

00382
21

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios de Posgrado

**ESTRUCTURAS CRISTALOGRAFICAS Y
MAGNETICAS DETERMINADAS POR
DIFRACCION DE RAYOS X Y DE
NEUTRONES EN POLVOS DE
GERMANATOS MIXTOS**

T E S I S
Que para obtener el grado académico de
DOCTOR EN CIENCIAS
(FISICA)

p r e s e n t a

M. en C. LAURO BUCIO GALINDO

DIRECTOR DE TESIS: DR. ELGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA

México, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE CEMENTO**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACION VARIA

COMPLETA LA INFORMACION

ESTRUCTURAS CRISTALOGRÁFICAS Y MAGNÉTICAS DETERMINADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y DE NEUTRONES EN POLVOS DE GERMANATOS MIXTOS

L Bucio

Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México D.F.

Resumen

En este trabajo se estudiaron los compuestos germanatos de fórmula FeRGe_2O_7 que presentan dos tipos estructurales según el catión R: el primer tipo para $R = \text{La-Gd}$ e isoestructural al compuesto $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$; y el segundo tipo para $R = \text{Y, Tb-Yb}$, cuya determinación de estructura presentamos aquí. Los datos cristalográficos precisos como parámetros reticulares, coordenadas atómicas, etc. se caracterizaron para dos compuestos representantes del primer tipo estructural ($R = \text{La, Pr}$) mediante el refinamiento estructural por el método de Rietveld de los datos de difracción de neutrones del polvo policristalino de las muestras correspondientes. También se presentan aquí las fichas *ICDD* para cuatro representantes del primer tipo estructural ($R = \text{La, Pr, Nd y Gd}$). De los compuestos del segundo tipo estructural, se presenta la determinación de su estructura cristalina por medio de la aplicación de los métodos directos a los datos de difracción de rayos X del polvo policristalino de un representante ($R = \text{Y}$) del segundo tipo estructural. El modelo de estructura fue completamente caracterizado por el método de Rietveld para los casos de tres representantes del segundo tipo estructural ($R = \text{Tb, Dy e Y}$). Las medidas de susceptibilidad magnética tomadas entre 350 y 1.7 K fueron indicativas de la existencia de un ordenamiento antiferromagnético, a muy bajas temperaturas ($\cong 4\text{K}$) para los compuestos del primer tipo estructural, y un orden de magnitud más altas ($\cong 42\text{K}$) para los compuestos del segundo tipo estructural. La selección de R como un ion "no magnético" elimina la presencia de antiferromagnetismo en el primer tipo estructural ($R = \text{La}$), mientras que para el segundo tipo ($R = \text{Y}$) no ocurre así. Las estructuras magnéticas de ambos tipos estructurales fueron determinadas para los casos de $R = \text{Pr}$ (en el primer tipo estructural), y $R = \text{Tb, Dy e Y}$ (en el segundo). Las estructuras magnéticas obtenidas sugieren que los acoplamientos importantes para el antiferromagnetismo se pueden explicar bajo el esquema de superintercambio entre Fe-R y R-R (en el primer tipo estructural) y Fe-Fe, R-R y Fe-R (en el segundo tipo estructural).

CRYSTALLOGRAPHIC AND MAGNETIC STRUCTURES SOLVED BY X RAY AND NEUTRON POWDER DIFFRACTION DATA IN MIXED GERMANATES

L Bucio

Institute of Physics, UNAM, Box. Postcard 20-364, 01000 Mexico D.F.

Summary

In this work germanates compounds of formula FeRGe_2O_7 which presents two structural types according to R ion was studied: the first type for $\text{R} = \text{La-Gd}$ and isostructural to $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ compound and the second one for $\text{R} = \text{Y, Tb-Yb}$, whose structure determination is presented here. The precise crystallographic data like cell parameters, atomic coordinates, etc. was characterized in two representatives ($\text{R} = \text{La, Pr}$) of the first structural type by means of the structural refinement by Rietveld method applied to neutron powder diffraction data of the corresponding polycrystalline samples. Also, we present here the ICDD files for four representatives of the first structural type ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd and Gd}$). In the second structural type compounds, we present the determination of their crystalline structure by means of the application of direct methods to X ray powder diffraction data of a polycrystalline representative ($\text{R} = \text{Y}$) of the second structural type. The structure model was completely characterized by the Rietveld method for three representative cases of the second structural type ($\text{R} = \text{Tb, Dy and Y}$). The measures of magnetic susceptibility taken between 350 and 1.7 K was indicative of the existence of an antiferromagnetic ordering at very low temperatures ($\cong 4\text{K}$) for the first structural type, and one magnitude order high (42 K) for the second structural type. The selection of R as a "non magnetic" ion, eliminates the presence of antiferromagnetism in the first structural type ($\text{R} = \text{La}$) while for the second one ($\text{R} = \text{Y}$) it does not happen so. The magnetic structures of both structural types were determined for the cases of $\text{R} = \text{Pr}$ (in the first structural type), and $\text{R} = \text{Tb, Dy and Y}$ (in the second one). The magnetic structures obtained suggest that the important joinings for the antiferromagnetic behaviour could be explained under the outline of superinterchange between Fe-R and R-R ions (in the first structural type) and Fe-Fe, R-R and Fe-R (in the second one).

Agradecimientos

Al Dr Eligio Orozco Mendoza por la supervisión de mi trabajo en toda mi etapa como miembro del personal académico del Instituto de Física de la UNAM y por todo el apoyo que me concedió para que este trabajo pudiera ser posible.

Al Instituto de Física de La UNAM, por su ayuda en mi superación académica y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo financiero mediante una cátedra patrimonial de excelencia.

Al Dr Isidoro Rasines por permitirme realizar una estancia en el Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC) de Madrid, así como a la Dra. Conchita Cascales por su apoyo durante las etapas más difíciles y más desalentadoras de este trabajo. Sobre todo en la etapa de "terrajería" cuando la investigación es una actividad de alto riesgo de obtener absolutamente nada. Al Dr José Antonio Alonso por su ayuda en cuanto al manejo de la infraestructura informática y por las múltiples discusiones que sostuvimos sobre aspectos muy importantes dentro del tema y los métodos empleados en la presente tesis y por su método para medir densidad de materiales en polvo. A los Dres Enrique Gutiérrez-Puebla, Nines Monge y Caridad Ruiz por permitirme pasar un rato muy agradable en su laboratorio de rayos X y por sus innumerables consejos, sugerencias, etc. en lo que respecta a tópicos cristalográficos y por su amable interés en que la parte de determinación estructural por difracción de rayos X saliera adelante. Al Dr José Luis Martínez y a su estudiante Mónica Jimenez por su ayuda en la medición de las curvas de susceptibilidad magnética vs. temperatura, así como las curvas de magnetización vs. campo aplicado.

Al Instituto Max Von Laue-Paul Langevin, por el financiamiento que hicieron posible los experimentos de difracción de neutrones, así como a la Dra María Teresa Fernández por su ayuda técnica en la obtención de los espectros.

Al Dr Wolfgang Schäfer por hacer posible los experimentos de difracción de neutrones en el Centro de Energía Nuclear (KFA) de Jülich, y al Dr Ulrich Buchenau por su amable disposición durante mi visita a ese Centro y por contactarme con el Dr. Schäfer.

Al Dr José Luis Ruvalcaba Sil por su amistad y por su ayuda en la obtención de los espectros RBS, así como las imágenes por microscopía electrónica de barrido, en el Laboratorio de Análisis por Reacciones Nucleares (LARN) en la Universidad de Notre-Dame de la Paix en Namur, Bélgica.

A los simpatizantes Dres Héctor Murrleta, Eduardo Carrillo, Raúl Valenzuela, José Manuel Hernández, Eligio Orozco, María Elena Villafuerte y Jesús Palacios, que con su revisión del manuscrito lo enriquecieron en múltiples aspectos.

A mi comité tutorial constituido por los Dres Eligio Orozco, Jacques Soullard y María Elena Villafuerte Castrejón; y al Dr Jorge Montemayor por su ayuda en los Exámenes Generales de Conocimientos.

A las siguientes personas por sus observaciones, comentarios, ayuda técnica, amistad, etc.: Dr Roberto Escudero, Dr Bokhlmi, Dr Adolfo E Cordero, Dr Fernando Magaña, Dr Guillermo Monsivais, Anabella del Angel, Dr Amado García, Dra Ma. Jesús Martínez, Dra. Ma. Teresa Casab, Don José Berjano, Dra. Ma. Jesús Almeida, Dr Dwight Acosta, M en S Javier Fuentes Maya, M en C Alejandro Mendoza, Dr Rosalío Rodríguez, M en C Roberto Hernández, M en C María Magdalena Martínez, M en C Samuel Tehuacanero, Pablo Carrasco, Fis Alicia Arizmendi, Edilberto Hernández, Lilia Martínez, Dr Victor Castañón, Eric Rivera, Gilberto Mondragón, Rodrigo Velázquez, M en C Lucía Díaz B., Patricia Santiago, Antonieta, Nancy, Luis Rendón, Antonio Morales, Beatriz Millán, R Escamilla, Lorena González, Arcelia, Miguel Bustos, Angel Osornio, Edgar Méndez, Laura Cossí, Marta Iglesias, Dra Amelia Santos, Eida Moreno, Dra. Pilar Herrero, Dr José García Solé, Dr Eugenio Iglesias, Germán Orozco, Dr J L Sacedón, Chucho Arenas, Toño Gómez, Dr José Reyes, Jacqueline Cañetas y también al Dr Yacamán.

Indice

| | |
|--|-----|
| Introducción | 9 |
| Capítulo 1 Preparación de muestras | 9 |
| 1.1 <i>Primer tipo estructural: FeRGe₂O₇ (R = La, Pr, Nd y Gd)</i> | 9 |
| 1.2 <i>Segundo tipo estructural: FeRGe₂O₇ (R = Y, Tb, Dy, Ho y Er)</i> | 9 |
| Referencias | 14 |
| Capítulo 2 Difracción de rayos X | 15 |
| 2.1 <i>El Método de polvo en un difractómetro</i> | 16 |
| 2.2 <i>Procedimiento de elaboración de fichas ICDD para los compuestos del primer tipo estructural: FeRGe₂O₇ (R = La, Pr, Nd y Gd)</i> | 16 |
| 2.3 <i>Análisis cualitativo y semicuantitativo de fases policristalinas: síntesis de la «fase de interés» en el segundo tipo estructural</i> | 23 |
| 2.4 <i>Microscopía electrónica de barrido y Análisis elemental por la técnica de retrodispersión de Rutherford en la «fase de interés»</i> | 27 |
| 2.5 <i>Determinación del sistema cristalino de la «fase de interés»</i> | 31 |
| 2.6 <i>Contenido de la celda unitaria de la «fase de interés»</i> | 45 |
| 2.7 <i>Deconvolución de las reflexiones presentes en el patrón de difracción de rayos X de la «fase de interés»: extracción de los módulos de los factores de estructura</i> | 46 |
| 2.8 <i>Obtención de un modelo para la estructura cristalina de la «fase de interés», a través de métodos directos aplicados a datos de difracción de polvo policristalino</i> | 65 |
| Referencias | 91 |
| Capítulo 3 Difracción de neutrones | 93 |
| 3.1 <i>Dispersión de neutrones térmicos y fórmula maestra</i> | 94 |
| 3.2 <i>Dispersión nuclear</i> | 96 |
| 3.3 <i>Dispersión magnética</i> | 98 |
| 3.4 <i>Difractómetros de neutrones</i> | 107 |
| 3.5 <i>Refinamiento de espectros de difracción por el método de Rietveld</i> | 110 |
| 3.6 <i>Refinamiento de la estructura cristalina de dos representantes del primer tipo estructural: FeLaGe₂O₇ y FePrGe₂O₇. Observaciones sobre las estructuras y la teoría de valencias de enlace</i> | 110 |
| 3.7 <i>Refinamiento de la estructura cristalina de tres representantes del segundo tipo estructural: FeTbGe₂O₇, FeDyGe₂O₇ y FeYGe₂O₇. Observaciones sobre las estructuras y la teoría de valencias de enlace</i> | 119 |
| Referencias | 129 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| Capítulo 4 | Orden magnético y difracción de neutrones a baja temperatura | 131 |
| 4.1 | Propiedades magnéticas de los materiales | 131 |
| 4.2 | Comportamiento de las curvas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en los compuestos de ambos tipos estructurales | 136 |
| 4.3 | Algunos aspectos sobre el magnetismo de los metales de transición 3d, el grupo de las tierras raras (metales 4f), el litrio (metal 4d) y el lantano (metal 5d) | 148 |
| 4.4 | Difracción de neutrones a baja temperatura en un representante del primer tipo estructural: $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ | 153 |
| 4.5 | Difracción de neutrones a baja temperatura en tres representantes del segundo tipo estructural: $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7 | 154 |
| | Referencias | 156 |
| Capítulo 5 | El Método de análisis de representaciones de estructuras magnéticas | 157 |
| 5.1 | Simetría magnética | 157 |
| 5.2 | Grupos de Shubnikov | 159 |
| 5.3 | Teoría de representaciones en teoría de grupos | 161 |
| 5.4 | Representaciones irreducibles del grupo espacial, vector de propagación \mathbf{K} , estrella del vector \mathbf{K} y grupo del vector \mathbf{K} | 162 |
| 5.5 | Funciones de base de las representaciones irreducibles del grupo espacial | 168 |
| 5.6 | Construcción de una estructura magnética a partir de las funciones de base | 168 |
| | Referencias | 172 |
| Capítulo 6 | La Estructura magnética de tres representantes del segundo tipo estructural: FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) | 173 |
| 6.1 | Celda unitaria magnética y vector de propagación \mathbf{K} | 173 |
| 6.2 | Construcción intuitiva de la estructura magnética | 175 |
| 6.3 | Representaciones irreducibles y funciones de base | 179 |
| 6.4 | Construcción de la estructura magnética | 180 |
| 6.5 | Refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld | 183 |
| 6.6 | Comportamiento de los momentos magnéticos como función de la temperatura | 188 |
| | Referencias | 190 |

| | | |
|-------------------|---|------------|
| Capítulo 7 | <i>La Estructura magnética de un representante del primer tipo estructural: FePrGe₂O₇</i> | 191 |
| 7.1 | <i>Celda unitaria magnética y vector de propagación K</i> | 191 |
| 7.2 | <i>Construcción intuitiva de la estructura magnética</i> | 192 |
| 7.3 | <i>Representaciones irreducibles y funciones de base</i> | 195 |
| 7.4 | <i>Construcción de la estructura magnética</i> | 196 |
| 7.5 | <i>Refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld</i> | 198 |
| 7.6 | <i>Comportamiento de los momentos magnéticos como función de la temperatura</i> | 201 |
| Capítulo 8 | <i>Resultados y conclusiones</i> | 203 |
| | Referencias | 204 |
| Apéndice 1 | <i>Tablas de $2\theta_{obs}$, $2\theta_{calc}$, d_{obs}, I_{obs} y hkl correspondientes a los datos de difracción de polvo de los compuestos FeRGe₂O₇ (R = La, Pr, Nd y Gd)</i> | 205 |
| Apéndice 2 | <i>Programa para calcular patrones de difracción de neutrones de polvo policristalino para el caso de dispersión magnética</i> | 215 |
| Apéndice 3 | <i>Detección de orientación preferencial en patrones de difracción de polvo policristalino: aplicación a los métodos directos</i> | 223 |

Introducción

La posibilidad de activar ópticamente compuestos como granates cúbicos y aluminatos ortorrómbicos, con grupos espaciales $Ia\bar{3}d$ y $Pnma$ respectivamente, incorporando cationes de metales de transición o tierras raras; sugiere la posibilidad de encontrar en aquellos una gran cantidad de efectos interesantes. En especial, el estudio espectroscópico de los compuestos mencionados, ha resultado de gran ayuda en el reforzamiento de los fundamentos de la física de los cristales para láseres.¹ En un marco más amplio, las propiedades físicas y las posibles aplicaciones de compuestos intermetálicos binarios $T-R$ (T = metal de transición $3d$ y R = tierra rara) o sus especies en forma de boruros, carburos, nitruros y óxidos entre otros muchos, aunque pueden enmarcarse dentro de la perspectiva de lo citado para los granates cúbicos y aluminatos ortorrómbicos, desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, el tener en coexistencia dos tipos de cationes magnéticos (el metal de transición T y la tierra rara R), ofrece la posibilidad de sintetizar nuevos compuestos dentro de estos sistemas con interacciones magnéticas muy complejas, que remiten a la revisión de conceptos como campo cristalino, estados de espín, tipos de acoplamiento magnético, etc. que enriquecen el conocimiento sobre la naturaleza del magnetismo de los metales de transición y las tierras raras, en su mutua interacción.

Con base en el contexto anterior, se decidió iniciar el presente trabajo abordando el estudio de nuevos compuestos germanatos con fórmula química $FeRGe_2O_7$, en donde R es un catión de tierra rara, lantano o itrio. Se decidió trabajar con estos compuestos con el fin de establecer de manera muy precisa los datos de sus estructuras cristalográficas (que no estaban disponibles en la literatura), así como las correspondientes estructuras magnéticas asociadas a sus propiedades magnéticas.

De estos nuevos germanatos se sabía que cuando el catión R es un elemento ligero de tierra rara desde $R = La$ hasta Gd , se tiene un primer tipo estructural¹, mientras que cuando la tierra rara es un catión pesado donde $R = Y, Tb-Yb$; se presenta un segundo tipo estructural.² Por otro lado, en ambos tipos estructurales se encontró evidencia de un posible orden antiferromagnético a bajas temperaturas (con temperaturas de Néel cercanas a 4 K para los compuestos del primer tipo y alrededor de 43 K para los del segundo). Solamente en el caso del compuesto con lantano, un ion "no magnético", no se reportó una transición antiferromagnética en el intervalo de temperaturas entre 1.5 y 300 K; mientras que en el compuesto con itrio, que también es un ion "no magnético" si se encontró una transición antiferromagnética.

Al inicio de este proyecto, no existían datos sobre la estructura cristalina en forma muy precisa, de los compuestos del primer tipo estructural. Lo que se sabía, de acuerdo con la literatura disponible en ese momento¹, era que el primer tipo estructural era presentado por el compuesto isoestructural $NdAlGe_2O_7$, con grupo espacial $P2_1/c$, y de simetría monoclinica.³ Del segundo tipo estructural, sólo se conocía que existía una fase cristalina que podría representarse mediante la fórmula $FeRGe_2O_7$. Sin embargo, no existía completa evidencia de que se tratase de una fase única, ni de lo correcto de la fórmula estequiométrica. Asimismo, no existían los datos sobre el tipo de sistema cristalino, ni los datos de difracción de rayos X precisos sobre las reflexiones de Bragg debidamente asociadas sin ambigüedad, a la fase del segundo tipo estructural.

Por lo anterior, dado que para el estudio de propiedades magnéticas en estos nuevos germanatos, era necesaria la disposición de los datos precisos de las estructuras cristalinas, se contempló primeramente la determinación precisa, a partir del análisis de datos de difracción de rayos X de polvo, de los parámetros reticulares de los compuestos $FeLaGe_2O_7$, $FePrGe_2O_7$, $FeNdGe_2O_7$ y $FeGdGe_2O_7$, todos ellos pertenecientes al primer tipo estructural. Los resultados y la metodología de esta determinación, se presentan en el capítulo 2. Dado el conocimiento del primer tipo estructural a través de los datos cristalográficos disponibles del compuesto $NdAlGe_2O_7$, mediante la técnica de difracción de neutrones de los datos de polvo de dos representantes del primer tipo estructural - $FeLaGe_2O_7$ y $FePrGe_2O_7$ -, se determinaron de manera muy precisa, por el método de refinamiento estructural de Rietveld, las posiciones atómicas y demás parámetros cristalográficos. De esta manera, se llegaron a tener completamente caracterizados, desde el punto de vista cristalográfico, estos dos representantes del primer tipo estructural. Esta caracterización cristalográfica, junto con un breve análisis del primer tipo estructural por el método de valencias de enlace, se presentan en el capítulo 3.

El segundo tipo estructural completamente desconocido, comenzó estudiándose con intentos de síntesis de una fase pura en el sistema $Y_2O_3-Fe_3O_4-GeO_2$ (descritos en el capítulo 1). Estos intentos de síntesis fueron cotejados con un seguimiento de detección de fases, a través de un método de análisis semicuantitativo aplicado a datos de difracción de rayos X (expuesto en el capítulo 2), mismo que nos llevó a la obtención de una fase pura en el citado sistema, cuya fórmula química fue finalmente $FeYGe_2O_7$. La determinación de la celda unitaria, así como de la estructura cristalina del compuesto $FeYGe_2O_7$ como representante seleccionado del segundo tipo estructural, se llevó a cabo mediante el análisis de los datos de difracción de rayos X de su polvo policristalino. Esta determinación se expone en buena parte del capítulo 2, mientras que en el capítulo 3, se presenta la determinación precisa -con base al modelo de estructura cristalina encontrado en el capítulo 2- de las coordenadas atómicas y demás parámetros cristalográficos, de tres representantes del segundo tipo estructural - $FeTbGe_2O_7$, $FeDyGe_2O_7$ y $FeYGe_2O_7$ -, aplicando la técnica de Rietveld a los datos de difracción de neutrones del polvo policristalino de las muestras correspondientes.

En el capítulo 4 se tratan algunos aspectos sobre las propiedades magnéticas de los iones involucrados en los compuestos de ambos tipos estructurales, y se presentan y discuten brevemente, las curvas de susceptibilidad magnética versus temperatura, así como las

isotermas de magnetización versus campo magnético aplicado, de las muestras objeto de estudio de este trabajo.

En el capítulo 5 se presentan conceptos útiles de simetría magnética y la metodología para la determinación de estructuras magnéticas, aplicándose la citada metodología en el capítulo 6, para la determinación de las estructuras magnéticas de tres representantes del segundo tipo estructural - $FeTbGe_2O_7$, $FeDyGe_2O_7$ y $FeYGe_2O_7$ -, y en el capítulo 7, la correspondiente a un único representante -el compuesto $FePrGe_2O_7$ - del primer tipo estructural.

En el capítulo 8 se presentan los comentarios y conclusiones más relevantes surgidos a lo largo de la elaboración de este trabajo.

Referencias

1. A A Kaminskii, B V Mill, A V Butashin, E L Belokoneva & K Kurbanov
Phys. Stat. Sol. (a), **103**, 575 (1987)
2. Z A Kazel, Y A Kiryanov, R Z Levitin, A S Markosyan, B V Mill', S Y Reiman, V V Snegirev & S A Tamazyan. *Sov. Phys. Solid State* **31** (2): 233-236 (1989)
3. O Jarchow, K H Klaska & H Schenk-Srauß
Zeit. Kristall. **172**, 159-166 (1985)

Capítulo 1

Preparación de muestras

Todas las muestras reportadas en este trabajo fueron preparadas a partir de polvos reactantes policristalinos tratados por los métodos tradicionales de reacción en estado sólido a altas temperaturas en hornos en atmósfera abierta.

1.1 Primer tipo estructural: FeRGe_2O_7 (R = La, Pr, Nd y Gd)

Poseedores del tipo estructural de $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ reportado en la literatura^{1,2}, los cuatro compuestos de este tipo estructural, se prepararon a partir de mezclar estequiométricamente GeO_2 , Fe_2O_3 y R_2O_3 (para el caso de R = La, Nd y Gd) o Pr_6O_{11} (para R = Pr). Los porcentajes en peso de reactivos para preparar cada compuesto fueron

| | GeO_2 | Fe_2O_3 | R_2O_3 | Pr_6O_{11} |
|-----------------------------|----------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|
| $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ | 46.56 | 17.18 | 36.26 | |
| $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ | 45.81 | 16.90 | | 37.28 |
| $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ | 46.01 | 16.98 | 37.01 | |
| $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$ | 44.73 | 16.51 | 38.76 | |

Los polvos mezclados de cada muestra se trataron térmicamente desde 900 hasta 1100°C durante 5 días con mezclados intermedios cada día, en los cuales la muestra se templaba, remezclaba y analizaba por difracción de rayos X. Los tratamientos se finalizaron al encontrar mediante los sucesivos análisis por difracción de rayos X, lo que correspondiera a una fase pura y bien cristalizada.

1.2 Segundo tipo estructural: FeRGe_2O_7 (R = Y, Tb, Dy, Ho y Er)

Esta serie de compuestos tienen una estructura cristalográfica diferente³ de los compuestos del primer tipo citados anteriormente. En el momento de iniciar el presente trabajo, la información bibliográfica indicaba que esta segunda serie de compuestos con iones pesados de tierra rara desde Tb hasta Yb e Y "tiene una estructura desconocida de baja simetría (no por arriba de monoclinica)"³. En la citada referencia se dan los valores de un conjunto de distancias interplanares correspondientes -según los autores- a una sola fase con estequiometría FeRGe_2O_7 (R = Tb-Yb e Y). Debido al desconocimiento de los datos cristalográficos de esta nueva fase (sistema cristalino, grupo espacial, coordenadas atómicas, etc.), se escogió el compuesto a base de itrio para iniciar la síntesis de este

segundo tipo estructural. Por convención, denominaremos a este compuesto «fase de interés» en su calidad de muestra representante del segundo tipo estructural. Los intentos de síntesis de la fase de interés, comenzaron con la preparación de la fórmula estequiométrica $FeYGe_2O_7$ asignando *a priori* para la fase de interés, la presentación de la misma fórmula química de los compuestos del primer tipo estructural.

Preparación de la fórmula estequiométrica $FeYGe_2O_7$

Para la preparación de $FeYGe_2O_7$ se calcularon los siguientes porcentajes en peso para cada uno de los reactivos GeO_2 , Fe_2O_3 e Y_2O_3 de pureza 99.999% considerando las proporciones dadas por la relación estequiométrica 1-1-2-7

| $Fe-Y-Ge-O$ | GeO_2 | Fe_2O_3 | Y_2O_3 |
|-------------|---------|-----------|----------|
| 1 1 2 7 | 52.39 | 19.33 | 28.28 |

Los reactivos mezclados en un mortero de ágata, se sometieron a un tratamiento térmico que consistió en calentar la muestra por etapas desde 900 hasta 1150°C en un lapso de 5 días. Al final de cada etapa (de 24 horas), el polvo de la muestra templada y remezclada, se examinó mediante difracción de rayos X, aplicando los métodos de análisis cualitativo y semi-cuantitativo de fases que se explicarán en el capítulo 2, con el propósito de seguir la evolución de las reflexiones de Bragg de la fase asociada al segundo tipo estructural -la que denominamos «fase de interés»- definida por las posiciones 2θ reportadas con un margen de ambigüedad en la literatura³ (decimos "ambigüedad" porque nosotros interpretamos los datos de ese reporte como provenientes de una mezcla de fases). Este seguimiento -como se verá más adelante- permitió obtener la fase de interés con una pureza bastante cercana a 100%.

La síntesis de la fase de interés que buscábamos no tuvo éxito en este primer intento en vista de que los análisis de los espectros de difracción de rayos X nos llevaron a interpretar la existencia de una mezcla de fases constituida por los siguientes compuestos y con las siguientes proporciones (en volumen)

| | |
|------------------------|-------|
| <i>fase de interés</i> | ~65 % |
| $Y_2Ge_2O_7$ | ~25 % |
| $Y_3Fe_5O_{12}$ | ~ 8 % |
| <i>otros</i> | ~ 2 % |

La formación de $Y_2Ge_2O_7$ se interpretó como el resultado de reaccionar en exceso tanto Y como Ge (sin considerar la pequeña presencia de *granate* $Y_3Fe_5O_{12}$). Al contemplar reducir el exceso de Ge, se preparó una mezcla estequiométrica de fórmula química $FeYGeO_3$, que representa un átomo de germanio menos por fórmula en comparación con $FeYGe_2O_7$. Posteriormente también se prepararon las estequiometrias $Fe_2Y_2GeO_8$ y Fe_3YGeO_8 , que representan menos cantidad de Ge en la reacción.

Preparación de las fórmulas estequiométricas $FeYGeO_3$, $Fe_2Y_2GeO_8$ y Fe_3YGeO_8

Para la fórmula estequiométrica $FeYGeO_3$, los porcentajes en peso para cada uno de los reactivos GeO_2 , Fe_2O_3 e Y_2O_3 fueron

| $Fe-Y-Ge-O$ | GeO_2 | Fe_2O_3 | Y_2O_3 |
|-------------|---------|-----------|----------|
| 1 1 1 5 | 35.49 | 26.19 | 38.31 |

El tratamiento térmico practicado a esta muestra fue el mismo que en FeYGe_2O_7 . Los espectros de difracción revelaron la presencia de la siguiente proporción de fases

| | |
|-----------------------------------|-------|
| $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | ~65 % |
| Fe_2O_3 | ~30 % |
| otros | ~ 5 % |

En la lista anterior puede apreciarse la ausencia de la fase de interés que se deseaba obtener. Por otro lado, al intentar la estequiometría $\text{Fe}_2\text{Y}_2\text{GeO}_8$, con las proporciones de reactivos

| Fe-Y-Ge-O | GeO_2 | Fe_2O_3 | Y_2O_3 |
|--------------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| 2 2 1 8 | 21.58 | 31.84 | 46.58 |

donde en lugar de quitar un átomo de germanio en la fórmula FeYGe_2O_7 , que da lugar a FeYGeO_5 , se quita uno y medio, dando $\text{FeYGe}_{1.5}\text{O}_8 = \text{Fe}_2\text{Y}_2\text{GeO}_8$, se obtuvo la siguiente mezcla de fases

| | |
|--------------------------------------|-------|
| $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ | ~55 % |
| $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | ~30 % |
| FeYO_3 | ~14 % |
| otros | ~ 1 % |

Como puede observarse, aquí tampoco aparece la fase de interés y hay una mucho mayor cantidad de granate $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$. El tratamiento térmico fue el mismo que el empleado para las muestras FeYGe_2O_7 y FeYGeO_5 .

También se ensayó la fórmula estequiométrica Fe_3YGeO_8 , que representa un átomo menos de Ge y dos átomos adicionales de Fe con respecto a la fórmula YFeGe_2O_7 , con el propósito de favorecer la entrada de Fe a la fórmula en situación de competencia con el Ge. Las proporciones de reactivos para preparar la fórmula Fe_3YGeO_8 fueron

| Fe-Y-Ge-O | GeO_2 | Fe_2O_3 | Y_2O_3 |
|--------------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| 3 1 1 8 | 23.29 | 51.57 | 25.14 |

y se aplicó el mismo tratamiento térmico que en los casos anteriores. La mezcla de fases obtenida fue la siguiente

| | |
|--------------------------------------|-------|
| $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | ~45 % |
| Fe_2O_3 | ~40 % |
| $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ | ~ 8 % |
| otros | ~ 2 % |

Este resultado no resultó favorable al igual que los anteriores. De allí se concluyó que la disminución de GeO_2 como reactante inhibe la formación de la fase de interés. Por lo tanto, procediendo a la inversa, se determinó añadir mas cantidad de GeO_2 para tratar de obtener la fase de interés. En este punto, al examinar el papel de GeO_2 como reactante, se contempló la posibilidad de que se pudieran presentar cambios en GeO_2 durante la síntesis a alta temperatura de los compuestos del segundo tipo estructural (aunque esto no

representó algún problema al sintetizar los compuestos del primer tipo estructural). Eso nos llevó a investigar en la literatura⁴ el tipo de propiedades físicas de GeO_2 (tabla 1.1)

TABLA 1.1
Propiedades físicas de GeO_2 (ref. 4)

| propiedad | GeO_2 soluble | GeO_2 insoluble | GeO_2 vítreo |
|---|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| punto de fusión, °C | 1116 | 1086 | |
| sistema cristalino | hexagonal | tetragonal | amorfo |
| densidad, g/cm^3 , 25°C | 4.228 | 6.239 | 3.637 |
| solubilidad, g/l , H_2O , 25°C | 4.53 | 0 | 5.18 |
| punto de inversión, °C | 1033 | 1033 | |

El tipo de GeO_2 que se utilizó como reactivo en los tratamientos, es soluble en agua; y a alta temperatura (1080°C) es posible obtenerlo a partir de la desvitrificación de GeO_2 vítreo. El GeO_2 insoluble se obtiene por la conversión hidrotermal de GeO_2 soluble calentando el sistema con agua, en una bomba a 355°C, por 100 hrs. Estos datos resultaron ser importantes, ya que como se mencionará en el capítulo 2, cuando finalmente se obtuvo la fase de interés bien cristalizada, se obtuvo también un pequeño porcentaje de GeO_2 amorfo, que sin embargo, no fue obstáculo para la determinación de la estructura cristalográfica (el GeO_2 resultó indetectable en los espectros de difracción de rayos X).

Preparación de las fórmulas estequiométricas $\text{Fe}_4\text{Y}_3\text{Ge}_7\text{O}_{24}$, $\text{Fe}_3\text{Y}_2\text{Ge}_5\text{O}_{17}$ y FeYGe_3O_9

Estas tres estequiometrias representan tres intentos similares en el sentido de que se aumentó la cantidad de GeO_2 con respecto a Y_2O_3 y Fe_2O_3 . En $\text{Fe}_4\text{Y}_3\text{Ge}_7\text{O}_{24}$, se ensayó poner un átomo más de Fe con respecto al número de itrios por fórmula; mientras que en la segunda estequiometría $\text{Fe}_3\text{Y}_2\text{Ge}_5\text{O}_{17}$, se consideró también un átomo más de Fe con respecto al número de itrios, pero con una proporción no tan grande de germanios. En la última estequiometría FeYGe_3O_9 se consideró igual concentración tanto de Fe como de itrio, con una concentración de germanios al triple con respecto a los otros dos.

Los porcentajes en peso para cada uno de los reactivos GeO_2 (soluble), Fe_2O_3 e Y_2O_3 correspondientes a cada una de las tres estequiometrias fueron

| <i>Fe-Y-Ge-O</i> | <i>GeO₂</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>Y₂O₃</i> |
|------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 4 3 7 24½ | 53.07 | 22.38 | 24.55 |
| 3 2 5 17½ | 53.35 | 23.62 | 23.03 |
| 1 1 3 9 | 62.27 | 15.32 | 22.41 |

El tratamiento térmico fue el mismo que el aplicado a las muestras anteriores.

Los análisis de los espectros de difracción de rayos X dieron los resultados de la tabla 1.2

TABLA 1.2
Resultados del Análisis Semi-cuantitativo en
Fe₄Y₃Ge₇O₂₄, Fe₃Y₂Ge₅O₁₇ y FeYGe₃O₉

| | Fe ₄ Y ₃ Ge ₇ O ₂₄ | Fe ₃ Y ₂ Ge ₅ O ₁₇ | FeYGe ₃ O ₉ |
|---|--|--|-----------------------------------|
| <i>fase de interés</i> | ~80 % | ~92 % | ~95 % |
| Y ₂ Ge ₂ O ₇ | ~10 % | | |
| Fe ₂ O ₃ | | ~ 8 % | ~ 5 % |
| <i>fase no identificada ¿granate?</i> | ~10 % | | |

A juzgar por estos resultados, se llegó a la conclusión de que la fase de interés debía tener la estequiometría FeYGe₃O₉ con fundamento únicamente por las proporciones Y:Fe:Ge de preparación, aunque evidencia posterior, llevó a corregir la fórmula estequiométrica a FeYGe₂O₇, como se explicará a lo largo de la parte correspondiente a este segundo tipo estructural en el capítulo 2, en donde se presenta la determinación de la estructura por difracción de rayos X de la fase de interés.

En general, se observó que la síntesis se lleva a cabo de manera muy satisfactoria cuando las proporciones entre itrio y Fe son uno a uno, y poniendo entre 2.5 y 3 germanios por cada itrio (o Fe) en la fórmula estequiométrica, obteniéndose así la muestra suficientemente pura y bien cristalizada, adecuada para la caracterización de sus propiedades estructurales y físicas.

Preparación de los compuestos isoestructurales a la fase de interés (R = Tb, Dy, Ho y Er)

Para la síntesis de FeTbGe₂O₇ (a partir de GeO₂, Fe₂O₃ y Tb₄O₇) se encontró que la proporción Fe:Tb:Ge = 1:1:3 dio origen a una muestra muy pura de muy buena calidad para los experimentos posteriores. Los porcentajes en peso de los reactivos fueron

| Fe-Tb-Ge-O | GeO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Tb ₄ O ₇ |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 1 3 9 | 54.30 | 13.36 | 32.35 |

En cambio, los demás compuestos FeRGe₂O₇ (R = Y, Dy, Ho y Er) se prepararon usando una proporción Fe:R:Ge = 1:1:2.5. Los porcentajes en peso de los reactivos fueron

| Fe - R - Ge - O | GeO ₂ | Fe ₂ O ₃ | R ₂ O ₃ |
|-----------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 1 2.5 8 | | | |
| Y | 57.90 | 17.09 | 25.00 |
| Dy | 49.79 | 14.70 | 35.51 |
| Ho | 49.56 | 14.63 | 35.81 |
| Er | 49.34 | 14.57 | 36.09 |

Los tratamientos térmicos fueron los mismos que los practicados para la preparación de la fórmula estequiométrica FeYGe_2O_7 .

Para la caracterización cristalográfica del segundo tipo estructural, se escogió nuevamente el compuesto a base de itrio como representante, por lo que a lo largo del capítulo 2 seguiremos refiriéndonos él como "fase de interés". Al final del capítulo se presentará la deducción de la fórmula estequiométrica correcta, que resultó ser



↑
fórmula estequiométrica correcta
y deducida durante la determinación
del segundo tipo estructural presente
en este compuesto (final del capítulo 2)

Referencias

1. A. A. Kaminskii, B. V. Mill, A. V. Butashin, E. L. Belokoneva & K. Kurbanov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103**, 575 (1987)
2. O. Jarchow, K. H. Klaska & H. Schenk-Strauß. *Zeit. Kristall.* **172**, 159-166 (1985)
3. Z. A. Kazel, Y. A. Kuyanov, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, B. V. Mill', S. Y. Reiman, V. V. Snegirev & S. A. Tamazyan. *Sov. Phys. Solid State* **31** (2): 233-236 (1989)
4. L. M. Dennis & A. W. Laubengayer. *J. Am. Chem. Soc.* **47**: 1945 (1925); *J. Phys. Chem.* **30**: 1510 (1926); A. W. Laubengayer & D. S. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* **54**: 2303 (1932).

Capítulo 2

Difracción de rayos X

El conocimiento del primer tipo estructural de la familia de compuestos citada en el capítulo 1 y con fórmula FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$); nos llevó a preparar las cuatro fichas identificativas de los cuatro compuestos de acuerdo con las normas del *ICDD, International Centre for Diffraction Data*. Estas fichas contienen información como: parámetros de red, volumen de la celda unitaria, densidad cristalográfica, distancias interplanares con sus respectivos índices hkl e intensidades porcentuales. Todos estos datos referidos a un patrón interno (en nuestro caso tungsteno). Los parámetros como coordenadas atómicas y parámetros de vibración térmica, etc., fueron determinados mediante experimentos de difracción de neutrones, dada la mejor sensibilidad manifiesta en los espectros obtenidos por esta técnica a las coordenadas de los oxígenos, en comparación con lo que se puede obtener de los espectros de difracción de rayos X. La técnica de difracción de neutrones se tratará con detalle en el capítulo 3.

Con respecto a los compuestos de la segunda familia con fórmula FeRGe_2O_7 (con $\text{R} = \text{Tb-Yb, Y}$) la fórmula estequiométrica, estructura y sistema cristalinos nos eran desconocidos. Esto hizo necesario aplicar los métodos de análisis cualitativo y semi-cuantitativo en mezclas de fases (que serán expuestos en este capítulo) que nos sirvieron para determinar tanto el tratamiento térmico idóneo, así como la estequiometría de preparación adecuada, que fueron descritas en el capítulo anterior, para la preparación de la fase de interés.

De acuerdo con la estequiometría de preparación, la fase de interés tendría la fórmula química « FeYGe_2O_7 »; y -como se observará en este capítulo- sobre esta base se hizo la determinación del sistema cristalino, el tipo de red de Bravais y las dimensiones de la celda unitaria (previo proceso de asignación de índices hkl a las reflexiones de Bragg obtenidas experimentalmente).

Por otro lado, aunque para la determinación de una estructura cristalográfica, en general se requiere disponer la muestra bajo estudio en forma de monocristal de cuando menos unas pocas fracciones de milímetros en sus dimensiones; es posible determinar en algunos casos, la estructura cristalina en compuestos que sólo pueden sintetizarse en forma de polvo policristalino. En este capítulo se evidenciará esta circunstancia con el ejemplo de la resolución de la estructura cristalográfica de la fase de interés, que es el compuesto a base de itrio tomado como representante del segundo tipo estructural de los compuestos citados anteriormente.

Con el modelo encontrado para la estructura cristalina de la fase de interés, el capítulo concluye al final, con la determinación de la fórmula química correcta, imponiendo condiciones de tipo cristalquímico, de consistencia con el contenido de átomos aceptable en la celda

unitaria, y acorde con los máximos de densidad electrónica encontrados del manejo de los datos de difracción de rayos X obtenidos del polvo policristalino de la fase de interés. De esta manera, quedó establecido sin ambigüedad, que la fórmula estequiométrica correspondiente para la fase de interés es FeYGe_2O_7 , y que la fórmula general para todos los compuestos que presentan el segundo tipo estructural es FeRGe_2O_7 , con $\text{R} = \text{Tb-Yb}$.

2.1 El Método de Polvo en un Difractómetro

De entre los métodos de polvo, el difractómetro tiene la ventaja de poder hacer un registro excelente de las intensidades difractadas. Esto representa una ventaja desde el punto de vista de que la información útil con que se puede determinar el arreglo de los átomos en la celda unitaria, está contenida en los valores de las intensidades difractadas. En contraste, la información sobre el tipo de sistema cristalino, red de Bravais, parámetros reticulares y, algunas veces, hasta el grupo espacial -o los grupos espaciales posibles- está contenida en las *posiciones* (ángulos 2θ , o bien "las distancias interplanares") de las reflexiones de Bragg. Por ejemplo, con la cámara de Debye-Scherrer -que es una técnica para polvos policristalinos- se pueden alcanzar precisiones dentro de las *diezmilésimas* de Ångstrom para el sistema cúbico¹.

El difractómetro utilizado para llevar a cabo los experimentos reportados en el presente trabajo consistió de un generador *Kristalloflex 810* de Siemens con ánodo CuK_α ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) y provisto de un goniómetro D 500 equipado con un monocromador de grafito (002). Las condiciones de operación y de corriente en el filamento del generador fueron 40 kV y 25 mA.

2.2 Procedimiento de elaboración de fichas ICDD para los compuestos del primer tipo estructural: FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd y Gd}$)

Los espectros de las muestras del primer tipo estructural, se registraron en el difractómetro tomando un conteo de $0.1^\circ/\text{min}$ en modo de barrido continuo en 2θ , desde 13° hasta 102° , con la muestra a temperatura ambiente. Cada muestra se mezcló con un poco de tungsteno (wolframio) a razón de aproximadamente una décima parte en volumen (o aproximadamente mezclada con un 20% en peso de tungsteno). El tungsteno (ficha ICDD N° 4-0806) que en esta serie de compuestos resultó muy conveniente como patrón interno dado que sus reflexiones en el intervalo considerado vimos que no se solapaban de manera notoria con las reflexiones de las muestras; tiene el siguiente conjunto de reflexiones para una longitud de onda $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ (tabla 2.1).

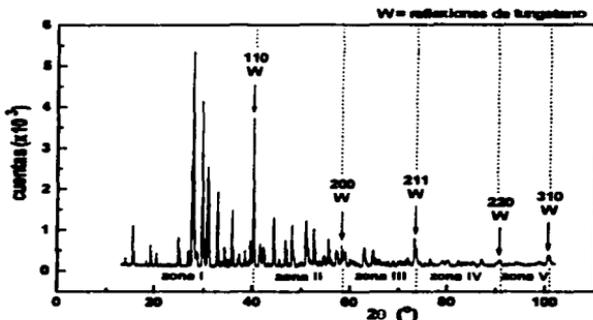
TABLA 2.1
Reflexiones de Tungsteno, $a_0 = 3.16524(4) \text{ \AA}$, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$

| $h \ k \ l$ | $2\theta_{\text{obs}}(^{\circ})$ | $d_{\text{obs}}(\text{Å})$ | $d_{\text{ICDD}}(\text{Å})$ | $I/I_{1, \text{ICDD}}$ |
|-------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1 1 0 | 40.261 | 2.238 | 2.238 | 100 |
| 2 0 0 | 58.252 | 1.583 | 1.582 | 15 |
| 2 1 1 | 73.184 | 1.292 | 1.292 | 23 |
| 2 2 0 | 86.995 | 1.1191 | 1.1188 | 8 |
| 3 1 0 | 100.637 | 1.0009 | 1.0008 | 11 |
| 2 2 2 | 114.928 | 0.9137 | 0.9137 | 4 |
| 3 2 1 | 131.184 | 0.8459 | 0.8459 | 18 |
| 4 0 0 | 153.540 | 0.7913 | 0.7912 | 2 |

El procedimiento que se usó para la elaboración de la ficha ICDD de los cuatro compuestos $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$, $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$ es el siguiente:

1. Identificación de las reflexiones de tungsteno

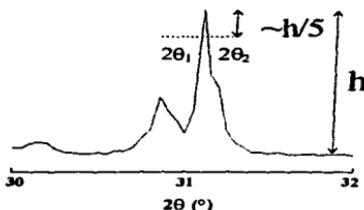
FIGURA 2.1
Muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ mezclada con tungsteno (patrón interno)



Con los valores de 2θ para el tungsteno de la tabla 2.1, se identifican y asignan índices a las reflexiones de tungsteno que aparecen en el difractograma experimental (como se ilustra para el caso de la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ en la figura 2.1). Como los valores de las posiciones 2θ de cada una de las reflexiones de tungsteno registradas experimentalmente no tienen que coincidir *exactamente* con los valores de la tabla 2.1 por factores de diversa índole como desplazamiento del cero del goniómetro, dilatación de la muestra (según la temperatura a la que se haya hecho el experimento), desplazamiento de la muestra por arriba o abajo del eje del goniómetro, factores instrumentales, etc., entonces es necesario tomar el registro de un conjunto de posiciones $2\theta^{\text{exp}}$ para las reflexiones del tungsteno. Para medir las reflexiones débiles, simplemente se toma la posición del máximo del pico de difracción. Cuando se trata de

reflexiones más intensas, se hace un trazo horizontal que quede más o menos a una quinta parte del tamaño del pico por debajo de su máximo, tal como se muestra en la figura 2.2

FIGURA 2.2



El trazo horizontal corta al pico en $2\theta_1$ y $2\theta_2$, de tal manera que el valor de 2θ de esa reflexión va a ser $(2\theta_1 + 2\theta_2)/2$, el punto medio. El hecho de que el trazo se coloque más o menos a una quinta de la altura por debajo del máximo, se debe a que en ese intervalo no se aprecia notablemente la contribución de la reflexión debida a la radiación $\text{CuK}\alpha_2$ que provoca una asimetría en el pico, o bien un desdoblamiento que se manifiesta perfectamente en valores grandes de 2θ .

2. Asignación de subintervalos en el patrón de difracción de rayos X

La identificación clara de las reflexiones de tungsteno en el patrón de difracción de rayos X tomado experimentalmente deja al descubierto todas las demás reflexiones que son de la muestra que se va a analizar. Estas reflexiones quedarán agrupadas dentro de subintervalos definidos por las posiciones de las reflexiones de tungsteno en el intervalo 2θ en que se hicieron las mediciones. Por ejemplo, en la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, el intervalo de medición fue entre $13^\circ < 2\theta < 102^\circ$, por lo que las reflexiones de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ quedaron agrupadas en zonas (zonas I, II, III, IV y V), tal y como se indica en la tabla 2.2 y en la figura 2.1. Esta división (agrupamiento) de las reflexiones, fue el mismo para las otras tres muestras ($\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$) para las cuales se elaboraron también las fichas con formato ICDD.

TABLA 2.2

| zona | subintervalo |
|------|---|
| I | $2\theta < 2\theta_{110}$ |
| II | $2\theta_{110} < 2\theta < 2\theta_{200}$ |
| III | $2\theta_{200} < 2\theta < 2\theta_{211}$ |
| IV | $2\theta_{211} < 2\theta < 2\theta_{220}$ |
| V | $2\theta_{220} < 2\theta < 2\theta_{310}$ |

Nótese que estos subintervalos están definidos de acuerdo con los valores de las posiciones $2\theta_{\text{exp}}$ experimentales de tungsteno, y no por los valores de la ficha ICDD dados en la tabla 2.1.

3. Primer zona ($2\theta < 2\theta_{110}^{\text{exp}}$)

Todas las reflexiones de la muestra que correspondan a un valor de 2θ menor al de la primera reflexión 110 de tungsteno, se miden siguiendo el mismo procedimiento utilizado para medir las reflexiones experimentales del tungsteno (es decir, para las reflexiones muy intensas tomando el punto medio $(2\theta_1 + 2\theta_2)/2$ definido por el trazo colocado a un quinto de la altura por debajo del máximo y, para las reflexiones débiles, tomando directamente la posición del máximo).

Para corregir las posiciones de las reflexiones de la muestra bajo estudio en este primer intervalo, se parte del hecho de que el valor "real" de la reflexión 110 de tungsteno (dado en la tabla 2.1 en la segunda columna) debe de estar dado por el valor experimental medido $2\theta_{110}^{\text{exp}}$, más una desviación $\Delta 2\theta$

$$2\theta_{110} = 2\theta_{110}^{\text{exp}} + \Delta 2\theta \quad (2.1)$$

como ésta desviación $\Delta 2\theta$ la podemos asignar también a los valores $2\theta_i^{\text{exp}}$ de las posiciones de las reflexiones de la muestra bajo estudio para las cuales $2\theta_i^{\text{exp}} < 2\theta_{110}^{\text{exp}}$, entonces los valores $2\theta_i^{\text{exp}}$ medidos experimentalmente, quedarán corregidos por el método del patrón interno de tungsteno, aplicando la fórmula

$$2\theta_i^{\text{corr}} = 2\theta_i^{\text{exp}} + \Delta 2\theta \quad (2.2)$$

donde $\Delta 2\theta$ se obtiene de la fórmula 2.1 y $2\theta_i^{\text{corr}}$ es el valor corregido para la posición de la reflexión i -ésima.

4. Segunda zona ($2\theta_{110}^{\text{exp}} < 2\theta < 2\theta_{200}^{\text{exp}}$)

Si todas las medidas se toman considerando un sistema de referencia donde la reflexión 110 de tungsteno tenga una desviación nula con respecto a su valor "real" (es decir $2\theta_{110}^{\text{exp}} = 2\theta_{110}$), entonces la distancia angular entre las reflexiones 110 y 200 de tungsteno será

$$2\theta_{200}^{\text{exp}} - 2\theta_{110}^{\text{exp}} = 2\theta_{200}^{\text{exp}} - 2\theta_{110} \quad (2.3)$$

Por otro lado, la separación angular "verdadera" entre las reflexiones 110 y 200 de tungsteno, es igual a $2\theta_{200} - 2\theta_{110}$ y ese valor debe de ser proporcional a cualquiera de los miembros de la ecuación 2.3. Si el factor de proporcionalidad (o de "dilatación" de escala) es α , entonces

$$2\theta_{200} - 2\theta_{110} = \alpha(2\theta_{200}^{\text{exp}} - 2\theta_{110}) \quad (2.4)$$

De igual manera, la separación angular "verdadera" entre la reflexión $2\theta_{200}$ y una reflexión de la muestra bajo estudio en posición "verdadera" (corregida) $2\theta_i^{\text{corr}}$ que se encuentre en la zona II entre las reflexiones 110 y 200 del tungsteno, va a ser $2\theta_{200} - 2\theta_i^{\text{corr}}$. Esa misma separación angular para el valor medido $2\theta_i^{\text{exp}}$ será $2\theta_{200}^{\text{exp}} - 2\theta_i^{\text{exp}}$, y la relación entre esas dos separaciones estará dada mediante el mismo factor de escala α .

$$2\theta_{200} - 2\theta_i^{\text{corr}} = \alpha(2\theta_{200}^{\text{exp}} - 2\theta_i^{\text{exp}}) \quad (2.5)$$

El valor corregido de las reflexiones $2\theta_{int}^{corr}$ se puede obtener de la ecuación 2.5, y el parámetro α se puede eliminar usando la ecuación 2.4. Al sustituir el valor de α en la ecuación 2.5, se obtiene la siguiente expresión

$$2\theta_{int}^{corr} = 2\theta_{int} - \frac{(2\theta_{int} - 2\theta_{int}) \times (2\theta_{int}^{exp} - 2\theta_{int}^{exp})}{2\theta_{int}^{exp} - 2\theta_{int}} \quad (2.6)$$

5. Siguiendo zonas ($2\theta_{int}^{exp} < 2\theta < 2\theta_{int}^{exp}$)

En general, las reflexiones de la muestra bajo estudio que se encuentren comprendidas entre las reflexiones hkl y $h'k'l'$ del patrón interno, quedarán corregidas mediante la fórmula general

$$2\theta_{int}^{corr} = 2\theta_{int} - \frac{(2\theta_{int} - 2\theta_{int}) \times (2\theta_{int}^{exp} - 2\theta_{int}^{exp})}{2\theta_{int}^{exp} - 2\theta_{int}} \quad (2.7)$$

Refinamiento de los parámetros reticulares en los compuestos $FeLaGe_2O_7$, $FePrGe_2O_7$, $FeNdGe_2O_7$ y $FeGdGe_2O_7$

Con el conjunto de posiciones $2\theta_{int}^{corr}$ obtenidas por el procedimiento anterior para los compuestos $FeLaGe_2O_7$, $FePrGe_2O_7$, $FeNdGe_2O_7$ y $FeGdGe_2O_7$, y dado que era conocido que esta familia de compuestos cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (No 14), con el tipo estructural de $NdAlGe_2O_7$, y cuatro fórmulas ($Z = 4$) en la celda unidad^{2,3}, fue posible hacer una determinación de los parámetros reticulares de los compuestos anteriores, aplicando un método de ajuste por mínimos cuadrados implementado en el programa *LSUCREB*⁴. El procedimiento es como sigue: el programa recibe los valores de las posiciones $2\theta_{int}^{corr}$ de las reflexiones corregidas mediante el método del patrón interno (tungsteno), junto con un selecto conjunto de índices asignados a cada una de las reflexiones individuales mejor definidas a juicio del usuario (la asignación de índices a cada valor de las $2\theta_{int}^{corr}$ con intensidad mejor definida, se efectuó aprovechando la similitud de los datos de los patrones de difracción de nuestras muestras, con los datos del patrón de difracción del compuesto isoestructural conocido $NdAlGe_2O_7$). El programa toma en cuenta las extinciones sistemáticas debidas al tipo de red de Bravais (F, I, A, etc.), así como extinciones debidas a planos de deslizamiento o ejes de tornillo. Con los índices prefijados en las mejores reflexiones, el programa busca asignar índices a las reflexiones restantes, obteniéndose al final una lista con los valores de 2θ observados y calculados, sus diferencias, los índices hkl , así como los parámetros reticulares ajustados de la celda unitaria tanto en el espacio directo como correspondiente en el espacio recíproco, y con sus respectivas desviaciones estándar.

Tomando como base los datos de las coordenadas atómicas² del compuesto $GaGdGe_2O_7$ (que posee también el tipo estructural del $NdAlGe_2O_7$) y los parámetros reticulares obtenidos por el programa *LSUCREB* para cada uno de los compuestos $FeLaGe_2O_7$, $FePrGe_2O_7$, $FeNdGe_2O_7$ y $FeGdGe_2O_7$, se calcularon teóricamente las intensidades asociadas a cada posición 2θ de los patrones de difracción de rayos X correspondientes, mediante el programa *LAZY-PULVERIX*⁵, de modo que las reflexiones no solapadas y solapadas se pudieran indexar en forma individual y en grupo respectivamente para los cuatro compuestos. En el caso de las muestras de

praseodimio y lantano, en lugar de usar los datos del compuesto isoestructural $\text{GaGdGe}_2\text{O}_7$, se usaron los parámetros estructurales obtenidos del ajuste por el método de Rietveld de los patrones de difracción de neutrones de ambas muestras, lo que permitió obtener un mejor cálculo de los patrones de difracción de rayos X a través del programa *LAZY-PULVERIX* (el método de Rietveld se presentará más adelante en este mismo capítulo; en tanto que los patrones de difracción de neutrones, así como todos los aspectos relacionados con la difracción de neutrones, serán tratados en el capítulo 3).

