales moleculares, debido a sus potenciales aplicaciones han adquirido en los últimos años un protagonismo creciente en diversas áreas del conocimiento científico, tales como la química, la biología, la física y en general la ciencia de materiales. De particular importancia dentro de estos, se encuentran aquellos cuya estructura cristalina les permite funcionar como catalizadores ambientales, prototipos de magnetos moleculares, secuestradores de iones tóxicos, tamices moleculares, etc. Más recientemente, están siendo utilizados como prototipos para el almacenamiento de hidrógeno molecular.

Para la comprensión de todas propiedades de material, resulta de fundamental importancia el conocimiento estructural a nivel atómico, y para ello una técnica que ha demostrado ser altamente útil es la Difracción de Rayos X. El presente trabajo tiene como objetivo fundamental la determinación y el refinamiento de la estructura cristalina de un conjunto de materiales moleculares de interés en nuevas tecnologías, empleando para ello esta herramienta asistida por técnicas complementarias como espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido, etc.

La tesis contiene un capítulo dedicado a exhibir el estado del arte, un capítulo en el cual se presentan los aspectos experimentales y tres capítulos donde se exponen los resultados y discusiones. En estos últimos se resuelven y refinan partir de patrones de Difracción de Rayos X tanto de polvos como de monocristales, las estructuras cristalinas de 20 nuevas composiciones pertenecientes a tres familias de materiales moleculares: hexacianometalatos, imidazolatos y tetracianoniquelatos.

Los resultados que se exponen en la tesis están avalados por 7 publicaciones en revistas científicas de alto factor de impacto, según el *Science Citation Index*. Además, 1 artículo ha sido aceptado, 2 han sido enviados y 3 están siendo preparados para ser enviados también a revistas indexadas.

ABSTRACT

Molecular materials, because of their potential applications have gained in recent years a growing role in various areas of scientific knowledge, such as chemistry, biology, physics and in general materials science. Of particular importance in these are those whose crystal structure allows them to work as environmental catalysts, prototypes of molecular magnets, hijackers of toxic ions, molecular sieves, etc. More recently, they are being used as prototypes for storage of molecular hydrogen.

For the understanding of all material properties, it is of fundamental importance structural knowledge at the atomic level, and so a technique that has proven to be highly useful is the X-ray diffraction. This work has as main objective the determination and the refinement of the crystal structure of a set of molecular materials of interest in new technologies, using this tool assisted by complementary techniques such as infrared spectroscopy, termogravimetric analysis, scanning electron microscopy, etc.

The thesis contains a chapter devoted to the State of the art exhibit, a chapter which presents the experimental aspects and three chapters which displays the results and discussions. In these last few are resolved and refine based on patterns of X ray diffraction both types, the crystalline structures of 20 new compositions belonging to three families of Molecular materials and powders: hexacyanometallates, imidazolates and tetracyanoniquelates.

The results presented in the thesis are supported by 7 publications in scientific journals of high impact factor, according to Science Citation Index. In addition, 1 article has been accepted, 2 have been sent and 3 are being prepared to be sent to indexed journals.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Magdalena Santos y Manuel Ávila, por haberme permitido existir y por el apoyo, dedicación y paciencia que me han dado durante toda mi vida.

A mi esposa Linda y mi hija Lynette, quienes han sido fuente de motivación en todos los sentidos de mi vida. Además por su apoyo y comprensión durante todo este tiempo.

Al Dr. Edílso Reguera, por su manera tan emotiva de transmitir conocimientos y experiencia, por su originalidad y gran visión para la ciencia. Gracias por la paciencia y sabios consejos en la dirección de este trabajo.

A los doctores: José Guzmán, Miguel Ángel Aguilar, José Antonio Calderón y Ernesto Marín, por la revisión de este trabajo, sus comentarios y observaciones. Además por ser parte del jurado.

A Leticia Cardona, Laura Vega y Pablo Méndez, por su disposición y atención en los trámites administrativos.

A la Dra. Adela Lemus, Javier Hernández, Dra. Leslie Reguera, y Claudia Vargas, por la síntesis química de las composiciones estudiadas.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por las becas otorgadas.

A CICATA-IPN, institución que amablemente me abrió sus puertas y me permitió dar otro paso en este largo camino.

Al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por las facilidades otorgadas para la adquisición de patrones de difracción de rayos X.

A todos aquellos que de una u otra manera contribuyeron en esta etapa de mi formación académica.

A todos ellos, muchas gracias.....

Manuel Ávila

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	i
CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE	1
§ 1.1 Fundamentos de Difracción de Rayos X	2
§ 1.1.1 Generación de rayos X	2
§ 1.1.2 Difracción de rayos X en cristales	3
§ 1.1.3 Intensidades	5
§ 1.2 Resolución Estructural en Materiales Policristalinos	6
§ 1.2.1 Indexado y determinación de la celda unitaria	6
§ 1.2.2 Descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas	7
§ 1.2.3 Asignación del grupo espacial	8
§ 1.2.4 Determinación del modelo estructural de partida	9
§ 1.2.5 Refinamiento del modelo estructural	14
§ 1.3 El Método de Rietveld	15
§ 1.4 Resolución Estructural en Monocristales	16
§ 1.4.1 Caracterización Cristalográfica.	17
§ 1.4.2. Reducción de Datos.	19
§ 1.4.3. Determinación del Modelo Estructural	21
§ 1.4.4. Refinamiento de la Estructura Cristalina.	22
§ 1.5 Radiación Sincrotrón	23
§ 1.6 Hexacianometalatos	23
§ 1.7 Imidazolatos	24
§ 1.8 Tetracianoniquelatos	25
CAPÍTULO 2. ASPECTOS EXPERIMENTALES	26
§ 2.1 Síntesis de las Muestras	26
§ 2.1.1 Método de Precipitado	27
§ 2.1.2 Método de Fases Inmiscibles	29
§ 2.1.3 Método Solvotermal	30
§ 2.2 Adquisición de Datos Experimentales	31
§ 2.2.1 Colección de datos de polvos.	31
§ 2.2.2 Colección de datos de S-XRD	32
§ 2.2.3 Colección de datos de Monocristales	33
§ 2.3 Aspectos de la Resolución y el Refinamiento Estructural	34
§ 2.3.1 Estrategias para la resolución y el refinamiento estructural en polvos	35
§ 2.3.2 Estrategias para la resolución y el refinamiento estructural en monocristales	36
§ 2.4 Programas de software utilizados para el procesamiento de datos de	38

DRX en polvos	
§ 2.5 Programas de software utilizados para el procesamiento de datos de DRX en monocristales	40
CAPÍTULO 3. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN HEXACIANOMETALATOS	41
§ 3.1 Estructura Cristalina de $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	41
§ 3.1.1 Información Proporcionada por Técnicas Experimentales Complementarias	41
§ 3.1.2 Resolución y Refinamiento Estructural	44
§ 3.2 Transición Estructural de $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	46
§ 3.2.1 Estructura cristalina	46
§ 3.3 Enrejado Poroso de $\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$, M = Fe, Ru, Os	49
§ 3.3.1 Caracterización de los Sólidos Formados	49
§ 3.3.2 Estructura Cristalina	51
§ 3.4 Transiciones Estructurales en la Serie $\text{Zn}_3\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (A = Na, K, Rb, Cs)	53
§ 3.4.1 Caracterización de las Muestras	53
§ 3.4.2 Transición Estructural con la Pérdida de las Moléculas de Agua	55
§ 3.4.3 Estructura Cristalina y Movilidad del Cation	58
§ 3.5 Estructura Cristalina de $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	61
§ 3.5.1 Análisis Termogravimétrico (TG)	61
§ 3.5.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	62
§ 3.5.3 Resolución y Refinamiento Estructural	64
§ 3.6 Conclusiones Parciales	66
CAPÍTULO 4. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN IMIDAZOLATOS	67
§ 4.1 Estructura cristalina de BzImCo DMA	67
§ 4.2 Estructura cristalina de EtImCu	71
§ 4.3 Estructura cristalina de ImCo DMF	75
§ 4.4 Estructura cristalina de BzImCo DMA	78
§ 4.5 Estructura cristalina de ImNi NH_3	80
§ 4.6 Estructura cristalina de EtImZn	83
§ 4.7 Estructura cristalina de EtImZn DMF	86
§ 4.8 Conclusiones Parciales	88
CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN TETRACIANONIQUELATOS	89
§ 5.1 Enrejado Poroso de $\text{T}(\text{Bpy})[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{Bpy}$ (T = Mn, Fe, Co, Ni)	89
§ 5.1.1 Análisis Termogravimétrico (TG)	90
§ 5.1.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	91
§ 5.1.3 Resolución y Refinamiento Estructural	93
§ 5.2 Estructura cristalina de L1-Mn	94
§ 5.3 Conclusiones Parciales	95

CONCLUSIONES	96
RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS	99
ANEXO 1. EL MÉTODO DE RIETVELD	104
ANEXO 2. GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS	112
ANEXO 3. PRODUCTIVIDAD DE LA TESIS	134

INTRODUCCIÓN

Los materiales moleculares han sido objeto de atención por parte de una amplia comunidad científica internacional durante las últimas tres décadas. Este interés se basa en las potenciales aplicaciones que estos materiales pueden tener en áreas tan diversas como la química, la biología, la física y en general la ciencia de materiales [Cepas, 2002], [Real, 2003]. Estos materiales están constituidos por unidades moleculares, las cuales pueden ser sintetizadas aisladamente y organizadas posteriormente en algún tipo de fase condensada capaz de presentar propiedades físicas y químicas no convencionales.

Interacciones tales como enlaces por puente de hidrógeno, transferencia de carga y fuerzas de van der Waals han sido usadas para organizar y dirigir el ensamblado de sistemas moleculares. Estas interacciones son también las responsables de muchas de sus características, como por ejemplo la absorción de moléculas huéspedes en el interior de soportes adecuados, dando lugar a una química supramolecular en la cual las propiedades moleculares de una especie en un medio inerte se controlan a menudo de una forma dramática por las características del soporte.

Existe un grupo de materiales moleculares formados por enrejados de metales de transición enlazados por grupos cianos y también por anillos imidazol, que están jugando un papel importante en diversos campos. Estos materiales presentan una estructura cristalina que les permite funcionar como catalizadores ambientales, prototipos de magnetos moleculares, secuestradores de iones tóxicos, tamices moleculares, etc. Más recientemente, están siendo utilizados como prototipos para el almacenamiento de hidrógeno molecular [Thomas 2007], [Zhao, 2005]. Dichos materiales son el objeto de estudio del presente trabajo de tesis.

Indudablemente, una herramienta que ha demostrado poseer un profundo valor en la caracterización de materiales es la Difracción de Rayos X (DRX) [Giacovazzo, 2002]. Esta técnica ha sido de utilidad para la identificación de fases, estudios de textura y tensiones, pero

sobretudo ha resultado ser altamente poderosa en la resolución y el refinamiento de estructuras cristalinas, cuyo conocimiento determina no solo la apariencia de los materiales, sino también todas sus propiedades tanto físicas como químicas. Cuando un aislante eléctrico puede convertirse en un superconductor, un lápiz en un diamante, un amorfo en un cristal, se ha comenzado a entender que tan importante es el conocimiento de la estructura cristalina de los materiales.

A pesar de las prominentes propiedades de los materiales moleculares, las estructuras cristalinas de muchos de ellos son aún desconocidas o bien se tienen reportes estructurales contradictorios, motivo por cual es necesario dedicar más a su estudio, ello conduce a plantear el objetivo general de tesis:

Resolver y refinar la estructura cristalina de un conjunto de materiales moleculares de interés en nuevas tecnologías energéticas, empleando para ello patrones de Difracción de Rayos X tanto en polvos como en monocristales.

Este objetivo central se particulariza en dos objetivos específicos que corresponden a los capítulos destinados a exponer, interpretar y discutir los resultados:

Generar nuevos conocimientos científicos referentes a la estructura cristalina de un conjunto de materiales moleculares que posibiliten entender el comportamiento de los mismos en torno a sus potenciales aplicaciones.

Estudiar las posibles transiciones estructurales a altas y bajas temperaturas en algunas familias de hexacianometalatos y tetracianoniquelatos usando las facilidades de la radiación sincrotrón.

Para dar cumplimiento a esos objetivos, se desarrolla una metodología de resolución estructural basada en la aplicación combinada de métodos de polvos y métodos de monocristales, auxiliándose de técnicas experimentales complementarias como las

espectroscópicas para establecer un conjunto de ligaduras y restricciones al proceso de minimización y validar la solución final.

La novedad científica de la tesis está fundamentada en que a partir de patrones de DRX tanto de polvos como de monocristales, se resuelven y se refinan las estructuras cristalinas de 20 nuevas composiciones pertenecientes a tres familias de materiales moleculares: hexacianometalatos, imidazolatos y tetracianoniquelatos. 13 de esas estructuras han sido resultas *ab initio*. Se han abordado un total de 12 grupos espaciales diferentes pertenecientes a 5 sistemas cristalinos (monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, hexagonal y cúbico). Esas nuevas arquitecturas revelan topologías de enrejados porosos nunca antes vistas y, sin lugar a dudas, aportan información muy valiosa para la comprensión de las propiedades de los materiales moleculares.

Los resultados que se exponen en el cuerpo de la tesis constituyen nuevos conocimientos científicos sobre familias de materiales de interés en nuevas tecnologías. En términos de esa generación de conocimiento puede mencionarse que la tesis esta soportada sobre 7 publicaciones en revistas científicas de alto factor de impacto, según el *Science Citation Index*. Además, 1 artículos han sido aceptados, 2 han sido enviados y 3 están siendo preparados para ser enviados también a revistas indexadas. Adicionalmente se tienen 4 publicaciones en la revista *Activity Report* del Brazilian Synchrotron Light Laboratory.

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE

§ 1.1 Fundamentos de Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 1Å . Se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos UV y los rayos γ . Las distancias interatómicas en los sólidos son del orden de Å , que es precisamente el orden de la longitud de onda de los rayos X, lo que permite realizar experimentos de DRX sobre muestras cristalinas, ya que esta radiación ve el espacio entre los planos cristalinos de un sólido como ranuras en una red de difracción.

La información estructural sobre un sólido o un material se puede obtener mediante una diversidad de técnicas, incluyendo las espectroscópicas. Sin embargo, el conjunto de técnicas que permite obtener la mayor información estructural, incluyendo el orden periódico a larga distancia, es el de las técnicas difractométricas. La técnica más común que permite determinar las distancias y ángulos de enlace es la DRX. Esta información es muy importante para comprender las propiedades físicas y químicas de los sólidos.

§ 1.1.1 Generación de Rayos X

En los experimentos de DRX, los rayos X se producen bombardeando un blanco metálico, típicamente Mo o Cu, con electrones acelerados por un campo eléctrico intenso (de 30 a 50 keV) provenientes de un filamento incandescente. El haz de electrones incidente en el blanco metálico, genera los rayos X por medio de dos mecanismos:

1. Los electrones incidentes son frenados o detenidos por la colisión y algo de su energía perdida se convierte en rayos X con longitudes de onda en un cierto intervalo a partir de un valor límite inferior, que es un límite superior para la energía, el cual

corresponde al caso donde toda la energía cinética del electrón se convierte en rayos X. La radiación generada de esta manera recibe el nombre de radiación de frenado o radiación Bremstrahlung.

- Los electrones incidentes ionizan electrones de la capa K (1s) de los átomos blanco y los rayos X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L (2p) o M (3p). Esto da lugar a las líneas de emisión características K_α y K_β , que corresponden a las relajaciones: $L \rightarrow K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $M \rightarrow K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, respectivamente. La longitud de onda de los rayos X emitidos es característica de cada material y disminuye al aumentar el número atómico, siendo por ejemplo 1.542 Å la K_α del Cu y 0.711 Å la K_α del Mo.

De esta manera el espectro de emisión de rayos X tiene dos componentes: la parte de Bremstrahlung y los picos causados por transiciones electrónicas dentro del átomo, como se muestra en la figura 1.1. Se puede seleccionar un haz monocromático de la salida del tubo de rayos X mediante monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática, que es uno de los elementos principales de un experimento de DRX.

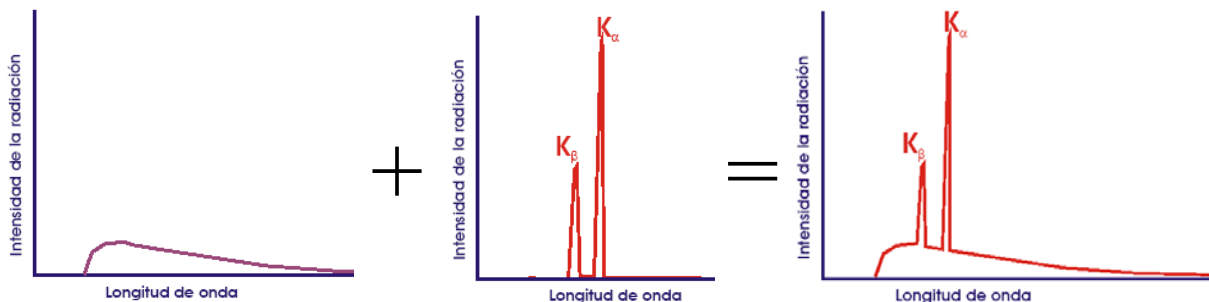


Figura 1.1. Espectro de emisión de rayos X de Cu formado por un espectro continuo y un espectro característico.

§ 1.1.2 Difracción de Rayos X en Cristales

Para entender la difracción de los rayos X con los sólidos cristalinos, hay que recordar el concepto de periodicidad. La celda unitaria es la unidad mínima repetitiva que genera la

estructura del sólido ideal por translación en las tres direcciones del espacio. Se caracteriza por seis parámetros: tres distancias a , b y c y tres ángulos α , β y γ . Un experimento de DRX puede determinar la celda unitaria, así como las posiciones de los átomos dentro de ella.

En esta etapa hay que recordar los siete sistemas cristalinos y las catorce redes de Bravais que se derivan de la aplicación de las posibles operaciones: P primitiva, I centrada en el interior, C centrada en una cara y F centrada en todas las caras. Esta simetría adicional está presente dentro de la celda unitaria.

Si un haz de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la superficie de un cristal formando con esta un ángulo θ , como se indica en la figura 1.2, se produce un haz difractado con el mismo ángulo si consideramos que los rayos sufren una reflexión especular en los planos atómicos paralelos.

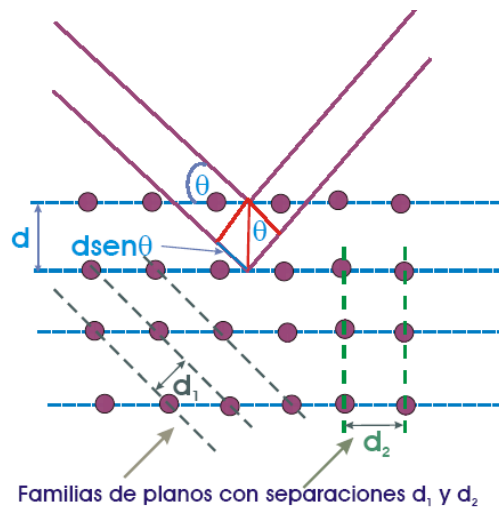


Figura 1.2. Esquema de la DRX.

Los rayos dispersados por la segunda fila de átomos viajan una distancia mayor que los rayos dispersados por la primera fila. Estas filas están separadas una distancia interplanar d , por lo que para conseguir un máximo de difracción, la diferencia de camino óptico tendrá que ser un número entero de longitudes de onda, dándose el máximo de difracción cuando:

La expresión se conoce con el nombre de ley de Bragg de la difracción, formulada en 1913. Es necesario señalar que en la deducción de la expresión (1.1) hemos partido de la base de la reflexión especular en los planos, cuando lo que en verdad tenemos son átomos individuales. Más tarde von Laue desarrolló una teoría donde se considera esta discretización. Cada átomo de la red de Bravais radía con la misma frecuencia en todas direcciones, de forma que donde la radiación difractada por todos los átomos interfiera constructivamente estará el pico de difracción. Con este formalismo von Laue llegó a una expresión vectorial que en su forma escalar no es más que la ley de Bragg, pero sin la necesidad de introducir la premisa *ad hoc* de la reflexión especular.

§ 1.1.3 Intensidades

Si se grafica la intensidad de los rayos X difractados por un cristal contra 2θ , se obtiene lo que se conoce como patrón de difracción o difractograma, el cual es único para cada estructura y proporciona información sobre: fases, estructura, textura y tensiones. Por supuesto, la intensidad de este difractograma se verá afectada por una gran cantidad de factores que se describen con detalle en el anexo 1. En síntesis, la intensidad total difractada puede ser expresada por:

donde:

s es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector y el arreglo óptico dispuesto en el equipo.

$L(\theta)$ contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.

A es la corrección para la absorción del haz por el cristal.

g es la corrección de extinción.

es el cuadrado de la amplitud del factor de estructura. ¡Este factor es la base de toda la cristalografía!

§ 1.2 Resolución Estructural en Materiales Policristalinos

En la literatura existen descritas diversas maneras para la determinación de estructuras cristalinas a partir de DRX en polvos. No obstante, varios autores coinciden en que el proceso puede ser convenientemente separado en los siguientes pasos:

1. Indexado y determinación de la celda unitaria.
2. Descomposición del patrón en intensidades integradas.
3. Asignación del grupo espacial.
4. Determinación del modelo estructural de partida.
5. Refinamiento del modelo estructural.

§ 1.2.1 Indexado y Determinación de la Celda Unitaria

El primer paso para el análisis de un patrón de difracción es el indexado. Este consiste simplemente en asignar índices de Miller (hkl) a los picos del difractograma y en base a ellos determinar la celda unitaria. El indexado se lleva a cabo normalmente mediante el uso de poderos programas de software. En la actualidad hay un gran número de ellos, entre los más importantes se encuentran TREOR [Werner, 1985] y DICVOL [Boultif, 1991]. El éxito en esta etapa depende en gran medida de la cantidad de fases cristalinas presentes en la muestra.

TREOR (del inglés trial and error) se basa en el método de prueba y error. El programa asigna índices de Miller tentativos a las reflexiones encontradas, a partir de las cuales calcula una celda unitaria tentativa y las posiciones teóricas de los máximos para dicha celda. Este proceso se repite hasta que la diferencia entre las posiciones de los máximos medidos y calculados se encuentra dentro de un cierto límite asignado por el usuario. Por otra parte, DICVOL se basa en el método de dicotomía volumétrica, de ahí su nombre. Este método consiste en variar los parámetros de celda unitaria dentro de ciertos límites establecidos por el usuario hasta encontrar una celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren suficientemente cerca de los experimentales.

Para poder evaluar la veracidad de los parámetros de red asignados, se han definido las llamadas figuras de mérito M de Woolf [Woolf, 1968] y F de Snyder [Smith, 1979], las cuales quedan expresadas matemáticamente de la siguiente manera:

$$\text{---} \tag{1.1}$$

$$\text{---} \tag{1.2}$$

Donde:

q_{max} es la máxima $q=1/d^2$ de los picos calculados a partir de la celda unitaria encontrada.

N_c es el número de picos calculados.

$\langle \delta \rangle$ es la medida aritmética de las diferencias entre los valores de q experimentales y calculados.

N_{obs} es el número de picos observados.

$\langle \delta_{2\theta} \rangle$ es la medida aritmética de las diferencias entre los valores 2θ experimentales y calculados.

El índice M proporciona una idea cuantitativa de que tan buena es la asignación de la celda unitaria. Soluciones con $M \geq 20$, generalmente tienen algún grado de confiabilidad, pero no todos los aspectos pueden ser correctos. Por otro lado, el índice F muestra numéricamente la calidad de los datos experimentales con los que se está trabajando y al igual que en caso de M, soluciones con $F \geq 20$, se les debe prestar atención.

§ 1.2.2 Descomposición del Patrón en Intensidades Integradas

En un patrón de DRX en polvos la información 3D proporcionada por el experimento de difracción es comprimida a una dimensión. Este solapamiento causa mucha pérdida de información y limita la complejidad de las estructuras que pueden ser resueltas con éxito. En los últimos 15 años se ha dedicado gran esfuerzo al desarrollo de algoritmos para la determinación estructural *ab initio* [Shanklad, 1997], [Engel, 1999], [Le Bail, 2001], [Altomare, 2004], [David, 2006], como resultado cientos de nuevas estructuras cristalinas desconocidas han sido resueltas a partir de DRX en polvos.

La mayoría de los códigos disponibles para la determinación de estructuras por medio de datos de polvos trabaja en el espacio directo. Estos es, ellos localizan las posiciones atómicas en la estructura usando un método de optimización que minimiza la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Una de las estrategias que ha demostrado ser efectiva para la extracción de las intensidades integradas es el llamado método de Le Bail [Le Bail, 1988]. Este método adopta una aproximación de mínimos cuadrados donde se ajustan el perfil calculado al perfil experimental. Para ello, se efectúa un refinamiento del cero instrumental, los parámetros de fondo, celda unitaria, de perfil y de asimetría. El método de Le Bail se encuentra implementado en varios programas de software tales como FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2006] y GSAS [Larson, 2000]. En este trabajo de tesis será utilizado el primero. Las razones se discuten el capítulo 2.

§ 1.2.3 Asignación del Grupo Espacial

El principal criterio para la asignación del grupo espacial es el análisis de las ausencias sistemáticas, esto es, la pérdida de algunas reflexiones como consecuencia de la simetría particular de la estructura cristalina [Arnold, 2005]. En el caso de polvos, debido al fuerte solapamiento de los máximos de difracción, el error cometido en la asignación del grupo es grande. Por lo tanto, en difracción en polvos es más correcto hablar de la probabilidad de ocurrencia de un grupo espacial particular dentro de un cierto conjunto.

La determinación de un pequeño conjunto de posibles grupos (generalmente de 5 a 8) puede ser considerado como un buen resultado obtenido en esta etapa: Es necesario trabajar durante las etapas siguientes en paralelo con todas las posibilidades y quedarse finalmente con la solución que establezca una total concordancia con las técnicas experimentales complementarias, pero sobretodo, quedarse con aquella solución que tenga el mejor sentido físico. Sin embargo, suele ocurrir que se tengan soluciones con buen sentido físico referidas a diferentes grupos espaciales, y en ese caso se opta por aquella de más alta simetría. Hay que recordar que la simetría es un criterio muy poderoso en todas las cosas [Hawking, 1988].

§ 1.2.4 Determinación del Modelo Estructural de Partida

Para llevar a cabo la etapa de la determinación ab initio existen diversos métodos, los cuales pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- a. Métodos de espacio directo.
- b. Métodos de espacio recíproco.
- c. Métodos de Monte Carlo.

La selección de cual método utilizar está dictada en gran medida por la naturaleza química del material. Problemas con átomos ligeros generalmente deben ser resueltos con métodos directos, mientras que para el caso de átomos pesados es más conveniente usar métodos de espacio recíproco. A continuación se revisan con cierto detalle cada uno de ellos.

a. Métodos de espacio directo

Estos métodos están basados en el empleo de relaciones estadísticas a partir de la medición de las intensidades difractadas $I(hkl)$. Esto es posible si tenemos en cuenta que la densidad electrónica es no negativa y que la estructura electrónica se puede considerar aproximadamente formada por átomos esféricos aislados, lo cual significa que el número de parámetros a encontrar (las posiciones atómicas) es mucho menor que el número de mediciones experimentales, lo cual hace que el problema pueda ser determinado. Los métodos directos se encuentran implementados en programas de software tales como: SHELX [Sheldrick, 1997], DIRDIF [Beurskens, 1999], SIR [Burla, 1988], entre otros.

Una de las más importantes desventajas de estos métodos es que requieren de una buena calidad y cantidad de datos experimentales. Fue demostrado que los métodos de espacio directo requieren de un 50% del total de las $I(hkl)$ para encontrar la solución, mientras que los métodos de espacio recíproco requieren de un 20% y en algunos casos hasta de un 10% para encontrar la solución [Le Bail, 1988]. Para profundizar en el conocimiento de los métodos directos pueden consultarse las referencias [Giacovazzo, 1992] y [Stout, 1989].

b. Métodos de espacio recíproco

Los métodos de espacio recíproco están basados en cálculos sobre el espacio recíproco. El principal de ellos es el conocido método de Patterson.

La función de Patterson se define como la transformada de Fourier inversa del cuadrado del módulo del factor de estructura:

Esta integral puede ser entendida como la convolución de la densidad electrónica consigo misma.

Y puede ser aproximada por siguiente suma:

—

Como puede verse en (1.y), la función de Patterson usa solamente las amplitudes de los factores de estructura y no requiere información de las fases de las reflexiones. Se puede demostrar que presenta las siguientes características importantes:

- Consiste de picos ubicados en (u, v, w) , cuya intensidad es proporcional al producto de las densidades electrónicas en el espacio real. Graficando esta información se obtiene el llamado mapa de Patterson.
- El pico del origen $P(0,0,0)$ es proporcional a la suma de los cuadrados de los números atómicos Z de los n átomos que conforman la estructura, esto es:
- La distancia de cada pico al origen corresponde a una distancia interatómica en el espacio real. Eso significa que un pico ubicado en (u,v,w) en el mapa de Patterson, indica que existen átomos (x_1,y_1,z_1) y (x_2,y_2,z_2) , tales que: $u=x_2-x_1$, $v=y_2-y_1$, $w=z_2-z_1$.

- La función de Patterson siempre es centrosimétrica, aunque el grupo espacial del cristal no lo sea. Además el tipo de red (P, C, F, I,...) es el mismo del grupo espacial original.
- El grupo espacial del mapa de Patterson se deduce a partir del grupo espacial original, sustituyendo todos los elementos de simetría translacional por sus correspondientes elementos no translacionales y añadiendo el centro de simetría si no está ya presente.
- Para una molécula que contiene n átomos en la celda unitaria, el mapa de Patterson muestra n^2 picos correspondientes a los posibles vectores interatómicos entre cada uno de ellos. De esos n^2 picos, n están en el origen donde se concentran los vectores interatómicos nulos procedentes de la relación de un átomo consigo mismo. Los restantes n^2-n picos se distribuyen en la celda unitaria, que mantiene las dimensiones de la original, por lo que los picos están más densamente repartidos que los máximos de la densidad electrónica.

En principio, las posiciones de los átomos en la celda unitaria pudieran ser deducidos del conjunto de vectores interatómicos representados en el mapa de Patterson. Sin embargo, debido a que para una estructura que contenga N átomos se tienen $N(N-1)/2$ vectores interatómicos, el solapamiento a menudo imposibilita la interpretación del mapa. Por tal motivo, este método es usado por regla general para resolver estructuras que contiene un número pequeño de átomos pesados. En este caso los vectores interatómicos entre estos átomos predominan en el mapa de Patterson, lo que permite su ubicación en la celda unitaria. Este método también es usado para determinar la posición de un fragmento estructural de geometría bien definida.

c. Métodos de Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo son usados prácticamente en todos los campos de la ciencia moderna que requieran la simulación de procesos por computadora. La principal ventaja de estos métodos es que permiten tratar con funciones que dependen de un gran número de parámetros en una sola escala de tiempo razonable. En el caso de determinación de estructuras cristalinas, uno de los métodos de Monte Carlo que ha tenido más éxito es el llamado

templado simulado [Kirkpatrick, 1983], mejor conocido por su nombre en inglés simulated annealing.

La esencia del método es fácil de entender si se hace una analogía con la termodinámica, especialmente con la manera en que los líquidos se congelan y cristalizan o los metales se enfrían u se templean. En el caso particular de un líquido a altas temperaturas, sus partículas constituyentes se mueven libremente unas con respecto a otras. Si el líquido es enfriado lentamente, las partículas pierden su movilidad térmica y son capaces de agregarse en un arreglo ordenado para formar un cristal. Este cristal representa el estado de menor energía del sistema. Si el líquido es enfriado rápidamente, no se alcanza ese estado de mínima energía, sino que acaba en un estado policristalino o amorfo con una energía algo más alta (un estado metaestable). La esencia del proceso es el enfriado lento, que da tiempo para la redistribución de las partículas conforma pierden movilidad. Esta es la definición técnica de templado y es esencial para asegurarse que se alcanza un estado de mínima energía.

§ 1.2.5 Refinamiento del Modelo Estructural

El refinamiento de una estructura cristalina consiste en minimizar la diferencia entre el patrón de difracción experimental y el patrón de difracción calculado utilizando un modelo estructural de partida semejante a la estructura real del compuesto, es decir, partir de un buen modelo que proporcione aproximadamente las posiciones de los átomos en la celda unitaria, las ocupaciones y los factores térmicos.

Dado que la relación entre las posiciones atómicas en el modelo estructural y las intensidades de difracción es compleja, es necesario disponer de un método efectivo para llevar a cabo el refinamiento. Entre 1964 y 1966, el Dr. Hugo M. Rietveld desarrolló el llamado método de Rietveld [Rietveld, 1969], [Young, 1977], el cual fue concebido inicialmente como un sistema para refinar estructuras cristalinas a partir de datos de polvos obtenidos mediante difracción de neutrones. Posteriormente, el método fue modificado para tratar un amplio espectro de problemas con datos de DRX. Hoy en día el método de Rietveld ha demostrado ser superior a muchos otros métodos creados para los mismos fines [Chernyshev, 2001], como los basados

en separación de picos independientes o en el uso de las intensidades integradas de los grupos de picos solapados.

§ 1.3 El Método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Los parámetros a refinar van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia entre el modelo teórico y los valores de las intensidades experimentales. Existe una gran cantidad de programas de software que utilizan este método para el refinamiento de estructuras cristalinas, entre los cuales están: DBWS [Young, 1982], POWSIM [Jansen, 1993], GSAS[Larson, 2000], FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2006], entre otros. En el trabajo de tesis se usa este último porque presenta varias ventajas con respecto a otros, como por ejemplo: la facilidad en el manejo de los datos de entrada, la compatibilidad con otros programas y además es un software de distribución libre.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo S_y , el cual se define como:

Donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del patrón de difracción que se desea ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de una gran cantidad de parámetros, entre los que destacan los factores de estructura F_h , cuyos valores son

calculados de modelo estructural. En el anexo 1 se da una descripción puntualizada de como se obtiene y_{cal} , así mismo se proporcionan los detalles del método de Rietveld.

En esencia, el método de Rietveld no es más que un proceso de mínimos cuadrados no lineal con un número elevado de parámetros a refinar. Por tal motivo, fácilmente se puede caer en falsos mínimos o divergir, lo que hace que su aplicación no sea sencilla y requiera del seguimiento de una cuidadosa estrategia, del cual se hablará en el capítulo 2.

§ 1.4 Resolución Estructural en Monocristales

La manera de resolver estructuras cristalinas a partir de datos de monocristales es muy diferente que la de polvos. Este proceso puede ser dividido en las siguientes etapas:

1. Caracterización cristalográfica.
2. Reducción de datos.
3. Determinación del modelo estructural.
4. Refinamiento de la estructura cristalina.

§ 1.4.1 Caracterización Cristalográfica.

En monocristales, antes de la colecta de datos se realiza un barrido del espacio recíproco para definir las direcciones cristalográficas principales y en consecuencia el sistema cristalino y su simetría puntual. Después de haber definido las direcciones cristalográficas se procede a la determinación y el refinamiento de los parámetros de celda mediante la colecta de un número suficiente de reflexiones intensas (generalmente 25). Una vez determinados los parámetros de celda se efectúa la colecta de datos. La fase de caracterización cristalográfica termina con la asignación del grupo espacial que representa al cristal. El principal criterio para esa asignación es el análisis de las ausencias sistemáticas.

§ 1.4.2. Reducción de Datos.

En esta etapa, las intensidades crudas colectadas por el detector son convertidas en factores de estructura, o en la mayoría de los casos en los cuadrados de los factores de estructura. También se realizan varias correcciones tales como polarización, Lorentz, absorción, etc. Finalmente se determinan los valores de las desviaciones estándar para cada reflexión.

§ 1.4.3. Determinación del Modelo Estructural

Históricamente, las primeras estructuras fueron determinadas por métodos de prueba y error [Gavrilenko, 2002], consistentes en pruebas sistemáticas de todas las hipótesis estructurales compatibles con las propiedades físico-químicas del cristal. Esos métodos requerían de gran cantidad de esfuerzo e ingenio y fueron utilizados en estructuras cristalinas relativamente simples.

Actualmente existen numerosos métodos para determinar la fase y el ángulo para cada uno de los factores de estructura. La elección de cual método utilizar depende del problema individual, teniendo en cuenta el tamaño de la estructura, la presencia de átomos pesados, la presencia de dispersiones anómalas, resolución máxima, etc. Estos métodos pueden ser clasificados en dos grandes grupos: métodos de espacio recíproco y métodos de espacio directo. Ambos ya fueron discutidos en la sección de determinación estructural a partir de polvos.

§ 1.4.4. Refinamiento de la Estructura Cristalina.

