



Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de Rayos X

O. Hernández Silva¹ y E. Reguera¹

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Legaria, México

Introducción

Este trabajo constituye parte de un estudio de materiales magnetos moleculares con aplicaciones magnéticas, eléctricas y posibles impacto en el desarrollo de sensores. Entre esos materiales se encuentran los tetracianoniquelatos con dos metales de transición divalente $T_x^A T_{1-x}^B \cdot 2(H_2O)[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ siendo $T_x^A \neq T_{1-x}^B$ y $T = Mn, Co, Ni$ y Cu . Estos compuestos están conformados por una lámina bidimensional formada de la unión del átomo de níquel proveniente del anión tetracianoniquelato con configuración cuadrada plana a un centro metálico octaédrico por un grupo CN. Los metales octaédricos son ocupados por moléculas de agua que a su vez estabilizan por puentes de hidrógeno otras moléculas de agua atrapadas en las cavidades, dichas interacciones determinan la estructura de estos materiales laminados. La finalidad del estudio es determinar la composición de los metales externos $T_x^A T_{1-x}^B$, la cual lleva una correlación lineal con los parámetros de celda de acuerdo a la Ley de Vegard. Los metales aparecen en el sólido obtenido en una proporción dada por su afinidad relativa por el grupo CN $Cu > Ni > Co > Mn$.

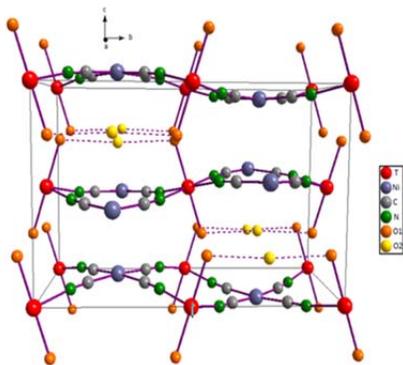


Fig. 1. Arreglo de las láminas en la celda unitaria a lo largo del eje c con láminas adyacentes relacionadas por un eje hélice 21 paralelo a b .

Desarrollo Experimental

Los patrones de DRX de alta resolución fueron adquiridos en la línea D10B-XPB del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil, usando $\lambda=1.70028 \text{ \AA}$. El indexado y la determinación de la celda unitaria se llevó a cabo mediante el programa DICVOL. La determinación del modelo estructural se efectuó en base a los compuestos de estructura conocida de tetracianoniquelatos con un solo metal externo. Dicha información se adiciono en el fichero de entrada FULLPROF. El refinamiento se realizó a través del método Rietveld asistido por un conjunto de restricciones.

Resultados y Discusión.

Los materiales bajo estudio cristalizan en el sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial $I m m a$. En la Fig. 1, se observa que por formula unitaria hay dos moléculas de agua coordinadas al átomo metálico y una molécula de agua en la cavidad enlazada por puente de hidrógeno. Los puentes de hidrogeno alternados origina la configuración ondulada de la lámina. El arreglo de las láminas es a lo largo del eje c y hay dos capas por celda unitaria.

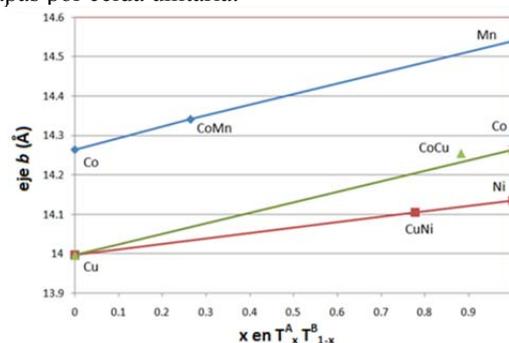


Fig. 2. Relación lineal entre el eje b de la celda unitaria y la relación atómica de los tetracianoniquelatos mixtos.

En la disolución sólida los iones metálicos están distribuidos al azar en las posiciones octaédricas. De acuerdo a la Fig. 2, se observa que la relación atómica de los metales T^A/T^B con respecto a los parámetros de celda es lineal, lo cual indica que los laminares mixtos corresponden a verdaderas soluciones solidas.

Conclusiones

Se determinó la composición de la disolución sólida para la serie de laminares mixtos en donde los parámetros o bien la contracción o expansión de la misma están en función de la composición.

Agradecimientos

Agradecemos al LNLS de Campinas, Brasil por las facilidades para la adquisición de los patrones de DRX.

Referencias

- [1] William K. Ham, Timothy J. R., Weakley, and Catherine J. Page. *Journal of Solid State Chemistry* 107, 101 – 107 (1993).
- [2] Ambarish Ray, Indrani Bhowmick, William S. Sheldrick, Atish Dipankar Jana, Mahammed Ali *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2608 - 2612.
- [3] L Reguera, J. Balmaseda, CP. Krap and E, Reguera, *J. Phys. Chem. C.* 2008, 68, 16490 - 10501.