Con más valores de $2\theta^{\text{cor}}$ con índices asignados, los parámetros reticulares se reajustaron nuevamente mediante el programa de refinamiento *LSUCREB*, obteniéndose finalmente, unos mejores valores para los parámetros reticulares a , b , c y β para cada una de las celdas unitarias dentro del sistema monoclinico en los cuatro compuestos.

Las listas de $2\theta_{\text{obs}}$ ($= 2\theta^{\text{cor}}$), $2\theta_{\text{calc}}$, d_{obs} , l_{obs} y hkl para los cuatro compuestos del primer tipo estructural $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$, $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$ pueden consultarse en el Apéndice 1. Los parámetros reticulares así como el volumen V de la celda unitaria y la densidad cristalográfica D_c calculada como $Z \times w / (N_A V)$, donde $Z = 4$ es el número de fórmulas FeRGe_2O_7 contenidas en la celda unitaria, N_A el número de Avogadro y w el peso fórmula, se enlistan en la tabla 2.3.

TABLA 2.3

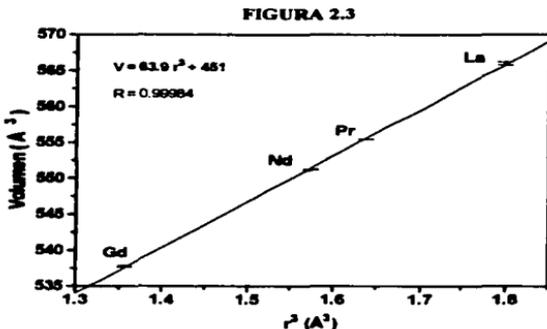
Parámetros reticulares de los compuestos FeRGe_2O_7 (R = La, Pr, Nd y Gd)

| | $a(\text{Å})$ | $b(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | $\beta(^{\circ})$ | $V(\text{Å}^3)$ | $D_c(\text{g/cm}^3)$ |
|-----------|---------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|----------------------|
| La | 7.308 (1) | 6.665 (2) | 13.069(4) | 117.3 (1) | 566.0 (2) | 5.30 |
| Pr | 7.2422(7) | 6.6361(6) | 12.986(1) | 117.13(5) | 555.44(1) | 5.43 |
| Nd | 7.2208(8) | 6.6229(7) | 12.949(1) | 117.11(5) | 551.23(7) | 5.51 |
| Gd | 7.141 (1) | 6.5903(7) | 12.833(2) | 117.1 (1) | 537.73(9) | 5.81 |

Cuando se trabaja en la síntesis de nuevos compuestos conteniendo elementos de tierras raras e itrio, es muy común que se busque una correlación entre las propiedades físicas de los nuevos compuestos, con el radio iónico de su tierra rara. Siguiendo esta manera de proceder, nosotros encontramos que los volúmenes enlistados en la tabla 2.3 son proporcionales al cubo del radio iónico de la tierra rara correspondiente. Los valores de los radios iónicos que usamos, son los dados por Shannon⁶, y para el caso de lantánidos en coordinación nueve son

$$\begin{aligned} r_{\text{La}} &= 1.216\text{Å} \\ r_{\text{Pr}} &= 1.179\text{Å} \\ r_{\text{Nd}} &= 1.163\text{Å} \\ r_{\text{Gd}} &= 1.107\text{Å} \end{aligned} \quad (2.8)$$

El factor de correlación entre el volumen de la celda unitaria V y el cubo del radio iónico de Shannon r^3 , fue de 0.99984 (figura 2.3)



Los datos de la tabla 2.3 están reportados por nosotros⁷, y las listas que aparecen en el apéndice 1 serán publicadas en las fichas del *International Centre for Diffraction Data* (1997).

Los datos anteriores, así como los parámetros estructurales (como coordenadas atómicas y parámetros de vibración térmica), que serán presentados en el capítulo 3, constituyen la caracterización cristalográfica completa de los compuestos pertenecientes al primer tipo estructural. En el capítulo 3 se hará una discusión de la estructura cristalográfica de este tipo estructural, a fin de abordar ventajosamente el problema de la estructura magnética del compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, seleccionado como representante de esta primer familia de compuestos, misma que será tratada en el capítulo 7.

A continuación, en lo que resta de este capítulo, se hará una descripción del camino que nos condujo a determinar la estructura cristalográfica de uno de los representantes de los compuestos pertenecientes al segundo tipo estructural: la «fase de interés» sintetizada de acuerdo a la metodología expuesta en el capítulo 1. En el camino se mostrará la manera en que quedó completamente establecida la verdadera fórmula estequiométrica FeYGe_2O_7 , erróneamente considerada " FeYGe_3O_9 ", bajo los argumentos expuestos al final del capítulo 1 (es decir, las proporciones de elementos químicos deducidas por la estequiometría de preparación).

La caracterización cristalográfica de este segundo tipo estructural fue llevado a cabo mediante el análisis de los datos de difracción del polvo policristalino de la fase de interés.

2.3 Análisis cualitativo y semicuantitativo de fases policristalinas: síntesis de la «fase de interés» en el segundo tipo estructural

El aislamiento de una «fase de interés» siempre involucra la identificación de un conjunto de fases cristalinas en el polvo que se esté preparando. Este conjunto de fases cristalinas depende de la estequiometría de preparación y del tratamiento térmico empleado y pueden o no, ser desconocidas. Su identificación por el método de polvo en difracción de rayos X, constituye lo que se llama análisis cualitativo, y sus proporciones en el polvo mezclado (en volumen) pueden ser estimadas con cierta aproximación mediante alguno de los métodos de análisis cuantitativo. La aproximación más burda de los métodos de análisis cuantitativo se denomina frecuentemente análisis semicuantitativo. Esta aproximación burda resulta ser en muchos casos, más que suficiente para aislar una fase pura y escoger el tratamiento térmico más adecuado para la síntesis del nuevo material; este método de análisis fue la base para obtener los resultados que se citaron en el capítulo 1.

Análisis Cualitativo

Cuando las fases cristalinas presentes en un polvo que interesa analizar, están reportadas en el banco de datos del ICDD, el difractómetro es muy adecuado para identificar que fases son (análisis cualitativo), pues cada fase cristalina mezclada con otras en la muestra en polvo, posee un conjunto de «distancias» d_{hkl} muy característico que la distingue de las otras fases cristalinas presentes. Estos conjuntos de «distancias» d_{hkl} se han obtenido para una enorme cantidad de sustancias cristalinas y se pueden consultar en los libros y fichas publicados por el ICDD, *International Centre for Diffraction Data*.

Análisis Semicuantitativo

Para una muestra en polvo policristalino, con cristalitas de una sola fase orientados al azar, la fórmula para la intensidad difractada por los planos hkl está dada por⁸

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_0 k m L p}{\mu} \right) F_{hkl}^2 V \quad (2.9)$$

I_{hkl} e I_0 son las intensidades difractada e incidente respectivamente, k es una constante experimental, m es la multiplicidad de la reflexión hkl , Lp es el producto entre el factor de Lorentz y el de polarización: $L = 1/\sin 2\theta$, $P = 1/2(1 + \cos^2 2\theta)$, μ el coeficiente de absorción lineal, F_{hkl} el factor de estructura y V el volumen ocupado por los cristales difractantes.

Cuando hay una mezcla de fases cristalinas, la intensidad difractada por la fase A es⁸

$$I_{hkl}^A = \left(\frac{I_0 k m L p}{\mu_t} \right) F_{hkl}^2 v_A \quad (2.10)$$

en esta fórmula μ_t es el coeficiente de absorción lineal total de la muestra y v_A es la fracción volumen de la fase A en la mezcla.

El coeficiente de absorción lineal μ está definido tal que la radiación X pierde el 63.21% de su intensidad cuando penetra la μ -ésima parte de un centímetro durante su avance rectilíneo dentro del material, por lo que sus unidades son cm^{-1} (el material se supone isotrópico y homogéneo, y adicionalmente, el fenómeno de absorción no es sensible al arreglo de los átomos en la celda unitaria). El coeficiente de absorción lineal de una fase cristalina se puede calcular así⁹

$$\mu = \rho \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.11)$$

donde ρ es la densidad volumétrica de la fase en consideración, g_i la fracción en peso del elemento i , siendo (μ/ρ) , su coeficiente de atenuación másico correspondiente. La suma es sobre todos los elementos químicos que componen la fase cristalina.

Cuando los coeficientes de absorción lineal de las fases cristalinas presentes en una mezcla son mas o menos similares, entonces la cantidad entre paréntesis de la ecuación 2.10 es una constante que no cambia al variar la concentración de la fase A . Fuera del paréntesis está el factor de estructura, pero tampoco depende de la concentración de la fase A . Entonces la intensidad de esa fase A sólo es función y varía linealmente con la fracción volumétrica de la fase A en el volumen total de la mezcla que difracta.

Análisis Semicuantitativo en el sistema Fe-Y-Ge-O

Las fases cristalinas obtenidas en este sistema y que aparecen en las tablas del capítulo 1 son: FeYGe_2O_7 , « FeYGe_3O_8 », $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, Fe_2O_3 y FeYO_3 . El análisis semicuantitativo se efectuó mediante el uso de la fórmula 2.10. Los coeficientes de absorción lineal correspondientes a cada una de las fórmulas químicas anteriores se pueden calcular mediante la fórmula 2.11. Según esta fórmula, para el cálculo de las μ 's correspondientes se necesitan conocer la densidad ρ del compuesto, la fracción en peso g_i del elemento i -ésimo en la fórmula química; y, finalmente, los valores de (μ/ρ) para cada uno de los elementos químicos que forman parte de cada uno de los compuestos anteriores. Los valores de (μ/ρ) para todos los elementos químicos, y para diferentes longitudes de onda de radiación X absorbida, se pueden consultar en las tablas internacionales¹⁰. En la tabla 2.4 aparecen los valores de (μ/ρ) correspondientes a una radiación absorbida CuK_α por parte de cada uno de los elementos de los compuestos observados en las mezclas de fases

TABLA 2.4
Coeficientes de atenuación másicos de radiación CuK_α para Fe, Y, Ge y O

| | Fe | Y | Ge | O |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| (μ/ρ) , cm^2/g | 304.4 | 127.1 | 67.92 | 11.03 |

Aplicando la fórmula 2.11, se encuentra que para $Y_2Ge_2O_7$, con densidad $\rho = 5.043 \text{ g/cm}^3$ (ficha ICDD N° 38-288); $g_r = 0.4088$, $g_{O_r} = 0.3338$ y $g_O = 0.2575$; el coeficiente de absorción lineal es

$$\mu = (5.043)(0.4088 \times 127.1 + 0.3338 \times 67.92 + 0.2575 \times 11.03) = 390.7 \text{ cm}^{-1}$$

Los cálculos de las μ 's para los compuestos $Y_3Fe_2O_{12}$, Fe_2O_3 y $FeYO_3$ se hacen de manera similar. Las densidades -de acuerdo con las fichas ICDD- son respectivamente: 5.17 g/cm^3 (ficha N° 33-693), 5.27 g/cm^3 (ficha N° 33-664) y 5.697 g/cm^3 (ficha N° 39-1489).

Con respecto a los compuestos $FeYGe_2O_7$ y « $FeYGe_2O_9$ » dado el desconocimiento de sus propiedades físicas y químicas, las densidades correspondientes a las fórmulas se pueden estimar efectuando un promedio ponderado de los óxidos Fe_2O_3 , Y_2O_3 y GeO_2 de acuerdo con las proporciones en que se prepararían las fórmulas correspondientes. De acuerdo con esto, las densidades son

$$\rho_{FeYGe_2O_7} \equiv \frac{\rho_{Fe_2O_3} + \rho_{Y_2O_3} + 2\rho_{GeO_2}}{4} = 4.7 \text{ g/cm}^3 \quad (2.12)$$

$$\rho_{FeYGe_2O_9} \equiv \frac{\rho_{Fe_2O_3} + \rho_{Y_2O_3} + 3\rho_{GeO_2}}{5} = 4.62 \text{ g/cm}^3 \quad (2.13)$$

Así, los valores de los coeficientes de absorción lineal para las fases mayoritarias encontradas en las mezclas reportadas en el capítulo 1 son

TABLA 2.2
Coeficientes de absorción lineal

| fase | $\mu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|--------------------------------|
| $FeYGe_2O_7$ | 460 |
| $FeYGe_2O_9$ | 407 |
| $Y_2Ge_2O_7$ | 391 |
| $Y_3Fe_2O_{12}$ | 848 |
| Fe_2O_3 | 1139 |
| $FeYO_3$ | 852 |

Compuestos con coeficientes de absorción lineal muy parecidos

Puede observarse que las fases mayoritarias enlistadas en la tabla anterior ($FeYGe_2O_7$, $FeYGe_2O_9$, $Y_2Ge_2O_7$), tienen un coeficiente de absorción lineal más o menos parecido, por lo que es válido considerar un análisis semicuantitativo considerando las intensidades de cada una de estas fases como proporcionales a sus fracciones volumen (ec. 2.10). Con respecto a las fases minoritarias ($Y_3Fe_2O_{12}$, Fe_2O_3 , $FeYO_3$) los valores estimados son algo menores a lo que serían en realidad -por efectos de absorción (diferente μ)-. Sin embargo, el carácter minoritario

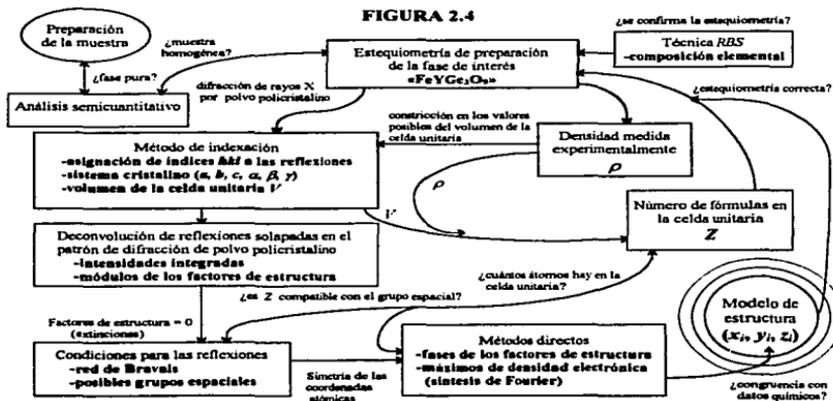
de estas fases nos permitió ignorar la dificultad anterior, de tal manera que las relaciones porcentuales entre las fases más importantes en el sistema $Y_2O_3-Fe_3O_4-GeO_2$ reportadas en el capítulo 1, fueron calculadas con gran aproximación mediante la fórmula

$$\frac{I_{\alpha}^{max}}{I_{\beta}^{max}} = \frac{C_{\alpha}}{C_{\beta}} \quad (2.14)$$

siendo I_{α}^{max} la altura del pico más intenso de la fase cristalina α , y C_{α} su concentración correspondiente (en volumen). La ecuación 2.14 da entonces, el cociente entre las proporciones de la fase α y la fase β . Al final, las fracciones porcentuales de cada fase se tienen que escalar para que la suma de todas ellas sea 100%.

En el capítulo 1 se encontró que una probable estequiometría para la fase de interés sería «FeYGe₃O₈», con el argumento de que al mezclar y reaccionar los reactivos en proporciones según esta estequiometría, la fase de interés se presenta con un 95% (tabla 1.2, capítulo 1) de acuerdo con los resultados del análisis semicuantitativo expuesto anteriormente. Por consiguiente, la fórmula estequiométrica «FeYGe₃O₈» se adoptó constituyendo así, el primer resultado de la caracterización cristalográfica de la fase de interés, que sin embargo, está sustentado por la validez de la fórmula 2.14, que es, ante todo, una aproximación.

Con la fase de interés presente en un 95% en una muestra en polvo, procedimos a la determinación de su estructura cristalina, siguiendo el siguiente diagrama de flujo



Con el fin de poder confirmar la estequiometría de la fase de interés, se hizo un análisis para determinar la proporción de elementos químicos presentes en la muestra por la técnica de Retrodispersión de Rutherford (*RBS*). Previamente se observó la muestra en un microscopio electrónico de barrido con el fin de examinar la morfología, formas y tamaños de partículas, diferencias de contraste, etc. que pudieran dar alguna información sobre el grado de homogeneidad de la muestra, así como la posibilidad de detectar fases de impurezas que pudieran manifestarse con mucha evidencia.

2.4 Microscopía electrónica de barrido y Análisis elemental por la técnica de Retrodispersión de Rutherford en la «fase de interés»

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para su observación, la muestra fue recubierta con una capa de oro de aproximadamente 300Å siguiendo la técnica de rociado (*sputtering*).

FOTO 2.1



20 μm

FOTO 2.2



10 μm

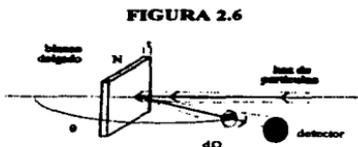
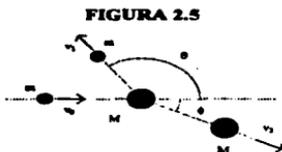
En la foto 2.1 se pueden observar los rasgos generales y morfológicos de la fase de interés. Se trata de una imagen típica de todas las regiones que se observaron en la muestra. La foto 2.2 es una imagen con mayor ampliación donde puede verse que el tamaño de las partículas más grandes es más o menos 5 μm , existiendo en general un amplio rango para la distribución de tamaños. Con la simple inspección de las fotos, no fue posible concluir alguna observación en relación con la existencia de fases mezcladas en la muestra, pero tampoco se pudo encontrar alguna evidencia que estuviera en contradicción con la idea de considerar la muestra mayormente constituida por sólo una fase cristalina (la fase de interés). La fase Fe_2O_3 cuantificada en un 5% según el análisis semicuantitativo, tendría una contribución tan pequeña, que para los análisis en bulto podría considerarse la información como proveniente únicamente de la fase de interés. De esta manera, se asumió la presencia de una sola fase en la muestra, pero sin olvidar la presencia de una pequeña cantidad de Fe_2O_3 . A fin de disponer información experimental conducente a la determinación aproximada de una fórmula estequiométrica para la fase de interés, se hizo un análisis de composición elemental por la técnica de retrodispersión de Rutherford, la cual expondremos a continuación.

Análisis elemental por Retrodispersión de Rutherford (RBS)

El análisis por espectroscopía RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) consiste en que un haz de iones monoenergéticos -por ejemplo partículas α o protones- chocan con los núcleos de los átomos de la muestra que se analiza. En el choque elástico (figura 2.5), el ion que incide pierde energía y la transfiere al núcleo con el cual chocó. Esa energía perdida depende de la masa m del ion incidente, así como de la masa M del núcleo con el que chocó; por lo tanto esa energía perdida es una característica *intrínseca* del choque ion-núcleo atómico. Esta circunstancia hace posible que por esta técnica (mediante el análisis de la energía de las partículas retrodispersadas) se pueda investigar la composición elemental de una muestra determinada¹¹.

Si E_0 es la energía de un ion del haz incidente, y E es la energía de ese mismo ion al llegar al detector; entonces el *factor cinemático* está dado por¹¹

$$k = \frac{E}{E_0} = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{M + m} \right)^2 \cong \left(\frac{M - m}{M + m} \right)^2 \quad \text{para ángulos de dispersión } \theta \cong 180^\circ \quad (2.15)$$



La sección eficaz de dispersión en la dirección del ángulo θ -abarcando un ángulo sólido $d\Omega$ (figura 2.6) está dada por el número de partículas dispersadas dN por unidad de tiempo dt en esa dirección, entre el número de partículas incidentes por unidad de área y por unidad de tiempo

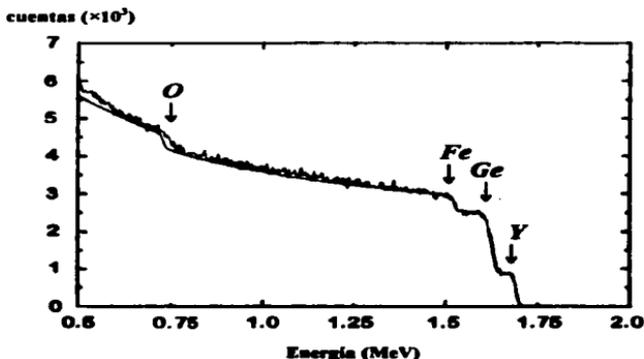
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dN}{d\Omega}(\theta, E, m, M, z, Z) \quad (2.16)$$

θ es el ángulo de dispersión, E la energía de los iones al llegar al detector; m y M son las masas del ion incidente y del núcleo atómico respectivamente, siendo z y Z sus números atómicos correspondientes.

El espectro RBS de la muestra de interés fue obtenido en el *Laboratoire D'Analyses Par Reactions Nucleaires (L.A.R.N.), Facultes Universitaires Notre-Dame de la Paix*; en Namur, Bélgica. El espectro RBS consiste en una gráfica de número de cuentas registradas en el

detector *versus* la energía de los iones que llegan al detector (el espectro de la muestra de interés se muestra en la figura 2.7)

FIGURA 2.7



El espectro anterior se obtuvo bombardeando con partículas α (núcleos de helio) de energía inicial $E_0 = 2$ MeV, y con el detector colocado a un ángulo $\theta = 178^\circ$ con respecto al haz incidente. La muestra en pastilla se sometió a un medio enrarecido con una presión de vacío de 10^{-6} torr ($\cong 1.32 \times 10^{-9}$ atm)

Con la fórmula 2.15 se calcularon los coeficientes cinemáticos para Y, Fe, Ge y O; así como las correspondientes energías E de los iones después del choque. En lugar de las masas que figuran en la ecuación 2.15, se usaron los pesos atómicos de cada elemento. Para las partículas de helio $m = 4.003$ g/mol

TABLA 2.3

Coefficientes cinemáticos RBS para Y, Ge, Fe y O ($m = 4.003$ g/mol)

| elemento | M (g/mol) | k | E (MeV) |
|----------|-------------|-------|-----------|
| Y | 88.906 | 0.835 | 1.67 |
| Ge | 72.61 | 0.803 | 1.61 |
| Fe | 55.847 | 0.750 | 1.50 |
| O | 15.999 | 0.360 | 0.72 |

Los valores de la última columna de esta tabla (tabla 2.3) coinciden muy bien con los resultados experimentales de las energías E mostradas en el eje de abscisas de la gráfica de la figura 2.7. El hecho que se tengan elementos en una muestra con coeficientes cinemáticos bien diferenciados constituye un criterio para decidir si la técnica permite realizar el análisis cuantitativo elemental o no.

Por otro lado, el número de cuentas y_i que se reciben en el detector es un valor proporcional tanto a la sección eficaz de dispersión, como a la concentración C , del elemento de masa M , y número atómico Z ,

$$y_i = (\text{const.}) \frac{d\sigma}{d\Omega} C, \quad (2.17)$$

A su vez, se puede deducir¹¹ que la sección eficaz es proporcional a Z^2 , de tal manera que

$$y_i = (\text{const.}) Z_i^2 C, \quad (2.18)$$

TABLA 2.4

Predicción de los tamaños de los escalones en el espectro *RBS* de la muestra de interés

| elemento | Z | Z ² | Z ² /Z ₁ ² | C (para FeYGe ₂ O ₈) | Z ² C (u. fracc.) |
|----------|----|----------------|---|--|------------------------------|
| Y | 39 | 1521 | 1 | 1/14 = 0.07 | 1 |
| Ge | 32 | 1024 | 0.67 | 3/14 = 0.21 | 2.01 |
| Fe | 26 | 676 | 0.44 | 1/14 = 0.07 | 0.44 |
| O | 8 | 64 | 0.04 | 9/14 = 0.64 | 0.37 |

En la última columna de la tabla 2.4 aparecen las alturas que tendrían los escalones si la muestra de interés tuviera como fórmula estequiométrica «FeYGe₂O₈»: de acuerdo con este supuesto, si la altura del escalón correspondiente a Y se toma como uno, entonces las alturas de los escalones correspondientes a Ge, Fe y O deberían de ser 2.01, 0.44 y 0.37 respectivamente. Compárense estos valores con los anchos de los escalones obtenidos experimentalmente en el espectro *RBS* de la figura 2.7 (hay que tomar en cuenta que el espectro *RBS* de un material compuesto por varios elementos químicos es el resultado de la superposición de los espectros individuales de cada elemento constituyente del material).

Simulación del espectro *RBS*: programa *RUMP*

Mediante el uso de un modelo de dispersión elástica, el programa *RUMP*^{12,13} simula el espectro *RBS*. Este simulador toma en cuenta otros factores no mencionados anteriormente. El programa funciona adecuadamente cuando se trabaja con energías no tan bajas. Para energías bajas, al depender la sección eficaz de dispersión de la energía E de los iones al final de la colisión, el modelo de dispersión elástica deja de ser una buena aproximación, además de que a energías bajas aparecen otros efectos como dispersión inelástica y múltiple de los iones. Por

esta razón, la altura del escalón correspondiente a oxígeno no es tan importante de ajustar con respecto a aquellas correspondientes a los otros elementos del material. Mediante el programa *RUMP* se determinó directamente la estequiometría de la muestra de interés y los resultados fueron los siguientes

CUADRO 2.1

Resultados del análisis del espectro *RBS* de la muestra de interés



El excelente acuerdo (véase figura 2.7) entre el espectro simulado -línea continua- y el experimental -la curva con ruido-, condujo a unas incertidumbres menores al 10%. Es necesario remarcar que para el caso del oxígeno, la sensibilidad de la técnica *RBS* sólo permite llegar a una buena estimación estequiométrica. Este resultado nos llevó a considerar la fórmula estequiométrica «FeYGe₃O₉» como "altamente probable" para la fase de interés.

2.5 Determinación del Sistema Cristalino de la «fase de interés»

Para averiguar el sistema cristalino de la fase de interés, se tomó un registro de un patrón de difracción de rayos X con unas condiciones de medición de 2θ versus intensidad difractada entre $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$, en modo de barrido continuo a razón de $0.1^\circ/\text{min}$. El volumen ocupado por la muestra fue de aproximadamente $\pi \times (\frac{3}{4} \text{ cm})^2 \times 0.1 \text{ cm} \cong 0.17 \text{ cm}^3$ en condiciones normales de presión y temperatura. La lectura de las reflexiones se llevó a cabo con la misma metodología explicada en la sección 2.2 de este capítulo (sin corregir mediante un patrón interno, dado que se trata de un sistema cristalino desconocido que para su determinación, no resulta necesario ser referido con respecto a una muestra patrón, en un primer análisis).

A continuación, siguiendo el diagrama de flujo dado en la figura 2.4, se hará la descripción del método de asignación de índices a las reflexiones de Bragg (indexación) del patrón de difracción de la fase de interés. Una asignación de índices exitosa implica el haber podido escoger una celda unitaria con parámetros reticulares a , b , c , α , β y γ tal que cada reflexión de Bragg con índices asignados hkl satisfice la ecuación

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2 \operatorname{sen}^2 \alpha + k^2 \operatorname{sen}^2 \beta + l^2 \operatorname{sen}^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}} \quad (2.19)$$

siendo d_{hkl} la distancia entre planos con índices hkl , obtenida experimentalmente mediante la ley de Bragg

$$2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta_{hkl} = \lambda \quad (2.20)$$

Para buscar el conjunto de valores de $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ y para los cuales diferentes valores de los enteros h, k, l dan los diferentes valores de d_{hkl} obtenidos experimentalmente, resulta conveniente reescribir la fórmula 2.19 de manera que sea más fácil de manejar. Los métodos de indexación trabajan con la siguiente expresión en el espacio recíproco

$$d_{hkl}^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \quad (2.21)$$

donde los parámetros $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*$ y γ^* ; así como la distancia interplanar recíproca d_{hkl}^* están definidos como

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{V} & b^* &= \frac{ac \operatorname{sen} \beta}{V} & c^* &= \frac{ab \operatorname{sen} \gamma}{V} & d_{hkl}^* &= \frac{1}{d_{hkl}} \\ \operatorname{sen} \alpha^* &= \frac{V}{abc \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} & \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} \\ \operatorname{sen} \beta^* &= \frac{V}{abc \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \gamma} & \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \gamma} \\ \operatorname{sen} \gamma^* &= \frac{V}{abc \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta} & \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta} \end{aligned} \quad (2.22)$$

siendo V el volumen de la celda unitaria en el espacio directo y dada por

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (2.23)$$

Si la ecuación 2.21 se reescribe como

$$d_{hkl}^{*2} = Q_{hkl} = \frac{4}{\lambda^2} \operatorname{sen}^2 \theta = h^2 A_1 + k^2 A_2 + l^2 A_3 + hk A_4 + hl A_5 + kl A_6 \quad (2.24)$$

entonces, lo que se llama el problema de *asignación de índices* quedará resuelto cuando se encuentre el conjunto de valores constantes A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 y A_6 para los cuales sea posible asignar términos de valores enteros h, k, l para todos y cada uno de los valores de $\operatorname{sen}^2 \theta$ correspondiente a cada reflexión de Bragg medida experimentalmente (esto se hace generalmente, mediante un programa computacional).

Constricciones al valor del volumen de la celda unitaria. Medida experimental de la densidad de masa

El conocimiento aproximado de la densidad de la fase cristalina bajo estudio, es un dato de mucha utilidad en el momento de seleccionar una celda unitaria que interprete aceptablemente los datos experimentales a través de las ecuaciones 2.19 o 2.21. Esto queda evidente al examinar la fórmula para la densidad escrita en términos de la masa y el volumen V de la celda unitaria. Si w es el peso fórmula (en g/mol), N_A al número de Avogadro (6.022×10^{23} 1/mol) y Z el número de fórmulas contenidas en la celda unitaria; entonces la masa de una celda unitaria será $M = Zw/N_A$, y la densidad será

$$\rho = \frac{Zw}{N_A V} \quad (2.25)$$

Con lo que el volumen de la celda unitaria, en términos de la densidad resulta ser

$$V = Z \frac{w}{N_A \rho} \quad (2.26)$$

el miembro derecho de la ecuación 2.26 queda completamente definido mediante el conocimiento del valor de la densidad; sólo quedaría por determinar el valor de Z , que al ser el número de fórmulas químicas contenidas dentro de la celda unitaria, sólo puede asumir valores enteros. El conocimiento experimental de la densidad permite entonces restringir el volumen de la celda unitaria a valores múltiplos enteros de $w/(N_A \rho)$; lo cual es una ventaja para cualquier método de indexación, ya que la fórmula para el volumen (ec. 2.23) puede imponerse como una restricción que además ahorra tiempo de cálculo numérico.

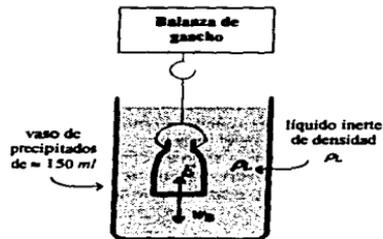
Para la medición de la densidad se usó un método basado en el principio de Arquímedes que consiste en las siguientes cuatro etapas

1. Se pesa una botellita vacía (con cupo de 10 ml aproximadamente) en una balanza que permita hacer la medición estando la botellita colgada. Ese peso va a ser w_B (figura 2.8)

FIGURA 2.8



FIGURA 2.9



2. La misma botellita (figura 2.9) se sumerge en un líquido de densidad ρ_L contenido en un vaso de precipitados (de aproximadamente 150 ml). La botellita estando totalmente sumergida en el líquido, se pesará al estar al mismo tiempo colgada del gancho de la balanza. Ese peso se denominará w_{BL} y su valor deberá de ser igual al peso de la botellita menos el empuje E dado por el peso del volumen V_B del líquido desalojado por la botellita, de acuerdo con el principio de Arquímedes

$$w_{BL} = w_B - \rho_L V_B g \quad (2.27)$$

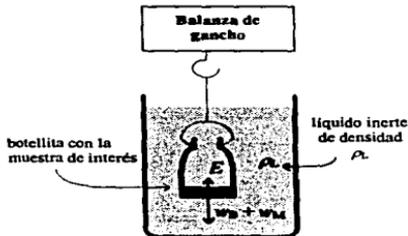
3. Se saca la botellita del liquido y estando completamente seca, se coloca en su interior la muestra de interés de peso w_M (entre unos 0.5 y 1 gramos) y se cuelga del gancho de la balanza (figura 2.10). El peso registrado w_{BM} será el peso de la botellita más el peso de la muestra

$$w_{BM} = w_B + w_M \quad (2.28)$$

FIGURA 2.10



FIGURA 2.11



4. Con un gotero muy fino se suministra liquido a la botellita conteniendo todavía el polvo de la muestra, de modo que no aparezcan burbujas y sin llenar la botellita. Una vez que la muestra se queda asentada en el fondo de la botellita, se sumerge muy lentamente la botellita en el vaso de precipitados (como en el paso 2) y, colgándola de la balanza (figura 2.11), se toma el peso w_{BLM} que estará dado por el peso de la botellita, más el peso de la muestra, menos el empuje al peso de los volúmenes V_B y V_M de liquido desalojado respectivamente tanto por la botellita como por la muestra

$$w_{BLM} = w_B + w_M - \rho_L(V_B + V_M)g \quad (2.29)$$

Las cuatro ecuaciones anteriores (2.27 a 2.29) se pueden combinar para obtener una expresión para el volumen de la muestra

$$V_M = \frac{w_{BM} + w_{BL} - w_B - w_{BLM}}{\rho_L g} \quad (2.30)$$

como la masa de la muestra es w_M/g la densidad es finalmente

$$\rho_M = \rho_L \left(\frac{w_{BL} - w_B}{w_{BM} + w_{BL} - w_B - w_{BLM}} \right) \quad (2.31)$$

El valor que se encontró para la densidad de la muestra de interés fue de

$$\rho_{\text{exp}} = 4.8 \text{ g/cm}^3 \quad \text{densidad experimental} \quad (2.32)$$

usando como líquido inerte el tetracloruro de carbono CCl_4 (grado espectroscópico), que es un líquido con muy poca reactividad a temperatura ambiente y su densidad varía entre 1.592 y 1.595 g/cm^3 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 4 y 20°C. El valor de la densidad obtenida para la fase de interés de 4.8 g/cm^3 está completamente de acuerdo con los valores obtenidos a partir de los promedios ponderados de los reactivos de partida para la síntesis, dados en las ecuaciones 2.12 y 2.13 para las fórmulas estequiométricas $\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\rho = 4.7 \text{ g/cm}^3$) y FeYGe_2O_8 ($\rho = 4.6 \text{ g/cm}^3$) respectivamente.

Con el valor de la densidad, se procedió a la búsqueda del tipo de sistema cristalino a través del método de asignación de índices a las reflexiones del patrón de difracción de rayos X de la fase de interés, que se explicará a continuación.

El Método de prueba y error para asignación de índices: programa TREOR¹⁴

El programa *TREOR* se basa en métodos de prueba y error a fin de asignar índices a un patrón de difracción de polvo, empleando rutinas especiales para los sistemas cristalinos cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico. Estas rutinas se usan progresivamente, iniciando los ensayos con los sistemas de alta simetría, dejando para el final, los sistemas de baja simetría, cuando se presentan los casos -generalmente poco frecuentes- de no obtener una solución satisfactoria con las primeras rutinas. Con este tipo de procedimiento se aumenta enormemente la posibilidad de éxito; por ejemplo, los patrones que no se puedan indexar como hexagonales, tal vez puedan indexarse como ortorrómbicos; o los que no se puedan indexar como monoclinicos, se indexan como triclinicos.

El término "línea base" se emplea para designar a aquella reflexión del patrón de difracción a la que se le asigna tentativamente, unos índices hkl . Con un conjunto de líneas base de partida, *TREOR* puede derivar una celda unitaria, y con ella, intenta asignar índices al resto de las otras reflexiones del patrón de difracción. Generalmente un conjunto de cinco líneas base resulta suficiente para probar una indexación en la simetría ortorrómbica; mientras que para la simetría monoclinica, a veces, incluso un conjunto de siete líneas base, resulta insuficiente para indexar el patrón.

Método Computacional implementado en TREOR

La ecuación 2.24

$$Q_{\text{obs}} = h^2 A_1 + k^2 A_2 + l^2 A_3 + h^2 k A_4 + h^2 l A_5 + k^2 l A_6$$

tiene un conjunto de variables A_i , que se puede tratar como un sistema de ecuaciones lineales de la forma $\mathbf{MA} = \mathbf{L}$, donde \mathbf{M} es una matriz cuadrada que contiene los índices h, k, l de las líneas base seleccionadas, el vector columna \mathbf{A} contiene el conjunto de parámetros desconocidos A_i , donde están incluidos los valores de los parámetros reticulares, y \mathbf{L} , que también es un vector columna, contiene el conjunto de valores observados Q_i , correspondientes a cada una de las líneas de base. Las dimensiones de la matriz \mathbf{M} y de los vectores \mathbf{A} y \mathbf{L} , dependen de la

simetría del sistema cristalino; por ejemplo, en el sistema cúbico sólo hay un parámetro A , a determinar, de modo que A es un vector con un solo elemento; en el caso de los sistemas tetragonal y hexagonal, el vector A contiene dos componentes, en el sistema ortorrómbico tres, en el monoclinico cuatro, y, finalmente, en el sistema triclinico seis. Cuando se trata de indexar en el sistema monoclinico y simetrías mayores, los parámetros A , se intentan calcular mediante la fórmula de Cramer y el proceso se repite para cada nuevo conjunto de líneas de base. En la tabla 2.5 se muestran los distintos conjuntos de líneas base con las restricciones para h, k y l que *TREOR* usa para intentar indexar con los distintos sistemas cristalinos.

TABLA 2.5
Conjuntos de líneas de base comunes y restricciones en hkl usados por *TREOR*

| Sistema Cristalino | Conjuntos de líneas de base (ejes de líneas) | máximos valores de hkl | máximo valor de $ h + k + l $ |
|------------------------|---|--|---------------------------------------|
| cúbico | $[(1)(2)]$ | 444 | 6 |
| tetragonal y hexagonal | $[(1,2)(1,3)(2,3)]$ | 444 444 | 4 4 |
| ortorrómbico | $[(1,2,3)(1,2,4)]$ $[(1,2,5)(1,3,4)]$ $[(2,3,4)(1,2,6)]$ | 222 222 222 | 3 4 4 |
| monoclinico | $[(1,2,3,4)]$ $[(1,2,3,5)]$ $[(1,2,4,5)]$ | 222 222 222 | 2 3 3 |
| triclinico | $[(1,2,3,4,5,6)]$ $[(1,2,3,4,5,7)]$ $[(1,2,3,4,5,8)]$ $[(1,2,3,4,6,7)]$ $[(1,2,3,4,6,8)]$ $[(1,2,3,5,6,8)]$ $[(1,2,3,5,6,7)]$ $[(1,2,3,5,7,8)]$ $[(1,2,3,4,5,9)]$ | 111 111 111 111 111 111 111 111 | 1* 2 2 2 3 3 3 3 |

*La primera línea triclinica siempre es la 100 y la segunda solamente tiene índices positivos

Estrategia de TREOR para indexación en el sistema monoclinico

Con el programa *TREOR* se intentó asignar índices al patrón de difracción de la muestra de interés, probando las simetrías cúbica, tetragonal, hexagonal y ortorrómbica sin lograr obtener un resultado satisfactorio. Sin embargo, al probar con el sistema monoclinico, *TREOR* logró encontrar una solución que nos pareció muy prometedora en su momento, y que finalmente resultó ser la correcta en la asignación de índices. Para dicha tarea, se trabajó con la lista de valores de d_i y Q_i ($= 1/d_i^2$) obtenidos de la ley de Bragg aplicada a los ángulos $2\theta_i$ de las primeras 34 reflexiones del difractograma de rayos X de la fase de interés (tabla 2.6).

TABLA 2.6

Valores de d_i , Q_i e Intensidades, para las primeras 34 reflexiones claramente presentes en el patrón de difracción de rayos X de la fase de interés ($\lambda = 1.540598\text{\AA}$)

| reflexión N° | d_i (Å) | Q_i (1/Å ²) | I_i (%) |
|--------------|-----------|---------------------------|-----------|
| 1 | 6.3205 | 0.025032 | 1 |
| 2 | 5.9249 | 0.028486 | <1 |
| 3 | 5.1871 | 0.037166 | 6 |
| 4 | 4.9678 | 0.040520 | <1 |
| 5 | 4.7362 | 0.044580 | <1 |
| 6 | 4.2509 | 0.055340 | 2 |
| 7 | 3.7889 | 0.069658 | <<1 |
| 8 | 3.4556 | 0.083744 | 1 |
| 9 | 3.2676 | 0.093657 | 35 |
| 10 | 3.1652 | 0.099815 | 100 |
| 11 | 3.0702 | 0.106088 | 9 |
| 12 | 2.9655 | 0.113711 | 45 |
| 13 | 2.7911 | 0.128366 | 2 |
| 14 | 2.7726 | 0.130084 | 3 |
| 15 | 2.7137 | 0.135793 | <1 |
| 16 | 2.5961 | 0.148374 | 36 |
| 17 | 2.4880 | 0.161547 | 11 |
| 18 | 2.4276 | 0.169686 | <1 |
| 19 | 2.4162 | 0.171291 | <1 |
| 20 | 2.3684 | 0.178275 | 4 |
| 21 | 2.3540 | 0.180462 | 3 |
| 22 | 2.2851 | 0.191509 | 5 |
| 23 | 2.2554 | 0.196586 | <1 |
| 24 | 2.2500 | 0.197531 | <1 |
| 25 | 2.2119 | 0.204394 | 5 |
| 26 | 2.1465 | 0.217039 | 1 |
| 27 | 2.1238 | 0.221704 | 9 |
| 28 | 2.0760 | 0.232031 | 7 |
| 29 | 2.0456 | 0.238978 | 5 |
| 30 | 1.9994 | 0.250150 | <<1 |
| 31 | 1.9763 | 0.256032 | <1 |
| 32 | 1.9706 | 0.257515 | <1 |
| 33 | 1.9380 | 0.266252 | 1 |
| 34 | 1.8934 | 0.278943 | 14 |

Con la selección de cuatro líneas base -por ejemplo el conjunto (1, 2, 3, 4), que representa las primeras cuatro reflexiones del patrón de difracción- se supone válida la ecuación (2.21) para cada una de estas cuatro líneas. Si hkl son los índices asignados a alguna de las líneas de base, entonces la ecuación 2.21 -que se simplifica un poco en el sistema monoclinico- se puede expresar de la siguiente manera

$$Q_{hw} = \frac{1}{d_{hw}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* c^* \cos \beta^* \quad (2.33)$$

se tendrían entonces cuatro ecuaciones como la 2.33 con las cuatro líneas de base. El problema se puede manejar entonces como un sistema de cuatro ecuaciones lineales con cuatro incógnitas (de allí que el número necesario de líneas de base para el sistema monoclinico sea cuatro). Los coeficientes lineales A_1, A_2, A_3 y A_4 que se originan por este nuevo tratamiento se relacionan con los parámetros reticulares de la celda recíproca de la siguiente forma

$$A_1 = a^{*2} \quad A_2 = b^{*2} \quad A_3 = c^{*2} \quad A_4 = 2a^* c^* \cos \beta^* \quad (2.34)$$

con lo cual la ecuación matricial resultante queda simplificada a la expresión

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \\ Q_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1 l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2 l_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & h_3 l_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & h_4 l_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

donde Q_1, Q_2, Q_3 y Q_4 ; $h_1 k_1 l_1, h_2 k_2 l_2, h_3 k_3 l_3$ y $h_4 k_4 l_4$ son respectivamente los valores de Q_i con sus correspondientes índices asignados en su calidad de líneas base uno, dos tres y cuatro. Con el conjunto de cuatro líneas base fijas, se hacen variar los valores de hkl de acuerdo con las restricciones que aparecen en la tabla 2.7.

TABLA 2.7
Restricciones en hkl para los conjuntos de líneas base
(1, 2, 3, 4), (1, 2, 3, 5) y (1, 2, 4, 5)

| | máximos valores de hkl | máximos valores de $h+k+l$ |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|
| primer línea base | 2 2 2 | 2 |
| segunda línea base | 2 2 2 | 3 |
| tercer línea base | 2 2 2 | 3 |
| cuarta línea base | 2 2 2 | 4 |

Cuando no se encuentra una solución satisfactoria con el primer conjunto de líneas de base, entonces se procede a cambiar al siguiente conjunto de líneas base -el siguiente sería por

ejemplo el conjunto (1, 2, 3, 5)-. Si tampoco con este conjunto resulta, entonces se cambia al otro y así sucesivamente. Si nada resulta al final, entonces el sistema es triclinico, o la calidad de los datos medidos no es la adecuada o hay una mezcla de fases etc.

Con el fin de mejorar la estrategia de indexado en el sistema monoclinico, *TREOR* aprovecha la existencia de unas combinaciones lineales¹³ entre las Q_{hi} que se deducen a partir de la ecuación 2.33

$$Q_{hi} = \frac{1}{d_{hi}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*c^* \cos \beta^*$$

La parte más complicada de esta ecuación se encuentra en el término que contiene $\cos \beta^*$. Es posible deshacerse de este término abordando el análisis de reflexiones con h ó l igual a cero. Por comodidad, cuando l es cero, las fórmulas 2.33 para cada una de las reflexiones 020 , $h10$, $h20$, $h30$ y $h40$ (dentro de la zona $hk0$) son

$$Q_{020} = 4b^{*2} \tag{2.36}$$

$$Q_{h10} = h^2 a^{*2} + b^{*2} \tag{2.37}$$

$$Q_{h20} = h^2 a^{*2} + 4b^{*2} \tag{2.38}$$

$$Q_{h30} = h^2 a^{*2} + 9b^{*2} \tag{2.39}$$

$$Q_{h40} = h^2 a^{*2} + 16b^{*2} \tag{2.40}$$

Si se hace la resta entre las ecuaciones 2.39 y 2.37, así como entre la 2.40 y 2.38; se obtienen las relaciones

$$Q_{h30} - Q_{h10} = 8b^{*2} \tag{2.41}$$

$$Q_{h40} - Q_{h20} = 12b^{*2} \tag{2.42}$$

que son fácilmente expresables en términos de Q_{020} (ecuación 2.36) multiplicando Q_{020} por dos y por tres respectivamente

$$Q_{h30} - Q_{h10} = 2Q_{020} \tag{2.43}$$

$$Q_{h40} - Q_{h20} = 3Q_{020} \tag{2.44}$$

Las fórmulas 2.43 y 2.44 conocidas también como "detectores 020" son muy útiles dado que en cristales monoclinicos se ha visto¹² que la reflexión 020 se logra observar más frecuentemente que la reflexión 010. Por otro lado, ecuaciones similares a las 2.41 y 2.42 se pueden obtener para la zona $0kl$ (con h igual a cero)

$$Q_{0k1} - Q_{011} = 2Q_{020} \tag{2.45}$$

$$Q_{0k4} - Q_{024} = 3Q_{020} \tag{2.46}$$

En la práctica, en el conjunto de ecuaciones 2.43 a 2.46 los índices h y l se pueden considerar menores o iguales a dos para reflexiones de bajo ángulo. La manera de utilizarlas es la siguiente: de la lista de Q_i obtenidas experimentalmente ($Q_i = \frac{1}{d_i^2} \sin^2 \theta$) se calculan los valores de $2Q_i$ y $3Q_i$ formando dos columnas. Como el valor de Q_{hi} crece a mayores ángulos de 2θ , las diferencias entre las reflexiones Q_i y Q_j se calculan imponiendo la condición $Q_i > Q_j$. De este modo, lo que se tiene que hacer después es comparar el valor de esas diferencias con los

valores que hay en las columnas $2Q_i$ y $3Q_i$, metiendo un límite de tolerancia ΔQ para la discrepancia. Si se encuentra un conjunto de relaciones tal que

$$Q_i - Q_j = 2Q_k \quad (2.47)$$

$$Q_i - Q_j = 3Q_k \quad (2.48)$$

entonces es posible determinar el eje monoclinico b de manera muy directa aprovechando el contenido de las ecuaciones 2.41 a 2.44. Mediante pruebas sucesivas (haciendo $h = 1, 2$ y 3) se busca el eje a (véanse las ecuaciones 2.37 a 2.40). Los parámetros restantes c y β se encuentran intentando indexar dos de las primeras reflexiones del patrón de difracción seleccionando unas líneas de base que contengan esos parámetros en forma conveniente.

Datos de entrada para TREOR

El formato del archivo de datos de entrada para el programa TREOR, se muestra en la figura 2.12, con los datos de la fase de interés.

FIGURA 2.12

| FASE DE INTERES | |
|-----------------|-----|
| 4.3308 | 1 |
| 3.9249 | <1 |
| 3.1871 | 8 |
| 4.9578 | <1 |
| 4.7362 | <1 |
| 6.2808 | 2 |
| 3.7888 | <1 |
| 3.4586 | 1 |
| 3.2878 | 38 |
| 3.1652 | 100 |
| 3.0702 | 9 |
| 3.9588 | 48 |
| 2.7913 | 2 |
| 2.7786 | 8 |
| 2.7137 | <1 |
| 2.5981 | 38 |
| 2.4980 | 13 |
| 2.4274 | <1 |
| 2.4182 | <1 |
| 2.3884 | 4 |
| 2.3840 | 8 |
| 2.3881 | 8 |
| 2.3884 | <1 |
| 2.2800 | 8 |
| 2.2110 | 8 |
| 2.1688 | 1 |
| 2.1238 | 7 |
| 2.0780 | 9 |
| 2.0486 | 8 |
| 1.9994 | <1 |
| 1.9782 | <1 |
| 1.9706 | <1 |
| 1.9380 | 1 |
| 1.9384 | 14 |

CHOICE=4, CUB=10, K=0, T=8=0, O=1=0, MOW=130,
 DMS=1.8, SDCR=0.2, SCL=104.83,
 D1=0.0002, D2=0.0004, MERIT=20, END*

Al final del archivo de datos aparecen unas claves para indicar que los datos de entrada les anteceden, son las distancias interplanares d_{hkl} (CHOICE = 4), que la máxima arista de la celda unitaria en Ångströms es 20 (CEM = 20), que no se hagan intentos de indexación para el sistema cúbico (KS = 0), ni para los sistemas tetragonal o hexagonal (THS = 0), ni ortorrómbico (OS1 = 0). La clave MONO = 130 indica el máximo ángulo β tolerable para los intentos de indexación con el sistema monoclinico. Con las claves DENS = 4.8, EDENS = 0.2 y MOLW = 506.53, se da la información sobre la densidad y su máxima desviación (en g/cm^3) así como el peso fórmula (en g/mol) de la fase que se intenta indexar (el peso de la fórmula supesta para la fase de interés, que en el momento de usar *TREOR*, supusimos que era «FeYGe₃O₈»).

D1 = 0.0002 y D2 = 0.0004 son dos de entre los diversos criterios de indexación de *TREOR*. Su significado es tal que una reflexión $2\theta_{calc}$ se considera indexada si

$$|\sen^2\theta_{obs} - \sen^2\theta_{calc}| < D1 \quad \text{si} \quad \sen^2\theta_{calc} < 0.05 \quad (2.49)$$

$$|\sen^2\theta_{obs} - \sen^2\theta_{calc}| < D2 \quad \text{si} \quad \sen^2\theta_{calc} > 0.05 \quad (2.50)$$

Nota: $\sen^2\theta$ es igual a 0.05 cuando 2θ es 25.842°.

Figuras de Mérito

MERIT = 20 es una clave que indica la figura de mérito para detener el programa que se define como¹⁶

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\epsilon N_{20}} \quad (2.51)$$

donde N_{20} es el número de diferentes reflexiones calculadas hasta Q_{20} , que es el valor de Q para la vigésima reflexión observada; $\bar{\epsilon}$ es la discrepancia promedio en las Q_i de esas primeras veinte reflexiones. Según P.M. DE Wolff¹⁶ "Un conjunto de indexaciones confirmadas muestran valores de M_{20} entre 20 y 60 para un trabajo con muestras muy puras y bien cristalizadas..." "Si el número de reflexiones no indexadas con una Q por debajo de Q_{20} no es mayor a dos, entonces un valor de M_{20} mayor a diez garantiza que la indexación es sustancialmente correcta"

Una segunda figura de mérito está definida como¹⁷

$$F_{20} = \frac{1}{|\Delta d|} \frac{N_{obs}}{N_{calc}} \quad (2.52)$$

donde $|\Delta d|$ es el valor promedio de las desviaciones de las distancias interplanares registradas en todo el difractograma, N_{obs} es el número de reflexiones observadas, y N_{calc} es el número de reflexiones calculadas.

Resultados de TREOR

Con TREOR se obtuvieron dos soluciones para la indexación de las reflexiones de la fase de interés, que son las presentadas en las tablas 2.8 y 2.9.