Las posiciones atómicas en la primera solución no son el resultado directo del experimento de difracción, sino una interpretación de la densidad electrónica calculada a partir de las intensidades medidas y de las fases iniciales. Ahora bien, de las posiciones atómicas es posible realizar un cálculo más preciso de las fases, las cuales permiten re determinar la función de densidad electrónica con más alta precisión. Luego del mapa de densidad electrónica actualizado, se pueden derivar posiciones atómicas más precisas, las cuales conducen a

mejores fases y así sucesivamente. Cuando la función de densidad electrónica calculada más recientemente muestra un alto valor en un lugar en la celda unitaria donde el modelo no contiene algún átomo aún, es posible introducir nuevos átomos en el modelo. Algunas veces es necesario remover algunos átomos del modelo cuando ellos ocupan posiciones en la celda correspondientes a un bajo valor en la función de densidad electrónica. Una vez que el modelo atómico ha sido completado, entonces es posible describir a los átomos como elipsoides en lugar de cómo esferas (refinamiento anisotrópico) y entonces se pueden determinar o calcular las posiciones atómicas de los átomos de hidrógeno. Cada paso en el proceso es realizado para mejorar la precisión del modelo, y al procedimiento entero desde las posiciones atómicas iniciales hasta el modelo completo, preciso y anisotrópico con las posiciones de los hidrógenos es llamado el refinamiento.

Hay varios enfoques matemáticos para definir una función que muestre un mínimo para el mejor modelo posible. En el mundo de pequeñas moléculas, típicamente menores de 200 átomos independientes, el método más efectivo es el de mínimos cuadrados, mientras que para estructuras de proteínas, es más apropiado usar el método de máxima aproximación [Muller, 2006]. Dado que en esta tesis solo se abarcan pequeñas moléculas, solo será necesario el uso del método de mínimos cuadrados. El concepto es simple: por medio de la transformada de Fourier se calcula del modelo atómico un conjunto completo de factores de estructura. Entonces se comparan las intensidades calculadas con las intensidades medidas y el mejor modelo es aquel que minimiza M :

o

En esas dos funciones, F es el factor de estructura y los subíndices o y c significan observado y calculado. Cada sumando es multiplicado por un factor de peso individual w , el cual refleja la confianza en ese dato en particular y es derivado de la desviación estándar de esa medida,

típicamente $w=1/\sigma$. La única diferencia entre las ecuaciones (1.6) y (1.6) es que la primera corresponde al refinamiento contra factores de estructura al cuadrado (F^2), mientras que la última describe el refinamiento contra los valores de F .

§ 1.5 Radiación Sincrotrón

Durante las últimas dos décadas, la difracción de rayos X en polvos usando una fuente de radiación sincrotrón (S-XRD) se ha vuelto una técnica bien establecida, siendo ideal para aplicaciones en diversas áreas de la investigación, tales como ciencia de materiales, física de la materia condensada, nanociencia y cristalografía de proteínas [Ferreira, 2006]. La alta intensidad del haz de rayos X permite buenas estadísticas en los patrones de difracción, mientras que el haz casi paralelo inherente a esta técnica permite una resolución instrumental superior comparada con la XRD convencional. Tales características de la S-XRD pueden contribuir a la investigación de tres clases de problemas.

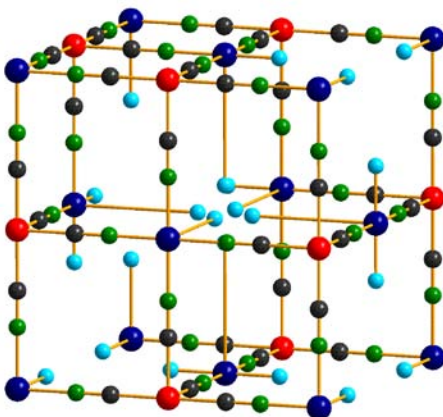
Primeramente, cuando la sustancia bajo investigación presenta una buena cristalinidad, la alta resolución es útil para minimizar el solapamiento de los picos y en consecuencia obtener una resolución y refinamiento de la estructura cristalina confiables.

Otro típico caso es cuando la dispersión de los rayos X por la fase de interés resulta ser muy baja y no puede ser detectada por técnicas convencionales. En ese caso, la ventaja de la alta intensidad del haz de una fuente de radiación sincrotrón permite la detección de tal fase. La alta intensidad también resulta útil cuando se está interesado en fenómenos que ocurren en intervalos de tiempo relativamente cortos.

La sintonización en energía de un haz de rayos X de sincrotrón, permite el estudio de la dispersión anómala, en la cual el contraste entre los factores de dispersión de los diferentes elementos puede ser convenientemente ajustado.

§1.6 Hexacianometalatos

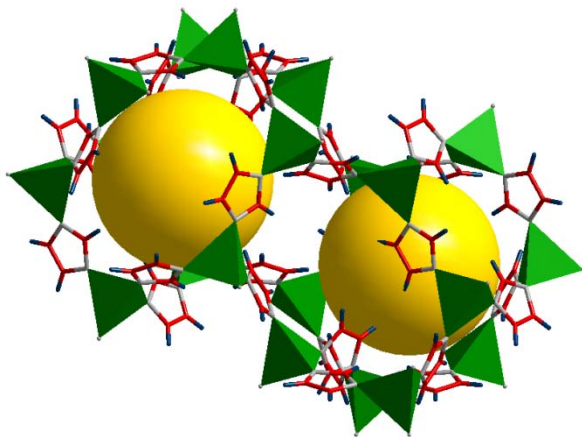
El ligando CN tiene la capacidad de servir como puente entre los centros metálicos vecinos, sustrayendo densidad electrónica del metal enlazado al C, a través de la interacción π -back bonding, y enviando dicha carga al N, para permitir que éste pueda ser coordinado con otro metal. Este mecanismo explica varias de las interesantes propiedades hexacianometalatos, entre ellas la capacidad para almacenar hidrógeno.



Estos materiales presentan una estructura microporosa que les permite funcionar no solo como prototipos para el almacenamiento de H_2 , sino también para otras aplicaciones tecnológicas como: tamices moleculares, catalizadores ambientales, magnetos moleculares, etc.

§ 1.7 Imidazolatos

Las zeolitas son un conjunto de materiales minerales que exhiben variados e atractivos enrejados porosos formados a partir de cavidades y canales. Su estructura cristalina está constituida por bloques SiO_2 , los cuales se ensamblan tetraédricamente dando lugar a una red tridimensional, en la que cada oxígeno es compartido por dos átomos de silicio. Debido a esa peculiar arquitectura, ellas tienen muchas aplicaciones industriales importantes, por ejemplo: procesos de purificación de agua, separación de moléculas de diferentes tamaños, en la industria petroquímica, procesos catalíticos, etc.



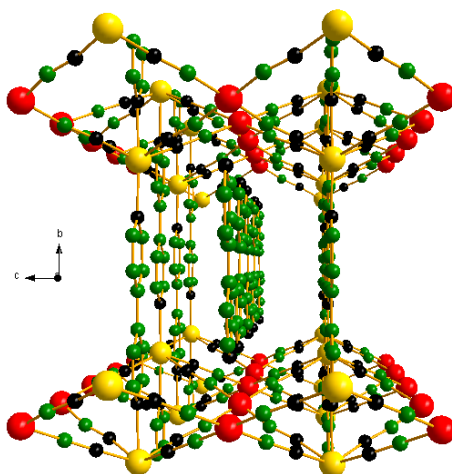
Resulta interesante observar que en la naturaleza hay muchas analogías y muchos sistemas se comportan de manera similar. Existen unos nuevos materiales cristalinos nanoporosos pertenecientes a la familia de los enrejados metal-orgánicos llamados imidazolatos, los cuales consisten generalmente de cúmulos tetraédricos MN_4 (M = metal de transición) unidos por una pequeña molécula heterocíclica que actúa como un ligando angular rígido bidentado. La analogía con las zeolitas es clara: Los metales de transición tetraédricamente coordinados reemplazan al Si, mientras que los anillos imidazol reemplazan a los puentes de oxígeno. De esta manera, los enrejados que forman los imidazolatos son muy similares a las que forman las zeolitas.

Estos materiales presentan un tamaño de poro sintonizable y una funcionalidad química característica de los MOFs. Al mismo tiempo ellos poseen la excepcional estabilidad química y la diversidad estructural de las zeolitas [Park, 2006]. Debido a esas características combinadas, los ZIFs han recibido una notable atención en diversos campos tales como: electrónica, óptica, catálisis, magnetismo, y más recientemente como prototipos de enrejados para el almacenamiento de hidrógeno [Fernández-Bertrán, 2006], [Park, 2006], [Wu, 2007].

A pesar de sus prominentes propiedades, existen pocos estudios relativos a la interacción de de estos enrejados con sus posibles huéspedes. Las estructuras cristalinas de muchos de ellos son aún desconocidas, motivo por cual es necesario dedicar más a su resolución y refinamiento.

§ 1.8 Tetracianoniquelatos

La característica estructural dominante de esos materiales es una hoja bidimensional formada a partir de átomos de níquel, por un lado en coordinación cuadrada plana y por otro lado en coordinación octaédrica, unidos mediante el ligando ciano. El carbón del ciano esta enlazado a un níquel formando el cuadrado plano, mientras que el nitrógeno se encuentra enlazado al otro níquel en coordinación octaédrica [Rayner, 1952]. Las posiciones axiales del centro metálico octaédrico divalente están ocupadas por amoniaco en la mayoría de los compuestos estudiados previamente.



Durante la década de los 60's se realizó una extensa investigación acerca de la sustitución del níquel por otros metales en el compuesto original. Los estudios revelaron que Ni, Pd o Pt pueden ser introducidos en el sitio cuadrado plano, mientras que Mn, Fe, Co, Ni Cu, Zn y Cd en el sitio octaédrico [Iwamoto, 1968]. Adicionalmente se encontró que el amoniaco puede ser sustituido por aminas o diaminas.

CAPÍTULO 2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se abordan esencialmente tres aspectos: Primeramente se hace una descripción de los métodos empleados para la síntesis de las composiciones estudiadas, después se exponen los detalles relativos a la adquisición de los datos de las diferentes técnicas experimentales usadas y finalmente se señalan las estrategias seguidas en la determinación y refinamiento estructural, así como los programas de software empleados en el procesamiento de los datos de DRX.

§ 2.1 Síntesis de las Muestras

Los materiales moleculares son el resultado del ensamblaje de bloques moleculares, por lo que sus propiedades están determinadas tanto por la manera en que dichos bloques se ensamblan como por las propiedades específicas de las subunidades. Por lo tanto, es necesario disponer de métodos efectivos de síntesis que permitan obtener muestras con un buen orden cristalino. Las composiciones abordadas en esta tesis fueron preparadas mediante 3 procedimientos que satisfacen estos requisitos: método de precipitado, método de fases inmiscibles y método solvotermal.

La diferencia fundamental entre estos procedimientos consiste en que el método de precipitado es un proceso rápido en el que los átomos en algunos casos no logran ordenarse en su configuración de mínima energía, trayendo como consecuencia que el producto sea microcristalino o inclusive amorfo, pero tiene la gran ventaja de requerir poco tiempo de síntesis. Por otro lado, el método de fases inmiscibles es un proceso lento que requiere de mucho tiempo (meses), pero tiene la gran ventaja de obtener un producto con mejor orden cristalino y inclusive monocristales, como en este caso (ver tabla 2.1).

§ 2.1.1 Método de Precipitado

Este es un procedimiento simple para obtener materiales moleculares y consiste en mezclar por agitación soluciones acuosas de sales que contengan los aniones complejos y el cation de interés. Generalmente se añade una solución a la otra por goteo y como resultado de esta mezcla se obtiene un fino precipitado policristalino que se separa de la solución por centrifugado y filtración. Después se lavan los policristales con agua destilada varias veces para eliminar impurezas. Finalmente se dejan secar al aire y temperatura ambiente hasta llegar a un peso constante [Gentil, 1968], [Salvadeo, 1959]. A continuación se listan las composiciones obtenidas por este método.

Muestra	Rango angular 2 θ ($^{\circ}$)	Paso angular ($^{\circ}$)	Pico principal (cuentas)
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	3006
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10 – 80	0.025	4898
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	8589
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	4139
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6602
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	5692
$\text{Zn}_3\text{Rb}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	5572
$\text{Zn}_3\text{Rb}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	4944
$\text{Zn}_3\text{Cs}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6102
$\text{Zn}_3\text{Cs}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6231

§ 2.1.2 Método de Fases Inmiscibles

Este método consiste en poner en contacto dos soluciones inmiscibles que contienen las sustancias de interés. En la interface comienzan a crecer lentamente los cristales y cuando estos llegan a un tamaño crítico se precipitan por la acción de la fuerza gravitacional, obteniéndose de esta manera un precipitado policristalino y en algunos casos monocristales. Los cristales así obtenidos son separados por decantación y lavados con el solvente adecuado a fin de eliminar impurezas. Posteriormente se dejan secar al aire hasta obtener un peso

constante. Por este método fueron preparadas algunas de las composiciones pertenecientes a la familia de los hexacianometalatos y laminares. Los detalles se listan en la tabla 2.2.

Muestra	Rango angular 2 θ ($^{\circ}$)	Paso angular ($^{\circ}$)	Pico principal (cuentas)
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	3006
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10 – 80	0.025	4898
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	8589
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 80	0.025	4139
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6602
$\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	5692
$\text{Zn}_3\text{Rb}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	5572
$\text{Zn}_3\text{Rb}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	4944
$\text{Zn}_3\text{Cs}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6102
$\text{Zn}_3\text{Cs}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5 – 100	0.025	6231

§ 2.1.3 Método Solvotermal

Este es un procedimiento simple para obtener materiales moleculares y consiste en mezclar por agitación soluciones acuosas de sales que contengan los aniones complejos y el cation de interés. Generalmente se añade una solución a la otra por goteo y como resultado de esta mezcla se obtiene un fino precipitado policristalino que se separa de la solución por centrifugado y filtración. Después se lavan los policristales con agua destilada varias veces para eliminar impurezas. Finalmente se dejan secar al aire y temperatura ambiente hasta llegar a un peso constante [Gentil, 1968], [Salvadeo, 1959]. A continuación se listan las composiciones obtenidas por este método.

Muestra	Rango angular 2θ (°)	Paso angular (°)	Pico principal (cuentas)
Co ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O	5 – 80	0.025	3006
Ni ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O	10 – 80	0.025	4898
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O	5 – 80	0.025	8589
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O	5 – 80	0.025	4139
Zn ₃ K ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	6602
Zn ₃ K ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	5692
Zn ₃ Rb ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	5572
Zn ₃ Rb ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	4944
Zn ₃ Cs ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	6102
Zn ₃ Cs ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	5 – 100	0.025	6231

§ 2.2 Adquisición de Datos Experimentales

La pureza y composición química de las muestras fue establecida mediante Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X (EDS), por sus siglas en ingles. Se usó un espectrómetro Noran Co. acoplado a un microscopio electrónico de barrido Jeol Co. Los datos fueron procesados usando un método de cuantificación química implementado en el software del equipo.

El grado de hidratación, es decir, el número de moléculas de agua por formula unidad y la temperatura de deshidratación fueron estimadas de las curvas TG, adquiridas en una termobalanza TG-2950 TA Instruments. Los datos fueron registrados bajo un flujo de nitrógeno de 100ml/min en modo de alta resolución y en modo dinámico, donde la velocidad de calentamiento es variable dependiendo del cambio de la derivada del peso de la muestra.

La naturaleza de los sólidos obtenidos fue confirmada de los espectros IR registrados en un espectrofotómetro FT-IR Equinox 55 de la firma Bruker. Las muestras para obtener los espectros IR se prepararon usando la técnica de disco de KBr.

§ 2.2.1 Colección de datos de polvos.

Los patrones de DRX de un grupo de muestras en forma de polvos fueron adquiridos en un Diffractómetro Bruker D8 Advance con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$), un portamuestras rotatorio y un detector tipo Lynxis Eye. Se utilizó geometría Bragg-Brentano, en la cual la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado, como se muestra en la figura 2.5.

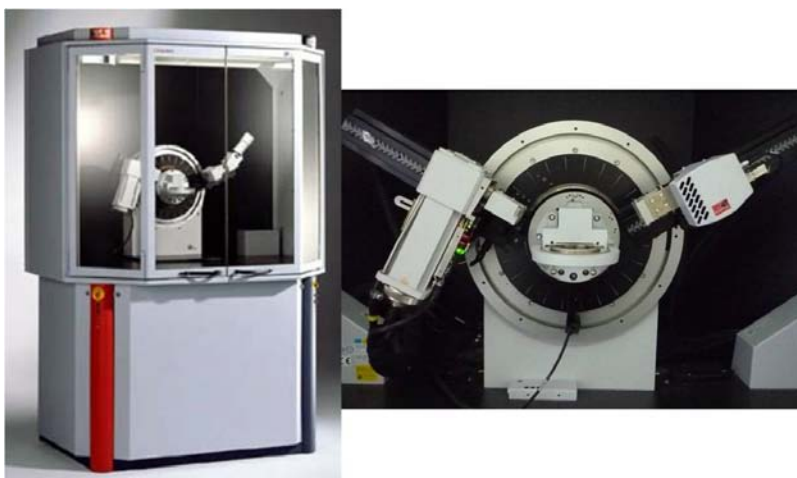


Fig 2.5 Diffractómetro convencional de polvos Bruker D8 Advance. Usado en geometría Bragg-Brentano.

El intervalo angular para cada muestra fue seleccionado de acuerdo a la región en la cual se encuentran los máximos de difracción. Se usó el paso necesario para obtener al menos 6 puntos arriba de la mitad de la altura del máximo principal. Cada punto fue colectado el tiempo necesario para obtener al menos 10,000 cuentas en el pico principal. Las condiciones experimentales usadas en cada muestra se detallan en la parte de resultados.

§ 2.2.2 Colección de datos de S-XRD

Los patrones de DRX usando radiación sincrotrón fueron medidos en la línea de luz D10B-XPB del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, ubicado en Campinas, Brasil. Dado que una de las grandes ventajas que ofrece la radiación sincrotrón es la selección de la longitud de onda, se utilizó la más adecuada para cada experimento en particular, quedando dentro del intervalo $\lambda=1.4 - 1.7 \text{ \AA}$. Todas las mediciones fueron hechas en el modo de alta resolución usando un analizador de Ge (111). Al igual que en DRX convencional, se usó el paso necesario para tener al menos 6 puntos arriba de la mitad de la altura del pico principal y se empleó el tiempo necesario para tener una estadística de al menos 10,000 cuentas en el máximo principal.

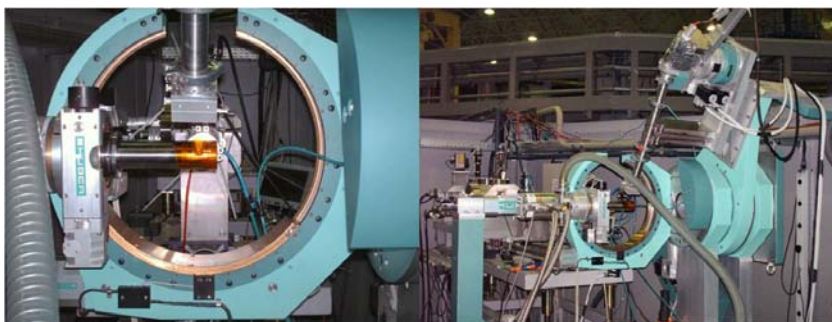


Figura 2.2.2 Línea de luz D10B-XPB del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil. Equipada con una cámara de temperatura que opera entre 12-450K.

La línea D10-XPB permite el uso una cámara de temperatura con criostato de He de circuito cerrado que opera entre 12 - 450K. Esto representa otra gran ventaja frente a un equipo convencional puesto que permite estudios de transiciones estructurales a altas y bajas temperaturas. Los patrones de DRX adquiridos usando dicha cámara fueron colectados bajo la siguiente metodología:

Para cada muestra, primero se midió el patrón de DRX a temperatura ambiente, en seguida se hizo vacío y tomó el patrón de DRX. Después se le dio tratamiento térmico con el fin de

extraer las moléculas de agua o solvente dentro de la estructura cristalina, luego se regresó a temperatura ambiente y fue medido nuevamente el patrón de difracción.

Temperatura ambiente
Temperatura ambiente bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ Torr)
Tratamiento térmico
Temperatura ambiente después de tratamiento térmico
Finalmente se bajó la temperatura hasta 77K

§ 2.2.3 Colección de datos de Monocristales

Los datos obtenidos a partir de muestras de monocristales fueron colectados usando un difractor XCalibur E de la firma Oxford Diffraction, equipado con un fuente de rayos X de Molibdeno ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), un goniómetro de 4 círculos con geometría kappa y un detector de alta sensibilidad tipo CCD.



Figura 2.6 Difractor XCalibur E Oxford Diffraction (izquierda) y goniómetro de 4 círculos con geometría Kappa (derecha).

Previa a la colección de datos, se realizó un pre experimento en el que se efectuó un muestreo de máximos de difracción para calcular la celda unitaria y su simetría, es decir, el grupo

espacial al que pertenece el cristal. Esta información y algunos otros datos como fórmula química y dimensiones del cristal fueron utilizados para elaborar la estrategia adecuada en la colección de datos (número de reflexiones para cubrir una porción mínima necesaria de la esfera de Ewald, así como el tiempo requerido de cada exposición a fin de obtener una buena estadística). Todo ello se llevó a cabo en el programa CrysAlis incorporado como parte del software con que cuenta el difractor XCalibur.

§ 2.3 Aspectos de la Resolución y el Refinamiento Estructural

Como ya se ha mencionado, las composiciones estudiadas en este trabajo de tesis fueron obtenidas tanto en polvos como en monocristales y por supuesto, los procedimientos utilizados para la resolución y el refinamiento de la estructura cristalina son muy diferentes. En esta sección se exponen las estrategias seguidas para lograr tal fin. Así mismo se hace una descripción de los programas de software empleados para el procesamiento de los datos de DRX.

§ 2.3.1 Estrategias para la resolución y el refinamiento estructural en polvos

Una vez colectado el patrón de DRX en polvos, el paso siguiente es el indexado, es decir, la asignación de índices de Miller a cada uno de los máximos de difracción. Esto permite la obtención de los parámetros de celda. Con esta información y teniendo en cuenta la estequiometría o la fórmula química del material bajo estudio, se indaga si la estructura cristalina de dicha composición ya está reportada o si existen compuestos con estructura conocida que en principio podrían ser isoestructurales con la sustancia que estamos analizando. Para ello se acude a las bases de datos apropiadas. En la actualidad existen varias bases de datos especializadas para cada área de interés, como lo podemos observar en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Bases de datos de estructuras cristalinas.

Nombre	Contenido
Cambridge structural Database (CSD)	Orgánicos y organometálicos
Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)	Inorgánicos
Metals Data File (CRYSMET)	Metales, intermetales y aleaciones
Nucleic Acid Database (NDB)	Ácidos Nucleicos
Protein Data Bank (PDB)	Macromoléculas
NIST Crystal Data (CD)	Celdas unitarias de orgánicos e inorgánicos
Pauling File	Metales y aleaciones binarias

Si la búsqueda es exitosa, se toma la información estructural referida a dicho compuesto: grupo espacial, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de ocupación de cada átomo. Esta información se introduce en el fichero de entrada del programa FullProf con la finalidad de realizar el refinamiento por el método de Rietveld.

En caso de que la búsqueda no tenga éxito, entonces es necesaria la asignación del grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas y la información estructural *a priori*. Estos datos se introducen en el fichero de entrada del programa FULLPROF con el objetivo de hacer uso del método de Le Bail para extraer los factores de estructura correspondientes. Para ello se efectúa un ajuste preliminar de los parámetros de fondo, de perfil, de la celda unitaria y de asimetría. En esta etapa es muy común que se obtenga más de un grupo espacial y entonces se debe realizar este paso en paralelo con todos los posibles grupos.

Los factores de estructura obtenidos del ajuste de perfil total se utilizan como datos de entrada en el programa SHELX de determinación estructural. Este se ejecuta en el modo de métodos directos o método de Patterson para obtener las posiciones iniciales de algunos átomos, principalmente los más pesados. Esta información es visualizada con la ayuda de los programas DIAMOND o MERCURY para analizar las soluciones propuestas en cuanto a multiplicidad de cada posición atómica, distancias, ángulos de enlace y esferas de coordinación. En base a esta información se pueden aceptar o rechazar las posibles posiciones atómicas propuestas por el programa.

Una vez aceptado un conjunto de posiciones atómicas aceptables, se introducen en el programa FULLPROF para efectuar un refinamiento de las mismas por el método de Rietveld. Las posiciones atómicas ya refinadas son ingresadas al fichero de entrada del programa SHELX para correrlo en el modo de síntesis de Fourier y extraer las posiciones de los átomos faltantes.

Se acude otra vez a los programas DIAMOND o MERCURY para analizar el modelo y se adicionan las posiciones de los nuevos átomos en el programa FULLPROF para ser refinadas. Este proceso es iterativo hasta que se determine completamente la estructura cristalina.

Examinando las figuras de mérito (R_{exp} , R_{wp} , R_b , la bondad S , etc.), visualizando el ajuste del patrón de DRX y sobretodo analizando con detalle el sentido físico de la estructura, podemos decir si el modelo propuesto esta determinado completamente o no. Unas figuras de mérito malas o una esfera de coordinación incompleta, podrían significar que faltan átomos por agregar al modelo, y ese caso se acude a la síntesis de Fourier para encontrar las posiciones de los átomos faltantes.

Una forma alternativa o complementaria de encontrar las posiciones atómicas es mediante Simulated Annealing, implementado un muchos programas, entre ellos FULLPROF. Este método presenta la ventaja de no requerir ninguna información estructural a priori. Sin embargo, requiere de mucha sutileza para encontrar el esquema de templado adecuado al problema particular que ese está trabajando y su éxito depende, en gran medida de las restricciones que se impongan a las posiciones de los átomos. Por tal motivo, Simulated Annealing, resulta útil sobretodo en las etapas finales de la determinación estructural, en donde juega el papel equivalente a la síntesis de Fourier.

A pesar de que los principios del método de Rietveld son relativamente sencillos, como se vio en el capítulo 1, el uso de la técnica requiere de algo de experiencia. Esto es debido principalmente al hecho de que este método usa un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal con un número elevado de parámetros a refinar, y como cualquier técnica de búsqueda local, fácilmente puede caer en falsos mínimos o divergir. Es por ello que la estrategia de

refinamiento debe ser cuidadosamente estudiada. Para tal efecto fueron seguidas las siguientes recomendaciones generales [Cheetham, 1993], [Young, 1992]:

Se inició con el método de descomposición de patrones de Le Bail, el cual solo se refinaron los parámetros de fondo, de perfil, de celda y de asimetría. Una vez refinados esos parámetros, fueron fijados para trabajar solamente con las variables atómicas en la etapa del refinamiento Rietveld.

Se impusieron restricciones de distancias y ángulos en aquellos átomos que así lo requirieron, tomando en cuenta los valores reportados en la literatura y los resultados de técnicas espectroscópicas como IR. Al no tener en cuenta estas restricciones se obtuvieron distancia y ángulos sin sentido físico, sin que ello mejorara la calidad del ajuste.

En la etapa de refinamiento de parámetros atómicos, primero fueron refinados aquellos que afectan más fuertemente al residuo y después aquellos que contribuyen en menor medida.

Cuando un parámetro tenía fluctuaciones irrealistas de un ciclo de refinamiento a otro, fue fijado a un valor razonable y refinado en las etapas finales.

En todos los casos, fue esencial observar después de cada ciclo de refinamiento la gráfica de los patrones calculado y experimental, esto con el objetivo de detectar errores en el modelo.

§ 2.3.2 Estrategias para la resolución y el refinamiento estructural en monocristales

En monocristales, previa a la colección de datos se efectúa una barrida aleatoria de los máximos de difracción y tan pronto como la primera reflexión es tomada el software CrysAlis intenta encontrar la celda unitaria. Una vez que la celda ha sido satisfactoriamente encontrada el programa realiza una búsqueda del centrado de la celda y la clase de Laue para determinar el grupo espacial. De esta manera se elabora la estrategia adecuada para la colección.

Después de la colección de los datos, el programa de manera automática efectúa un refinamiento de la celda unitaria y verifica la asignación del grupo espacial. Así mismo corrige los datos por absorción teniendo en cuenta las dimensiones del cristal y la fórmula química. Esto por supuesto representa una gran ventaja con respecto a DRX en polvos porque el equipo ya nos entrega toda la información necesaria para comenzar a con la resolución estructural.

Siempre antes de empezar a resolver la estructura cristalina es preciso acudir a las bases de datos necesarias para indagar si la composición ya esta reportada (ver tabla 2.4). ¡Esto evitará trabajar de manera innecesaria!

En caso de que no se tenga éxito en la búsqueda, entonces se procede a la determinación estructural. Para ello es necesario un archivo de intensidades integradas obtenido a partir de la colecta de datos y preparar un fichero de instrucciones que contiene información sobre la longitud de onda, parámetros de celda, grupo espacial, formula química y método de resolución. Ambos archivos se usan en la entrada del programa WinGx, el cual emplea el programa Shelx para obtener las posiciones iniciales de algunos átomos en la estructura. Estos resultados son visualizados en la interfaz gráfica que WinGx incorpora.

Analizando la solución propuesta se asignan algunos átomos y se refina sus posiciones mediante el método de mínimos cuadrados. Después se efectúa una síntesis de Fourier para encontrar las posiciones de átomos faltantes. Este proceso es iterativo hasta completar el modelo estructural.

Cuando ya no faltan más átomos por asignar (exceptuando a los hidrógenos) y se han refinados sus posiciones, se revisa el archivo de intensidades calculadas F_c e intensidades observadas F_o y se omiten aquellas reflexiones cuyo $F_c \gg F_o$. Después se refina los factores térmicos de los átomos de manera anisotrópica. Como paso final, se asignas las posiciones de los hidrógenos ya sea por síntesis de Fourier o bien mediante cálculos geométricos.

§ 2.4 Programas de software utilizados para el procesamiento de datos de DRX en polvos

El primer paso para analizar un patrón de DRX en polvos es el indexado y la determinación de la celda unitaria. Este se llevó a cabo mediante los programas TREOR [Werner, 1985] y DICVOL [Boultif, 1991]. Seguido de este paso, se realizó la asignación de los posibles grupos espaciales mediante la inspección de las ausencias sistemáticas observadas en los índices de Miller arrojados por estos programas.

En la parte de la determinación estructural fueron usados dos programas: FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2009] y SHELX [Sheldrick, 1997]. Cada uno de ellos incorpora un conjunto de opciones que combinadas forman una poderosa herramienta para la resolución estructural. Por un lado, FULLPROF permite usar el método de Le Bail [Le Bail, 1988] para la extracción de las intensidades integradas y simulated annealing para la determinación de las posiciones atómicas. Por otro lado, SHELX resulta útil en el uso de métodos directos y método de Patterson [Giacovazzo, 2002] para la resolución ab initio, y síntesis de Fourier para completar el modelo estructural.

En un patrón de difracción en polvos ocurre un colapso de la información cristalográfica tridimensional a una sola dimensión, lo cual genera un fuerte solapamiento de los máximos de difracción, por lo que se vuelve ideal el uso del método de Rietveld, el cual se encuentra implementado en numerosos programas. De todos ellos fue escogido el código FULLPROF por las siguientes razones:

El archivo de entrada en el que se proporciona la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento, resulta más amigable que los correspondientes a otros programas.

Admite la restricción de una gran cantidad de parámetros, tales como distancias y ángulos de enlace, factores térmicos, factores de ocupación, etc.

Es compatible con varios programas auxiliares para complementar el análisis de la información, como por ejemplo: BONDSTR, DMPLLOT; GFOURIER; SHELX, etc.

Finalmente, para la visualización de las estructuras cristalinas, se utilizaron los programas DIAMOND [Branderburg, 2006] y MERCURY [Macrae, 2006]. Estos programas presentan grandes ventajas frente a otros creados para los mismos fines, ya que ofrecen un extenso conjunto de funciones que permiten modelar fácilmente cualquier porción arbitraria de una estructura cristalina a partir de un conjunto básico de parámetros estructurales (celda, grupo espacial y posiciones atómicas).

§ 2.5 Programas de software utilizados para el procesamiento de datos de DRX en monocristales

En la parte de la determinación de la celda unitaria, asignación del grupo espacial y corrección de los datos por absorción se usó el programa CrysAlis implementado en el difractor XCalibur E.

Para la resolución y el refinamiento de la estructura cristalina se empleó el software WINGX [Farrugia, 1999] que incorpora el programa SHELX útil en la determinación estructural *ab initio* mediante métodos directos o método de Patterson, también resulta útil para la síntesis de Fourier. Así mismo WINGX cuenta con una interfaz gráfica para ir analizando la solución y completando el modelo estructural. Adicionalmente para la visualización de las estructuras

cristalinas también fueron usados los programas DIAMOND y MERCURY que ya fueron descritos en la sección anterior.

CAPÍTULO 3. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN HEXACIANOMETALATOS

En esta sección se estudia la movilidad del cation A^+ y las transiciones estructurales de la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) cuando las moléculas de agua son removidas. Para ello fueron colectados patrones de DRX en muestras hidratadas y anhidras a temperatura ambiente y a 77K, usando una fuente luz sincrotrón. Se resolvió la estructura cristalina de la fase anhidra y se comparó con aquella de la fase hidratada. Se encontró que cuando las moléculas de agua son removidas el cation A^+ migra hacia donde hay una mayor densidad de carga negative, esto cer cerca c del nitrógeno del ligando CN. Estos resultados son soportados por espectroscopía IR.

§ 3.1 Estructura Cristalina de $Co_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$

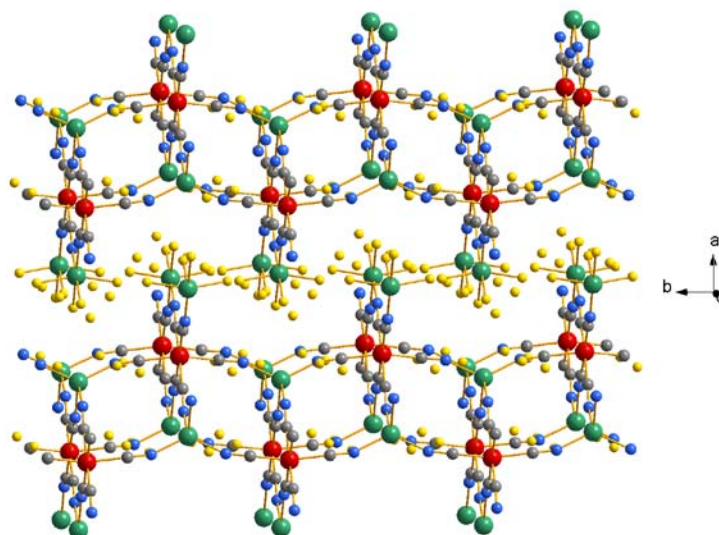
Esta composición fue preparada por el método de precipitado a partir de soluciones acuosas de $H_4[Fe(CN)_6]$ y una sal conteniendo al metal de transición Co^{2+} . El precipitado se dejó reposar durante 24h en el licor madre, después fue separado por filtración y se lavó con agua destilada varias veces. Finalmente se dejó secar al aire hasta un tener un peso constante.

Los compuestos estudiados fueron preparados por el método de precipitado mezclando una solución de Ti^{3+} en HCl concentrado con una solución acuosa de $[M(CN)_6]^{4-}$, donde $M = Fe, Ru, Os$. Los sólidos formados $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot x10H_2O$ fueron caracterizados por IR, DRX, TG, Mössbauer, EDS, UV/Vis, datos de absorción y análisis químicos. Sus estructuras cristalinas fueron resultas y refinadas a partir patrones de DRX en polvos. Se encontró que cristalizaron en el grupo espacial $Fm \bar{3}m$ [225] y mostraron un enrejado poroso con un volumen libre relativamente alto, el cual es ocupado por aguas tanto coordinadas como zeolíticas. El anión de balance de carga Cl^- se encontró coordinado a los átomos de Ti.

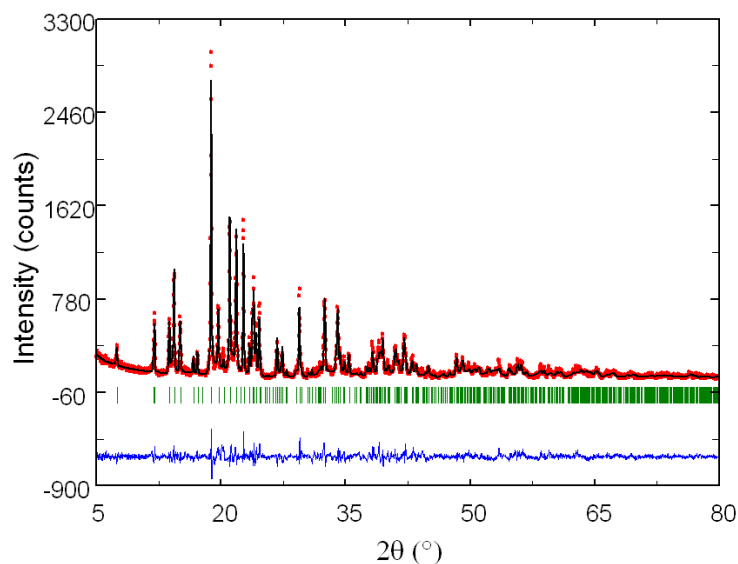
§ 3.1.1 Información Proporcionada por Técnicas Experimentales Complementarias

Esta composición fue preparada por el método de precipitado a partir de soluciones acuosas de $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y una sal conteniendo al metal de transición Co^{2+} . El precipitado se dejó reposar durante 24h en el licor madre, después fue separado por filtración y se lavó con agua destilada varias veces. Finalmente se dejó secar al aire hasta un tener un peso constante.