TABLA 2.8 (primera solución de TREOR)

| B= 19 XRD= 0.003489 0.008222 0.004588 0.001771 | | | | | | | | | |
|--|---|----------|----------|----------|-----------|---------|----------|--------|-------------|
| CYCLE RESULTS | | | | | | | | | |
| 0.003489 0.008220 0.006998 0.001767 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | |
| 0.003489 0.008229 0.006812 0.001784 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | |
| 0.003482 0.008213 0.006811 0.001772 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | |
| NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 5 TOTAL NUMBER OF LINES= 34 | | | | | | | | | |
| NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 5 | | | | | | | | | |
| TOTAL NUMBER OF LINES = 34 | | | | | | | | | |
| A = 13.341820 0.016838 A ALPHA = 90.000000 0.000000 DEG | | | | | | | | | |
| B = 0.300308 0.012860 A BETA = 100.899882 0.215490 DEG | | | | | | | | | |
| C = 9.640988 0.008837 A GAMMA = 95.000000 0.000000 DEG | | | | | | | | | |
| UNIT CELL VOLUME = 1074.38 A**3 | | | | | | | | | |
| B | K | L | STT-CBS | STT-CALC | DELTA | STR-CBS | STR-CALC | D-CBS | FREQ PARAM. |
| -2 | 0 | 1 | 0.016890 | 0.016876 | 0.000004 | 14.930 | 14.928 | 5.8288 | <1 |
| 2 | 1 | 0 | 0.022010 | 0.022021 | -0.000012 | 17.063 | 17.068 | 5.1822 | 6 |
| -1 | 0 | 1 | 0.023964 | 0.023965 | -0.000001 | 17.811 | 17.811 | 4.9760 | <1 |
| -1 | 0 | 2 | 0.028233 | | | | | 16.888 | |
| 0 | 0 | 2 | 0.028468 | 0.028465 | 0.000003 | 18.718 | 18.718 | 4.7368 | <1 |
| 0 | 2 | 0 | 0.032888 | 0.032846 | 0.000042 | 20.887 | 20.884 | 4.2476 | 3 |
| -2 | 1 | 2 | 0.041378 | 0.041377 | 0.000002 | 23.474 | 23.473 | 3.7868 | <<1 |
| -2 | 2 | 1 | 0.048890 | 0.048724 | -0.000006 | 25.760 | 25.769 | 3.4886 | 6 |
| 4 | 0 | 0 | 0.082237 | | | | | 27.186 | |
| 1 | 2 | 0 | 0.088873 | 0.088886 | 0.000017 | 27.270 | 27.266 | 3.2676 | 35 |
| -1 | 2 | 2 | 0.089227 | 0.089201 | 0.000026 | 28.170 | 28.164 | 3.1652 | 100 |
| 0 | 2 | 2 | 0.089823 | | | | | 28.187 | |
| 0 | 0 | 3 | 0.089801 | | | | | 29.237 | |
| -2 | 0 | 3 | 0.082674 | | | | | 29.897 | |
| -4 | 1 | 1 | 0.082948 | 0.082971 | -0.000023 | 29.061 | 29.066 | 3.0702 | 8 |
| 0 | 0 | 2 | 0.087472 | 0.087406 | 0.000033 | 30.111 | 30.118 | 2.9655 | 43 |
| 0 | 1 | 3 | 0.087713 | | | | | 30.166 | |
| 2 | 2 | 1 | 0.078847 | | | | | 31.972 | |
| 3 | 1 | 2 | 0.076167 | 0.076162 | -0.000195 | 32.061 | 32.083 | 2.7911 | 1 |
| 1 | 1 | 3 | 0.078482 | | | | | 32.109 | |
| 4 | 1 | 1 | 0.077187 | 0.077180 | 0.000037 | 32.261 | 32.283 | 2.7726 | 2 |
| 0 | 1 | 3 | 0.077460 | | | | | 32.288 | |
| 2 | 2 | 2 | 0.080182 | | | | | 32.800 | |
| 0 | 3 | 1 | 0.080574 | 0.080519 | 0.000055 | 32.881 | 32.889 | 2.7137 | <1 |
| 0 | 3 | 0 | 0.087177 | | | | | 33.456 | |
| 4 | 2 | 0 | 0.088038 | 0.088005 | -0.000046 | 34.821 | 34.830 | 2.5861 | 36 |
| -2 | 2 | 3 | 0.088824 | | | | | 36.006 | |
| 4 | 0 | 2 | 0.088836 | 0.088841 | -0.000005 | 36.071 | 36.073 | 2.4880 | 11 |
| -4 | 2 | 2 | 0.100382 | | | | | 36.937 | |
| 0 | 3 | 2 | 0.100383 | | | | | 36.937 | |
| 2 | 2 | 0.100688 | | | | | | 37.040 | 4.2676 |
| -4 | 1 | 3 | 0.101637 | 0.101682 | -0.000045 | 37.181 | 37.190 | 2.4162 | <1 |
| 5 | 0 | 1 | 0.101781 | | | | | 37.209 | |
| 4 | 2 | 1 | 0.101786 | | | | | 37.210 | |
| -2 | 0 | 4 | 0.108410 | | | | | 37.881 | |
| 0 | 0 | 4 | 0.108781 | 0.108779 | 0.000002 | 37.980 | 37.980 | 2.3684 | 4 |
| -2 | 3 | 2 | 0.107078 | 0.107078 | 0.000006 | 38.201 | 38.200 | 2.3540 | 3 |
| 2 | 1 | 2 | 0.107830 | | | | | 38.882 | |
| -3 | 2 | 3 | 0.107488 | | | | | 38.274 | |
| -2 | 1 | 4 | 0.113634 | 0.113622 | 0.000012 | 39.400 | 39.398 | 2.2851 | 5 |
| 0 | 1 | 4 | 0.113981 | | | | | 39.468 | |
| 1 | 0 | 4 | 0.118321 | | | | | 39.883 | |
| 2 | 2 | 3 | 0.118668 | 0.118782 | -0.000146 | 39.941 | 39.987 | 2.2584 | <1 |
| -2 | 1 | 4 | 0.119067 | | | | | 39.987 | |
| 3 | 3 | 1 | 0.117207 | 0.118907 | 0.000300 | 40.041 | 39.987 | 2.2800 | <1 |
| 2 | 3 | 2 | 0.131280 | 0.131282 | 0.000028 | 40.761 | 40.796 | 2.2119 | 8 |

TABLA 2.8 (continuación)

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|------------|----------|-----------|--------|--------|--------|-----|
| -6 | 1 | 1 | 0.128473 | | | 42.008 | | |
| -4 | 2 | 1 | 0.128867 | | | 42.041 | | |
| F | 0 | 0.128783 | 0.138709 | 0.000074 | 42.061 | 42.048 | 2.1465 | 1 |
| 4 | 3 | 0 | 0.128146 | | | 42.123 | | |
| 0 | 4 | 0 | 0.131392 | | | 42.208 | | |
| -1 | 0 | 0.131820 | 0.131344 | 0.000006 | 42.232 | 42.231 | 2.1238 | 9 |
| -6 | 1 | 2.0.137478 | 0.137373 | 0.000003 | 43.261 | 43.260 | 2.0760 | 7 |
| 0 | 4 | 1 | 0.136003 | | | 43.218 | | |
| -4 | 2 | 0 | 0.141412 | | | 44.178 | | |
| 6 | 0 | 1 | 0.141529 | | | 44.197 | | |
| 2 | 1 | 4.0.141800 | 0.141878 | -0.000179 | 44.242 | 44.271 | 2.0456 | 5 |
| 2 | 3 | 2 | 0.142058 | | | 44.324 | | |
| 1 | 3 | 3 | 0.142178 | | | 44.304 | | |
| -2 | 4 | 1 | 0.148288 | | | 48.294 | | |
| 3 | 0 | 4.0.148428 | 0.148431 | -0.000001 | 48.320 | 48.321 | 1.8994 | <C1 |
| -3 | 3 | 3 | 0.148529 | | | 48.337 | | |
| -6 | 0 | 3.0.151919 | 0.151893 | 0.000036 | 48.880 | 48.878 | 1.9763 | <C1 |
| -5 | 2 | 3.0.152073 | 0.152073 | | | 48.908 | | |
| -6 | 2 | 1.0.152799 | 0.153110 | -0.000310 | 48.020 | 46.070 | 1.9706 | <C1 |
| -1 | 4 | 2 | 0.157448 | | | 46.803 | | |
| 0 | 4 | 2 | 0.157827 | | | 46.817 | | |
| 2 | 3 | 3 | 0.157882 | | | 46.820 | | |
| -3 | 3 | 1.0.157983 | 0.157946 | 0.000017 | 46.840 | 46.839 | 1.9380 | 1 |
| 3 | 0 | 4.0.158118 | 0.158118 | | | 46.862 | | |
| 0 | 0 | 8.0.165280 | 0.165280 | | | 47.878 | | |
| -4 | 2 | 4.0.168214 | 0.168308 | 0.000006 | 48.012 | 48.011 | 1.8934 | 14 |
| NUMBER OF OBS. LINES = 34 | | | | | | | | |
| NUMBER OF CALC. LINES = 73 | | | | | | | | |
| M(20) = 11 AV.EPS = 0.0000482 | | | | | | | | |
| F 20 = 19.(0.010019, 108) | | | | | | | | |
| M(30) = 8 AV.EPS = 0.0000853 | | | | | | | | |
| F 30 = 17.(0.011067, 187) | | | | | | | | |
| M(34) = 7 AV.EPS = 0.0000937 | | | | | | | | |
| F 34 = 18.(0.011493, 198) | | | | | | | | |
| M CP. J.APPL.CHEM. 1(1968)108 | | | | | | | | |
| F CP. J.APPL.CHEM. 1(1978)80 | | | | | | | | |
| O LINES ARE UNINDEXED | | | | | | | | |

TABLA 2.9 (segunda solución de TREOR)

| | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| K= 18 NYEU= 0.006611 0.008195 0.013811 0.003562 | | | | | | | | | | |
| CYCLE RESULTS | | | | | | | | | | |
| 0.008618 0.008218 0.013788 0.003524 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | | |
| 0.008609 0.008219 0.013790 0.003527 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | | |
| 0.008611 0.008219 0.013788 0.003526 0.000000 0.000000 | | | | | | | | | | |
| NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES= 18 TOTAL NUMBER OF LINES= 34 | | | | | | | | | | |
| NUMBER OF SINGLE INDEXED LINES = 18 | | | | | | | | | | |
| TOTAL NUMBER OF LINES = 34 | | | | | | | | | | |
| A = 8.639688 0.008081 A ALFA = 90.000000 0.000000 DMS | | | | | | | | | | |
| B = 8.484720 0.001893 B BETA =100.441907 0.028847 DMS | | | | | | | | | | |
| C = 6.674816 0.001733 A GAMMA = 90.000000 0.000000 DMS | | | | | | | | | | |
| UNIT CELL VOLUME = 837.30 A**3 | | | | | | | | | | |
| R K L OBT-OBS SET-CALC DELTA ITH-OBS ITH-CALC D-OBS FREE PARAM. | | | | | | | | | | |
| 1 1 0 0.014807 0.014830 0.000023 13.978 13.988 8.3304 1 | | | | | | | | | | |
| -1 0 1 0.016880 0.016873 0.000007 14.930 14.927 8.9289 1 | | | | | | | | | | |
| 0 1 1 0.022010 0.022007 0.000003 17.083 17.082 8.1922 8 | | | | | | | | | | |
| 1 1 0 0.023864 0.023823 0.000038 17.811 17.796 6.8780 <C1 | | | | | | | | | | |
| 2 0 0 0.028445 0.028444 0.000002 18.718 18.717 4.7368 <C1 | | | | | | | | | | |

TABLA 2.9 (continuación)

| | | | | | | | | | |
|----|---|---|----------|----------|-----------|--------|--------|--------|-----|
| 0 | 2 | 0 | 0.032868 | 0.032876 | 0.000012 | 20.887 | 20.893 | 4.2476 | 2 |
| -2 | 1 | 1 | 0.041378 | 0.041389 | -0.000020 | 23.474 | 23.479 | 3.7868 | <C1 |
| -1 | 2 | 1 | 0.048980 | 0.048978 | -0.000088 | 28.740 | 28.778 | 3.4338 | 1 |
| 2 | 1 | 2 | 0.058973 | 0.058973 | 0.000000 | 27.270 | 27.252 | 3.2676 | 28 |
| 2 | 2 | 0 | 0.059227 | 0.059220 | -0.000083 | 28.170 | 28.193 | 3.1652 | 100 |
| 3 | 0 | 0 | | 0.059489 | | | | 28.236 | |
| -3 | 0 | 0 | | 0.062708 | | | | 29.004 | |
| -1 | 1 | 2 | 0.062949 | 0.062930 | 0.000018 | 29.061 | 29.057 | 3.0702 | 8 |
| -2 | 0 | 2 | 0.067472 | 0.067482 | -0.000020 | 30.111 | 30.115 | 2.9659 | 45 |
| 3 | 1 | 0 | | 0.067717 | | | | 30.167 | |
| | | | | 0.07187 | | | | 32.041 | 2 |
| 1 | 1 | 2 | 0.077187 | 0.077035 | 0.000192 | 32.261 | 32.228 | 2.7726 | 3 |
| 1 | 3 | 0 | 0.080374 | 0.080381 | -0.000007 | 32.981 | 32.982 | 2.7137 | <C1 |
| 0 | 3 | 0 | | 0.087789 | | | | 34.464 | |
| 0 | 2 | 2 | 0.089039 | 0.089029 | 0.000010 | 34.521 | 34.519 | 2.5961 | 38 |
| -3 | 2 | 1 | | 0.093984 | | | | 36.018 | |
| 2 | 0 | 2 | 0.093886 | 0.093702 | 0.000184 | 36.071 | 36.045 | 2.4980 | 11 |
| -2 | 2 | 2 | | 0.100389 | | | | 38.940 | |
| 2 | 3 | 0 | 0.100488 | 0.100414 | 0.000271 | 37.001 | 36.949 | 2.4274 | <C1 |
| 1 | 2 | 2 | 0.101637 | 0.101682 | -0.000083 | 37.181 | 37.182 | 2.4162 | <C1 |
| -3 | 1 | 2 | | 0.101713 | | | | 37.198 | |
| -4 | 0 | 1 | | 0.108458 | | | | 37.900 | |
| 4 | 0 | 0 | 0.108781 | 0.108778 | 0.000006 | 37.860 | 37.858 | 2.3684 | 4 |
| -2 | 3 | 1 | 0.107078 | 0.107150 | -0.000071 | 38.201 | 38.215 | 2.3540 | 3 |
| -4 | 1 | 0 | 0.113634 | 0.113677 | -0.000043 | 38.400 | 38.408 | 2.2851 | 2 |
| 4 | 1 | 0 | | 0.113984 | | | | 38.483 | |
| 3 | 2 | 1 | 0.114646 | 0.114741 | -0.000093 | 39.841 | 39.938 | 2.2354 | <C1 |
| 2 | 3 | 1 | 0.117207 | | | 40.041 | | 2.2800 | <C1 |
| 2 | 3 | 1 | 0.121280 | 0.121255 | 0.000025 | 40.781 | 40.757 | 2.2119 | 8 |
| 2 | 2 | 2 | | 0.128578 | | | | 42.026 | |
| -1 | 3 | 2 | 0.128793 | 0.128882 | 0.000101 | 42.061 | 42.044 | 2.1485 | 1 |
| 0 | 2 | 0 | | 0.132124 | | | | 42.319 | |
| 0 | 4 | 0 | 0.131850 | 0.131803 | 0.000047 | 42.532 | 42.524 | 2.1230 | 8 |
| -2 | 1 | 2 | 0.137478 | 0.137460 | 0.000078 | 43.561 | 43.568 | 2.0760 | 7 |
| 2 | 2 | 2 | | 0.141422 | | | | 44.186 | |
| 4 | 1 | 1 | 0.141800 | 0.141887 | -0.000087 | 44.242 | 44.258 | 2.0456 | 5 |
| -1 | 4 | 1 | 0.148428 | 0.148378 | 0.000053 | 45.320 | 45.312 | 1.9794 | <C1 |
| -3 | 0 | 3 | 0.151818 | 0.151887 | 0.000063 | 45.880 | 45.870 | 1.8763 | <C1 |
| -1 | 2 | 3 | 0.152789 | 0.153002 | -0.000203 | 46.020 | 46.083 | 1.8706 | <C1 |
| 3 | 3 | 1 | | 0.157836 | | | | 46.817 | |
| 1 | 4 | 0 | 0.157983 | 0.157847 | 0.000036 | 46.840 | 46.811 | 1.8380 | 1 |
| 8 | 0 | 0 | | 0.168274 | | | | 48.873 | |
| -4 | 2 | 2 | 0.168514 | 0.168584 | -0.000080 | 48.012 | 48.025 | 1.8334 | 14 |

NUMBER OF OBS. LINES = 38
NUMBER OF CALC. LINES = 48

M(20) = 18 AV. ERR. = 0.0000336

F 20 = 30 (0.012257 85)

M(30) = 15 AV. ERR. = 0.0000578

F 30 = 29 (0.012010 87)

M(34) = 13 AV. ERR. = 0.0000625

F 34 = 28 (0.012396 89)

M CP. J. APPL. CRIST. 1 (1968) 108

F CP. J. APPL. CRIST. 12 (1975) 40

2 LINES ARE UNINDEXED

Las figuras de mérito M_{20} para las dos soluciones son 11 y 18 respectivamente, lo que es clara indicación de que la segunda es una mejor solución. Sin embargo, ambas soluciones son equivalentes, ya que presentan una relación muy estrecha. Con la notación a_1, b_1, c_1 y β_1 para designar los parámetros reticulares dados por la primera solución, y a_2, b_2, c_2 y β_2 para los correspondientes a la segunda solución, es posible establecer las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} a_1 &\cong 2c_2 & \beta_1 &\cong \beta_2 \\ b_1 &\cong b_2 \\ c_1 &\cong a_2 \end{aligned} \quad (2.53)$$

y para los volúmenes se obtiene

$$V_1 \cong 2V_2 \quad (2.54)$$

Puede verse que la primera solución representa una celda unitaria doblada con respecto a la segunda solución ($a_1 \cong 2c_2 \Rightarrow V_1 \cong 2V_2$). Esta circunstancia permite admitir con bastante seguridad la segunda solución. Las dos reflexiones no indexadas en la segunda solución se atribuyeron a Fe_2O_3 , presente en aproximadamente 5 % de acuerdo con el análisis semicuantitativo presentado en la tabla 1.2 del capítulo 1.

Los datos de la celda unitaria encontrada por *TREOR* correspondientes a la segunda solución aceptada finalmente como solución correcta, son

TABLA 2.10
Parámetros reticulares para la fase de interés

| $a(\text{Å})$ | $b(\text{Å})$ | $c(\text{Å})$ | $\beta(^{\circ})$ | $V(\text{Å}^3)$ |
|---------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|
| 9.6397 | 8.4967 | 6.6748 | 100.64 | 537.3 |

2.6 Contenido de celda unitaria de la «fase de interés»

Mediante la fórmula 2.25 (ó 2.26), se puede calcular el número de fórmulas contenidas en la celda unitaria, asumiendo para la fase de interés, la fórmula estequiométrica « FeYGe_2O_9 » y escribiendo una ecuación explícitamente para Z

$$Z = \frac{N_A \rho V}{w} \quad (2.55)$$

sustituyendo el valor de la densidad medida experimentalmente (4.8 g/cm^3), el volumen de la celda unitaria (tabla 2.10), y el peso fórmula correspondiente a « FeYGe_2O_9 » se obtiene

$$Z = \frac{(6.022 / 10)(4.8)(537.3)}{(506.53)} \cong 3 \quad (2.56)$$

Este valor es un poco extraño para el sistema monoclinico, sin embargo, hay en la literatura compuestos con simetría monoclinica con Z igual a tres. Aceptando este número de fórmulas para la celda unitaria de la fase de interés, entonces ésta contendría tres átomos tanto de itrio como de fierro, nueve germanios y 27 oxigenos. Con el conocimiento de los parámetros reticulares, y el contenido aproximado de átomos en la celda unitaria, se pudo iniciar la etapa de determinación de la estructura cristalina presente en la fase de interés. Como la información de las coordenadas atómicas está contenida en las fases de los factores de estructura, y puesto que existen métodos para determinar las fases mediante fórmulas en donde se involucran los valores de los módulos de los factores de estructura; en la siguiente sección se presentará lo que llamamos "extracción de los módulos de los factores de estructura" mediante la deconvolución del patrón de difracción de rayos X del polvo policristalino de la fase de interés. Al principio de la siguiente sección se hará notar que antes de trabajar con el polvo policristalino de la fase de interés para determinar la estructura, se hizo el esfuerzo de obtener monocristales de la fase de interés, a fin de aprovechar los métodos tradicionales de determinación de estructura implementados para cuando se tienen datos provenientes de un buen monocristal.

2.7 Deconvolución de las reflexiones presentes en el patrón de difracción de la «fase de interés»: extracción de los módulos de los factores de estructura

Tradicionalmente, la determinación de una estructura cristalina por medio de experimentos con difracción de rayos X, implican el tener la muestra en forma de un buen monocristal de cuando menos unas cuantas fracciones de milímetros en sus dimensiones. Esto es así porque los avances en los métodos de la cristalografía tendientes a la resolución de tipos estructurales, se han logrado y facilitado, por la sola consideración del planteamiento del problema en monocristales. Los métodos que actualmente se están planteando para atacar el problema para el caso de muestras en polvo, son realmente una derivación del caso planteado para un monocristal (el principal problema consiste en realmente obtener unos buenos valores para los módulos de los factores de estructura). Actualmente parece ser que lo mejor es evadir el emprender la determinación de una estructura usando muestras en polvo, si se tiene la posibilidad de poder obtener un monocristal con las características adecuadas. De hecho, durante el desarrollo del presente trabajo se hicieron intentos para obtener monocristales de la fase de interés, mediante la técnica del fundente (fundente usado: óxido de bismuto Bi_2O_3). La hipótesis que se manejó en su momento, fue que el fundente le restaría viscosidad al GeO_2 de tal manera que existiría un favorecimiento de la difusión de los otros reactivos en el líquido para con ello lograr la posterior formación de núcleos que darían origen a los cristallitos de la fase de interés. Como no fue posible obtener monocristales del compuesto aludido, se escogió la estrategia de tratar de encontrar un modelo para la estructura cristalina a partir de datos provenientes de difracción de rayos X de polvo policristalino. Sin embargo -a fin de ahorrar esfuerzo- se emprendió una búsqueda previa en la literatura de un compuesto que fuera isoestructural. Generalmente los criterios de búsqueda más comunes son

- sistema cristalino (o red de Bravais)
- cocientes *b/a* o *c/a* y ángulo monoclinico similares
- volumen de celda unitaria
- fórmula estequiométrica pariente

- valores de d_{hkl} de las reflexiones mas intensas
- valor de Z
- grupo espacial

Hay otros criterios, pero estos son los mas típicos (la lista anterior no sigue un orden de importancia). Esta búsqueda nos indicó prácticamente la inexistencia de algún compuesto isoestructural, por lo que nos avocamos al problema de determinar la estructura cristalina trabajando con los datos de difracción de polvo, que es lo que se presentará a continuación.

Características particulares de los datos provenientes de polvo

Los llamados «métodos directos» hacen relativamente fácil la solución de una estructura en el caso de monocristales con hasta 100 átomos en la unidad asimétrica; pero cuando se trata de datos de difracción de polvo, hay que ver cuidadosamente las consecuencias en la efectividad de los métodos directos en el momento en que hay un colapso del espacio recíproco tridimensional de los cristalitas individuales (datos de monocristal), hacia un eje unidimensional dado por 2θ (datos de polvo). Los principales efectos son¹⁸

1. Solapamiento accidental o sistemático de las reflexiones (picos),
2. Fondo prominente no fácil de definir con precisión,
3. Orientación preferencial (debido a la no orientación al azar de los cristalitas).

Las condiciones anteriores hacen ver muy claramente que mientras que en los datos de monocristal, donde por las características de la fórmula para la intensidad proporcional al cuadrado del *factor de estructura*

$$I_{hkl} \propto \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2 = |F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}}|^2 = F_{hkl}^2 \quad (2.57)$$

se pierde la información de las fases ϕ_{hkl} y se logran conseguir muy buenos registros para los módulos de las reflexiones; en el caso de los datos provenientes de polvo, además de que se pierden también las fases, los valores de los módulos se pierden parcialmente (hay ambigüedad por solapamiento, por orientación preferencial, etc.).

El panorama anterior dificulta que se pueda resolver una estructura cristalina trabajando con datos de polvo. Sin embargo el problema no es imposible, y con un tratamiento cuidadoso de los datos en conjunción con otro tipo de información experimental, se puede llegar a una solución exitosa (aún en el caso de tener una muestra con orientación preferencial en los cristalitas¹⁹). En el apéndice 3, se discute muy brevemente el problema de la orientación preferencial.

Los módulos de los factores de estructura se pueden obtener mediante la deconvolución del patrón de difracción de polvo. La eficiencia en la deconvolución depende entre otros factores de las técnicas matemáticas en que se base el programa para hacer la deconvolución. Giacovazzo, en un trabajo sobre "Métodos Directos y datos de polvo: estado del arte y perspectivas"¹⁸ hace referencia a los dos métodos matemáticos más utilizados para la deconvolución de difractogramas de polvo: el debido a Pawley²⁰, y el debido a Le Bail²¹.

Método de deconvolución de Pawley

Pawley propuso un método para refinar los parámetros de la celda unitaria a partir de datos de difracción de polvo. Al final del refinamiento se obtiene una lista de intensidades indexadas que se pueden usar como datos de entrada para la aplicación de los métodos directos tradicionales que se usan para monocristal.

De acuerdo con Pawley²⁰, si y_i^{obs} y y_i^{calc} son los valores observados y calculados de la intensidad en el punto i -ésimo en la posición $2\theta_i$ ($i = 1, \dots, N$; N : número de valores observados); y si p_j representa alguno de los parámetros de los que depende y_i^{calc} ($j = 1, \dots, M$; M : número de parámetros que debe ser menor que N); entonces el refinamiento consiste en minimizar la expresión

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (2.58)$$

donde w_i es el peso asignado a la observación y_i^{obs} . Los parámetros p_j se ajustan haciendo que S sea un mínimo, es decir

$$\frac{\partial S}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc}) \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, M) \quad (2.59)$$

la dependencia de y_i^{calc} con los parámetros p_j es la de una función trascendente en general. Las ecuaciones 2.59 llamadas *ecuaciones normales*, se reducen a un problema lineal si se hace el desarrollo en serie de Taylor de y_i^{calc} alrededor de los valores de los parámetros aproximados a_1, \dots, a_M y dejando sólo los términos de primer orden

$$\sum_{i=1}^N w_i \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}(a_1, \dots, a_M) - \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_1} \Delta p_1 - \dots - \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} \Delta p_M \right) \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_j} = 0 \quad j = 1, \dots, M \quad (2.60)$$

Si se hace $y_i^{obs} - y_i^{calc} = \Delta F_i$, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_1} & \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_1} & \dots & \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_1} \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} & \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} & \dots & \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p_1 \\ \vdots \\ \Delta p_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_1} \Delta F_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^N w_i \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_M} \Delta F_i \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

La expresión anterior es de la forma $A \Delta p = v$ en la que A es la llamada *matriz de mínimos cuadrados* cuadrada simétrica ($A_{ij} = A_{ji}$) de $M \times M$. Δp y v son dos vectores columna con M componentes. El vector Δp contiene como elementos las cantidades Δp_j de tal manera que a partir de un conjunto de M parámetros aproximados $\{a_j\}$ se obtiene un nuevo conjunto de parámetros $\{a_j'\}$

$$a_j = a_j' + \Delta p_j \quad (2.62)$$

que es una mejor aproximación de los parámetros p_j que se van a conseguir al final del ajuste (o refinamiento).

Los valores Δp , se obtienen invirtiendo la ecuación 2.61 de tal modo que

$$\Delta p = A^{-1} v \quad (2.63)$$

En el método de Pawley las intensidades integradas se incluyen dentro del conjunto de parámetros $\{p_j\}$ que se van a ajustar, al igual que los parámetros reticulares, el cero en 2θ , etc. De esta manera, si los parámetros p_m y p_n , determinan las intensidades integradas de dos reflexiones que se están solapando en la posición 2θ , se tiene que

$$\frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_m} = \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_n} \quad (2.64)$$

Estas derivadas son iguales porque hay una indeterminación intrínseca al hacer la deconvolución de un pico donde se ubican dos reflexiones: ¿cuál sería, por ejemplo, el criterio para decir que una reflexión va a tener una intensidad igual, el doble o el triple de la otra que se le está solapando? La asignación que se le dé a una reflexión, siempre se le podrá dar a la otra, de tal manera que en igualdad de circunstancias las derivadas en 2.64 van a ser iguales, es decir, se aplica un principio de equipartición de la intensidad.

La igualdad entre derivadas como las de la ecuación 2.64 ocasionan que la matriz A en la ecuación (2.61) tenga dos renglones proporcionales haciendo el determinante cero y la matriz singular; con lo que el problema se vuelve insoluble.

Pawley le da la vuelta a esta dificultad tratando todas las reflexiones que lleguen a solaparse en una misma posición como poseedoras de una misma intensidad integrada y con un sólo parámetro asociado p_j . De esta manera, la matriz no se hace singular. Con este procedimiento, cuando se hace el ajuste de todos los parámetros para buscar el mínimo en la ecuación 2.58, resultará que en cada ciclo de refinamiento, se alterarán un poco las dimensiones de la celda unitaria, y en consecuencia los agrupamientos de reflexiones en el difractograma, y a su vez, el tamaño de la matriz A (por el cambio en el número de parámetros que se manejan en cada ciclo). Esta característica permite meter una restricción en los parámetros: por ejemplo, supóngase que en un ciclo dos reflexiones no se solapan, esto conduce a que cada una de ellas tiene individualmente un parámetro para su intensidad integrada. Sean p_m y p_n los parámetros que representan esas intensidades integradas. Ahora supóngase que en el siguiente ciclo se alteran los parámetros reticulares, de tal forma que las dos reflexiones m y n se solapan. Entonces, aunque son dos reflexiones, se manejará un sólo parámetro p_{mn} para la intensidad integrada por contribución de las dos. La restricción para el parámetro p_{mn} del nuevo ciclo será

$$p_{mn} = p_m + p_n \quad (2.65)$$

Este procedimiento es todo lo que se necesita si la separación entre puntos en el registro experimental de 2θ es comparable o mayor que el ancho de un pico de difracción. Esta situación no mejora mucho las cosas, ya que en general, en todo trabajo, lo que se desea es una mayor precisión para localizar los picos de difracción, y eso requiere que la separación entre puntos experimentales sea mucho más pequeña que el ancho de un pico.

La aplicación del método de Pawley generalmente llega a dar valores negativos para las intensidades cuando hay solapamiento; por otra parte, la indeterminación o la infinita gama de

posibilidades para descomponer dos reflexiones que se solapan, constituye un punto fundamental que marca un límite para la obtención de intensidades integradas a partir de datos de polvo, y por consiguiente, la aplicación de los métodos directos. Dentro del marco de este método de deconvolución, el problema ha sido retomado por Toraya²²; Jansen, Peschar & Schenk²³; y Sivia & David.²⁴

Algoritmo de Le Bail

Muchos métodos de deconvolución están basados en el método de Pawley de mínimos cuadrados, en el que hay que invertir una matriz de $M \times M$ (véanse las ecuaciones 2.61 a 2.63) para saber el nuevo valor de los parámetros p_i que se están ajustando (intensidades integradas, parámetros de fondo, parámetros de forma de pico y parámetros reticulares). Por ejemplo, en la fase de interés, en un intervalo 2θ entre 10° y 80° hay alrededor de unas 700 reflexiones solapadas y no solapadas. Si todas las reflexiones se manejan como independientes, entonces se tendría una matriz A , de cerca de 750×750 , de modo que el tiempo de cálculo en la inversión (ecuación 2.63) es un factor indeseable en el método de Pawley. Un método alternativo es el propuesto por Le Bail.^{21, 25, 26} En este método se usan iteraciones que no incluyen la inversión de matrices. El planteamiento que se hace del problema es diferente:²⁷ si $\{y_i^{obs}\}$ es el conjunto de valores de las cuentas medidas correspondientes a N puntos del difractograma obtenido experimentalmente, entonces se puede expresar y_i^{obs} como

$$y_i^{obs} = y_i^{calc} + \sigma(y_i^{obs}) = \sum_{j=1}^{Nref} I_j^{meas} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + B_i + \sigma(y_i^{obs}) \quad (2.66)$$

donde $\sigma(y_i^{obs})$, la desviación estándar de y_i^{obs} , se ha considerado como una aproximación de la fluctuación estadística asociada al valor de y_i^{obs} . I_j^{meas} es la intensidad integrada "exacta" de la reflexión j ; $\Omega(2\theta_i - 2\theta_j)$ es la función que define la forma de pico correspondiente a la reflexión j y que contribuye al punto i en el difractograma. Por último, B_i define el fondo del espectro. El problema con la ecuación anterior es el desconocimiento del conjunto de intensidades integradas "exactas" (I_j^{meas}) (las posiciones de las reflexiones se conocen a través del conocimiento aproximado de los parámetros reticulares).

Como punto de partida, de un conjunto arbitrario de intensidades integradas iniciales $\{I_j^i\}$ se calculan los valores

$$y_i^{calc} = \sum_{j=1}^{Nref} I_j^i \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + B_i \quad (2.67)$$

Si se tiene la opción de seleccionar un grupo espacial de tal manera que ciertas reflexiones son cero por las condiciones de extinción del grupo, entonces las I_j^i correspondientes serán estrictamente cero para esas reflexiones.

La siguiente relación entre las intensidades integradas permite el cálculo de las intensidades integradas "observadas"

$$\frac{I_j^{obs}}{I_j^i} = \sum_{i=1}^N \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \frac{y_i^{obs} - B_i}{y_i^{calc} - B_i} \quad (2.68)$$

En la ecuación anterior, el conjunto $\{I_j^{m'k}\}$ son mejores valores para las intensidades integradas que el conjunto de valores iniciales $\{I_j^k\}$. De manera iterativa, la ecuación 2.68 puede llevar a valores de intensidades que darán un mejor ajuste al espectro de difracción

$$I_j^k = I_j^{k-1} \sum_{m=1}^M \Omega(2\theta_j - 2\theta_m) \frac{y_j^{m'k} - B_j}{y_j^{m'k} - B_j} \quad (2.69)$$

Con este procedimiento, los valores de $I_j^{m'k}$ de la ecuación 2.66 se obtienen en el límite cuando k tiende a infinito

$$I_j^{m'k} = \lim_{k \rightarrow \infty} I_j^k \quad (2.70)$$

El resto de parámetros que se van a refinar (parámetros de fondo, parámetros de forma de pico y parámetros reticulares) se ajustan por el método tradicional de mínimos cuadrados.

Deconvolución y obtención de intensidades integradas para la fase de interés

El procedimiento de Le Bail está implementado en el programa *FULLPROF*.²⁸ Con este programa y el conocimiento del sistema cristalino y parámetros reticulares encontrados por *TREOR* para la fase de interés (tabla 2.10) se obtuvo el conjunto de intensidades integradas correspondiente.

El registro del difractograma se obtuvo usando el modo de barrido por pasos (*step/scan*) desde 10° hasta 80° en 2θ , con un tamaño de paso $\Delta 2\theta = 0.025^\circ$ y un tiempo de conteo $\Delta t = 10$ seg. en cada $\Delta 2\theta$. El volumen de la muestra se dispuso de tal manera que formó una capa circular de 1.7 cm de diámetro por aproximadamente un milímetro de espesor. La longitud de onda de la radiación característica del tubo de rayos X por contribución de $\lambda_{K\alpha 1}$ (= 1.5406 Å) y $\lambda_{K\alpha 2}$ (= 1.544 Å) fue

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3} = 1.5417 \text{ Å} \quad (2.71)$$

El cociente entre intensidades integradas debidas a $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ es aproximadamente dos.

FULLPROF usa la información del grupo espacial para generar solamente las reflexiones permitidas por las condiciones de extinción. Nosotros asumimos el grupo espacial *P2* (No. 3) para iniciar el proceso de deconvolución de las reflexiones ya que este grupo no presenta condiciones de extinción y no hay razón para que no aparezcan reflexiones en el difractograma como consecuencia de una condición sobre los índices. Al final del proceso de deconvolución, *FULLPROF* da un listado de las posiciones 2θ de las reflexiones con sus índices y sus intensidades integradas. De esa lista se buscaron todas las $I_{hkl} \equiv 0$ con el fin de establecer las condiciones sobre los índices hkl para así determinar los posibles grupos espaciales. Este análisis (la determinación de los grupos espaciales) se tratará en la siguiente sección.

Para efectuar la deconvolución, *FULLPROF* necesita los datos del patrón de difracción, esto es: intervalo en 2θ , paso $\Delta 2\theta$, longitud de onda, las fases presentes en el espectro, los parámetros reticulares de las fases presentes así como los grupos espaciales correspondientes y la función que va a describir la forma de los picos de difracción. En la figura 2.13 se presenta

el archivo de entrada que se usó para la deconvolución del patrón de difracción de la muestra de interés.

FIGURA 2.13

Archivo de entrada para deconvolución de reflexiones por el programa *FULLPROF*

```

PHASE DE INTERES (perfil sin modelo estructural)
  0 3 2 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0
  0 0 1 0 1 0 0 0 0 1 0 1 1 2 1 0 0
  1.540600 1.544000 0.5000 60.0000 10.5000 0.7998 0.0000 60.00 0.0000
  10 0.15 0.85 0.85 0.85 0.85 10.00 0.03 80.00 0.000 0.000
  16 !Number of refined parameters
  0.0175 11.0000 0.0000 0.0000 0.00 0.000000 0.00 0
  117.08 -19.653 -62.675 37.706 227.32 19.341
  31.000 31.000 41.000 31.000 101.000 111.000
Phase308
  0 0 0 0 0 0 0 0 2 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 3 0
  P 2 !Space group symbol
  1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA B0v Strain
  0.0000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.17537 -0.11556 0.03420 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 U V W X Y Siz12
  141.00 131.00 141.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  9.651019 8.502649 6.672551 90.000000 100.697937 90.000000 Cell params
  31.00000 31.00000 41.00000 71.00000 0.00000 31.00000 0.00000
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 01 02 A-symtry Params
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Phase03
  2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 3 0
  R -3 C !Space group symbol
  FE FE 0.00000 0.00000 0.35517 0.12000 0.33333 0 0
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0 0 0 0.69500 0.00000 0.25000 0.12000 0.50000 0 0
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.10558E-04 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 Scale ETA B0v Strain
  121.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.17537 -0.11556 -0.03420 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 U V W X Y Siz12
  141.00 131.00 141.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  5.034017 5.034017 13.723055 90.000000 90.000000 120.500000 Cell params
  131.00000 131.00000 131.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 01 02 A-symtry Params
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  
```

En este archivo de entrada aparecen una serie de datos y claves necesarios para hacer funcionar el programa. En letra negrita aparecen los números 1 al 16 colocados junto a los valores de partida de los parámetros que se van a ajustar. Estos son

- 1 **cero del goniómetro (0.0175)**
- 2-4 **tres primeros coeficientes para ajuste de fondo (117.08, -19.653 y -62.675)**
- 5-8 **parámetros reticulares de la fase de interés (9.651019, 8.502649, 6.672551 y 100.697937)**
- 9-11 **tres últimos coeficientes para ajuste de fondo (37.706, 227.32 y 18.341)**
- 12 **factor de escala de la segunda fase Fe₂O₃ (0.10558E-04)**
- 13 **parámetros reticulares de la fase Fe₂O₃ (5.034017 y 13.723055)**
- 14-16 **parámetros de anchura de pico (0.17537, -0.11556 y 0.03420)**

Cero del goniómetro

El valor inicial del cero del goniómetro se asignó como cero. Después del ajuste queda un número muy pequeño: en el caso de la fase de interés el valor resultó 0.0175° , un valor razonablemente pequeño.

Parámetros de fondo

Es muy frecuente que el fondo se represente por medio de un polinomio de la siguiente forma²⁹

$$B_i = \sum_{n=0}^i B_n \left(\frac{2\theta_i}{2\theta_0} - 1 \right)^n \quad (2.72)$$

$2\theta_0$ es el origen del polinomio (se seleccionó $2\theta_0 = 60^\circ$); los coeficientes B_0 , B_1 y B_2 son los parámetros enumerados del 2 al 4; mientras que B_3 , B_4 y B_5 son los enumerados del 9 al 11. En la figura 2.13 aparecen en los renglones ocho y nueve.

Generalmente los parámetros de fondo de partida se toman como cero, excepto B_0 cuyo valor inicial se toma como la altura a la que puede ponerse la recta horizontal que mejor represente todo el fondo del difractograma.

Parámetros reticulares

Estos parámetros aparecen en la figura 2.13 en los renglones 17 y 18 para la fase de interés «FeYGe₃O₈», así como en los renglones 36 y 37 para la fase Fe₂O₃. En el caso de la primera fase, los parámetros de inicio son los obtenidos por *TREOR* (tabla 2.10) y los de la segunda fase se obtuvieron de la literatura.³⁰

Factores de escala

FULLPROF siempre asigna un factor de escala igual a uno cuando está ajustando una fase sin modelo estructural. Las otras fases tendrán su factor de escala más o menos proporcional a la concentración con que se presenten en la muestra analizada. En el caso de la fase de interés «FeYGe₃O₈» las cantidades de Fe₂O₃ son muy pequeñas. En esos casos, un factor de escala del orden de los *cientísimos* es un buen valor de partida.

Funciones de contorno de las reflexiones: parámetros de anchura de pico.

Para representar la forma de las reflexiones se han propuesto diversas funciones. En el programa *FULLPROF* están implementadas 8 opciones para definir la función $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hi})$

1. Gaussiana

$$\Omega_{Gauss}(2\theta_i - 2\theta_{hi}) = \frac{2}{FWHM} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_{hi}}{FWHM} \right)^2} \quad (2.73)$$

2. Cauchy (Lorenziana)

$$\Omega_{Lorenz}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) = \frac{2}{\pi \times FWHM \left(1 + 4 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_{mi}}{FWHM} \right)^2 \right)} \quad (2.74)$$

3. Lorenziana modificada 1

$$\Omega_{Lm1}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) = \frac{2\sqrt{4\sqrt{2}-1}}{\pi \times FWHM \left(1 + 4(\sqrt{2}-1) \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_{mi}}{FWHM} \right)^2 \right)^2} \quad (2.75)$$

4. Lorenziana modificada 2

$$\Omega_{Lm2}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) = \frac{\sqrt{\sqrt{4}-1}}{FWHM \left(1 + 4(\sqrt{4}-1) \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_{mi}}{FWHM} \right)^2 \right)^{3/2}} \quad (2.76)$$

5. Pseudo-Voigt

$$\Omega_{pv}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) = \eta \Omega_{Lorenz}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) + (1-\eta) \Omega_{Gauss}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) \quad (2.77)$$

6. Pearson VII

$$\Omega_{pVII}(2\theta_i - 2\theta_{mi}) = \frac{2\Gamma(m)(\sqrt{2}-1)}{\Gamma(m-\frac{1}{2})\pi \times FWHM \left(1 + 4(\sqrt{2}-1) \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_{mi}}{FWHM} \right)^2 \right)^m} \quad (2.78)$$

En las seis funciones anteriores *FWHM* (el ancho total del pico a la mitad de la altura) es

$$FWHM = \sqrt{(u + d_a^2) \tan^2 \theta + v \tan \theta + w + \frac{l_G}{\cos^2 \theta}} \quad (2.79)$$

donde *u*, *v* y *w* son los parámetros para definir el semiancho del pico y normalmente caracterizan la función de resolución instrumental; *d_a* es la contribución gaussiana anisotrópica al microesfuerzo y depende de *h*, *k* y *l*. finalmente, *l_G* es un parámetro de tamaño de partícula isotrópico de carácter gaussiano. Todos estos parámetros son refinables.

En la función 5 (pseudo-Voigt) el parámetro η define la fracción de la función que es lorenziana, por lo tanto, su valor estará entre cero y uno. El valor de η se expresa como

$$\eta = \eta_0 + X 2\theta \quad (2.80)$$

η_0 es un parámetro ajustable y X es el parámetro lorenziano de esfuerzo isotrópico. De manera similar, el parámetro m de la función 6 (Pearson VII) se representa como

$$m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10' \frac{Y}{(2\theta)^2} \quad (2.81)$$

donde m_0 es un parámetro ajustable junto con X y Y . Al igual que en la función 5 (pseudovoigt) el parámetro X representa la contribución lorenziana de esfuerzo isotrópico.

7. Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings, TCHZ

$$\Omega_{TCHZ}(2\theta - 2\theta_M) = \eta \Omega_{Lorentz}(2\theta - 2\theta_M) + (1 - \eta) \Omega_{Gauss}(2\theta - 2\theta_M) \quad (2.82)$$

En esta función hay dos contribuciones al valor de $FWHM$: una gaussiana y la otra lorenziana

$$FWHM_{Gauss} = \sqrt{(u + d_u^2) \tan^2 \theta + v \tan \theta + w + \frac{l_0}{\cos^2 \theta}} \quad (2.83)$$

$$FWHM_{Lorentz} = X \tan \theta + \frac{Y + F_x}{\cos \theta} \quad (2.84)$$

F_x representa la contribución lorenziana anisotrópica para el tamaño de partícula, y depende del parámetro refinable Siz así como de h , k y l .

Los parámetros refinables que describen el ancho y la forma de la curva (u , v , w , X , Y , l_0 y Siz) aparecen en el renglón número 15 de la figura 2.13. Los valores de η_0 (o m_0) según se estén usando las funciones pseudo-Voigt o Pearson VII, se declaran en el renglón duodécimo de la figura 2.13 (si no se usan estas funciones, se ponen ceros).

En general, como primera aproximación, es suficiente tomar en cuenta sólo los parámetros u , v , w (y η_0 o m_0 si se usan las funciones pseudo-Voigt o Pearson VII) para ajustar la forma y la anchura de las reflexiones y que dependen de factores instrumentales. Como u , v , w son característicos del dispositivo instrumental, sus valores pueden ser determinados mediante el ajuste de un material de referencia policristalino, que cumpla con los requerimientos ideales de orientación al azar de cristallitos libres de esfuerzos, etc. (por ejemplo *hexaboruro de lantano*, LaB₆, ficha ICDD No. 34-427). Si no se tiene un conocimiento de u , v y w , es buen punto de partida considerar $u = v = 0$, y $w \cong$ ancho promedio ($^\circ$ en 2θ) de las reflexiones a la mitad de su altura.

8. Función dada numéricamente

(la octava opción se da al programa *FULLPROF* numéricamente en un archivo *.shp)

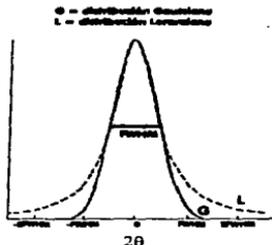
Las funciones analíticas presentadas anteriormente para representar $\Omega(2\theta-2\theta_{hd})$ tienen un parentesco que fácilmente se puede observar. Por ejemplo, si el parámetro m de la función Pearson VII es $\frac{1}{2}$ entonces $\sqrt{2} = 2^{\frac{1}{2}} = \sqrt{4}$ y la función se convierte en Lorenziana modificada 2; si m es 2 la función se convierte en Lorenziana modificada 1; y si m es uno se tiene la función de Cauchy. La función de Gauss surge cuando $m \rightarrow \infty$. La siguiente tabla sintetiza lo anterior tomando en cuenta todas las funciones.

TABLA 2.11
Exponente m (de Pearson VII) para las diversas funciones $\Omega(2\theta - 2\theta_{hd})$

| función $\Omega(2\theta-2\theta_{hd})$ | m |
|--|---------------|
| Gaussiana | ∞ |
| Cauchy (Lorenziana) | 1 |
| Lorenziana modificada 1 | 2 |
| Lorenziana modificada 2 | $\frac{1}{2}$ |
| Pseudo-Voigt | 1, ∞ |
| Pearson VII | m |
| Pseudo-Voigt TCHZ | 1, ∞ |

Las diferencias entre las funciones más típicas -gaussiana y lorenziana- de la tabla anterior, se pueden apreciar gráficamente por la forma en que "caen" los picos, es decir, las "colas" de las reflexiones (figura 2.14).

FIGURA 2.14
Distribuciones Gaussiana y Lorenziana con mismo valor de FWHM y altura³¹



El hecho de que con esta familia de curvas se consiga hacer un buen ajuste de los contornos de las reflexiones de Bragg registradas experimentalmente, no es algo único del fenómeno de difracción de rayos X, se ha visto que los estados energéticos en las transiciones nucleares se

distribuyen de acuerdo a funciones de tipo lorenziano; las líneas observadas en un espectro Mössbauer también siguen una distribución de tipo lorenziano. Podría decirse que las posibilidades contempladas para la función $\Omega(2\theta-2\theta_{obs})$ es un hecho muy común, dado que hay muchos otros fenómenos naturales en donde son importantes estas funciones de distribución.

El problema realmente complicado aparece cuando se trata de indicar cuantitativamente la bondad de un ajuste (que es ir más allá de la simple observación de la coincidencia entre las curvas experimental y calculada). Una vez resuelto el dilema anterior, entonces se puede discutir un poco sobre que función es la más adecuada para representar el contorno de las reflexiones.

Retomando el problema experimental de la fase de interés, los intentos para ajustar las diferentes funciones de la tabla 2.11 a todas las reflexiones del patrón de difracción, dieron el mejor resultado al usar la función lorenziana modificada 2 (ecuación 2.76).

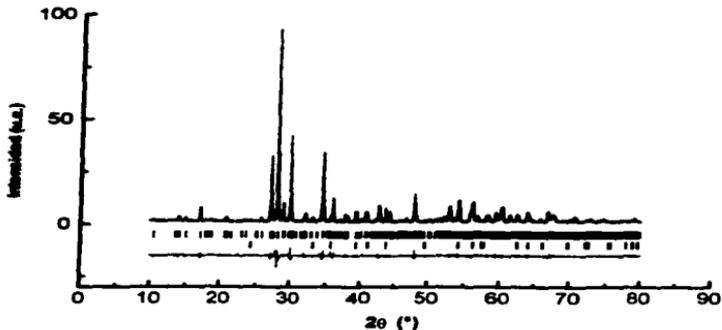
Para el ancho del pico a la mitad de su máxima altura (*FWHM*), únicamente se ajustaron los parámetros instrumentales u , v y w (los otros se dejaron como cero). De este modo, la expresión para ajuste del *FWHM* fue

$$FWHM = \sqrt{u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w} \quad (2.85)$$

El ajuste (gráfico) del patrón de difracción de la muestra de interés aparece en la figura 2.15 y los valores de los parámetros ajustados en la tabla 2.12.

FIGURA 2.15

Patrón de difracción ajustado por *FULLPROF* de la muestra de interés para deconvolución de reflexiones y para obtención de intensidades integradas



En la figura anterior, la curva con crucecitas es el patrón de difracción experimental, mientras que el de trazo continuo es el difractograma calculado. Las barras horizontales que aparecen en primera fila representan las posiciones 2θ de las reflexiones de la muestra de interés, y las de la segunda fila las de la fase Fe_2O_3 (que aparece en muy pequeña proporción). En la parte inferior de la gráfica aparece la curva dada por la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. Los resultados del ajuste son los de la siguiente tabla

TABLA 2.12
Parámetros ajustados por *FULLPROF* de la muestra de interés

| | | | |
|---|-------|------------------------|---|
| rango en $2\theta / \Delta 2\theta$ (°) | | 10-80 / 0.025 | |
| número de puntos | | 2801 | |
| cero del goniómetro (°) | | 0.0175(5) | |
| parámetros de fondo | B_0 | 117.08 | |
| | B_1 | -19.653 | |
| | B_2 | -62.675 | |
| | B_3 | 37.706 | |
| | B_4 | 227.32 | |
| | B_5 | 18.341 | |
| <hr/> | | | |
| <i>fases</i> | | FASE DE INTERES | Fe_2O_3 |
| número de reflexiones | | 723 | 48 |
| sistema cristalino | | monoclínico | hexagonal |
| grupo espacial | | P2 (No. 3) | R -3 C (No. 167) |
| a (Å) | | 9.65102 (35) | 5.03402 (19) |
| b (Å) | | 8.50265 (30) | 5.03402 (19) |
| c (Å) | | 6.67255 (21) | 13.7231 (30) |
| β (°) | | 100.698 (2) | |
| factor de escala | | 1 | 0.1056×10^{-4} |
| parámetros de curva, FWHM | u | 0.17537 | 0.17537 |
| | v | -0.11556 | -0.11556 |
| | w | 0.03420 | 0.03420 |

Para cuantificar la calidad del ajuste existen los llamados factores de mérito (o de confiabilidad) que se definen como sigue^{32, 29, 33} (en valores porcentuales)

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{ex} - y_i^{cal}|}{\sum_{i=1}^n |y_i^{ex}|} \quad R \text{ del perfil} \quad (2.86)$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N w_j (y_j^{obs} - y_j^{pred})^2}{\sum_{j=1}^N w_j (y_j^{obs})^2}} \quad R \text{ del perfil pesado} \quad (2.87)$$

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{j=1}^N w_j (y_j^{obs})^2}} \quad R \text{ esperado} \quad (2.88)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{Bondad del ajuste} \quad (2.89)$$

$$R_{bragg} = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_{bragg}} |I_j^{obs} - I_j^{pred}|}{\sum_{j=1}^{N_{bragg}} |I_j^{obs}|} \quad R \text{ de Bragg} \quad (2.90)$$

$$R_f = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_{bragg}} |\sqrt{I_j^{obs}} - \sqrt{I_j^{pred}}|}{\sum_{j=1}^{N_{bragg}} |\sqrt{I_j^{obs}}|} \quad R \text{ del factor de estructura} \quad (2.91)$$

Los factores más significativos para examinar el progreso del refinamiento son R_{wp} y χ^2 ya que contienen directamente en el numerador la cantidad que se esta minimizando. Idealmente, el valor de χ^2 debe de ser cercano a uno en un buen ajuste.

En *FULLPROF* las funciones de peso w_j que aparecen en las fórmulas anteriores se calculan como³³

$$w_j = \frac{1}{\text{var}(y_j^{obs})} \quad \text{método de mínimos cuadrados tradicional} \quad (2.92)$$

$$w_j = \frac{1}{\text{var}(y_j^{pred})} \quad \text{máxima probabilidad de refinamiento} \quad (2.93)$$

En el ajuste del espectro de la muestra de interés se usó la fórmula 2.92 para representar la función de peso, siguiendo el método tradicional de ajuste por mínimos cuadrados.

En la fórmula 2.88 N es el número total de puntos usados en el refinamiento que dan origen a contribuciones de Bragg, P el número de parámetros que se están ajustando, y C es el número de constricciones. De acuerdo con estas definiciones, $N - P + C$ es el número de grados de libertad que hay en el proceso de ajuste.

Por otra parte, como los factores R_{Bragg} y R_F se basan no solamente en las reflexiones de Bragg observadas, sino que también en las calculadas mediante un modelo de la estructura, entonces resultan muy útiles como criterios para favorecer el modelo adoptado. Estas R 's son las que más se asemejan a los valores de R reportados en la literatura en trabajos sobre refinamiento estructural en monocristales. En la tabla 2.13 se muestran los factores de mérito obtenidos al extraer las intensidades integradas de la muestra de interés

TABLA 2.13
Factores de mérito en el ajuste de los datos de la muestra de interés

| | | |
|--------------|------------------------|------------------------------------|
| R_p | 6.89 | |
| R_{op} | 9.28 | |
| R_{asp} | 6.22 | |
| χ^2 | 2.23 | |
| <i>fases</i> | FASE DE INTERES | Fe₂O₃ |
| R_F | 0.775 | 5.12 |
| R_{Bragg} | 0.993 | 15.8 |

Estos factores de mérito son bastante satisfactorios ya que los tres primeros son menores al 7% y la bondad del ajuste (dada por χ^2) es un valor pequeño cercano a 1. La calidad de la deconvolución puede cuantificarse mediante R_F o R_{Bragg} , ambas menores al 1%, lo cual es sustancialmente un buen resultado. Las R 's asociadas a la fase Fe₂O₃ son altas, pero considerando que la fase se encuentra en muy poca proporción, y que por lo tanto la calidad de las reflexiones que sobresalen en el difractograma, su relación con el fondo, así como el cociente entre el número de parámetros independientes ajustados de esa fase y el número de reflexiones observadas de la misma, hacen posible ignorar este problema.

Las intensidades integradas de la fase de interés obtenidas por *FULLPROF* aparecen en la tabla 2.14

TABLA 2.14
Intensidades integradas por el programa *FULLPROF* para la fase de interés

| Phase no. 1 | 1 FASE DE INTERES | | 222 ref/Intens. MAT1 | | 0 300.00 | |
|-------------|-------------------|----|----------------------|------------|----------|--------|
| h | k | l | Mult | #INT/10000 | Fit | % |
| 0 | 0 | 0 | 2 | 0.05881 | 20.3857 | 0.1888 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 0.07828 | 13.4840 | 0.3516 |
| 1 | 0 | 0 | 4 | 0.07989 | 13.8778 | 0.1506 |
| 1 | 0 | -1 | 2 | 0.08429 | 14.8123 | 0.1496 |
| 0 | 1 | 1 | 4 | 0.08630 | 17.0838 | 0.1463 |
| 1 | 0 | 1 | 2 | 0.10546 | 17.8031 | 0.1476 |
| 2 | 1 | -1 | 4 | 0.10276 | 18.2188 | 0.1421 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 0.10545 | 18.6888 | 0.1412 |
| 1 | 1 | 1 | 4 | 0.11639 | 20.8988 | 0.1377 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 0.11761 | 20.8782 | 0.1373 |
| 2 | 0 | -1 | 2 | 0.11811 | 20.9675 | 0.1372 |
| 2 | 1 | 0 | 4 | 0.12076 | 21.6599 | 0.1364 |
| 1 | 2 | 0 | 4 | 0.12989 | 22.8981 | 0.1361 |
| 2 | 1 | -1 | 2 | 0.13194 | 23.6599 | 0.1333 |
| 0 | 2 | 1 | 4 | 0.14017 | 24.8431 | 0.1312 |
| 2 | 0 | 1 | 2 | 0.14114 | 25.1178 | 0.1310 |
| 1 | 2 | -1 | 4 | 0.14489 | 25.7997 | 0.1302 |
| 1 | 0 | -2 | 2 | 0.15184 | 27.0570 | 0.1288 |

TABLA 2.14 (continuación)

| h | k | h | k | Males | el/100/Laño | el/100/Laño | Fuente | F2 | F2 |
|---|---|---|---|-------|-------------|-------------|--------|--------|--------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 275010 | 49.1764 | 0.1343 | 0.027 | 0.2714 |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0.270988 | 49.3800 | 0.1346 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0.274517 | 49.5836 | 0.1349 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0.274487 | 80.0588 | 0.1339 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 1 | 1 | 0 | 80.1213 | 80.2203 | 0.1351 | 0.013 | 0.1063 |
| 6 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0.278435 | 80.3703 | 0.1362 | 0.036 | 0.1063 |
| 7 | 7 | 1 | 1 | 0 | 0.278925 | 80.5203 | 0.1373 | 0.076 | 0.1063 |
| 8 | 8 | 1 | 1 | 0 | 0.278999 | 80.6703 | 0.1375 | 0.010 | 0.3111 |
| 9 | 9 | 1 | 1 | 0 | 0.27997 | 81.1764 | 0.1376 | 0.014 | 0.274 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0.280314 | 81.1036 | 0.1380 | 0.041 | 0.0242 |
| 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0.280380 | 81.1764 | 0.1381 | 0.153 | 0.1124 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0.280380 | 81.2887 | 0.1382 | 0.001 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0.282278 | 81.3809 | 0.1389 | 0.000 | 0.1740 |
| 4 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0.283448 | 81.7981 | 0.1394 | 0.091 | 0.0547 |
| 5 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0.286811 | 81.1113 | 0.1401 | 0.014 | 0.1125 |
| 6 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0.288800 | 81.2461 | 0.1404 | 0.024 | 0.1337 |
| 7 | 7 | 2 | 2 | 0 | 0.288800 | 81.4774 | 0.1404 | 0.031 | 0.1343 |
| 8 | 8 | 2 | 2 | 0 | 0.288924 | 81.2748 | 0.1404 | 0.186 | 0.1100 |
| 9 | 9 | 2 | 2 | 0 | 0.288924 | 81.4803 | 0.1407 | 0.184 | 0.0740 |
| 0 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0.289771 | 81.4219 | 0.1412 | 0.437 | 0.1815 |
| 1 | 1 | 3 | 3 | 0 | 0.289824 | 81.5719 | 0.1414 | 0.086 | 0.0193 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0.289857 | 81.5109 | 0.1414 | 1.085 | 0.1281 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0.289857 | 81.5509 | 0.1417 | 1.078 | 0.1830 |
| 4 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0.289857 | 81.5909 | 0.1419 | 4.139 | 0.4887 |
| 5 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0.290444 | 81.1609 | 0.1424 | 0.011 | 0.0874 |
| 6 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0.292421 | 81.5909 | 0.1434 | 0.127 | 0.0422 |
| 7 | 7 | 3 | 3 | 0 | 0.292421 | 81.6309 | 0.1436 | 0.127 | 0.0348 |
| 8 | 8 | 3 | 3 | 0 | 0.292421 | 81.6709 | 0.1436 | 0.036 | 0.0105 |
| 9 | 9 | 3 | 3 | 0 | 0.294827 | 81.0773 | 0.1448 | 0.789 | 0.1184 |
| 0 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0.295611 | 81.1840 | 0.1448 | 11.399 | 0.7347 |
| 1 | 1 | 4 | 4 | 0 | 0.297713 | 81.5098 | 0.1456 | 0.470 | 0.1333 |
| 2 | 2 | 4 | 4 | 0 | 0.298772 | 81.8002 | 0.1464 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0.298772 | 81.8402 | 0.1466 | 0.149 | 0.2710 |
| 4 | 4 | 4 | 4 | 0 | 0.301017 | 81.2887 | 0.1475 | 0.145 | 0.1294 |
| 5 | 5 | 4 | 4 | 0 | 0.301017 | 81.3287 | 0.1476 | 0.149 | 0.1022 |
| 6 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0.301337 | 81.3186 | 0.1477 | 0.021 | 0.0352 |
| 7 | 7 | 4 | 4 | 0 | 0.302778 | 81.7807 | 0.1488 | 0.447 | 0.1976 |
| 8 | 8 | 4 | 4 | 0 | 0.302778 | 81.8207 | 0.1488 | 1.183 | 0.4181 |
| 9 | 9 | 4 | 4 | 0 | 0.302778 | 81.8607 | 0.1488 | 1.474 | 0.2527 |
| 0 | 0 | 5 | 5 | 0 | 0.302453 | 81.9887 | 0.1492 | 0.425 | 0.6740 |
| 1 | 1 | 5 | 5 | 0 | 0.302453 | 81.9887 | 0.1494 | 0.000 | 0.2841 |
| 2 | 2 | 5 | 5 | 0 | 0.308447 | 81.1483 | 0.1500 | 2.482 | 0.1406 |
| 3 | 3 | 5 | 5 | 0 | 0.308447 | 81.1883 | 0.1502 | 0.981 | 0.1317 |
| 4 | 4 | 5 | 5 | 0 | 0.308877 | 81.2244 | 0.1507 | 0.001 | 0.0119 |
| 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0.307079 | 81.8934 | 0.1510 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 5 | 5 | 0 | 0.307478 | 81.7134 | 0.1514 | 0.024 | 0.1150 |
| 7 | 7 | 5 | 5 | 0 | 0.308229 | 81.8189 | 0.1518 | 0.010 | 0.3043 |
| 8 | 8 | 5 | 5 | 0 | 0.308313 | 81.9205 | 0.1519 | 1.710 | 0.2070 |
| 9 | 9 | 5 | 5 | 0 | 0.310668 | 81.1871 | 0.1527 | 0.064 | 0.3039 |
| 0 | 0 | 6 | 6 | 0 | 0.310771 | 81.1990 | 0.1527 | 0.009 | 0.0232 |
| 1 | 1 | 6 | 6 | 0 | 0.310827 | 81.2490 | 0.1527 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 6 | 6 | 0 | 0.311374 | 81.3286 | 0.1531 | 0.188 | 0.1779 |
| 3 | 3 | 6 | 6 | 0 | 0.311374 | 81.3686 | 0.1531 | 0.360 | 0.2028 |
| 4 | 4 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.7981 | 0.1540 | 0.046 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.8381 | 0.1540 | 0.019 | 0.4771 |
| 6 | 6 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.8781 | 0.1542 | 0.217 | 0.1027 |
| 7 | 7 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.9181 | 0.1542 | 2.481 | 0.3349 |
| 8 | 8 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.9581 | 0.1542 | 0.000 | 0.1884 |
| 9 | 9 | 6 | 6 | 0 | 0.314450 | 81.9981 | 0.1542 | 0.093 | 0.1979 |
| 0 | 0 | 7 | 7 | 0 | 0.316141 | 81.2490 | 0.1548 | 0.139 | 0.1414 |
| 1 | 1 | 7 | 7 | 0 | 0.316141 | 81.2890 | 0.1548 | 1.201 | 0.0703 |
| 2 | 2 | 7 | 7 | 0 | 0.316141 | 81.3290 | 0.1548 | 0.238 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 7 | 7 | 0 | 0.317770 | 81.5083 | 0.1576 | 0.441 | 0.3815 |
| 4 | 4 | 7 | 7 | 0 | 0.317770 | 81.5483 | 0.1576 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 7 | 7 | 0 | 0.317770 | 81.5883 | 0.1576 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 7 | 7 | 0 | 0.321177 | 81.2748 | 0.1583 | 1.598 | 0.4148 |
| 7 | 7 | 7 | 7 | 0 | 0.321177 | 81.3148 | 0.1583 | 0.075 | 0.3823 |
| 8 | 8 | 7 | 7 | 0 | 0.321199 | 81.4883 | 0.1584 | 0.238 | 0.0284 |
| 9 | 9 | 7 | 7 | 0 | 0.322011 | 81.4283 | 0.1584 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.7777 | 0.1604 | 1.485 | 0.3821 |
| 1 | 1 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.8177 | 0.1604 | 0.000 | 0.1808 |
| 2 | 2 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.8577 | 0.1604 | 0.238 | 0.0284 |
| 3 | 3 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.8977 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9377 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 8 | 8 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 9 | 9 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 1 | 1 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 2 | 2 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 5 | 5 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 6 | 6 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 7 | 7 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 8 | 8 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 9 | 9 | 3 | 3 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 1 | 1 | 4 | 4 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 2 | 2 | 4 | 4 | 0 | 0.323448 | 81.9777 | 0.1604 | 0.000 | 0.0000 |
| 3 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0 | | | | |

TABLA 2.14 (continuación)

| n | b | 1 | Male | Year/Year | ZT | Prob | RF2 | sF2 |
|---|----|---|------|-----------|---------|--------|-------|--------|
| 0 | 0 | 0 | 2 | 0.258130 | 71.8490 | 0.2007 | 1.444 | 0.7109 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 0.258130 | 71.8564 | 0.2007 | 0.973 | 0.4108 |
| 0 | 0 | 2 | 2 | 0.258130 | 71.8638 | 0.2007 | 0.178 | 0.0633 |
| 0 | 0 | 3 | 2 | 0.258130 | 71.8712 | 0.2007 | 0.189 | 0.0820 |
| 0 | 1 | 0 | 3 | 0.260116 | 72.1362 | 0.2078 | 0.258 | 0.0628 |
| 0 | 1 | 1 | 3 | 0.260116 | 72.1436 | 0.2078 | 0.323 | 0.1228 |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 0.262778 | 72.1732 | 0.2061 | 0.090 | 0.0382 |
| 0 | 1 | 3 | 3 | 0.262778 | 72.1806 | 0.2061 | 0.123 | 0.0564 |
| 0 | 2 | 0 | 4 | 0.264132 | 72.1668 | 0.2098 | 0.337 | 0.1180 |
| 0 | 2 | 1 | 4 | 0.264132 | 72.1742 | 0.2098 | 0.417 | 0.1817 |
| 0 | 2 | 2 | 4 | 0.268133 | 72.4523 | 0.2108 | 0.319 | 0.1563 |
| 0 | 2 | 3 | 4 | 0.268133 | 72.4597 | 0.2108 | 0.411 | 0.2200 |
| 0 | 3 | 0 | 5 | 0.268239 | 72.8822 | 0.2107 | 0.178 | 0.0647 |
| 0 | 3 | 1 | 5 | 0.268239 | 72.8896 | 0.2107 | 0.243 | 0.1247 |
| 0 | 3 | 2 | 5 | 0.268239 | 72.8970 | 0.2107 | 0.188 | 0.0868 |
| 0 | 3 | 3 | 5 | 0.268239 | 72.9044 | 0.2107 | 0.260 | 0.1468 |
| 0 | 3 | 4 | 5 | 0.268239 | 72.9118 | 0.2107 | 0.332 | 0.2068 |
| 0 | 4 | 0 | 6 | 0.267738 | 73.2787 | 0.2127 | 0.006 | 0.0148 |
| 0 | 4 | 1 | 6 | 0.267738 | 73.2861 | 0.2127 | 0.088 | 0.1742 |
| 0 | 4 | 2 | 6 | 0.268239 | 73.6238 | 0.2138 | 0.209 | 0.1110 |
| 0 | 4 | 3 | 6 | 0.268239 | 73.6312 | 0.2138 | 0.290 | 0.1707 |
| 0 | 4 | 4 | 6 | 0.268239 | 73.6386 | 0.2138 | 0.167 | 0.1019 |
| 0 | 4 | 5 | 6 | 0.268239 | 73.6460 | 0.2138 | 0.248 | 0.1607 |
| 0 | 5 | 0 | 7 | 0.268048 | 74.0663 | 0.2138 | 0.290 | 0.1814 |
| 0 | 5 | 1 | 7 | 0.268048 | 74.0737 | 0.2138 | 0.368 | 0.2384 |
| 0 | 5 | 2 | 7 | 0.268151 | 74.3601 | 0.2173 | 0.001 | 0.0003 |
| 0 | 5 | 3 | 7 | 0.268151 | 74.3675 | 0.2173 | 0.077 | 0.0428 |
| 0 | 5 | 4 | 7 | 0.268151 | 74.3749 | 0.2173 | 0.157 | 0.0824 |
| 0 | 5 | 5 | 7 | 0.268151 | 74.3823 | 0.2173 | 0.237 | 0.1220 |
| 0 | 5 | 6 | 7 | 0.268151 | 74.3897 | 0.2173 | 0.317 | 0.1616 |
| 0 | 6 | 0 | 8 | 0.268241 | 74.7618 | 0.2180 | 0.000 | 0.0000 |
| 0 | 6 | 1 | 8 | 0.268241 | 74.7692 | 0.2180 | 0.138 | 0.0682 |
| 0 | 6 | 2 | 8 | 0.268241 | 74.7766 | 0.2180 | 0.218 | 0.1078 |
| 0 | 6 | 3 | 8 | 0.268241 | 74.7840 | 0.2180 | 0.298 | 0.1474 |
| 0 | 6 | 4 | 8 | 0.268241 | 74.7914 | 0.2180 | 0.378 | 0.1870 |
| 0 | 6 | 5 | 8 | 0.268241 | 74.7988 | 0.2180 | 0.458 | 0.2266 |
| 0 | 6 | 6 | 8 | 0.268241 | 74.8062 | 0.2180 | 0.538 | 0.2662 |
| 0 | 6 | 7 | 8 | 0.268241 | 74.8136 | 0.2180 | 0.618 | 0.3058 |
| 0 | 6 | 8 | 8 | 0.268241 | 74.8210 | 0.2180 | 0.698 | 0.3454 |
| 0 | 6 | 9 | 8 | 0.268241 | 74.8284 | 0.2180 | 0.778 | 0.3850 |
| 0 | 7 | 0 | 9 | 0.268249 | 75.2325 | 0.2224 | 0.318 | 0.1276 |
| 0 | 7 | 1 | 9 | 0.268249 | 75.2399 | 0.2224 | 0.398 | 0.1872 |
| 0 | 7 | 2 | 9 | 0.268249 | 75.2473 | 0.2224 | 0.478 | 0.2468 |
| 0 | 7 | 3 | 9 | 0.268249 | 75.2547 | 0.2224 | 0.558 | 0.3064 |
| 0 | 7 | 4 | 9 | 0.268249 | 75.2621 | 0.2224 | 0.638 | 0.3660 |
| 0 | 7 | 5 | 9 | 0.268249 | 75.2695 | 0.2224 | 0.718 | 0.4256 |
| 0 | 7 | 6 | 9 | 0.268249 | 75.2769 | 0.2224 | 0.798 | 0.4852 |
| 0 | 7 | 7 | 9 | 0.268249 | 75.2843 | 0.2224 | 0.878 | 0.5448 |
| 0 | 7 | 8 | 9 | 0.268249 | 75.2917 | 0.2224 | 0.958 | 0.6044 |
| 0 | 7 | 9 | 9 | 0.268249 | 75.2991 | 0.2224 | 1.038 | 0.6640 |
| 0 | 8 | 0 | 10 | 0.268249 | 75.6988 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 8 | 1 | 10 | 0.268249 | 75.7062 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 8 | 2 | 10 | 0.268249 | 75.7136 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 8 | 3 | 10 | 0.268249 | 75.7210 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 8 | 4 | 10 | 0.268249 | 75.7284 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 8 | 5 | 10 | 0.268249 | 75.7358 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 8 | 6 | 10 | 0.268249 | 75.7432 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 8 | 7 | 10 | 0.268249 | 75.7506 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 8 | 8 | 10 | 0.268249 | 75.7580 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 8 | 9 | 10 | 0.268249 | 75.7654 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 9 | 0 | 11 | 0.268249 | 76.1651 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 9 | 1 | 11 | 0.268249 | 76.1725 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 9 | 2 | 11 | 0.268249 | 76.1799 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 9 | 3 | 11 | 0.268249 | 76.1873 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 9 | 4 | 11 | 0.268249 | 76.1947 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 9 | 5 | 11 | 0.268249 | 76.2021 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 9 | 6 | 11 | 0.268249 | 76.2095 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 9 | 7 | 11 | 0.268249 | 76.2169 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 9 | 8 | 11 | 0.268249 | 76.2243 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 9 | 9 | 11 | 0.268249 | 76.2317 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 10 | 0 | 12 | 0.268249 | 76.6314 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 10 | 1 | 12 | 0.268249 | 76.6388 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 10 | 2 | 12 | 0.268249 | 76.6462 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 10 | 3 | 12 | 0.268249 | 76.6536 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 10 | 4 | 12 | 0.268249 | 76.6610 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 10 | 5 | 12 | 0.268249 | 76.6684 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 10 | 6 | 12 | 0.268249 | 76.6758 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 10 | 7 | 12 | 0.268249 | 76.6832 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 10 | 8 | 12 | 0.268249 | 76.6906 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 10 | 9 | 12 | 0.268249 | 76.6980 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 11 | 0 | 13 | 0.268249 | 77.0977 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 11 | 1 | 13 | 0.268249 | 77.1051 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 11 | 2 | 13 | 0.268249 | 77.1125 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 11 | 3 | 13 | 0.268249 | 77.1199 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 11 | 4 | 13 | 0.268249 | 77.1273 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 11 | 5 | 13 | 0.268249 | 77.1347 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 11 | 6 | 13 | 0.268249 | 77.1421 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 11 | 7 | 13 | 0.268249 | 77.1495 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 11 | 8 | 13 | 0.268249 | 77.1569 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 11 | 9 | 13 | 0.268249 | 77.1643 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 12 | 0 | 14 | 0.268249 | 77.5640 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 12 | 1 | 14 | 0.268249 | 77.5714 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 12 | 2 | 14 | 0.268249 | 77.5788 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 12 | 3 | 14 | 0.268249 | 77.5862 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 12 | 4 | 14 | 0.268249 | 77.5936 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 12 | 5 | 14 | 0.268249 | 77.6010 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 12 | 6 | 14 | 0.268249 | 77.6084 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 12 | 7 | 14 | 0.268249 | 77.6158 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 12 | 8 | 14 | 0.268249 | 77.6232 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 12 | 9 | 14 | 0.268249 | 77.6306 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 13 | 0 | 15 | 0.268249 | 78.0303 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 13 | 1 | 15 | 0.268249 | 78.0377 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 13 | 2 | 15 | 0.268249 | 78.0451 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 13 | 3 | 15 | 0.268249 | 78.0525 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 13 | 4 | 15 | 0.268249 | 78.0599 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 13 | 5 | 15 | 0.268249 | 78.0673 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 13 | 6 | 15 | 0.268249 | 78.0747 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 13 | 7 | 15 | 0.268249 | 78.0821 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 13 | 8 | 15 | 0.268249 | 78.0895 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 13 | 9 | 15 | 0.268249 | 78.0969 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 14 | 0 | 16 | 0.268249 | 78.4966 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 14 | 1 | 16 | 0.268249 | 78.5040 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 14 | 2 | 16 | 0.268249 | 78.5114 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 14 | 3 | 16 | 0.268249 | 78.5188 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 14 | 4 | 16 | 0.268249 | 78.5262 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 14 | 5 | 16 | 0.268249 | 78.5336 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 14 | 6 | 16 | 0.268249 | 78.5410 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 14 | 7 | 16 | 0.268249 | 78.5484 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 14 | 8 | 16 | 0.268249 | 78.5558 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 14 | 9 | 16 | 0.268249 | 78.5632 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 15 | 0 | 17 | 0.268249 | 78.9629 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 15 | 1 | 17 | 0.268249 | 78.9703 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 15 | 2 | 17 | 0.268249 | 78.9777 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 15 | 3 | 17 | 0.268249 | 78.9851 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 15 | 4 | 17 | 0.268249 | 78.9925 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 15 | 5 | 17 | 0.268249 | 78.9999 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 15 | 6 | 17 | 0.268249 | 79.0073 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 15 | 7 | 17 | 0.268249 | 79.0147 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 15 | 8 | 17 | 0.268249 | 79.0221 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 15 | 9 | 17 | 0.268249 | 79.0295 | 0.2224 | 1.148 | 0.6836 |
| 0 | 16 | 0 | 18 | 0.268249 | 79.4292 | 0.2224 | 0.428 | 0.1472 |
| 0 | 16 | 1 | 18 | 0.268249 | 79.4366 | 0.2224 | 0.508 | 0.2068 |
| 0 | 16 | 2 | 18 | 0.268249 | 79.4440 | 0.2224 | 0.588 | 0.2664 |
| 0 | 16 | 3 | 18 | 0.268249 | 79.4514 | 0.2224 | 0.668 | 0.3260 |
| 0 | 16 | 4 | 18 | 0.268249 | 79.4588 | 0.2224 | 0.748 | 0.3856 |
| 0 | 16 | 5 | 18 | 0.268249 | 79.4662 | 0.2224 | 0.828 | 0.4452 |
| 0 | 16 | 6 | 18 | 0.268249 | 79.4736 | 0.2224 | 0.908 | 0.5048 |
| 0 | 16 | 7 | 18 | 0.268249 | 79.4810 | 0.2224 | 0.988 | 0.5644 |
| 0 | 16 | 8 | 18 | 0.268249 | 79.4884 | 0.2224 | 1.068 | 0.6240 |
| 0 | 16 | 9 | 18 | 0.268249 | 79.4958 | 0.2224 | 1.148 | 0.68 |

Además de las intensidades integradas listadas en la penúltima columna, en la tabla 2.14 aparecen: los índices de las reflexiones (primeras tres columnas), la multiplicidad de las reflexiones (columna 4), el valor de $\sin\theta/\lambda$ (columna 5), el ángulo 2θ (columna 6); Fwhm -el ancho en grados del pico a la mitad de la altura máxima- (columna 7) y, la desviación σ asociada a las intensidades integradas F^2 (última columna).

En la siguiente sección se hará un análisis de la lista de intensidades integradas de la tabla 2.14, a fin de determinar los posibles grupos espaciales para la fase de interés.

2.8 Obtención de un modelo para la estructura cristalina de la «fase de interés», a través de métodos directos aplicados a datos de difracción de polvo policristalino

Una vez que se tiene el conocimiento de las intensidades integradas, es posible determinar la simetría de la distribución de densidad electrónica en la red cristalina (cuyos máximos definen las coordenadas atómicas). Esta simetría queda completamente definida con el conocimiento del grupo espacial. A continuación se describirá el procedimiento que se siguió para establecer los posibles grupos espaciales para la fase de interés.

Determinación de los posibles grupos espaciales para la fase de interés

Un grupo espacial queda completamente establecido mediante el conocimiento del conjunto de sus operaciones de simetría. Específicamente, la presencia de las operaciones de simetría translacional, pueden ser detectables a través de los experimentos de difracción de rayos X, haciendo un análisis de las condiciones que deben de tener los índices hkl para que sus reflexiones asociadas I_{hkl} no sean cero (extinciones). Estas condiciones se muestran en la siguiente tabla para las diferentes operaciones de simetría translacional que existen.

TABLA 2.15
Condiciones sobre hkl para que I_{hkl} no sea cero
impuestas por las operaciones de simetría translacional

| <i>elemento de simetría translacional</i> | <i>reflexión afectada</i> | <i>condición</i> |
|--|---|---|
| eje tornillo 2_1 } eje tornillo 4_2 } eje tornillo 6_3 } a lo largo de $\begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases}$ | $h00$ $0k0$ $00l$ | $h = 2n$ $k = 2n$ $l = 2n$ |
| ejes tornillo $3_1, 3_2$ } ejes tornillo $6_2, 6_4$ } a lo largo de c | $00l$ | $l = 3n$ |
| ejes tornillo 4_1 y 4_2 a lo largo de a ($\delta b, \delta c$) ejes tornillo 6_1 y 6_3 a lo largo del eje c (*) | $h00$ ($\delta 0k0, \delta 00l$) $00l$ | $h = 4n$ ($\delta k = 4n, \delta l = 4n$) $l = 6n$ |

(*) Cuando existen este tipo de ejes tornillo, generalmente se toma la convención designar el eje c coincidente con la dirección del eje tornillo, de este modo, sólo se necesitan considerar las reflexiones $00l$.

TABLA 2.15 (continuación)
Condiciones sobre hkl para que I_{hkl} no sea cero
impuestas por las operaciones de simetría translacional

| <i>elemento de simetría translacional</i> | <i>reflexión afectada</i> | <i>condición</i> |
|--|---------------------------|------------------------------------|
| plano de deslizamiento perpendicular a a translación $\frac{a}{2}$ (deslizamiento b) translación $\frac{c}{2}$ (deslizamiento c) translación $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ (deslizamiento a) translación $\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$ (deslizamiento d) | $0kl$ | $k = 2n$ |
| | | $l = 2n$ |
| | | $k+l = 2n$ |
| | | $k+l = 4n$ |
| plano de deslizamiento perpendicular a b translación $\frac{c}{2}$ (deslizamiento c) translación $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ (deslizamiento a) translación $\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$ (deslizamiento d) | $h0l$ | $h = 2n$ |
| | | $l = 2n$ |
| | | $h+l = 2n$ |
| | | $h+l = 4n$ |
| plano de deslizamiento perpendicular a c translación $\frac{a}{2}$ (deslizamiento a) translación $\frac{b}{2}$ (deslizamiento b) translación $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ (deslizamiento a) translación $\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$ (deslizamiento d) | $hk0$ | $h = 2n$ |
| | | $k = 2n$ |
| | | $h+k = 2n$ |
| | | $h+k = 4n$ |
| Red centrada en la cara A | hkl | $k+l = 2n$ |
| Red centrada en la cara B | | $h+l = 2n$ |
| Red centrada en la cara C | | $h+k = 2n$ |
| Red centrada en las caras F | | $h+k = 2n, h+l = 2n, k+l = 2n$ (*) |
| Red centrada en el cuerpo I | | $h+k+l = 2n$ |
| Red primitiva P | | ninguna condición |

(*) Estas condiciones en donde la suma de los índices tomados por parejas es igual a $2n$ (un número par), también son igualmente válidas si esas sumas son $2n+1$ (todas impares).

El análisis de las reflexiones de la fase de interés, se comenzó con reflexiones conteniendo un índice diferente de cero (para detectar la existencia de ejes de tornillo); luego reflexiones con dos índices diferentes de cero (para detectar la presencia de planos de deslizamiento); y finalmente, las reflexiones con todos los índices diferentes de cero (para determinar el tipo de red de Bravais).

Reflexiones $h00$

A través de la revisión de las intensidades integradas de la fase de interés listadas en la tabla 2.14, se encontró que los valores correspondientes a las reflexiones $200, 300, 400, 500, 600...$ son respectivamente 0.141, 2.683, 2.749, 0.260, 1.354... como ninguno de ellos es cero, se determinó que éste tipo de reflexiones no estaban sujetas a alguna condición; lo cual, según la tabla 2.15, descarta la existencia de cualquier eje tornillo a lo largo del eje a .

Reflexiones $0k0$

Los valores de las intensidades integradas correspondientes a las reflexiones 010 , 020 , 030 , 040 , 050 , 060 , 070 ... son respectivamente 0.035, 0.425, 0.036, 9.200, 0.036, 5.468, 0.030... Claramente se encontró que las reflexiones $0k0$ con k impar pueden considerarse con intensidad cero (extinciones); mientras que para k par, los valores corresponden a reflexiones fuertes (como por ejemplo 9.2 y 5.468). Esto sugirió la posibilidad de tener la condición $k = 2n$ para tener reflexiones $0k0$ con intensidad no cero; lo que significó la presencia de un eje tornillo en dirección del eje b . El grupo espacial monoclinico $P2_1$ (No. 3) justamente tiene dos operaciones de simetría: la identidad, y un eje tornillo 2_1 dirigido según el eje b . Cuando se hizo el ajuste del patrón de difracción para extraer las intensidades integradas (tal y como se expuso en el apartado anterior a éste), tomando el grupo espacial $P2_1$; en lugar del grupo espacial $P2$ (declarándolo en el duodécimo renglón de la figura 2.12), el resultado fue la obtención de unos factores de mérito tan buenos como los obtenidos al usar el grupo espacial $P2$. Por lo tanto, se admitió la condición $k = \text{par}$ para las reflexiones $0k0$, y por lo tanto, la presencia de un eje tornillo en dirección del eje b .

$$0k0: k = 2n$$

(2.94)

Reflexiones $00l$

Según la tabla 2.14, a las reflexiones 001 , 002 , 003 , 004 , 005 ... les corresponden los valores 0.021, 0.036, 0.000, 9.455, 1.644... Con esta información (sobre todo los dos últimos valores) se encontró que tampoco estas reflexiones están sujetas a alguna condición.

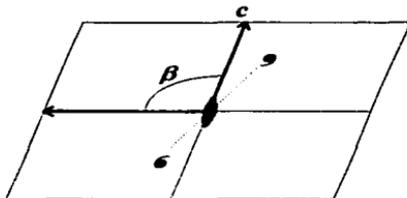
Antes de continuar con el análisis de reflexiones con dos índices diferentes de cero (para examinar la presencia de planos de deslizamiento), se procedió a determinar la clase de Laue de la fase de interés, ya que su conocimiento hizo innecesario hacer la verificación de todas y cada una de las condiciones restantes para los índices que aparecen en la tabla 2.16, además de que fue útil para restringir los posibles grupos espaciales a sólo cinco.

Clase de Laue de la fase de interés

Con el método de difracción de rayos X (cuando no hay *dispersión anómala*) es posible detectar un conjunto de intensidades I_{hkl} con los mismos valores que las intensidades $I_{h\bar{k}l}$, dado que en ausencia de dispersión anómala estas intensidades están relacionadas por un centro de simetría; es decir, se tiene el efecto de que "introducen" la presencia de un centro de simetría al análisis de los datos de difracción. De esta manera, los 32 grupos puntuales se pueden agrupar en 11 clases cristalinas (llamadas clases de Laue), de tal manera que aquellos grupos que estén contenidos en una misma clase, sólo podrán diferenciarse por poseer un centro de inversión. De esta manera, resulta que es imposible diferenciar a través de un experimento de difracción de rayos X, los grupos puntuales que estén contenidos en una misma clase. En el sistema monoclinico sólo se tiene la clase de Laue $2/m$, y a esta clase están asociadas cuatro operaciones de simetría a saber: (1) la identidad, (2) un eje de orden 2, (3) un centro de inversión, y (4) un plano especular.

De acuerdo con el tipo de celda unitaria monoclinica encontrada para la fase de interés, el eje de orden 2 (giro de 180°) está definido por la dirección del eje *b* (figura 2.16)

FIGURA 2.16



Esta selección de celda unitaria en el sistema monoclinico se denomina "con eje *b* único". Para este tipo de celda, las condiciones sobre los índices *hkl* para cada uno de los 13 grupos espaciales contenidos en el sistema monoclinico son³⁴ las indicadas en la siguiente tabla

TABLA 2.16
Condiciones para reflexiones en los grupos espaciales del sistema monoclinico con eje único *b* (Clase de Laue 1 2/m 1)

| Condiciones para reflexiones | | | grupos puntuales | | |
|------------------------------|-------------------|--------------|---------------------------|---------------|------------------------------|
| <i>hkl</i> | <i>h0l</i> | <i>0k0</i> | 2 | <i>m</i> | 2/ <i>m</i> |
| <i>Ok l h k 0</i> | <i>h 0 0 l</i> | <i>0 k 0</i> | <u>grupos espaciales</u> | | |
| | | | <i>P2</i> (3) | <i>Pm</i> (6) | <i>P2/m</i> (10) |
| | | | <i>P2₁</i> (4) | <i>Pa</i> (7) | <i>P2/m</i> (11) |
| | <i>h=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Pc</i> (7) | <i>P2/a</i> (13) |
| | <i>h=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Pc</i> (7) | <i>P2/a</i> (14) |
| | <i>l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Pn</i> (7) | <i>P2/c</i> (13) |
| | <i>l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Pn</i> (7) | <i>P2/c</i> (14) |
| | <i>h+l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Cm</i> (8) | <i>P2n</i> (12) |
| | <i>h+l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Cc</i> (9) | <i>P2n</i> (13) |
| <i>h-k=2n</i> | <i>h=2n, l=2n</i> | <i>k=2n</i> | <i>C2</i> (5) | <i>Am</i> (8) | <i>P2₁/n</i> (14) |
| <i>h-k=2n</i> | <i>h=2n, l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Cc</i> (9) | <i>C2/m</i> (12) |
| <i>k-l=2n</i> | <i>l=2n</i> | <i>k=2n</i> | <i>A2</i> (5) | <i>Cc</i> (9) | <i>C2/c</i> (15) |
| <i>k-l=2n</i> | <i>h=2n, l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Am</i> (8) | <i>A2/m</i> (12) |
| <i>h-k-l=2n</i> | <i>h+l=2n</i> | <i>k=2n</i> | <i>I2</i> (5) | <i>An</i> (9) | <i>A2/n</i> (15) |
| <i>h-k-l=2n</i> | <i>h+l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Im</i> (8) | <i>I2/m</i> (12) |
| <i>h-k-l=2n</i> | <i>h=2n, l=2n</i> | <i>k=2n</i> | | <i>Ia</i> (9) | <i>I2/a</i> (15) |

Anteriormente, para la fase de interés se encontró que las reflexiones tipo $h00$ y $00l$ no están sujetas a condiciones. Esto descarta automáticamente (de acuerdo con la tabla 2.16) los siguientes grupos espaciales

$$\begin{array}{lll}
 Pa \text{ y } P2/a & P2_1/a & Pc \text{ y } P2/c \\
 P2_1/c & C2, Cm \text{ y } C2/m & Cc \text{ y } C2/c \\
 A2, Im \text{ y } A2/m & An \text{ y } A2/n & Ia \text{ e } I2/a
 \end{array} \quad (2.95)$$

De esta manera, sólo quedan como posibles grupos espaciales

$$\begin{array}{lll}
 P2, Pm \text{ y } P2/m & (\text{sin condiciones}) & (2.96) \\
 P2_1 \text{ y } P2_1/m & Ok0: k = 2n & (2.97) \\
 Pn \text{ y } P2/n & h0l: h+l = 2n & (2.98) \\
 P2_1/n & Ok0: k = 2n; \quad h0l: h+l = 2n & (2.99) \\
 I2, Im \text{ e } I2/m & Ok0: k = 2n; \quad h0l: h+l = 2n; \quad hkl: h+k+l = 2n & (2.100)
 \end{array}$$

Puede verse que la revisión de la existencia de condiciones para las reflexiones tipo $h0l$ restringe enormemente las posibilidades para los grupos espaciales. No hay necesidad de revisar -en esta etapa- reflexiones como las tipo $Ok0$ ó $h0k$ (que al igual que las $h0l$, sirven para buscar la presencia de posibles planos de deslizamiento). A continuación se proseguirá con el análisis de las reflexiones tipo $h0l$.

Reflexiones $h0l$

Reflexiones con este tipo de índices son útiles para la detección de planos de deslizamiento perpendiculares al eje b . En la tabla 2.17 aparecen las reflexiones tipo $h0l$ de la fase de interés, con intensidades integradas mayores a uno (extraídas de la tabla 2.14). Con esta tabla se examinó si la suma de $h+l$ resulta par para todas las reflexiones de la lista (en caso negativo, los grupos espaciales con esta condición, aparecida en las expresiones 2.98, 2.99 y 2.100, quedarían automáticamente descartados).

TABLA 2.17
Reflexiones $h0l$ con F^2 mayores a uno

| $h0l$ | h | l | $h+l$ | F^2 |
|--------|-----|-----|-------|--------|
| 3 0 -1 | | | 2n | 1.391 |
| 2 0 -2 | 2n | 2n | 2n | 18.353 |
| 2 0 2 | 2n | 2n | 2n | 7.464 |
| 1 0 -3 | | | 2n | 1.165 |
| 4 0 -2 | 2n | 2n | 2n | 1.983 |
| 1 0 3 | | | 2n | 1.395 |
| 4 0 2 | 2n | 2n | 2n | 3.240 |
| 2 0 -4 | 2n | 2n | 2n | 3.443 |
| 5 0 -3 | | | 2n | 2.019 |
| 6 0 2 | 2n | 2n | 2n | 4.263 |
| 4 0 -4 | 2n | 2n | 2n | 8.807 |
| 4 0 3 | 2n | | 2n | 1.471 |
| 7 0 -1 | | | 2n | 1.147 |
| 7 0 -2 | | 2n | 2n | 2.256 |
| 1 0 -5 | | | 2n | 1.897 |
| 2 0 -5 | 2n | | 2n | 1.614 |
| 3 0 -5 | | | 2n | 3.575 |
| 7 0 -3 | | | 2n | 1.228 |
| 4 0 4 | 2n | 2n | 2n | 2.507 |

De la anterior lista se puede observar que hay reflexiones $h0l$ para las cuales no se satisface la condición $h+l = 2n$ (la 403, la $70\bar{2}$ y la $20\bar{3}$). Esto permitió descartar los grupos espaciales con las condiciones dadas en 2.98, 2.99 y 2.100. Las posibilidades se redujeron entonces a los cinco grupos espaciales que siguen

$$P2, Pm \text{ y } P2/m \quad (\text{sin condiciones}) \quad (2.96)$$

$$P2_1 \text{ y } P2_1/m \quad (0k0: k = 2n) \quad (2.97)$$

Aunque no se pueden descartar los tres grupos listados en 2.96, la existencia de la condición $k = \text{par}$ para las reflexiones tipo $0k0$ permitió sostener sólo dos posibles grupos espaciales: el $P2_1$ (No. 4) y el $P2_1/m$ (No. 11).

Generalmente cuando se escoge un grupo espacial se suele considerar como "más probable" al que contiene la operación de inversión. Esta circunstancia se apoya en un argumento de estadística de grupos espaciales en diversos compuestos. En la tabla 2.18 aparece una lista con la abundancia porcentual de los grupos espaciales monoclinicos de compuestos registrados en el banco de datos CRYSTIN.³⁰

TABLA 2.18
Frecuencia porcentual de los grupos espaciales monoclinicos
aparecidos en el banco de datos ICSD (CRYSTIN)³⁰

| No. | GrupoEspacial | número de compuestos en el banco de datos | frecuencia (%) | centro de inversión |
|-----|---------------|---|----------------|---------------------|
| 3 | $P2$ | 29 | 0.32 | |
| 4 | $P2_1$ | 292 | 3.22 | |
| 5 | $C2$ | 212 | 2.34 | |
| 6 | Pm | 18 | 0.20 | |
| 7 | Pc | 89 | 0.98 | |
| 8 | Cm | 108 | 1.19 | |
| 9 | Cc | 292 | 3.22 | |
| 10 | $P2/m$ | 79 | 0.87 | ✓ |
| 11 | $P2_1/m$ | 561 | 6.18 | ✓ |
| 12 | $C2/m$ | 1519 | 16.74 | ✓ |
| 13 | $P2/c$ | 260 | 2.87 | ✓ |
| 14 | $P2_1/c$ | 3763 | 41.47 | ✓ |
| 15 | $C2/c$ | 1851 | 20.40 | ✓ |

De acuerdo con el criterio anterior, se consideró el grupo espacial $P2_1/m$ (No. 11) como el más probable para la fase de interés, aunque sin descartar por completo la posibilidad experimental dada también por el grupo espacial $P2_1$ (No. 4).

De acuerdo con las tablas internacionales,³⁴ las unidades asimétricas que corresponden respectivamente a los grupos espaciales $P2_1$ y $P2_1/m$ están contenidas dentro de los intervalos

$$P2_1: \quad 0 \leq x \leq 1; \quad 0 \leq y \leq 1; \quad 0 \leq z \leq 1/2 \quad (2.101)$$

$$P2_1/m: \quad 0 \leq x \leq 1; \quad 0 \leq y \leq 1/2; \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (2.102)$$

y las operaciones de simetría para el grupo espacial $P2_1/m$ son

- | | | |
|-----|----------------|--|
| (1) | 1 | (operación identidad) |
| (2) | $2(0, 1/2, 0)$ | (eje tornillo 2_1 en b) |
| (3) | $\bar{1}$ | (operación de inversión con centro en el origen) |
| (4) | m | (plano de espejo en $y = 1/4$) |

El grupo espacial $P2_1$ sólo tiene las dos primeras operaciones de simetría (la identidad y el eje tornillo); por consiguiente, la diferencia entre los dos grupos espaciales es la presencia del centro de inversión.

Las cuatro operaciones de simetría generan cuatro posiciones equivalentes a partir de la posición general (4f) x, y, z (siguiendo la notación usada en las tablas internacionales)

- | | | |
|-----|-----------------------------|---------|
| (1) | x, y, z | (2.103) |
| (2) | $\bar{x}, y+1/2, \bar{z}$ | (2.104) |
| (3) | $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | (2.105) |
| (4) | $x, \bar{y}+1/2, z$ | (2.106) |

En el grupo espacial $P2_1$ sólo se generan las dos primeras posiciones equivalentes. Puede notarse que el número de átomos que habrá en la celda unitaria, en cualquier caso estará dado por un número par, ya que si se coloca un átomo en la posición general x, y, z habrá otros tantos por simetría con coordenadas dadas por las expresiones 2.103 a 2.106.

De acuerdo con lo expuesto en la sección 2.6 de este capítulo, el número de fórmulas en la celda unitaria en la fase de interés resulta tres (ecuación 2.56). Esto quiere decir que si la fórmula química propuesta para esta fase es «FeYGe₃O₈» entonces la celda unitaria debe contener tres átomos de itrio, tres de hierro, nueve de germanio y 27 oxígenos. Esta situación está en franca contradicción con las propiedades de simetría encontradas a través de la determinación del grupo espacial (ya sea $P2_1$ o $P2_1/m$).

Con el fin de eliminar esta discrepancia, es necesario remarcar que la determinación de los dos posibles grupos espaciales ($P2_1$ y $P2_1/m$) está sostenida por el análisis de las condiciones en $hk\ell$ para intensidades no cero en las reflexiones. El correcto valor de las intensidades depende del método de deconvolución implementado en el programa *FULLPROF*, que a su vez, se sustenta en la validez de la determinación de los parámetros reticulares y la asignación de índices al patrón de difracción. Toda esta información vendría proveniente de una sola fase cristalina y por lo tanto las figuras de mérito encontradas en la indexación, así como los factores de mérito encontrados en la deconvolución; llevan a conceder un amplio margen de confianza a los dos grupos espaciales determinados como posibles. Por otro lado, el número de fórmulas se sustenta en el valor del volumen encontrado para la celda unitaria (que depende de la validez

de la indexación, y por lo tanto no debe ser el factor de discrepancia con los grupos espaciales propuestos). El número de fórmulas también se sustenta en la fórmula química propuesta (dependiente de la correcta interpretación de los resultados obtenidos mediante la técnica *RBS*) así como de la medida de la densidad. La correcta interpretación tanto de los resultados de *RBS* como el valor de la densidad, dependen a su vez de estar ante la presencia de una muestra realmente pura, conteniendo una sola fase cristalina (la fase de interés).

Al final de este capítulo, se mostrará que, efectivamente, la fórmula correcta para la fase de interés no resultó ser « FeYGe_2O_8 » sino FeYGe_2O_7 . Y en lo que toca al resultado encontrado por *RBS* (que resultó ser correcto), pudo explicarse en términos de considerar la muestra como una mezcla de dos fases: la fase de interés $\text{-FeYGe}_2\text{O}_7\text{-}$ y una fase amorfa $\text{-GeO}_2\text{-}$ indetectable y por lo tanto, fuera del ámbito de los métodos cuantitativos de análisis citados al principio de este mismo capítulo. La otra fase $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}$ detectada en muy pequeñas proporciones, no resultó ser un problema a lo largo de todos los análisis, técnicas y métodos tratados en este trabajo.

Por todo lo anterior, finalmente consideramos dos grupos espaciales posibles

| | |
|----------|----------|
| $P2_1$ | (No. 4) |
| $P2_1/m$ | (No. 11) |

en cuanto al número de fórmulas en la celda unitaria de la fase de interés, puesto que el volumen de esta última $\sim 537.3 \text{ \AA}^3$, de acuerdo con la tabla 2.10 de este capítulo-, es muy cercano a un valor del orden 550 \AA^3 (tabla 2.3) que se tiene para el volumen de las celdas unitarias de los compuestos del primer tipo estructural (FeRGe_2O_7 , con $R = \text{La, Pr, Nd y Gd}$), donde el valor de Z (el número de fórmulas) es cuatro. Consideramos entonces un valor de 4 como bastante razonable para el número de fórmulas en la celda unitaria

$$Z = 4$$

Finalmente, sin necesidad de hacer el análisis de las condiciones para las reflexiones tipo *hkl* para determinar el tipo de red de Bravais, dado que los símbolos de los dos grupos espaciales posibles son $P2_1$ y $P2_1/m$ (indicando red primitiva), la red de Bravais correspondiente a la fase de interés resultó ser

red monoclinica P

Con el conocimiento de los grupos espaciales posibles, las dimensiones de la celda unitaria, el número probable de fórmulas en la celda unitaria y los valores de las intensidades integradas dadas en la tabla 2.14; se procedió a la determinación de un modelo para la estructura cristalina mediante lo que se conoce como "métodos directos" aplicados a datos de difracción de rayos X procedentes de polvo policristalino. Los métodos directos se diseñaron para emplearse con datos de difracción de rayos X de monocristales. Así que la exposición que se presenta a continuación, tratará sobre una manera en que los métodos directos se han adaptado recientemente para ser aplicados a datos de polvo.

Métodos directos aplicados a datos de difracción de polvo: programa SIRPOW92³³

El programa SIRPOW92 (Representación de semi-invariantes aplicada a datos de polvo) utiliza los métodos derivados de la *teoría de representaciones* propuesta por Giacovazzo^{36,37} con el propósito de estimar los llamados "invariantes" y "semi-invariantes" de estructura. Como estas cantidades se expresan directamente en forma de las fases de los factores de estructura o como combinaciones lineales de ellas, su estimación hace posible determinar las fases de tal manera que, con los módulos y fases de los factores de estructura determinados, es posible calcular (a través de la transformada de Fourier de los factores de estructura) los máximos de densidad electrónica o los llamados *mapas de densidad electrónica*. Con esta última información, generalmente se llega a proponer un modelo de estructura cristalina, que luego se ajusta -en sus parámetros- por el método de mínimos cuadrados (de manera similar al método expuesto en la sección 2.7 de este capítulo).

Es preciso insistir en que al ser los datos provenientes de difracción de polvo de menor calidad que los obtenidos en monocristales, la aplicación exitosa de los métodos directos (concebidos para datos de monocristal) requiere que se haga un tratamiento especial a los datos de polvo policristalino, tal y como se explicará a continuación.

Tratamiento de las reflexiones

Cuando se trabaja con datos provenientes de polvo policristalino, además de perder la información de las fases -como sucede con los monocristales-, también se pierden parcialmente los valores de los módulos de los factores de estructura: como por ejemplo por el solapamiento de las reflexiones y la ambigüedad en la deconvolución que ello conlleva, la orientación preferencial, la posible mezcla de fases, etc. Entonces, como primer punto, se tiene que implementar un método para "reconstruir" los valores de los módulos de los factores de estructura, partiendo del conjunto de intensidades integradas (para la fase de interés, el conjunto está enlistado en la tabla 2.14). Si se asume una disposición totalmente aleatoria de los cristalitas, el problema de obtener los módulos de los factores de estructura individuales de cada una de las reflexiones que en conjunto se solapan, se puede tratar mediante un criterio probabilístico de la siguiente manera: si n es el número de reflexiones que se solapan, entonces la intensidad observada global se puede expresar como

$$|F_{obs}|^2 = m_{n_1}|F_{n_1}|^2 + m_{n_2}|F_{n_2}|^2 + \dots + m_{n_n}|F_{n_n}|^2 \quad (2.107)$$

donde m_{n_i} es la *multiplicidad* de la reflexión i -ésima, con índices $H_i = (h_i, k_i, l_i)$ y con factor de estructura cuadrado igual a $|F_{n_i}|^2$. En la fórmula anterior se asume explícitamente que el peso probabilístico para $|F_{n_i}|^2$ correspondiente a cada reflexión solapada dentro de un conjunto, es el mismo, es decir $|F_{n_i}|^2 = |F_{n_j}|^2 = |F_{promedio}|^2$. Lo anterior es equivalente a expresar el factor de estructura cuadrático asociado a cada reflexión H_i de la siguiente manera

$$|F_{n_i}|^2 = \frac{|F_{obs}|^2}{\sum_{j=1}^n m_{n_j}} \quad (2.108)$$

En 1987 W.I.F. David¹⁸ abordó el problema de determinar de una manera probabilística, las intensidades de reflexiones completamente solapadas en patrones de difracción de polvos. En ese trabajo, David presenta dos métodos: uno análogo a un viejo trabajo de D. Sayre³⁹ (conocido como el método de "elevar al cuadrado") y el segundo, basado en un criterio de máxima entropía en la función de Patterson -sujeta a las constricciones impuestas por las intensidades observadas de grupos de reflexiones solapadas y no solapadas-

En el método de elevar al cuadrado, lo que se encuentra al final es una relación entre los factores de estructura de las reflexiones H_i con todas las n que se le solapan $(\{H_j\}_{j=1..n})$ y las reflexiones H^* que se solapan o no se solapan. La contribución de intensidad fraccional debido a la i -ésima reflexión H_i de entre n reflexiones H_j que se le solapan es

$$\frac{m_{H_i} |F_{H_i}|^2}{\sum_{j=1}^n m_{H_j} |F_{H_j}|^2} = \frac{m_{H_i} \sum_H |F_{H^*}|^2 |F_{H_i-H^*}|^2}{\sum_{j=1}^n m_{H_j} \left(\sum_H |F_{H^*}|^2 |F_{H_j-H^*}|^2 \right)} \quad (2.109)$$

En *SIRPOW92* las intensidades individuales de las reflexiones se calculan en primera aproximación, por el método de equipartición, tal como se indica en la ecuación 2.108. Este fue el procedimiento que aplicó al conjunto de intensidades integradas de la fase de interés obtenidas por *FULLPROF* (las intensidades integradas listadas en la tabla 2.14).

Análisis estadístico de las amplitudes de los factores de estructura

El análisis estadístico de las magnitudes de los factores de estructura conduce en monocristales, a indicaciones muy útiles sobre la presencia de elementos de simetría que no se pueden detectar mediante el análisis de extinciones en las reflexiones. Este tratamiento estadístico es la antecámara para que los datos experimentales puedan ser tratados mediante los métodos directos, a fin de obtener un modelo para la distribución de los átomos en la celda unitaria. Como primer paso, las magnitudes de los factores de estructura observados, tienen que ser transformados -mediante el llamado *factor de escala*- a sus valores absolutos, ya que estos nuevos valores tendrán la fortuna de ser independientes de toda contribución instrumental.

$$|F_{hkl}^{obs}| = \sqrt{C} |F_{hkl}^{calc}| \quad (2.110)$$

En la ecuación anterior C es el factor de escala y F_{hkl}^{calc} es un factor de estructura calculado de acuerdo a un modelo de estructura cristalina, siendo por ello un valor *absoluto* e independiente de las contribuciones instrumentales. Partiendo de la fórmula para el factor de estructura, es posible manipular y llegar a un método para encontrar el factor de escala de la ecuación 2.110 de la siguiente manera

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} e^{2m(hx_j + ky_j + lz_j)} = e^{-Bx^2} \sum_{j=1}^N f_j e^{2m(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.111)$$

en el último término se ha factorizado la función exponencial que es el *factor de temperatura isotrópico global*. En la ecuación 2.111 se adoptó la convención de hacer $x^2 = \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$.

El cuadrado de la expresión 2.111 es

$$|F_{Ml}^{calc}|^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 e^{-2Bz^2} + \sum_{j=1}^N \sum_{j' \neq j} f_j f_{j'} e^{-2Bz^2} \left\{ \cos 2\pi \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) + i \operatorname{sen} 2\pi \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) \right\} \quad (2.112)$$

Este cuadrado del factor de estructura se puede promediar en un pequeño intervalo Δs^2 en el espacio recíproco. Como el promedio de las funciones seno y coseno que aparecen en la fórmula 2.112 desaparecen, el promedio del cuadrado del factor de estructura es

$$\langle |F_{Ml}^{calc}|^2 \rangle_{\Delta s^2} = \sum_{j=1}^N f_j^2 e^{-2B\langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} = e^{-2B\langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (2.113)$$

Lo notable de la ecuación 2.113 es que el promedio depende solamente del contenido de la celda unitaria y no de la ubicación (las coordenadas) de cada elemento constituyente.

Los cuadrados de los factores de estructura observado y calculado se pueden relacionar de la siguiente manera

$$\langle |F_{Ml}^{obs}|^2 \rangle_{\Delta s^2} = C \langle |F_{Ml}^{calc}|^2 \rangle_{\Delta s^2} \quad (2.114)$$

donde C es el factor de escala definido anteriormente en la ecuación 2.110. Al combinar la ecuación 2.113 con la 2.114 y sacando logaritmo natural se obtiene

$$\ln \left[\frac{\langle |F_{Ml}^{obs}|^2 \rangle_{\Delta s^2}}{\sum_{j=1}^N f_j^2 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} \right] = -2B \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2} + \ln C \quad (2.115)$$

La manera de usar la ecuación anterior para obtener los valores tanto del factor de escala C como el factor de temperatura global B , es mediante una regresión lineal. Este procedimiento se utilizó asumiendo tanto el grupo espacial $P2_1$ como el $P2_1/m$. Como al final el grupo espacial $P2_1/m$ resultó ser el correcto, en lo que sigue, sólo se presentará el trabajo realizado bajo la consideración de este grupo espacial. Bajo este supuesto, imponiendo la condición de $k = \text{par}$ para las reflexiones tipo $0k0$ del grupo espacial $P2_1/m$; las 358 reflexiones independientes listadas en la tabla 2.14, fueron reducidas con la eliminación de aquellas con índices 010 , 030 , 050 y 070 (cuyas intensidades por debajo del 1% de la más intensa, claramente indican que son extinciones). Los valores de $|F_{Ml}^{obs}|^2$ aparecen en la tabla 2.14 enlistadas en la columna "F2", en tanto que los valores de s^2 se sacaron elevando al cuadrado los valores de $\frac{2\theta_{hkl}}{\lambda}$, que en la tabla 2.14 aparecen en la columna de "sinT/lamb". Finalmente, los factores de dispersión en función de $\langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}$, se calcularon mediante la siguiente forma analítica⁴⁰

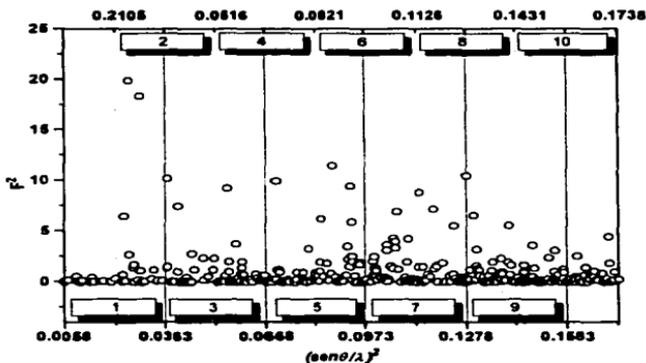
$$f_j^2 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2} = a_1 e^{-b_1 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} + a_2 e^{-b_2 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} + a_3 e^{-b_3 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} + a_4 e^{-b_4 \langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}} + c \quad (2.116)$$

Los coeficientes a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 , b_3 , a_4 , b_4 y c son característicos de cada átomo y se pueden consultar en las tablas internacionales⁴¹ o en la referencia 40.

Los datos de la fase de interés -según la tabla 2.14- abarcan un intervalo de s^2 entre 0.0058 y 0.1738. Los valores de $|F_{\omega}^{(s)}|^2$ se distribuyen en ese intervalo tal y como se muestra en la figura 2.17

FIGURA 2.17

Distribución de $|F_{\omega}^{(s)}|^2$ en el intervalo $0.0058 \leq \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2 \leq 0.1738$
(datos de la muestra de interés)



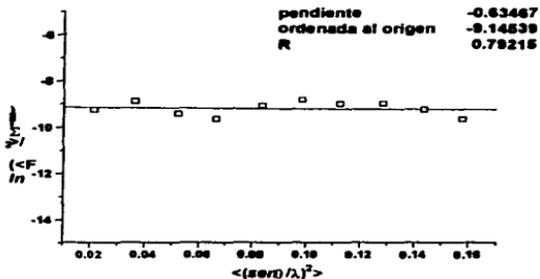
Al dividir el intervalo en s^2 en 10 subintervalos -marcados con cuadros en la figura 2.17-, el tamaño del subintervalo resulta $\Delta s^2 = 0.0305$. En la siguiente tabla se muestran los promedios de s^2 y de $|F_{\omega}^{(s)}|^2$ para cada subintervalo; también el número de reflexiones correspondiente y la suma de los cuadrados de los factores de dispersión para los N átomos de la celda unitaria (considerando $Z = 4$): cuatro fierros, cuatro itrios, doce germanios y 36 oxígenos ($N = 56$). En la última columna de la tabla 2.19 se listan los valores del logaritmo que aparece en el primer miembro de la ecuación 2.115 para los datos de la fase de interés.

TABLA 2.19
Promedios de s^2 y $|F_{uv}^{sm}|^2$ tomadas a subintervalos $\Delta s^2 = 0.0305$
(datos de la muestra de interés)

| intervalo en s^2 | | reflexiones | N_{ref} | $\langle s^2 \rangle_{\Delta s^2}$ | $\langle F_{uv}^{sm} ^2 \rangle_w$ | Σs_i^2 | logaritmo de $\frac{\langle F_{uv}^{sm} ^2 \rangle_w}{\Sigma s_i^2}$ |
|--------------------|---------------|-------------|-----------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------|---|
| 1 | 0.0058-0.0363 | 1-35 | 35 | 0.02128 | 1.6147 | 17026.99 | -9.26338 |
| 2 | 0.0211-0.0516 | 17-58 | 42 | 0.03610 | 2.0736 | 14815.11 | -8.87411 |
| 3 | 0.0363-0.0668 | 36-91 | 56 | 0.05222 | 1.0419 | 13104.82 | -9.43970 |
| 4 | 0.0516-0.0821 | 59-120 | 62 | 0.06624 | 0.7630 | 11963.90 | -9.66019 |
| 5 | 0.0668-0.0973 | 92-155 | 64 | 0.08320 | 1.2434 | 10837.98 | -9.07297 |
| 6 | 0.0821-0.1126 | 121-192 | 72 | 0.09799 | 1.4748 | 10017.30 | -8.82358 |
| 7 | 0.0973-0.1278 | 156-227 | 72 | 0.11215 | 1.1595 | 9337.59 | -8.99378 |
| 8 | 0.1126-0.1431 | 193-268 | 76 | 0.12802 | 1.0859 | 8678.58 | -8.98622 |
| 9 | 0.1278-0.1583 | 228-317 | 90 | 0.14350 | 0.7767 | 8111.30 | -9.25371 |
| 10 | 0.1431-0.1738 | 269-358 | 90 | 0.15762 | 0.4901 | 7655.82 | -9.65643 |

La regresión lineal (ecuación 2.115) de los datos de la tabla anterior se muestra en la siguiente figura (recta de Wilson ajustada)

FIGURA 2.18



La recta ajustada tuvo como pendiente $m = -0.63467$ y como ordenada al origen $b = -9.14539$. Como esta recta corresponde a la ecuación 2.115, se encontraron los valores $B = 0.317 \text{ \AA}^2$ y $C = 1.07 \times 10^{-4}$ para los factores de temperatura y de escala respectivamente.