Esta composición fue preparada por el método de precipitado a partir de soluciones acuosas de $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y una sal conteniendo al metal de transición Co^{2+} . El precipitado se dejó reposar durante 24h en el licor madre, después fue separado por filtración y se lavó con agua destilada varias veces. Finalmente se dejó secar al aire hasta un tener un peso constante.



La pureza del material obtenido y la relación entre metales fueron estimadas mediante EDS, encontrándose 2Co:1Fe, lo cual está de acuerdo con la fórmula esperada $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El grado de hidratación y la estabilidad térmica de la muestra fueron evaluadas mediante análisis TG. La naturaleza del compuesto fue establecida mediante IR, EDS y DRX.



§ 3.3 Enrejado Poroso de $\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$

Los compuestos estudiados fueron preparados por el método de precipitado mezclando una solución de Ti^{3+} en HCl concentrado con una solución acuosa de $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$, donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$. Los sólidos formados $\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$ fueron caracterizados por IR, DRX, TG, Mössbauer, EDS, UV/Vis, datos de absorción y análisis químicos. Sus estructuras cristalinas fueron resultas y refinadas a partir patrones de DRX en polvos. Se encontró que cristalizaron en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [225] y mostraron un enrejado poroso con un volumen libre relativamente alto, el cual es ocupado por aguas tanto coordinadas como zeolíticas. El anión de balance de carga Cl^- se encontró coordinado a los átomos de Ti.

§ 3.3.1 Caracterización de los Sólidos Formados

A partir de espectroscopía IR, se estableció de manera unívoca la naturaleza de los sólidos formados como hexacianometalatos (II) de metales de transición. Se observó la banda de absorción $\nu(\text{CN})$ en 2080 cm^{-1} , característica de estos compuestos. También fueron observadas las vibraciones de baja frecuencia características $\delta(\text{MCN})$ y $\nu(\text{MC})$ (ver la tabla 3.x). De acuerdo al espectro EDS se observó una relación entre metales Ti:M cercana a 3:2 para las tres composiciones. También fue observado un pico correspondiente a la presencia de Cl con una relación atómica Ti:M:Cl de 3:2:1. Toda esa evidencia espectroscópica sobre la naturaleza de los materiales estudiados fue complementada con análisis químicos para Cl, C, H y N en % en peso: Ti_3ClFe_2 (se encontró: Cl 4.60; C 18.21; H 2.49; N 21.38; calcd.: Cl 4.52; C 18.40; H 2.57; N 21.45), Ti_3ClRu_2 (se encontró: Cl 4.21; C 16.39; H 2.28; N 19.02; calcd.: Cl 4.06; C 16.50; H 2.31; N 19.23), Ti_3ClOs_2 (se encontró: Cl 3.89; C 14.99; H 2.11; N 17.37; calcd.: Cl 3.72; C 15.14; H 2.12; N 17.65). A partir de esos datos analíticos, se estableció la siguiente fórmula química $\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$, la cual corresponde a análogos de Azul de Prusia con 1/3 de vacancias del bloque molecular octaédrico $[\text{M}(\text{CN})_6]$, donde el anión de balance de carga Cl^- se encuentra probablemente en la esfera de coordinación de los átomos de Ti.

Tabla 3.x. Vibraciones observadas en el espectro IR (cm^{-1}) y sus asignaciones para los materiales bajo estudio.

$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$	Asignación
3340	3340	3354	$\nu(\text{OH})$
2080	2086	2069	$\nu(\text{CN})$
1609	1610	1608	$\delta(\text{OH})$
932	928	924	$\nu(\text{MC})$
528	510	536	$\delta(\text{MCN})$

El espectro IR de los polvos obtenidos también muestra las bandas $\nu(\text{OH})$ de las moléculas de agua coordinadas y débilmente coordinadas, las cuales son particularmente anchas e intensas para estas últimas. Tal patrón de las vibraciones $\nu(\text{OH})$ es característico de los análogos de Azul de Prusia porosos, donde una fracción de las moléculas de agua cristalizadas se

encuentra coordinada al metal externo (Ti^{3+} en este caso) y las restantes son estabilizadas dentro de la cavidad a través de interacciones de puentes de hidrógeno con las aguas coordinadas. Las curvas TG también sugieren la formación de un enrejado poroso. Durante el calentamiento se observa una pronunciada pérdida de peso la cual termina alrededor de $150^{\circ}C$ (ver figura 3.x). Tal pérdida corresponde a aproximadamente 10 moléculas de agua por fórmula unitaria. La temperatura de deshidratación sigue el orden $Os > Ru > Fe$ y sugiere la existencia de cierto efecto del metal interno (Fe, Ru, Os) sobre la carga efectiva en el metal externo Ti ligado al nitrógeno del ligando CN. En los hexacianometalatos, la estructura electrónica de los átomos metálicos se encuentra fuertemente acoplada a través de los puentes CN [Reguera, 2008]. La baja temperatura de deshidratación supone una fuerte interacción entre el metal interno y el ligando CN, substrayendo una densidad de carga relativamente grande del grupo CN a través del orbital 5σ , el cual tiene cierto carácter antienlazante. Tal substracción de carga conduce a una reducción de la carga positiva efectiva en el metal externo, el cual baja su habilidad para retener aguas coordinadas. El mismo mecanismo explica que se observe el orden $Os > Ru > Fe$ para la estabilidad térmica. Se han observado comportamientos análogos para la serie de hexacianometalatos (II) con Mn, Zn y Cd como metales externos [Ávila, 2009], [Rodríguez-Hernández, 2007].

Insertar curva TG

Figura 3.x. Curvas TG para la serie de compuestos estudiados $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot x10H_2O$, $M = Fe, Ru, Os$. La pérdida de peso observada en calentamiento moderado corresponde a la salida de las moléculas de agua del enrejado poroso. Se observa una descomposición del material arriba de $200^{\circ}C$.

§ 3.3.2 Estructura Cristalina

Los análogos de azul de Prusia se obtienen usualmente como agregados de pequeños cristales de tamaño nanométrico y sus estructuras cristalinas se resuelven y refinan a partir de patrones de DRX en polvos. Para la serie de los materiales bajo estudio, se obtuvieron patrones de DRX que corresponden a una celda unitaria cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [225]), característica de los análogos de Azul de Prusia [Ludi, 1973]. Este modelo estructural supone una distribución aleatoria de las vacancias dentro del enrejado poroso. Para una distribución no aleatoria, la estructura corresponde al grupo espacial primitivo $Pm\bar{3}m$ [221], la cual se observa por ejemplo en la composición $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ recristalizada en una solución concentrada de HCl [Herren, 1980].

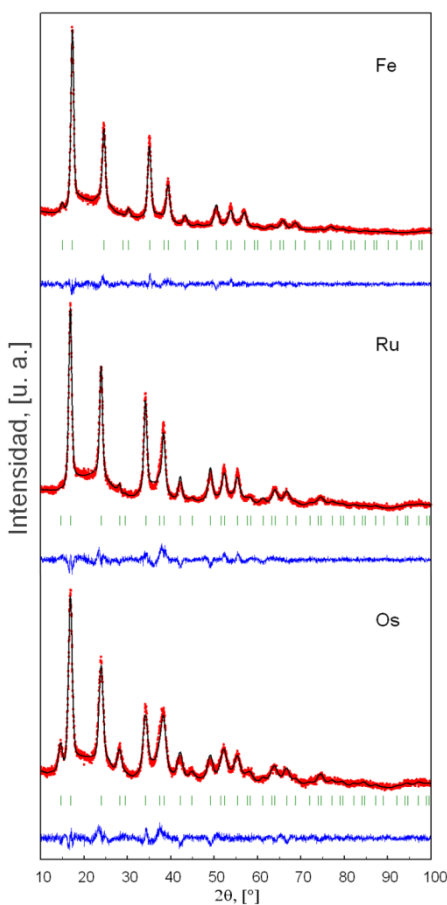


Figura 3.8. Patrones de DRX experimental y calculado a partir del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina para la serie $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot x10H_2O$. Los ajustes corresponden a una celda unitaria cúbica en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

La ausencia de ciertas reflexiones a bajos ángulos que constituyen la huella digital del grupo espacial $Pm\bar{3}n$, permitieron descartar la posibilidad de una distribución de vacancias no aleatorias para la serie $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot x10H_2O$. Los patrones de DRX presentan reflexiones relativamente anchas indicando que el material se encuentra formado por un agregado de cristales de tamaño nanométrico. Los tamaños de cristalita fueron estimados a partir del FWHM y usando la ecuación de Scherrer [Guinier, 1994]. Se encontraron tamaños de 9.5, 9.0 y 7.0 para Fe, Ru y Os respectivamente.

En el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, el metal coordinado al nitrógeno (Ti) se encuentra en la posición de Wickoff 4a. Por otro lado, el metal interno (Fe, Ru, Os) se acomoda en la posición 4b. En este modelo estructural los átomos de carbono, nitrógeno y también el oxígeno de las moléculas de aguas coordinadas se colocan en el sitio 24e, mientras que los oxígenos de las aguas zeolíticas se encuentran en la posición 8c. En una etapa inicial, el modelo fue refinado ignorando el anión Cl^- . Esto condujo a un pico en la densidad de carga residual obtenida mediante síntesis de Fourier. Dicho pico se encontró dentro de la esfera de coordinación de Ti en la posición 24e con una ocupación estadística, puesto que hay un Cl^- por cada tres átomos de Ti. En la etapa final del refinamiento se incluyó la posición del anión Cl^- y se refinaron las posiciones atómicas, factores de ocupación y térmicos de todos los átomos del modelo.

Puesto que este modelo estructural contiene 1.33 fórmulas por celda unitaria, el metal interno y también todos los átomos en las posiciones 24e se encontraron con ocupación fraccionaria. Las posiciones atómicas refinadas y las distancias y ángulos de enlace, factores térmicos y de ocupación fueron depositadas en la base de datos ICSD bajo los números 421482, 421483 y 421484 para Fe, Ru y Os respectivamente.

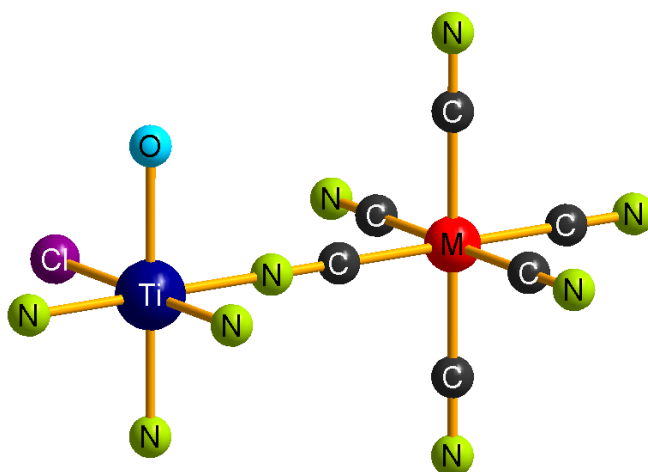


Figura 3.x. Ambiente de coordinación para los centros metálicos en los materiales estudiados. El anión Cl^- se encuentra coordinado al átomo de Ti con una ocupación estadística debido a que hay un Cl^- por cada tres Ti.

A partir de los factores de ocupación calculados, la esfera de coordinación del átomo de titanio resulta ser: $\text{TiN}_4(\text{H}_2\text{O})_{5/3}\text{Cl}_{1/3}$ (ver figura 3.x). En la tabla 3.x se reportan las figuras de mérito del proceso de refinamiento. La figura 3.x muestra los patrones de DRX experimental y calculado. Los factores térmicos de los átomos de oxígeno

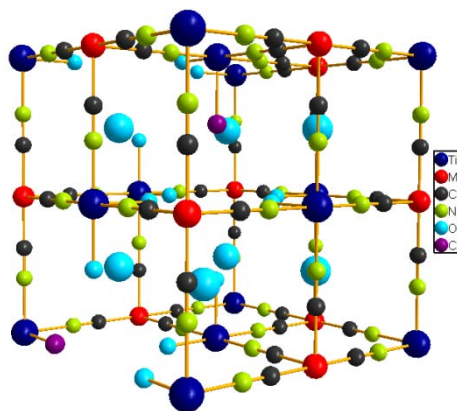


Figura 3.x Empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria cúbica para la serie $[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x10\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$. Se indican las vacancias del bloque $[\text{M}(\text{CN})_6]$.

A partir de los factores de ocupación calculados, la esfera de coordinación del átomo de titanio resulto ser: $\text{TiN}_4(\text{H}_2\text{O})_{5/3}\text{Cl}_{1/3}$ (ver figura 3.x). En la tabla 3.x se reportan las figuras de mérito del proceso de refinamiento. La figura 3.x muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria para esta serie de hexacianometalatos Ti^{3+} . Esta familia de compuestos muestra un enrejado poroso formado a partir $1/3$ de vacancias del bloque $[\text{M}(\text{CN})_6]$. El enrejado permanece estable aun después de har removido las moléculas de agua. El volumen libre resultante puede ser usado para la absorción de pequeñas moléculas, como por ejemplo H_2 , CO_2 , CH_4 , etc.

Tabla 3.x. Detalles del refinamiento estructural por el método de Rietveld para los materiales estudiados.

	$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10.7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10.7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}_3\text{Cl}[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10.7\text{H}_2\text{O}$
Unit cell			
Space group	F m -3 m [225]	F m -3 m [225]	F m -3 m [225]
Cell parameters (Å)	a=10.2135(7)	a=10.4774(7)	a=10.4867(1)
Volume (Å ³)	1065.42(5)	1150.16(2)	1153.23(3)
Z	4/3	4/3	4/3
Refinement			
Experimental points	3001	3001	3001
Effective reflections	36	37	37
Constrain distances	2	2	2
Refined parameters			
Profile	8	8	8
Structural	15	15	15
Figures of merit			
Rexp	5.40	4.66	5.02
Rwp	6.35	7.08	6.61
RB	4.75	7.45	4.81
S	1.17	1.51	1.31

§ Transiciones Estructurales en la Serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, (A = Na, K, Rb, Cs)

En esta sección se estudia la movilidad del cation A^+ y las transiciones estructurales de la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (A = Na, K, Rb, Cs) cuando las moléculas de agua son removidas. Para ello fueron colectados patrones de DRX en muestras hidratadas y anhidras a temperatura ambiente y a 77K, usando una fuente luz sincrotrón. Se resolvió la estructura cristalina de la fase anhidra y se comparó con aquella de la fase hidratada. Se encontró que cuando las moléculas de agua son removidas el cation A^+ migra hacia donde hay una mayor densidad de carga negativa, esto cer cerca c del nitrógeno del ligando CN. Estos resultados son soportados por espectroscopía IR.

§ Caracterización de las muestras

Las muestras bajo estudio corresponden a materiales previamente caracterizados [Rodríguez-Hernández, E. Reguera, 2007], [Ávila, 2009] y aquí solo se proporciona un resumen sobre ellos. Para los detalles consultar las referencias. Estos sólidos porosos cristalizan en el sistema cristalino romboédrico, grupo espacial R -3 c. El átomo de Zn se encuentra en coordinación tetraédrica con 4 N del ligando CN, mientras que el Fe se coordina octaédricamente con 6 carbonos. Como consecuencia de esa diferencia de coordinación de los centros metálicos, se forma un enrejado poroso formado por cavidades de aproximadamente $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}^3$ comunicadas por ventanas elípticas de aproximadamente 5 \AA [Gravereau, 1979], [Garnier, 1984]. El cation de balance de carga A^+ se encuentra cercano a las ventanas debido a que la carga negativa se concentra en los átomos de nitrógeno. En las muestras hidratadas el metal A^+ está coordinado con moléculas de agua, las cuales a su vez se encuentran elanzadas con otras mediante puentes de hidrógeno.

Insertar curvas TG

Figura 3.x. Curvas TG para la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) y el compuesto de referencia $Zn_3[Co(CN)_6]_2$.

La figura 3.x muestra las curvas TG para los materiales bajo estudio. Como es de esperarse, la temperatura necesaria para remover las moléculas de agua del enrejado poroso depende del poder polarizante del metal A^+ , siguiendo el orden $Na > K > Rb > Cs$. La distancia entre las moléculas del agua y el centro de carga Na^+ es la más pequeña dentro de la serie, esto significa que ellos poseen la interacción electrostática más fuerte y en consecuencia este metal presenta la temperatura de deshidratación más alta. Justamente lo contrario se observa para el Cs^+ , quien es el cation más grande de la serie. Una vez que los materiales son deshidratados, estos permanecen estables hasta aproximadamente 600 K. El proceso de deshidratación es reversible, si las muestras anhidras son expuestas al aire, absorben agua del medio para regresar a su fase hidratada.

El compuesto $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ es una sustancia hidratada cuando es obtenida, cristalizando en el sistema cristalino cúbico [Gravereau, 1982], [Garnier, 1983]. Cuando el material es calentado alrededor de 330 K, se vuelve anhidro y la remoción de las moléculas de agua es acompañada de una transición estructural hacia la fase romboédrica (R -3 c) típica de la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. Las cavidades de la transición romboédrica de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ están libres del cation A^+ y de las moléculas de agua.

§ Transición Estructural con la Pérdida de las Moléculas de Agua

Cuando las moléculas de agua son removidas bajo calentamiento moderado, los patrones de DRX revelan una transición estructural de la fase romboédrica (R -3 c) a la fase monoclinica (P 2/c), como lo muestra la figura 3.x. Si las muestras son rehidratadas, se recupera la fase romboédrica, mostrando que los cambios observados corresponden a una transición reversible.

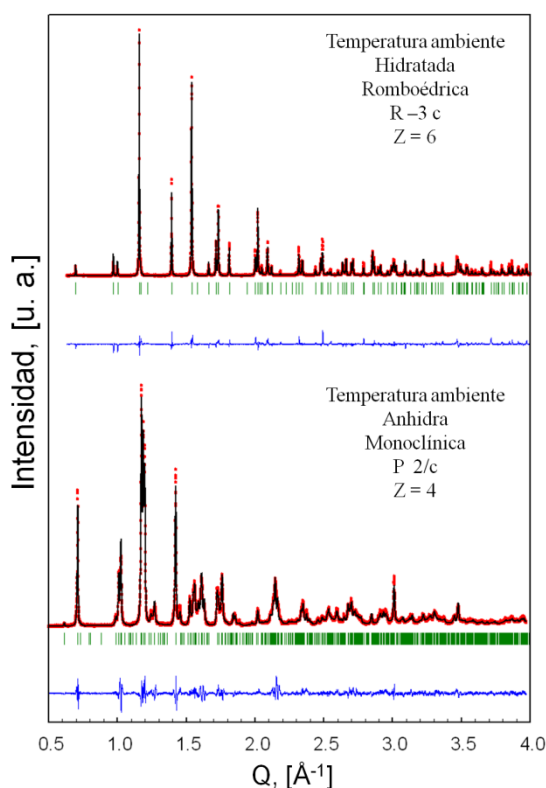


Figura 3.x. Patrones de DRX para la muestra $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ en sus fases hidratada (R-3 c) y anhidra (P 2/c). Se obtienen patrones similares para los cationes restantes.

La tabla 3.x muestra un resumen de las composiciones estudiadas. La distorsión monoclinica β se encuentra alrededor de 94° , sugiriendo la ocurrencia de cierta distorsión también para la forma de la cavidad, probablemente debida a la posición del cation. En la fase hidratada, los dos cationes A^+ dentro de una cavidad se encuentran cercanos a ventanas opuestas para minimizar la repulsión entre ellos, lo cual conduce a cavidades simétricas de forma elipsoidal. Cuando se remueven las moléculas de agua de la cavidad, ocurre una contracción de la celda que depende del cation de intercambio A^+ y en consecuencia de la cantidad de moléculas de agua dentro de la cavidad. La contracción sigue el orden Na^+ (12%), K^+ (8%), Rb^+ y Cs^+ \sim (2.7%) (ver tabla 3.x). Esa contracción va acompañada de una redistribución de carga que esta estrechamente relacionada con el poder polarizante y su fuerte interacción con la parte negativa del enrejado poroso para la fase anhidra.

Capítulo 3. Determinación y Refinamiento Estructural en Hexacianometalatos

Composition	Temperature (K)	Phase	Cell parameters (Å)	Volume (Å ³)	Percentage of phase (%)
Zn ₃ Na ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	300	Rhomboedric	a=b=12.4233(5) c=33.4326(4) γ=120°	4468.67(7)	100
	300 under vacuum	Rhomboedric	a=b=12.493(1) c=32.9150(8) γ=120°	4448.96(5)	66.62
		Monoclinic	a=18.082(3) b=12.496(3) c=11.529(8) β=91.25(2)°	2604.6(9)	33.38
	77	Rhomboedric	a=b=12.553(2) c=32.978(4) γ=120°	4500.6(2)	29.52
		Monoclinic	a=18.097(8) b=12.570(6) c=11.124(3) β=90.9(6)°	2530.4(4)	70.48
Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	300	Rhomboedric	a=b=12.549(7) c=32.2138(4) γ=120°	4393.81(1)	100
	300 under vacuum	Monoclinic	a=17.2610(9) b=12.709(1) c=12.266(7) β=91.23(1)°	2690.36(7)	100
	77	Rhomboedric	a=b=12.538(4) c=32.018(1) γ=120°	4359.2(7)	18.43
		Monoclinic	a=17.151(3) b=12.810(4) c=12.187(1) β=91.6(6)°	2676.5(7)	81.57
Zn ₃ Rb ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	300	Rhomboedric	a=b=12.4956(9) c=32.6394(8) γ=120°	4413.61(3)	100
	300 under vacuum	Monoclinic	a=17.765(8) b=12.421(3) c=12.9962(4) β=93.19(7)°	2863.48(7)	100
	77	Monoclinic	a=17.775(6) b=12.449(5) c=12.999(9) β=93.7(1)°	2870.8(3)	100
Zn ₃ Cs ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	300	Rhomboedric	a=b=12.4923(1) c=32.8506(9) γ=120°	4439.76(8)	100
	300 under vacuum	Monoclinic	a=17.7654(1) b=12.5394(7) c=12.963(1) β=91.88(5)°	2886.22(8)	100
	77	Monoclinic	a=17.833(8) b=12.510(7) c=13.035(2) β=92.5(1)°	2905.5(5)	100

Cuando las muestras anhidras son bajadas hasta 77 K, se observa un ligero cambio adicional en el volumen por fórmula, el cual es alrededor de -3% para Na, -0.5% para K y ligeramente positivo para Rb y Cs (ver tabla 3.x). Para los cationes con más poder polarizante Na y K, la baja energía térmica (kT), domina sobre la interacción electrostática con el enrejado y como consecuencia se observa una reducción en el volumen de la celda. Por el contrario, con Rb y Cs la contribución dominante es la bien conocida expansión térmica negativa en hexacianometalatos [Chapman, 2006], [Goodwin, 2008].

§ Estructura Cristalina y Movilidad del Cation

En la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$, se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas para $A = K$, Rb y Cs. En el caso de $A = Na$, el patrón de DRX fue de calidad insuficiente para ser usado en el refinamiento estructural. La figura 3.x muestra los patrones de DRX de las fases anhidras experimental y calculado a través del refinamiento Rietveld. Las posiciones atómicas calculadas, distancias y ángulos de enlace, factores térmicos y de ocupación fueron depositados en la base de datos ICSD bajo los números 421892, 421893 y 421894 para K, Rb y Cs, respectivamente. También se incluyen en el anexo 2.

Una de las diferencias más significativas entre las estructuras cristalinas de las fases hidratada y anhidra es la distancia interatómica Zn-N y el ángulo de enlace N-Zn-N. En el caso de la fase romboédrica hay dos distancias Zn-N ligeramente diferentes alrededor de 1.98 Å, mientras que en la monoclinica se observó una variación en dicha distancia relativamente grande, con un promedio de 2.02 Å. El ángulo N-Zn-N cambió de 159.3° en la fase hidratada a 152.5° en la anhidra. Cuando las aguas salen del enrejado poroso, el cation de balance de carga A^+ migra para maximizar la interacción electrostática atractiva entre este y el enrejado. Esto también minimiza la interacción repulsiva entre cationes dentro de la cavidad. El incremento calculado a partir de las estructuras cristalinas refinadas para las distancias cation-cation fue: 0.65 Å (K^+), 0.98 Å (Rb^+) y 1.10 Å (Cs^+).

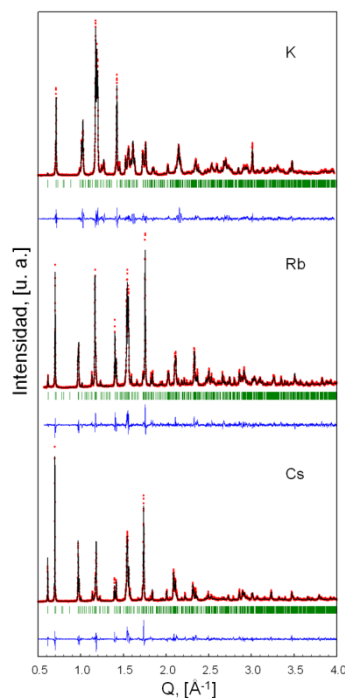


Figura 3.x. Refinamiento por el método de Rietveld de la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ ($A = K, Rb, Cs$). En rojo el patrón experimental, en negro el calculado y en azul la diferencia de los dos anteriores.

La migración del catión hacia una posición más cercana al nitrógeno induce cambios en la estructura electrónica del enrejado. Ese decremento en la distancia A^+-N favorece una polarización más fuerte sobre la carga negativa en el N, reduciendo en consecuencia la habilidad del ligando CN para donar carga al Zn. Esto es detectado como un incremento en la distancia Zn-N, además cuando el catión se acerca al N, la repulsión electrostática entre esos dos metales (A y Zn) también favorece al debilitamiento del enlace Zn-N.

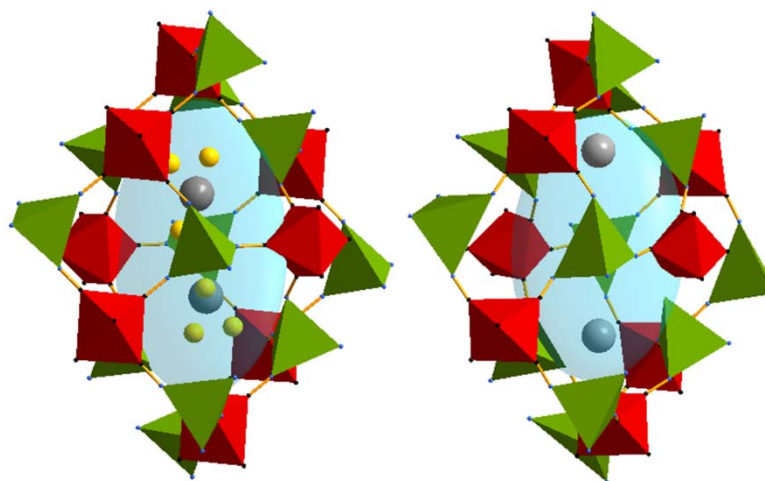


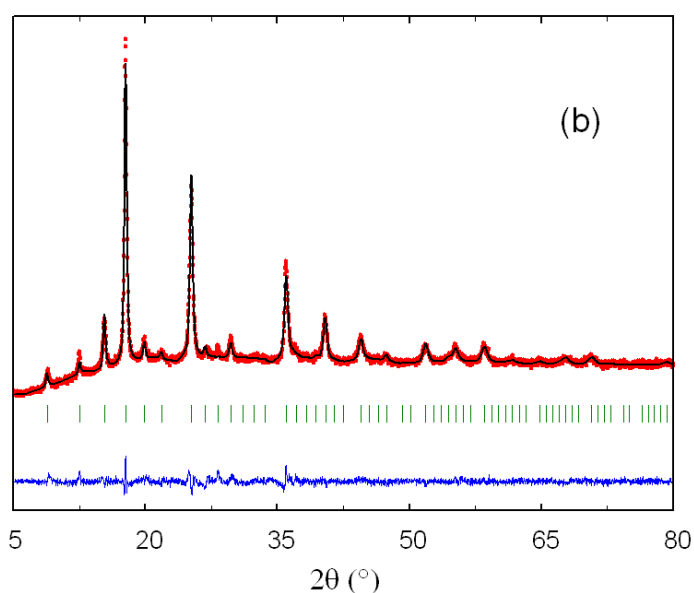
Figura 3.x. Posición del catión A^+ (esferas grises) en las fases hidratada y anhidra de serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$. Cuando las moléculas de agua son removidas, A^+ migra hacia una posición más cercana a las ventanas, donde está localizado el nitrógeno.

La discusión anterior sobre la transición estructural en la familia $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ cuando las muestras son deshidratadas, es importante porque la transición envuelve cambios en la forma y el volumen de la cavidad y también en la geometría de sus ventanas. En la fase anhidra, el catión se encuentra muy cerca de las ventanas y eso probablemente dificulta la difusión de pequeñas moléculas, puesto que un catión es un centro de carga capaz de polarizar la nube electrónica de un adsorbato. Por ejemplo, los efectos cinéticos reportados para la absorción de hidrógeno en el compuesto $Zn_3Na_2[Fe(CN)_6]_2$ [L. Reguera, 2008], ahora pueden ser entendidos como resultado de la fuerte interacción electrostática de la molécula de hidrógeno con el sodio localizado en las ventanas de la cavidad.

§ 3.1 Estructura Cristalina de $Pb_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$

Dentro del enrejado existe un cúmulo formado a partir de dos aguas coordinadas al Pb y dos más enlazadas por puente de hidrógeno. Cuando estas últimas se van del enrejado como consecuencia del incremento de temperatura (aproximadamente $75^\circ C$), el sistema se desestabiliza e inmediatamente se van las aguas coordinadas, de tal manera que el proceso

ocurre prácticamente en un solo paso. Esto se debe en gran medida a que el Pb posee un poder polarizante muy bajo y no puede retener esas aguas.



Esa misma propiedad que tiene el Pb concuerda muy bien con el hecho de que la salida de las aguas ocurre a una temperatura relativamente baja y también explica porque no puede estabilizar una coordinación octaédrica y se queda pentacoordinado. Si en lugar de Pb tuviéramos un metal con un poder polarizante mas grande, digamos Fe, entonces es muy probable que éste si mantuviera una esfera coordinación octaédrica y seguramente se observaría una diferencia de la salida de las aguas en el TG.

CAPÍTULO 4. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN IMIDAZOLATOS

Los Imidazolatos en general son una familia de materiales muy estudiados, dadas sus singulares características y su fácil preparación. Sin embargo, todavía hay varios miembros de esta familia que han sido poco explorados y su caracterización estructural está aún por hacerse. Motivo por el cual se dedicarán los siguientes dos capítulos de la tesis a la resolución y el refinamiento estructural de algunos elementos pertenecientes a esta familia.

En este capítulo se resuelven y refinan las estructuras cristalinas de cuatro hexacianometalatos pertenecientes a la familia del hierro (II): $T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ (T=Co, Ni, Cu, Zn). Para la resolución se hizo uso del conjunto de herramientas y estrategias descritas en el capítulo 2. En la parte del refinamiento estructural se empleó el método de Rietveld asistido por un conjunto de restricciones y ligaduras impuestas a partir de datos espectroscópicos, así como de consideraciones físicas para las distancias y ángulos de enlace. En todos los casos el fondo fue modelado mediante interpolación lineal entre un conjunto de puntos con alturas refinables y se utilizó la función pseudo-voigt para describir el perfil de pico.

§ 4.1 Información Proporcionada por Técnicas Experimentales Complementarias

En esta sección se presentan de manera resumida los resultados de Espectroscopía de Energía Dispersada de rayos X (EDS) y de Análisis Termogravimétrico (TG). La información proporcionada por dichas técnicas resulta de gran utilidad tanto en la resolución como en el refinamiento de las estructuras cristalinas, ya que los resultados de todas las técnicas experimentales deben de estar en completo acuerdo.

§ 4.1.1 Espectroscopía de Energía Dispersada de rayos X (EDS)

EDS fue utilizada principalmente con dos propósitos:

1. Identificar posibles contaminantes en la muestra, así como residuos de los reactivos empleados en el proceso de síntesis.
2. Efectuar una estimación de la relación entre los centros metálicos de los bloques moleculares, a fin de verificar que coincida con la fórmula química deducida a partir de la ecuación de síntesis.

Los resultados de EDS se resumen la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de EDS para las muestras de los hexacianoferratos estudiados

Muestra	Elemento	% atómico	Relación entre metales
Co ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O	Co	67.06	2.04
	Fe	32.94	
Ni ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O	Ni	61.76	2.10
	Fe	29.37	
	Si	8.87	
Cu ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O	Cu	66.58	1.99
	Fe	33.42	
Zn ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O	Zn	66.94	2.00
	Fe	33.47	

Como se puede observar, las muestras no presentaron contaminantes ni residuos de reactivos, excepto en el caso de Ni-Fe, donde se encontró 8.87% atómico de Si, el cual no fue empleado como reactivo en el proceso de síntesis. Por lo tanto fue necesaria una identificación y remoción de la fase correspondiente a dicho contaminante en el difractograma. Por otro lado, en todos los casos fue posible verificar la relación aproximada entre los centros metálicos de 2T:1Fe (T=Co, Ni, Cu, Zn).

§ 4.1.2 Análisis Termogravimétrico (TG)

TG resulta de gran utilidad para establecer el grado de hidratación de las muestras. La figura 3.1 muestra las curvas TG para todos los hexacianoferratos estudiados. Las moléculas de agua débilmente sujetas abandonan el sólido a temperaturas relativamente bajas en un proceso prácticamente continuo, mientras que las moléculas restantes se encuentran coordinadas y requieren de altas temperaturas para ser removidas. Finalmente ocurre la descomposición de las muestras a aproximadamente 350°C.

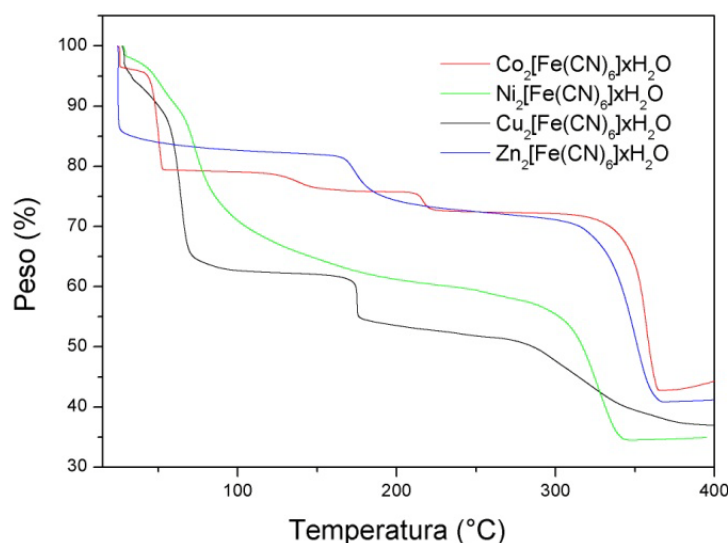


Figura 3.1. Curvas TG para los hexacianoferratos estudiados.

En el caso de Zn-Fe, el grado de hidratación es bajo (aproximadamente 2.3 moléculas de agua por unidad fórmula). Las aguas zeolíticas se pierden antes de 50°C y las restantes alrededor de 180°C. Por otro lado, Co-Fe se encuentra algo más hidratado y pierde sus aguas coordinadas en dos etapas: a 140 y 220°C. Tanto Ni-Fe como Cu-Fe poseen una gran cantidad de agua, por lo que se puede inferir que se trata de estructuras porosas. Ambas exhiben un porcentaje de hidratación similar cercano a 10 moléculas de agua por unidad fórmula.

§ 4.2 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Cobalto

El indexado se llevó a cabo usando los programas TREOR y DICVOL. Se comenzó una búsqueda de los parámetros de celda en los sistemas cristalinos de más alta simetría (cúbico, tetragonal, hexagonal y ortorrómbico), dejando para el último los sistemas monoclinico y triclinico. Dado que no fue posible encontrar solución alguna en esta primera etapa, se optó por recurrir al sistema monoclinico, encontrándose entonces una gran cantidad de soluciones. Fue entonces necesario efectuar un cuidadoso proceso de reducción de posibilidades tomando en cuenta las figuras de mérito, volumen de la celda unitaria y sentido físico de la solución propuesta.

Finalmente, la celda que mejor cumplió con los requerimientos fue: $a=11.72 \text{ \AA}$, $b=9.39 \text{ \AA}$, $c=7.41 \text{ \AA}$, $\beta=92.62^\circ$. Esta información fue ingresada en el fichero de entrada del programa FULLPROF, con el objeto de efectuar una extracción de las intensidades integradas por el método de Le Bail, refinando para ello el cero instrumental, los parámetros de fondo, de perfil de pico, de celda unitaria y de asimetría. Para llevar a cabo esto, se usó el grupo espacial más general del sistema monoclinico.

Seguido del refinamiento Le Bail, se efectuó una búsqueda de los posibles grupos espaciales, usando como principal criterio las ausencias sistemáticas. Los grupos espaciales encontrados fueron: $P2/m$ y $P2_1/m$, ambos centrosimétricos.

Se inició la búsqueda de posiciones atómicas iniciales en ambos grupos, haciendo uso combinado de los métodos de Patterson y directo mediante el programa SHELX. Solo el grupo espacial $P2_1/m$ arrojó posiciones atómicas con sentido físico, las cuales fueron tomadas como posiciones iniciales para los centros metálicos.

Se comenzó el refinamiento de dichas posiciones haciendo uso del método de Rietveld en el programa FULLPROF, y se realizó un proceso iterativo entre síntesis de Fourier y

refinamiento Rietveld hasta concluir el modelo, visualizando continuamente la estructura en el programa DIAMOND.

Para el refinamiento de esta estructura cristalina fue necesario restringir, dentro de un cierto intervalo, las distancias Fe-C y C-N, así como los ángulos Fe-C-N, tomando en cuenta datos espectroscópicos y haciendo consideraciones físicas. El omitir estas restricciones condujo a distancias y ángulos de enlace sin sentido físico, lo cual demuestra la necesidad de usar las mismas. Los detalles de este refinamiento son mostrados en la tabla 3.2 y figura 3.2.

Tabla 3.2. Refinamiento Rietveld para Co-Fe

	Co ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O
<u>Celda unitaria</u>	
Grupo espacial	P 2 ₁ /m [11]
Parámetros de celda (Å)	a=11.7242(9) b=9.3959(6) c=7.4191(3) β=92.6224°(9)
Volumen (Å ³)	816.44(3)
Z	2
<u>Refinamiento</u>	
Puntos experimentales	3001
Reflexiones efectivas	196
Distancias restringidas	10
Ángulos restringidos	5
<i>Parámetros refinados</i>	
De perfil	11
Estructurales	66
<i>Figuras de mérito</i>	
R _{exp}	7.77
R _{wp}	12.80
RB	9.43
S	1.65

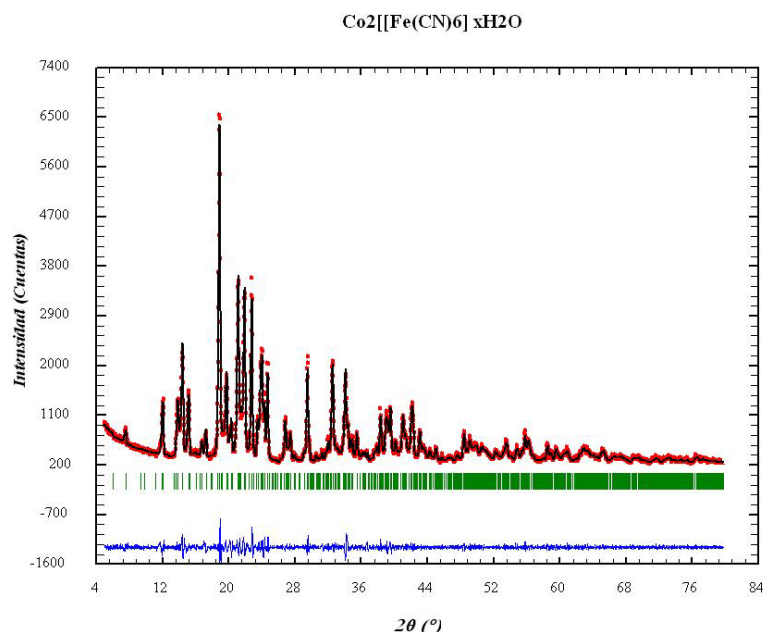


Figura 3.2. Refinamiento Rietveld para la estructura Co-Fe. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia de los dos anteriores.

En la tabla 3.3 se exhibe los detalles estructurales para Co-Fe. En este modelo las ocupaciones de todos los átomos fueron fijadas a la unidad, excepto para los oxígenos O4, O5 y O6, correspondientes a las aguas zeolíticas. Fueron necesarios dos sitios cristalográficos para Co, mientras que para Fe solo se requirió de uno, generando de esta manera la proporción 2Co:1Fe. Los factores térmicos fueron refinados usando un orden de refinamiento para los átomos C y N, y otro orden para los átomos O.

Tabla 3.3. Detalles estructurales para Co-Fe

Structura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
$\text{Co}_2[[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}]$						
Co1	2e	0.4003(7)	0.25	0.7315(3)	2.62(3)	1
Co2	2e	0.9846(1)	0.25	0.7975(1)	3.13(2)	1
Fe	2e	0.6978(2)	0.25	0.2763(4)	2.39(8)	1
C1	2e	0.5958(2)	0.25	0.0680(3)	3.57(6)	1
N1	2e	0.5479(4)	0.25	-0.0692(4)	3.57(6)	1
C2	2e	0.5748(8)	0.25	0.4350(4)	3.57(6)	1
N2	2e	0.4871(1)	0.25	0.4942(5)	3.57(6)	1
C3	2e	0.8034(3)	0.25	0.0896(8)	3.57(6)	1

N3	2e	0.8857(8)	0.25	0.0147(6)	3.57(6)	1
C4	2e	0.8073(3)	0.25	0.4738(9)	3.57(6)	1
N4	2e	0.8478(8)	0.25	0.6160(3)	3.57(6)	1
C5	4f	0.3212(7)	0.5528(3)	0.7645(5)	3.57(6)	1
N5	4f	0.3308(7)	0.4336(4)	0.7505(6)	3.57(6)	1
O1	2e	0.0851(7)	.25	0.5439(8)	9.59(5)	1
O2	2e	0.1187(7)	.25	0.9997(9)	9.59(5)	1
O3	4f	0.0105(3)	0.0511(9)	0.7624(5)	9.59(5)	1
O4	4f	0.0480(4)	0.1255(1)	0.3177(4)	9.59(5)	0.9637(2)
O5	4f	0.3164(6)	0.1030(8)	0.2014(2)	9.59(5)	0.9258(7)
O6	4f	0.3501(8)	0.5223(4)	0.3443(7)	9.59(5)	0.8723(8)

La figura 3.3 muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria y el ambiente de coordinación para los átomos de Fe y Co en la estructura $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El modelo estructural tiene dos sitios para el Co. En uno de ellos se encuentra coordinado tetraédricamente al extremo N del ligando CN, mientras que en el otro está coordinado octaédricamente con dos grupos CN y cuatro moléculas de agua. La interacción con las aguas axiales es más fuerte que con las aguas ecuatoriales.

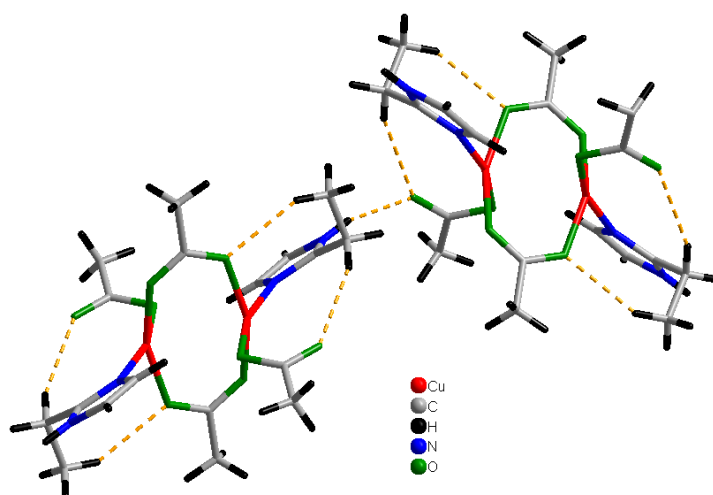


Figura 3.3. Empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria y ambiente de coordinación de los centros metálicos para Co-Fe. La estructura tiene dos posiciones para Co.

Este compuesto adopta una estructura de capas apiladas que se encuentran unidas a través de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas y débilmente coordinadas, como se muestra en la figura 3.4. La mayor parte del agua total se encuentra entre las capas, y cuando las aguas débilmente ligadas son removidas por calentamiento, las capas permanecen unidas a través de fuerzas de van del Walls.

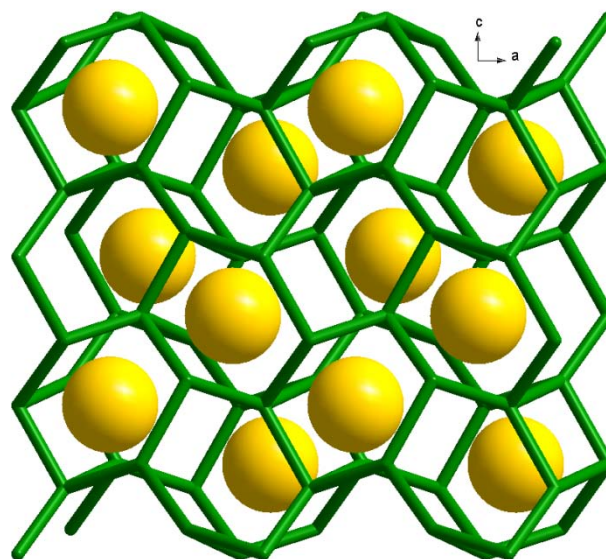


Figura 3.4. Estructura de capas apiladas para Co-Fe. Las capas se encuentran unidas a través de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas y débilmente coordinadas.

§ 4.3 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferratos (II) de Níquel y Cobre

En la etapa de indexado se hizo uso del programa DICVOL, tomando los primeros 18 picos del difractograma en ambos casos. Se hallaron, con figuras de mérito $M(18) > 77$ y $F(18) > 54$, soluciones en el sistema cristalino cúbico con parámetros de celda alrededor de 10 Å.

Las soluciones propuestas fueron utilizadas para hacer una extracción de las intensidades integradas por el método de Le Bail en el programa FULLPROF. Posterior al refinamiento Le Bail, se realizó una búsqueda de los posibles grupos espaciales, utilizando como criterio

determinante las ausencias sistemáticas. Se encontraron cinco posibilidades: P23, P432, P-43m, Pm-3 y Pm-3m, siendo los primeros tres no centrosimétricos y los últimos dos centrosimétricos. Se empezó la determinación estructural por el grupo espacial con más alta simetría, es decir el Pm-3m.

Para comenzar con la localización de las posiciones atómicas, se hizo uso del método de Patterson en el programa SHELX. Graficando en el programa DIAMOND la solución propuesta, se pudo observar que esta tenía un buen sentido físico y haciendo un análisis cuidadoso se pudieron determinar de un solo paso las posiciones iniciales de todos los átomos de la estructura, lo cual es algo no usual.

El modelo encontrado fue refinado mediante FULLPROF, haciendo uso de un conjunto de restricciones y ligaduras. Además, se tomaron en cuenta los resultados reportados para compuestos análogos. Los detalles del refinamiento se presentan en la tabla 3.4 y figura 3.5.

Tabla 3.4. Resultados del refinamiento por el método de Rietveld

	Ni ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O
<u>Celda unitaria</u>		
Grupo espacial	P m -3 m [221]	P m -3 m [221]
Parámetro de celda (Å)	a=10.0646(8)	a=9.9628(5)
Volumen (Å ³)	1019.53(1)	988.89(7)
Z	2	2
<u>Refinamiento</u>		
Puntos experimentales	2801	3001
Reflexiones efectivas	66	67
Distancias restringidas	6	6
<i>Parámetros refinados</i>		
De perfil	8	8
Estructurales	38	38
<i>Figuras de mérito</i>		
R _{exp}	6.50	2.59
R _{wp}	8.91	3.42
RB	4.30	3.76
S	1.37	1.32

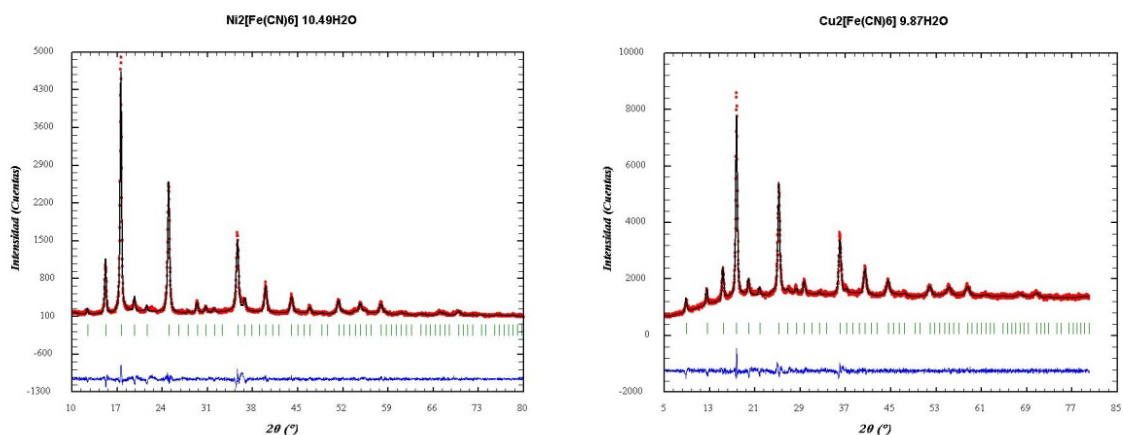


Figura 3.5. Refinamiento por el método de Rietveld para las estructuras Ni-Fe (izquierda) y Cu-Fe (derecha). En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia de los dos anteriores.

Se encontró que estas estructuras cristalizan el sistema cristalino cúbico, en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$, con parámetro de celda $a=10.07 \text{ \AA}$ y $a=9.96 \text{ \AA}$ para Ni-Fe y Cu-Fe, respectivamente. En la celda unitaria se encuentran alojadas 2 unidades fórmula.

Fueron refinados 8 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros celda, forma y asimetría) y 38 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación), restringiendo para ello las distancias Fe-C y C-N a valores reportados para compuestos análogos [Beall, et al, 1977]. El no incluir estas restricciones provocó que se obtuvieran distancias de enlace sin sentido físico, sin que ello mejorara el ajuste.

En la tabla 3.5 se presentan las posiciones atómicas, los factores térmicos y de ocupación, obtenidos a partir del refinamiento estructural por el método de Rietveld. En este modelo fue necesario ubicar a cada centro metálico en dos posiciones cristalográficas diferentes. En el caso de C y N fueron requeridas tres posiciones, mientras que para O fueron necesarias cuatro posiciones.

Durante el ajuste del parámetro térmico, fue necesario usar un mismo orden de refinamiento por grupo de átomos. El no efectuar esto condujo a fluctuaciones irreales de este parámetro, lo cual justifica dicha restricción.

Tabla 3.5. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para Ni-Fe y Cu-Fe

Estructura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Ni ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O						
Ni1	1a	0	0	0	3.75(1)	1
Ni2	3c	0	0.5	0.5	3.75(1)	1
Fe1	3d	0	0	0.5	3.37(3)	0.5183(2)
Fe2	1b	0.5	0.5	0.5	3.37(3)	0.4330(3)
C1	6e	0	0	0.3112(7)	4.25(8)	0.5092(1)
N1	6e	0	0	0.1982(4)	4.25(8)	0.5092(1)
C2	12h	0	0.5	0.1887(4)	4.25(8)	0.5046(4)
N2	12h	0	0.5	0.3015(2)	4.25(8)	0.5046(4)
C3	6f	0.5	0.5	0.3109(3)	4.25(8)	0.4588(8)
N3	6f	0.5	0.5	0.1977(1)	4.25(8)	0.4588(8)
O1	6e	0	0	0.2278(7)	10.59(9)	0.5170(4)
O2	12h	0	0.5	0.3516(1)	10.59(9)	0.5434(9)
O3	6f	0.5	0.5	0.3723(5)	10.59(9)	0.5868(9)
O4	8g	0.2324(3)	0.2324(3)	0.2324(3)	10.59(9)	0.9987(4)

Tabla 3.5. Continuación

Estructura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Cu ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O						
Cu1	1a	0	0	0	3.01(3)	1
Cu2	3c	0	0.5	0.5	3.01(3)	1
Fe1	3d	0	0	0.5	2.64(5)	0.4402(3)
Fe2	1b	0.5	0.5	0.5	2.64(5)	0.6577(1)
C1	6e	0	0	0.3091(3)	4.35(1)	0.4701(6)
N1	6e	0	0	0.1946(5)	4.35(1)	0.4701(6)
C2	12h	0	0.5	0.1907(8)	4.35(1)	0.4851(2)
N2	12h	0	0.5	0.3051(5)	4.35(1)	0.4851(2)
C3	6f	0.5	0.5	0.3097(1)	4.35(1)	0.5263(2)
N3	6f	0.5	0.5	0.1957(1)	4.35(1)	0.5263(2)
O1	6e	0	0	0.2501(8)	11.29(9)	0.5548(1)
O2	12h	0	0.5	0.3197(7)	11.29(9)	0.5274(4)
O3	6f	0.5	0.5	0.4096(5)	11.29(9)	0.5036(1)
O4	8g	0.2482(1)	0.2482(1)	0.2482(1)	11.29(9)	0.9682(5)

Como se observa en la tabla 3.5, ambos centros metálicos se encuentran en posiciones cristalográficas equivalentes. Sin embargo, de la ecuación química es sabido que la proporción entre metales debe ser 2T:1Fe (T=Ni, Cu), lo cual conduce a fijar al metal externo en la ocupación máxima correspondiente a su sitio y refinar la ocupación del bloque molecular Fe(CN)₆, así como la de los átomos de oxígeno a fin de obtener la proporción esperada.

El resultado de esa acción lleva a obtener una estructura porosa con el 50% de vacancias del bloque $\text{Fe}(\text{CN})_6$, y su lugar queda ocupado por átomos de agua (figura 3.6b). De esta manera, la esfera de coordinación del metal externo se encuentra formada por tres átomos de nitrógeno y tres átomos de oxígeno en promedio, tal como se muestra en la figura 3.6a.

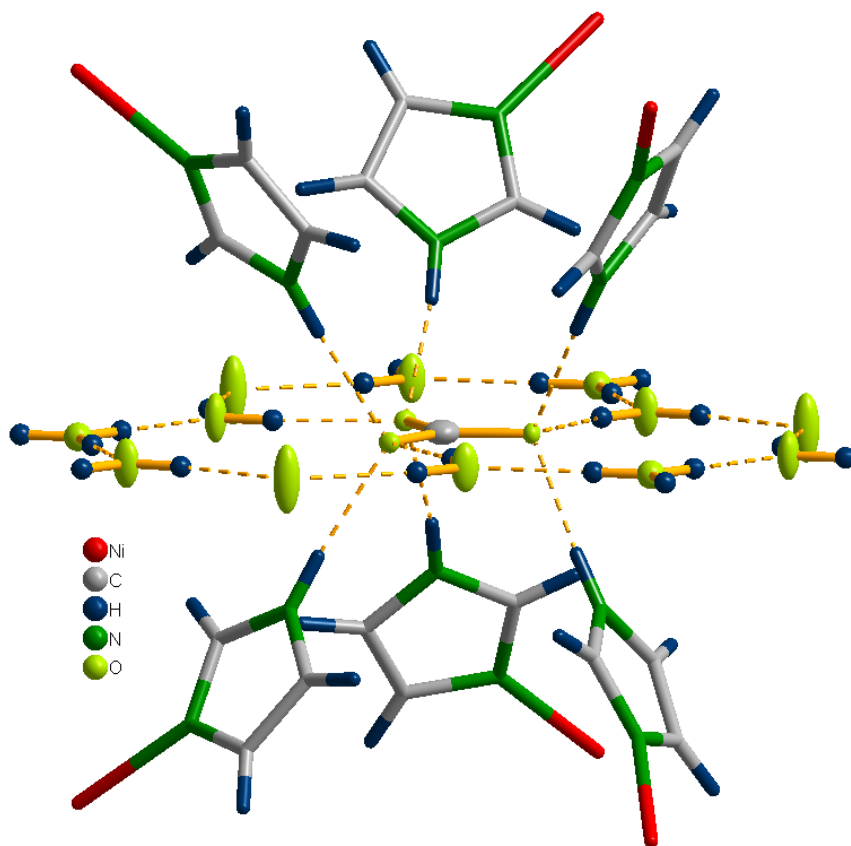


Figura 3.6. Ambiente de coordinación y celda unitaria para las estructuras Cu-Fe y Ni-Fe.

La celda unitaria se ilustra en figura 3.6b. Dentro de ella existen un total de dos fórmula unidad, formando octantes que se encuentran ocupados en su mayoría por moléculas de agua zeolítica (esferas violeta). Las cavidades estructurales se comunican por pequeñas ventanas de aproximadamente 4.5 Å, formadas por cuatro cadenas Fe-C-N-T (T=Ni, Cu).

§ 4.4 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Zinc

Los hexacianometalatos de los metales de transición usualmente se encuentran en coordinación octaédrica [Ludi & Gudel, 1973]. Sin embargo, el zinc es la excepción. Se ha reportado en muchos casos Zn^{2+} cristalizando en el sistema hexagonal [Gravereau, et al, 1982; Garnier & Gravereau, 1983] coordinado tetraédricamente con cuatro nitrógenos de los ligandos CN. Tal coordinación ofrece una relativamente alta estabilidad térmica de esos materiales y también brinda interesantes topologías de poro, ya que ambos centros metálicos tienen saturada su esfera de coordinación con átomos del grupo CN.

El hexacianoferrato de zinc, que es el objeto de estudio de esta sección, se encontró que también cristaliza en el sistema hexagonal con el átomo de zinc en coordinación tetraédrica, pero en este caso está coordinado con tres nitrógenos del grupo CN y un oxígeno de la molécula de agua. Tal coordinación satisface la relación $2Zn:1Fe$. A continuación se muestran los detalles.

El indexado se llevo a cabo mediante el programa DICVOL, tomando los primeros veintidós picos del difractograma. Se encontró, con figuras de merito $M(21)=103$ y $F(21)=87$, una celda unitaria de dimensiones $a=b=7.59 \text{ \AA}$, $c=5.74 \text{ \AA}$, en el sistema cristalino hexagonal. Dada las excelentes figuras de merito, resultó casi evidente que la celda asignada era la correcta.

Esta información fue utilizada en el fichero de entrada del programa FULLPROF, a fin de refinar por el método de Le Bail el cero instrumental, el fondo, los parámetros de perfil de pico, de celda y de asimetría. Una vez refinados estos parámetros, se efectuó una búsqueda mediante ausencias sistemáticas de los posibles grupos espaciales. Se encontraron ocho resultados, de los cuales cinco fueron no centrosimétricos ($P3$, $P312$, $P321$, $P3m1$, $P31m$) y 3 fueron centrosimétricos ($P-3$, $P-31m$, $P-3m1$). Tomando en cuenta la multiplicidad de cada grupo espacial, se optó por empezar la determinación estructural con los grupos centrosimétricos.

Se efectuó la extracción de intensidades en paralelo para los grupos seleccionados. Esta información fue ingresada en el fichero de entrada del programa SHELX para correrlo en el modo de método de Patterson. El único grupo espacial que arrojó posiciones atómicas con

sentido físico fue el P-3. Esta primera etapa de localización de átomos proporcionó las posiciones iniciales para los centros metálicos. Con esta información en mano se comenzó el refinamiento Rietveld en el Programa FULLPROF.

En una segunda etapa de búsqueda de posiciones atómicas, se encontraron mediante síntesis de Fourier nuevas posiciones. Mediante la visualización de las mismas en el programa DIAMOND y efectuando un análisis cuidadoso, se pudo determinar que pertenecían a los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Estas fueron añadidas al fichero de entrada del programa FULLPROF para ser refinadas.

Al incluir estas nuevas posiciones, las intensidades del patrón calculado se aproximaron significativamente al patrón experimental. Fue entonces necesaria la restricción de las distancias Fe-C y C-N dentro de un cierto intervalo, tomando en cuenta los resultados reportados para compuestos análogos. Al no tener en cuenta estas restricciones se obtuvieron distancias sin sentido físico.

El refinamiento de este modelo estructural condujo a un buen ajuste del patrón calculado al experimental. Sin embargo, de los análisis de TG, se sabía que debería haber un poco más agua de la calculada, por lo que se procedió a una nueva síntesis de Fourier, cuyo resultado arrojó una nueva posición atómica muy cercana a la del agua ya incluida, por lo que se pudo deducir que se trataba de agua enlazada por puentes de hidrógeno.

La inclusión de esta molécula de agua, mejoró ligeramente las figuras de mérito del ajuste y estableció una concordancia total con los resultados de TG y otras técnicas experimentales complementarias, por lo que se pudo concluir que el modelo estaba terminado. Los resultados del refinamiento Rietveld quedan resumidos en la tabla 3.6 y figura 3.7.

Tabla 3.6. Refinamiento Rietveld para Zn-Fe

	Zn ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O
Celda unitaria	
Grupo espacial	P -3 [147]
Parámetros de celda (Å)	a=b=7.5843(8) c=5.7387(1) γ=120°
Volumen (Å ³)	285.88(1)
Z	1
Refinamiento	
Puntos experimentales	3001
Reflexiones efectivas	44
Distancias restringidas	2
Parámetros refinados	
De perfil	9
Estructurales	18
Figuras de mérito	
R _{exp}	7.49
R _{wp}	11.00
RB	2.87
S	1.47

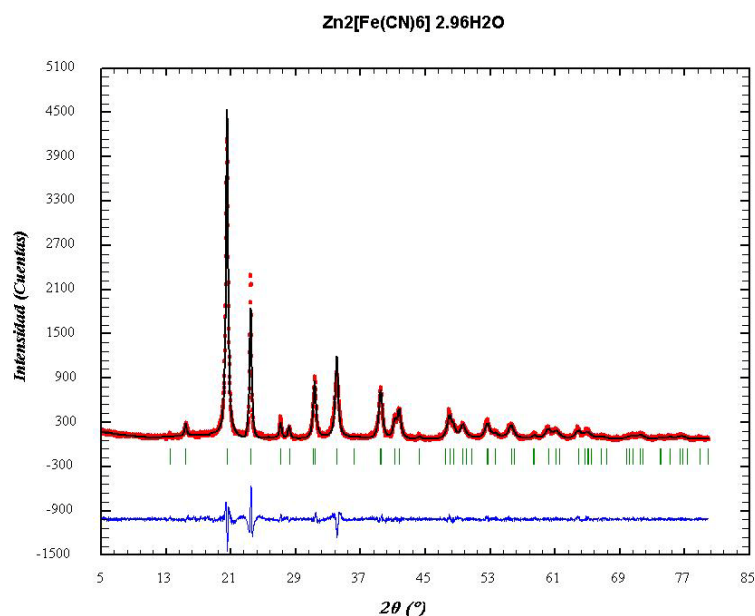


Figura 3.7. Ajuste por el método de Rietveld para Zn-Fe. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia de los dos anteriores.

La tabla 3.7 muestran los detalles estructurales para Zn-Fe. Mediante el método de Patterson se ubicaron los centros metálicos, quedando el átomo de hierro en el sitio 1a (0,0,0) y el átomo

de zinc en el sitio 2d (1/3, 2/3, 0.40). Las posiciones de carbono nitrógeno y oxígeno fueron encontradas por síntesis de Fourier. En este modelo las ocupaciones fueron fijadas a la ocupación máxima para el sitio correspondiente, excepto para el oxígeno O2, que corresponde al agua zeolítica.

Tabla 3.7. Detalles estructurales para Zn-Fe

Estructura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Zn ₂ [Fe(CN) ₆] \cdot xH ₂ O						
Fe	1a	0	0	0	2.96(2)	1
Zn	2d	0.3333	0.6667	0.4000(8)	3.28(9)	1
C	6g	0.1292(9)	0.2375(3)	0.1906(1)	3.08(2)	1
N	6g	0.2210(6)	0.3806(7)	0.3006(4)	3.08(2)	1
O1	2d	0.3333	0.6667	0.7766(7)	3.69(1)	1
O2	6g	0.1737(7)	0.4952(4)	0.8061(8)	3.69(1)	0.1546(6)

La figura 3.8a muestra la coordinación de los centros metálicos. Por un lado el hierro se encuentra coordinado octaédricamente con seis carbonos de los ligandos CN, mientras que el zinc esta en coordinación tetraédrica con tres de nitrógenos y un oxígeno, lo que provoca que el tetraedro se encuentre alargado (aproximadamente 0.07 Å) en la dirección del oxígeno. Es decir, el zinc tiene una interacción con los nitrógenos un poco más fuerte de la que tiene con el oxígeno.

En la figura 3.8b podemos observar el acomodamiento atómico dentro de la celda unitaria (a=b=7.58 Å, c=5.74 Å, vol=285.48 Å³). Existen un total de dos átomos de zinc y uno de hierro, dando como resultado una fórmula unidad por celda. Dado que la distancia entre los metales es de 4.94 Å, no es suficiente para alojar al ligando CN, provocando que los ángulos de enlace Fe-C-N y Zn-N-C sean de 174.57 ° y 157.71 °, respectivamente.

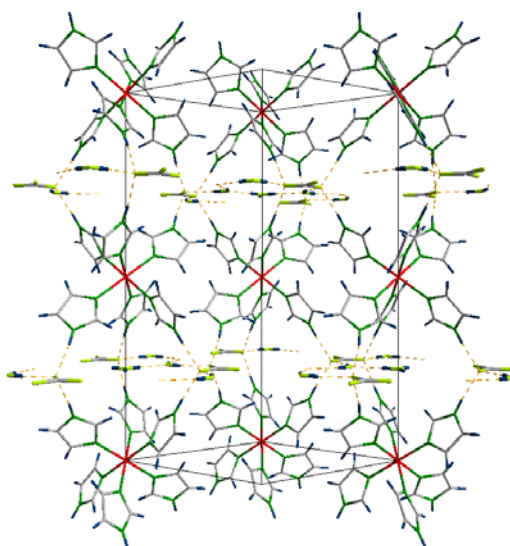


Figura 3.8. Ambiente de coordinación de los centros metálicos y celda unitaria para Zn-Fe.

La figura 3.9 exhibe el panorama poroso de la estructura Zn-Fe. Dado que la esfera de coordinación del átomo de zinc se encuentra formada por tres átomos de nitrógeno y uno de oxígeno, esto causa que no sea posible formar poros cerrados, sino solamente canales rectangulares paralelos a los ejes a , b , c . Los canales vistos desde los ejes a y b son equivalentes.

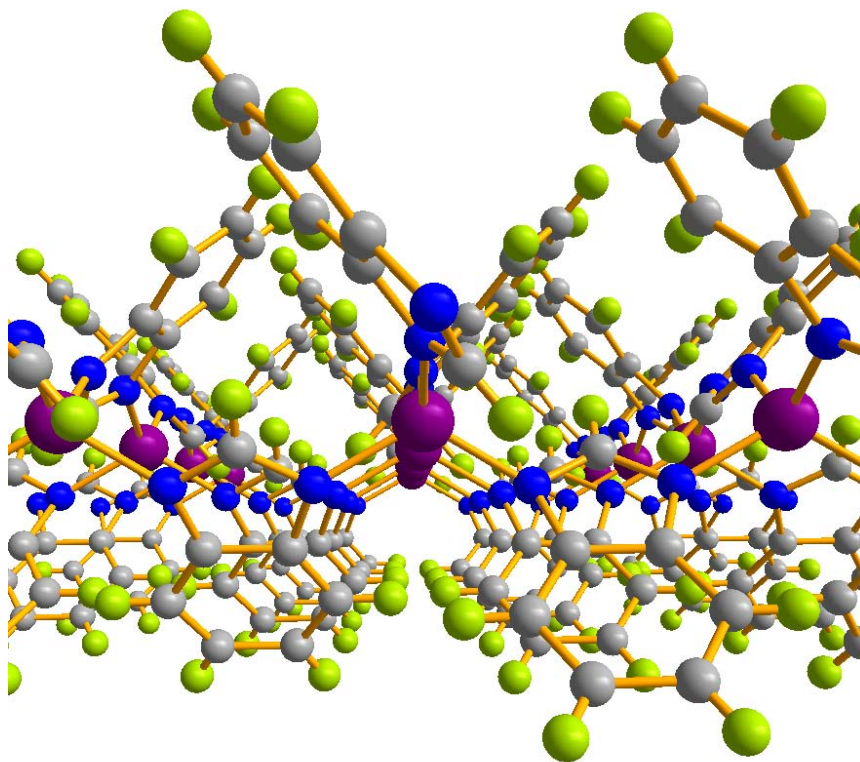


Figura 3.9. Ambiente poroso de la estructura Zn-Fe.

Conclusiones Parciales

- En este capítulo fueron estudiadas cuatro composiciones: $T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ ($T=Co, Ni, Cu, Zn$), encontrándose tres diferentes estructuras cristalinas con empaquetamientos atómicos y topologías de poro muy variadas.
- La estructura $Co_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ se encontró cristalizando en el sistema monoclinico $P2_1/m$, presentando una estructura de capas apiladas, donde el cobalto exhibe una coordinación tanto tetraédrica como octaédrica. Las capas permanecen unidas a través puentes de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas y débilmente coordinadas.
- Las composiciones $T_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ ($T=Ni, Cu$) fueron resueltas y refinadas satisfactoriamente dentro del sistema cristalino cúbico en el grupo espacial $Pm-3m$. Dichas composiciones presentan una estructura porosa formada a partir del 50% de vacancias del bloque molecular $Fe(CN)_6$.
- La estructura $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$ cristalizó en el sistema hexagonal $P-3$, presentando al zinc en coordinación tetraédrica con tres átomos de nitrógeno del ligando ciano y un átomo de oxígeno de una molécula de agua.

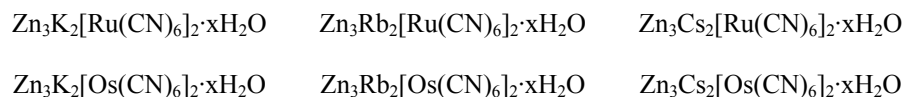
CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN TETRACIANONIQUELATOS

§ 5.1 Coordinación Tetraédrica en Tetracianoniquelatos de Zinc

Los metales de transición involucrados en los hexacianometalatos, usualmente son encontrados en coordinación octaédrica. La excepción corresponde a las fases de zinc hexagonales, donde se ha reportado que los hexacianoferratos (II) de zinc, $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($A=Na, K, Cs$) cristalizan en el sistema hexagonal R-3c [Gravereau & Garnier, 1982; Garnier & Gravereau, 1983], mostrando una coordinación tetraédrica con cuatro átomos de nitrógeno del ligando CN.

Estos sólidos exhiben una estructura cristalina interesante debido a que su enrejado poroso tridimensional se encuentra formado por la unión de poliedros FeC_6 y ZnN_4 , a través de los grupos CN. De tal forma que se obtienen sólidos microporosos que presentan una alta estabilidad térmica, debido a que los centros metálicos tienen saturada su esfera de coordinación con átomos del ligando CN. El catión de intercambio A^+ y las moléculas de agua se encuentran localizadas en las cavidades elipsoidales resultantes del ensamblaje.

Con el objetivo continuar explorando la coordinación tetraédrica del zinc en otros hexacianometalatos, se sintetizaron $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($A=K, Rb, Cs$; $M=Ru, Os$), generando de esta manera 6 posibles composiciones:



las cuales son objeto de estudio de este capítulo.

§ 5.2 Determinación Estructural

Una caracterización preliminar por EDS reveló que las muestras no presentan contaminante alguno ni residuos de los reactivos empleados para su síntesis. Así mismo, EDS permitió estimar la relación atómica de los metales involucrados, encontrándose una relación aproximada de $3\text{Zn}:2\text{A}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) y $3\text{Zn}:2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$), lo cual concuerda con la fórmula química esperada.

En la etapa de indexado fueron tomados los primeros 20 a 25 picos de los difractogramas. Se encontró, con buenas figuras de mérito, que todas las composiciones pertenecen al sistema cristalino hexagonal, con parámetros de celda $a=b\approx 12.8 \text{ \AA}$, $c\approx 32.6 \text{ \AA}$. Basándose en este hecho, se propuso que las composiciones sean isoestructurales a $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Gravereau & Garnier, 1982].

Para llevar a cabo tal fin, se hizo un ajuste preliminar por el método de Le Bail del cero instrumental, el fondo, los parámetros de perfil de pico, de celda y de asimetría. Esto fue efectuado tomando el grupo espacial reportado para dicha estructura (R-3c). El fondo fue ajustado mediante interpolación lineal entre un conjunto de puntos con alturas refinables. Para el modelamiento del perfil de pico se usó la función pseudo-voigt.

§ 5.3 Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld.

El modelo estructural de $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ proporcionó las posiciones iniciales de los átomos, los factores térmicos y de ocupación. Las distancias M-C ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$) y C-N fueron restringidas a tomar valores dentro de cierto intervalo, considerando resultados reportados en la literatura para compuestos análogos [Gravereau & Garnier, 1982; Garnier & Gravereau, 1983]. Al no tener en cuenta estas restricciones, el refinamiento convergía hacia distancias y ángulos sin sentido físico, sin que ello mejorara la calidad del ajuste, lo cual demuestra la necesidad de mantener las mismas.

El refinamiento de este modelo estructural condujo a un buen ajuste del patrón calculado al experimental. Los detalles se presentan en la tabla 4.1 y figura 4.1.