SIRPOW92 realiza automáticamente este procedimiento con unas ligeras modificaciones (el ajuste de la recta de Wilson dio una pendiente $m = -0.88682$ y una ordenada al origen $b = -9.30199$; con las cuales se obtuvieron un factor de escala $C = 0.912 \times 10^4$ y un factor de temperatura global $B = 0.44341 \text{ \AA}^2$).

Con el factor de escala C conocido, se calcularon los módulos de los factores de estructura en *escala absoluta* a través de la ecuación 2.110, es decir $|F_{mi}| = |F_{mi}^*|/\sqrt{C}$. Esto permitió obtener los llamados *factores de estructura normalizados* definidos como

$$|E_{mi}| = \frac{|F_{mi}|}{\sqrt{\langle |F_{mi}|^2 \rangle}} \quad (2.117)$$

Estos nuevos factores de estructura E_{mi} tienen la propiedad de que no decrecen a valores grandes de $\frac{m^2}{\lambda^2}$, ya que el denominador de la ecuación 2.117 es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los factores de dispersión de todos los átomos de la celda unitaria (ecuación 2.113) -incluyendo el efecto de vibración térmica-, que es justamente la parte que decae con $\frac{m^2}{\lambda^2}$ en el factor de estructura. Debido a esta propiedad, todas las reflexiones pueden tratarse en igualdad de circunstancias, dado que los módulos de E_{mi} sólo dependerán de la estructura (sus fases ϕ_{mi} serán las mismas que las correspondientes a F_{mi}). El propósito de los métodos directos implementados en el programa *SIRPOW92* es entonces, determinar las ϕ_{mi} con el fin de poder calcular mediante la transformada de Fourier, los máximos de densidad electrónica dentro de la celda unitaria, para después asociar esos máximos a coordenadas atómicas y construir así un modelo de la estructura.

Para ejecutar *SIRPOW92*, es necesario declarar en un archivo de entrada (figura 2.19) los parámetros reticulares, el grupo espacial $P2_1/m$, el contenido de átomos en la celda unitaria, -asumiendo una fórmula química «FeYGe₃O₈» y $Z = 4$ -; y los datos de las reflexiones, que aparecen declarados en el renglón 10 de la figura 2.19, que es el nombre del archivo *FASINT.hkl*, que tiene exactamente el mismo formato de la tabla 2.14, que son el conjunto de reflexiones de la fase de interés, deconvolucionadas por el programa *FULLPROF*.

FIGURA 2.19
Archivo de entrada para ejecutar *SIRPOW92*

```
%init
%structure FASINT
%job ----- FASE DE INTERES, Intensidades deconvolucionadas por Fullprof
%data
cell 9.6510 8.5026 6.6725 90. 100.6983 90.
space P 21/M
cont Y 4 FE 4 GE 12 O 36
wavelength 1.5405
format (3i6,9s.4,12,18.4)
ref2 FASINT.hkl
%continue
```

Invariantes y semi-invariantes de estructura

Con la información contenida en el archivo de entrada, *SIRPOW92* empieza por hacer el ajuste de la recta de Wilson (figura 2.18), y mediante el conocimiento del factor de escala, los datos de entrada son transformados para calcular las magnitudes de los factores de estructura normalizados E_{MI} (2.117). A continuación se expondrá la manera en que a partir de las magnitudes de las E_{MI} es posible obtener sus fases ϕ_{MI} (que también son las fases de los factores de estructura F_{MI}).

Resulta que se han encontrado fórmulas que relacionan las amplitudes $|E_{MI}|$ con las fases ϕ_{MI} , su forma generalizada más típica es la siguiente^{42,43}

$$E_{H_1} E_{H_2} \dots E_{H_n} = |E_{H_1} E_{H_2} \dots E_{H_n}| e^{i(\phi_{H_1} + \phi_{H_2} + \dots + \phi_{H_n})} \quad (2.118)$$

Las amplitudes de las $|E_{MI}|$'s son *independientes* del sistema de referencia, a diferencia de las fases, que dependen del sistema de referencia. Cuando la fórmula 2.118 se expresa en otro sistema de referencia con un origen desplazado un vector r_0 , las amplitudes quedan inalteradas, pero la fase sufriría un cambio dado por $\Delta\phi_{MI} = 2\pi(H_1 + H_2 + \dots + H_n) \cdot r_0$. Ese cambio es cero si

$$H_1 + H_2 + \dots + H_n = 0 \quad (2.119)$$

La condición 2.119 tiene la consecuencia de convertir la expresión generalizada 2.118 en un *invariante de estructura* (porque no cambia al desplazar el origen). Los invariantes de estructura más importantes manejados por *SIRPOW92* y otros programas basados en métodos directos, son principalmente los llamados *tripletes*

$$E_{-H} E_K E_{H-K} = |E_{-H} E_K E_{H-K}| e^{i(\phi_{-H} + \phi_K + \phi_{H-K})}$$

$\phi_{-H} + \phi_K + \phi_{H-K} = \text{invariante triplete}$ (2.120)

y los *cuartetos*

$$E_{-H} E_K E_L E_{H-K-L} = |E_{-H} E_K E_L E_{H-K-L}| e^{i(\phi_{-H} + \phi_K + \phi_L + \phi_{H-K-L})}$$

$\phi_{-H} + \phi_K + \phi_L + \phi_{H-K-L} = \text{invariante cuarteto}$ (2.121)

Análogamente, es posible definir *quintetos*, *sextetos*, etc. Pero los tripletes y cuartetos son los más usados para abordar el problema de determinar las fases, sobre todo los primeros. Para estructuras centrosimétricas (como el caso de la fase de interés), las fases de los factores de estructura normalizados ϕ_{MI} , sólo pueden tomar dos valores: dado que $e^{i\phi}$ para cada una de las reflexiones no tiene parte imaginaria, la fase ϕ puede ser 0 ó π .

Para el cálculo de las fases, *SIRPOW92* obtiene un conjunto de tripletes "fuertes" con valores de E 's mayores que un umbral dado. Los tripletes llamados "psi-cero" (que consisten en relaciones del tipo 2.120 con dos valores de E 's grandes y el tercero cercano a cero) son usados para calcular las figuras de mérito dadas por R_σ fom y *pscomb*, que son una medida del

grado de desviación de los tripletes de su valor estadístico esperado⁴⁴. Los tripletes con dos E 's fuertes y una E intermedia (justo por debajo del umbral para las reflexiones fuertes), son llamados tripletes "psi- E " y se usan para extender la información de las fases a las demás reflexiones, y para calcular las "transformadas rápidas de Fourier" para así obtener los llamados mapas de densidad electrónica. Los cuartetos negativos son generados combinando los tripletes "psi-cero" en pares, de modo que aquellos con magnitudes cruzadas menores que un umbral dado, son estimados mediante el formalismo dado por la *primera representación* propuesta por Giacobozzo^{45,46}. Estos cuartetos también son muy importantes en el proceso de asignación de fases a las reflexiones.

Los tripletes se seleccionan de acuerdo a un "parámetro de concentración" que les es asignado. Los tripletes de "mejor calidad" serán aquellos con un parámetro de concentración de mayor valor. La distribución de los tripletes está representada por la llamada distribución P -3 de Cochran⁴⁷ dada por una distribución tipo *Von Mises*⁴⁸

$$P_3(\phi_H + \phi_K + \phi_{H-K}) = \frac{1}{2\pi I_0(C)} e^{C \cos(\phi_H + \phi_K + \phi_{H-K})} \quad \text{con } I_0(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{x^k}{2^k k!} \right)^2 \quad (2.122)$$

donde $\phi_H + \phi_K + \phi_{H-K}$ es el invariante triplete e $I_0(x)$ es la función modificada de Bessel de orden cero. Puede verse que la distribución tiene un máximo cuando el argumento del coseno es cero, que es cuando $\phi_H = \phi_K + \phi_{H-K}$. C es el parámetro de concentración, de gran importancia para ordenar los tripletes. Entre mayor sea el valor de C más estrecha es la distribución, y por lo tanto, mejor es la calidad del triplete. Cochran dedujo que el parámetro de concentración se puede calcular para la fórmula P -3 de la siguiente manera

$$C = \begin{cases} 2|E_H E_K E_{H-K}| \sqrt{N} & (\text{átomos iguales}) \\ 2 \left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N Z_j \right)^{-2} |E_H E_K E_{H-K}| & (\text{átomos distintos}) \end{cases} \quad (2.123)$$

donde N es el número de átomos en la celda unitaria, y Z su número atómico. La fórmula 2.123 para el parámetro de concentración de tripletes, resulta muy adecuada cuando se aplica a datos de monocristal; sin embargo, para datos de difracción de polvo, se ha encontrado⁴⁹ que la llamada fórmula P -10 da mejores resultados. En ese caso, el nuevo parámetro de concentración está dado por

$$G = 2C(1+q) \quad (2.124)$$

donde C está dado en la ecuación 2.123 y q es una función (positiva o negativa) de todas las magnitudes calculadas mediante el formalismo de la segunda representación del triplete.^{45,46}

Cuando los tripletes tienen una fase igual a cero (es decir, el argumento del coseno en la distribución 2.122), su parámetro G es positivo y muy grande (por ej. $G = 6$). Si la G es grande pero negativa, entonces el triplete tiene una fase asociada de π . Cuando los tripletes dan origen a una G cercana a cero, se espera que tengan valores dispersados alrededor de $\pi/2$ ó $-\pi/2$.

Una vez seleccionados los tripletes con las E 's correspondientes a los datos de la muestra de interés, *SIRPOW92* consideró las 88 E 's con mayor valor en su magnitud e involucradas en los tripletes para asignar fases. Asimismo, para analizar la desviación de los tripletes con respecto a su valor estadístico esperado, *SIRPOW92* seleccionó las 29 E 's más débiles correspondientes a los tripletes "psi-cero", que también son usados para construir los cuartetos negativos, como se mencionó anteriormente.

TABLA 2.20
88 tripletes para asignación de fases

| cod | h | k | l | e | p | w | cod | h | k | l | e | p | w |
|-----|---|---|----|-------|----|-------|-----|---|----|----|-------|----|-------|
| 1 | 6 | 3 | -1 | 3.792 | 0 | 1.000 | 45 | 6 | 2 | -2 | 1.431 | 46 | 0.707 |
| 2 | 2 | 2 | 0 | 3.632 | 0 | 1.000 | 46 | 3 | 4 | -3 | 1.431 | 45 | 0.707 |
| 3 | 4 | 3 | 1 | 3.529 | 0 | 1.000 | 47 | 0 | 0 | 4 | 1.429 | 0 | 1.000 |
| 4 | 2 | 4 | -2 | 3.096 | 0 | 1.000 | 48 | 0 | 3 | 3 | 1.429 | 0 | 1.000 |
| 5 | 4 | 1 | 3 | 3.052 | 0 | 1.000 | 49 | 2 | 3 | 1 | 1.392 | 0 | 1.000 |
| 6 | 2 | 2 | 4 | 3.010 | 0 | 1.000 | 50 | 2 | 3 | -3 | 1.391 | 0 | 1.000 |
| 7 | 2 | 3 | 1 | 2.900 | 0 | 1.000 | 51 | 4 | 1 | -1 | 1.362 | 0 | 1.000 |
| 8 | 2 | 5 | -3 | 2.852 | 0 | 1.000 | 52 | 5 | 2 | -3 | 1.352 | 0 | 1.000 |
| 9 | 0 | 2 | 2 | 2.780 | 0 | 1.000 | 53 | 3 | 2 | 3 | 1.343 | 0 | 1.000 |
| 10 | 7 | 2 | -3 | 2.740 | 0 | 1.000 | 54 | 6 | 3 | 0 | 1.339 | 0 | 1.000 |
| 11 | 1 | 1 | -4 | 2.579 | 0 | 1.000 | 55 | 4 | 1 | 1 | 1.335 | 0 | 1.000 |
| 12 | 2 | 4 | -2 | 2.565 | 0 | 1.000 | 56 | 7 | 2 | 1 | 1.310 | 0 | 1.000 |
| 13 | 2 | 0 | -2 | 2.512 | 0 | 1.000 | 57 | 4 | 0 | 2 | 1.294 | 0 | 1.000 |
| 14 | 4 | 0 | -4 | 2.365 | 0 | 1.000 | 58 | 6 | 1 | 1 | 1.290 | 0 | 1.000 |
| 15 | 0 | 0 | 4 | 2.306 | 0 | 1.000 | 59 | 2 | 3 | -5 | 1.287 | 0 | 1.000 |
| 16 | 4 | 3 | -3 | 2.290 | 0 | 1.000 | 60 | 4 | 2 | 6 | 1.287 | 0 | 1.000 |
| 17 | 3 | 4 | -3 | 2.196 | 0 | 1.000 | 61 | 7 | 0 | -2 | 1.280 | 0 | 1.000 |
| 18 | 1 | 4 | -3 | 2.188 | 0 | 1.000 | 62 | 6 | 1 | -3 | 1.270 | 0 | 1.000 |
| 19 | 4 | 5 | 0 | 2.109 | 0 | 1.000 | 63 | 1 | 4 | 1 | 1.247 | 0 | 1.000 |
| 20 | 2 | 1 | 1 | 2.055 | 0 | 1.000 | 64 | 2 | 6 | 0 | 1.243 | 0 | 1.000 |
| 21 | 2 | 2 | -4 | 2.019 | 0 | 1.000 | 65 | 1 | 2 | -5 | 1.241 | 0 | 1.000 |
| 22 | 4 | 4 | 0 | 2.002 | 0 | 1.000 | 66 | 0 | 4 | 2 | 1.226 | 0 | 1.000 |
| 23 | 2 | 3 | 3 | 2.000 | 24 | 0.707 | 67 | 3 | 3 | -4 | 1.203 | 0 | 1.000 |
| 24 | 6 | 1 | 0 | 2.000 | 23 | 0.707 | 68 | 1 | 0 | -5 | 1.181 | 0 | 1.000 |
| 25 | 0 | 6 | 0 | 1.920 | 0 | 1.000 | 69 | 3 | 4 | 6 | 1.175 | 0 | 1.000 |
| 26 | 2 | 6 | -2 | 1.916 | 0 | 1.000 | 70 | 4 | 4 | -6 | 1.162 | 71 | 0.707 |
| 27 | 2 | 1 | -3 | 1.927 | 0 | 1.000 | 71 | 4 | 6 | 0 | 1.162 | 70 | 0.707 |
| 28 | 4 | 2 | -1 | 1.747 | 0 | 1.000 | 72 | 7 | -2 | 1 | 1.162 | 73 | 0.707 |
| 29 | 4 | 4 | 0 | 1.705 | 0 | 1.000 | 73 | 0 | 0 | 5 | 1.162 | 72 | 0.707 |
| 30 | 2 | 0 | 2 | 1.696 | 0 | 1.000 | 74 | 4 | 6 | -1 | 1.160 | 0 | 1.000 |
| 31 | 3 | 5 | 1 | 1.651 | 0 | 1.000 | 75 | 2 | 5 | -1 | 1.122 | 74 | 0.707 |
| 32 | 6 | 0 | -2 | 1.607 | 0 | 1.000 | 76 | 6 | 1 | -1 | 1.122 | 75 | 0.707 |
| 33 | 1 | 5 | -1 | 1.591 | 34 | 0.707 | 77 | 5 | 3 | 2 | 1.113 | 76 | 0.707 |
| 34 | 4 | 2 | 2 | 1.580 | 35 | 0.707 | 78 | 0 | 7 | 3 | 1.113 | 77 | 0.707 |
| 35 | 1 | 5 | -2 | 1.569 | 0 | 1.000 | 79 | 2 | 0 | -5 | 1.091 | 0 | 1.000 |
| 36 | 1 | 3 | -4 | 1.554 | 0 | 1.000 | 80 | 5 | 0 | -3 | 1.087 | 0 | 1.000 |
| 37 | 3 | 4 | -2 | 1.529 | 36 | 0.707 | 81 | 4 | 5 | -3 | 1.083 | 0 | 1.000 |
| 38 | 3 | 3 | -4 | 1.529 | 37 | 0.707 | 82 | 4 | 2 | 1 | 1.068 | 0 | 1.000 |
| 39 | 4 | 5 | -1 | 1.482 | 0 | 1.000 | 83 | 1 | 1 | -2 | 1.062 | 0 | 1.000 |
| 40 | 0 | 5 | 1 | 1.475 | 41 | 0.707 | 84 | 5 | 2 | 1 | 1.057 | 0 | 1.000 |
| 41 | 2 | 0 | -4 | 1.476 | 40 | 0.707 | 85 | 0 | 0 | 0 | 1.048 | 0 | 1.000 |
| 42 | 2 | 1 | -4 | 1.439 | 43 | 0.707 | 86 | 0 | 3 | 1 | 1.047 | 0 | 1.000 |
| 43 | 2 | 4 | 2 | 1.439 | 42 | 0.707 | 87 | 4 | 1 | -5 | 1.046 | 0 | 1.000 |
| 44 | 0 | 4 | 4 | 1.433 | 0 | 1.000 | 88 | 1 | 2 | -2 | 1.038 | 0 | 1.000 |

En esta tabla aparecen las reflexiones con un código en la primer columna; los índices de la reflexión en las tres siguientes; el valor de la magnitud de E en la cuarta (ordenada de mayor a menor, con un umbral $E_{min} = 1.02$ que se estima tal que el número de E 's a emplear sea aproximadamente igual a diez veces el número de átomos en la unidad asimétrica); el parámetro p indica el código de otras reflexiones de la que se solapa la reflexión en consideración y finalmente, en la última columna, el factor de peso w asignado a la reflexión debido al solapamiento.

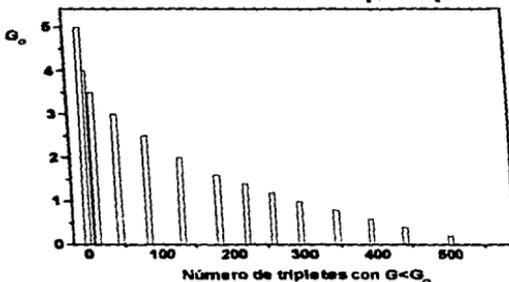
Los 29 triplete "psi-cero" utilizados, se listan en la tabla a 2.21

TABLA 2.21
29 triplete "psi-cero" para análisis estadístico de triplete
y construcción de cuartetos negativos

| code | h | k | l | s | p | w | code | h | k | l | s | p | w |
|------|---|---|----|-------|---|-------|------|---|---|----|-------|---|-------|
| 330 | 4 | 0 | -1 | 0.000 | 0 | 1.000 | 343 | 2 | 1 | 0 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 331 | 2 | 0 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 | 344 | 5 | 1 | -1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 332 | 5 | 4 | -2 | 0.000 | 0 | 1.000 | 347 | 2 | 3 | 2 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 333 | 1 | 2 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 | 348 | 2 | 0 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 334 | 2 | 5 | 2 | 0.000 | 0 | 1.000 | 349 | 3 | 3 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 335 | 4 | 3 | -3 | 0.000 | 0 | 1.000 | 350 | 7 | 3 | -1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 336 | 3 | 4 | 0 | 0.000 | 0 | 1.000 | 351 | 0 | 4 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 337 | 3 | 2 | 4 | 0.000 | 0 | 1.000 | 352 | 3 | 1 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 338 | 3 | 0 | -1 | 0.000 | 0 | 1.000 | 353 | 1 | 1 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 339 | 2 | 1 | 2 | 0.000 | 0 | 1.000 | 354 | 3 | 0 | -2 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 340 | 2 | 5 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 | 355 | 1 | 3 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 341 | 1 | 0 | 2 | 0.000 | 0 | 1.000 | 356 | 1 | 5 | 0 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 342 | 3 | 2 | 0 | 0.000 | 0 | 1.000 | 357 | 4 | 5 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 343 | 3 | 4 | 1 | 0.000 | 0 | 1.000 | 358 | 0 | 4 | 3 | 0.000 | 0 | 1.000 |
| 344 | 4 | 0 | -5 | 0.000 | 0 | 1.000 | | | | | | | |

Con 88 reflexiones fuertes y 29 débiles *SIRPOW92* determinó 372 triplete positivos, 58 negativos y 326 triplete "psi-cero". Con estos últimos se construyeron 182 cuartetos. Para el caso de los cuartetos, el parámetro de concentración G se calcula de acuerdo al formalismo de la primera representación para cuartetos.^{45,46} En la figura 2.20 puede apreciarse como la calidad del triplete (cualificada por el parámetro G) tiene una frecuencia de triplete que disminuye con el número de triplete con parámetro de concentración menor que un valor G_0 .

FIGURA 2.20
Parámetro de concentración G para triplete



Asignación de fases

Para definir un conjunto de fases de partida, se empieza calculando para cada reflexión H , el parámetro α_H , que es un vector en el plano complejo cuyo ángulo con el eje real, es el valor más probable para la fase ϕ_H correspondiente a la reflexión H . Inicialmente, el valor esperado de α_H relativo a la fase ϕ_H es²²

$$\langle \alpha_H \rangle = \sum_{j=1}^n w_H w_{E_j} w_{H,E_j} G_j \frac{I_1(G_j)}{I_0(G_j)} \quad (2.125)$$

donde w_H es el peso asignado a la reflexión H por solapamiento dada por $1/\sqrt{n}$ (n = número de reflexiones solapadas). La suma es sobre todos los tripletes en donde se involucra la reflexión H . Una vez que se tiene un primer conjunto de $\langle \alpha_H \rangle$ se inicia un proceso que se llama de "convergencia" el cual consiste en etapas en las cuales, la reflexión H con el valor de $\langle \alpha_H \rangle$ más pequeño, es eliminada (temporalmente). Cuando esto sucede, se eliminan al mismo tiempo, todas las relaciones de fase (tripletes, cuartetos, etc.) en donde se involucra esta reflexión, y todas las $\langle \alpha_H \rangle$ se vuelven a recalcular tomando en cuenta la introducción de unos factores de peso que dependen de $\langle \alpha_H \rangle$, $\langle \alpha_{H,E_j} \rangle$, por lo tanto

$$\langle \alpha_H \rangle = \sum_{j=1}^n w_H w_{E_j} w_{H,E_j} G_j \frac{I_1(G_j)}{I_0(G_j)} \frac{I_1(\langle \alpha_{E_j} \rangle)}{I_0(\langle \alpha_{E_j} \rangle)} \frac{I_1(\langle \alpha_{H,E_j} \rangle)}{I_0(\langle \alpha_{H,E_j} \rangle)} \text{ con } I_1(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2k+1}}{(k+1)(k!)^2} \quad (2.126)$$

donde $I_1(x)$ es la función modificada de Bessel de orden uno. Puesto que en cada etapa se elimina la reflexión que peor se relaciona con las otras reflexiones (a través de tripletes, cuartetos, etc. debido a un valor muy pequeño de $\langle \alpha_H \rangle$) el proceso converge hacia un grupo de reflexiones que son las que mejor se relacionan entre sí y que resultan ser el conjunto más efectivo para comenzar el procedimiento de asignación de fases.

En el caso de la fase de interés, el conjunto de reflexiones de partida para la asignación de fases se lista en la tabla 2.22

TABLA 2.22
Conjunto de reflexiones de partida para la asignación de fases

| cod | h | k | l | e | restricción de la fase |
|-----|-----|-----|-----|------|------------------------|
| 7 | 2 | 5 | 1 | 2.90 | 0, π |
| 1 | 6 | 3 | -1 | 3.79 | 0, π |
| 13 | 2 | 0 | -2 | 2.51 | 0, π |
| 35 | 1 | 5 | -2 | 1.57 | 0, π |
| 2 | 2 | 2 | 0 | 3.63 | 0, π |
| 3 | 4 | 3 | 1 | 3.52 | 0, π |
| 20 | 2 | 1 | 1 | 2.06 | 0, π |

El proceso de asignación de fases generalmente conduce a múltiples soluciones, por lo tanto en lugar de consumir tiempo generando e interpretando mapas de densidad electrónica para ver que estructura será la correcta; se ha propuesto⁴⁴ la evaluación de diversas figuras de mérito que conduzcan *a priori* a la estimación de la bondad de cada conjunto de fases seleccionado. Las más comunes son

$$mabs = \frac{\sum_N \alpha_N}{\sum_N \langle \alpha_N \rangle} \quad (2.127)$$

$$R_n \text{ fom} = \frac{\sum_N |\alpha_N - \langle \alpha_N \rangle|}{\sum_N \langle \alpha_N \rangle} \times 100 \quad (2.128)$$

$$\psi_n \text{ fom} = \frac{\sum_L \left| \sum_K E_K E_{L-K} \right|}{\sum_L \sqrt{\sum_K |E_K E_{L-K}|^2}} \quad (2.129)$$

mabs es la llamada figura de mérito *absoluta* y es una medida que representa la consistencia interna en los tripletes seleccionados para determinar las fases. En teoría, debe tener un valor muy cercano a uno, pero en la práctica, si tiene un valor entre 0.9 y 1.3 aproximadamente; el conjunto de fases tendrá una gran posibilidad de éxito. *R_n fom* es una medida de cuantos tripletes se desvían de su valor estadístico esperado, y debe de ser muy pequeño si se desea contar con un buen conjunto de fases de entrada. La tercera expresión *ψ_n fom*, consiste en dos sumas anidadas tanto en el numerador como en el denominador; la *l* se toma sobre todas las reflexiones con un valor muy pequeño de *E* y con reflexiones *K* y *L - K*. Un valor cercano a cero para esta figura de mérito corresponderá a un conjunto de fases óptimo.

Las siete reflexiones listadas en la tabla 2.22 tienen dos valores posibles para sus fases: 0 ó π, por lo tanto el número de combinaciones posibles está dado por 2⁷ = 128. De esas 128 soluciones posibles para las fases, 86 fueron eliminadas por ser equivalentes (por ejemplo el conjunto de siete fases (0, 0, 0, π, π, π, 0, 0) es equivalente al conjunto (π, π, π, 0, 0, π, π)). Los mejores 10 conjuntos de fases fueron seleccionados aplicando el criterio de los mejores valores para las figuras de mérito dadas en las ecuaciones 2.127-2.129 junto con otros factores de mérito "combinados"^{44,31} denominados *alcomb*, *pscomb*, *cphase* y *cfom*. En general, se espera que estos factores de mérito combinados sean uno para soluciones correctas. Un valor mayor a 0.5 para factor de mérito *cfom* (que combina todos los factores de mérito) puede considerarse como muy alentador.

Para el mejor conjunto de fases *φ_{BM}* para las reflexiones de la tabla 2.22 (correspondientes a la fase de interés), la figura de mérito combinada total fue *cfom* = 0.996, que resultó ser un valor indicativo de que la solución estaba por buen camino.

Fórmula de la tangente

Mediante la fórmula de la tangente³² se pueden calcular todas las fases restantes a partir del conjunto inicial seleccionado mediante los criterios citados anteriormente. Esta fórmula es

$$\tan \beta_H = \frac{\sum_{j=1}^n G_j \sin(\phi_{E_j} + \phi_{H-E_j})}{\sum_{j=1}^n G_j \cos(\phi_{E_j} + \phi_{H-E_j})} \quad (2.130)$$

donde las G_j son los parámetros de concentración de tripletes tipo $\phi_H + \phi_{E_j} + \phi_{H-E_j}$, distribuidos de acuerdo con la fórmula P-3 tipo *Von Mises* (ec. 2.122) pero con un parámetro de concentración global para todos los tripletes dado por α_H

$$P_3(\phi_H) = \frac{1}{2\pi I_0(\alpha_H)} e^{\alpha_H \cos(\phi_H - \alpha_H)} \quad \text{con } I_0(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{x^k}{2^k k!} \right)^2 \quad (2.131)$$

Esta distribución tiene un máximo cuando β_H es igual a la fase ϕ_H y cuanto mayor es el valor de α_H mayor es el estrechamiento de la distribución entorno a la fase ϕ_H .

Mapas de densidad electrónica

Los conjuntos de fases generadas mediante la fórmula de la tangente, se expanden a través de las relaciones dadas por tripletes "psi-E" que consisten en dos reflexiones con E 's grandes y la tercera con una E intermedia. Con la información de las fases, se puede calcular la densidad electrónica ρ dada por la transformada de Fourier³³

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_H F_H e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_H |F_H| e^{-i(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r} - \phi_H)} \quad (2.132)$$

La ecuación anterior define muy claramente la función $\rho(\mathbf{r})$ en la celda unitaria. En los puntos donde la función $\rho(\mathbf{r})$ sea máxima podrán asignarse coordenadas atómicas. Por lo tanto, el conocimiento de la función $\rho(\mathbf{r})$ permite obtener los llamados mapas de densidad electrónica, cuyo análisis permite ir ubicando los átomos e ir construyendo la estructura siguiendo un principio de congruencia con información de tipo cristalquímico. Los algoritmos diseñados para calcular numéricamente de manera óptima la función $\rho(\mathbf{r})$ se llaman "transformadas rápidas de Fourier". En *SIRPOW92* se usa un algoritmo escrito originalmente por L. F. Ten Eick³⁴ y modificado posteriormente por P. Main *et al* para el programa *MULTAN*³⁵.

Cuando *SIRPOW92* obtiene un mapa de densidad electrónica, se buscan máximos que pudieran corresponder a posiciones especiales, de acuerdo con el grupo espacial en consideración. Los máximos que se encuentren muy cercanos a posiciones de elementos de simetría, son movidos hacia esas posiciones, al tiempo que el sitio queda definido por su simetría. Lo anterior permite definir el factor de ocupación del sitio (= número de posiciones especiales / número de

de posiciones equivalentes). Mediante códigos se definen los parámetros que se van a ajustar (que pueden estar constreñidos o libres) en el proceso de minimización por el método de mínimos cuadrados. El programa provee los siguientes factores de mérito (en valores porcentuales)

$$R(f) = \frac{\sum |F^{obs} - F^{calc}|}{\sum |F^{obs}|} \times 100 \quad (2.133)$$

$$R_w(f) = \frac{\sum |F^{obs} - F^{calc}| (F^{obs})^2}{\sum |F^{obs}| (F^{obs})^2} \times 100 \quad (2.134)$$

$$R(f^2) = \frac{\sum |(F^{obs})^2 - (F^{calc})^2|}{\sum |(F^{obs})^2|} \times 100 \quad (2.135)$$

Las constricciones impuestas en los átomos de la muestra de interés, fueron tales que la suma de sus factores de ocupación fuera igual a 14 (el número de átomos en la unidad asimétrica).

Las distancias interatómicas, los radios atómicos, así como los ángulos diedros permitidos para cada átomo fueron los de la tabla 2.23

TABLA 2.23

| átomo | radio (Å) | d_{min} (Å) | d_{max} (Å) | ángulo _{min} (°) | ángulo _{max} (°) | Z |
|-------|-----------|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|--------|
| Y | 1.530 | 1.72 | 3.47 | 55.00 | 180.00 | 39.000 |
| Ge | 1.220 | 1.41 | 3.16 | 55.00 | 180.00 | 32.000 |
| Fe | 1.170 | 1.36 | 3.11 | 85.00 | 145.00 | 26.000 |
| O | 0.730 | 0.92 | 2.67 | 85.00 | 145.00 | 8.000 |

Después de 20 ciclos de refinamiento se obtuvieron 26 máximos de densidad electrónica con una R mínima (ec. 2.133) de 11.42% alcanzada en el ciclo 14

TABLA 2.24
Máximos de densidad electrónica encontrados por *SIRPOW92*

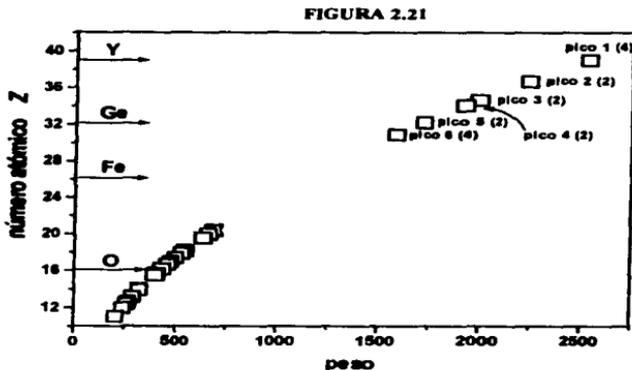
| tipo pico | peso | i-- encontrado en --i | | | pos. Eq. | i---- movido a ----i | | | | occ. | sitio |
|-----------|------|-----------------------|-------|-------|----------|----------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | | x | y | z | | x | y | z | | | |
| Y | 1 | 2536 | 0.764 | 0.341 | 0.759 | 4 | | | | | |
| Om | 2 | 2242 | 0.826 | 0.750 | 1.047 | 2 | 0.826 | 0.750 | 1.047 | 0.8000 | .m. |
| Om | 3 | 1984 | 1.031 | 0.250 | 0.837 | 2 | 1.031 | 0.250 | 0.837 | 0.8000 | .m. |
| Om | 4 | 1930 | 0.856 | 0.250 | 1.470 | 2 | 0.856 | 0.250 | 1.470 | 0.8000 | .m. |
| Om | 5 | 1725 | 0.945 | 0.250 | 1.017 | 2 | 0.945 | 0.250 | 1.017 | 0.8000 | .m. |
| Om | 6 | 1388 | 0.760 | 0.449 | 1.237 | 4 | | | | | |
| O | 7 | 690 | 0.621 | 0.250 | 1.137 | 2 | 0.621 | 0.250 | 1.137 | 0.8000 | .m. |
| O | 9 | 687 | 0.837 | 0.250 | 0.754 | 2 | 0.837 | 0.250 | 0.754 | 0.8000 | .m. |
| O | 9 | 664 | 0.373 | 0.250 | 1.379 | 2 | 0.373 | 0.250 | 1.379 | 0.8000 | .m. |
| O | 10 | 636 | 0.650 | 0.435 | 1.489 | 4 | | | | | |
| O | 11 | 548 | 0.431 | 0.610 | 1.061 | 4 | | | | | |
| O | 12 | 548 | 0.662 | 0.447 | 0.991 | 4 | | | | | |
| O | 13 | 531 | 1.113 | 0.250 | 0.665 | 2 | 1.113 | 0.250 | 0.665 | 0.8000 | .m. |
| O | 14 | 500 | 0.692 | 0.750 | 0.674 | 2 | 0.692 | 0.750 | 0.674 | 0.8000 | .m. |
| O | 15 | 476 | 0.668 | 0.606 | 1.437 | 4 | | | | | |
| O | 16 | 460 | 0.506 | 0.387 | 1.543 | 4 | | | | | |
| O | 17 | 433 | 0.799 | 0.250 | 1.098 | 2 | 0.799 | 0.250 | 1.098 | 0.8000 | .m. |
| O | 18 | 406 | 0.810 | 0.250 | 1.746 | 2 | 0.810 | 0.250 | 1.746 | 0.8000 | .m. |
| O | 19 | 399 | 0.455 | 0.250 | 1.285 | 2 | 0.455 | 0.250 | 1.285 | 0.8000 | .m. |
| O | 20 | 323 | 0.694 | 0.639 | 0.681 | 4 | | | | | |
| O | 21 | 289 | 0.663 | 0.512 | 0.535 | 4 | | | | | |
| O | 22 | 266 | 0.665 | 0.250 | 1.246 | 2 | 0.665 | 0.250 | 1.246 | 0.8000 | .m. |
| O | 23 | 263 | 1.068 | 0.399 | 0.735 | 4 | | | | | |
| O | 24 | 256 | 0.446 | 0.066 | 1.111 | 4 | | | | | |
| O | 25 | 238 | 0.688 | 0.362 | 0.742 | 4 | | | | | |
| O | 26 | 203 | 0.391 | 0.364 | 0.650 | 4 | | | | | |

Para asignar un símbolo químico a cada uno de estos 26 máximos de densidad electrónica, se procedió de la siguiente manera: como el peso que figura en la tercera columna de la tabla 2.24 es proporcional a Z^2 (Z = número atómico), entonces asociando el valor $Z = 39$ al primer pico (el más fuerte debe corresponder al itrio ya que tiene 39 electrones), es posible calcular los números atómicos para todos los picos mediante la expresión

$$Z_i = 39 \times \sqrt{\frac{\text{peso}_i}{2536}} \quad (2.136)$$

donde 39 es el número atómico máximo (Z_{max}) que corresponde al itrio; y 2536 es el valor del peso máximo (peso_{max}) que queda asociado al itrio.

En la figura 2.21 se tiene la relación Z versus peso, que es el resultado de la aplicación de la fórmula 2.136 a los datos de pesos de la tabla 2.24.



Puede verse que el símbolo químico del Fe no está relacionado con ningún máximo de densidad electrónica en la tabla 2.24 porque en la gráfica de la figura 2.21 se puede apreciar claramente un "hueco" entorno a $Z = 26$, que es el número atómico que correspondería al Fe.

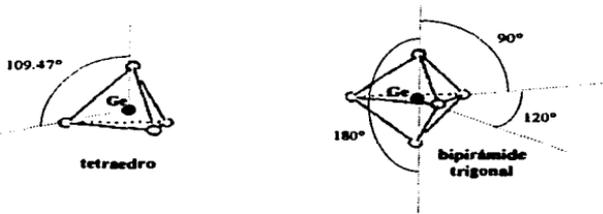
En la séptima columna de la tabla 2.24 aparecen el número de posiciones equivalentes que se generarían aplicando las cuatro operaciones de simetría del grupo espacial $P2_1/m$ a las coordenadas que figuran en esa misma tabla (en la figura 2.21 el número de posiciones equivalentes para los primeros seis picos aparece entre paréntesis). De acuerdo con esto, el Y tendría cuatro átomos en la celda unitaria, el Ge doce, el Fe ninguno, y los oxígenos pueden considerarse siempre como combinados con máximos de densidad electrónica "espúreos" como consecuencia de la poca sensibilidad de los rayos X a los átomos de oxígeno. Por otro lado, si el número de fórmulas para la fase de interés (considerada como «FeYGe₃O₈») que existen en la celda unitaria es cuatro, entonces debería de haber cuatro Y, cuatro Fe, doce Ge y 36 oxígenos. Los números concuerdan tanto para el itrio -4 contra 4-, como para el Ge -12 contra 12-; mientras que para Fe está el problema de que no hay átomos asignados. Los oxígenos generalmente se asignan hasta que se completa con precisión la asignación de los átomos pesados a cada máximo de densidad electrónica.

Por lo general, la asignación de los átomos a los máximos de densidad electrónica, debe de confrontarse a evidencia de tipo cristalquímico, consistente de un análisis de distancias y ángulos, así como del tipo de poliedros de coordinación.

Las distancias y ángulos interatómicos, así como los poliedros de coordinación, deberán de coincidir con lo comunmente visto para cada uno de los elementos químicos integrados a sus compuestos similares.

El análisis de distancias y ángulos generalmente se comienza con los átomos mejor conocidos en su aspecto cristalóquímico. Con las coordenadas de la tabla 2.24 se comenzó tratando de construir tetraedros de Ge buscando oxígenos a una distancia entre 1.5 y 2 Å de los átomos de Ge (asumiendo Ge en coordinación 4). Los ángulos diedros O-Ge-O deben de ser cercanos a 109.47° en el caso de un tetraedro perfecto. También se consideró la posibilidad de coordinación 5 en el Ge, de modo que se buscó el poliedro de coordinación para ese caso (bipirámide trigonal), con las mismas distancias comprendidas entre 1.5 y 2 Å y ángulos O-Ge-O cercanos a 180 , 120 y 90° (ver figura 2.22)

FIGURA 2.22



El análisis de los átomos de Ge nos llevó a observar una coordinación octaédrica para el máximo de densidad electrónica (pico 6) etiquetado como "Ge". Además, las distancias "Ge"-O resultaron algo más grandes que el intervalo impuesto para construir los otros poliedros de Ge (picos 2, 3, 4 y 5). Como la coordinación octaédrica no se ha visto en Ge, y es característica del átomo de Fe, con ángulos característicos de 90 y 180° , y distancias "típicas" Fe-O de entre 1.8 y 2.3 Å; se asumió que el pico 6 debía realmente corresponder a un átomo de Fe. Por otro lado, el número de posiciones equivalentes para este pico 6, de acuerdo con la tabla 2.24, es 4. Con este nuevo esquema la fórmula estequiométrica cambia, ya que habrían entonces 4 átomos de Y (pico 1); 8 átomos de Ge (picos 2, 3, 4 y 5); 4 átomos de Fe (pico 6); y los demás picos corresponderían a un número de oxígenos acorde con la nueva estequiometría: como hay cuatro fórmulas en la celda unitaria ($Z = 4$), entonces la nueva fórmula resulta ser $FeYGe_2O_7$, que es justamente la fórmula estequiométrica de los compuestos del primer tipo estructural ($FeRGe_2O_7$ con $R = La, Pr, Nd, Gd$). El número de oxígenos en la nueva fórmula resulta ser 28, por lo que la suma de todas las posiciones equivalentes correspondientes a oxígenos (picos 7 a 26) deben de sumar 28. Puede notarse que gran cantidad de los picos 7 a 26 son espúreos, ya que la suma de todas sus posiciones equivalentes es 58, de los cuales 30 corresponderían a picos espúreos. Para la eliminación de

los "falsos oxígenos", se tomaron como "buenas coordenadas" aquellas que permitieron construir los poliedros de coordinación de los átomos de Ge y Fe existentes en la celda unitaria. Como las tierras raras siempre poseen poliedros de coordinación muy poco comunes, sólo se impuso la condición de distancias típicas R-O entre 2.3 y 3 Å. Con este procedimiento quedaron asignados como oxígenos los picos 7, 8, 9, 10, 11, 18, 22 y 24; quedando descartados los demás, que se consideraron espúreos.

Con la nueva fórmula química FeYGe_2O_7 para la fase de interés, se puede calcular nuevamente el número de fórmulas Z contenidas en la celda unitaria mediante la fórmula

$$Z = \frac{N_A \rho V}{w} \quad (2.137)$$

donde N_A es el número de Avogadro, $\rho = 4.8 \text{ g/cm}^3$ (medida experimentalmente de acuerdo con el método expuesto en el apartado 2.5); $V = 537.3 \text{ \AA}^3$ (volumen de la celda unitaria calculado de acuerdo con los resultados de la indexación por *TREOR* y dado en la tabla 2.10), finalmente, $w = 401.93 \text{ g/mol}$ es el peso de la fórmula FeYGe_2O_7 . Con estos valores Z es

$$Z = \frac{(6.022 / 10)(4.8)(537.3)}{401.93} = 3.86 \approx 4 \quad (2.138)$$

Este valor está de acuerdo con lo que se supuso en todo el proceso de solución de la estructura, ya que la desviación en 0.2 puede atribuirse al error experimental asociado a la medida de densidad, así como al contenido adicional de Ge que hizo pensar en una estequiometría FeYGe_3O_9 y "confirmada" por la técnica de *RBS* expuesta en el apartado 2.4 de este capítulo.

El excedente de Ge se puede explicar asumiendo la presencia de GeO_2 amorfo (y por eso indetectable por el método de polvos de difracción de rayos X: su efecto sería muy pequeño en comparación con una fase muy cristalina). La presencia de GeO_2 amorfo se sustentó finalmente, por el hecho de notar la presencia de material vitrificado en las paredes de los crisoles en los que se llevó a cabo la síntesis de los compuestos de este segundo tipo estructural. Bajo este nuevo esquema, el material analizado por la técnica *RBS* estaría constituido por



Finalmente, las coordenadas dadas en la tabla 2.24 (una vez eliminadas las coordenadas asociadas a máximos de densidad electrónica espúreos), se ajustaron por el método de Rietveld a los datos de difracción de neutrones (ya que al ser los rayos X poco sensibles a las coordenadas de los átomos de los oxígenos, no fue posible llegar a un ajuste que permitiera llegar a presentar una lista de distancias y ángulos útiles para calcular magnitudes asociadas a propiedades físicas de la fase de interés). Los resultados de los ajustes Rietveld de los patrones de difracción de neutrones y la discusión de la estructura se tratarán en el capítulo 3.

Referencias

1. B Millán M. *Difracción de Rayos X por el Método de Debije-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños en la celda unidad de los cristales*. Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, México D. F. (1991)
2. A A Kaminskii, B V Mill, A V Butashin, E L Belokoneva & K Kurbanov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **103**, 575 (1987)
3. O Jarchow, K H Klaska & H Schenk-Strauß. *Zeit. Kristall.* **172**, 159-166 (1985)
4. D E Appelman & H T Evans. *Indexing and Least-Squares Refinement of Powder Diffraction Data*, Washington D C: US Geological Survey (1973)
5. R Yvon, W Jeitschko & E Parthé. *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977)
6. R D Shannon. *Acta Cryst.*, **A 32**, 751-767 (1976)
7. L Bucio, C Cascales, J A Alonso & I Rasines. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2641-2653 (1996)
8. G Cressley & P F Schofield. *Powder Diffraction* **11** (1), Marzo 1996
9. J A Ibers & W C Hamilton, ed. *International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. IV: Revised and Supplementary Tables to Volumes II and III*. The Kynoch Press, Birmingham, England (1974), p. 47
10. *ibid.* Ref. 3, p. 61-66
11. J Ruvalcaba S. *Análisis elemental cuantitativo mediante técnicas nucleares de piezas arqueológicas*. Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias UNAM, México D. F. (1993)
12. L R Dolittle. *Nucl. Instrum. and Meth.* **9**, 344 (1985)
13. L R Dolittle. *Nucl. Instrum. and Meth.* **15**, 227 (1986)
14. P E Werner, L Eriksson & M Westdahl. *J. Appl. Cryst.* **18**, 367-370 (1985)
15. G S Smith & E Kahara. *J. Appl. Cryst.* **8**, 681-683 (1975)
16. P M DE Wolff. *J. Appl. Cryst.* **1**, 108-113 (1968)
17. Smith & Snyder. *J. Appl. Cryst.* **12**, 60 (1979)
18. C Giacovazzo. *Acta Cryst.* **A52**, 331-339 (1996)
19. A Altomare, M C Burla, G Cascarano, C Giacovazzo, A Guagliardi, A G G Moliterni & G Polidori *J. Appl. Cryst.* **29**, 341-345 (1996)
20. G S Pawley. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357-361 (1981)
21. A Le Bail, H Duroy & J L Fourquet. *Mater. Res. Bull.* **23**(3), 447-452 (1988)
22. H Toraya. *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440-447 (1986)
23. J Jansen, R Peschar & H Schenk. *J. Appl. Cryst.*, **25**, 231-236 (1992)
24. D S Sivia & W I F David. *Acta Cryst.* **A50**, 703-714 (1994)
25. J C Taylor. *Zeit. Krist.*, **176**, 183 (1986)
26. J C Taylor. *Zeit. Krist.*, **181**, 151 (1986)
27. J Rius, J F Piniella & C Miravilles eds. *Caracterización de Materiales: Avances Teóricos y Experimentales de la Metodología de la Difracción*. Textos Universitarios No. 21, CSIC, Madrid (1992), p. 155-185
28. J Rodríguez-Carvajal *1990 Abstracts of Satellite Meeting on Powder Diffraction of XVth Congr. Int. Union of Crystallography*. Toulouse, 1990, p 127
29. R A. Young (ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press (1993), p. 1.5

30. Hunds & Sievers. *CRYSTIN, Crystal Structure Information System* (Release 2.52/Jun. 90), University of Bonn (1990)
31. A Albinati & T M Willis. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 361-374 (1982)
32. C Giacovazzo, H L Monaco, D Viterbo, F Scordari, G Gilli, G Zanotti & M Catti. *Fundamentals of Crystallography*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, Oxford University Press (1992)
33. J Rodriguez-Carvajal. *Short Reference Guide of the program FullProf* (Version 3.0.0 Apr95-LLB-JRC), Laboratoire Leon Brillouin CEA-CNRS
34. *International Tables for Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry* (Theo Hahn ed.) The International Union Crystallography, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989), p 42
35. A Altomare, G Cascarano, C Giacovazzo, A Guagliardi, M C Burla, G Polidori & M Camalli. *SIRPOW 92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data*. *J. Appl. Cryst.* **27**, 435-436 (1994)
36. C Giacovazzo. *Acta Cryst.* **A33**, 933-944 (1977)
37. C Giacovazzo. *Acta Cryst.* **A36**, 362-372 (1980)
38. W I F David. *J. Appl. Cryst.* **20**, 316-319 (1987)
39. D Sayre. *Acta Cryst.* **S**, 60-65 (1952)
40. Don T Cromer & J P Mann. *Acta Cryst.* **A24**, 321-324 (1968)
41. *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol IV*. Kynoch Press, Birmingham, England (1974), table 2.2 A
42. H Hauptman & J Karle. *The Solution of the Phase Problem. I. The centrosymmetric crystal*. ACA Monograph No. 3. Polycrystal Book Service, New York (1953)
43. H Hauptman & J Karle. *Acta Cryst.* **9**, 45 (1956)
44. G Cascarano, C Giacovazzo & D Viterbo. *Acta Cryst.* **A43**, 22 (1987)
45. C Giacovazzo. *Acta Cryst.* **A32**, 958-966 (1976)
46. C Giacovazzo, M C Burla & G Cascarano. *Acta Cryst.* **A48**, 901-906 (1992)
47. W Cochran. *Acta Cryst.* **B**, 473-478 (1955)
48. R Von Mises. *Phys. Z.* **19**, 490-500 (1918)
49. G Cascarano, C Giacovazzo, M Camalli, R Spagna, M C Burla, A Nunzi & Polidori. *Acta Cryst.* **A40**, 278-283 (1984)
50. M C Burla, G Cascarano, C Giacovazzo, A Nunzi & G Polidori. *Acta Cryst.* **A43**, 370-374 (1987)
51. G Cascarano, C Giacovazzo, M C Burla, A Nunzi & G Polidori. *Acta Cryst.* **A40**, 389 (1984)
52. J Karle & H Hauptman. *Acta Cryst.* **9**, 635 (1956)
53. H Hauptman. *Rep. Prog. Phys.* 1427-1454 (1991)
54. L F Ten Eick. *Acta Cryst.* **A33**, 486-492 (1977)
55. P Main, S J Fiske, S E Hull, L Lessinger, G Germain, J P Declercq & M M Woolfson. *MULTANSO: a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*. University of York, England (1980)

Capítulo 3

Difracción de neutrones

El neutrón es una partícula sin carga eléctrica, de masa de $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (1838 veces más pesado que el electrón), con dimensiones de $1.2 \times 10^{-13} \text{ m} = 1.2 \text{ fermi}$ (del orden de la cienmilésima parte del tamaño atómico), espín $\frac{1}{2}$, una vida media de 1013 seg (un poco más de un cuarto de hora), y un momento dipolar magnético $\mu_n = -1.913$ magnetones nucleares ($\mu_n = -9.66 \times 10^{-27} \text{ amp}\cdot\text{m}^2$, que es 10^{48} veces más pequeño que el momento magnético terrestre). Este hecho es bastante sorprendente, ya que el neutrón es una partícula sin carga. Una explicación es que el neutrón pasa parte de su tiempo disociado en un protón y un mesón π negativo y, aunque los centros de sus respectivas cargas positiva y negativa coinciden, la distribución de carga negativa es más difusa; esto hace que el neutrón tenga la clase de momento magnético de una carga negativa girando (momento angular intrínseco de espín).

Cuando un neutrón se encuentra en un sistema con una temperatura de 20°C (293.6 K), en promedio tiene una energía $E = kT = 25.3 \text{ meV}$, lo que es equivalente a una velocidad de 7920 km/h y una longitud de onda de De Broglie de $\lambda = \frac{h}{mv} = 1.798 \text{ \AA}$. Esta longitud de onda es comparable con la distancia de separación entre los núcleos atómicos de los cristales, por lo que los neutrones con estas características permiten estudiar la estructura cristalina de los materiales a través de los fenómenos de *dispersión elástica nuclear* y *difracción*, de manera muy semejante a como se hace con rayos X.

Los neutrones con energías dentro del rango de 25 y 400 meV (longitudes de onda entre 1.8088 y 0.4522 \AA respectivamente) se conocen como neutrones "térmicos". Con estas energías, el neutrón frecuentemente es capaz de interactuar inelásticamente con sólidos, líquidos y gases, creando o aniquilando excitaciones de manera que cede o recibe una cantidad de energía que es más o menos equiparable a su energía inicial. Por lo tanto, mediante el fenómeno de *dispersión inelástica* del neutrón con la materia, es posible estudiar procesos dinámicos a nivel atómico en el sistema dispersante, a través de los espectros de energía de las excitaciones elementales.

Debido a su momento magnético de espín, el neutrón interactúa al encontrarse con los momentos magnéticos de los electrones de un átomo, dando lugar al fenómeno de *dispersión magnética*. Los efectos de interferencia son muy pronunciados en este caso, cuando los átomos tienen un momento magnético neto diferente de cero, ya sea por la contribución de los espines, o del movimiento orbital de los electrones. La contribución por dispersión magnética a las intensidades difractadas son generalmente pequeñas en comparación con la contribución debida a la dispersión nuclear. Sin embargo, cuando el cristal presenta un arreglo ordenado de los momentos magnéticos de algunos (o todos) sus átomos, las intensidades "magnéticas" pueden llegar a ser muy fuertes. Esto se verá más adelante en los capítulos 6 y 7.

Una de las características más particulares del neutrón es la siguiente: como su carga eléctrica es cero, puede penetrar muy profundamente la materia. Esto significa que el estudio de un material por difracción de neutrones suministra información proveniente del *volumen*, en tanto que en un estudio por difracción de rayos X, la información proviene de la *superficie* de la muestra. Estos análisis -suele decirse- provienen del "bulto" de la muestra. En contraste, en un extremo opuesto, se encuentra el caso de la difracción de electrones, donde al enfocar el haz en una zona muy pequeña del material -comúnmente $1 \mu\text{m}$ - la información que logra obtenerse es muy local (en los más modernos equipamientos de microscópios electrónicos de ultra-alta resolución, es posible hacer *micro-micro difracción* de tal modo que la información que se extrae viene de regiones tan pequeñas como 50 \AA).

Por último, como las longitudes de dispersión (en el caso de neutrones) varía irregularmente con el número atómico y con el número de masa del átomo que dispersa, es posible distinguir entre casi todos los elementos e isótopos de la tabla periódica. Además, también hay una muy buena sensibilidad a los átomos ligeros como el hidrógeno y el oxígeno.

3.1 Dispersión de neutrones térmicos y fórmula maestra

En un experimento, la manera de hacer interactuar a los neutrones con la materia es a través de un haz uniforme. Si ese haz incidente tiene un flujo Φ_0 (número de neutrones por unidad de área, por unidad de tiempo), entonces al llegar a la muestra, los neutrones que son dispersados hacia una dirección dada, son registrados por medio de un detector. Si el detector forma un ángulo 2θ con respecto a la dirección del haz incidente (figuras 3.1 y 3.2)

FIGURA 3.1

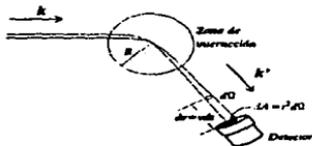
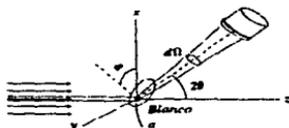


FIGURA 3.2



entonces, el número de neutrones por unidad de tiempo que son dispersados hacia el detector, abarcando un ángulo sólido $d\Omega$ es

$$\Phi_0 d\sigma = \Phi_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.1)$$

donde $d\sigma$ es la llamada *sección eficaz transversal efectiva* de dispersión, determinada completamente por el carácter de los centros dispersores. Si en el proceso de dispersión se pueden ignorar los efectos de estructura interna del centro dispersor, entonces la dispersión es *elástica* y el neutrón conserva la energía que tenía antes de interactuar. Los vectores de onda antes y después del proceso de dispersión k y k' respectivamente, con igual magnitud, definen las direcciones de los haces incidente y dispersado. De esta manera, se puede describir al neutrón por medio de una función de onda plana tanto antes como después del proceso de dispersión

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.2)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3)$$

Luego, a través de la *regla de oro de Fermi* se puede calcular la rapidez de transición $W_{i \rightarrow f}$, de que el neutrón incidente en el estado Ψ_i pase al estado Ψ_f , al ser dispersado

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \Psi_f^* V \Psi_i dV \right|^2 \rho_f(E) \quad (3.4)$$

En esta fórmula, V es el potencial de interacción que origina el cambio de estado del neutrón y $\rho_f(E)$ es la densidad de estados finales para el neutrón dispersado. La densidad de estados finales se puede calcular considerando que en el estado final, el neutrón es una partícula libre confinada en un volumen V , de modo que $dE_f = (\hbar^2 k' / m) dk'$. Con esto, la densidad de estados finales es

$$\rho_f(E) = \left(\frac{k'^2 d\Omega}{v \pi^2} \right) \frac{dk'}{dE} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{mk'}{\hbar^2} d\Omega \quad (3.5)$$

Como la ecuación 3.4 representa el número de transiciones de neutrones que pasan del estado k al estado "dispersado" k' por unidad de tiempo, es posible hacerla igual al número de neutrones dispersados por unidad de tiempo dado por la ecuación 3.1

$$\Phi_0 d\sigma = W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \Psi_f^* V \Psi_i dV \right|^2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{mk'}{\hbar^2} d\Omega \quad (3.6)$$

En esta ecuación, el flujo incidente ϕ_0 se puede poner en términos de parámetros conocidos de la siguiente manera

$$\Phi_0 = \rho_0 v_0 = \left(\frac{1}{L^3} \right) \left(\frac{\hbar k}{m} \right) \quad (3.7)$$

la densidad es $1/L^3$ ya que el volumen L^3 corresponde al espacio donde está definida la función de onda de un neutrón.