Tabla 4.1. Detalles del refinamiento estructural por el método de Rietveld para las 6 composiciones

	Zn ₃ K ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	Zn ₃ Rb ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	Zn ₃ Cs ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O
<u>Celda unitaria</u>			
Grupo espacial	R-3c [167]	R-3c [167]	R-3c [167]
Parámetros de celda (Å)	a=b=12.8759(1) c=32.6814(6) γ=120°	a=b=12.8296(5) c=33.0563(1) γ=120°	a=b=12.7886(2) c=33.4553(1) γ=120°
Volumen (Å ³)	4692.32(6)	4712.10(2)	4738.52(4)
Z	6	6	6
<u>Refinamiento</u>			
Puntos experimentales	3801	3801	3801
Reflexiones efectivas	167	254	181
Distancias restringidas	4	4	4
<i>Parámetros refinados</i>			
De perfil	9	9	9
Estructurales	40	40	40
<i>Figuras de mérito</i>			
Rexp	5.15	6.03	4.07
Rwp	10.03	9.68	7.49
RB	6.08	11.2	8.95
S	1.95	1.61	1.84
	Zn ₃ K ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	Zn ₃ Rb ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O	Zn ₃ Cs ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·xH ₂ O
<u>Celda unitaria</u>			
Grupo espacial	R-3c [167]	R-3c [167]	R-3c [167]
Parámetros de celda (Å)	a=b=12.8709(5) c=32.6447(6) γ=120°	a=b=12.8289(2) c=32.9920(5) γ=120°	a=b=12.7830(7) c=33.5318(1) γ=120°
Volumen (Å ³)	4683.44(4)	4702.40(5)	4745.24(1)
Z	6	6	6
<u>Refinamiento</u>			
Puntos experimentales	3801	3801	3801
Reflexiones efectivas	179	241	202
Distancias restringidas	4	4	4
<i>Parámetros refinados</i>			
De perfil	9	9	9
Estructurales	40	40	40
<i>Figuras de mérito</i>			
Rexp	6.32	7.10	4.01
Rwp	11.2	12.2	7.28
RB	5.62	7.39	9.36
S	1.78	1.72	1.82

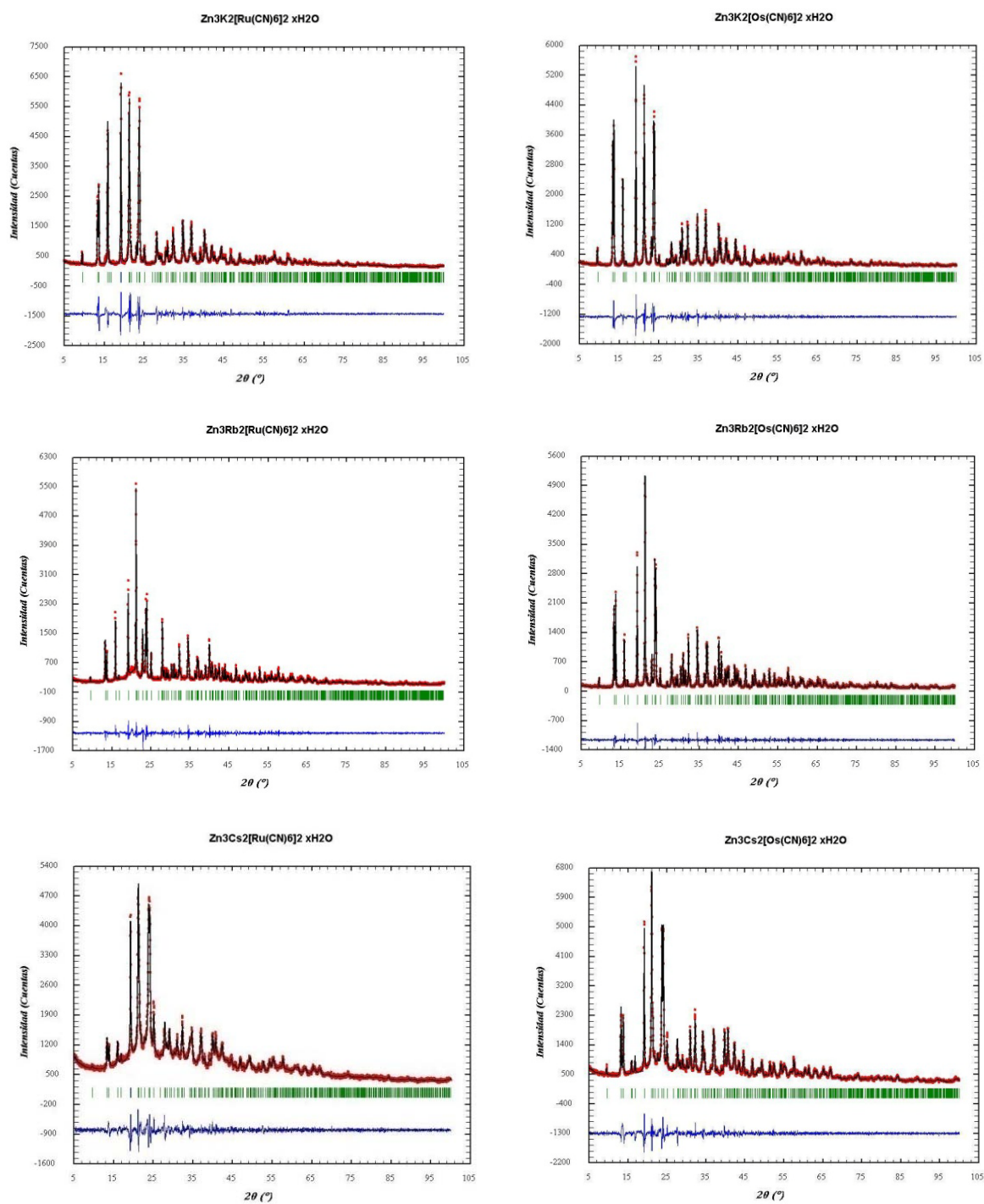


Figura 4.1. Ajuste por el método de Rietveld de las composiciones estudiadas. Se muestra el patrón experimental (rojo), el calculado (negro) y la diferencia (azul).

En la tabla 4.1 se pueden apreciar los detalles más relevantes del refinamiento Rietveld. Las estructuras cristalizaron en el grupo espacial R-3c, con parámetros de celda $a=b\approx 12.8 \text{ \AA}$, $c\approx 32.6 \text{ \AA}$ y volumen $\approx 4700 \text{ \AA}^3$. Fueron restringidas 4 distancias, se refinaron 9 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros celda, forma y asimetría) y 40 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación. La bondad del ajuste oscila entre 1.32 y 1.90, lo cual es aceptable dada la cantidad de parámetros refinados y la complejidad de las estructuras.

Tabla 4.2. Posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación para los hexacianometalatos estudiados

Estructura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Zn₃K₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2909(4)	0.25	3.51(8)	0.5
Ru	12c	0	0	0.1448(2)	2.29(5)	0.3333
C1	36f	0.0268(4)	0.1279(5)	0.1809(9)	3.36(6)	1
N1	36f	0.0396(5)	0.2091(8)	0.1996(5)	3.36(6)	1
C2	36f	0.1311(1)	0.1057(8)	0.1105(5)	3.36(6)	1
N2	36f	0.2213(3)	0.1828(8)	0.0990(1)	3.36(6)	1
K	36f	0.0095(5)	0.2436(9)	0.4662(1)	10.71(5)	0.334(2)
O1	36f	0.0930(3)	0.4292(9)	0.3786(6)	12.48(7)	0.405(7)
O2	36f	0.0159(4)	0.1296(3)	0.0271(2)	12.48(7)	0.399(1)
O3	36f	0.0117(1)	0.4081(3)	0.2945(8)	12.48(7)	0.365(2)
Zn₃K₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2872(4)	0.25	2.94(2)	0.5
Os	12c	0	0	0.1444(1)	2.45(8)	0.3333
C1	36f	0.0356(1)	0.1340(1)	0.1791(3)	2.67(3)	1
N1	36f	0.0388(9)	0.2051(8)	0.2013(2)	2.67(3)	1
C2	36f	0.1231(6)	0.1008(5)	0.1065(2)	2.67(3)	1
N2	36f	0.2131(1)	0.1651(2)	0.0908(1)	2.67(3)	1
K	36f	0.0255(8)	0.2335(5)	0.4775(1)	9.59(3)	0.334(1)
O1	36f	0.0636(4)	0.4219(3)	0.3787(8)	11.70(1)	0.472(1)
O2	36f	0.0261(8)	0.4172(1)	0.2026(5)	11.70(1)	0.390(4)
O3	36f	0.0046(9)	0.1439(4)	0.4738(9)	11.70(1)	0.324(1)

Tabla 4.2. Continuación

Estructura	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Zn₃Rb₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2885(8)	0.25	3.08(7)	0.5
Ru	12c	0	0	0.1464(6)	2.16(6)	0.3333
C1	36f	0.0189(9)	0.1273(1)	0.1818(8)	2.41(2)	1
N1	36f	0.0303(8)	0.2035(5)	0.2033(7)	2.41(2)	1
C2	36f	0.1371(7)	0.1191(9)	0.1170(8)	2.41(2)	1
N2	36f	0.2200(4)	0.1803(8)	0.0974(9)	2.41(2)	1
Rb	36f	0.0157(7)	0.2354(2)	0.0287(8)	10.31(1)	0.329(1)
O1	36f	0.0393(8)	0.3440(1)	0.3839(2)	11.68(7)	0.480(9)
O2	36f	0.0560(6)	0.1361(8)	0.0064(6)	11.68(7)	0.335(9)
O3	36f	0.0247(1)	0.4890(2)	0.1938(2)	11.68(7)	0.301(6)
Zn₃Rb₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2892(1)	0.25	2.76(7)	0.5
Os	12c	0	0	0.1462(1)	2.34(2)	0.3333
C1	36f	0.0185(2)	0.1276(5)	0.1810(5)	2.50(5)	1
N1	36f	0.0310(1)	0.2020(8)	0.2033(7)	2.50(5)	1
C2	36f	0.1369(4)	0.1152(4)	0.1160(3)	2.50(5)	1
N2	36f	0.2175(9)	0.1826(8)	0.0967(8)	2.50(5)	1
Rb	36f	0.0169(4)	0.2285(8)	0.0299(2)	11.51(2)	0.330(7)
O1	36f	0.0393(1)	0.3697(4)	0.3845(8)	12.58(2)	0.499(1)
O2	36f	0.0539(7)	0.1523(9)	0.0080(1)	12.58(2)	0.355(6)
O3	36f	0.0223(7)	0.4305(8)	0.2071(6)	12.58(2)	0.283(5)
Zn₃Cs₂[Ru(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2912(7)	0.25	3.07(2)	0.5
Ru	12c	0	0	0.1475(1)	2.16(1)	0.3333
C1	36f	0.0296(5)	0.1294(7)	0.1851(2)	2.23(3)	1
N1	36f	0.0298(1)	0.2009(8)	0.2060(4)	2.23(3)	1
C2	36f	0.1458(1)	0.1108(5)	0.1180(5)	2.23(3)	1
N2	36f	0.2136(1)	0.1782(6)	0.0955(5)	2.23(3)	1
Cs	36f	0.0127(3)	0.2420(3)	0.0351(1)	10.79(1)	0.322(5)
O1	36f	0.0014(2)	0.3450(3)	0.0648(2)	11.62(4)	0.422(5)
O2	36f	0.0905(6)	0.2928(5)	0.2072(7)	11.62(4)	0.351(4)
O3	36f	0.0436(2)	0.1455(9)	0.0308(5)	11.62(4)	0.329(4)
Zn₃Cs₂[Os(CN)₆]₂·xH₂O						
Zn	18e	0	0.2954(7)	0.25	3.22(3)	0.5
Os	12c	0	0	0.1481(3)	1.98(2)	0.3333
C1	36f	0.0228(1)	0.1281(9)	0.1833(3)	2.41(7)	1
N1	36f	0.0230(4)	0.2036(7)	0.2021(9)	2.41(7)	1
C2	36f	0.1345(2)	0.1096(6)	0.1158(3)	2.41(7)	1
N2	36f	0.2107(8)	0.1748(7)	0.0948(9)	2.41(7)	1
Cs	36f	0.0145(6)	0.2541(8)	0.0345(4)	9.99(6)	0.329(3)
O1	36f	0.0106(7)	0.3398(3)	0.0643(7)	10.79(4)	0.455(1)
O2	36f	0.0363(8)	0.1688(4)	0.5015(8)	10.79(4)	0.379(4)
O3	36f	0.0365(4)	0.2274(9)	0.2098(1)	10.79(4)	0.250(4)

En este modelo estructural, el metal interno se encuentra ubicado en el sitio 12c con ocupación de 1/3, mientras que el átomo de zinc se encuentra en el sitio 18e con ocupación de 1/2. Los ligandos carbono y nitrógeno están situados en la posición más general de ese grupo espacial (36f) con ocupación unitaria. Por otro lado el catión de intercambio (K, Rb, Cs) y las moléculas de agua son especies no coordinadas en la estructura, situadas en 36f dentro de los poros.

Los factores térmicos fueron refinados usando un orden de refinamiento para los átomos de carbono y nitrógeno de los grupos ciano, y otro orden para los átomos de oxígeno de las moléculas de agua. Solo se refinaron las ocupaciones del catión de intercambio y las moléculas de agua.

En la figura 4.2 se puede apreciar el ambiente de coordinación de los centros metálicos. El zinc se encuentra en coordinación tetraédrica enlazado con 4 átomos de nitrógeno a una distancia aproximada de 1.97 Å, formando ángulos N-Zn-N alrededor de 105.8°, mientras que el metal interno está en coordinación octaédrica con 6 átomos de carbono a una distancia aproximada de 1.91 Å, formando ángulos C-Ru-C alrededor de 90°.

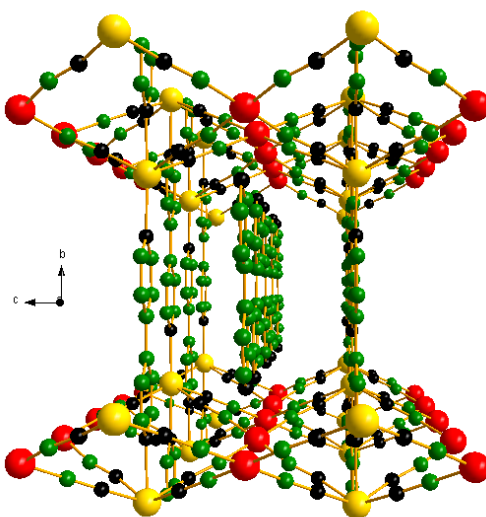
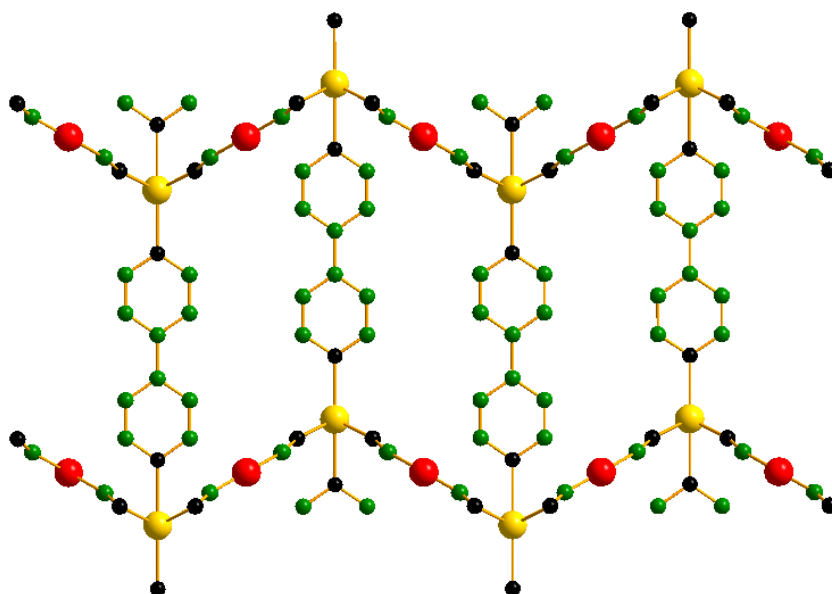


Figura 4.2. Ambiente de coordinación de los centros metálicos (M=Ru, Os).

La figura 4.3 muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria vista desde los ejes a (izquierda) y b (derecha). En ambos casos se puede notar la presencia de ventanas, las cuales son evidencia de la porosidad de estos materiales. Los detalles se discuten en la siguiente sección.



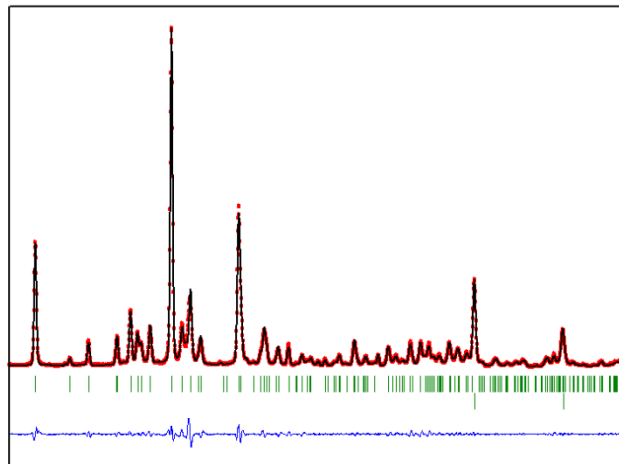


Figura 4.3. Empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria.

§ 5.4 Topología y Propiedades de la Estructura Porosa

La estructura cristalina de estos sólidos puede ser considerada como el ensamble, a través de los grupos CN, de octaedros MC_6 y tetraedros ZnN_4 para formar un enrejado poroso en tres dimensiones. Desde otro punto de vista, puede ser considerada como el ensamblaje del bloque molecular octaédrico $M(CN)_6$ enlazado por átomos de Zn a través del átomo de N en una coordinación tetraédrica.

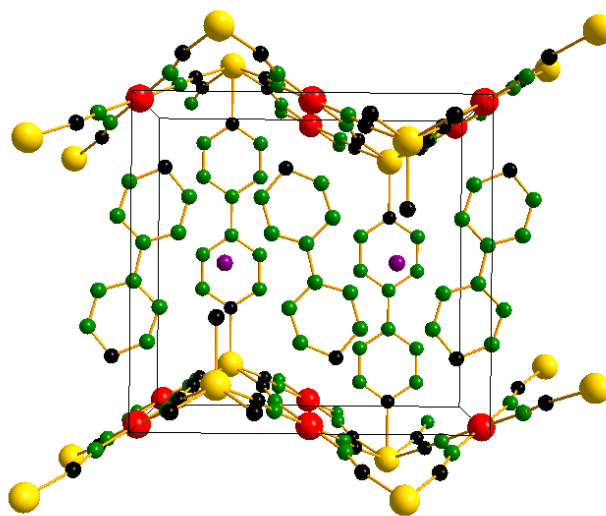


Figura 4.4. Cavidad aislada con geometría elíptica, formada en el empaquetamiento estructural. Se observan en su superficie 8 octaedros MC_6 y 12 tetraedros ZnN_4 . Las esferas grises representan al catión de intercambio (K, Rb Cs), mientras que las esferas azules representan átomos oxígeno de las moléculas de agua.

El zinc se encuentra coordinado tetraédricamente con átomos de nitrógeno en dos posiciones cristalográficas diferentes (ver tabla 4.2). Esto causa que en el refinamiento las distancias Zn-N sean ligeramente distintas, es decir, que el tetraedro se encuentra deformado. Este hecho y la diferencia del número de coordinación de los centros metálicos involucrados, conducen a la formación de cavidades elípticas relativamente largas de aproximadamente $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, las cuales permanecen comunicadas por ventanas elípticas abiertas de aproximadamente 5 \AA en su eje mayor. La superficie de las cavidades se encuentra formada por ocho octaedros MC_6 y 12 tetraedros ZnN_4 , y puesto que estos bloques están compartidos con las cavidades vecinas, la cantidad de unidades fórmula por cavidad es dos.

En el interior del poro se encuentra el catión de intercambio (K, Rb, Cs) coordinado con moléculas de agua, las cuales a su vez se encuentran enlazadas por puentes de hidrógeno con

otras. Este hecho se ilustra en la figura 4.4 mediante esferas grises (catión de intercambio) y esferas azules (moléculas de agua).

Conclusiones Parciales

- En este capítulo fue identificada la coordinación tetraédrica para el átomo de zinc en las 6 composiciones de hexacianoferratos (II) estudiadas. Se encontró que estas estructuras cristalizan en el sistema cristalino hexagonal, con grupo espacial R-3C.
- Se refinaron a partir de los patrones de DRX, empleando el método de Rietveld, las estructuras $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (A=K, Rb, Cs; y M=Ru, Os), cuya estructura cristalina no había sido reportada.
- Se encontró que estas estructuras presentan un enrejado poroso formado a partir de cavidades elípticas relativamente largas de aproximadamente $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, las cuales permanecen comunicadas por ventanas elípticas abiertas de aproximadamente 5 \AA en su eje mayor.

CONCLUSIONES

- A partir de patrones de difracción de rayos X en polvos y monocristales, se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas de 20 nuevas composiciones, en 13 de las cuales fue identificada la coordinación tetraédrica del zinc. En las restantes se observa una coordinación octaédrica para ambos metales ensambladores.
- La estructura $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se encontró cristalizando en el sistema monoclinico $\text{P2}_1/\text{m}$, presentando una estructura de capas apiladas, donde el cobalto exhibe una coordinación tanto tetraédrica como octaédrica. Las capas permanecen unidas a través puentes de hidrógeno entre moléculas de agua coordinadas y débilmente coordinadas.
- Las composiciones $\text{T}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{T}=\text{Ni}, \text{Cu}$) fueron resueltas y refinadas satisfactoriamente dentro del sistema cristalino cúbico en el grupo espacial Pm-3m . Dichas composiciones presentan una estructura porosa formada a partir del 50% de vacancias del bloque molecular $\text{Fe}(\text{CN})_6$.
- La estructura $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cristalizó en el sistema hexagonal P-3 , presentando al zinc en coordinación tetraédrica con tres átomos de nitrógeno del ligando ciano y un átomo de oxígeno de una molécula de agua.
- Se refinaron a partir de los patrones de DRX, empleando el método de Rietveld, las estructuras $\text{Zn}_3\text{A}_2[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; y $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$), cuya estructura cristalina no había sido reportada.

- Se encontró que estas estructuras presentan un enrejado poroso formado a partir de cavidades elípticas relativamente largas de aproximadamente $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, las cuales permanecen comunicadas por ventanas elípticas abiertas de aproximadamente 5 \AA en su eje mayor.

RECOMENDACIONES

- Continuar aplicando las metodologías validadas y potencializadas en la tesis a la resolución y el refinamiento de estructuras cristalinas de otros materiales moleculares, contribuyendo de esta manera a sistematizar el conocimiento en torno a dichos materiales.
- Ampliar los estudios de transiciones estructurales de los materiales estudiados, tanto a bajas como a altas temperaturas, empleando para ello una cámara de temperatura de He de circuito cerrado y una fuente de luz sincrotrón.
- Extender el conjunto de las metodologías desarrolladas a otras familias de sólidos nanoporosos de interés en nuevas tecnologías energéticas, en particular para el almacenamiento de hidrógeno molecular y otras pequeñas moléculas de importancia tales como metano, dióxido de carbono, etc.
- Desarrollar otros procedimientos para resolver y refinar estructuras cristalinas, como el uso de nuevos algoritmos para la extracción de la información estructural relevante de un patrón de difracción en polvos. Otro ejemplo es el uso de la función de distribución radial, la cual es capaz de brindar información sobre las distancias interatómicas, ofreciendo finos detalles estructurales, especialmente para el caso de enrejados porosos de metales pesados.

REFERENCIAS

- Boultif, A. & D. Louër *J. Appl. Cryst.*, (1991), 24, 987-993.
- Branderburg, K. & H. Putz, *Diamond V 3.1*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (2006).
- Cheetham, A. K., *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993).
- Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.*, (1999), 32, 837-838.
- Fernández-Bertrán, J. F., M. P. Hernández, E. Reguera, H. Yee-Madeira, J. Rodríguez, A. Paneque & J. C. Llopiz, *J. Phys. Chem. Sol.*, (2006), 67, 1612-1617.
- Ferreira, F. F., E. Granado, W. Carvalho, S. W. Kycia, D. Bruno & R. Droppa, *J. Synchrotron Rad.*, (2006), 13, 46-53.
- Gentil, L. A., E. J. Baran & P. J. Aymonomo, *Z. Naturforsch.*, (1968), 23b, 1264.
- Giacovazzo, C., A. Altomare, M. C. Burla, B. Carozzini, G. L. Casciaro, A. Gugliardi, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford Science Pub., Oxford (2002).
- Le Bail, A., H. Duroy & J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, (1988), 23, 447-452.
- Le Bail, A., *European Powder Diffraction*, (2001), 2, 65-70.
- Macrae, C. F., P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towles & J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, (2006), 39, 453-457.
- Park, K. S., Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe & O. M. Yagui, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (2006), 103, 10186-10191.
- Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Suite 2009*, Institute Leon Brillouin, Sclay France (2009).
- Salvadeo, P. G., *Gazz. Chim. Ital.*, (1959), 89, 2184.
- Sheldrick, G. M., *Program for Crystal Structure Determination*, Institute fur Anorganic Chemie, Goettingen (1997).
- Werner, P. E., L. Eriksson & M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, (1985), 18, 367-370.
- Wu, H., W. Zhou & T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, (2007), 129, 5314-5315.

- Young, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1992).
- Smith, G. S. & R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, (1979), 12, 60.
- Wolff, P. M., *J. Appl. Cryst.*, (1968), 1, 108.
- Engel, G. E., S. Wilke, O. König, K. D. M. Harris & F. J. J. Leusen, *J. Appl. Cryst.*, (1999), 32, 1169-1179.
- David, W. I. F., K. Shankland, J. van de Streek, E. Pidcock, W. D. S. Motherwell & J. C. Cole, *J. Appl. Cryst.*, (2006), 39, 910-915.
- Altomare, A., R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni, & R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.* (2004), 37, 1025-1028.
- Shankland, K., W. I. F. David & T. Csoka, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, (1997), 212, 550-552.
- Hawking, S., *A Brief History of Time: From the Big Bang to Black Holes*, Batam Dell Publishing Group, London (1988).
- Beurskens, P. T., G. Beurskens, R. D. Gelder, S. García-Granada, R. O. Gould, R. Israel & J. M. M. Smits, *The DIRDIF-99 Program System*, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen (1999).
- Burla, M. C., M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna & D. J. Viterbo, *Appl. Cryst.*, (1988), 21, 571.
- Giacovazzo, C. *Fundamentals of Crystallography*, I. U. Cr. & O. U. P.: Oxford, U K (1992).
- Stout, G. H. & L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide*, John Wiley & Sons, New York (1989).
- Kirkpatrick, S., C. D. Gellat & M. P. Vecchi, *Science*, (1983), 220, 671.
- Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, (1969), 2, 65.
- Young, R. A., P. E. Mackie & R. B. von Dreele, *J. Appl. Cryst.*, (1977), 10, 262.
- Chernyshev, V. V., *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, (2001), 50, 12, 2272-2292.
- Real, J. A., A. B. Gaspar, V. Niel & M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, (2003), 236, 121.
- Cepas, O., R. H. McKenzie & J. Merino, *Phys. Rev. B.*, (2002), 65, 100502.

- Thomas, K. M., *Catalysis Today*, (2007), 120, 389-398.
- Zhao, Y., Y. K. Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben & S. B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, (2005), 94, 155504, 1-4.
- Rayner, J. H. & H. M. Powell, *J. Chem Soc.*, (1952), 319.
- Iwamoto, T., T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto & Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, (1968), 2, 3, 313.
- Arnold, H., M. I. Arroyo, E. F. Bertaut, et al, *International Tables for Crystallography, Vol. A*, Springer, Norwell (2005).
- Gavrilenko, E., D. García & B. Calvo, *Crystallography Tutorials*, John Willey & Sons, UNED (2002).
- Muller, P., R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider & M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement*, Oxford University Press, New York (2006).
- Reguera, L., C. P. Krap., J. Balmaseda & E. Reguera, *J. Phys Chem.*, (2008), 112, 10490-10501.
- Reguera, L., C. P. Krap., J. Balmaseda & E. Reguera, *J. Phys Chem.*, (2008), 112, 15893-15899.
- Rodríguez-Hernández, J., A. Gómez & E. Reguera, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (2007), 40, 6076-6082.
- Ávila, M., L. Reguera, C. Vargas & E. Reguera, *J. Phys. Chem. Sol.*, (2009), 70, 477-482.
- Ludi, A. & H. U. Güdel, *Struct. Bonding (Berlin)*, (1973), 14, 1-21.
- Herren, F. P. Fisher, A. Ludi & W. Halg, *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 956-959.
- Guinier, A., *X-Ray Diffraction*, Dover Publications: Mineola, New York (1994).
- Rodríguez-Hernández, J., E. Reguera, E. Lima, J. Balmaseda, R. Martínez-García & H. Yee-Madeira, *J. Phys. Chem. Sol.*, (2007), 68, 1630.
- Gravereau, P., E. Garnier & E. Hardy, *Acta Cryst. B*, (1979), 35, 2843.
- Garnier, E., P. Gravereau, K. Ahmadi & A. Hardy, *Rev. Chim. Miner.*, (1984), 21, 144.
- Gravereau, P., E. Garnier & E. Hardy, *Acta Cryst. B*, (1982), 38, 1401.

Garnier, E. & P. Gravereau, *Rev. Chim .Miner.*, (1983), 20, 68.

Chapman, K. W., P. J. Chupas & C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, (2006), 128, 7009.

Goodwin, A. L., M. Calleja, M. J. Conterio, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters & M. G. Tucker, *Science*, (2008), 319, 794.

Reguera, L., J. Balmaseda, L. F. del Castillo & E. Reguera, *J. Phys. Chem. C*, (2008), 112, 5589.

ANEXO 1. EL MÉTODO DE RIETVELD

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Existen una gran cantidad de programas de software que usan este método, como por ejemplo: DBWS [Young & Wiles, 1982], POWSIM [Jansen, *et al*, 1993], GSAS [Larson & Dreele, 2000] Y FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2006], entre otros. En este trabajo de tesis usaremos FULLPROF, dado que el manejo de este programa presenta varias ventajas con respecto a otros, como por ejemplo la facilidad en el manejo de los datos de entrada, la compatibilidad con otros programas, etc.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo S_y , el cual se define como:

donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los factores de estructura , cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

donde:

s es un factor de escala.

k representa el conjunto de índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg.

L_k contiene los factores de Lorentz, factores de polarización y factores de multiplicidad.

φ es una función perfil para la reflexión, además contiene el factor de asimetría.

$2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$.

O_k es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la posición aleatoria deseada.

A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y comúnmente se incluye en el factor de escala.

Y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto.

F_k es el factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

—

donde:

N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos.

f_j es el factor de forma atómico del j -ésimo átomo, corregido para términos reales e imaginarios.

h, k, l son los índices de Miller para la k -ésima reflexión.

x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo.

B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo.

θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que pueden producir un ensanchamiento de las reflexiones,

como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases en forma simultánea.

Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros instrumentales y estructurales, el programa aplica una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de Parámetros que harán la cantidad S tan pequeña como sea posible. Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización.

Factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción

Se pueden distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

1. Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
2. Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
3. Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño y la orientación de los cristalitos y el grado de cristalización.
4. Factores de la medida. Son el método para medición del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunas de esas funciones son descritas a continuación.

Función perfil

Para descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres

parámetros: su posición θ_k , la intensidad I_0 y el ancho total a media altura FWHM. Las funciones perfil más usadas son las siguientes:

a) Gaussiana (G)



b) Lorentziana (L)



c) Pseudo-Voigt (pV)

donde el parámetro de mezcla η , puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ . η se encuentra en el intervalo $0 < \eta < 1$.

d) Pearson VII



donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:



donde los parámetros a refinar son NA , NB y NC .

En las funciones anteriores:

H_k representa el ancho total a media altura FWHM para la k -ésima reflexión.

$$C_G = 4 \ln 2$$

$$C_L = 4$$

$$C_P = [4m(2^{1/m} - 1) / \pi(m - 1/2)]^{1/2}$$

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una función pseudo-voigt que considera una mezcla de funciones Gaussiana y Lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición

aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrito por una función Lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico debidas a factores instrumentales son mejor descritas por una función Gaussiana. A continuación se muestra una función pseudo-voigt con parámetro de gaussianidad $\eta=0.5$.

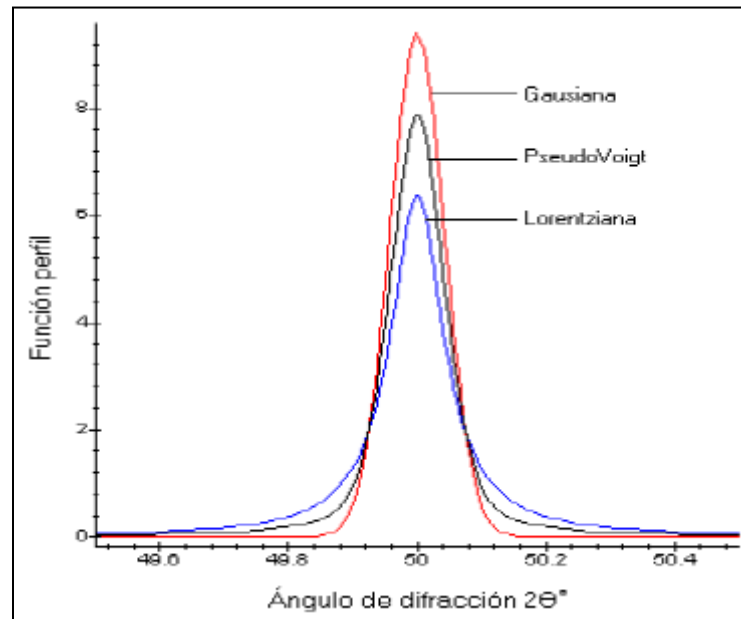


Figura 1 Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta=50^\circ$.

Ancho a media altura

El ancho total a media altura FWHM, ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

donde U , V y W son los parámetros a refinar.

Los valores de FWHM obtenidos en la ecuación anterior son tomados por la función pseudo-voigt para ambas componentes, Gaussiana y Lorentziana.

Tratamiento del fondo

La línea base en un difractograma tiene un comportamiento no lineal el cual se debe principalmente a cinco factores:

1. Dispersión por la muestra, la cual se observa para bajos ángulos 2θ ello cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X.
2. Fluorescencia de la muestra.
3. Presencia de importantes cantidades de material amorfo en la muestra.
4. Dispersión por el sustrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra, siempre que la muestra sea demasiado delgada.
5. Dispersión por el aire el cual tiene efectos significativos para valores pequeños de θ .

El fondo puede ser modelado principalmente de dos maneras. Ya sea por interpolación lineal entre un conjunto de puntos que se seleccionan del patrón de difracción o por función polinomial refinable, típicamente de quinto orden de la forma:

$$\text{---} \quad \text{---}$$

donde:

Bk_j ($j=0, \dots, 5$) son los parámetros a refinar.

b es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio.

Factor de Lorentz-polarización

La expresión para el factor de Lorentz-polarización, que es un factor básicamente debido a la geometría en la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces reflejados y que forma parte de L_k en la ecuación (2), es:

$$\text{---}$$

Asimetría

Como se observa en (4),..., (7), las funciones perfil para los picos en el difractograma, son simétricas alrededor de una posición de Bragg. Sin embargo, experimentalmente se presentan una variedad de efectos instrumentales y de la misma muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X que provoca una pronunciada asimetría en la forma de los picos observados, especialmente en la región de ángulos bajos.

Para solucionar esto, se introduce una función asimétrica con parámetros refinables. También se uso de rendijas Soller para los haces incidente y difractado. Estas rendijas reducen apreciablemente la asimetría a bajos ángulos, además de mejorar la resolución.

Orientación preferencial.

Uno de los problemas que altera la intensidad de los picos de difracción es que los cristales de la muestra en polvo no estén aleatoriamente orientados. Para tal motivo, FULLPROF, al igual que otros programas, implementa la siguiente función de corrección:

Donde G_1 y G_2 son parámetros a refinar y α_k es el ángulo agudo entre el vector del haz dispersado y el eje de orientación preferencial.

De (12) se nota que para $G_1=G_2=0$ no habrá orientación preferencial, mientras que si $G_1>99.0$ el programa genera reflexiones para los hkl paralelos al vector de orientación preferencial.

Estimación de la validez de un ajuste

Los principales criterios numéricos usados en el método de Rietveld para estimar la validez del ajuste son los siguientes:

$$\begin{aligned} & \frac{I_k}{I_0} \\ & \frac{I_k}{I_0} \\ & \frac{I_k}{I_0} \\ & \frac{I_k}{I_0} \end{aligned}$$

Donde I_k es la intensidad asignada a la k-ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento, N es el número de datos y P es el número de parámetros. Se debe aclarar que en (13), I_k es raramente observada directamente, más bien los valores de I_k son obtenidos del total

de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de estas en el patrón calculado.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es la bondad del ajuste, S

—

Un valor de ≤ 1.3 se considera normalmente como satisfactorio [Young, 1992]. De todas formas debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de S puede deberse a un valor alto de R_{exp} debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{wp} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes.

$C2$

C_2^3

2

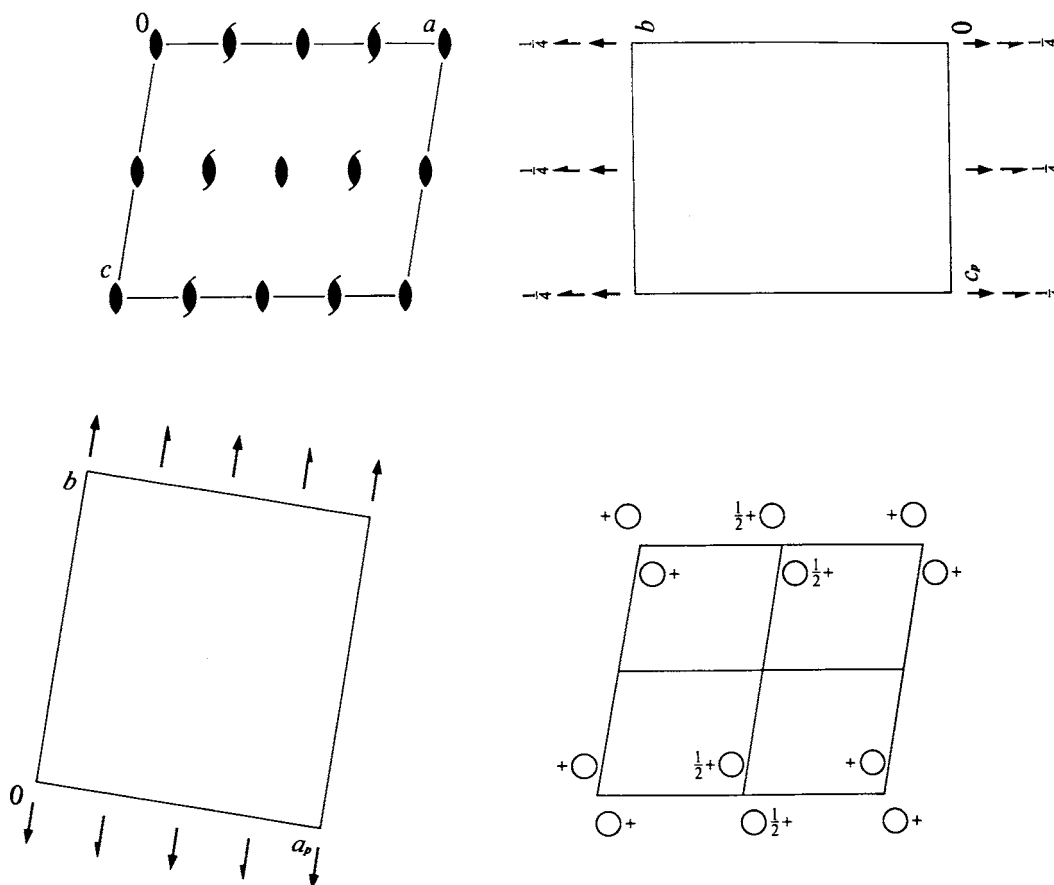
Monoclinic

No. 5

$C121$

Patterson symmetry $C12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin on 2

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

- (1) 1 (2) $2 \ 0,y,0$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$ set

- (1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ (2) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{4},y,0$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates	Reflection conditions
		$(0,0,0)+ (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$	General:
4	<i>c</i> 1	(1) x,y,z (2) \bar{x},y,\bar{z}	$hkl : h+k=2n$ $h0l : h=2n$ $0kl : k=2n$ $hk0 : h+k=2n$ $0k0 : k=2n$ $h00 : h=2n$
2	<i>b</i> 2	$0,y,\frac{1}{2}$	Special: no extra conditions
2	<i>a</i> 2	$0,y,0$	

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $c1m1$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}_p$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
 Origin at $0,0,z$

Along $[100]$ $p11m$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}_p$
 Origin at $x,0,0$

Along $[010]$ $p2$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$
 Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $C1(P1, 1)$ 1+
- IIa** [2] $P12_11(P2_1, 4)$ 1; $2 + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 [2] $P121(P2, 3)$ 1; 2
- IIb** none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc** [2] $C121(\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$ or $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + 2\mathbf{c}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{c})(C2, 5)$; [3] $C121(\mathbf{b}' = 3\mathbf{b})(C2, 5)$

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** [2] $C2/m(12)$; [2] $C2/c(15)$; [2] $C222_1(20)$; [2] $C222(21)$; [2] $F222(22)$; [2] $I222(23)$; [2] $I2_12_12_1(24)$; [2] $Amm2(38)$;
 [2] $Aem2(39)$; [2] $Ama2(40)$; [2] $Aea2(41)$; [2] $Fmm2(42)$; [2] $Fdd2(43)$; [2] $Imm2(44)$; [2] $Iba2(45)$; [2] $Ima2(46)$;
 [2] $I4(79)$; [2] $I4_1(80)$; [2] $I\bar{4}(82)$; [3] $P312(149)$; [3] $P321(150)$; [3] $P3_112(151)$; [3] $P3_121(152)$; [3] $P3_212(153)$;
 [3] $P3_221(154)$; [3] $R32(155)$
- II** [2] $P121(\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}, \mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b})(P2, 3)$

$P2_1/m$

C_{2h}^2

$2/m$

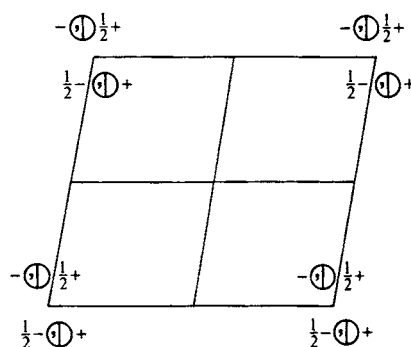
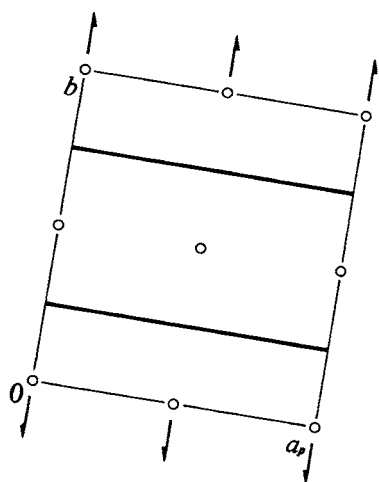
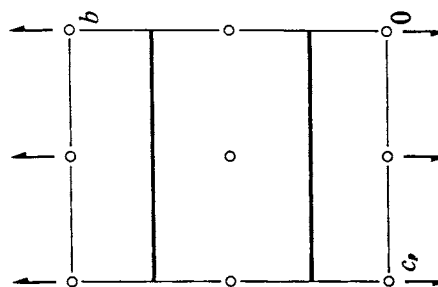
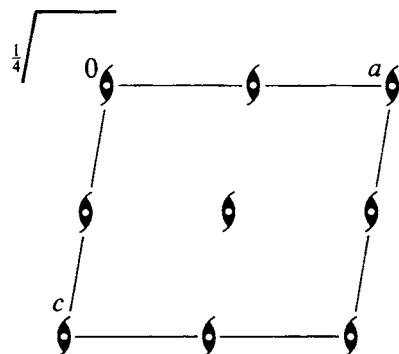
Monoclinic

No. 11

$P12_1/m1$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b



Origin at $\bar{1}$ on 2_1

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ $0, y, 0$ (3) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ (4) m $x, \frac{1}{4}, z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
4 <i>f</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$	General: $0k0 : k = 2n$ Special: as above, plus no extra conditions
2 <i>e</i> m	$x, \frac{1}{4}, z$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$			$hkl : k = 2n$
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : k = 2n$
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : k = 2n$
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			$hkl : k = 2n$
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$			$hkl : k = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gm$

$\mathbf{a}' = \mathbf{a}_p$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$

Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2mg$

$\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}_p$

Origin at $x, 0, 0$

Along [010] $p2$

$\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P1m1 (Pm, 6)$ 1; 4
[2] $P12_11 (P2_1, 4)$ 1; 2
[2] $P\bar{1} (2)$ 1; 3

IIa none

IIb [2] $P12_1/c1 (\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}) (P2_1/c, 14)$; [2] $P12_1/a1 (\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}) (P2_1/c, 14)$; [2] $B12_1/e1 (\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}) (P2_1/c, 14)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P12_1/m1 (\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$ or $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$ or $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}, \mathbf{c}' = -\mathbf{a} + \mathbf{c}) (P2_1/m, 11)$; [3] $P12_1/m1 (\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}) (P2_1/m, 11)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pmma (51)$; [2] $Pbcm (57)$; [2] $Pmnn (59)$; [2] $Pnma (62)$; [2] $Cmcm (63)$; [3] $P6_3/m (176)$

II [2] $C12/m1 (C2/m, 12)$; [2] $A12/m1 (C2/m, 12)$; [2] $I12/m1 (C2/m, 12)$; [2] $P12/m1 (\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}) (P2/m, 10)$

$P2/c$

C_{2h}^4

$2/m$

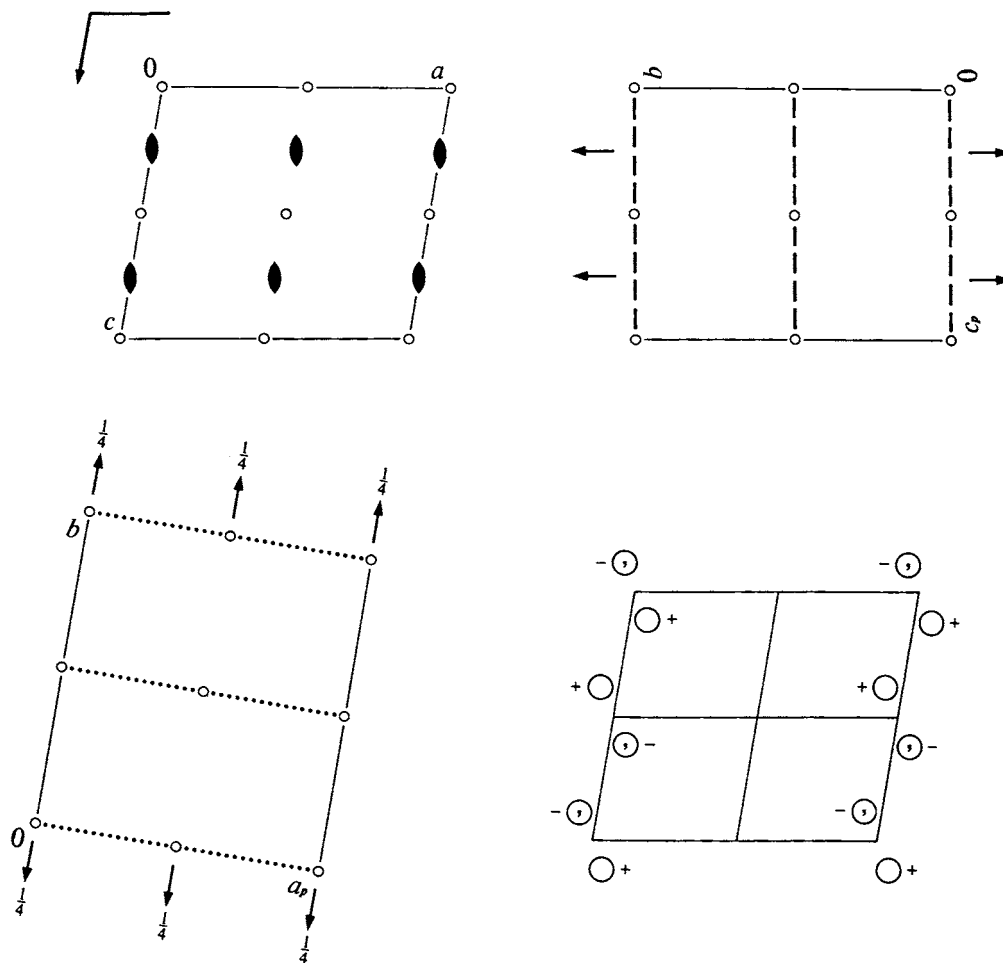
Monoclinic

No. 13

$P12/c1$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$ on glide plane c

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2 \ 0, y, \frac{1}{4}$ (3) $\bar{1} \ 0, 0, 0$ (4) $c \ x, 0, z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates				Reflection conditions
4	<i>g</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	General: $h0l : l = 2n$ $00l : l = 2n$ Special: as above, plus no extra conditions
2	<i>f</i> 2	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{3}{4}$			no extra conditions
2	<i>e</i> 2	$0, y, \frac{1}{4}$	$0, \bar{y}, \frac{3}{4}$			no extra conditions
2	<i>d</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$			$hkl : l = 2n$
2	<i>c</i> $\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : l = 2n$
2	<i>b</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : l = 2n$
2	<i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$			$hkl : l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2mm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}_p$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
Origin at 0, 0, z

Along [100] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}_p$
Origin at x, 0, 0

Along [010] $p2$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$
Origin at 0, y, 0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P1c1$ (Pc , 7) 1; 4
[2] $P121$ ($P2$, 3) 1; 2
[2] $P\bar{1}$ (2) 1; 3

IIa none

IIb [2] $P12_1/c1$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) ($P2_1/c$, 14); [2] $C12/c1$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}, \mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) ($C2/c$, 15)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P12/c1$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) ($P2/c$, 13); [2] $P12/c1$ ($\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$ or $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{c}$) ($P2/c$, 13)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pnnn$ (48); [2] $Pccm$ (49); [2] $Pban$ (50); [2] $Pmma$ (51); [2] $Pnna$ (52); [2] $Pmna$ (53); [2] $Pcca$ (54); [2] $Pccn$ (56); [2] $Pbcm$ (57); [2] $Pmmn$ (59); [2] $Pbcn$ (60); [2] $Cmme$ (67); [2] $Ccce$ (68); [2] $P4/n$ (85); [2] $P4_2/n$ (86)

II [2] $A12/m1$ ($C2/m$, 12); [2] $C12/c1$ ($C2/c$, 15); [2] $I12/c1$ ($C2/c$, 15); [2] $P12/m1$ ($\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$) ($P2/m$, 10)

$P2_1/c$

C_{2h}^5

$2/m$

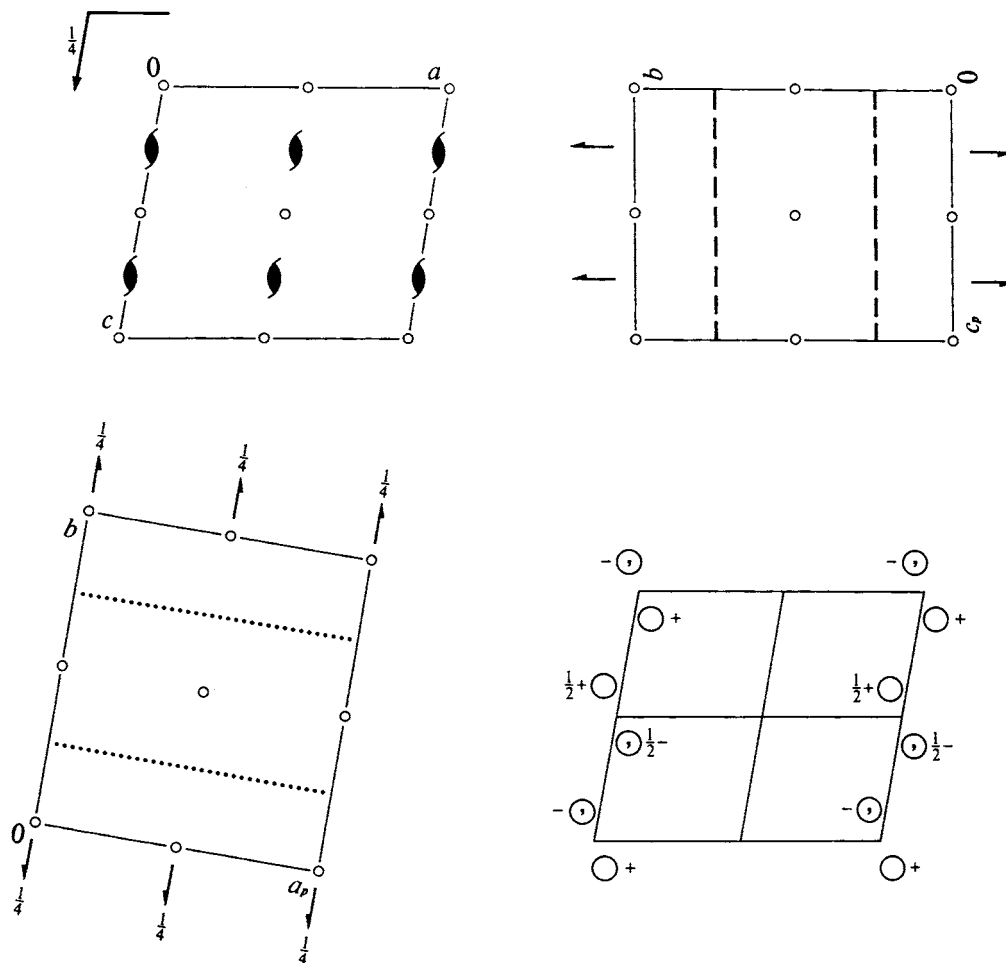
Monoclinic

No. 14

$P12_1/c1$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0, \frac{1}{2}, 0) \ 0, y, \frac{1}{4}$ (3) $\bar{1} \ 0, 0, 0$ (4) $c \ x, \frac{1}{4}, z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
4 <i>e</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	General: $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$ Special: as above, plus $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			$hkl : k + l = 2n$
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$			$hkl : k + l = 2n$
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : k + l = 2n$
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$hkl : k + l = 2n$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}_p$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
Origin at $0, 0, z$

Along $[100]$ $p2gg$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}_p$
Origin at $x, 0, 0$

Along $[010]$ $p2$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$
Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I $[2] P1c1 (Pc, 7)$ 1; 4
 $[2] P12_11 (P2_1, 4)$ 1; 2
 $[2] P\bar{1} (2)$ 1; 3

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[2] P12_1/c1 (\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$ or $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{c}) (P2_1/c, 14)$; $[3] P12_1/c1 (\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}) (P2_1/c, 14)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I $[2] Pnna (52)$; $[2] Pmna (53)$; $[2] Pcca (54)$; $[2] Pbam (55)$; $[2] Pccn (56)$; $[2] Pbcm (57)$; $[2] Pnnm (58)$; $[2] Pbcn (60)$;
 $[2] Pbca (61)$; $[2] Pnma (62)$; $[2] Cmce (64)$

II $[2] A12/m1 (C2/m, 12)$; $[2] C12/c1 (C2/c, 15)$; $[2] I12/c1 (C2/c, 15)$; $[2] P12_1/m1 (\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}) (P2_1/m, 11)$;
 $[2] P12/c1 (\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}) (P2/c, 13)$

$Pma2$

C_{2v}^4

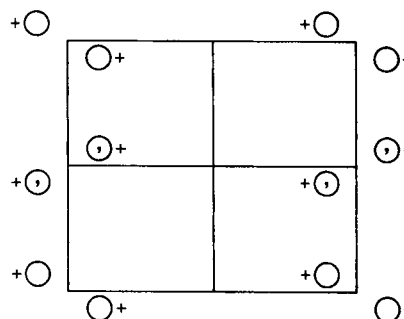
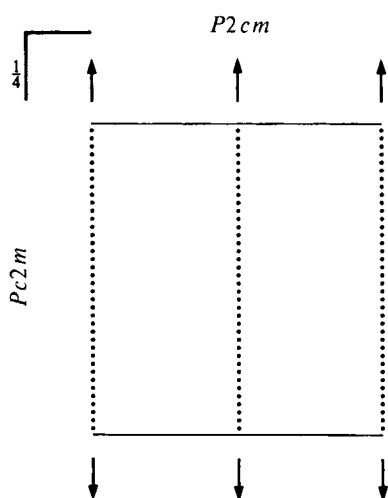
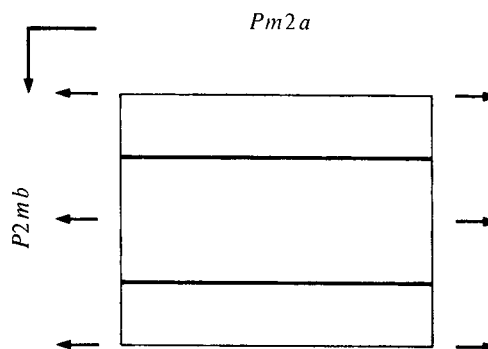
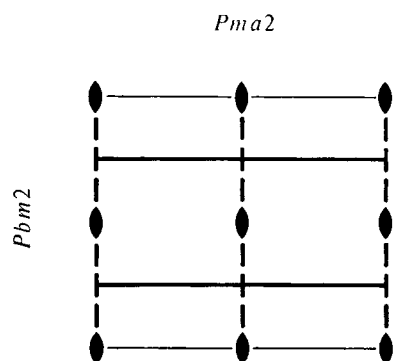
$mm2$

Orthorhombic

No. 28

$Pma2$

Patterson symmetry $Pmmm$



Origin on $1a2$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{4}; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) 2 $0,0,z$ (3) a $x,0,z$ (4) m $\frac{1}{4},y,z$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
4 <i>d</i> 1	(1) x,y,z	(2) \bar{x},\bar{y},z	(3) $x+\frac{1}{2},\bar{y},z$	(4) $\bar{x}+\frac{1}{2},y,z$	General: $h0l : h = 2n$ $h00 : h = 2n$ Special: as above, plus no extra conditions
2 <i>c</i> $m..$	$\frac{1}{4},y,z$	$\frac{3}{4},\bar{y},z$			$hkl : h = 2n$
2 <i>b</i> $..2$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$			$hkl : h = 2n$
2 <i>a</i> $..2$	$0,0,z$	$\frac{1}{2},0,z$			$hkl : h = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2mg$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
Origin at 0,0,z

Along [100] $p1m1$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p11m$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$
Origin at 0,y,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P1a1$ (Pc , 7) 1; 3
[2] $Pm11$ (Pm , 6) 1; 4
[2] $P112$ ($P2$, 3) 1; 2

IIa none

IIb [2] $Pba2$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) (32); [2] $Pmn2_1$ ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) (31); [2] $Pcn2$ ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) ($Pnc2$, 30); [2] $Pca2_1$ ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) (29);
[2] $Aea2$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) (41); [2] $Ama2$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) (40)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $Pma2$ ($\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$) (28); [2] $Pma2$ ($\mathbf{c}' = 2\mathbf{c}$) (28); [3] $Pma2$ ($\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$) (28)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pccm$ (49); [2] $Pmma$ (51); [2] $Pmna$ (53); [2] $Pbcm$ (57)

II [2] $Cmm2$ (35); [2] $Bme2$ ($Aem2$, 39); [2] $Ama2$ (40); [2] $Ima2$ (46); [2] $Pmm2$ ($\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$) (25)

Pbca

D_{2h}^{15}

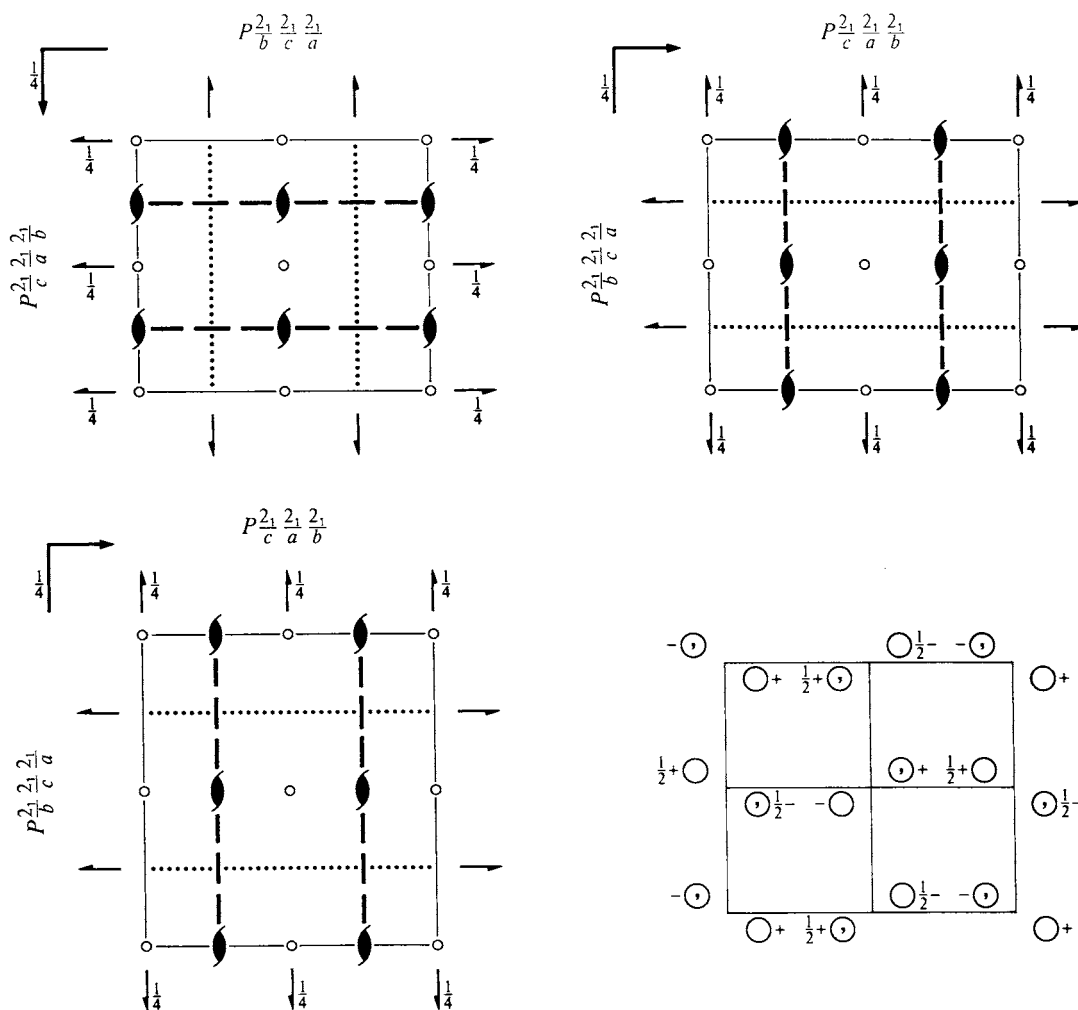
mmm

Orthorhombic

No. 61

$P 2_1/b 2_1/c 2_1/a$

Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | | |
|-------------------------|--|--|--|
| (1) 1 | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2})$ $\frac{1}{4}, 0, z$ | (3) $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ $0, y, \frac{1}{4}$ | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $x, \frac{1}{4}, 0$ |
| (5) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ | (6) a $x, y, \frac{1}{4}$ | (7) c $x, \frac{1}{4}, z$ | (8) b $\frac{1}{4}, y, z$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
					General:
8 <i>c</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$	$0kl : k = 2n$ $h0l : l = 2n$ $hk0 : h = 2n$ $h00 : h = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$
	(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	(8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$	
					Special: as above, plus
4 <i>b</i> $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$
4 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
 Origin at 0, 0, z

Along [100] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
 Origin at x, 0, 0

Along [010] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$
 Origin at 0, y, 0

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $Pbc2_1$ ($Pca2_1, 29$)	1; 2; 7; 8
	[2] $Pb2_1a$ ($Pca2_1, 29$)	1; 3; 6; 8
	[2] $P2_1ca$ ($Pca2_1, 29$)	1; 4; 6; 7
	[2] $P2_12_12_1$ (19)	1; 2; 3; 4
	[2] $P112_1/a$ ($P2_1/c, 14$)	1; 2; 5; 6
	[2] $P12_1/c1$ ($P2_1/c, 14$)	1; 3; 5; 7
	[2] $P2_1/b11$ ($P2_1/c, 14$)	1; 4; 5; 8

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $Pbca$ ($\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}$ or $\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}$ or $\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$) (61)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [3] $Pa\bar{3}$ (205)

II [2] $Aema$ ($Cmce, 64$); [2] $Bbem$ ($Cmce, 64$); [2] $Cmce$ (64); [2] $Ibca$ (73); [2] $Pbcm$ ($\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$) (57);
 [2] $Pmca$ ($\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$) ($Pbcm, 57$); [2] $Pbma$ ($\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$) ($Pbcm, 57$)

Imma

D_{2h}^{28}

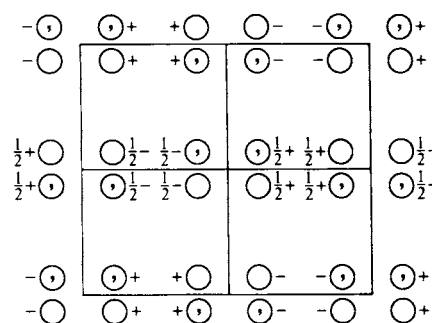
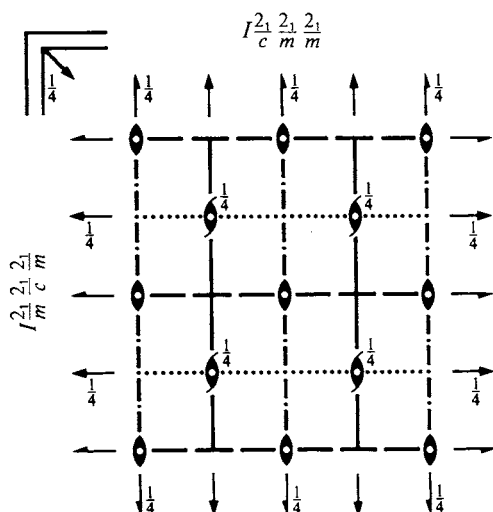
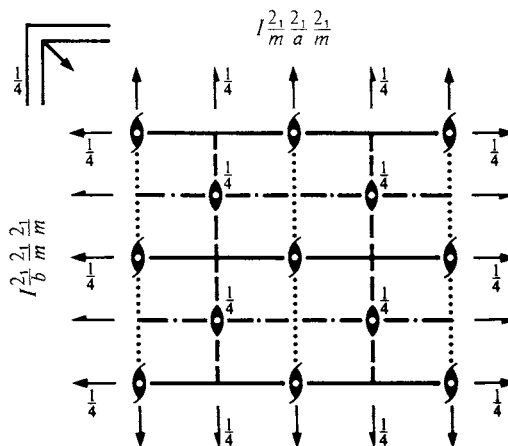
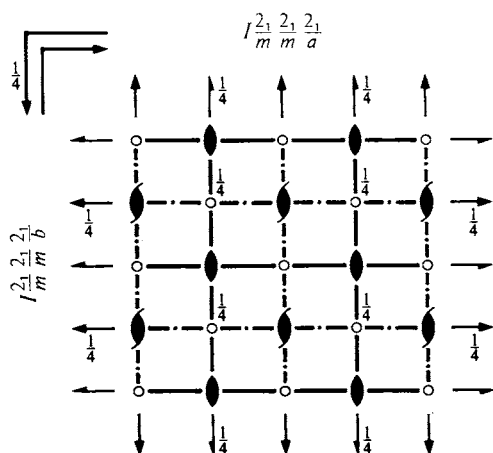
mmm

Orthorhombic

No. 74

$I 2_1/m 2_1/m 2_1/a$

Patterson symmetry *Immm*



Origin at centre ($2/m$) at $2/m2_1/nb$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For $(0,0,0)+$ set

- | | | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| (1) 1 | (2) 2 $0, \frac{1}{4}, z$ | (3) 2 $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $0, y, 0$ | (4) 2 $x, 0, 0$ |
| (5) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ | (6) b $x, y, 0$ | (7) m $x, \frac{1}{4}, z$ | (8) m $0, y, z$ |

For $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$ set

- | | | | |
|---|---|--|---|
| (1) $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | (2) 2 $(0, 0, \frac{1}{2})$ $\frac{1}{4}, 0, z$ | (3) 2 $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ | (4) 2 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ |
| (5) $\bar{1}$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ | (6) a $x, y, \frac{1}{4}$ | (7) $n(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $x, 0, z$ | (8) $n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $\frac{1}{4}, y, z$ |

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] *Imma* ($a' = 3a$ or $b' = 3b$) (74); [3] *Imma* ($c' = 3c$) (74)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] *I4*/ amd (141)

II [2] *Ammm* ($a' = \frac{1}{2}a$) (*Cmmm*, 65); [2] *Bmmm* ($b' = \frac{1}{2}b$) (*Cmmm*, 65); [2] *Cmme* ($c' = \frac{1}{2}c$) (67)

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
	$(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$	General:
16 <i>j</i> 1	(1) x, y, z (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (2) $\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (6) $x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ (7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ (4) x, \bar{y}, \bar{z} (8) \bar{x}, y, z	$hkl : h + k + l = 2n$ $0kl : k + l = 2n$ $h0l : h + l = 2n$ $hk0 : h, k = 2n$ $h00 : h = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$
8 <i>i</i> . <i>m</i> .	$x, \frac{1}{4}, z$ $\bar{x}, \frac{1}{4}, z$ $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$ $x, \frac{3}{4}, \bar{z}$	Special: as above, plus no extra conditions
8 <i>h</i> <i>m</i> . .	$0, y, z$ $0, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$ $0, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ $0, \bar{y}, \bar{z}$	no extra conditions
8 <i>g</i> .2 .	$\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}, y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$hkl : h = 2n$
8 <i>f</i> 2 . .	$x, 0, 0$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ $\bar{x}, 0, 0$ $x, \frac{1}{2}, 0$	$hkl : k = 2n$
4 <i>e</i> <i>m m</i> 2	$0, \frac{1}{4}, z$ $0, \frac{3}{4}, \bar{z}$	no extra conditions
4 <i>d</i> .2/ <i>m</i> .	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$hkl : h = 2n$
4 <i>c</i> .2/ <i>m</i> .	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$hkl : h = 2n$
4 <i>b</i> 2/ <i>m</i> . .	$0, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl : h = 2n$
4 <i>a</i> 2/ <i>m</i> . .	$0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$	$hkl : h = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2mm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$
Origin at 0, 0, z

Along [100] $c2mm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
Origin at $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

Along [010] $c2mm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$
Origin at 0, $y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $Im2b$ ($Ima2$, 46)	(1; 3; 6; 8)+
	[2] $I2mb$ ($Ima2$, 46)	(1; 4; 6; 7)+
	[2] $Imm2$ (44)	(1; 2; 7; 8)+
	[2] $I2_12_12_1$ (24)	(1; 2; 3; 4)+
	[2] $I112/b$ ($C2/c$, 15)	(1; 2; 5; 6)+
	[2] $I12/m1$ ($C2/m$, 12)	(1; 3; 5; 7)+
	[2] $I2/m11$ ($C2/m$, 12)	(1; 4; 5; 8)+
IIa	[2] $Pnma$ (62)	1; 3; 5; 7; (2; 4; 6; 8) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pmnb$ ($Pnma$, 62)	1; 3; 6; 8; (2; 4; 5; 7) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pnmb$ ($Pmna$, 53)	1; 4; 6; 7; (2; 3; 5; 8) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pmna$ (53)	1; 4; 5; 8; (2; 3; 6; 7) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pnna$ (52)	1; 2; 3; 4; (5; 6; 7; 8) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pnnb$ ($Pnna$, 52)	1; 2; 5; 6; (3; 4; 7; 8) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pmma$ (51)	1; 2; 7; 8; (3; 4; 5; 6) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	[2] $Pmmb$ ($Pmma$, 51)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8
IIb	none	

(Continued on preceding page)

$P4/mmm$

D_{4h}^1

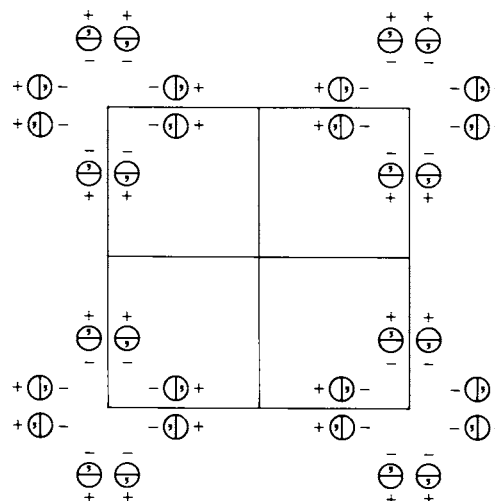
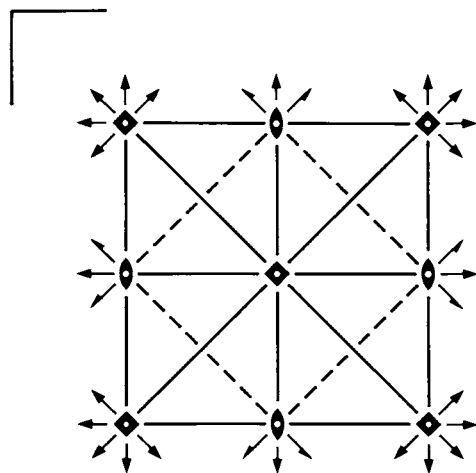
$4/mmm$