Finalmente la sección eficaz es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int V e^{i(k-k')\cdot r} dV \right|^2 \quad (3.8)$$

La ecuación anterior se conoce como *fórmula maestra* para la dispersión de neutrones. Nótese que cuando la dispersión es elástica $k = k'$. La validez de la fórmula maestra está relacionada con el intervalo de validez de la regla de oro de Fermi, que a su vez proviene de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo en mecánica cuántica. De acuerdo con esta teoría, si el potencial perturbativo V es débil, o si el tiempo de interacción es muy pequeño, o si se presentan las dos circunstancias, el tratamiento por teoría de perturbaciones resulta una buena aproximación (llamada primera aproximación de Born). En el caso de la interacción del neutrón con el núcleo, el potencial V correspondiente es muy fuerte y no se puede aplicar la regla de oro tomando en consideración ese potencial real. En su lugar, de manera fenomenológica, a fin de aplicar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, se usa un potencial llamado *pseudo potencial de Fermi*^{1,2} que es una función delta

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(r - r_0) \quad (3.9)$$

Este pseudopotencial representa un pozo esférico de radio tendiente a cero y profundidad infinita. Al calcular la *sección eficaz total* de dispersión usando este potencial se obtiene

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (3.10)$$

donde b es la *longitud de dispersión* del centro dispersor. El resultado anterior es exactamente el mismo que el que se obtiene cuando se trata el caso de un pozo de potencial esférico con un valor constante V_0 cuando $V(r) \leq b$ y cero para $V(r) > b$, es decir, el caso de una esfera impenetrable de radio $|b|$.³ En el tratamiento de la esfera impenetrable, si el potencial es repulsivo, b es positivo, y si el potencial es atractivo (como lo es en realidad), b puede ser negativo o positivo. Los detalles de la forma, profundidad y rango del potencial $V(r)$ determinan la magnitud y signo de b .⁴

3.2 Dispersión nuclear

En un material real, los átomos están distribuidos de acuerdo a una determinada composición *isotópica*. Como cada isótopo tiene una *longitud de dispersión* b característica, se toma el promedio $\langle b \rangle$ como representativo de la longitud de dispersión de los centros dispersores asociados a un átomo dado (suponiendo que no hay efectos de dispersión magnética). Dado que en un cristal, estos centros dispersores muestran un arreglo periódico en tres dimensiones, el promedio $\langle b \rangle$ será responsable de los efectos de interferencia que aparezcan en el fenómeno de difracción. En este caso la dispersión es *coherente* y la sección eficaz correspondiente será proporcional al cuadrado de $\langle b \rangle$.

Por otro lado, al tener el potencial desviaciones en torno al promedio con una distribución aleatoria, las longitudes de dispersión también tendrán unas desviaciones distribuidas aleatoriamente. Estas desviaciones no contribuyen a los efectos de interferencia y la sección eficaz por *dispersión incoherente*, será proporcional a la desviación cuadrática media de b . Entonces, si R_l define las posiciones de N_{dup} centros dispersores la sección eficaz será³

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle b \rangle^2 \left| \sum_{j=1}^{N_{dup}} e^{i(k \cdot R_j)} \right|^2 + N_{dup} \langle |b - \langle b \rangle|^2 \rangle \quad (3.11)$$

El primer término es la contribución por dispersión coherente y el segundo por dispersión incoherente. En un material cristalino, la sección eficaz por dispersión coherente predomina de manera muy notoria sobre la debida a la dispersión incoherente, por lo que en los cálculos que siguen, sólo se tomará en cuenta el efecto de la dispersión coherente.

Un átomo j de la celda unitaria l de un cristal, queda completamente identificado mediante el vector de posición R_{jl} de la siguiente manera

$$R_{jl} = R_l + r_j + u_j \quad (3.12)$$

el vector R_l indica la posición del origen de la celda l -ésima; r_j la posición del átomo j en la celda unitaria y u_j es el vector que describe el desplazamiento del átomo j en torno a su posición de equilibrio por efecto de la vibración térmica. De esta manera, el pseudo potencial de Fermi para la red cristalina adquiere la siguiente forma

$$V(R_j) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_l \sum_{j=1}^N \langle b_j \rangle \delta(r - R_l - r_j - u_j) \quad (3.13)$$

y la sección eficaz que se obtiene al usar la fórmula maestra (ecuación 3.8) considerando $Q = k - k'$, es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_l \sum_{j=1}^N \langle b_j \rangle e^{iQ \cdot (R_l + r_j + u_j)} \right|^2 \quad (3.14)$$

La condición para interferencia constructiva ocurre cuando $Q \cdot R_l = 2\pi \times (\text{entero})$, que es equivalente a las ecuaciones de Laue

$$\begin{aligned} Q \cdot a &= 2\pi h \\ Q \cdot b &= 2\pi k \\ Q \cdot c &= 2\pi l \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad Q \cdot R_l = 2\pi H \quad (3.15)$$

donde H es un vector definido en el espacio recíproco con componentes enteros h , k y l .

de esta manera la sección eficaz queda de la siguiente forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(2\theta) = \left| \sum_{\mathbf{H}} \left[\sum_{j=1}^N \langle b_j \rangle e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_j} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \right] \delta(2\pi \mathbf{H} - \mathbf{Q}) \right|^2 \quad (3.16)$$

el término entre paréntesis cuadrados es el factor de estructura nuclear denotado por $F_{\mathbf{H}}^{\text{nuc}}$

$$F_{\mathbf{H}}^{\text{nuc}} = \sum_{j=1}^N \langle b_j \rangle e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_j} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.17)$$

Como puede verse, para un determinado valor de 2θ hay interferencia constructiva por parte de todas las reflexiones hkl en las cuales se satisfacen las ecuaciones de Laue, donde la función delta de la ecuación 3.16 no es cero. La intensidad correspondiente a la reflexión $\mathbf{H} = (hkl)$, es proporcional a la sección eficaz, y si se toman en cuenta los efectos de absorción y el factor de Lorentz, la fórmula para la intensidad difractada por polvo policristalino está dada por

$$I_{\mathbf{hkl}}^{\text{nuc}} = \text{const.} \times L(2\theta_{\mathbf{hkl}}) A(2\theta_{\mathbf{hkl}}) m_{\mathbf{hkl}} |F_{\mathbf{hkl}}^{\text{nuc}}|^2 \quad (3.18)$$

donde $L(2\theta_{\mathbf{hkl}}) = 1/(\sin\theta_{\mathbf{hkl}} \cos 2\theta_{\mathbf{hkl}})$ es el factor de Lorentz, $A(2\theta_{\mathbf{hkl}})$ el factor de absorción, $m_{\mathbf{hkl}}$ la multiplicidad de la reflexión hkl y $F_{\mathbf{hkl}}^{\text{nuc}}$ el factor de estructura nuclear.

3.3 Dispersión magnética

La dispersión magnética se puede describir adecuadamente tomando en cuenta únicamente la interacción entre el momento magnético intrínseco del neutrón con los momentos magnéticos debidos a los espines y corrientes orbitales de los electrones desapareados del átomo que dispersa. La interacción magnética del neutrón con el núcleo atómico se puede ignorar debido a que el momento magnético de los nucleones es inversamente proporcional a su masa, es decir, es casi dos mil veces más pequeño (tres órdenes de magnitud) que el momento magnético del electrón. El momento magnético del neutrón es

$$\mu_{\text{neutron}} = -\gamma \left(\frac{e\hbar}{2m_{\text{proton}}} \right) \sigma = -\gamma \mu_N \sigma \quad (3.19)$$

donde $\gamma = 1.913$, σ es el operador de espín de Pauli (con valores propios +1 y -1) y entre paréntesis, lo que se define como un magnetón nuclear μ_N . Para el electrón se tiene

$$\mu_{\text{electron}} = -2 \left(\frac{e\hbar}{2m_{\text{electron}}} \right) s = -2\mu_B s \quad (3.20)$$

en este caso, s es el operador de momento angular de espín del electrón (con valores propios $+1/2$ y $-1/2$) y la cantidad entre paréntesis, el valor de un magnetón de Bohr μ_B .

El potencial de interacción magnética se puede escribir de la siguiente manera

$$V_{\text{magnet}}(r) = -\mu_{\text{neutron}} \cdot (\mathbf{B}_{\text{espín}} + \mathbf{B}_{\text{orbital}}) \quad (3.21)$$

El primer término representa la contribución debida al campo magnético originado por el momento magnético dipolar de espín $\mathbf{B}_{\text{espín}} = \nabla \times \mathbf{A}$, con el potencial vector \mathbf{A} dado por

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu_{\text{electron}} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) \quad (3.22)$$

donde $\hat{\mathbf{R}}$ es un vector unitario a lo largo de la línea que une la posición del neutrón con la del electrón.

El segundo término -que contiene la contribución orbital- está dado por la ley de Biot-Savart, con \mathbf{p} el momento lineal orbital del electrón

$$\mathbf{B}_{\text{orbital}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{i d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{-2\mu_B \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{R}}}{\hbar R^2} \right) \quad (3.23)$$

Las transformadas de Fourier de las expresiones para $\mathbf{B}_{\text{espín}}$ y $\mathbf{B}_{\text{orbital}}$ se pueden obtener haciendo uso de las expresiones

$$\mathcal{J}\{\nabla \times \mathbf{B}\} = i\mathbf{q} \times \mathcal{J}\{\mathbf{B}\} \quad (3.24)$$

$$\mathcal{J}\{\nabla G\} = i\mathbf{q}\mathcal{J}\{G\} \quad (3.25)$$

$$\mathcal{J}\left\{\frac{1}{R}\right\} = \frac{1}{2\pi^2 q^2} \quad (3.26)$$

y que

$$\frac{\hat{\mathbf{R}}}{R^2} = -\nabla\left(\frac{1}{R}\right) \quad (3.27)$$

entonces

$$\mathcal{J}\{\mathbf{B}_{\text{espín}} + \mathbf{B}_{\text{orbital}}\} = -\frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi^3} \left[\hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{q}}) - \frac{i}{\hbar q} \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{q}} \right] \quad (3.28)$$

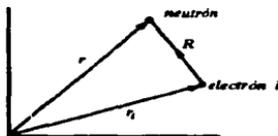
por lo que el potencial de interacción magnética es

$$V_{\text{magnet}}(r) = -\gamma \mu_N \frac{\mu_0 \mu_B}{4\pi^3} \sigma \cdot \int \left[\hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{q}}) - \frac{i}{\hbar q} \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{q}} \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} d^3q \quad (3.29)$$

Para el caso de N_p electrones desapareados, el vector R que define la distancia entre el neutrón y el electrón i es (tomando la aproximación de que $r - r_i \cong r - r_j$ para todos los electrones desapareados)

$$R = r - r_i \quad (3.30)$$

FIGURA 3.3



y por lo tanto, el potencial de interacción es la superposición de las contribuciones de todos los electrones desapareados

$$V_{ns} = -\gamma\mu_N \frac{\mu_0\mu_B}{4\pi^3} \sigma \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \int \left[\hat{q} \times (s, \times \hat{q}) - \frac{i}{\hbar q} p_i \times \hat{q} \right] e^{i\hat{q} \cdot R} d^3q \quad (3.31)$$

Introduciendo este potencial en la fórmula maestra, y sustituyendo $r = R + r_i$ en las funciones de onda del neutrón para antes y después de la interacción

$$\langle k' | V_{ns} | k \rangle = -\gamma\mu_N \frac{\mu_0\mu_B}{4\pi^3} \sigma \cdot \int \sum_{i=1}^{N_p} \left[\hat{q} \times (s, \times \hat{q}) - \frac{i}{\hbar q} p_i \times \hat{q} \right] e^{i(\hat{q} \cdot R)} e^{i\hat{q} \cdot r_i} d^3R d^3q \quad (3.32)$$

Al integrar el primer factor exponencial con respecto a R se obtiene una delta de Dirac

$$\langle k' | V_{ns} | k \rangle = -\gamma\mu_N \mu_0 2\mu_B \sigma \cdot \int \sum_{i=1}^{N_p} \left[\hat{q} \times (s, \times \hat{q}) - \frac{i}{\hbar q} p_i \times \hat{q} \right] e^{i\hat{q} \cdot r_i} \delta(\hat{q} + Q) d^3q \quad (3.33)$$

Finalmente, sustituyendo los valores de los momentos magnéticos dados por las ecuaciones 3.19 y 3.20 se obtiene

$$\langle k' | V_{ns} | k \rangle = -4\pi\gamma r_0 \frac{\hbar^2}{2m_p} \sigma \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \left(\hat{Q} \times (s, \times \hat{Q}) + \frac{i}{\hbar Q} p_i \times \hat{Q} \right) e^{i\hat{Q} \cdot r_i} \quad (3.34)$$

r_0 es el radio clásico del electrón, y es igual a $\mu_0 e^2 / (4\pi m_e) = 2.818 \times 10^{-15} m$. La llamada *amplitud de dispersión magnética* se define tal que su cuadrado es la expresión dada por la fórmula maestra (ecuación 3.8). Como la dispersión es elástica ($k = k'$), y como las masas del protón y del neutrón son casi iguales; la amplitud α_M se puede escribir así

$$\alpha_M = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle k' | V_{mag} | k \rangle = -p\sigma \cdot \sum_{i=1}^{N_s} \left(\hat{Q} \times (2s_i \times \hat{Q}) + \frac{2i}{\hbar Q} p_i \times \hat{Q} \right) e^{iQ \cdot r_i} \quad (3.35)$$

con $p = \frac{1}{2} \gamma r_0 = 0.2696 \times 10^{-14} m$. El valor de p representa la amplitud de dispersión para $Q = 0$ (esto es: para el momento magnético de una carga distribuida en un punto) y para un valor de ese momento magnético de $1 \mu_B$. Es importante notar que este valor para α_M es casi del mismo orden de magnitud que la longitud de dispersión nuclear (b), que fluctúa entre 0.2 y $1.2 \times 10^{-14} m$. Por lo tanto, la dispersión magnética puede observarse fácilmente, sobre todo si la muestra contiene iones de tierras raras (donde es típico encontrar momentos magnéticos del orden de $10 \mu_B$, en cuyo caso las reflexiones magnéticas podrían llegar a ser más fuertes que las nucleares).

Los dos términos de la ecuación 3.35 se pueden escribir como

$$\sum_{i=1}^{N_s} \hat{Q} \times (2s_i \times \hat{Q}) e^{iQ \cdot r_i} = \hat{Q} \times \left[\left\{ - \sum_{i=1}^{N_s} 2s_i e^{iQ \cdot r_i} \right\} \times \hat{Q} \right] \quad (3.36)$$

$$\sum_{i=1}^{N_s} \frac{2i}{\hbar Q} (p_i \times \hat{Q}) e^{iQ \cdot r_i} = \frac{i}{\hbar Q} \left(\sum_{i=1}^{N_s} p_i e^{iQ \cdot r_i} + e^{iQ \cdot r_i} p_i \right) \times \hat{Q} \quad (3.37)$$

El término entre llaves de la ecuación 3.36 puede identificarse como la transformada de Fourier de la densidad de espines de los electrones desapareados; entonces, la magnetización de espín -en magnetones de Bohr- se reduce a funciones delta de Dirac de la siguiente manera

$$M_{spin}(r) = -\mathcal{F}^{-1} \left\{ \sum_{i=1}^{N_s} 2s_i e^{iQ \cdot r_i} \right\} = - \sum_{i=1}^{N_s} 2s_i \delta(r - r_i) \quad (3.38)$$

De modo análogo,

$$\nabla \times M_{orbital}(r) + \nabla \Phi(r) = J(r) \quad (3.39)$$

y puesto que la densidad de corriente orbital se puede escribir como

$$J_{orbital}(r) = -\frac{e}{2m_s} \sum_{i=1}^{N_s} \{ p_i \delta(r - r_i) + \delta(r - r_i) p_i \} \quad (3.40)$$

entonces⁶

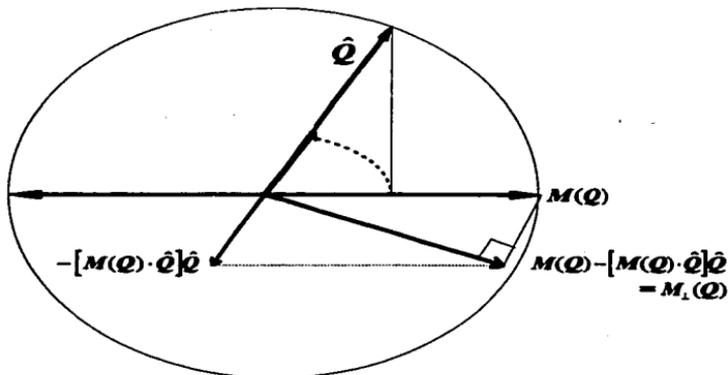
$$\sum_{i=1}^{N_Q} \frac{2i}{N_Q} (\mathbf{p}_i \times \hat{\mathbf{Q}}) e^{iQ\eta} = \hat{\mathbf{Q}} \times (-M_{\text{orbital}}(\mathbf{Q})) \times \hat{\mathbf{Q}} \quad (3.41)$$

Con la definición de la transformada de Fourier de la densidad de magnetización total $\mathbf{M}(\mathbf{Q}) = M_{\text{orbital}}(\mathbf{Q}) + M_{\text{spin}}(\mathbf{Q})$, la ecuación 3.35 se simplifica considerablemente

$$\mathbf{a}_M = p\sigma \cdot [\hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{M}(\mathbf{Q}) \times \hat{\mathbf{Q}})] = p\sigma \cdot [\mathbf{M}(\mathbf{Q}) - (\mathbf{M}(\mathbf{Q}) \cdot \hat{\mathbf{Q}})\hat{\mathbf{Q}}] \quad (3.42)$$

el término entre corchetes, por construcción, es la componente perpendicular de la magnetización $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$ al vector $\hat{\mathbf{Q}}$, como puede verse en la figura 3.4

FIGURA 3.4



En la ecuación para la amplitud de dispersión magnética, quedaría por escribir explícitamente la expresión para $M(Q)$, que es la transformada de Fourier del vector densidad de magnetización total

$$M(Q) = \int M(r) e^{iQ \cdot r} d^3r \quad (3.43)$$

La dependencia de la amplitud de dispersión magnética a_M (ec. 3.42) de la orientación de $M(Q)$ con respecto al vector de dispersión Q , ofrece la posibilidad de determinar tanto la amplitud como la orientación del momento magnético de un átomo dado.

En la aproximación dipolar, la amplitud de dispersión magnética se puede escribir tal que $M(Q)$ se exprese en términos de los factores de dispersión tanto de espín $f_{\text{espín}}(Q)$ como orbital $f_{\text{orbital}}(Q)$, de la siguiente forma

$$a_M = p\sigma \cdot M_{\perp}(Q) = -p\sigma \cdot [2Sf_{\text{espín}}(Q) + Lf_{\text{orbital}}(Q)]_{\perp} \quad (3.44)$$

S y L son los momentos angulares totales tanto de espín como orbital (en magnetones de Bohr). La ecuación 3.42 es una buena aproximación para los iones magnéticos $3d$ (es decir: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu). Para las tierras raras $4f$ (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Tm) o iones actínidos $5f$ (Pa, U...), resulta adecuado utilizar el esquema de acoplamiento *Russell-Saunders*. Si g es el factor de Landé entonces

$$[2Sf_{\text{espín}}(Q) + Lf_{\text{orbital}}(Q)]_{\perp} = f_{\text{total}}(Q) g J_{\perp} \quad (3.45)$$

ya la amplitud de dispersión magnética será

$$a_M = -pgf_{\text{total}}(Q)\sigma \cdot J_{\perp} \quad (3.46)$$

La magnitud del vector de dispersión Q es $4\pi s$ con $s = \frac{\lambda \sin \theta}{\lambda}$; y cuando Q es cero $f_{\text{total}}(Q) = 1$. Este factor de dispersión magnético total depende de la distribución de los electrones despareados. Si la distribución es muy extensa con respecto al radio del átomo, $f_{\text{total}}(Q)$ decaerá muy rápidamente con $\frac{\lambda^2 \theta^2}{4}$. Para grandes valores del ángulo de dispersión, el valor de $f_{\text{total}}(Q)$ se irá haciendo cero rápidamente.

Los factores de dispersión magnéticos se calculan en términos de funciones de Bessel de orden cero, más términos de orden superior. Generalmente es suficiente calcular $f_{\text{total}}(Q)$ como⁷

$$f_{\text{total}}(Q) = \langle j_0(Q) \rangle \cong Ae^{-ax^2} + Be^{-bx^2} + Ce^{-cx^2} + D \quad (3.47)$$

En la práctica, el factor de dispersión usando la función de Bessel de orden cero, puede aproximarse bastante bien por medio de la suma de tres funciones gaussianas más una constante, de manera análoga a como se procede en el caso de los factores de dispersión para rayos X. Los coeficientes (o parámetros de ajuste) A , a , B , b , C , c y D se pueden encontrar para los distintos iones en las tablas internacionales⁷.

En la aproximación dipolar, el factor de dispersión magnético se calcula como

$$f_{total}(\mathbf{Q}) = \langle j_0(\mathbf{Q}) \rangle + c_2 \langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle \quad (3.48)$$

donde $\langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle$ se puede representar también como la suma de tres funciones gaussianas más un término cuadrático en s (las constantes A , a , B , b , C , c y D también se encuentran en las tablas internacionales para este caso)

$$\langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle \cong Ae^{-as^2} + Be^{-bs^2} + Ce^{-cs^2} + Ds^2 \quad (3.49)$$

La sección eficaz para el caso de dispersión magnética, puede calcularse de la siguiente forma cuando los neutrones no están polarizados

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = \langle \sigma^+ | a_M | \sigma \rangle^2 = p^2 g^2 f_{total}^2(\mathbf{Q}) \langle \sigma^+ | \sigma \cdot \mathbf{J}_\perp | \sigma \rangle^2 \quad (3.50)$$

pero

$$\langle \sigma^+ | \sigma \cdot \mathbf{J}_\perp | \sigma \rangle^2 = \langle J_\perp^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle J^2 \rangle = \frac{2}{3} J(J+1) \quad (3.51)$$

Entonces la sección eficaz de dispersión magnética es

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} = \langle \sigma^+ | a_M | \sigma \rangle^2 = \frac{2}{3} p^2 g^2 f_{total}^2(\mathbf{Q}) J(J+1) \quad (3.52)$$

Un átomo j en la celda unitaria cristalográfica l , queda completamente identificado mediante el vector de posición \mathbf{R}_j de la siguiente manera

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j \quad (3.53)$$

el vector \mathbf{R}_l indica la posición del origen de la celda l ; \mathbf{r}_j la posición del átomo j en esa celda unitaria y \mathbf{u}_j es el vector que describe el desplazamiento del átomo j en torno a su posición de equilibrio por efecto de vibración térmica. Por otro lado, los momentos magnéticos no necesariamente tienen la misma periodicidad que la celda unitaria química, sino que en general, la periodicidad de los momentos magnéticos quedará descrita mediante una *celda unitaria magnética* con las mismas dimensiones o un múltiplo entero más grande en volumen que la celda unitaria química. El potencial de interacción magnética entre un átomo y el neutrón (ecuación 3.31), se extiende al caso de un cristal de la siguiente forma

$$V_{mag} = \sum_l \sum_{j=1}^N V_j \mathcal{S}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l^{mag} - \mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j) \quad (3.54)$$

donde \mathbf{R}_l^{mag} define el origen de la celda unitaria magnética l . La primer suma es sobre todas las celdas magnéticas.

La amplitud de dispersión magnética correspondiente al cristal es entonces

$$a_M = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' \sigma' | V_{\text{mag}} | \mathbf{k} \sigma \rangle = p \sum_{l=1}^{celdas} \sum_{j=1}^N (\mathbf{m}_j)_\perp f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l^{\text{mag}} + \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)} \quad (3.55)$$

La condición de Laue para interferencia constructiva, en el caso magnético, va a ser cuando $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i^{\text{mag}} = 2\pi \times (\text{entero})$, sólo que el vector que definía la periodicidad de la red en la red recíproca -el vector \mathbf{H} (relacionado con el vector \mathbf{R}_i)-, ahora es el nuevo vector $\mathbf{H} + \mathbf{K}$. Por lo tanto las ecuaciones de Laue son

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi h \\ \mathbf{Q} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi k \quad \longrightarrow \quad \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i^{\text{mag}} = 2\pi(\mathbf{H} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{R}_i^{\text{mag}} \\ \mathbf{Q} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi l \end{aligned} \quad (3.56)$$

El vector \mathbf{K} se llama *vector de propagación*, y puede definirse como sigue: cuando el momento magnético \mathbf{m}_j de un átomo j en la celda l , se expresa a través del momento magnético del átomo correspondiente en la celda $l=0$, mediante la ecuación

$$\mathbf{m}_j = \mathbf{m}_0 e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_l} \quad (3.57)$$

entonces se dice que la estructura magnética tiene el vector de propagación \mathbf{K} . El vector \mathbf{K} define entonces la periodicidad de los momentos magnéticos. En el caso más general, una estructura magnética dada se caracteriza por varios vectores de propagación, y la fórmula que relaciona los momentos magnéticos de un átomo en la celda l con su correspondiente en la celda $l=0$ es

$$\mathbf{m}_j = \sum_{\mathbf{K}_L} (\mathbf{m}_0)_{\mathbf{K}_L} e^{-2\pi i \mathbf{K}_L \cdot \mathbf{R}_l} \quad (3.58)$$

un tratamiento más detallado de los vectores de propagación se hará en el capítulo 5.

El nuevo vector $\mathbf{H} + \mathbf{K}$ que aparece en las ecuaciones de Laue (3.56), tiene como componentes los enteros h , k y l , que serán los nuevos índices a usar, para el caso de difracción de estructuras magnéticas. Con la condición de Laue, la amplitud de dispersión magnética es

$$a_M = p \sum_{j=1}^N (\mathbf{m}_j)_\perp f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi(\mathbf{H} + \mathbf{K})) = F_{\text{mag}} \delta(\mathbf{Q} - 2\pi(\mathbf{H} + \mathbf{K})) \quad (3.59)$$

que por definición, es la componente perpendicular del *factor de estructura magnético* multiplicado por una delta de Dirac. Una manera alternativa de escribir la ecuación 3.59 es

$$F_{\text{mag}\perp} = p \sum_{j=1}^N [\hat{\mathbf{Q}}(\hat{\mathbf{m}}_j \cdot \hat{\mathbf{Q}}) - \hat{\mathbf{m}}_j]_{\perp} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j} \quad (3.60)$$

que se justifica mediante la construcción geométrica de la figura 3.4. Es necesario remarcar que la delta de Dirac en la ecuación 3.59 impone que Q esté dado por

$$Q = 2\pi(H + K) \quad (3.61)$$

que es la condición para interferencia constructiva. La sección eficaz se puede obtener con el cuadrado de la amplitud de dispersión (ecuación 3.59)

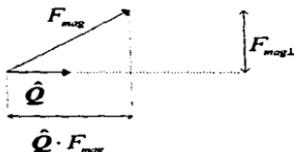
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} = |F_{\text{mag},L}|^2 \delta(Q - 2\pi(H + K)) \quad (3.62)$$

La intensidad difractada -proporcional a la sección eficaz- incluyendo el factor de Lorentz y el hecho de que se tiene el caso de una muestra en polvo (con cristalitas orientados al azar), está dada por

$$I_{\text{hkl}}^{\text{mag}} = |F_{\text{mag},L}|^2 \frac{1}{2 \cos \theta \text{sen}^2 \theta} \quad (3.63)$$

Esta fórmula puede escribirse de otra manera, haciendo uso de la figura 3.5

FIGURA 3.5



por el teorema de Pitágoras

$$|F_{\text{mag},L}|^2 = |F_{\text{mag}}|^2 - (\hat{Q} \cdot F_{\text{mag}})^2 \quad (3.64)$$

La intensidad sería entonces

$$I_{\text{hkl}}^{\text{mag}} = \left[|F_{\text{mag}}|^2 - (\hat{Q} \cdot F_{\text{mag}})^2 \right] \frac{1}{2 \cos \theta \text{sen}^2 \theta} \quad (3.65)$$

donde el factor de estructura magnético F_{mag} estaría dado por

$$F_{\text{mag}} = \rho \sum_{j=1}^N m_j f_j(Q) e^{i\alpha_j} e^{-i\alpha_j} \quad (3.66)$$

con $Q = 2\pi(H + K)$.

La fórmula para la intensidad magnética difractada dada por la ecuación 3.65, fue empleada en el programa que figura en el apéndice 2, para calcular espectros de difracción magnética, con el fin de probar los modelos de estructuras magnéticas que aparecen planteados en los capítulos 6 y 7.

3.4 Difractómetros de neutrones

Los experimentos de difracción de neutrones reportados en este trabajo, se efectuaron en tres laboratorios: el *Centre d'Etudes Nucléaires e Institut Max Von Laue - Paul Langevin* ambos en Grenoble, Francia; y en el Centro de Energía Nuclear (*Kernforschungsanlage*) de Jülich, Alemania. Las características de los difractómetros se citan a continuación.

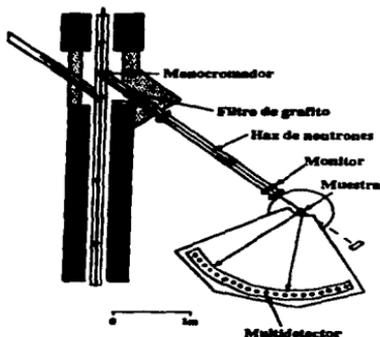
Difractómetro DNS (Centre d'Etudes Nucléaires)

Este difractómetro recibe un haz de neutrones del reactor *Siloé*, y mediante un monocromador se selecciona la longitud de onda adecuada al experimento (en nuestro trabajo se usó un monocromador de *Cu* para tener una longitud de onda $\lambda = 1.344 \text{ \AA}$). El difractómetro tiene un multidetector constituido por 800 pequeños detectores que cubren un intervalo angular en 2θ de 80° .

*Difractómetro D1B (Institut Max Von Laue - Paul Langevin)*⁸

Este difractómetro de dos ejes fue diseñado desde un principio para estudiar estructuras magnéticas (figura 3.6).

FIGURA 3.6
Difractómetro D1B



La mejor resolución se obtiene a bajos ángulos, donde por lo común aparecen las reflexiones magnéticas. Tres monocromadores de grafito pirolítico (002) se utilizan para

enfocar el haz de neutrones en la muestra y con un flujo de $6.5 \times 10^6 \frac{\text{neutrones}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$. La longitud de onda que se consigue para el haz de neutrones térmicos es de $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ (puede tenerse un haz con una longitud de onda de $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ usando un monocromador de germanio(311), pero el flujo en la muestra disminuye a $0.4 \times 10^6 \frac{\text{neutrones}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$). El criostato diseñado especialmente para este difractómetro contribuye con una señal de fondo muy pequeña y permite llegar a temperaturas tan bajas como 1.5 K.

La sección transversal del haz máxima es de $5 \times 2 \text{ cm}^2$ y el intervalo angular registrable en 2θ es de -20° hasta 144° . Por lo general, la cantidad de muestra que se requiere para un buen experimento es tal que ocupe unos 3 cm^3 en volumen.

El multidetector de ^3He es un elemento curvo (radio de curvatura = 1.525 m) provisto de un sistema de multielectrodos que son 400 celdas activas, y cubren un intervalo angular de 80° en 2θ ($\Delta 2\theta = 80^\circ/400 = 0.2^\circ$). Variando la posición del arco multidetector se puede cubrir un intervalo desde -20° hasta 144° en 2θ . El ruido de fondo que se registra en cada celda activa es de 5 cuentas por hora.

Difractómetro D2B (Institut Max Von Laue - Paul Langevin)⁸

Este difractómetro de alta resolución y de dos ejes, tiene un monocromador primario de germanio (115) que desvía el haz hacia un monocromador secundario que permite disponer de seis longitudes de onda, según la orientación del monocromador primario: Ge (557), $\lambda = 1.051 \text{ \AA}$; Ge (337), $\lambda = 1.277 \text{ \AA}$; Ge (551), $\lambda = 1.464 \text{ \AA}$; Ge (335), $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ (longitud de onda óptima); Ge (331), $\lambda = 2.398 \text{ \AA}$ y Ge (113), $\lambda = 3.152 \text{ \AA}$. Para la longitud de onda óptima ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) el flujo en la muestra es del orden de $10^6 \frac{\text{neutrones}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ (en alta resolución) y de $10^7 \frac{\text{neutrones}}{\text{cm}^2 \text{ seg}}$ en modo de alta intensidad. La alta resolución del difractómetro D2B se debe al gran ángulo (135°) con que el monocromador secundario desvía el haz, es decir, para $2\theta = 135^\circ$ se tiene

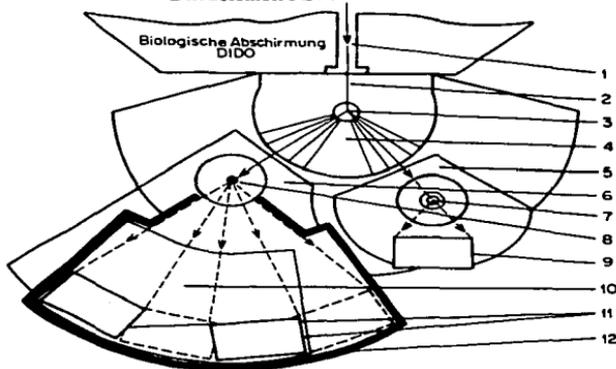
$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \frac{1}{2} \cot \theta \times \Delta 2\theta = 0.2071 \times 2\theta \quad (3.67)$$

El modo en que se registran las cuentas en el D2B, es mediante 64 detectores que están solidarios entre sí y separados a intervalos regulares de 2.5° en 2θ . Cuando comienza el registro, los detectores dan pasos de $\Delta 2\theta = 0.025^\circ$. Por lo general les lleva 30 minutos dar los 100 pasos necesarios para cubrir los 2.5° que lo separaban de la posición inicial del detector vecino. En ese momento, el barrido termina y los detectores vuelven a sus posiciones iniciales para comenzar un nuevo barrido a fin de mejorar la estadística de cuentas. Después de un número determinado de ciclos -según la muestra- se obtiene el espectro completo. Con el dispositivo de detectores mencionado anteriormente se puede abarcar un intervalo angular desde 5° hasta 165° en 2θ .

Diffractómetro SV7 (Centro de Energía Nuclear -Kernforschungsanlage- de Jülich)°

El haz de neutrones térmicos proviene del reactor *DIDO* (figura 3.7). Mediante un monocromador (3), el haz es dividido y repartido hacia dos difractómetros: uno para monocristales (5) y el otro para muestras en polvo (6). El difractómetro de polvos recibe el haz de neutrones por medio de un monocromador de Ni (220). El ángulo $2\theta_{10}$ con que este monocromador desvía el haz puede variarse desde 36° hasta 56° .

FIGURA 3.7
Diffractómetro SV7



El máximo flujo que se puede obtener en la muestra (8) es de 3×10^6 $\frac{\text{neutrones}}{\text{cm}^2 \text{seg}}$. La longitud de onda disponible (variable) es de $\lambda = 1.20 \text{ \AA}$, y el intervalo que se puede cubrir en 2θ es desde 0° hasta 90° con un intervalo mínimo en 2θ de 0.025° .

El sistema de detección consiste en dos bloques (11) con detectores lineales de centelleo posicionales que se mueven a la posición final de medición (como se muestra en líneas punteadas en la figura 3.7). Los detectores pueden variar su distancia a la muestra, variando con ello la resolución del difractómetro. Los mejores valores para $\Delta d/d$ son de 0.01 (para $2\theta = 10^\circ$) y 0.001 (para $2\theta = 90^\circ$) en un intervalo continuo. La cantidad de muestra necesaria para experimentos en este difractómetro es de entre 1 y 2 cm^3 de volumen. El difractómetro dispone de un crióstato que permite trabajar con temperaturas desde 0.5 hasta 300 K.

3.5 Refinamiento de espectros de difracción por el método de Rietveld

El método de Rietveld es un método de ajuste por el método de mínimos cuadrados que minimiza la expresión

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (3.67 a)$$

donde y_i^{obs} son las cuentas graficadas en el eje vertical del patrón de difracción obtenido experimentalmente en función del ángulo 2θ , y y_i^{calc} es el valor calculado de ese mismo número de cuentas, en función de 2θ de acuerdo con la siguiente fórmula

$$y_i^{calc} = S \sum_{hkl} m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta - 2\theta_{hkl}) + B, \quad (3.67 b)$$

donde S es el factor de escala, m_{hkl} el factor de multiplicidad de los planos hkl , LP_{hkl} el factor de Lorentz y polarización, F_{hkl} el factor de estructura, Ω la función que describe los contornos de las reflexiones, y B , es el término que describe el fondo del patrón de difracción. El método que fue propuesto originalmente por Rietveld¹⁰ para datos de difracción de neutrones, minimiza la expresión (3.67 a) buscando los mejores valores de los siguientes parámetros (en el orden en el que secuencialmente se ajustan):

- | | |
|---|--|
| 1. cero del goniómetro | 6. parámetros de momentos magnéticos (*) |
| 2. factor de escala | 7. factores de temperatura isotrópicos |
| 3. parámetros reticulares | 8. factores de temperatura anisotrópicos |
| 4. tres primeros coeficientes del fondo | 9. factores de ocupación (**) |
| 5. coordenadas cristalográficas | 10. parámetros de semianchura de pico |

(*) en el caso de estructuras magnéticas, (**) no se refinan si la fase es estequiométrica.

3.6 Refinamiento de la estructura cristalina de dos representantes de la primera serie: FePrGe₂O₇ y FeLaGe₂O₇. Observaciones sobre algunos aspectos de las estructuras y la teoría de valencias de enlace

Condiciones experimentales

Los experimentos de difracción de neutrones a temperatura ambiente en estos dos compuestos se realizaron en el difractoro *DN5* del *Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble*. La longitud de onda de los neutrones ($\lambda = 1.344 \text{ \AA}$) fue seleccionada mediante el uso de un monocromador de *Cu*. El rango cubierto en 2θ fue desde 10° hasta 90° con registros tomados a intervalos $\Delta 2\theta$ de 0.1° . El tiempo de conteo fue de aproximadamente 4 horas usando aproximadamente 6 g de muestra.

Refinamiento estructural por el método de Rietveld

El ajuste de los patrones de difracción se llevó a cabo mediante el programa *FULLPROF*¹¹, escogiéndose para el ajuste adecuado de los contornos de las reflexiones la función Pseudo-Voigt (fórmula 2.77, capítulo 2).

Las longitudes de dispersión promedio $\langle b \rangle$ para La, Pr, Fe, Ge y O necesarias para calcular el factor de estructura por dispersión nuclear (ecuación 3.17) fueron respectivamente: 8.24, 4.45, 9.54, 8.193 y 5.805 fm.

Los parámetros ajustados por el método de Rietveld fueron: cero en 2θ , factor de escala, coeficientes de fondo, parámetros reticulares, parámetros del contorno y semianchura de pico (para la función pseudo Voigt), coordenadas cristalográficas de los átomos y, factores de temperatura isotrópicos (para el átomo de Pr se llegaron a ajustar los factores de temperatura anisotrópicos, y en la muestra $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ los factores térmicos isotrópicos de los siete átomos de oxígeno se sujetaron a constricciones para adoptar un solo valor en el ajuste). En cada caso, los valores iniciales para las posiciones de los átomos fueron los mismos que los reportados para el compuesto isotópico $\text{GaGdGe}_2\text{O}_7$ y con el mismo grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14).¹²

Los resultados del refinamiento por el método de Rietveld de las muestras $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ se presentan en las tablas 3.1 y 3.2.

TABLA 3.1
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$

| | | | | |
|---------------------------|------------|-------------|------------|----------|
| Parámetros independientes | 53 | | | |
| Número de reflexiones | 694 | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | 7.308(1) | | | |
| b (Å) | 6.665(2) | | | |
| c (Å) | 13.069(4) | | | |
| β (°) | 117.3(1) | | | |
| V (Å ³) | 566.0(2) | | | |
| D (g/cm ³) | 5.30 | | | |
| peso fórmula (gr/mol) | 451.93 | | | |
| Coordenadas atómicas | x | y | z | B_{eq} |
| <i>La</i> | 0.7599(19) | 0.1477(19) | 0.0189(9) | 0.97(25) |
| <i>Fe</i> | 0.7913(14) | 0.4014(17) | 0.2682(8) | 0.52(18) |
| <i>Ge1</i> | 0.7863(19) | 0.6544(16) | 0.0419(9) | 0.62(17) |
| <i>Ge2</i> | 0.2919(18) | 0.4050(17) | 0.2155(11) | 0.62(17) |
| <i>O(1)</i> | 0.5873(26) | 0.8130(26) | 0.0120(13) | 0.52(12) |
| <i>O(2)</i> | 0.7788(23) | 0.1064(22) | 0.2181(14) | 0.52(12) |
| <i>O(3)</i> | 0.5543(21) | 0.3649(24) | 0.2995(13) | 0.52(12) |
| <i>O(4)</i> | 0.0038(25) | 0.3284(26) | 0.4160(14) | 0.52(12) |
| <i>O(5)</i> | 0.7518(27) | -0.0083(19) | 0.4221(16) | 0.52(12) |
| <i>O(6)</i> | 0.8098(25) | 0.4652(24) | 0.1316(15) | 0.52(12) |
| <i>O(7)</i> | 0.1584(23) | 0.1749(25) | 0.1882(15) | 0.52(12) |
| Factores de mérito | | | | |
| R_p | 3.52 | | | |
| R_{wp} | 4.77 | | | |
| R_{exp} | 1.19 | | | |
| χ^2 | 16.10 | | | |
| R_{Bragg} | 5.12 | | | |

TABLA 3.2
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de FePrGe₂O₇

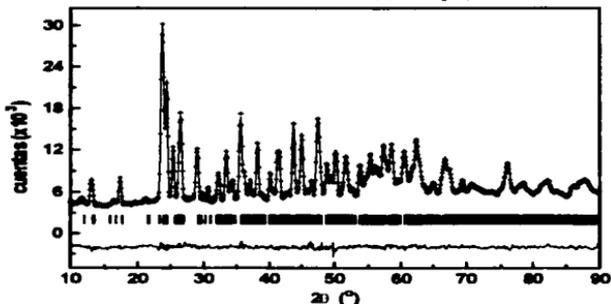
| | | | | |
|-------------------------------|------------|-------------|------------|-----------------------|
| Parámetros independientes | 65 | | | |
| Número de reflexiones | 679 | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| <i>a</i> (Å) | 7.2422(7) | | | |
| <i>b</i> (Å) | 6.6361(6) | | | |
| <i>c</i> (Å) | 12.986(1) | | | |
| β (°) | 117.13(5) | | | |
| <i>V</i> (Å ³) | 555.44(1) | | | |
| <i>D</i> (g/cm ³) | 5.43 | | | |
| peso fórmula (g/mol) | 453.93 | | | |
| Coordenadas atómicas | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B_{eq}</i> |
| <i>Pr</i> | 0.7608(22) | 0.1468(16) | 0.0239(10) | 1.43(24) * |
| <i>Fe</i> | 0.7891(8) | 0.4008(8) | 0.2668(5) | 0.87(11) |
| <i>Ge1</i> | 0.7857(10) | 0.6551(8) | 0.0404(5) | 0.49(12) |
| <i>Ge2</i> | 0.2924(11) | 0.4093(8) | 0.2171(6) | 0.99(14) |
| <i>O(1)</i> | 0.5885(15) | 0.8172(15) | 0.0147(8) | 1.12(22) |
| <i>O(2)</i> | 0.7831(13) | 0.1078(11) | 0.2193(7) | 0.29(15) |
| <i>O(3)</i> | 0.5633(12) | 0.3779(14) | 0.3042(7) | 1.33(19) |
| <i>O(4)</i> | 0.0062(13) | 0.3322(14) | 0.4208(7) | 0.53(20) |
| <i>O(5)</i> | 0.7480(16) | -0.0074(10) | 0.4202(9) | 0.78(19) |
| <i>O(6)</i> | 0.7992(15) | 0.4553(13) | 0.1272(8) | 0.89(23) |
| <i>O(7)</i> | 0.1527(14) | 0.1863(13) | 0.1880(9) | 0.89(19) |
| Factores de mérito | | | | |
| <i>R_p</i> | 1.99 | | | |
| <i>R_{wp}</i> | 2.66 | | | |
| <i>R_{exp}</i> | 1.12 | | | |
| χ^2 | 5.58 | | | |
| <i>R_{Bragg}</i> | 3.19 | | | |

* Parámetros térmicos anisotrópicos ($\times 10^{-4}$ Å²): *B*₁₁ = 165(41), *B*₂₂ = 1.2(30), *B*₃₃ = 22(6), *B*₁₂ = -23(30), *B*₁₃ = 11(20), *B*₂₃ = 8(18).

En ambas muestras, los factores de mérito *R* están todos alrededor y por debajo de 5%, lo que ya es indicio de un buen ajuste. Los factores *R_{Bragg}* son 5.12% (para FeLaGe₂O₇) y 3.19 (para FePrGe₂O₇); lo cual indica un mejor ajuste del modelo cristalográfico en la muestra de Pr con respecto a la de La. El espectro de la muestra de Pr al ser de mejor calidad (a juzgar por el ajuste) permitió el refinamiento de los parámetros anisotrópicos del átomo de Pr.

El ajuste gráfico del patrón de difracción de neutrones de la muestra FePrGe₂O₇ se muestra la figura 3.8. En cruces aparece el diagrama experimental, en línea continua el espectro calculado y la curva de diferencias entre los dos diagramas (calculado y observado) aparece en la parte inferior de la gráfica. En barras verticales se indican las posiciones 2θ de las reflexiones de la fase FePrGe₂O₇.

FIGURA 3.8
Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ a 295K



Estructura cristalina

La estructura de estos dos compuestos de la primera serie, contiene tres poliedros de coordinación: nanoedros encadenados RO_9 que siguen un trazo en zig-zag a lo largo del eje a (figura 3.9); tetraedros de Ge (1) y Ge(2) formando diortogrupos Ge_2O_7 a lo largo de la dirección $[001]$ y poliedros aislados de FeO_6 formando bipirámides trigonales distorsionadas (figura 3.10).

FIGURA 3.9
Nanoedros RO_9 unidos en zig-zag a lo largo del eje a en la estructura
monoclinica de la familia de compuestos FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ y Gd)

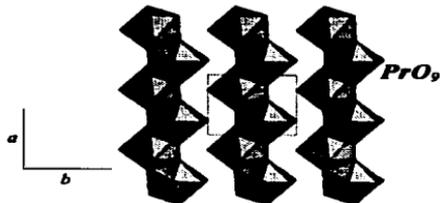


FIGURA 3.10

Diotorgrupos Ge_2O_7 , a lo largo del eje c , y bipirámides trigonales distorsionadas FeO_5 en la estructura monoclinica de la familia de compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = La, Pr, Nd$ y Gd)

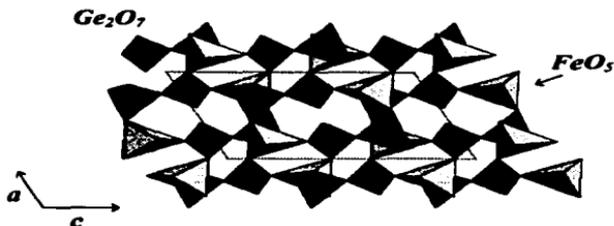


TABLA 3.3

Principales distancias interatómicas (en Å) y ángulos ($^{\circ}$) en la estructura de $FeRGe_2O_7$ ($R = La, Pr$)

distancias

| | La | Pr | | La | Pr |
|---------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| R-O(1) | 2.350(22) | 2.494(16) | Fe-O(6) | 1.895(21) | 1.802(12) |
| R-O(7) | 2.403(25) | 2.386(21) | Fe-O(7) | 1.902(20) | 1.971(10) |
| R-O(2) | 2.549(20) | 2.482(15) | | | |
| R-O(3) | 2.566(18) | 2.500(14) | Ge(1)-O(1) | 1.683(23) | 1.695(13) |
| R-O(4) | 2.618(22) | 2.572(16) | Ge(1)-O(4) | 1.804(23) | 1.793(12) |
| R-O(4') | 2.686(24) | 2.672(19) | Ge(1)-O(5) | 1.766(20) | 1.786(11) |
| R-O(5) | 2.705(18) | 2.737(14) | Ge(1)-O(6) | 1.676(20) | 1.716(11) |
| R-O(6) | 2.803(20) | 2.833(14) | | | |
| R-O(7) | 2.745(22) | 2.676(18) | Ge(2)-O(2) | 1.880(21) | 1.749(11) |
| | | | Ge(2)-O(3) | 1.746(22) | 1.774(12) |
| Fe-O(2) | 2.058(19) | 2.834(9) | Ge(2)-O(5) | 1.779(22) | 1.759(12) |
| Fe-O(3) | 1.969(21) | 1.913(12) | Ge(2)-O(7) | 1.756(22) | 1.734(11) |
| Fe-O(4) | 1.903(20) | 1.932(10) | | | |

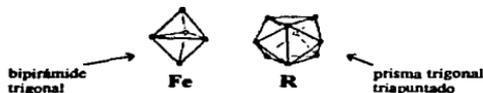
TABLA 3.3 (continuación)
Principales distancias interatómicas (en Å) y ángulos (°)
en la estructura de FeRGe_2O_7 (R = La, Pr)

| ángulos | La | | Pr | | |
|-------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|
| | La | Pr | La | Pr | |
| O(1)-R-O(6) | 82.3(10) | 82.6(7) | O(6)-R-O(4) | 126.6(10) | 130.1(13) |
| O(1)-R-O(2) | 75.1(9) | 77.9(6) | O(6)-R-O(6) | 107.0(13) | 107.4(9) |
| O(1)-R-O(3) | 67.7(9) | 67.3(6) | O(6)-R-O(5) | 69.8(9) | 70.1(6) |
| O(1)-R-O(4) | 77.3(9) | 74.6(6) | O(6)-R-O(5) | 99.7(5) | 99.7(5) |
| O(1)-R-O(4) | 129.2(23) | 130.2(18) | O(7)-R-O(5) | 96.1(10) | 95.3(7) |
| O(1)-R-O(7) | 145.5(22) | 141.5(21) | O(2)-Fe-O(4) | 96.3(15) | 96.0(8) |
| O(1)-R-O(7) | 141.6(20) | 143.7(22) | O(3)-Fe-O(7) | 97.1(15) | 98.3(8) |
| O(1)-R-O(5) | 91.4(11) | 90.8(7) | O(3)-Fe-O(3) | 91.8(13) | 98.7(7) |
| O(1)-R-O(3) | 86.3(9) | 82.9(6) | O(4)-Fe-O(7) | 99.1(13) | 97.2(7) |
| O(1)-R-O(4) | 63.8(8) | 63.4(5) | O(4)-Fe-O(2) | 88.6(12) | 89.1(6) |
| O(1)-R-O(4) | 117.8(17) | 117.8(11) | O(6)-Fe-O(3) | 132.1(27) | 132.3(15) |
| O(1)-R-O(7) | 114.4(15) | 116.8(11) | O(6)-Fe-O(4) | 129.4(25) | 131.6(14) |
| O(1)-R-O(5) | 149.1(20) | 147.4(19) | O(6)-Fe-O(7) | 98.3(13) | 98.3(7) |
| O(2)-R-O(1) | 74.8(9) | 75.8(5) | O(6)-Fe-O(3) | 88.8(12) | 84.1(6) |
| O(2)-R-O(3) | 158.2(20) | 151.4(21) | O(7)-Fe-O(2) | 171.8(20) | 168.8(23) |
| O(2)-R-O(4) | 82.8(9) | 84.3(5) | O(3)-Ge1-O(6) | 115.7(23) | 114.2(12) |
| O(2)-R-O(4) | 141.8(26) | 148.3(17) | O(1)-Ge1-O(5) | 112.4(21) | 113.8(12) |
| O(2)-R-O(7) | 69.1(8) | 69.2(6) | O(1)-Ge1-O(4) | 101.8(19) | 99.4(8) |
| O(2)-R-O(5) | 122.4(16) | 124.4(10) | O(5)-Ge1-O(4) | 112.6(20) | 112.7(11) |
| O(3)-R-O(4) | 107.4(12) | 102.8(7) | O(6)-Ge1-O(5) | 97.4(17) | 98.3(9) |
| O(3)-R-O(4) | 66.8(6) | 66.7(5) | O(6)-Ge1-O(4) | 118.1(23) | 123.3(13) |
| O(3)-R-O(7) | 140.3(23) | 138.5(16) | O(2)-Ge2-O(2) | 106.6(18) | 106.1(10) |
| O(3)-R-O(5) | 68.3(7) | 68.3(4) | O(5)-Ge2-O(2) | 106.7(19) | 107.8(11) |
| O(4)-R-O(4) | 71.3(8) | 71.4(5) | O(5)-Ge2-O(3) | 109.8(20) | 107.2(10) |
| O(4)-R-O(7) | 89.4(7) | 82.3(5) | O(7)-Ge2-O(5) | 104.6(18) | 103.7(10) |
| O(4)-R-O(5) | 130.8(21) | 126.1(13) | O(7)-Ge2-O(2) | 119.4(22) | 117.6(11) |
| O(4)-R-O(7) | 72.3(8) | 71.8(5) | O(7)-Ge2-O(3) | 110.8(20) | 113.9(12) |
| O(4)-R-O(5) | 68.8(8) | 68.6(5) | | | |
| O(6)-R-O(3) | 66.4(9) | 65.1(5) | | | |
| O(6)-R-O(1) | 134.2(31) | 134.8(15) | | | |
| O(6)-R-O(3) | 122.4(16) | 123.8(10) | | | |

Los tetraedros Ge(1) comparten dos aristas con el nanoedro de tierra rara, mientras que los tetraedros Ge(2) -más regulares que los Ge(1)- no comparten aristas con algún otro poliedro. Por otro lado, el análisis detallado del arreglo de los oxígenos en los nanoedros de tierras raras, muestra la inexistencia de caras cuadrangulares, de donde se concluye que el poliedro de coordinación de la tierra rara es un prisma trigonal triapuntado.

Los poliedros de coordinación "ideales" asociados a Fe (bipirámide trigonal) y R (prisma trigonal tripuntado), se muestran en la figura 3.11

FIGURA 3.11
Poliedros de coordinación ideales para Fe y R (R = La, Pr)



El concepto de valencia de enlace en $FeRGe_2O_7$ (R = La, Pr)

Se supone frecuentemente que la longitud de un enlace es igual a la suma de los radios atómicos o iónicos. Desafortunadamente, esta suposición no permite explicar la distorsión observada en los poliedros de coordinación debido a las variaciones observadas en las longitudes de enlace entre un átomo central y sus vecinos idénticos en el mismo poliedro.¹³ Las diferencias pueden explicarse introduciendo lo que se llama *valencias de enlace*. El concepto de valencia de enlace, asigna a cada enlace de un átomo i con el átomo j una valencia v_{ij} , tal que

$$\sum_{j=1}^{NC} v_{ij} = V_i \quad (3.68)$$

donde la suma anterior se extiende a todos los vecinos j del átomo i que se consideran enlazados a este, independientemente de las variaciones en distancia. V_i es igual a

$$V_i = \begin{cases} e_c & \text{(para un catión)} \\ 8 - e_a & \text{(para un anión)} \end{cases} \quad (3.69)$$

donde e_c y e_a son los electrones de valencia del catión y del anión -respectivamente-, en estado no ionizado.