Tetragonal

No. 123

$P 4/m 2/m 2/m$

Patterson symmetry $P4/mmm$



Origin at centre ($4/mmm$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; x \leq y$

Symmetry operations

- | | | | |
|--------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 4 ⁺ 0,0,z | (4) 4 ⁻ 0,0,z |
| (5) 2 0,y,0 | (6) 2 x,0,0 | (7) 2 x,x,0 | (8) 2 x,x̄,0 |
| (9) 1̄ 0,0,0 | (10) m x,y,0 | (11) 4 ⁺ 0,0,z; 0,0,0 | (12) 4 ⁻ 0,0,z; 0,0,0 |
| (13) m x,0,z | (14) m 0,y,z | (15) m x,x̄,z | (16) m x,x,z |

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $P\bar{4}m2$ (115) 1; 2; 7; 8; 11; 12; 13; 14
 [2] $P\bar{4}2m$ (111) 1; 2; 5; 6; 11; 12; 15; 16
 [2] $P4mm$ (99) 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16
 [2] $P422$ (89) 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8
 [2] $P4/m11$ ($P4/m$, 83) 1; 2; 3; 4; 9; 10; 11; 12
 [2] $P2/m12/m$ ($Cmmm$, 65) 1; 2; 7; 8; 9; 10; 15; 16
 [2] $P2/m2/m1$ ($Pmmm$, 47) 1; 2; 5; 6; 9; 10; 13; 14

IIa none

- IIb** [2] $P4_2/mcm$ ($c' = 2c$) (132); [2] $P4_2/mmc$ ($c' = 2c$) (131); [2] $P4/mcc$ ($c' = 2c$) (124);
 [2] $C4/emm$ ($a' = 2a, b' = 2b$) ($P4/nmm$, 129); [2] $C4/mmd$ ($a' = 2a, b' = 2b$) ($P4/mbm$, 127);
 [2] $C4/emd$ ($a' = 2a, b' = 2b$) ($P4/nbm$, 125); [2] $F4/mmc$ ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$) ($I4/mcm$, 140);
 [2] $F4/mmm$ ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$) ($I4/mmm$, 139)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc** [2] $P4/mmm$ ($c' = 2c$) (123); [2] $C4/mmm$ ($a' = 2a, b' = 2b$) ($P4/mmm$, 123)

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** [3] $Pm\bar{3}m$ (221)
II [2] $I4/mmm$ (139)

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (9)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates				Reflection conditions
16	<i>u</i> 1	(1) x, y, z (5) \bar{x}, y, \bar{z} (9) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (13) x, \bar{y}, z	(2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) x, \bar{y}, \bar{z} (10) x, y, \bar{z} (14) \bar{x}, y, z	(3) \bar{y}, x, z (7) y, x, \bar{z} (11) y, \bar{x}, \bar{z} (15) \bar{y}, \bar{x}, z	(4) y, \bar{x}, z (8) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ (12) \bar{y}, x, \bar{z} (16) y, x, z	General: no conditions
8	<i>t</i> . <i>m</i> .	$x, \frac{1}{2}, z$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, z$ $x, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, x, z$ $\frac{1}{2}, x, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, z$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{z}$	Special: no extra conditions
8	<i>s</i> . <i>m</i> .	$x, 0, z$ $\bar{x}, 0, \bar{z}$	$\bar{x}, 0, z$ $x, 0, \bar{z}$	$0, x, z$ $0, x, \bar{z}$	$0, \bar{x}, z$ $0, \bar{x}, \bar{z}$	no extra conditions
8	<i>r</i> . . <i>m</i>	x, x, z \bar{x}, x, \bar{z}	\bar{x}, \bar{x}, z x, \bar{x}, \bar{z}	\bar{x}, x, z x, x, \bar{z}	x, \bar{x}, z $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	no extra conditions
8	<i>q</i> <i>m</i> . .	$x, y, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ $x, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, x, \frac{1}{2}$ $y, x, \frac{1}{2}$	$y, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	no extra conditions
8	<i>p</i> <i>m</i> . .	$x, y, 0$ $\bar{x}, y, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$ $x, \bar{y}, 0$	$\bar{y}, x, 0$ $y, x, 0$	$y, \bar{x}, 0$ $\bar{y}, \bar{x}, 0$	no extra conditions
4	<i>o</i> <i>m</i> 2 <i>m</i> .	$x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	no extra conditions
4	<i>n</i> <i>m</i> 2 <i>m</i> .	$x, \frac{1}{2}, 0$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, x, 0$	$\frac{1}{2}, \bar{x}, 0$	no extra conditions
4	<i>m</i> <i>m</i> 2 <i>m</i> .	$x, 0, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$0, x, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{1}{2}$	no extra conditions
4	<i>l</i> <i>m</i> 2 <i>m</i> .	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	no extra conditions
4	<i>k</i> <i>m</i> . 2 <i>m</i>	$x, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2}$	no extra conditions
4	<i>j</i> <i>m</i> . 2 <i>m</i>	$x, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, x, 0$	$x, \bar{x}, 0$	no extra conditions
4	<i>i</i> 2 <i>m m</i> .	$0, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, 0, z$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$	$hkl : h + k = 2n$
2	<i>h</i> 4 <i>m m</i>	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$			no extra conditions
2	<i>g</i> 4 <i>m m</i>	$0, 0, z$	$0, 0, \bar{z}$			no extra conditions
2	<i>f</i> <i>m m m</i> .	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$			$hkl : h + k = 2n$
2	<i>e</i> <i>m m m</i> .	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$			$hkl : h + k = 2n$
1	<i>d</i> 4/ <i>m m m</i>	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$				no extra conditions
1	<i>c</i> 4/ <i>m m m</i>	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$				no extra conditions
1	<i>b</i> 4/ <i>m m m</i>	$0, 0, \frac{1}{2}$				no extra conditions
1	<i>a</i> 4/ <i>m m m</i>	$0, 0, 0$				no extra conditions

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$

$\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$

Origin at 0, 0, z

(Continued on preceding page)

Along [100] $p2mm$

$\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$

Origin at $x, 0, 0$

Along [110] $p2mm$

$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$

Origin at $x, x, 0$

$P6_3/m$

C_{6h}^2

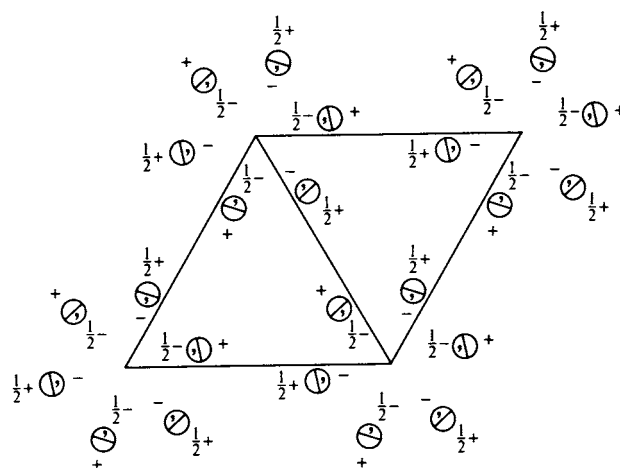
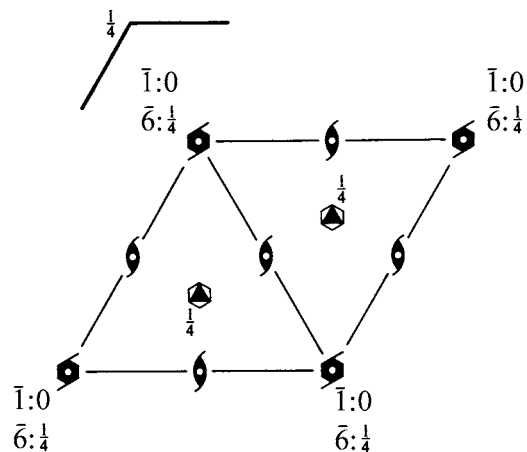
$6/m$

Hexagonal

No. 176

$P6_3/m$

Patterson symmetry $P6/m$



Origin at centre ($\bar{3}$) on 6_3

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{2}{3}; 0 \leq y \leq \frac{2}{3}; 0 \leq z \leq \frac{1}{4}; x \leq (1+y)/2; y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$
 $0, 0, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$

Symmetry operations

- | | | |
|------------------------------------|---|---|
| (1) 1 | (2) $3^+ 0, 0, z$ | (3) $3^- 0, 0, z$ |
| (4) $2(0, 0, \frac{1}{2}) 0, 0, z$ | (5) $6^-(0, 0, \frac{1}{2}) 0, 0, z$ | (6) $6^+(0, 0, \frac{1}{2}) 0, 0, z$ |
| (7) $\bar{1} 0, 0, 0$ | (8) $\bar{3}^+ 0, 0, z; 0, 0, 0$ | (9) $\bar{3}^- 0, 0, z; 0, 0, 0$ |
| (10) $m x, y, \frac{1}{4}$ | (11) $\bar{6}^- 0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{4}$ | (12) $\bar{6}^+ 0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{4}$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
12 <i>i</i> 1	(1) x, y, z (2) $\bar{y}, x - y, z$ (3) $\bar{x} + y, \bar{x}, z$ (4) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (5) $y, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$ (6) $x - y, x, z + \frac{1}{2}$ (7) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (8) $y, \bar{x} + y, \bar{z}$ (9) $x - y, x, \bar{z}$ (10) $x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (11) $\bar{y}, x - y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (12) $\bar{x} + y, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	General: $000l : l = 2n$ Special: as above, plus
6 <i>h</i> $m..$	$x, y, \frac{1}{4}$ $\bar{y}, x - y, \frac{1}{4}$ $\bar{x} + y, \bar{x}, \frac{1}{4}$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}$ $y, \bar{x} + y, \frac{3}{4}$ $x - y, x, \frac{3}{4}$	no extra conditions
6 <i>g</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$
4 <i>f</i> $3..$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$ or $h - k = 3n + 1$ or $h - k = 3n + 2$
4 <i>e</i> $3..$	$0, 0, z$ $0, 0, z + \frac{1}{2}$ $0, 0, \bar{z}$ $0, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$
2 <i>d</i> $\bar{6}..$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$	$hkil : l = 2n$ or $h - k = 3n + 1$ or $h - k = 3n + 2$
2 <i>c</i> $\bar{6}..$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$	$hkil : l = 2n$ or $h - k = 3n + 1$ or $h - k = 3n + 2$
2 <i>b</i> $\bar{3}..$	$0, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$
2 <i>a</i> $\bar{6}..$	$0, 0, \frac{1}{4}$ $0, 0, \frac{3}{4}$	$hkil : l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p6$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
Origin at $x, 0, 0$

Along [210] $p2gm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
Origin at $x, \frac{1}{2}x, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $P\bar{6}$ (174) 1; 2; 3; 10; 11; 12
[2] $P6_3$ (173) 1; 2; 3; 4; 5; 6
[2] $P\bar{3}$ (147) 1; 2; 3; 7; 8; 9
[3] $P2_1/m$ (11) 1; 4; 7; 10

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc** [3] $P6_3/m$ ($\mathbf{c}' = 3\mathbf{c}$) (176); [3] $H6_3/m$ ($\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}, \mathbf{b}' = 3\mathbf{b}$) ($P6_3/m$, 176)

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** [2] $P6_3/mcm$ (193); [2] $P6_3/mmc$ (194)
II [2] $P6/m$ ($\mathbf{c}' = \frac{1}{2}\mathbf{c}$) (175)

$P6_422$

D_6^5

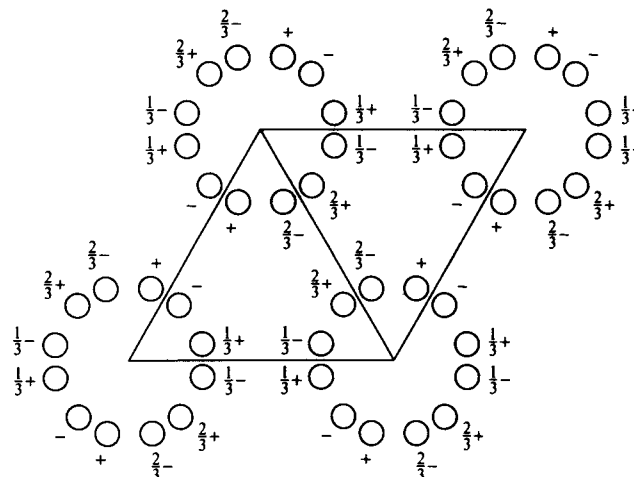
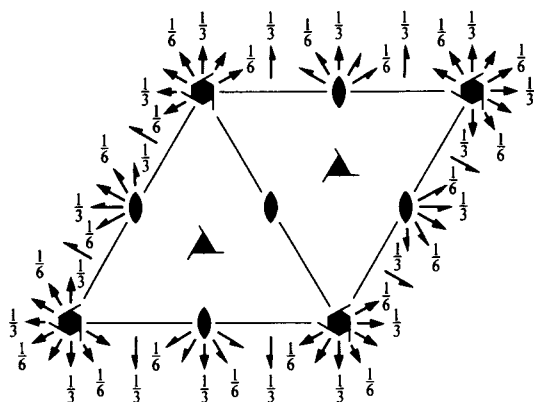
622

Hexagonal

No. 181

$P6_422$

Patterson symmetry $P6/mmm$



Origin at 222 at $6_4(2, 1, 1)(1, 2, 1)$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{6}; y \leq x$
 Vertices $0, 0, 0$ $1, 0, 0$ $1, 1, 0$
 $0, 0, \frac{1}{6}$ $1, 0, \frac{1}{6}$ $1, 1, \frac{1}{6}$

Symmetry operations

- | | | |
|----------------------------------|--|--|
| (1) 1 | (2) $3^+(0, 0, \frac{1}{3})$ $0, 0, z$ | (3) $3^-(0, 0, \frac{2}{3})$ $0, 0, z$ |
| (4) 2 $0, 0, z$ | (5) $6^-(0, 0, \frac{1}{3})$ $0, 0, z$ | (6) $6^+(0, 0, \frac{2}{3})$ $0, 0, z$ |
| (7) 2 $x, x, \frac{1}{6}$ | (8) 2 $x, 0, 0$ | (9) 2 $0, y, \frac{1}{3}$ |
| (10) 2 $x, \bar{x}, \frac{1}{6}$ | (11) 2 $x, 2x, 0$ | (12) 2 $2x, x, \frac{1}{3}$ |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates							Reflection conditions
								General:
12 <i>k</i> 1	(1) x, y, z (4) \bar{x}, \bar{y}, z (7) $y, x, \bar{z} + \frac{1}{3}$ (10) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{3}$	(2) $\bar{y}, x - y, z + \frac{1}{3}$ (5) $y, \bar{x} + y, z + \frac{1}{3}$ (8) $x - y, \bar{y}, \bar{z}$ (11) $\bar{x} + y, y, \bar{z}$	(3) $\bar{x} + y, \bar{x}, z + \frac{2}{3}$ (6) $x - y, x, z + \frac{2}{3}$ (9) $\bar{x}, \bar{x} + y, \bar{z} + \frac{2}{3}$ (12) $x, x - y, \bar{z} + \frac{2}{3}$					000 <i>l</i> : $l = 3n$
								Special: as above, plus
6 <i>j</i> ..2	$x, 2x, \frac{1}{2}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{5}{6}$	$x, \bar{x}, \frac{1}{6}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}$	$2x, x, \frac{5}{6}$	$\bar{x}, x, \frac{1}{6}$	no extra conditions	
6 <i>i</i> ..2	$x, 2x, 0$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{3}$	$x, \bar{x}, \frac{2}{3}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, 0$	$2x, x, \frac{1}{3}$	$\bar{x}, x, \frac{2}{3}$	no extra conditions	
6 <i>h</i> .2.	$x, 0, \frac{1}{2}$	$0, x, \frac{5}{6}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{6}$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \bar{x}, \frac{5}{6}$	$x, x, \frac{1}{6}$	no extra conditions	
6 <i>g</i> .2.	$x, 0, 0$	$0, x, \frac{1}{3}$	$\bar{x}, \bar{x}, \frac{2}{3}$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, \bar{x}, \frac{1}{3}$	$x, x, \frac{2}{3}$	no extra conditions	
6 <i>f</i> 2..	$\frac{1}{2}, 0, z$	$0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{2}{3}$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{2}{3}$	<i>hkil</i> : $h = 2n + 1$ or $k = 2n + 1$ or $l = 3n$	
6 <i>e</i> 2..	$0, 0, z$	$0, 0, z + \frac{1}{3}$	$0, 0, z + \frac{2}{3}$	$0, 0, \bar{z} + \frac{1}{3}$	$0, 0, \bar{z}$	$0, 0, \bar{z} + \frac{2}{3}$	<i>hkil</i> : $l = 3n$	
3 <i>d</i> 222	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}$				<i>hkil</i> : $h = 2n + 1$ or $k = 2n + 1$ or $l = 3n$	
3 <i>c</i> 222	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$				<i>hkil</i> : $h = 2n + 1$ or $k = 2n + 1$ or $l = 3n$	
3 <i>b</i> 222	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, 0, \frac{5}{6}$	$0, 0, \frac{1}{6}$				<i>hkil</i> : $l = 3n$	
3 <i>a</i> 222	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{3}$	$0, 0, \frac{2}{3}$				<i>hkil</i> : $l = 3n$	

Symmetry of special projections

Along [001] $p6mm$ $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ Origin at 0, 0, z	Along [100] $p2mm$ $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + 2\mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$ Origin at $x, 0, 0$	Along [210] $p2mm$ $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$ Origin at $x, \frac{1}{2}x, \frac{1}{3}$
--	---	--

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [2] $P6_411 (P6_4, 172)$ 1; 2; 3; 4; 5; 6
- [2] $P3_121 (152)$ 1; 2; 3; 7; 8; 9
- [2] $P3_112 (151)$ 1; 2; 3; 10; 11; 12
- { [3] $P222 (C222, 21)$ 1; 4; 7; 10
- [3] $P222 (C222, 21)$ 1; 4; 8; 11
- [3] $P222 (C222, 21)$ 1; 4; 9; 12

- IIa** none
- IIb** [2] $P6_522 (c' = 2c) (179)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

- IIc** [2] $P6_222 (c' = 2c) (180)$; [3] $H6_422 (\mathbf{a}' = 3\mathbf{a}, \mathbf{b}' = 3\mathbf{b}) (P6_422, 181)$; [7] $P6_422 (c' = 7c) (181)$

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** none
- II** [3] $P622 (c' = \frac{1}{3}c) (177)$

$Fm\bar{3}m$

O_h^5

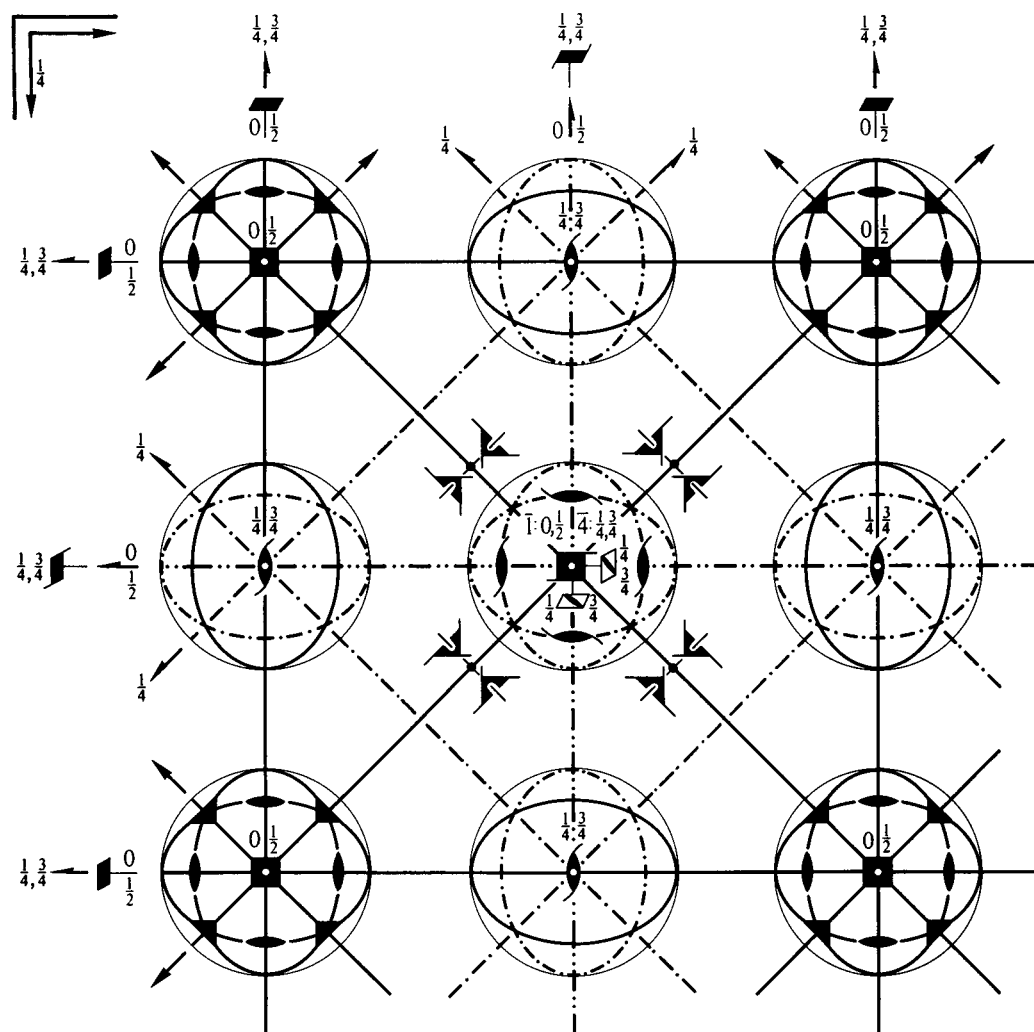
$m\bar{3}m$

Cubic

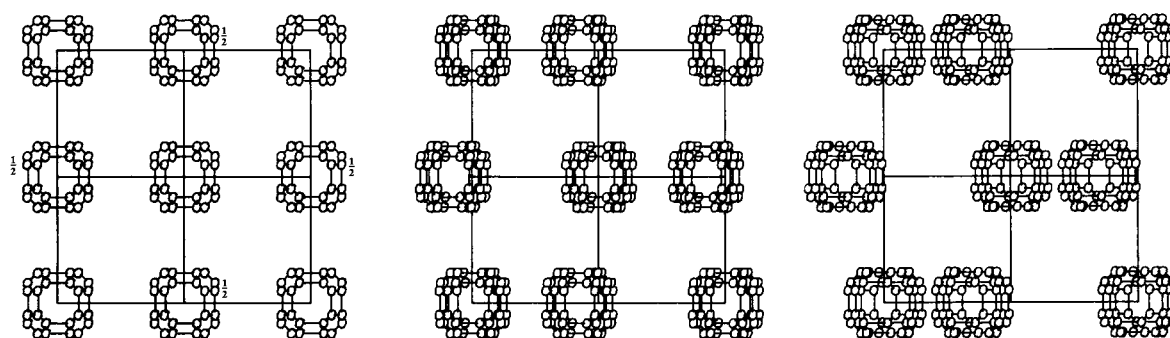
No. 225

$F 4/m \bar{3} 2/m$

Patterson symmetry $Fm\bar{3}m$



Upper left quadrant only



Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{4}$; $y \leq \min(x, \frac{1}{2} - x)$; $z \leq y$

Vertices $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

Symmetry operations

(given on page 691)

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $t(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates								Reflection conditions
	$(0,0,0)+$	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})+$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$					h, k, l permutable General:
192 l 1	(1) x, y, z (5) z, x, y (9) y, z, x (13) y, x, \bar{z} (17) x, z, \bar{y} (21) z, y, \bar{x} (25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$ (33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ (37) \bar{y}, \bar{x}, z (41) \bar{x}, \bar{z}, y (45) \bar{z}, \bar{y}, x	(2) \bar{x}, \bar{y}, z (6) z, \bar{x}, \bar{y} (10) \bar{y}, z, \bar{x} (14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ (18) \bar{x}, z, y (22) z, \bar{y}, x (26) x, y, \bar{z} (30) \bar{z}, x, y (34) y, \bar{z}, x (38) y, x, z (42) x, \bar{z}, \bar{y} (46) \bar{z}, y, \bar{x}	(3) \bar{x}, y, \bar{z} (7) \bar{z}, \bar{x}, y (11) y, \bar{z}, \bar{x} (15) y, \bar{x}, z (19) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$ (23) \bar{z}, y, x (27) x, \bar{y}, z (31) z, x, \bar{y} (35) \bar{y}, z, x (39) \bar{y}, x, \bar{z} (43) x, z, y (47) z, \bar{y}, \bar{x}	(4) x, \bar{y}, \bar{z} (8) \bar{z}, x, \bar{y} (12) \bar{y}, \bar{z}, x (16) \bar{y}, x, z (20) x, \bar{z}, y (24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$ (28) \bar{x}, y, z (32) z, \bar{x}, y (36) y, z, \bar{x} (40) y, \bar{x}, \bar{z} (44) \bar{x}, z, \bar{y} (48) z, y, x	$hkl : h+k, h+l, k+l = 2n$ $Ok l : k, l = 2n$ $hhl : h+l = 2n$ $h00 : h = 2n$				
96 k $. . m$	x, x, z \bar{z}, \bar{x}, x x, x, \bar{z} $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x}$	\bar{x}, \bar{x}, z \bar{z}, x, \bar{x} $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ x, \bar{z}, x	\bar{x}, x, \bar{z} x, z, x x, \bar{x}, z z, x, \bar{x}	x, \bar{x}, \bar{z} \bar{x}, z, \bar{x} \bar{x}, x, z z, \bar{x}, x	z, x, x x, \bar{z}, \bar{x} x, z, \bar{x} \bar{z}, x, x	z, \bar{x}, \bar{x} \bar{x}, \bar{z}, x \bar{x}, z, x $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$	no extra conditions		
96 j $m . .$	$0, y, z$ $\bar{z}, 0, y$ $y, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, \bar{y}$	$0, \bar{y}, z$ $\bar{z}, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, 0, \bar{z}$ $0, \bar{z}, y$	$0, y, \bar{z}$ $y, z, 0$ $y, 0, z$ $z, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{z}$ $\bar{y}, z, 0$ $\bar{y}, 0, z$ $z, \bar{y}, 0$	$z, 0, y$ $y, \bar{z}, 0$ $0, z, \bar{y}$ $\bar{z}, y, 0$	$z, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{z}, 0$ $0, z, y$ $\bar{z}, \bar{y}, 0$	no extra conditions		
48 i $m . m 2$	$\frac{1}{2}, y, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ $y, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, y$ $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	no extra conditions		
48 h $m . m 2$	$0, y, y$ $\bar{y}, 0, y$	$0, \bar{y}, y$ $\bar{y}, 0, \bar{y}$	$0, y, \bar{y}$ $y, y, 0$	$0, \bar{y}, \bar{y}$ $\bar{y}, y, 0$	$y, 0, y$ $y, \bar{y}, 0$	$y, 0, \bar{y}$ $\bar{y}, \bar{y}, 0$	no extra conditions		
48 g $2 . mm$	$x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}, x, \frac{3}{4}$	$\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4}$ $x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4}$ $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, x$	$hkl : h = 2n$		
32 f $. 3 m$	x, x, x x, x, \bar{x}	\bar{x}, \bar{x}, x $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	\bar{x}, x, \bar{x} x, \bar{x}, x	x, \bar{x}, \bar{x} \bar{x}, x, x			no extra conditions		
24 e $4 m . m$	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$	no extra conditions		
24 d $m . mm$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$hkl : h = 2n$		
8 c $\bar{4} 3 m$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$					$hkl : h = 2n$		
4 b $m \bar{3} m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$						no extra conditions		
4 a $m \bar{3} m$	$0, 0, 0$						no extra conditions		

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p4mm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$
 Origin at $0, 0, z$

Along $[111]$ $p6mm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{6}(2\mathbf{a} - \mathbf{b} - \mathbf{c})$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{6}(-\mathbf{a} + 2\mathbf{b} - \mathbf{c})$
 Origin at x, x, x

Along $[110]$ $c2mm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
 Origin at $x, x, 0$



Porous framework of $T_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with $T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, and H_2 storage

M. Avila^a, L. Reguera^b, J. Rodríguez-Hernández^c, J. Balmaseda^d, E. Reguera^{a,c,*}

^a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, IPN, México, D.F.

^b Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba

^c Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

^d Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2008

Accepted 20 July 2008

Available online 30 July 2008

Keywords:

Crystal chemistry

Prussian blue

Hydrogen storage

Structural studies

ABSTRACT

The materials under study were prepared from aqueous solutions of ferrocyanic acid and salts of the involved transition metals and their crystal structure solved and refined from X-ray powder diffraction data. Complementary information from thermogravimetric, infrared and Mössbauer data was also used for the structural study. Three different crystal structures were found: hexagonal ($P-3$) for Zn with the zinc atom coordinated to three N ends of CN groups plus a water molecule, cubic ($Pm-3m$) for Ni and Cu, and monoclinic ($P2_1/m$) for Co. For Ni and Cu the obtained solids have an open channel framework related to 50% of vacancies for the building unit, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. In the as-synthesized material the framework free volume is occupied by coordinated and hydrogen-bonded water molecules. These of hexacyanoferrates (II) have received certain attention as prototype of materials for the hydrogen storage. In the anhydrous phase of Ni and Cu, 50% of the metal (T) coordination sites, located at the cavities surface, will be available to interact with the hydrogen molecule. However, when the crystal waters are removed the porous frameworks collapse as it is suggested by H_2 and CO_2 adsorption data. For Co, a structure of stacked layers was found where the cobalt atoms have both tetrahedral and octahedral coordination. The layers remain together through a network of hydrogen-bonding interactions between coordinated and weakly bonded water molecules. No H_2 adsorption was observed in the anhydrous phase of Co. For Zn, the porous framework remains stable on the water removal but with a system of narrow channels and a small available volume, also inaccessible to H_2 .

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Transition metal hexacyanometallates have received relatively large attention in the last few years. This family of coordination polymers has been studied as prototype of molecular magnets [1–5] and more recently as materials for the hydrogen storage [6–12]. The CN ligand has the ability to serve as bridge group between neighboring metal centers, removing electron density from the metal linked at its C end, through a π back-bonding interaction, to increase the charge density on the N end that is the coordination site for the other metal. This leads to the overlapping between the electron clouds of neighboring metal centers and to their spin coupling and, thereby, a magnetic ordering is established. This supports the role of hexacyanometallates as prototype of molecular magnets. The same mechanism explains the

relatively large ability that some porous hexacyanometallates show for the hydrogen storage [12]. The electron density concentration at the N end contributes to increase the electric field gradient at the cavity surface, enhancing the framework interaction with the quadrupole moment of the hydrogen molecule. This interaction allows the H_2 stabilization within the cavity. In addition, the anhydrous phase of porous hexacyanometallates with cubic structure has metal centers with open coordination sphere at the cavity surface. The possibility of H_2 coordination to these metal sites has also motivated the interest of hexacyanometallates as prototype of porous solids for the hydrogen storage.

The best-known hexacyanometallates are the so-called Prussian blue (PB) analogues, where the involved transition metals have octahedral coordination and in the $-\text{M}-\text{C}-\text{N}-\text{T}-\text{N}-\text{C}-\text{M}-$ sequence [13]. This series of compounds crystallizes with a cubic or pseudo-cubic unit cell, usually in the highly symmetric $Fm-3m$ space group [13]. Deviations or atypical structures regarding PB analogues are known. In hexacyanometallates (II) and some hexacyanometallates (III) the Zn atom is found with tetrahedral

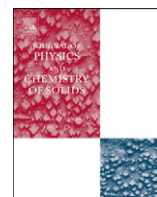
* Corresponding author at: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, La Ciudad de La Habana, Cuba. Fax: +53 7 29 6000.

E-mail address: ereguera@yahoo.com (E. Reguera).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Tetrahedral coordination for Zn in hexacyanometallates: Structures of $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A = K, Rb, Cs$ and $M = Ru, Os$

M. Avila^a, L. Reguera^b, C. Vargas^a, E. Reguera^{a,c,*}^a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, U. Legaría, México D.F., Mexico^b Facultad de Química, Universidad de La Habana, 10400 La Habana, Cuba^c Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, 10400 La Habana, Cuba

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 April 2008

Received in revised form

4 November 2008

Accepted 1 December 2008

Keywords:

- A. Inorganic compounds
- A. Microporous materials
- C. X-ray diffraction
- D. Crystal structure

ABSTRACT

Zinc hexacyanoruthenate (II) and hexacyanoosmate (II) were prepared and studied from X-ray diffraction (XRD), infrared (IR), and thermogravimetric (TG) data. These compounds were found to be isomorphous with the iron analogues, crystallizing with a rhombohedral unit cell (R-3c space group), where the zinc atom has tetrahedral coordination to N ends of CN groups. For Cs, compounds with formula unit $ZnCs_2[M(CN)_6]$ and a cubic unit cell (Fm-3m) were also obtained. The crystal structures for the eight compositions were refined from the corresponding X-ray powder diffraction patterns using the Rietveld method. Related to the tetrahedral coordination for the Zn atom, the rhombohedral phase has a porous framework with ellipsoidal cavities of about $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, communicated by elliptical windows of $\sim 5 \text{ \AA}$. Within these cavities the exchangeable alkali metal ions are found. The filling of the cavity volume is completed with water molecules. IR spectrum senses certain charge delocalization from the inner metal, through the π -back donation mechanism. For Os compounds this effect is particularly pronounced, related to a more diffuse d orbitals for this metal.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The 3D structure of hexacyanometallates is formed by the assembling of the octahedral anionic building unit, $[M^n(CN)_6]^{n-6}$, through a second transition metal linked at the N ends. Usually that second metal (T) has also octahedral coordination and a solid with a cubic unit cell is obtained. When the CN group behaves as a single bridge between the two metal centers, to form -T-N-C-M-C-N-T- chains, the formed solids are known as Prussian blue (PB) analogues [1]. Deviations from such structural features are known. For hexacyanometallates (II) of Mn and Cd, the metals sequence is M-T...T-M, where two neighboring T metals remain bridged by two coordinated water molecules [2–4]. In their anhydrous phases the N end of the CN group behaves as a bifurcated ligand coordinating two neighboring T metals [5]. As a third example of such deviations, the tetrahedral coordination for the Zn atom in some hexacyanometallates can be considered [6]. In this contribution we are reporting the finding of this last atypical coordination for six new compositions, not previously studied.

Recently, hexacyanometallates of Zn with a tetrahedral coordination for the zinc atom have received certain attention,

due to their interesting porous framework, particularly in studies related to the hydrogen storage [7,8]. According to their framework, for these porous solids a zeolite-like behavior is expected. The alkali metal (A) is an exchangeable species found within the cavities. However, in zeolites the bridge group is the oxygen atom whose bonding properties are quite different from those known for the CN group, and quite different in the nature of the involved metals also. These features make Zn hexacyanometallates attractive porous materials, particularly related to the nature of possible interactions with guest species within the cavities, including molecular hydrogen.

2. Experimental

$Zn_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ was prepared mixing hot aqueous solutions (0.01 M) of Zn^{2+} sulfate and $K_4[M(CN)_6] \cdot 3H_2O$ where $M = Ru, Os$. The precipitate formed was aged at $60^\circ C$ for 2 days within the mother liquor, then washed several times with distilled water in order to remove all the accompanying ions and finally dried in air until it had constant weight. Mixed compositions with $A = Rb$ and Cs were prepared through ionic exchange at $60^\circ C$ from $Zn_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ in hot aqueous solutions according to a reported procedure [9]. The potassium hexacyanoruthenate (II) and hexacyanoosmate (II) used were prepared from $RuCl_2$ and OsO_4 by alkaline fusion with KCN, and then re-crystallized several

* Corresponding author at: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, 10400 La Habana, Cuba. Tel./fax: +53 7 2096653.

E-mail address: ereguera@yahoo.com (E. Reguera).

Hydrogen Storage in Zeolite-Like Hexacyanometallates: Role of the Building Block

L. Reguera,[†] J. Balmaseda,[‡] C. P. Krap,[§] M. Avila,[§] and E. Reguera^{*,§,⊥}

Universidad de La Habana, Cuba; Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México; Instituto Politécnico Nacional, México, and Universidad de La Habana, Cuba.

Received: March 31, 2008

Hydrogen storage in zeolite-like hexacyanometallates, $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2$ with $A = K, Rb, Cs$, and $M = Fe, Ru, Os$, was studied. In a previous article, we have reported the role of the exchangeable metal (A) for $M = Fe$ on the H_2 adsorption. This contribution concerns to the effect of the molecular block, $[M(CN)_6]$, on the recorded H_2 adsorption isotherms and the corresponding adsorption heats. This family of porous materials can be considered as octahedral anionic blocks, $[M(CN)_6]^{4-}$, assembled by zinc (2+) atoms linked at their nitrogen ends. The porous framework topology was described from the refined crystal structures. In the resulting 3D network the zinc atom is found with a tetrahedral coordination. This leads to formation of ellipsoidal cavities, of about $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, which remain communicated by elliptical windows. The H_2 adsorption heat was estimated using the isosteric method from isotherms recorded at 75 and 85 K. The estimated values for the adsorption heats follow the order: $Os > Ru > Fe$. The building block contribution to the H_2 adsorption potential takes place through the charge delocalization from the inner metal (M) to increase the electric field gradient at the cavity surface. The CO_2 adsorption isotherms are also conclusive on the contribution of the building block to the cavity adsorption potential. All of the studied samples were characterized from X-ray diffraction, infrared, and thermogravimetric data.