Según Pauling¹⁴, la longitud del enlace d_{ij} de un enlace entre el átomo i y su vecino j se relaciona aproximadamente con la valencia de enlace v_{ij} de la siguiente manera

$$d_{ij} = R_{ij} - b \ln(v_{ij}) \quad (3.70)$$

donde R_{ij} es el llamado *parámetro de valencia de enlace* para el par de átomos ij dados. R_{ij} corresponde a la longitud de un enlace único en donde la valencia de enlace $v_{ij} = 1$. Los valores (casi constantes) de R_{ij} para cada par de átomos han sido tabulados¹⁵ o pueden ser calculados sumando los *radios de enlace único* incluyendo una corrección que

considere las diferencias de *electronegatividad*.¹⁶ El parámetro b es universal y tiene el valor de 0.37Å.

Los valores de R_{ij} para los pares catión-oxígeno en los compuestos FeRGe_2O_7 ($R = \text{La, Pr}$) son los de la tabla 3.4

TABLA 3.4
Parámetros de valencia de enlace R_{ij} para pares catión-oxígeno en los compuestos FeRGe_2O_7 ($R = \text{La, Pr}$)

| par | R_{ij} (Å) |
|--|----------------|
| $R-O$ $\begin{cases} \text{La} \\ \text{Pr} \end{cases}$ | 2.172 2.135 |
| Fe-O | 1.759 |
| Ge-O | 1.748 |

Con los datos de las distancias d_{ij} de la tabla 3.3 y los datos de la tabla 3.4; las fórmulas 3.70 y 3.68 condujeron a una estimación de los valores V_i para cada uno de los átomos de los compuestos FeRGe_2O_7 ($R = \text{La, Pr}$). Estos valores aparecen en la tabla 3.5

TABLA 3.5
Sumas de valencias de enlace V_i para Fe, R, Ge y O en los compuestos FeRGe_2O_7 ($R = \text{La, Pr}$)

| | La | Pr | valencia química esperada |
|-------|-------|-------|---------------------------|
| Fe | 3.07 | 3.01 | 3 |
| R | 3.32 | 3.12 | 3 |
| Ge(1) | 4.21 | 4.12 | 4 |
| Ge(2) | 3.78 | 3.08 | 4 |
| O(1) | -2.09 | -2.00 | -2 |
| O(2) | -1.60 | -1.01 | -2 |
| O(3) | -1.93 | -1.92 | -2 |
| O(4) | -1.04 | -2.02 | -2 |
| O(5) | -2.11 | -2.15 | -2 |
| O(6) | -2.31 | -2.32 | -2 |
| O(7) | -1.07 | -1.03 | -2 |

En la tabla anterior se enlistan las valencias calculadas para La (Pr), Fe, Ge y O. En el compuesto de praseodimio se aprecia una "moderada" desviación para las valencias calculadas para Pr, Ge(1) y Ge(2) con respecto a los valores esperados +3, +4 y +4 respectivamente. De acuerdo con esto, el Pr y el Ge(1) están "sobre-enlazados", mientras que el Ge(2) está "sub-enlazado". Esta situación es más patente en el germanato de lantano, en donde los germanios Ge(1) y Ge(2) exhiben una valencia marcadamente mayor y menor -respectivamente- que el valor esperado de +4.

En la literatura se ha propuesto que la estabilidad estructural de un cristal puede ser cuantificada en gran parte por el significado que se ha dado del llamado *índice de inestabilidad global* (GII), que se obtiene de la siguiente manera

$$GII = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (V_j - V_{j, \text{esperado}})^2}{N}} \quad (3.71)$$

es decir, *GII* es la raíz cuadrática media de las desviaciones de las valencias de cada uno de los átomos presentes en la estructura. La suma en la ecuación 3.71 es sobre todos los átomos de la unidad asimétrica. En compuestos ideales (con simetría cúbica, hexagonal, etc.) y con átomos en general ocupando posiciones especiales (por ej. 0, 0, 0; 0, ½, 0; ó inclusive 0, y, 0 ó x, x, x; etc) los valores de las distancias pueden determinarse con desviaciones razonablemente pequeñas. La teoría es que, en este tipo de compuestos, el índice de inestabilidad global resulta ser un gran indicador de la presencia de esfuerzos intrínsecos. Por ejemplo cuando *GII* se acerca a un valor de 0.2, los esfuerzos intrínsecos ya son lo suficientemente grandes como para causar inestabilidad, según las sugerencias de Brown¹⁷ y Armbruster *et al*¹⁸.

En los compuestos tratados en este trabajo, nosotros encontramos los siguientes valores para *GII* (en unidades de valencia)

$$\left. \begin{aligned} GII(La) &= 0.18 \\ GII(Pr) &= 0.15 \end{aligned} \right\} \quad (3.72)$$

vemos que estos valores se acercan mucho al valor crítico de 0.2, que según por lo que se dijo anteriormente, son indicativos de una cercanía a la inestabilidad estructural de los dos compuestos. Sin embargo, en nuestra opinión, para llegar a una conclusión más rigurosa sobre el significado del factor *GII*, es preciso incluir de algún modo, la corrección a *GII* debido a la calidad de los valores de las distancias interatómicas con que se hacen los cálculos. Es decir, *GII* también se ve afectado -en nuestras muestras por ejemplo- por la calidad del ajuste del patrón de difracción por el método de Rietveld. Volveremos a discutir este mismo punto, al evaluar la teoría de valencias de enlace en el caso de los compuestos del segundo tipo estructural: FeTbGe₂O₇, FeDyGe₂O₇ y FeYGe₂O₇, que se presentará en la siguiente sección.

3.7 Refinamiento de la estructura cristalina de tres representantes del segundo tipo estructural: $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, FeYGe_2O_7 y $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$. Observaciones sobre las estructuras y la teoría de valencias de enlace

Condiciones experimentales

Los experimentos de difracción de neutrones a temperatura ambiente en los compuestos FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$) se llevaron a cabo en el difractómetro de alta resolución *D2B* del Instituto *Max Von Laue - Paul Langevin* de Grenoble. La longitud de onda fue $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$, con $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$. Se utilizaron aproximadamente 8 g para el experimento con la muestra de Tb, mientras que para la muestra de Dy sólo se emplearon alrededor de 3 g, ya que el Dy es muy absorbente a los neutrones. Los portamuestras utilizados, son tubos de vanadio de $6\frac{1}{4} \text{ cm}$ de largo por 0.8 cm de diámetro interno (Figura 3.12)

FIGURA 3.12



El vanadio es un material bastante transparente a los neutrones, y por lo tanto, es muy adecuado para portamuestras en este tipo de experimentos. Como el Dy es muy absorbente a los neutrones, la muestra $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ se dispuso entre dos cilindros concéntricos de vanadio, de modo que sólo una fina capa de aproximadamente 1 mm de muestra, fue expuesta a los neutrones. Con esto se evitó en gran medida, la pérdida del haz por absorción de la muestra.

La muestra FeYGe_2O_7 fue analizada en el difractómetro para polvos *SV7* del *KFA* (Centro de Energía Nuclear) en Jülich. La longitud de onda de los neutrones utilizados en el experimento fue de 1.1216 \AA , con un $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$. También con este equipo se utilizaron portamuestras de vanadio y aproximadamente 8 g de muestra.

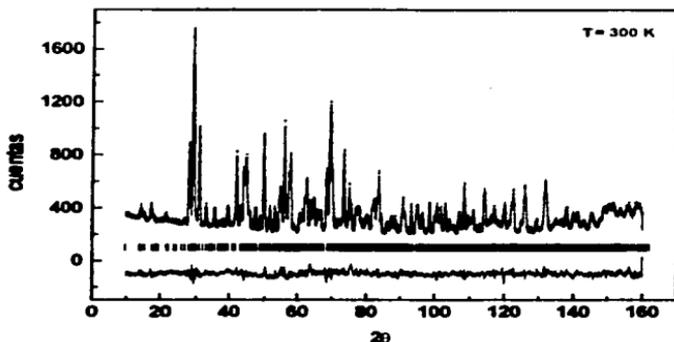
Refinamiento estructural por el método de Rietveld

El refinamiento del modelo de estructura encontrado en el capítulo 2 para la fase interés, se llevó a cabo a través del programa *FULLPROF*¹¹ para los tres casos correspondientes a las muestras $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7 . Para el ajuste Rietveld se escogió la función Pseudo-Voigt (fórmula 2.77, capítulo 2) para representar los contornos de las reflexiones.

Las longitudes de dispersión coherente (δ) para Tb, Dy, Y, Fe, Ge y O utilizadas en el refinamiento fueron 7.38, 16.9, 7.75, 9.54, 8.193 y 5.805 \AA respectivamente. En la figura 3.13 aparece el ajuste por el método de Rietveld logrado en la muestra $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$.

FIGURA 3.13

Patrón de difracción de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ ajustado por el método de Rietveld



El intervalo angular empleado para el refinamiento de la estructura de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ fue de 10 hasta 160° en 2θ . En cruces aparece el espectro experimental, en línea continua, el calculado; en la parte inferior de la gráfica, aparece la curva de diferencias entre los espectros experimental y calculado. En barras verticales se indican las posiciones angulares 2θ de las reflexiones de la fase $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$.

En la siguiente tabla se listan los resultados del ajuste. En la parte inferior de la tabla aparecen los factores de mérito R con valores menores al 6%. Puede verse que la R_{Bragg} es de 5.9%, lo cual indica un buen ajuste del modelo estructural encontrado en el capítulo 2 en un intervalo angular muy amplio (desde 10 hasta 160° en 2θ)

TABLA 3.6
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de FeTbGe₂O₇

| | | | | |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Parámetros independientes | | | | 58 |
| Número de reflexiones | | | | 1157 |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | | | | 9.6377(3) |
| b (Å) | | | | 8.4794(2) |
| c (Å) | | | | 6.7383(2) |
| β (°) | | | | 100.381(2) |
| V (Å ³) | | | | 541.65(4) |
| D (g/cm ³) | | | | 5.79 |
| peso fórmula (g/mol) | | | | 471.95 |
| Coordenadas atómicas | x | y | z | B_{eq} |
| Tb | 0.7543(1) | 0.5380(0) | 0.7565(2) | 0.88(7) |
| Fe | 0.7472(1) | 0.4489(0) | 0.2455(2) | 0.73(6) |
| Ge(1) | 0.5293(1) | 0.75 | 0.0579(1) | 0.44(4) |
| Ge(2) | 0.5513(1) | 0.25 | 0.4958(1) | 0.44(4) |
| Ge(3) | 0.9522(1) | 0.25 | 0.0305(1) | 0.44(4) |
| Ge(4) | 0.0250(1) | 0.25 | 0.5373(1) | 0.44(4) |
| O(1) | 0.6415(1) | 0.4194(1) | 0.4669(2) | 0.58(3) |
| O(2) | 0.8825(2) | 0.25 | 0.3482(2) | 0.58(3) |
| O(3) | 0.9417(1) | 0.25 | 0.7589(2) | 0.58(3) |
| O(4) | 0.5791(1) | 0.25 | 0.7581(2) | 0.58(3) |
| O(5) | 0.8679(1) | 0.0658(1) | 0.0398(2) | 0.58(3) |
| O(6) | 0.1204(2) | 0.25 | 0.1500(2) | 0.58(3) |
| O(7) | 0.1323(1) | 0.0795(1) | 0.5472(2) | 0.58(3) |
| O(8) | 0.3780(2) | 0.25 | 0.3539(2) | 0.58(3) |
| O(9) | 0.6215(2) | 0.25 | 0.1397(2) | 0.58(3) |
| O(10) | 0.6402(1) | 0.5924(1) | 0.0479(2) | 0.58(3) |
| Factores de mérito | | | | |
| R_p | | | | 3.57 |
| R_{wp} | | | | 4.59 |
| R_{exp} | | | | 2.42 |
| χ^2 | | | | 3.6 |
| R_{Bragg} | | | | 5.9 |

FIGURA 3.14

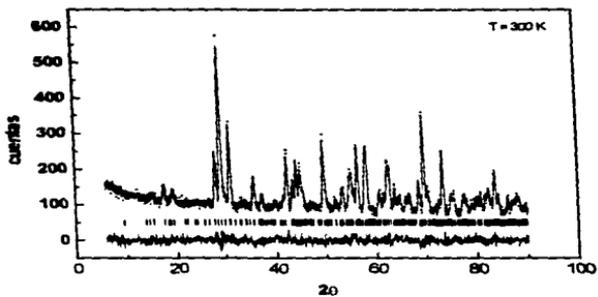
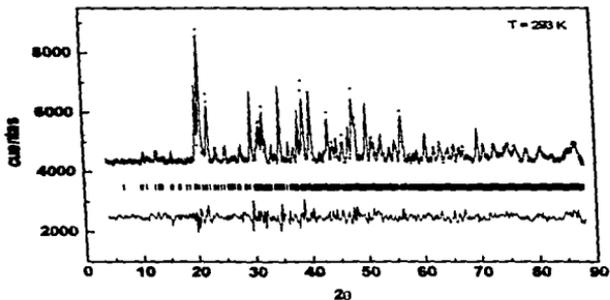
Patrón de difracción de $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, ajustado por el método de Rietveld

FIGURA 3.15

Patrón de difracción de FeYGe_2O_7 , ajustado por el método de Rietveld

En las figuras 3.14 y 3.15 pueden observarse los ajustes logrados para las muestras $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7 respectivamente. En la primera, el intervalo considerado para el ajuste fue desde 6 hasta 90° en 2θ , mientras que para la segunda fue desde 4 hasta 88° . Como podrá observarse en la figura 3.14, la relación reflexiones-fondo no es muy buena dada la poca cantidad de muestra de $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ usada en el experimento. Como podrá observarse en la tabla 3.7, los factores R son un poco más grandes que los de la muestra $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, aunque el ajuste es aceptablemente bueno ya que las R 's son menores a 6.5%.

TABLA 3.7
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$

| | | | | |
|---------------------------|------------|------------|------------|----------|
| Parámetros independientes | 60 | | | |
| Número de reflexiones | 1144 | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | 9.6391(4) | | | |
| b (Å) | 8.4743(3) | | | |
| c (Å) | 6.7113(3) | | | |
| β ($^\circ$) | 100.538(1) | | | |
| V (Å ³) | 538.96(6) | | | |
| D (g/cm ³) | 5.86 | | | |
| peso fórmula (g/mol) | 475.52 | | | |
| Coordenadas atómicas | x | y | z | B_{eq} |
| Dy | 0.7462(19) | 0.5378(7) | 0.7496(24) | 0.78(18) |
| Fe | 0.7532(31) | 0.4489(11) | 0.2414(47) | 0.45(29) |
| Ge(1) | 0.5196(38) | 0.75 | 0.0482(50) | 0.52(21) |
| Ge(2) | 0.5493(30) | 0.25 | 0.4620(41) | 0.52(21) |
| Ge(3) | 0.9498(31) | 0.25 | 0.0031(40) | 0.52(21) |
| Ge(4) | 0.0313(36) | 0.25 | 0.5588(57) | 0.52(21) |
| O(1) | 0.6465(38) | 0.4262(38) | 0.4808(39) | 0.29(18) |
| O(2) | 0.8810(52) | 0.25 | 0.3568(74) | 0.29(18) |
| O(3) | 0.9440(36) | 0.25 | 0.7254(43) | 0.29(18) |
| O(4) | 0.5709(38) | 0.25 | 0.7099(50) | 0.29(18) |
| O(5) | 0.8689(36) | 0.0809(39) | 0.0392(38) | 0.29(18) |
| O(6) | 0.1122(46) | 0.25 | 0.1297(60) | 0.29(18) |
| O(7) | 0.1533(27) | 0.0988(31) | 0.5524(41) | 0.29(18) |
| O(8) | 0.3773(46) | 0.25 | 0.3379(60) | 0.29(18) |
| O(9) | 0.6320(48) | 0.25 | 0.1499(61) | 0.29(18) |
| O(10) | 0.6233(28) | 0.5751(33) | 0.0330(41) | 0.29(18) |
| Factores de mérito | | | | |
| R_p | 4.91 | | | |
| R_{wp} | 6.21 | | | |
| R_{exp} | 6.07 | | | |
| χ^2 | 1.05 | | | |
| R_{Bragg} | 5.56 | | | |

El refinamiento de la estructura de la muestra FeYGe_2O_7 causó un poco de problemas en el momento de intentar ajustar los parámetros de temperatura isotrópicos. Los valores de los factores térmicos que se reportan en la tabla 3.8 se tomaron de los parámetros de la muestra $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, ya que con ellos se logró el mejor ajuste con el espectro experimental de FeYGe_2O_7 . Puede verse que la R de Bragg (relacionada con la bondad del modelo estructural) apenas queda dentro del límite de los valores comúnmente aceptados para un ajuste.

TABLA 3.8
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de FeYGe_2O_7

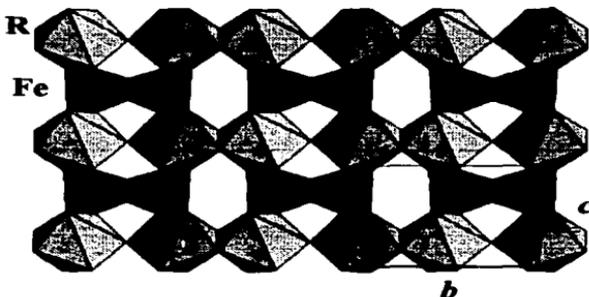
| | | | | |
|---------------------------|------------|------------|------------|----------|
| Parámetros independientes | 56 | | | |
| Número de reflexiones | 1147 | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | 9.6531(8) | | | |
| b (Å) | 8.5106(7) | | | |
| c (Å) | 6.6802(6) | | | |
| β (°) | 100.638(5) | | | |
| V (Å ³) | 539.4(1) | | | |
| D (g/cm ³) | 4.95 | | | |
| peso fórmula (g/mol) | 401.93 | | | |
| Coordenadas atómicas | x | y | z | B_{eq} |
| Y | 0.7374(31) | 0.5405(21) | 0.7435(63) | 0.78 |
| Fe | 0.7548(39) | 0.4471(16) | 0.2498(56) | 0.45 |
| Ge(1) | 0.5321(54) | 0.75 | 0.0330(62) | 0.52 |
| Ge(2) | 0.5483(48) | 0.25 | 0.4706(63) | 0.52 |
| Ge(3) | 0.9551(49) | 0.25 | 0.0048(37) | 0.52 |
| Ge(4) | 0.0244(45) | 0.25 | 0.5567(58) | 0.52 |
| O(1) | 0.6373(42) | 0.4359(37) | 0.4663(50) | 0.30 |
| O(2) | 0.8759(52) | 0.25 | 0.3756(63) | 0.30 |
| O(3) | 0.9446(53) | 0.25 | 0.7255(69) | 0.30 |
| O(4) | 0.5719(52) | 0.25 | 0.7471(75) | 0.30 |
| O(5) | 0.8487(40) | 0.0944(34) | 0.0173(49) | 0.30 |
| O(6) | 0.1073(53) | 0.25 | 0.1421(86) | 0.30 |
| O(7) | 0.1425(41) | 0.1004(38) | 0.5669(53) | 0.30 |
| O(8) | 0.3782(59) | 0.25 | 0.3466(77) | 0.30 |
| O(9) | 0.6247(53) | 0.25 | 0.1616(65) | 0.30 |
| O(10) | 0.6439(36) | 0.5716(38) | 0.0481(51) | 0.30 |
| Factores de mérito | | | | |
| R_p | 1.83 | | | |
| R_{wp} | 2.38 | | | |
| R_{exp} | 1.41 | | | |
| χ^2 | 2.86 | | | |
| R_{Bragg} | 11.1 | | | |

Estructura cristalina

De los ajustes por el método de Rietveld, se puede decir que en este segundo tipo estructural, presente en los compuestos FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{Y, Tb, Dy, Ho, Er e Yb}$), presenta tres tipos de poliedros de coordinación: bipirámides pentagonales distorsionadas RO_7 que, a lo largo del eje b , comparten sucesivamente vértices y aristas (figura 3.16), octaedros distorsionados FeO_6 que comparten aristas en grupos de dos, también a lo largo del eje b . A su vez, tanto las bipirámides pentagonales RO_7 como los octaedros FeO_6 , comparten aristas alternándose sucesivamente formando cadenas $\text{RO}_7\text{-FeO}_6\text{-RO}_7$ a lo largo del eje c (figura 3.16).

FIGURA 3.16

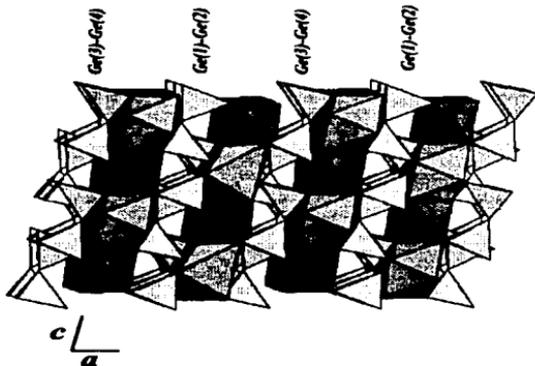
Poliedros RO_7 y FeO_6 compartiendo vértices y aristas. Proyección sobre el plano bc



El tercer tipo de poliedro que se encuentra en esta estructura, son los tetraedros de germanio que, al igual que en la primer familia de compuestos, forman diortogrupos Ge_2O_7 : $\text{Ge}(1)$ con $\text{Ge}(2)$ y $\text{Ge}(3)$ con $\text{Ge}(4)$, como se puede ver claramente en la figura 3.17. Estos grupos de tetraedros de germanios forman capas que separan las capas formadas por el conjunto de poliedros tanto de tierras raras como Fe (figura 3.17). Este tipo "capeado" de estructura, resultó de gran ayuda para visualizar y proponer un modelo para la estructura magnética presentada por este tipo de compuestos en el capítulo 6.

FIGURA 3.17

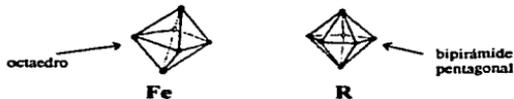
Capas de diortogrupos Ge_2O_7 orientados en la dirección del eje c , separando capas de poliedros RO_4 y FeO_6 . Proyección sobre el plano ac



Los poliedros de coordinación "ideales" asociados a Fe (octaedro) y R (bipirámide pentagonal), se muestran a continuación

FIGURA 3.18

Poliedros de coordinación ideales para Fe y R ($R = Y, Tb, Dy$)



La coordinación tanto de Fe como de R ($R = Y, Tb, Dy$) es de 6 y 7 respectivamente, a diferencia de los compuestos de la primera serie, donde el Fe tiene coordinación 5 y la tierra rara R ($R = La, Pr$) tiene coordinación 9. Esto significa que en esta familia, hay más oxígenos rodeando al Fe , y menos rodeando a la tierra rara, con respecto a los compuestos de la primera serie. En la tabla 3.9 se listan las principales distancias interatómicas y ángulos correspondientes a las estructuras de los compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$).

TABLA 3.9
Principales distancias interatómicas (en Å) y ángulos (°)
en la estructura de FeRGe_2O_7 (R = Y, Tb, Dy)

| <i>distancias</i> | | | <i>ángulos</i> | | | | |
|-------------------|-----------|-----------|----------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Tb | Dy | Y | | Tb | Dy | Y |
| R-O(1) | 2.289(2) | 2.107(32) | 2.120(51) | O(6)-R-O(7) | 79.70(6) | 88.1(17) | 76.2(24) |
| R-O(4) | 2.970(1) | 2.951(24) | 2.946(36) | O(6)-R-O(8) | 71.96(5) | 73.2(21) | 74.2(28) |
| R-O(5) | 2.205(2) | 2.313(32) | 2.256(40) | O(6)-R-O(10) | 83.30(3) | 80.0(19) | 87.6(25) |
| R-O(6) | 2.194(1) | 2.313(30) | 2.264(46) | O(7)-R-O(8) | 85.86(5) | 83.2(18) | 84.2(25) |
| R-O(7) | 2.512(2) | 2.456(32) | 2.466(43) | O(7)-R-O(10) | 161.12(4) | 159.7(70) | 161.8(28) |
| R-O(8) | 2.251(1) | 2.177(27) | 2.130(39) | O(8)-R-O(10) | 78.82(6) | 77.5(16) | 83.5(25) |
| R-O(10) | 2.460(2) | 2.438(32) | 2.388(52) | O(1)-Fe-O(2) | 91.29(5) | 89.2(26) | 91.2(29) |
| Fe-O(1) | 1.968(2) | 2.069(44) | 1.988(53) | O(1)-Fe-O(5) | 168.88(6) | 165.9(3*) | 165.4(36) |
| Fe-O(2) | 2.167(1) | 2.157(38) | 2.127(39) | O(1)-Fe-O(7) | 91.64(5) | 75.1(28) | 82.4(29) |
| Fe-O(5) | 1.967(2) | 1.924(43) | 1.970(51) | O(1)-Fe-O(9) | 79.14(6) | 79.7(28) | 77.1(25) |
| Fe-O(7) | 1.986(1) | 1.971(36) | 1.933(45) | O(1)-Fe-O(10) | 108.30(7) | 104.8(28) | 102.8(30) |
| Fe-O(9) | 2.123(1) | 2.079(33) | 2.113(40) | O(2)-Fe-O(5) | 77.17(6) | 77.1(22) | 82.6(25) |
| Fe-O(10) | 1.955(1) | 2.007(38) | 1.884(46) | O(2)-Fe-O(7) | 88.13(5) | 95.2(28) | 95.9(22) |
| | | | | O(2)-Fe-O(9) | 76.29(5) | 74.4(25) | 74.9(27) |
| | | | | O(2)-Fe-O(10) | 156.19(6) | 156.0(92) | 157.5(32) |
| Ge(1)-O(4) | 1.760(2) | 1.979(49) | 1.926(68) | O(2)-Fe-O(7) | 100.72(7) | 109.3(38) | 111.3(30) |
| Ge(1)-O(9) | 1.786(2) | 1.787(56) | 1.885(67) | O(2)-Fe-O(9) | 95.88(6) | 93.0(27) | 88.5(29) |
| Ge(1)-O(10) | 1.720(1) | 1.801(35) | 1.855(45) | O(5)-Fe-O(10) | 82.28(5) | 86.9(24) | 79.6(28) |
| Ge(1)-O(10') | 1.720(1) | 1.801(35) | 1.855(45) | O(7)-Fe-O(9) | 154.86(6) | 152.9(74) | 157.1(31) |
| | | | | O(7)-Fe-O(10) | 187.58(4) | 187.8(28) | 188.3(30) |
| | | | | O(9)-Fe-O(10) | 93.83(6) | 88.9(18) | 91.0(23) |
| Ge(2)-O(1) | 1.708(1) | 1.755(37) | 1.883(41) | O(4)-Ge(1)-O(9) | 91.83(9) | 100.8(37) | 93.6(42) |
| Ge(2)-O(1') | 1.708(1) | 1.755(37) | 1.883(41) | O(4)-Ge(1)-O(10) | 118.66(5) | 112.3(36) | 109.8(37) |
| Ge(2)-O(4) | 1.739(2) | 1.639(43) | 1.819(65) | O(4)-Ge(1)-O(10') | 118.66(5) | 112.3(36) | 109.8(37) |
| Ge(2)-O(8) | 1.769(2) | 1.714(52) | 1.697(72) | O(9)-Ge(1)-O(10) | 113.51(5) | 118.2(40) | 116.2(39) |
| | | | | O(9)-Ge(1)-O(10') | 113.51(5) | 118.2(40) | 116.2(39) |
| Ge(3)-O(3) | 1.815(2) | 1.854(39) | 1.850(59) | O(10)-Ge(1)-O(10') | 101.97(8) | 118.8(32) | 109.9(31) |
| Ge(3)-O(5) | 1.767(1) | 1.670(37) | 1.687(45) | O(1)-Ge(2)-O(1') | 114.43(8) | 116.6(40) | 122.7(31) |
| Ge(3)-O(5') | 1.767(1) | 1.670(37) | 1.687(45) | O(1)-Ge(2)-O(4) | 97.38(5) | 87.7(25) | 92.6(34) |
| Ge(3)-O(6) | 1.675(2) | 1.639(53) | 1.582(78) | O(1)-Ge(2)-O(8) | 112.89(4) | 119.4(50) | 114.4(44) |
| | | | | O(1)-Ge(2)-O(10) | 97.30(5) | 87.7(26) | 92.6(34) |
| | | | | O(1)-Ge(2)-O(10') | 112.89(4) | 119.4(50) | 114.4(44) |
| Ge(4)-O(2) | 1.697(2) | 1.781(62) | 1.697(62) | O(4)-Ge(2)-O(8) | 128.50(9) | 115.2(58) | 115.1(51) |
| Ge(4)-O(3) | 1.819(2) | 1.517(48) | 1.479(63) | O(1)-Ge(2)-O(1') | 114.43(8) | 116.6(40) | 122.7(31) |
| Ge(4)-O(7) | 1.771(1) | 1.745(36) | 1.702(47) | O(1)-Ge(2)-O(4) | 97.38(5) | 87.7(25) | 92.6(34) |
| Ge(4)-O(7') | 1.771(1) | 1.745(36) | 1.702(47) | O(1)-Ge(2)-O(8) | 112.89(4) | 119.4(50) | 114.4(44) |
| | | | | O(1)-Ge(2)-O(10) | 97.30(5) | 87.7(26) | 92.6(34) |
| | | | | O(1)-Ge(2)-O(10') | 112.89(4) | 119.4(50) | 114.4(44) |
| <i>ángulos</i> | | | | O(4)-Ge(2)-O(8) | 128.50(9) | 115.2(58) | 115.1(51) |
| O(1)-R-O(4) | 57.22(5) | 52.2(12) | 59.6(20) | O(3)-Ge(3)-O(5) | 95.35(4) | 102.5(30) | 97.4(35) |
| O(1)-R-O(5) | 130.39(4) | 127.4(23) | 124.5(29) | O(3)-Ge(3)-O(6) | 95.35(4) | 102.5(30) | 97.4(35) |
| O(1)-R-O(6) | 139.23(6) | 142.8(49) | 139.3(31) | O(3)-Ge(3)-O(6) | 110.96(9) | 111.8(43) | 117.2(32) |
| O(1)-R-O(7) | 64.95(4) | 64.8(15) | 65.5(23) | O(5)-Ge(3)-O(5') | 124.27(3) | 118.2(43) | 103.0(31) |
| O(1)-R-O(8) | 85.16(5) | 89.9(18) | 88.5(23) | O(5)-Ge(3)-O(6) | 113.22(4) | 118.6(45) | 118.7(46) |
| O(1)-R-O(10) | 123.43(7) | 121.0(28) | 127.4(28) | O(5')-Ge(3)-O(6) | 113.22(4) | 118.6(45) | 118.7(46) |
| O(4)-R-O(5) | 82.11(4) | 85.0(16) | 75.2(21) | | | | |
| O(4)-R-O(6) | 163.87(6) | 164.9(85) | 168.5(22) | O(2)-Ge(4)-O(3) | 101.45(9) | 94.9(42) | 93.1(46) |
| O(4)-R-O(7) | 116.68(4) | 112.9(20) | 119.5(23) | O(2)-Ge(4)-O(7) | 114.59(4) | 115.6(49) | 120.0(43) |
| O(4)-R-O(8) | 111.68(6) | 112.5(13) | 116.6(14) | O(2)-Ge(4)-O(7') | 114.59(4) | 115.6(49) | 120.0(43) |
| O(4)-R-O(10) | 79.36(4) | 80.0(12) | 78.2(19) | O(3)-Ge(4)-O(7) | 108.07(4) | 115.8(45) | 114.1(46) |
| O(5)-R-O(6) | 85.22(5) | 82.3(15) | 86.7(20) | O(3)-Ge(4)-O(7') | 108.07(4) | 115.8(45) | 114.1(46) |
| O(5)-R-O(7) | 122.66(6) | 124.5(28) | 121.9(26) | O(7)-Ge(4)-O(7) | 109.42(8) | 94.5(25) | 96.8(32) |
| O(5)-R-O(8) | 140.17(6) | 139.1(43) | 143.1(29) | O(7)-Ge(4)-O(7') | 109.42(8) | 94.5(25) | 96.8(32) |
| O(5)-R-O(10) | 66.91(5) | 69.4(15) | 64.2(22) | | | | |

El concepto de valencia de enlace en $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$)

En la tabla 3.10 aparecen los valores de los *parámetros de valencia de enlace* para los enlaces catión-oxígeno presentes en la estructura de esta segunda serie de compuestos.

TABLA 3.10
Parámetros de valencia de enlace R_d para pares
catión-oxígeno en los compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$)

| par | R_d (Å) | |
|---------|-----------|-------|
| $R-O$ { | Tb | 2.049 |
| | Dy | 2.036 |
| | Y | 2.014 |
| Fe-O | 1.759 | |
| Ge-O | 1.748 | |

Con los datos de las distancias d_{ij} de la tabla 3.9 y los datos de la tabla 3.10; las fórmulas 3.70 y 3.68 condujeron a una estimación de los valores V_i para cada uno de los átomos de los compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$). Las valencias "estimadas" son los de la tabla 3.11

TABLA 3.11
Sumas de valencias de enlace V_i para Fe, R, Ge y O
en los compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$)

| | Tb | Dy | Y |
|-------|------|------|------|
| Fe | 2.97 | 2.91 | 3.20 |
| R | 3.13 | 3.20 | 3.04 |
| Ge(1) | 4.83 | 3.17 | 2.97 |
| Ge(2) | 4.20 | 4.40 | 3.70 |
| Ge(3) | 3.95 | 4.56 | 4.68 |
| Ge(4) | 3.85 | 4.80 | 5.48 |
| O(1) | 2.21 | | |
| O(2) | 1.81 | | |
| O(3) | 1.66 | | |
| O(4) | 2.16 | | |
| O(5) | 2.18 | | |
| O(6) | 2.57 | | |
| O(7) | 1.77 | | |
| O(8) | 2.10 | | |
| O(9) | 1.65 | | |
| O(10) | 2.00 | | |

Los valores obtenidos de las valencias para el caso del compuesto de Tb son bastante razonables y conducen al siguiente índice de inestabilidad global (ecuación 3.71)

$$GII(Tb) = 0.23 \quad (3.73)$$

Los casos de los compuestos de Dy e Y, como se puede apreciar en la tabla 3.11, muestran valencias razonablemente cercanas a los valores esperados para los cationes Dy, Y, Fe; pero los valores se alejan bastante en el caso de los germanios. Nosotros atribuimos estas fuertes discrepancias a las desviaciones relativamente grandes en la determinación de las coordenadas de los oxígenos, lo cual, es debido fuertemente a la calidad del ajuste por el método de Rietveld. Por esa razón no se muestran los cálculos de las valencias de los oxígenos en la tabla 3.11 en las columnas correspondientes a los compuestos $FeDyGe_2O_7$ y $FeYGe_2O_7$. Estos resultados reafirman lo que ya se había planteado en la sección anterior: el índice *GII*, al depender fuertemente de la calidad del cálculo de las distancias interatómicas, también puede ser una medida de la calidad del resultado obtenido por un ajuste por el método de Rietveld. Por otro lado, el hecho de que las valencias en el caso del compuesto $FeTbGe_2O_7$ concuerden muy bien con los valores esperados, es una clara indicación de que el modelo de estructura encontrado en el capítulo 2 para la fase de interés es altamente satisfactorio.

Referencias

1. E Fermi *Ricerca Scientifica*, 7, 13 (1936)
2. G Breit *Phys. Rev.*, 71, 215 (1947)
3. L Landau y E Lifshitz *Curso Abreviado de Física Teórica, Libro 2: Mecánica Cuántica.* ed. MIR, Moscú (1974), p 215
4. G L Squires *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering.* Cambridge University Press, London and New York (1978), p 16
5. J Palacios Gómez y L Macías Betanzos *Apuntes del Curso de Difracción de Neutrones.* III Reunión Nacional de Difractometría, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 25-29 de noviembre de 1996, Morelia, Michoacán, México
6. G L Squires *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering.* Cambridge University Press, London and New York (1978), p 134
7. *International Tables for Crystallography, Vol C. Sec. 4.4.5: Magnetic form factors (By P J Brown).* International Union Crystallography, new ed., Reidel Publ. Dordrecht, Netherlands, (1992), p 391-399
8. *Guide to Neutron Research Facilities at the ILL. The Yellow Book.* Institut Max Von Laue - Paul Langevin, Grenoble France - April 1994.
9. *Experimentier-einrichtungen im Forschungsreaktor und im Neutronenleiterlabor.* Kernforschungsanlage (KFA), Jülich GmbH (1986)
10. H M Rietveld. *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969)
11. J Rodríguez-Carvajal *1990 Abstracts of Satellite Meeting on Powder Diffraction of XVth Congr. Int. Union of Crystallography.* Toulouse, 1990, p 127
12. A A Kaminskii, B V Mill, A V Butashin, E L Belokoneva y K Kurbanov *Phys. Stat. Sol. (a)* 103, 575 (1987)

13. E Parthé *Elementos de Química Inorgánica Estructural. II Reunión Nacional de Difractometría en la Materia Condensada, Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, 12-14 de octubre de 1994, Puebla, Pue., México*
14. L Pauling *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542-553 (1947)
15. N E Brese & M O'Keeffe *Acta Cryst.* **B47**, 192-197 (1991)
16. M O'Keeffe & N E Brese *J. Amer. Chem. Soc.* **113**, 3226-3229 (1991)
17. I D Brown *Z. Kristallogr.* **199**, 255 (1992)
18. T Armbruster, F Röhlisberger & F Seifert *Am. Miner.* **75**, 847 (1990)

Capítulo 4

Orden magnético y difracción de neutrones a baja temperatura

Las propiedades magnéticas de los compuestos con fórmula FeRGe_2O_7 , tratados en los capítulos anteriores (y con dos tipos estructurales), se reportaron recientemente en dos trabajos^{1,2}. En ellos se menciona que se trata de compuestos que presentan orden antiferromagnético a baja temperatura, con temperaturas de Néel de unos cuantos grados Kelvin para el primer tipo estructural (R = ion ligero de tierra rara); y temperaturas de Néel "altas" -alrededor de 45 K- para los miembros del segundo tipo estructural (R = ion pesado de tierra rara). Como se ha mencionado anteriormente, por "ion ligero de tierra rara" se entiende un ion desde La hasta Gd, y por "ion pesado" a aquél ion desde Tb hasta Yb, aquí se incluye el itrio, que *no es* tierra rara.

En este capítulo se describirán las propiedades magnéticas observadas de los compuestos anteriores, a través del registro de las curvas de susceptibilidad magnética *versus* temperatura. La evidencia contundente de la existencia de orden antiferromagnético se pondrá de manifiesto mediante la observación de la evolución de los espectros de difracción de neutrones en los rangos de temperatura donde se observaron las transiciones antiferromagnéticas.

4.1 Propiedades magnéticas de los materiales

La extensión de la teoría microscópica del electromagnetismo a medios materiales macroscópicos, consiste en introducir algunas consideraciones a las ecuaciones de Maxwell con fuentes en el vacío. La ecuación que indica que las fuentes de campo magnético son tanto las cargas en movimiento como las variaciones del campo eléctrico en el tiempo está dada por

$$c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \frac{\mathbf{j}}{\epsilon_0} + \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4.1)$$

En medios materiales, todas las cantidades físicas serán promedios en volumen y tiempos infinitesimales, por otro lado, las corrientes *macroscópicas* que jugarán el papel de \mathbf{j} en la ecuación anterior, tendrán las siguientes contribuciones según su origen. Este vector $\mathbf{j}_{\text{macro}}$ se puede escribir como

$$\mathbf{j}_{\text{macro}} = \mathbf{j}_{\text{trans}} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (4.2)$$

El primer término son las corrientes debidas a cargas que fluyen libremente por el material sin estar "ancladas" a los átomos; el segundo término (el más importante para este trabajo) son las corrientes producidas por el movimiento orbital de las cargas eléctricas de los

átomos, así como las corrientes generadas por el giro "intrínseco" -el espín- de las cargas eléctricas atómicas. El último término toma en cuenta que hay corrientes eléctricas de tipo oscilatorio que tiene su origen en el movimiento de cargas eléctricas que aparecen por efecto del fenómeno de polarización en los materiales dieléctricos.

La sustitución de esta nueva j_{macro} por j en la ecuación 4.1, tiene el efecto de convertirla en una nueva ecuación que será útil en la descripción del magnetismo en materiales macroscópicos

$$\epsilon_0 c^2 \nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{j}_{macro} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4.3)$$

o bien

$$\nabla \times (\epsilon_0 c^2 \mathbf{B} - \mathbf{M}) = \mathbf{j}_{macro} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \quad (4.4)$$

Como la ecuación 4.1 tiene una forma que ha sido ampliamente estudiada y manipulada, resulta conveniente definir los términos entre paréntesis de la ecuación 4.4 introduciendo los siguientes nuevos vectores

$$\mathbf{H} = \epsilon_0 c^2 \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (4.5)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4.6)$$

La nueva ecuación 4.4 es

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{macro} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (4.7)$$

Las ecuaciones 4.5 y 4.6 se llaman relaciones de constitución, y los vectores que figuran en ellas tienen un carácter macroscópico. Las unidades de \mathbf{B} son Wb/m^2 , en tanto que las de los vectores \mathbf{H} y \mathbf{M} son *amp/m*. En el sistema *CGS* la ecuación 4.5 es

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M} \quad (4.8)$$

y las unidades de \mathbf{H} y \mathbf{M} son *Oersteds*, y la de \mathbf{B} *gauss*. Estos tres vectores son colineales si el medio es isotrópico. Siendo este el caso, al dividir entre H ambos miembros de la ecuación 4.8 se obtiene

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{M}{H} = 1 + 4\pi\kappa \quad (4.9)$$

donde

$$\kappa = \frac{M}{H} \quad (4.10)$$

es la *susceptibilidad magnética por unidad de volumen* (que no tiene unidades).

La susceptibilidad específica χ y la susceptibilidad molar (o atómica) χ_M se definen como

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad [\text{cm}^3/\text{g}] \qquad \chi_M = \chi \times w \quad [\text{cm}^3/\text{mol}] \quad (4.11)$$

donde ρ es la densidad del material y w el peso molecular, el peso atómico o el peso fórmula.

Si una sustancia contiene moléculas con un momento magnético distinto de cero y que no interactúan entre sí (sustancia paramagnética); y si además cada molécula contiene sólo un electrón desapareado; en ausencia de campo magnético externo, todos los electrones desapareados tendrán una misma energía E_0 . Cuando se aplica un campo externo H , los electrones se distribuirán en estados tomando un número cuántico de espín $1/2$ o $-1/2$. Las energías correspondientes a cada una de esas posibilidades (ignorando otro tipo de efectos magnéticos diferentes del espín) son

$$\left. \begin{aligned} E_{1/2} &= E_0 + \mu_B H \\ E_{-1/2} &= E_0 - \mu_B H \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

La probabilidad de que un átomo esté en un estado o en el otro será proporcional a $e^{-E/kT}$ siendo E la energía del estado correspondiente. Como la población del estado es proporcional a su probabilidad, el momento magnético promedio será

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu_B N_{\uparrow} + (-\mu_B) N_{\downarrow}}{N} = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) \quad (4.13)$$

donde N es el número total de partículas por unidad de volumen. La magnetización (el momento magnético por unidad de volumen) resulta ser

$$M = N \langle \mu \rangle = N \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) \quad (4.14)$$

Si el campo H es débil y/o la temperatura es alta; la tangente hiperbólica se puede sustituir por su argumento, de tal manera que

$$M = \frac{N \mu_B^2 H}{kT} \quad (4.15)$$

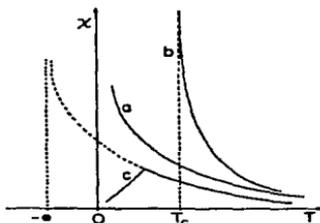
y la fórmula para la susceptibilidad específica (ecuaciones 4.10 y 4.11), estará dada por

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{w k T} \quad (4.16)$$

ya que $N/\rho = N_A/w$, con N_A el número de Avogadro y w el peso molecular (o peso fórmula) de la sustancia. La ecuación 4.16 expresa un comportamiento de la susceptibilidad magnética que es conocido como *ley de Curie*.

Cuando se traza la curva de susceptibilidad magnética *versus* temperatura absoluta de una sustancia dada, en general se obtiene alguna de las curvas mostradas en la figura 4.1³. En el eje y se representa la susceptibilidad molar, que normalmente se expresa en unidades electromagnéticas (*emu*) en el sistema *CGS*. En el eje x se representa la temperatura en escala absoluta (*grados Kelvin*). Cuando la sustancia es *diamagnética* la susceptibilidad no depende de la temperatura y esta mantiene un valor constante y muy pequeño (del orden de -1×10^{-6}); este caso no está representado en la figura 4.1. El diamagnetismo puede explicarse adecuadamente mediante la *ley de Lenz* según la cual, los momentos magnéticos inducidos en los átomos se oponen al campo magnético aplicado (como esto es válido en todos los átomos, en todas las sustancias se presenta un efecto diamagnético).

FIGURA 4.1



La curva (a) es una hipérbola que sigue perfectamente la ley de Curie y es el caso típico de las sustancias paramagnéticas. En el caso del paramagnetismo, los momentos magnéticos permanentes de los átomos tratan de alinearse en dirección del campo y el efecto es relativamente débil, aunque domina sobre el efecto diamagnético (que siempre está presente en las sustancias). A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética es del orden de 1000×10^{-6} , es decir lo suficientemente grande (1000 veces) para enmascarar el efecto diamagnético.

A diferencia de las sustancias paramagnéticas, existe el caso en que los momentos magnéticos (debido al movimiento orbital o el espín de los electrones desapareados) pueden interactuar entre sí formando una estructura magnética. En el caso del *ferromagnetismo*, el acoplamiento ocurre al pasar por debajo de una temperatura característica T_c llamada *temperatura de Curie*. El alineamiento de los momentos magnéticos ocurre dentro de *dominios*, siendo estos los que se orientan al campo aplicado, además de que pueden seguir orientados al quitar el campo. La curva (b) muestra el comportamiento típico de una muestra ferromagnética: por arriba de la temperatura de Curie -cuando no hay acoplamiento ni ordenamiento- el material se comporta como paramagnético. La fórmula adecuada para describir ese paramagnetismo también es una

hipérbola, sólo que en lugar de tener una asíntota en $T = 0$, la tiene en $T = T_c$ (la temperatura de Curie). La fórmula para la susceptibilidad para $T > T_c$ es entonces

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (4.17)$$

Esta ecuación constituye lo que se conoce como *ley de Curie-Weiss*. A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética "Curie-Weiss" es positiva (los momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo) y bastante grande: del orden de 10^2 . Por debajo de la temperatura de Curie T_c el material está ordenado ferromagnéticamente y no hay una fórmula para describir el comportamiento de la susceptibilidad: la curva que salga a continuación de la curva (b) para $T < T_c$ va a depender del campo aplicado y de la historia de la muestra.

La curva (c) muestra el comportamiento típico de una sustancia antiferromagnética. Cuando las temperaturas son "altas" la curva de la susceptibilidad puede describirse mediante una hipérbola, sólo que con una asíntota en $T = -\theta$, con $\theta =$ temperatura "paramagnética". Al ir bajando la temperatura y pasar por una temperatura característica T_N (temperatura de Néel) se presenta un tipo de acoplamiento entre los momentos magnéticos distinto del caso ferromagnético: los vectores de momento magnético se ordenan de tal manera que quedan antiparalelos vecino con vecino. El orden antiferromagnético también se presenta por dominios, y esto tiene como consecuencia que, de una situación en la que *todos* los momentos se alineaban en dirección del campo haciendo aumentar la magnetización -y por lo tanto χ - (cuando $T > T_N$); al pasar por debajo de T_N de repente aparecen dominios que, al irse ordenando más fuertemente a temperatura decreciente, la magnetización gradualmente empieza a disminuir -al igual que la susceptibilidad χ -. En $T = T_N$ hay por lo tanto un máximo en la curva de susceptibilidad. Cuando $T > T_N$ el comportamiento es paramagnético con una asíntota en $T = -\theta$ y la ecuación para la susceptibilidad es

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (4.18)$$

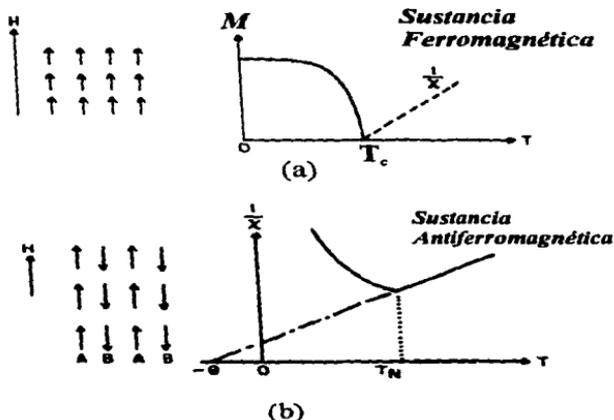
fórmula que también se conoce como ley de Curie-Weiss pero con un cambio en el signo de la asíntota de la hipérbola.

A temperatura ambiente, la susceptibilidad paramagnética "Curie-Weiss" de un antiferromagneto, es positiva y muy pequeña, entre 10^3 y 10^3 . Hay una atracción muy débil por parte del campo externo. Hay un caso especial de antiferromagnetismo que se caracteriza por temperaturas de Néel muy bajas y una fuerte dependencia con el campo aplicado. La susceptibilidad a temperatura ambiente que se observa es del orden de 10^3 . Este tipo de antiferromagnetismo se conoce como *metamagnetismo*.⁴

Una manera de representar las propiedades magnéticas de los materiales es a través de las curvas de los recíprocos de la susceptibilidad específica *versus* temperatura.

En la figura 4.2 se muestran las curvas de los recíprocos de χ en función de la temperatura para los casos de (a) una sustancia ferromagnética, y (b) una sustancia antiferromagnética.

FIGURA 4.2



Con estas curvas se facilita establecer los valores de las asíntotas ($T = T_c$ para el caso ferromagnético, y $T = -\theta$ para el caso antiferromagnético). Los valores de T_c y θ están relacionados con la fuerza de interacción entre los momentos magnéticos que se acoplan. El hecho de que el acoplamiento sea ferromagnético o antiferromagnético depende de si la asíntota es positiva o negativa respectivamente; lo cual facilita la caracterización del tipo de magnetismo presente en la sustancia.

4.2 Comportamiento de las curvas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en los compuestos de ambos tipos estructurales

El registro de las curvas de M/H en dc como función de la temperatura en los compuestos FeRGe_2O_7 ($R = \text{La, Pr, Nd, Gd}$), se llevaron a cabo en un magnetómetro provisto de un SQUID operando en un intervalo de temperatura desde 300 hasta 1.7 K con un campo fijo de 1000 Oe.

En esta serie de compuestos, también se hicieron medidas de magnetización para campos aplicados dentro del intervalo de 1 y 50 kOe, y temperaturas entre 10 y 1.7 K.

Como el efecto diamagnético en la susceptibilidad no es despreciable en el caso de estos compuestos, se introdujeron términos de corrección de acuerdo a los valores reportados en el texto de Boudreaux⁴ (p. 494-495).

FIGURA 4.3

Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en los compuestos $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$

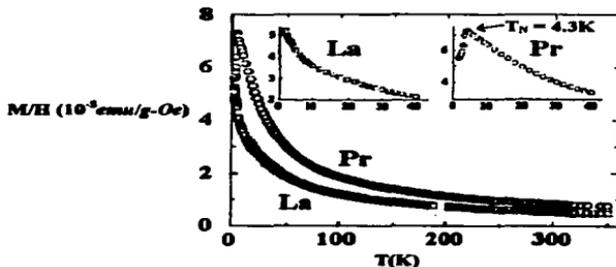
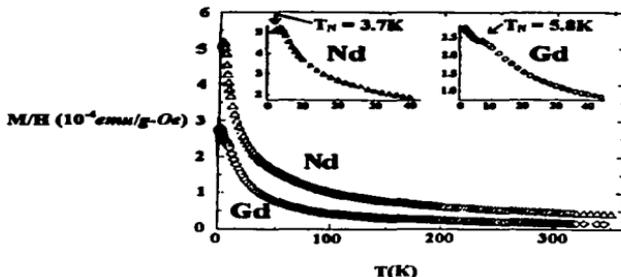


FIGURA 4.4

Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en los compuestos $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$



En la figura 4.3 pueden observarse las curvas de susceptibilidad magnética de las muestras $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$. El compuesto de La tiene aparentemente una curva que sigue la ley de Curie (o Curie-Weiss). El comportamiento paramagnético en este caso, sólo puede atribuirse al único ion magnético Fe^{3+} que hay en la fórmula de este compuesto. El ajuste lineal entre $\chi^{-1} = H/M$ (g Oe/emu) y la temperatura absoluta T (K) en los intervalos de temperatura señalados en la tabla 4.1, condujeron a los siguientes resultados

TABLA 4.1

| intervalo | pendiente | ordenada | - θ (K) | χ ($\times 10^{-3}$ emu/g-Oe) | χ_M ($\times 10^{-3}$ emu/mol-Oe) | μ_g (MB) |
|-----------|-----------|----------|----------------|--|--|-----------------|
| La | | | | | | |
| 22-71 | 612.24 | 21,531 | -35.17 | 1.54 (*) | 6.95 (*) | 2.44 (*) |
| 230-350 | 416.67 | 54,166 | -130.0 | 0.5 (**) | 2.26 (**) | 2.79 (**) |

(*) valores calculados para $T = 71$ K

(**) valores calculados para $T = 300$ K

Puede apreciarse que existe un gran cambio en el valor de las pendientes de las rectas ajustadas en los intervalos indicados en la tabla. La temperatura paramagnética θ , tiene también una variación muy notable: para el intervalo comprendido entre 22 y 71 K su valor es -35.17 K, y para el intervalo 230-350 K es -130 K. De esto se puede concluir que el compuesto $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$, no sigue un comportamiento tipo Curie-Weiss. Por otro lado, los momentos magnéticos efectivos que se muestran en la última columna de la tabla 4.1, fueron calculados suponiendo un comportamiento Curie-Weiss. Asumiendo ese comportamiento, es posible usar la expresión que Van Vleck⁴ (p. 488-489) estableció para la constante C de la ecuación 4.18 para calcular la susceptibilidad específica, que resulta ser

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2}{3wk(T + \theta)} \quad (4.19)$$

nótese la semejanza (ignorando la posición de la asíntota) con la ecuación de Curie 4.16. El factor de 3 que aparece en el denominador resulta porque el promedio del cuadrado de la componente de μ en una dirección determinada, es igual a $1/3$ del promedio de μ^2 . A partir de la ecuación 4.19, la obtención del valor del momento magnético efectivo es

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi w(T + \theta)} \mu_B = 2.8279 \sqrt{\chi w(T + \theta)} \mu_B \quad (4.20)$$

En esta ecuación las unidades de χ son emu/g-Oe, w es el peso molecular (o peso fórmula) de la sustancia (en g/mol); T y θ están definidas en la escala de temperatura absoluta, y μ_B simboliza unidades de momento magnético en magnetones de Bohr.

Los dos valores de los momentos magnéticos efectivos para el ion Fe^{3+} están alrededor de $2.5 \mu_B$, que está dentro del intervalo de valores típicos (entre 2 y $2.45 \mu_B$ según la ref. 4, p. 190-191) observados en compuestos donde el ion Fe^{3+} se encuentra en configuración de "bajo espin".

Los casos de las muestras de Pr, Nd y Gd son bastante diferentes del caso de La: el ion Pr^{3+} tiene dos electrones f desapareados, el Nd^{3+} tiene tres y el Gd^{3+} siete; de tal manera que cuando están libres, son iones paramagnéticos, al igual que el Fe^{3+} . Las curvas de susceptibilidad contra temperatura (figuras 4.3 y 4.4), muestran claramente un comportamiento antiferromagnético en los compuestos $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$. Las temperaturas de Néel son respectivamente 4.3 y 3.7 K. El carácter antiferromagnético sin embargo, no es muy evidente en el compuesto $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$; en 5.8 K hay un pequeño decrecimiento de la susceptibilidad que puede ser indicativa de una transición antiferromagnética; pero, al bajar tan sólo un poco la temperatura, la susceptibilidad vuelve a recuperar su tendencia creciente.