1. Introduction

The progress of human civilization is closely related to the availability of energy sources. From the first industrial activity for exploitation of petroleum, in 1859,¹ and then its processing to obtain different derivatives, practically all of the known technological advances have been linked to the use of this fossil fuel. Petroleum and other fossil fuels are nonrenewable energy resources, and for the next decades a definitive decline in their availability and production are expected. In addition, the combustion of fossil fuels leads to CO_2 emission, which is responsible for the global warming and of the related climate changes.² From these facts, the research and development activities on renewably energy sources have received increasing attention in the last decades. In this sense, sunlight harvesting appears to be most attractive solution.³ However, for applications like automotive vehicles, and also as an energy storage medium, a secondary energy bearer is required. Hydrogen is a promising secondary-energy bearer related to its clean combustion (produces water as byproduct) and high heating value (572 kJ/mol). For such applications, the main fundamental and technological challenge is to find appropriate methods for hydrogen storage. Hydrogen, in its molecular form, H_2 , can only be maintained in liquid state below 32.7 K (the H_2 critical temperature), independent of the applied pressure, and the liquefaction process consumes about 40% of the energy to be generated. H_2 storage at high pressure appears to be impractical, for a pressure of 345 atm. a density of 15/g is obtained, relatively low compared with 70 g/L for liquid state. Regarding the hydrogen storage

for vehicular applications, the U.S. Department of Energy (DOE) has set a series of targets, nowadays worldwide accepted as reference targets, which include a gravimetric storage capacity of at least 9 wt % (2015 target), and with an appropriate adsorption–desorption kinetics at temperatures below 373 K to allow a quick and safe refueled process.⁴

The highest hydrogen storage capacity has been reported through the use of chemical and metal hydrides but, with these materials, the hydrogen desorption usually requires of high temperatures (>500 K) and the reversibility is not always guaranteed.⁵ These features are the main handicap of these storage media. An attractive option is the physical adsorption due to its reversibility, but with the inconvenience, to date, of relatively low gravimetric density of adsorbed hydrogen.⁶ Several families of porous materials have been evaluated for hydrogen storage, among them, carbon-based materials,⁷ zeolites,⁸ and metal-organic frameworks.^{9–11} For zeolites, the presence of exposed highly polarizing cations in channels and cavities has been related to the possibility of attaining an appropriate stabilization for the hydrogen molecule within the microporous structure.^{6,8,12} More recently, cyanide-based porous coordination polymers have received certain attention as a prototype of materials for hydrogen storage.^{13–24} The relatively high ability that these last materials show for the hydrogen storage has been attributed to the availability of free coordination sites for the nitrogen-bound metal site at the pores' surface, in their anhydrous phases, and/or to an appropriate electric field gradient within the cavity.^{13–23} From a recent study, we have reported on the role of the exchangeable alkali metal for the H_2 storage in zeolite-like hexacyanoferrates (II), $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ ($A = K, Rb, Cs$).²¹ However, to the best of our knowledge, the effect of the building block on the H_2 adsorption potential in this family of materials has not been reported. The H_2 adsorption isotherms at 75 and 85 K were now recorded for $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2$ with $M = Fe, Ru, Os$. The estimated values

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ereguera@yahoo.com.

[†] Facultad de Química.

[‡] Departamento de polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, México, D.F. C.P. 04510.

[§] Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada- Unidad Legaria.

[⊥] Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales.

Lattice Gas Model for H₂ Adsorption in Nanoporous Zinc Hexacyanometallates

Carlos Rodríguez,^{*,†,‡} Edilso Reguera,^{†,‡} and Manuel Ávila[†]

Centro de Investigación Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694, CP 11500, México D. F., México, and Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales and Facultad de Física, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, CP 10400, Vedado, La Habana, Cuba

Received: August 11, 2009; Revised Manuscript Received: February 4, 2010

Zinc hexacyanometallates Zn₃A₂[M(CN)₆]₂ with different exchangeable alkaline cations A⁺ and framework transition metals M constitute an excellent model system to study H₂ adsorption in nanoporous solids. A lattice gas approach, based on experimental data and simple considerations on the position and energies of adsorption sites, is proposed. Coverage and adsorption enthalpies are calculated and compared with experimental results. The interplay of three necessary conditions for H₂ storage in porous solids—free volume to accommodate guest molecules, charge centers to bind them, and fast diffusion during adsorption or desorption—is discussed.

1. Introduction

High-density storage is probably the main challenge for the wide use of molecular hydrogen as a secondary energy bearer, especially for mobile applications.^{1,2} The limitations of gas and liquid phases are well known. Adsorption in solids with extended internal surfaces and the formation of chemical hydrides appear as the most promising alternatives.^{3–8} At present, none reported material meets the minimal technological requirements: fast and reversible adsorption and desorption of 6 wt % at moderate temperatures and pressures.

Porous zinc hexacyanometallates Zn₃A₂[M(CN)₆]₂ have been studied as potential H₂ storage materials.^{9–11} Actually, their reported adsorption capacity is quite far from the established goal. However, systematic variation of framework transition metals M and exchangeable alkaline cations A⁺ provides an excellent model system to understand H₂ storage in porous solids.

The structure of these compounds is well known.^{12–14} They crystallize with a hexagonal unit cell containing 6 formula units, with cell parameters $a_H \approx 12.5$ Å, $c_H \approx 32.6$ Å, only slightly dependent on the involved metals M and A. Their network of pores is formed by six ellipsoidal cavities per unit cell, with dimensions close to $15.5 \times 11.1 \times 7.9$ Å. Six elliptical windows of about 6.8×8 Å communicate neighbor cavities. Windows are formed by two octahedra [M(CN)₆] with tetrahedral coordination to Zn atoms. Approximating $C \equiv N$ groups by cylinders of radius 1.4 Å, windows resemble small tubes of internal dimensions $4 \times 5.2 \times 2.8$ Å. In Figure 1, elaborated with data taken from a previous work,¹⁴ two ellipsoidal cavities are shown (left). The same cavities, now rotated (right), show their common elliptic window.

For M = Co, the cation-free isostructural hydrophobic composition Zn₃[Co(CN)₆]₂ is obtained. In this case windows have zero net charge. The dipolar electric field, resulting from the excess of electron density in the $C \equiv N$ bonds and the deficit on the metal sites, is too weak to bind water dipoles, but it is inhomogeneous enough to create an electric field gradient

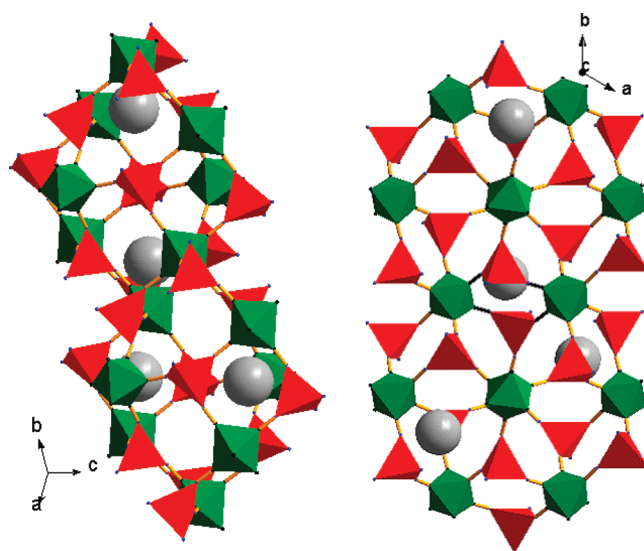


Figure 1. Porous framework for the materials under study, formed by octahedra [M(CN)₆] with tetrahedral coordination to Zn atoms. The exchangeable cations are represented by spheres. Left: two ellipsoidal cavities can be appreciated. Right: The same cavities, now rotated, are shown to be communicated by an elliptic window.

attracting quadrupolar molecules, like H₂ and CO₂, as shown in adsorption experiments.^{10,11}

In hexacyanometallates with M = Fe, Ru, Os windows have an average negative charge $-2e/3$. Two exchangeable cations A⁺ per cavity occupy two of six equivalent sites close to windows, most probably at opposite windows,^{12,13} as shown in Figure 1. Water molecules are primarily bound to charge centers and then to other water molecules through hydrogen bonding interactions. In hydrated samples, the distance between cations calculated from reported atomic positions^{12–14} are 3.21 Å for Na, 5.57 Å for K, and 5.49 Å for Rb.

A systematic study of H₂ adsorption in the hexacyanometallates Zn₃A₂[M(CN)₆]₂, with A = Na, K, Rb, and Cs and M = Fe, Os, Ru, together with the cation-free isostructural composition Zn₃[Co(CN)₆]₂, taken for comparison, has been presented in refs 10 and 11.

As shown by thermogravimetric analysis,^{10,11} continuous reversible dehydration occurs below 200 °C. Dehydration

* To whom correspondence should be addressed. Phone: (537) 8762099. E-mail: rodriguez.carlos1950@gmail.com.

[†] Instituto Politécnico Nacional.

[‡] Universidad de La Habana.

Titanium³⁺ Hexacyanometallates(II): Preparation and Porous Framework

Manuel Ávila,^[a] Claudia Vargas,^[a] Hernani Yee-Madeira,^[b] and Edilso Reguera*^[a,c]

Keywords: Prussian blue analogues; Porous solids; Hydrogen storage; Crystal structure; Titanium

Abstract. The studied compounds were prepared by the precipitation method mixing Ti³⁺ in concentrated HCl with aqueous solution of [M(CN)₆]⁴⁻ where M = Fe, Ru, Os. The formed solids, Ti₃Cl[M(CN)₆]₂·10H₂O, were characterized by IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, Mössbauer spectroscopy, energy-disperse X-ray spectroscopy, UV/Vis spectroscopy, adsorption data, and chemical analyses. Their crystal structures were solved and refined from the recorded X-ray powder patterns in the *Fm* $\bar{3}$ *m* space group. This series of compounds has a porous framework with a relatively

high free volume, which is occupied by coordinated and hydrogen bonded water molecules. The charge balancing Cl⁻ ion was found coordinated to titanium atoms. This series of porous solids was studied in order to explore the hydrogen interaction with the titanium atoms found at the surface of the cavities. On the water removal by moderate heating their porous framework collapses as reveal the nitrogen, CO₂, and hydrogen adsorption but without complex salt decomposition. On the solids rehydration the porous framework is partially restored.

Introduction

Within titanium hexacyanometallates the most studied member is Ti⁴⁺ hexacyanoferrate(II) because of its ability for ¹³⁷Cs sorption [1, 2]. This compound is usually prepared from solutions of Ti⁴⁺ chloride and K⁺ or Na⁺ hexacyanoferrate(II), where the mixed complex salt TiA₂[Fe(CN)₆]_xH₂O (*A* = Na, K) precipitates. Its crystal structure is formed by a 3D framework of –Ti–N≡C–Fe–C≡N–Ti– chains with the alkali metal atoms occupying all the available interstitial spaces. Its ability for the cesium sorption is supported in the ionic exchange of these interstitial alkali metal atoms by cesium. Cesium is a big atom, which practically occupies all the available volume of the interstitial void and from this fact the ionic exchange is highly favorable [3]. For the ¹³⁷Cs sorption other divalent transition metal (*T*) mixed salts, TA₂[Fe(CN)₆]_xH₂O can also be used [4, 5]. In addition, metal hexacyanoferrates are relatively stable materials in acid media, which favors their application for the ¹³⁷Cs recovery from nuclear waste plants [1–3]. The formed precipitate from solutions of Ti³⁺ chloride and K⁺ hexacyanoferrate(III) has also been studied, in which the solid precipitation is accompanied of an inner charge transfer to form

Ti⁴⁺ hexacyanoferrate(II) [6]. From Ti³⁺ and ferrocyanic acid, H₄[Fe(CN)₆], the formation of a solid with formula unit T₄[Fe(CN)₆]₃·xH₂O was reported [6]. The structure of these solids can be interpreted according to a structural model for Prussian blue (PB) analogues nowadays surpassed.

To the best of our knowledge, the preparations and characterizations of Ti³⁺ hexacyanometallates(II) with Ru^{II} and Os^{II} as inner metal atoms, have not been reported. In this contribution, the preparation of the Ti³⁺ hexacyanometallates(II) series and their characterization from energy-disperse X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, thermogravimetry (TG), UV/Vis spectroscopy, adsorption data and chemical analyses are discussed.

The interest for the Ti³⁺ hexacyanometallates(II) series was motivated by the possibility of obtaining porous solids of PB type, Ti₄[M(CN)₆]₃, with Ti³⁺ atoms at the surface of the cavities with available coordination sites in the anhydrous material. Such a solid could be a prototype of porous material for molecular hydrogen storage through formation of a coordination bond between the metal and the hydrogen molecule [7]. The availability of open metal sites at the surface of cavities in PB analogues has stimulated their study for hydrogen storage [8–16]. For Ti³⁺ located at a silica surface hydrogen adsorption heats close to –22 kJ·mol⁻¹ were reported [17]. That value is in the required ideal range of adsorption energy for technological applications of hydrogen storage in porous solids [18]. Titanium has extended 3d orbitals and this facilitates its coordination interaction with the hydrogen molecule. The obtained solids, Ti₃Cl[M(CN)₆]₂·10H₂O (*M* = Fe, Ru, Os) in the following Ti₃ClM₂, were found to be not appropriate for studies related to the hydrogen adsorption in porous materials because on the crystal water removal a partial collapse for the porous framework was observed; nevertheless, valuable information on the

* Prof. Dr. E. Reguera
E-Mail: ereguera@yahoo.com

[a] Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada del IPN
Unidad Legaria
Legaria 694, México, D.F

[b] Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN
UP ALM
Lindavista, México, D.F

[c] Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales
Universidad de La Habana
La Habana, Cuba

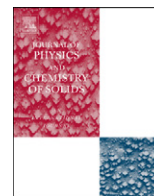
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201000104> or from the author.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcs

Cation mobility and structural changes on the water removal in zeolite-like zinc hexacyanometallates (II)

M. Avila^a, J. Rodríguez-Hernández^{a,b}, A.A. Lemus-Santana^a, E. Reguera^{a,*}

^a Center for Applied Science and Advanced Technology of IPN, México D.F., Mexico

^b Institute of Materials Science and Technology, University of Havana, Havana, Cuba

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2010

Received in revised form

8 March 2011

Accepted 19 May 2011

Keywords:

A. Microporous Materials

B. Crystal Growth

C. X-ray diffraction

D. Crystal structure

ABSTRACT

The cation (A^+) mobility and structural changes on the water molecules removal in zeolite-like zinc hexacyanometallates series, $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A=Na, K, Rb$ and Cs , were studied from X-ray diffraction data recorded for hydrated and anhydrous samples at room temperature and at 77 K. The crystal structure for the anhydrous phases were solved and refined and then compared with those corresponding to their hydrated form. On the water molecules removal the charge balancing cation (A^+) migrates to favor a stronger interaction with the N ends of the CN bridges where the framework negative charge is located. This cation–framework interaction model is supported by the recorded IR spectra for both hydrated and anhydrous samples. The new cation position induces distortion for both the cavity shape and their windows and also leads to cavity volume reduction. This is relevant for the properties of this family of solids as porous materials and their behavior in adsorption and separation processes, among them for hydrogen storage.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Zeolite-like zinc hexacyanometallates (II), $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A=Na, K, Rb$ and Cs , and $M=Fe, Ru$ and Os , in the following $Zn_3A_2M_2 \cdot xH_2O$, have received certain attention as prototype of porous solids for hydrogen storage [1–4]. The porous framework of these solids is formed by ellipsoidal cavities of *ca.* $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}^3$, which remain communicated by elliptical windows of about 5 \AA [5–10]. The exchangeable metal (A^+) is found within these cavities, close to cavity windows. The metal (A^+) represents a charge center able to favor the H_2 stabilization within the cavity by electrostatic type interactions. The electrostatic interactions are related to the permanent quadrupole moment of the hydrogen molecule and to the polarization of its electron cloud by a charge center [4]. A molecule with quadrupole moment interacts with an electric field gradient. The strength of the polarization interaction depends on the local electric field, and from this fact porous materials with exchangeable metals are particularly attractive for H_2 storage. Such a possibility has been considered for H_2 storage in zeolites [11,12]. However in zeolites the ion polarizing power is partially shielded by the framework oxygen atoms electron cloud [12], an effect less pronounced for zeolite-like zinc hexacyanometallates [2]. From the recorded H_2 adsorption isotherms in $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2$ evidence on the cation mobility within the cavity has been obtained [2] but not

studied. In addition the H_2 adsorption isotherms are usually recorded on dehydrated samples under cryogenic conditions, usually at 77 K, after the sample degassing by heating under moderate vacuum. All these factors: crystal water molecules removal, cation mobility and low temperature could be contributing to a probable reversible structural transition in that series of porous solids. Such a possibility was evaluated in this study from X-ray diffraction (XRD) powder patterns recorded for hydrated and anhydrous samples of $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A=Na, K, Rb$ and Cs both at room temperature and at 77 K. As a reference material, $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ was also studied. This last composition, in its rhombohedral modification, is iso-structural to the Zn–Fe series, and it is free of exchangeable metal and of water molecules within the cavities. The XRD data were complemented with IR spectra recorded for both hydrated and anhydrous samples. The samples to be studied were previously characterized from energy-dispersed spectroscopy (EDS), infrared (IR), Mössbauer and thermogravimetric (TG) data. No previous studies on the cation mobility and structural changes on the water molecules removal for this series of porous solids have been reported.

2. Experimental

The samples to be studied were prepared as already reported [9,10], in summary: hot aqueous solutions (0.01 M) of zinc chloride and $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (or $K_3[Co(CN)_6]$) were mixed, and the resulting precipitate was separated after 2 days of aging

* Corresponding author. On leave from Institute of Materials Science and Technology, University of Havana, Cuba. Tel./fax: +52 55 53954147.

E-mail address: ereguera@yahoo.com (E. Reguera).

Atypical Coordination in Transition Metal Hexacyanomellates

Rodriguez-Hernandez, J.,¹ M. Avila,² and Reguera, E.¹

¹Universidad de la Havana - C. Havana Havan Cuba

²Centro de Investigacion en Ciencia Aplicada y Tecnologia Ava - Mexico DF Mexico

INTRODUCTION

When in the titled materials the 3D framework is formed by practically linear T-N-C-M-C-N-T chains, they are known as Prussian blue (PB) analogues where the two metal centers have octahedral coordination. PB analogues crystallize with a cubic unit cell. However, for different combinations of T and M metals deviations from that regularity are observed, particularly for the T metal coordination modes. The metal M is always found with an octahedral coordination to form the octahedral anionic building block, $[M^n(CN)_6]^{n-6}$. In this contribution such deviations or atypical coordination modes are summarized. The coordination for the T metal determines many of the solid physical properties, among them the porous framework, the magnetic interaction between metal centers, and the thermal stability. Atypical coordination modes for the metal T were observed for T = Zn with M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}; Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III} and Ir^{III}, and for Mn(2+) and Cd(2+) with M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}.

EXPERIMENT

The following compositions (and series labeled as bold number) involving these metals were prepared using previously reported procedures [1–6]: **1**) $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with A=Na, K, Rb, Cs, NH₄; and M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}; $Zn_3[M(CN)_6]_2$ with M = Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III} and Ir^{III}; **2**) $T_2[M(CN)_6] \cdot 8H_2O$ with T = Mn, Cd; and M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}; **3**) $T_2[M(CN)_6]$ with T = Mn, Cd; and M = Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II}. These three series were characterized from chemical analyses, magnetic measurements, TG curves, and XRD, IR, Raman and Mössbauer data. HR-XRD data in the temperature range 12-300 K were recorded at XPD-10B beam line of the LNLS synchrotron radiation facility. For series **1** and **2** the crystal structure was refined using available structural model, but for series **3** the structural model to be used was derived with the use of Mössbauer spectra and calculation of the radial distribution function [5, 6].

RESULTS AND DISCUSSION

All the compositions included in series **1** crystallize with a rhombohedral unit cell (R-3c space group). That structural regularity is related with a tetrahedral coordination for the Zn atom (Figure 1). In the sub-series $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ the metal A is a non-framework species (exchangeable) located

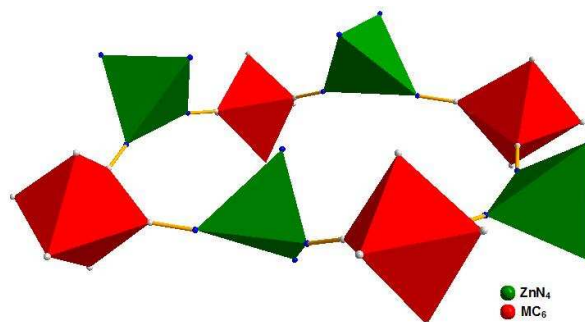


FIG. 1: Octahedral, MC_6 , and tetrahedral, ZnN_4 , building blocks forming an elliptical window.

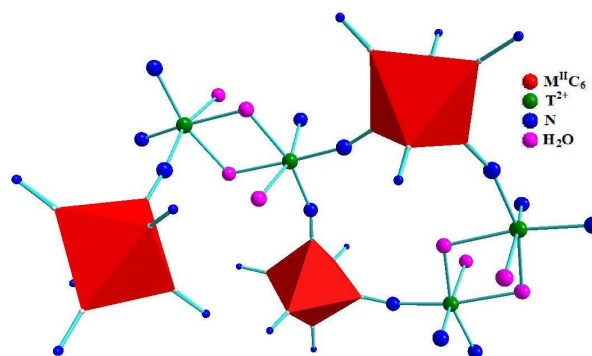


FIG. 2: View of the unit cell of the series $T_2[M(CN)_6] \cdot 8H_2O$; T=Mn and Cd; M= Fe, Ru, Os.

within the porous framework of these solids, formed by elliptical cavities of about $12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$. When this subseries is dehydrated the A metal migrates within the cavity and a new unit cell (monoclinic) results. For series **2** neighboring Mn (Cd) atoms remain linked by a double aquo bridges (Figure 2) with also a non-bridged water molecules in their coordination environment. Between these Mn atoms and through the aquo bridges an anti-ferromagnetic interaction is established. When all the crystal water molecules are removed the occurrence of a structural transformation is detected. The formed anhydrous solid shows a relatively high stability even in a humid environment, their Mössbauer spectrum is a quadrupole splitting doublet of very low isomer shift value, the lowest one observed within transition metal hexacyanoferrates ($\sim 0.08 \text{ mm/s}$ relative to sodium nitroprusside), the frequency for the $\nu(CN)$ vibration is also extremely low ($< 2040 \text{ cm}^{-1}$) and the superexchange integral (J) between the manganese atoms shows a dramatic increase (4.11 cm^{-1}), of about 15 times the origi-

Porous Transition Metal Hexacyanoferrates (II) with High Available Free Volume: Framework Stability

M. Avila,¹ Rodriguez-Hernandez, J.,² and Reguera, E.²

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - Mexico DF Mexico

²Universidad de la Habana - C. Havana Havana Cuba

INTRODUCTION

Transition metals hexacyanomethylates have received notable attention as prototype of porous solids for hydrogen storage in the last five years [1–12]. Within this family of coordination compounds for Prussian blue analogues at the cavities surface metal centers with open coordination sites, six per $[M(CN)_6]$ vacancy, are available for a specific interaction with the hydrogen molecule. At low pressure these sites determine the amount of H_2 molecules that can be adsorbed. At high pressures (above atmospheric conditions) the H_2 storage capacity would be determined by the available free volume. From this fact, an evaluation on the porous framework topology and its stability under vacuum and heating of PB analogues with extremely high free volume is recommended. During the sample preparation for H_2 storage evaluation the structure free volume must be liberated from crystal water molecules and then H_2 is adsorbed under cryogenic conditions, usually using N_2 bath. In this activity report the results obtained on that subject are summarized. In PB analogues the porosity is related to the amount of $[M(CN)_6]$. In PB, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ the available free volume is due to 1/4 of vacant $[Fe(CN)_6]$ sites. For M^{III} and T^{2+} combinations compounds of formula unit $T_3[M(CN)_6]_2$ are formed with 1/3 of building block vacancies. For M^{II} and T^{2+} in principle $T_2[M(CN)_6]$ with an extremely high porosity could be formed. To the best of our knowledge, before this study, except for $T = Mn, Cd$ [13], the preparation and characterization of such materials have not been reported.

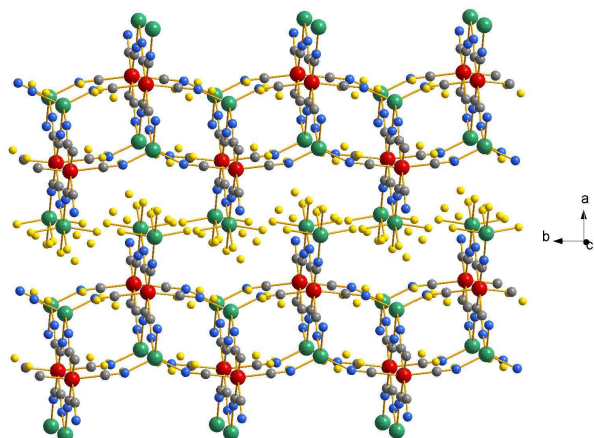


FIG. 1: Structure of stacked layers for $Co_2[Fe(CN)_6].xH_2O$. These layers remain linked through a network of hydrogen bonding interactions between coordinated and weakly bonded water molecules.

EXPERIMENT

$T_2[Fe(CN)_6]$ with $T = Co, Ni, Cu, Zn$ were prepared by the precipitation method from T^{2+} and $[Fe(CN)_6]^{4-}$ solutions. As source of the $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anion, ferrocyanic acid, $H_4[Fe(CN)_6]$ prepared in situ was used. When the solids are precipitated from solutions containing an alkaline ion, non-porous materials are formed. The obtained powders were characterized by chemical analyses, and IR, Mössbauer, TG and XRD data. Their crystal structures were solved and refined from XRD powder patterns. The materials behavior on heating for the crystal water removal and on cooling under vacuum was studied from HR-XRD data collected at XPD-10B beam line of the LNLS synchrotron radiation facility. The structural study was complemented with H_2 adsorption isotherms collected at 75 K.

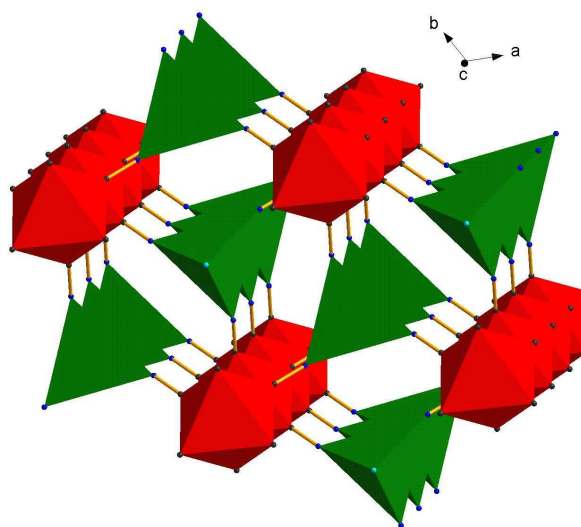


FIG. 2: Porous framework for $Zn_2[Fe(CN)_6].2H_2O$

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1-3 show the refined framework, as hydrated phases, for the materials under study. $Co_2[Fe(CN)_6].xH_2O$ crystallizes with a layered structure with the Co atom in both octahedral, $CoN_2(H_2O)_4$, and tetrahedral, CoN_4 , coordination. Neighboring layers remain through a network of hydrogen bonding interaction of weakly bonded water molecules with the coordinated ones. $Zn_2[Fe(CN)_6].xH_2O$ crystallizes

Materials for Hydrogen Storage: Cation Mobility in Zeolite-Like Zinc Hexacyanometallates

M. Avila,¹ Rodriguez-Hernandez, J.,² and E. Reguera*²

¹Instituto Politécnico Nacional - México D.F. Mexico

²Universidad de la Havana - C. Havana Havan Cuba

INTRODUCTION

The hydrogen molecule can be adsorbed through electrostatic interactions, van der Waals type forces and by formation of a coordination bond to transition metal sites [1]. The electrostatic interactions are related to the permanent quadrupole moment of the hydrogen molecule and to the polarization of its electron cloud by the presence of a charge center. A molecule with quadrupole moment interacts with an electric field gradient. The energy (ϵ) involved in the polarization interaction has the following dependence on the local electric field (E), $\epsilon = (1/2)\alpha E^2$ where α is the molecule polarizability. From this fact, the hydrogen storage in porous solids can be enhanced by the presence of extra-framework ions within cavities. Such possibility has been considered for H_2 storage in zeolites. However, in zeolites the ion polarizing power is partially shielded by the framework oxygen atoms electron cloud, a behavior not expected for zeolite-like zinc hexacyanometallates. This last family of coordination polymers has been considered in recent studies on the H_2 storage [2, 3]. From the recorded H_2 adsorption isotherms evidence on the cation mobility within the cavity was obtained [2]. HR-XRD patterns using the 10B-XPD beamline of the LNLS were recorded for $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ and $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A = Na, K, Rb, Cs$ for different amount (x) of water molecules accompanying the metal A within the cavity. In this report the results obtained for $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ and $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ are summarized.

EXPERIMENT

The samples to be studied were prepared by the precipitation method from aqueous hot solutions of the involved complex anion and of $Zn(2+)$. Details on the preparative route and samples characterization are reported elsewhere [2, 3, 5, 6]. The HR-XRD powder patterns were recorded with $\lambda = 1.74611 \text{ \AA}$ (7100.16 eV), at room conditions and then after the samples partial dehydration under vacuum and moderate heating. Once the sample is partially dehydrated, it is returned to room temperature and the pattern recorded. HR-XRD patterns on cooling down to 12 K were also recorded. The temperature of heating was selected considering available TG curves [2, 3, 5, 6]. The recorded patterns were indexed, the cell parameters calculated and the crystal structure solved by direct methods and then refined using the Rietveld method in order to find the structural position for the alkali metal. The structure for initial hydrated samples is known, and it is based on a rhombohedral unit cell (R-3c space group) [5].

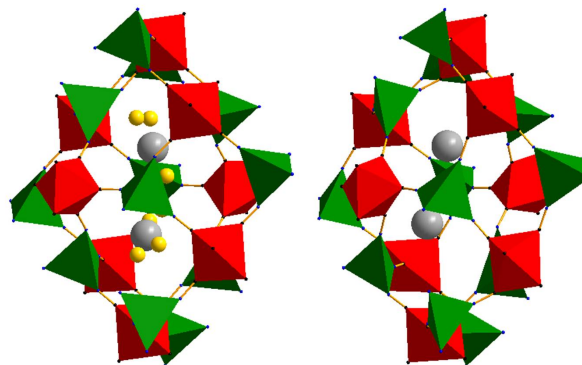


FIG. 1: Porous framework for $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ as hydrated (left) and anhydrous under vacuum (right) samples. Indicated are the potassium atom positions including the water of coordination for the hydrated phase.

RESULTS AND DISCUSSION

The materials under study crystallize with a rhombohedral unit cell (R-3c space group). In a hexagonal representation it has 6 formula units per cell. The porous framework is formed by ellipsoidal cavities of $c. a. 12.5 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$. These cavities remain communicated by elliptical windows of about 5 \AA (Figure 1, Left). The alkali ion is located close to the cavity windows, where the framework contains certain accumulation of negative charge. Each cavity contains two ions and six equivalent windows, for random sites occupation. In order to minimize the electrostatic repulsion between them, these two ions must be found close to opposite windows. In the as-synthesized material these ions contain water molecules in their coordination environment. When these water molecules are removed the equilibrium of forces within the cavity changes and also the metal A positions. The recorded H_2 adsorption isotherms for the series $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ and $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $A = Na, K, Rb, Cs$ show evidence for the cation mobility on the H_2 adsorption [2]. A stronger A-adsorbate interaction is expected for the water molecule and in principle the change in the exchangeable metal position could be estimated from the refined crystal structure, for anhydrous and hydrated samples, for instance. For $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ no structural changes under vacuum and on cooling were observed. Figure 2 shows the recorded XRD powder patterns for $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ as hydrated and anhydrous samples. The occurrence of a structural change on the crystal water removal is evident. The patterns for the hydrated and anhydrous samples are quite dif-

Porous Solids for Hydrogen Storage: Ti(3+) Hexacyanometallates (II)

M. Avila,¹ O. Hernández,¹ J. Roque,¹ and E. Reguera*²

¹Instituto Politécnico Nacional - México D.F. Mexico

²Universidad de la Havana - C. Havana Havan Cuba

INTRODUCTION

The interest for the Ti(3+) hexacyanometallates (II) series was motivated by the possibility of obtaining porous solids, of Prussian blue (PB) type, $Ti_4[M(CN)_6]_3$, with Ti(3+) atoms at the surface of the cavities with available coordination sites in the anhydrous material. Such a solid could be a prototype of porous material for molecular hydrogen storage through formation of a coordination bond between the metal and the hydrogen molecule [1]. The availability of open metal sites at the surface of cavities in PB analogues has stimulated their study for hydrogen storage [2–11]. For Ti(3+) located at a silica surface H_2 adsorption heats close to -22kJ/mol have been reported [12]. That value is in the required ideal range of adsorption energy for technological applications of H_2 storage in porous solids [13]. Titanium has extended 3d orbitals and this facilitates its coordination interaction with the hydrogen molecule. For the considered series of solids the structural behavior on dehydration and then on cooling was studied from high quality XRD data collected at the XPD-10B beamline of the LNLS synchrotron radiation facility. The obtained structural information was complemented with high pressure H_2 adsorption data.

EXPERIMENT

The samples of Ti(3+) hexacyanometallates (II) were prepared mixing an aqueous solution of $K_4[M(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = Fe, Ru, Os$) with a solution of Ti(3+) in concentrated HCl. The mixture was aged two days and the formed precipitate was separated by centrifugation, washed several times with acidic distilled water and finally air dried until it had constant weight. The obtained powders were characterized from EDS, IR, Mössbauer, TG, XRD, UV-Vis, adsorption data and chemical analyses. The obtained solids were found to have the following formula unit, $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ with $M = Fe, Ru, Os$; in the following T_3ClM_2 . XRD powder patterns were recorded in air, under vacuum, after the samples dehydration by moderate heating and finally on cooling down to 77 K. The structural refinement from the collected XRD data was performed with the FullProf code [14] and the peak shape was modeled as a convolution of a peak asymmetry and a pseudo-Voigt function. H_2 adsorption isotherms up to 7600 Torr (10 atm.) at 77 K were recorded using ASAP 2050 analyzer (from Micromeritics).

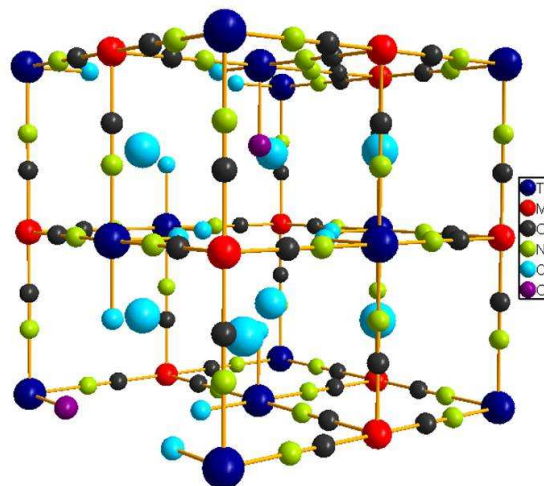


FIG. 1: Atomic packing within the cubic unit cell for $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ with $M = Fe, Ru, Os$.

RESULTS AND DISCUSSION

According to the recorded XRD powder patterns not shown, this series of solids crystallizes with the cubic unit cell typical of PB analogues. In this structural model (Fm-3m) there is a position for the metal linked at the N end (Ti) (4a sites) and also a position for the inner metal (Fe, Ru, Os) (4b sites). The C and N atoms and also the O atom of coordinated water molecules occupy 24e sites and the oxygen atom of zeolitic water molecules are found in 8c positions. At an initial stage, the crystal structure was refined using that structural model ignoring the Cl^- ion. The position of this last one was then located from the Fourier mapping for the residual charge density and it was found close to the Ti positions, in their coordination sphere (24e sites), with a statistical occupation since there is a Cl^- ion for three Ti atoms. In the second refinement stage the position for Cl^- ion was also refined, and the final atomic positions, occupation and thermal factors for all the atoms were obtained. Since this structural model contains 1.33 formula units per unit cell, the inner metal and also all the atoms in 24e positions are found with fractional occupation. The resulting porous framework is illustrated in Figure 1 and the metal coordination environments in Figure 2. The Cl^- ion was found to be coordinated to the Ti atom. When the samples were dehydrated under vacuum and moderate heating, a typical procedure used in the materials activation for H_2 adsorption isotherms recording, the porous framework partial collapse was observed. The recorded XRD pow-