La regresión lineal para distintos intervalos de temperatura en las curvas de $\chi^{-1} = H/M$ vs. temperatura absoluta en las muestras $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, dieron los siguientes resultados

TABLA 4.2

| intervalo | pendiente | ordenada | -0 (K) | χ ($\times 10^{-3} \text{emu/g-Oe}$) | χ_M ($\times 10^{-3} \text{emu/mol-Oe}$) | μ_{ef} (MB) |
|-----------|-----------|----------|--------|--|--|---------------------------|
| Pr | | | | | | |
| 26-79 | 396.23 | 12,198 | -30.78 | 2.3 (*) | 10.44 (*) | 3.03 (*) |
| 118-268 | 333.33 | 20,668 | -62.0 | 0.9 (**) | 4.13 (**) | 3.73 (**) |
| Nd | | | | | | |
| 44-72 | 78.57 | 2,243 | -28.55 | 12.7 (§) | 57.88 (§) | 6.82 (§) |
| 180-265 | 58.82 | 4,577 | -78.64 | 5.0 (§§) | 22.86 (§§) | 7.93 (§§) |
| Gd | | | | | | |
| 23-79 | 214..29 | 2,071 | -9.67 | 5.3 (§) | 24.75 (§) | 4.19 (§) |
| 194-266 | 138.89 | 13,056 | -94.0 | 2.0 (§§) | 9.41 (§§) | 5.20 (§§) |

(*) valores calculados para $T = 79 \text{ K}$

(**) valores calculados para $T = 268 \text{ K}$

(§) valores calculados para $T = 79 \text{ K}$

(§§) valores calculados para $T = 266 \text{ K}$

(‡) valores calculados para $T = 72 \text{ K}$

(‡‡) valores calculados para $T = 265 \text{ K}$

Estos resultados indican que ninguno de los tres compuestos sigue un comportamiento de Curie-Weiss, ya que pueden apreciarse cambios muy grandes en los parámetros de las rectas ajustadas en los distintos intervalos.

La dependencia de la magnetización en función del campo aplicado se analizó para varias temperaturas (figuras 4.5 a 4.8).

FIGURA 4.5
Isotermas de Magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$

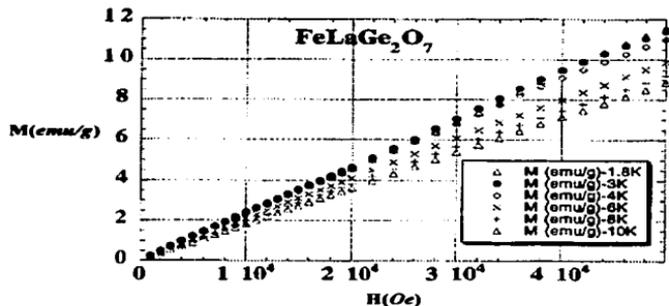


FIGURA 4.6
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$

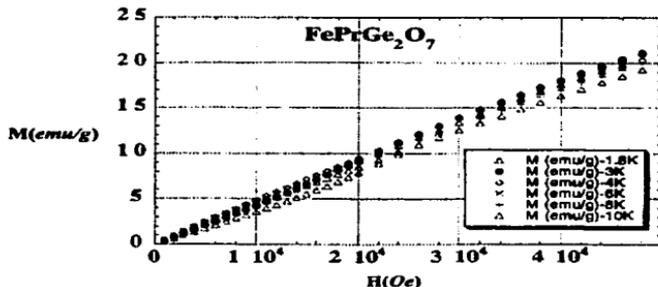


FIGURA 4.7
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeNdGe}_2\text{O}_7$

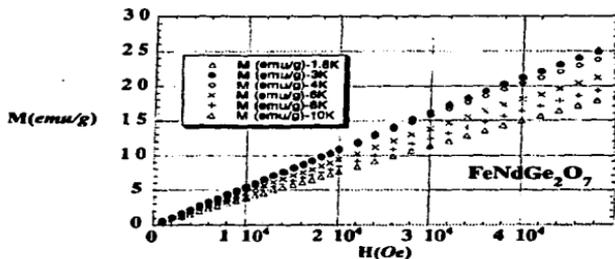
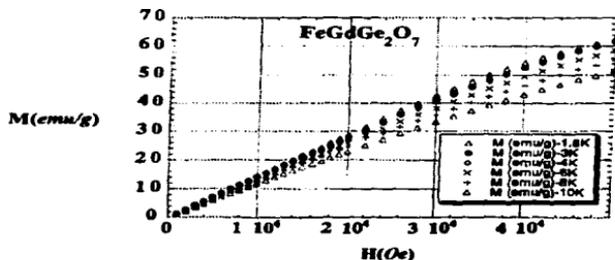


FIGURA 4.8
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeGdGe}_2\text{O}_7$



Estas curvas muestran que aplicando campos magnéticos hasta 50 kOe, la magnetización varía linealmente con el campo en isotermas con temperaturas menores a 10 K, excepto en los compuestos de *Pr* (donde se puede ver que la isoterma de 1.8 K muestra un crecimiento muy débil en la magnetización cuando el campo llega a un valor de alrededor de 22 kOe); y Gd (donde para campos mayores a 25 kOe se empieza a ver un curvamiento en las graficas -figura 4.8- posiblemente por efecto de saturación).

Con respecto a los compuestos FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$ y Er) pertenecientes al segundo tipo estructural, las curvas de susceptibilidad magnética vs. temperatura presentan características diferentes a las observadas en el primer tipo estructural, como se puede observar en las figuras 4.9 a 4.13

FIGURA 4.9

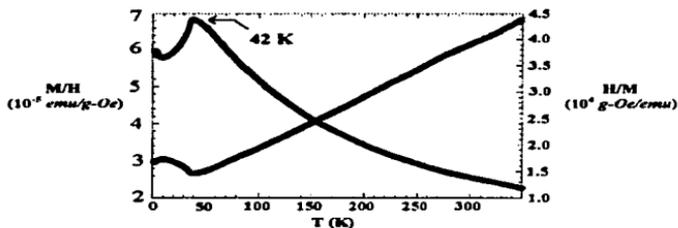
Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en FeYGe_2O_7 

FIGURA 4.10

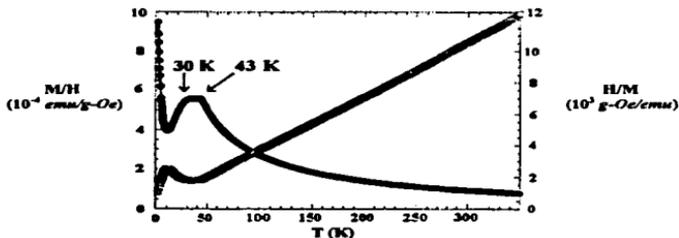
Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ 

FIGURA 4.11

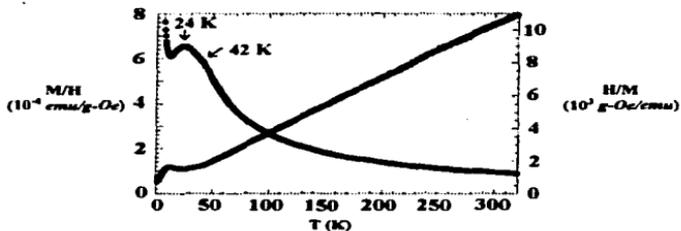
Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ 

FIGURA 4.12

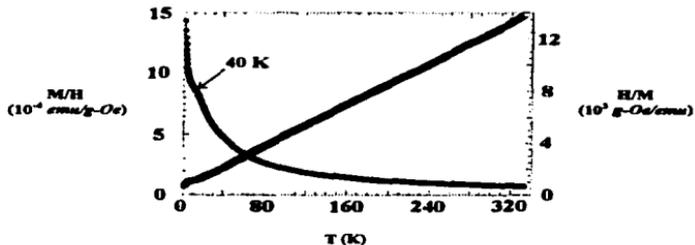
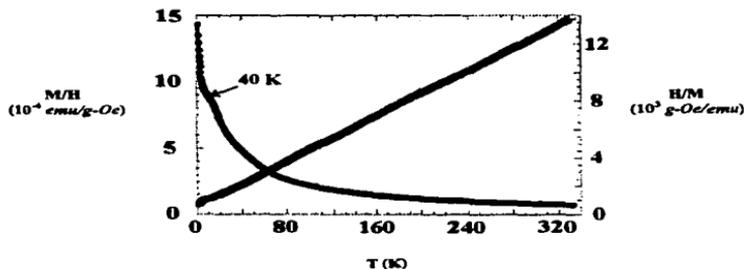
Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en $\text{FeHoGe}_2\text{O}_7$ 

FIGURA 4.13

Susceptibilidad magnética específica vs. Temperatura en FeYGe_2O_7 

En estos compuestos, sólo el FeYGe_2O_7 tiene un ion magnético Fe^{3+} . En la figura 4.9 puede observarse un comportamiento lineal en la curva de $\chi^{-1} = H/M$ vs. T , para temperaturas mayores que la de Néel, que es de 42 K. Por debajo de esa temperatura, la curva tiene las características típicas de un compuesto antiferromagnético en lo general. El ajuste lineal de $\chi^{-1} = H/M$ contra la temperatura absoluta T lleva a los resultados de la tabla 4.3

TABLA 4.3

| intervalo | pendiente | ordenada | -0 ($^{\circ}\text{C}$) | χ ($\times 10^{-3} \text{emu/g-Oe}$) | χ_{M} ($\times 10^{-3} \text{emu/mol-Oe}$) | μ_{ef} (MB) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------|--|---|---------------------------|
| Y | | | | | | |
| 60-350 | 98.31 | 9,505 | -96.7 | 2.6 (*) | 10.25 (*) | 5,70 (*) |

(*) valores calculados para $T = 300 \text{ K}$

En este caso (como en todos los compuestos del segundo tipo estructural) no se hicieron ajustes a distintos intervalos de temperatura porque la variación de χ^{-1} vs. T es completamente lineal. El momento magnético efectivo del compuesto FeYGe_2O_7 a temperatura ambiente (300 K) es de $5.70 \mu_{\text{B}}$, que es un valor que está dentro del intervalo que exhibe el Fe^{3+} en varios compuestos y en configuración de alto espín (ref 4. p. 190). Esto contrasta con lo observado en el compuesto $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ (perteneciente al primer tipo estructural) en donde los resultados sugieren una configuración de "bajo espín" en Fe^{3+} .

Los casos de las muestras con Tb, Dy, Ho y Er son similares entre sí: en todos ellos hay dos tipos de iones magnéticos: Fe^{3+} y R^{3+} . El Tb^{3+} tiene 8 electrones f desapareados, el Dy^{3+} 9, el Ho^{3+} 10 y el Er^{3+} 11.

En contraste con los compuestos del primer tipo estructural; en esta segunda familia de compuestos la zona "paramagnética" de las curvas de χ^{-1} vs. T muestra un comportamiento lineal que indica un completo acuerdo con la ley Curie-Weiss en todo el intervalo. Los resultados de los ajustes están indicados en la tabla 4.4. Las temperaturas de Néel de los compuestos FeRGe_2O_7 para $R = \text{Y, Tb, Dy, Ho}$ y Er fueron de 42, 43, 42, 40 y 40 K respectivamente, existiendo "anomalías" en 30 y 24 K en los compuestos de Tb y Dy respectivamente.

TABLA 4.4

| intervalo | pendiente | ordenada | -0 (K) | χ ($\times 10^{-5} \text{emu/g-Oe}$) | χ_M ($\times 10^{-3} \text{emu/mol-Oe}$) | μ_{eff} (MB) |
|-----------|-----------|----------|----------|--|--|----------------------------|
| Tb | | | | | | |
| 65-350 | 34.48 | 228.85 | -6.64 | 9.5 (*) | 44.64 (*) | 10.46 (*) |
| Dy | | | | | | |
| 55-310 | 33.42 | 396.75 | -11.87 | 9.6 (*) | 45.63 (*) | 10.67 (*) |
| Ho | | | | | | |
| 73-344 | 29.52 | 845.02 | -28.64 | 10.3 (*) | 49.30 (*) | 11.38 (*) |
| Er | | | | | | |
| 48-300 | 39.68 | 595.24 | -15.0 | 8.0 (*) | 38.42 (*) | 9.84 (*) |

(*) valores calculados para $T = 300 \text{ K}$

Los momentos magnéticos efectivos obtenidos están de acuerdo con la idea de una configuración de alto espín en el ion Fe^{3+} con una contribución del ion magnético R^{3+} .

La dependencia de la magnetización en función del campo aplicado se analizó para varias temperaturas. En las figuras 4.14 a 4.18 se muestran las isotermas de magnetización.

FIGURA 4.14

Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en FeYGe_2O_7

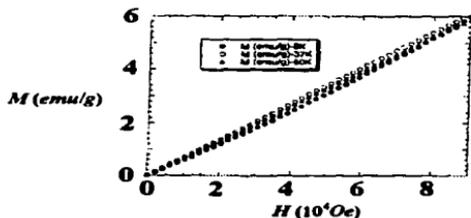


FIGURA 4.15
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$

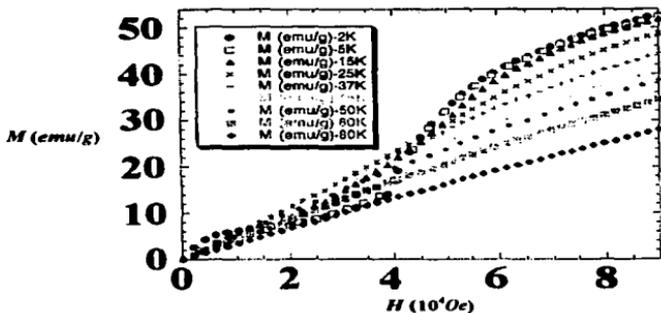


FIGURA 4.16
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$

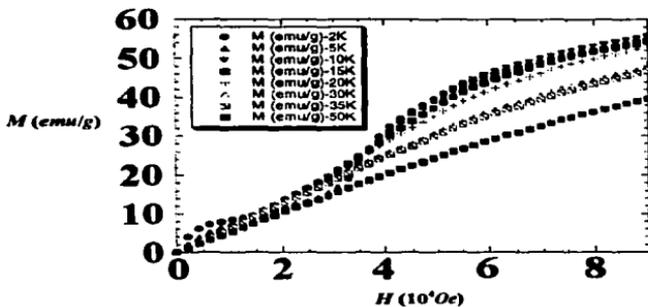


FIGURA 4.17
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeHoGe}_2\text{O}_7$

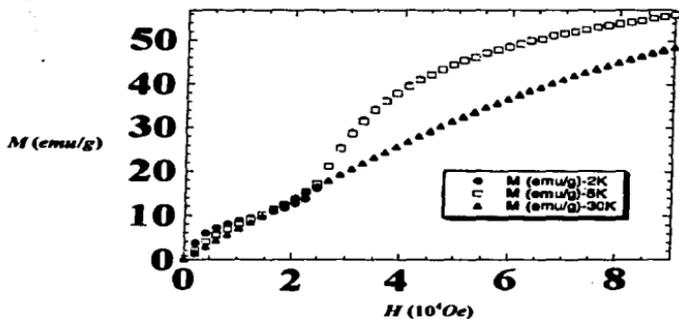
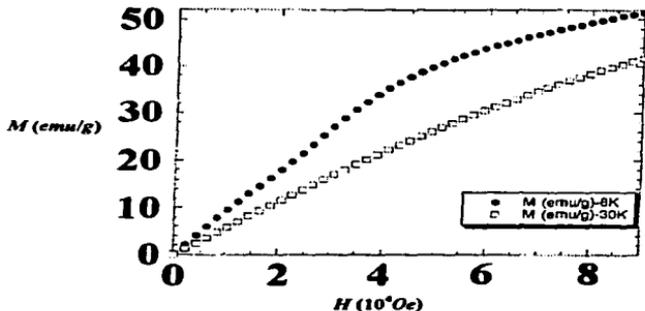


FIGURA 4.18
Isotermas de magnetización vs. campo aplicado en $\text{FeErGe}_2\text{O}_7$



Puede apreciarse una fuerte dependencia de la magnetización con el campo aplicado para isotermas correspondientes a bajas temperaturas. Sólo la muestra FeYGe_2O_7 parece tener un comportamiento lineal en isotermas de 5, 37 y 50 K. Para las otras muestras, en isotermas de "alta temperatura" (>30 K) hay una relación lineal bastante aproximada para campos menores a 40 kOe. En campos mayores se aprecia un curvamiento que puede ser debido a un efecto de saturación en el valor de la magnetización, o bien, a un posible comportamiento metamagnético de las muestras.

En los capítulos 6 y 7, se hará una discusión en términos de las estructuras magnéticas tanto de tres representantes del segundo tipo estructural ($\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7), como de un representante de los compuestos del primer tipo estructural ($\text{FePrGe}_2\text{O}_7$).

4.3 Algunos aspectos sobre el magnetismo en los metales de transición $3d$, el grupo de las tierras raras (metales $4f$); el itrio (metal $4d$) y el lantano (metal $5d$)

Metales de transición $3d$

Este es el "grupo del Fe" y está constituido por los elementos Sc, Ti y V (paramagnéticos); Cr y Mn (antiferromagnéticos); y Fe, Co y Ni (ferromagnéticos). De acuerdo con la idea de que el magnetismo en sólidos, es responsabilidad de los electrones de las capas interiores parcialmente llenas de los átomos; en este grupo esa capa correspondería a la $3d$. Las configuraciones electrónicas de los elementos de este grupo se pueden representar a partir del argón, como se indica en la figura 4.19

FIGURA 4.19
Configuraciones electrónicas de los elementos $3d$

| | | | |
|------|---|-------------|----|
| (Ar) | } | $3d^1 4s^2$ | Sc |
| | | $3d^2 4s^2$ | Ti |
| | | $3d^3 4s^2$ | V |
| | | $3d^4 4s$ | Cr |
| | | $3d^5 4s^1$ | Mn |
| | | $3d^6 4s^2$ | Fe |
| | | $3d^7 4s^1$ | Co |
| | | $3d^8 4s^2$ | Ni |

Las propiedades magnéticas de las sustancias, dependen de la distribución de la densidad electrónica de las capas interiores parcialmente llenas de los átomos, así como de la densidad de electrones en la banda de conducción de la red cristalina. En el estado actual de la teoría, no se pueden llegar a formular las condiciones necesarias y suficientes para la existencia de un fuerte magnetismo en una sustancia dada a partir de disponer de la

información de las configuraciones electrónicas de los átomos libres que componen la red cristalina². Por lo tanto, en un sólido, la manera de proceder es la siguiente: las funciones angulares que representan las capas internas incompletas en el átomo, expresan la simetría de la distribución electrónica, la cual a su vez determina su comportamiento en el campo del cristal. Tomando en cuenta el campo del cristal se tiene una mejor aproximación que la consideración de un ion libre.

Las propiedades magnéticas de un ion de transición dependen, en primer lugar, del número de electrones d . La simetría de la distribución electrónica de la capa d está representada por cinco funciones angulares: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} (figura 4.20)

FIGURA 4.20
Las cinco funciones de distribución angular en los orbitales $3d$

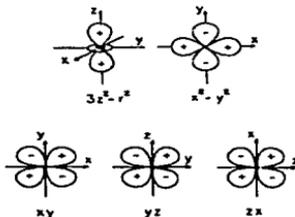
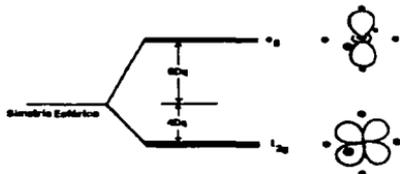


FIGURA 4.21
Efecto del Campo del cristal en un octaedro



En el ion libre, todos los orbitales corresponden a la misma energía, pero cuando el ion forma parte de un cristal, debido a la coordinación con los átomos vecinos se pueden presentar varios casos. Generalmente los metales de transición se presentan en coordinación octaédrica (y por lo tanto el ion posee simetría cúbica). El efecto del campo creado por los iones de signo opuesto colocados en los vértices del octaedro (figura 4.21), es de desdoblar la energía de los orbitales en dos (*efecto Stark*): un nivel con una energía adicional $6Dq$ doblemente degenerado con d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$; y el otro nivel con una energía disminuida en $4Dq$ con d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . La distorsión del octaedro hace bajar la simetría del ion, por ejemplo, en el caso de la *distorsión rómbica*, los cinco orbitales llegan a tener diferente energía: en este caso, el octaedro está distorsionado de diferente manera a lo largo de dos ejes perpendiculares entre sí. El desdoblamiento de la energía de la capa d por efecto del campo del cristal origina cambios en la distribución electrónica de los electrones en los orbitales d dependiendo de las diferencias de energía entre los mismos. Si esas diferencias de energía son muy grandes, los electrones quedaran apareados en los orbitales con menor energía. En el caso de Fe^{3+} el efecto de un campo cristalino fuerte o

débil, da origen a dos configuraciones: una de bajo espín y otra de alto espín respectivamente (esta última corresponde a la configuración del ion libre). Analizando retrospectivamente los resultados obtenidos en las dos series de compuestos FeRGe_2O_7 con $\text{R} = \text{La, Pr, Nd y Gd}$ (primer tipo estructural con Fe^{3+} en configuración de bajo espín) y $\text{R} = \text{Y, Tb, Dy, Ho y Er}$ (segundo tipo estructural con Fe^{3+} en configuración de alto espín); las curvas de susceptibilidad magnética pueden interpretarse en el sentido de considerar un efecto notable del campo cristalino en los compuestos de la primera serie, mientras que tal efecto no se manifiesta en los compuestos de la segunda serie.

En configuración de alto espín⁶, el Fe^{3+} tiene cinco electrones desapareados en cada uno de los orbitales $3d$, de tal manera que da lugar a un momento magnético efectivo que es

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \quad (4.21)$$

cuyo valor es $\mu_{\text{ef}} = 5.92 \mu_B$ para un número $n = 5$ electrones desapareados, que con mucha aproximación, es lo que se obtiene experimentalmente en FeYGe_2O_7 (tabla 4.3). En esta configuración de alto espín, el Fe^{3+} enlazado queda con cinco orbitales $3d$ con un electrón desapareado cada uno, y con 12 electrones donados por los ligantes repartidos: dos en un orbital $4s$, seis en los tres orbitales $4p$ y cuatro en dos de los orbitales $4d$. Estos seis orbitales de enlace conforman la coordinación octaédrica del Fe^{3+} observada en los compuestos de la segunda serie, y en una gran cantidad de compuestos⁷.

En configuración de bajo espín⁶, el Fe^{3+} tiene apareados cuatro de los cinco electrones d , de tal manera que $n = 1$ y $\mu_{\text{ef}} = 1.73 \mu_B$, que es un valor acorde con el valor experimental que se obtuvo para el compuesto $\text{FeLaGe}_2\text{O}_7$ (tabla 4.1). Para la coordinación cinco (bipirámide trigonal), el Fe^{3+} queda enlazado recibiendo cuatro electrones en dos orbitales $3d$, dos en un orbital $4s$ y cuatro en dos orbitales $4p$.

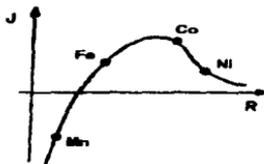
El campo cristalino es uno de los primeros efectos que se toman en cuenta cuando un átomo magnético se encuentra en un cristal. En los materiales que son paramagnéticos y diamagnéticos, esta es una buena aproximación: los campos magnéticos inducidos por un campo aplicado son generalmente tan débiles, que no resulta necesario considerar el efecto de los campos magnéticos adicionales producidos por los momentos magnéticos de los otros átomos del mismo cristal⁸. En los materiales que son ferromagnéticos y antiferromagnéticos, los momentos inducidos por el campo aplicado son tan fuertes, que frecuentemente son los efectos dominantes que dan origen a los campos observados. A uno de los tipos de interacción entre los espines de los átomos magnéticos se le llama *interacción de intercambio*⁹. La energía asociada con el acoplamiento de los espines i y j es proporcional al producto escalar entre sus espines

$$E_{\text{int. intercambio}} = -2J_{ij}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \quad (4.22)$$

donde J_{ij} es la *integral de intercambio* que es una medida de la intensidad de la interacción entre los espines \mathbf{s}_i y \mathbf{s}_j .

J_{ij} es altamente dependiente de la separación entre los dos iones i y j (figura 4.22)

FIGURA 4.22
Integral de Intercambio en función de R (R = distancia interatómica promedio en el cristal entre el radio promedio de la capa $3d$)



Cuando J es positiva el acoplamiento entre los espines es paralelo (ferromagnético), mientras que si J es negativa, el acoplamiento es antiparalelo (antiferromagnético). La figura 4.22 muestra que para Mn el valor de J es negativo, mientras que para Fe, Co y Ni el valor es positivo. La interacción de intercambio *no es* de naturaleza magnética y está profundamente relacionada con el principio de exclusión de Pauli^{8,9}. Cuando J es positiva, los espines pueden acoplarse tanto así $\uparrow\uparrow$ como así $\rightarrow\rightarrow$, y la situación se invierte para J negativa⁸.

Metales $4f$

En este grupo están las tierras raras. Algunas de ellas existen en dos fases magnéticas diferentes a bajas temperaturas. En el subgrupo formado por {Ce, Pr, Nd, Pm, Sm y Eu}, el Ce, Nd, Sm y Eu son antiferromagnéticos a muy bajas temperaturas; mientras que el Pm es paramagnético. Los miembros del subgrupo {Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm} son ferromagnéticos en la "fase de baja temperatura" y antiferromagnéticos en la "fase de alta temperatura". Las configuraciones electrónicas en términos de la del Xenón son las siguientes

FIGURA 4.23
Configuraciones electrónicas de los metales $4f$

| | | | | | |
|------|------------------|----|------|------------------|----|
| (Xe) | $4f^3 6s^2$ | Ce | (Xe) | $4f^8 5d^1 6s^2$ | Tb |
| | $4f^4 6s^2$ | Pr | | $4f^{10} 6s^2$ | Dy |
| | $4f^5 6s^2$ | Nd | | $4f^{11} 6s^2$ | Ho |
| | $4f^3 6s^2$ | Pm | | $4f^{11} 6s^2$ | Er |
| | $4f^4 6s^2$ | Sm | | $4f^{11} 6s^2$ | Tm |
| | $4f^5 6s^2$ | Eu | | $4f^{12} 6s^2$ | Yb |
| | $4f^7 5d^1 6s^2$ | Gd | | | |

Estos elementos de tierras raras ofrecen bastantes dificultades y existe una gran controversia e incertidumbre en la estructura electrónica de muchos de ellos. Es muy común el estado de oxidación $3+$, aunque cuando se logran las configuraciones $4f^6$, $4f^7$, y $4f^{10}$ es posible tener los estados $2+$ y $4+$. La configuración externa es la misma para todos los elementos en estado $3+$ y la variedad en las propiedades químicas ocurren en progresivo decrecimiento del radio iónico (contracción lantánida). Las propiedades electrónicas de las tierras raras en estado trivalente se muestran en la tabla 4.5. Nótese los grandes valores del momento magnético efectivo a partir de Gd.

TABLA 4.5
Propiedades electrónicas de los metales $4f$ trivalentes

| Z | elemento | número de electrones $4f$ | S | L | J | g | $\mu = gJ (\mu_B)$ | $\mu_{\text{ef}} = g\sqrt{J(J+1)} (\mu_B)$ |
|----|----------|---------------------------|-----|---|------|------|--------------------|--|
| 58 | Ce | 1 | 1/2 | 3 | 5/2 | 6/7 | 2.14 | 2.54 |
| 59 | Pr | 2 | 1 | 5 | 4 | 4/5 | 3.2 | 3.58 |
| 60 | Nd | 3 | 3/2 | 6 | 9/2 | 8/11 | 3.27 | 3.62 |
| 61 | Pm | 4 | 2 | 6 | 4 | 3/5 | 2.4 | 2.68 |
| 62 | Sm | 5 | 5/2 | 5 | 5/2 | 2/7 | 0.71 | 0.85 |
| 63 | Eu | 6 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 64 | Gd | 7 | 7/2 | 0 | 7/2 | 2 | 7 | 7.94 |
| 65 | Tb | 8 | 3 | 3 | 6 | 3/2 | 9 | 9.72 |
| 66 | Dy | 9 | 5/2 | 5 | 15/2 | 4/3 | 10 | 10.65 |
| 67 | Ho | 10 | 2 | 6 | 8 | 5/4 | 10 | 10.61 |
| 68 | Er | 11 | 3/2 | 6 | 15/2 | 6/5 | 9 | 9.58 |
| 69 | Tm | 12 | 1 | 5 | 6 | 7/6 | 7 | 7.56 |
| 70 | Yb | 13 | 1/2 | 3 | 7/2 | 8/7 | 4 | 4.54 |
| 71 | Lu | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Itrio (metal 4d)

El itrio pertenece al grupo del paladio junto con Zr, Nb, Mo, Tc, Ru y Rh; que son todos paramagnéticos, inclusive el itrio³ (su susceptibilidad específica χ a temperatura ambiente es de $2.7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg} = 2.15 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$)¹⁰, aunque en muchos trabajos se indica que es "diamagnético"¹¹. La configuración electrónica del itrio es $(Kr) 4d^1 5s^2$ y es un átomo muy complicado: en el granate YIG ($Y_3Fe_3O_{12}$)³ su momento magnético es en gran parte contribución del movimiento orbital de los electrones. Esta contribución orbital es opuesta a la del espín y además es mayor; de modo que al acoplarse los espines del itrio antiferromagnéticamente con los de Fe, el efecto es que el momento magnético total del itrio es paralelo al del Fe, dando como resultado que el material sea un compuesto ferromagnético normal.

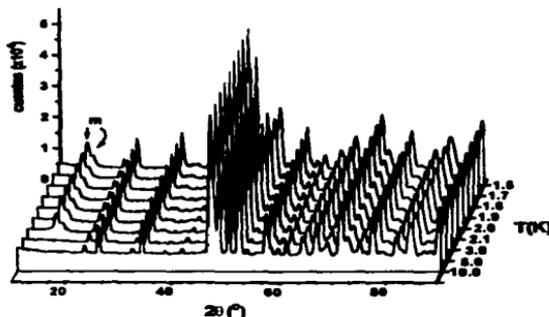
Lantano (metal 5d)

Este es el grupo del platino, compuesto por (La, Lu, Hf, Ta W, Re, Os, Ir y Pt). Todos ellos son paramagnéticos, excepto el platino, que es antiferromagnético⁵. En el caso del átomo de lantano, se ha reportado¹⁰ que la susceptibilidad específica χ a temperatura ambiente es de $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg} = 8.75 \times 10^7 \text{ emul/g}$. La configuración electrónica del lantano es $(Xe) 5d^1 6s^2$.

4.4 Difracción de neutrones a baja temperatura en un representante del primer tipo estructural: $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$

Los espectros de difracción de neutrones para las temperaturas de 1.5, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 2.1, 3, 5 y 10 K correspondientes a la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, se obtuvieron en el difractómetro *DIB* del Instituto *Max Von Laue - Paul Langevin* de Grenoble. La longitud de onda del haz de neutrones fue de 2.52 Å, y los registros se tomaron en un intervalo angular desde 10 hasta 90° en 2θ con un $\Delta 2\theta$ de 0.2°. En la figura 4.23 se muestran los espectros de difracción de neutrones de la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ tomados a varias temperaturas. Puede verse muy claramente la aparición de reflexiones magnéticas por debajo de 5 K: en el espectro correspondiente a 3 K aparecen bien definidas (en la figura 4.23 están señaladas con una letra "m")

FIGURA 4.23
Evolución con la temperatura de los espectros de difracción de neutrones de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$.



De acuerdo con las medidas de susceptibilidad magnética, el $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ tiene una temperatura de Néel de 4.3 K (figura 4.3). Por debajo de ella, la muestra se ordena antiferromagnéticamente. Esta afirmación se confirma con la aparición de reflexiones magnéticas por debajo de 5 K , como se puede evidenciar observando los espectros de la figura 4.23. La muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ se ordena y posee una estructura magnética por debajo de 5 K . El estudio y determinación de la estructura magnética en este compuesto se tratará más adelante en el capítulo 7.

4.5 Difracción de neutrones a baja temperatura en tres representantes del segundo tipo estructural: $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7

Los espectros de difracción de neutrones para diversas temperaturas de las muestras $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, se obtuvieron también en el difractómetro *D1B* del Instituto *Max Von Laue - Paul Langevin* de Grenoble. La longitud de onda del haz de neutrones fue de 2.52 \AA , y los registros se tomaron en un intervalo angular desde 5.2 hasta 85° en 2θ con un $\Delta 2\theta$ de 0.2° . En la figuras 4.24 y 4.25 se muestra la evolución con la temperatura de los espectros de difracción de neutrones de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, respectivamente. Nótese la aparición de reflexiones magnéticas por debajo de 43 K para el compuesto de terbio, y por debajo de 39 K en el compuesto de disprosio.

FIGURA 4.24
Evolución con la temperatura de los espectros de difracción de neutrones de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$

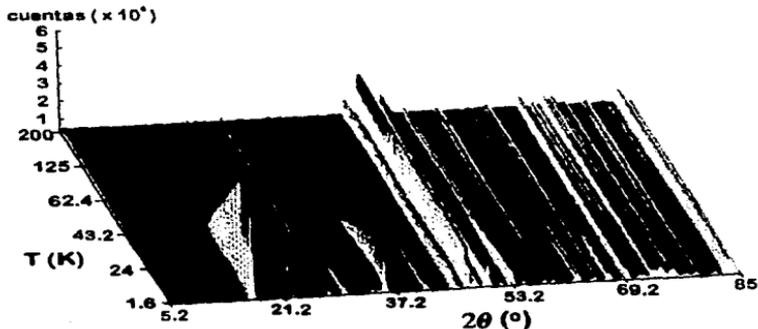
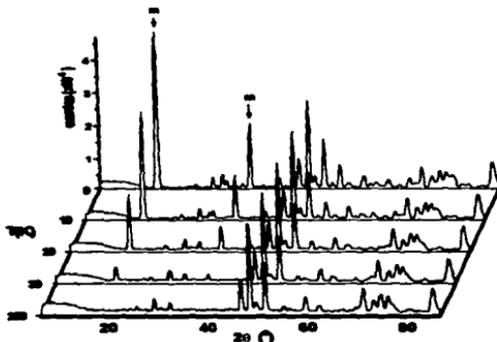


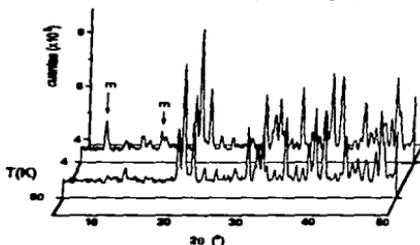
FIGURA 4.25
Evolución con la temperatura de los espectros de difracción de neutrones de $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$



Las temperaturas de Néel para Tb y Dy obtenidas de las curvas de susceptibilidad magnética son respectivamente 43 y 42 K, que están de acuerdo con la aparición de reflexiones magnéticas en los espectros de difracción, que además demuestran y confirman la existencia de un orden antiferromagnético en estos dos compuestos.

Los espectros de difracción de neutrones para las temperaturas de 4, 50 y 293 K correspondientes a la muestra FeYGe_2O_7 , se obtuvieron en el difractómetro *SI7* del *KFA* en Jülich. La longitud de onda del haz de neutrones fue de 1.1216 Å, y los registros se tomaron en un intervalo angular desde 4 hasta 88° en 2θ con un $\Delta 2\theta$ de 0.1°. En la figura 4.26 se muestran los espectros de difracción de neutrones de la muestra FeYGe_2O_7 , tomados a las temperaturas de 4 y 50 K. Puede verse claramente la existencia de reflexiones magnéticas en el espectro de 4 K.

FIGURA 4.26
Evolución con la temperatura de los espectros de difracción de neutrones de FeYGe_2O_7



En el caso del compuesto de itrio, la temperatura de Néel registrada en las curvas de susceptibilidad magnética es de 42 K , lo cual, junto con las reflexiones magnéticas registradas en el espectro de 4 K confirma plenamente el comportamiento antiferromagnético de esta muestra. A diferencia de las anteriores muestras, esta sólo contiene un ion (el itrio) que -como se verá en el capítulo 6- juega un papel importante en las propiedades e interacciones magnéticas de la muestra (a pesar de que existen muchos reportes indicando el carácter del itrio como ion "no magnético").

Referencias

1. B V Mill', Z A Kazef, S I Reiman, et al. *Vestn. Mosk. Gos. Univ. Fiz. Astron.* **28** (24), 95 (1987)
2. Z A Kazef, Y A Kuyanov, R Z Levitin, A S Markosyan, B V Mill', S Y Reiman, V V Snegirev & S A Tamazyan *Sov Phys. Solid State* **31** (2): 233-236 (1989)
3. J A McMillan *Paramagnetismo Electrónico*. Monografía No. 14, OEA, Serie Química, Washington (1975)
4. E A Boudreaux & L N Mulay *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*. John Wiley & Sons, New York, London (1976)
5. S V Tyablikov *Methods in the Quantum Theory of Magnetism*. Plenum Press, New York (1967)
6. D M Adams *Sólidos Inorgánicos*. Alhambra, México (1986), p. 136-137
7. J E Huheey *Química Inorgánica*. Harla, México (1981), p. 372
8. R P Feynman, R B Leighton & M Sands *Física Vol. II Electromagnetismo y Materia. The Feynman Lectures on Physics*. Fondo Educativo Interamericano, México (1972)
9. E M Purcell *Electricidad y Magnetismo, Berkeley Physics Course Vol. 2*. Reverté (1982) p. 405
10. J Emsley *The Elements*. Clarendon Press, Oxford (1991)
11. C Kittel *Introduction to Solid State Physics*. 5ed John Wiley & Sons, NY (1976) p. 477

Capítulo 5

El Método de análisis de representaciones de estructuras magnéticas

Actualmente, hay dos tratamientos teóricos para determinar estructuras magnéticas: el primero de ellos (que se tratará en el apartado 5.2 de este capítulo) se basa en buscar el tipo de simetría que presentan los momentos magnéticos ordenados de un cristal, dentro de las posibilidades ofrecidas por 1651 grupos espaciales magnéticos (llamados grupos de Shubnikov); esto lleva implícito de antemano que cualquier estructura magnética que se desee determinar por este método *debe de tener un grupo espacial de Shubnikov*, lo cual no siempre es cierto en general. El segundo tratamiento -más poderoso- consiste en considerar las reglas de transformación de los pequeños lazos de corriente, asociados a los momentos magnéticos de los átomos, bajo las operaciones de simetría del grupo espacial en consideración. Con las reglas de transformación en mano, la estructura magnética se determina examinando las expresiones de los vectores de base (que son combinaciones lineales de las componentes de los momentos magnéticos) correspondientes a cada una de las representaciones irreducibles del grupo que describe las propiedades de transformación. Este segundo método fue el usado para determinar las estructuras magnéticas de los compuestos $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7 (representantes del segundo tipo estructural), y $\text{FeP:Ge}_2\text{O}_7$ (representante del primer tipo estructural). El método se conoce como *Análisis de Representaciones de Estructuras Magnéticas* y se tratará detenidamente en los apartados 5.3 a 5.6 de este capítulo. La determinación de las estructuras magnéticas citadas anteriormente serán tema de los capítulos 6 y 7.

El hecho de que existan 1651 grupos de Shubnikov, o bien, que el método de análisis de representaciones lleve a una descripción que ha sido sumamente útil para el estudio de estructuras magnéticas, son problemas que han evolucionado a partir de un conjunto de conceptos, entre los que destaca un caso muy especial de simetría: la *simetría magnética*. Este caso muy importante de simetría se discutirá a continuación.

5.1 Simetría Magnética

La determinación de las primeras estructuras magnéticas llevó a introducir nuevos elementos de simetría que son los elementos de simetría magnéticos. El efecto de introducir estos nuevos elementos de simetría se puede justificar mediante el siguiente orden de ideas:

a) La operación se simetría translacional en tres dimensiones, combinada con las operaciones de simetría puntual que le son compatibles, conducen a la existencia de 230 grupos espaciales cristalográficos. Con estos 230 grupos espaciales se puede hacer una descripción microscópica de la simetría de la distribución de los átomos (o iones) en el cristal. Como esa distribución de iones se puede corresponder con una función de densidad electrónica de carga ρ (o mejor dicho, su promedio en el tiempo) la simetría de ρ se describe adecuadamente mediante los 230 grupos espaciales.

b) Las propiedades eléctricas y magnéticas de un cristal, dependen del comportamiento de las densidades de carga eléctrica ρ y corriente eléctrica \mathbf{j} . Por consiguiente, las propiedades de simetría de las propiedades eléctricas y magnéticas en un cristal, dependen de las propiedades de simetría de $\rho(\mathbf{r}, t)$ y $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$.

c) Las ecuaciones de movimiento son invariantes bajo la operación de *inversión temporal* (la operación que sustituye el tiempo t por $-t$). Su aplicación a cualquier estado de equilibrio termodinámico da lugar a algún posible estado de equilibrio. Por lo tanto, se tienen dos posibilidades: que el estado obtenido al cambiar t por $-t$ sea el mismo que el estado original, o que no lo sea¹.

d) La densidad de corriente eléctrica $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ cambia de signo cuando se cambia t por $-t$. Entonces, para el caso en que el estado del sistema permanezca invariante al cambiar t por $-t$, entonces $\mathbf{j}(t) = \mathbf{j}(-t)$; pero como $\mathbf{j}(-t) = -\mathbf{j}(t)$, \mathbf{j} tiene que ser cero. De aquí que en los materiales representativos de este caso $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$, y corresponden a un estado de equilibrio termodinámico obtenido de la invarianza bajo la inversión temporal. En estos materiales, no solo la densidad de corriente es cero, sino que también los promedios en el tiempo tanto del campo magnético como del momento magnético en un punto (si no hay campo magnético externo) son cero. Los materiales que se ajustan a las características anteriores (que son la gran mayoría) no presentan ordenamiento magnético (o estructura magnética) y se denominan *diamagnéticos* o *paramagnéticos*.

Cuando el estado del sistema no queda invariante al cambiar t por $-t$, entonces no se tiene la condición $\mathbf{j} = 0$; aunque la densidad de corriente neta en una *celda unitaria magnética*² cuando el material se encuentre en un estado de equilibrio deba de ser cero; porque de otra manera, esa corriente diferente de cero produciría un campo magnético macroscópico que haría que el cristal incrementara muy rápidamente su energía magnética por unidad de volumen al ir aumentando las dimensiones del material (esa energía está dada por la integral de volumen de $\frac{1}{2}\mathbf{j}\cdot\mathbf{A}$, con \mathbf{A} = potencial vectorial). Este estado es energéticamente desfavorable y no corresponde por lo tanto a un equilibrio termodinámico. En la celda unitaria magnética, las corrientes \mathbf{j} pueden producir un momento magnético diferente de cero que, al satisfacer la relación

$$\int_{V_{\text{mag}}} \mathbf{j} dV = \int_{V_{\text{mag}}} (\nabla \times \mathbf{M}) dV = - \oint_{S_{\text{mag}}} \mathbf{M} \times d\mathbf{S} = 0 \quad (5.1)$$

indican que la \mathbf{j} promediada sobre el volumen de la celda unitaria magnética será igual a cero. Cuando la \mathbf{j} en cada localización de la celda unitaria magnética en promedio no sea cero, el material presentará una estructura magnética dependiendo de si el momento magnético neto en la celda unitaria magnética es cero o no, siendo el material *antiferromagnético* o *ferromagnético*¹ respectivamente en cada uno de esos casos.

(*) A veces sucede que la celda unitaria magnética y la celda unitaria cristalográfica coinciden, pero en general no: la celda unitaria cristalográfica describe la periodicidad de la densidad de carga ρ , en tanto que la celda unitaria magnética describe la periodicidad de los momentos magnéticos; generalmente el volumen de la celda unitaria magnética es un múltiplo entero de la celda unitaria cristalográfica (o "química").

e) Cuando j no es cero, la simetría del vector densidad de corriente (su promedio en el tiempo), puede estudiarse desde la perspectiva de considerar la simetría del ordenamiento de momentos magnéticos de átomos individuales en el cristal. De esta manera, el vector momento magnético de un átomo individual presentará unas nuevas propiedades de simetría que serán el resultado de conjuntar las propiedades de simetría del grupo espacial cristalográfico (que toma en cuenta sólo la simetría de la *ubicación* x, y, z de los momentos magnéticos con sus átomos correspondientes -descrita mediante uno de los 230 grupos espaciales-), y las propiedades de simetría del pequeño lazo de corriente asociado al momento magnético correspondiente (donde ya entra la parte de simetría en la *orientación* del momento magnético, que es un efecto adicional que hay que añadir al aplicar una operación de simetría del grupo espacial cristalográfico). Por lo tanto, la simetría de un cristal magnético se compone tanto de una parte "espacial" debida a las posiciones de los átomos, así como de un "factor magnético" debido a las orientaciones de los espines correspondientes.

5.2 Grupos de Shubnikov

Cuando se dice que "un cristal tiene un grupo espacial", lo más conveniente es pensar en el concepto de invarianza de las posiciones atómicas bajo las operaciones de simetría contenidas en el grupo espacial (uno de los 230 grupos espaciales cristalográficos).

El problema que se tiene ahora es: cuando se tiene una estructura magnética, se presenta la necesidad de incluir nuevos elementos de simetría con el fin de poder hacer una descripción adecuada; pero entonces ¿cuántos elementos de simetría adicionales se tienen que incluir? y por consiguiente ¿cuántos grupos espaciales posibles van a resultar con la adición de estas nuevas operaciones de simetría? Como se mencionó en el apartado anterior, las nuevas simetrías involucradas con el magnetismo en el cristal, están íntimamente relacionadas con la operación de *inversión temporal* (que en las ecuaciones cambia el tiempo t por $-t$). Esta nueva operación de simetría se denota comúnmente mediante el símbolo R . Para saber cuantos grupos magnéticos son posibles, es necesario estudiar los efectos de combinar el nuevo operador R con las diversas operaciones de simetría contenidas en cada uno de los 230 grupos espaciales cristalográficos. El resultado son los llamados Grupos de Shubnikov.

Propiedades del operador de inversión temporal R

Primeramente hay que tener en cuenta que R actúa sobre el vector densidad de corriente j invirtiendo su sentido en cada punto del espacio; en tanto que no actúa de modo alguno sobre las coordenadas espaciales. También, este operador R es de segundo orden, ya que al actuar dos veces consecutivas sobre cualquier propiedad física, tiene el mismo efecto que la identidad (es decir $RR = I$). Otra particularidad de R es que conmuta con todas las operaciones de rotación y reflexión comunes.

Grupos puntuales magnéticos

Cuando solamente interesan las propiedades macroscópicas del material en consideración, no es necesario conocer la simetría completa descrita por alguno de los Grupos de Shubnikov, ya que las propiedades macroscópicas dependen solamente de la *orientación* de los momentos magnéticos en el cristal, de modo que la simetría translacional se puede ignorar. Esta "simetría en las direcciones" queda completamente especificada mediante los 32 grupos puntuales cristalográficos en el caso de propiedades físicas que sólo dependen de promedios en el tiempo de las coordenadas de los átomos contenidos en la celda unitaria.

Con el conocimiento de las características del operador R que se mencionaron anteriormente, se pueden construir todos los grupos puntuales magnéticos de cristales en los cuales j no sea cero (es decir, cristales en los que hay orden magnético). Para empezar, los grupos puntuales que se construyan, van a contener las operaciones ordinarias de rotación y roto-reflexión; es decir, los 32 grupos puntuales comunes van a constituir 32 posibilidades para los grupos puntuales magnéticos. Las operaciones ordinarias de rotación y roto-reflexión, por comodidad se denotarán como C . Con esta notación en mano, los grupos puntuales magnéticos van a contener elementos de la forma C y RC , siendo esta una combinación entre una operación geométrica común -rotación o roto-inversión-, y la inversión temporal. La sola inversión temporal R no puede figurar como elemento del grupo, porque entonces sobre el mismo punto, se debería tener j y $-j$; de tal manera que j tendría que ser cero, y el cristal no tendría estructura magnética. Por lo tanto, las nuevas operaciones de simetría son únicamente de la forma RC . Como consecuencia de lo anterior, si el elemento RC forma parte del grupo magnético entonces C no puede ser de orden impar, porque entonces RC^3, RC^5 , etc. también serían elementos del grupo, inclusive R , lo cual no puede ser posible. De manera similar, RC y C no pueden formar parte del grupo simultáneamente, ya que si RC está en el grupo, entonces $(RC)C' = R$ también debería de estar en el grupo, lo cual es imposible. De esta manera, con la inclusión de R como operación de simetría, se llegan a construir 58 nuevos grupos que, junto con los 32 ya conocidos hacen un gran total de 90 "grupos magnéticos de simetría"^{2,3} (o 90 clases magnéticas). Estas clases son isomórficas a las descubiertas por A. V. Shubnikov para los grupos de simetría de poliedros con caras de dos colores. El elemento R correspondería a la operación de cambiar de color cada cara⁴.

Redes de Bravais Magnéticas. Operadores y "Antioperadores" de Simetría

La simetría de translación junto con el operador R forma lo que se conoce como operador de *antitranslación*. Con la idea de este operador, Belov, Neronova y Smimova⁵ mostraron que las 14 redes de Bravais convencionales se extienden a 36 redes de Bravais magnéticas, cada una de las cuales está asociada con un patrón de extinciones muy particular en las reflexiones magnéticas. En la construcción de los grupos de Shubnikov se introducen conceptos análogos al de antitranslación, como son: ejes de anti-rotación, ejes de anti-tornillo y anti-planos de deslizamiento como operaciones de "primer tipo"; y anti-reflexiones y anti-inversión como operaciones de "segundo tipo". Estos dos tipos de operaciones de simetría se distinguen entre sí porque las del primer tipo transforman las

componentes del momento magnético como si fuera un vector *polar* –como la velocidad, el campo eléctrico, etc.–; mientras que en las del segundo tipo no ocurre *así*.

Grupos Espaciales Magnéticos

Con estas nuevas operaciones de simetría se generan 1421 nuevos grupos (que se aplican a estructuras ferromagnéticas o antiferromagnéticas), que junto con los 230 grupos espaciales cristalográficos comunes, alcanzan un gran total de 1651 Grupos de Shubnikov.^{4,5,6}

Finalmente, es necesario enfatizar que la ocurrencia de una estructura magnética (ferromagnética o antiferromagnética) *siempre* implica interacciones comparativamente débiles⁶ entre los momentos magnéticos de los átomos magnéticos del cristal.

Inconveniencia de la teoría de los Grupos de Shubnikov para la representación de estructuras magnéticas

En el momento de determinar una estructura magnética, puede suceder que la solución no pueda ser descrita por alguno de los grupos de Shubnikov. Este es el caso de las estructuras magnéticas incommensurables: por ejemplo las estructuras helimagnéticas, en donde los momentos magnéticos (o su componente en dirección perpendicular al eje) van dando un giro arbitrario ξ al ir avanzando a lo largo de una dirección que define el eje de una hélice (en el espectro de difracción de neutrones, aparecerían un par de reflexiones satélite en torno de cada reflexión de Bragg nuclear⁷).

5.3 Teoría de representaciones en teoría de grupos

Existen varios ejemplos de estructuras magnéticas que no son invariantes bajo ninguno de los grupos de Shubnikov. Esto llevó a la necesidad de tomar otros puntos de vista que pudieran dar una descripción adecuada de tales estructuras magnéticas de tal manera que pudieran incluirse en el contexto de un problema más general. Una forma alternativa para describir la simetría de las estructuras magnéticas fue propuesta por E. F. Bertaut⁸. De acuerdo con esta forma alternativa, el problema debe atacarse analizando cuidadosamente las propiedades de transformación de la estructura magnética, bajo las operaciones de simetría de los 230 grupos espaciales convencionales. Esto conduce a asignar representaciones irreducibles del grupo espacial real, a todas las estructuras magnéticas conocidas. En este esquema, los grupos de Shubnikov estarían contenidos en las representaciones reales unidimensionales de los 230 grupos espaciales. Por otro lado, mediante este nuevo enfoque de la teoría de representaciones –infinito en número–, es posible tratar con estructuras magnéticas no sólo las pertenecientes a representaciones reales unidimensionales (que son las que se describen mediante los grupos de Shubnikov);

(*) La interacción de *intercambio* entre los momentos magnéticos de los átomos, en general conduce a la saturación de los enlaces de valencia y la formación de estructuras no magnéticas. Una estructura magnética resulta solamente de interacciones de intercambio relativamente débiles entre los electrones que yacen “profundamente” en las capas *d* y *f* de los átomos de los grupos intermedios en la tabla periódica de Mendeléev.

nimo que también a aquellas con representaciones complejas unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales asociadas con algún vector K en, o sobre la primera zona de Brillouin. El procedimiento es como sigue: a partir de las matrices de transformación de las componentes de los momentos magnéticos, se genera una representación Γ , la cual es reducible. Conocida la representación Γ se buscan los vectores de base de sus representaciones irreducibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$ (es decir, la representación Γ es la suma directa dada por $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \dots$). Los vectores de base, al ser combinaciones lineales de las componentes de los momentos magnéticos, constituyen la descripción de la estructura magnética. En los siguientes apartados de este capítulo se tratará todo esto con detalle.

5.4 Representaciones irreducibles del grupo espacial, vector de propagación K , estrella del vector K y grupo del vector K

Representaciones irreducibles del grupo de traslaciones. Vector de propagación K

Una estructura magnética tiene una periodicidad determinada por la simetría translacional de la celda unitaria magnética. En el caso más general, la celda unitaria magnética tiene un volumen igual o un múltiplo mayor que el volumen de la celda unitaria cristalográfica. Este hecho conduce a la necesidad de definir el vector de propagación K . Como este vector está íntimamente relacionado con la simetría translacional de un cristal dado, su introducción surge del análisis de las representaciones irreducibles del grupo de traslaciones que posee todo cristal ideal.

Las operaciones contenidas en un grupo espacial se describen simbólicamente mediante el operador de Seitz $\{R | t\}$, donde R es una operación de simetría puntual seguida de una traslación t , es decir $\{R | t\}r = Rr + t$. La operación de efectuar n traslaciones sobre el eje a estaría representada por $\{1 | t_n\} = \{1 | na\} = \{1 | a\}^n$, es decir, el grupo entero puede representarse en términos de potencias del elemento generador $\{1 | a\}$. Con esta notación, las condiciones de frontera cíclicas propuestas por Born y Von Kármán⁹ se expresan como

$$\{1 | t_n\} = \{1 | a\}^n = \{1 | a\}^{N \cdot n} \quad (5.2)$$

donde N es el número de puntos reticulares a lo largo del eje a . La condición 5.2 se puede extender de manera similar para los ejes cristalográficos b y c .

Se dice que un conjunto de matrices cuadradas forma una representación del grupo, si es posible establecer una correspondencia tal, que a cada uno de los elementos C_1, C_2, \dots del grupo; le corresponden respectivamente, las matrices cuadradas $\Gamma(C_1), \Gamma(C_2), \dots$ teniendo la particularidad de que el conjunto de matrices, presentan la misma tabla de multiplicación que los elementos del grupo (con la multiplicación de matrices como operación definida para la construcción de la tabla). La dimensión l de la representación está determinada por el orden $l \times l$ de las matrices que constituyen la representación¹⁰.

Para el caso del grupo de operaciones de translación se tienen N elementos en el grupo que son: $\{1 | a\}$, $\{1 | 2a\}$, ..., $\{1 | na\}$, ..., $\{1 | Na\} = \{1 | 0\}$. El último elemento es la translación *nula* (aplicando la condición 5.2). Entonces, una representación particular de este grupo, serán las matrices $\Gamma(\{1 | a\})$, $\Gamma(\{1 | 2a\})$, ..., $\Gamma(\{1 | na\})$, ..., $\Gamma(\{1 | Na\})$. En la tabla 5.1 se muestran las distintas posibilidades para la representación en matrices, cada posibilidad de representación está simbolizada como Γ_0 , Γ_1 , ..., Γ_m , ..., Γ_{N-1} . En todas ellas, las representaciones matriciales son de 1×1 , y todos estos conjuntos de matrices tienen la misma tabla de multiplicar que los elementos del grupo de translaciones.

TABLA 5.1
Diferentes representaciones $\Gamma_0, \Gamma_1, \dots, \Gamma_m, \dots, \Gamma_{N-1}$
para el grupo de translaciones en una dimensión

| representación | $\Gamma(\{1 a\})$ | $\Gamma(\{1 2a\})$ | ... | $\Gamma(\{1 na\})$ | ... | $\Gamma(\{1 Na\})$ |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|-----|--------------------------------|-----|------------------------------------|
| Γ_0 | 1 | 1 | | 1 | | 1 |
| Γ_1 | $e^{2\pi i N^{-1}}$ | $(e^{2\pi i N^{-1}})^2$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^n$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^N = 1$ |
| Γ_2 | $(e^{2\pi i N^{-1}})^2$ | $(e^{2\pi i N^{-1}})^4$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{2n}$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{2N} = 1$ |
| \vdots | \vdots | \vdots | | \vdots | | \vdots |
| Γ_m | $(e^{2\pi i N^{-1}})^m$ | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{2m}$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{mn}$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{mN} = 1$ |
| \vdots | \vdots | \vdots | | \vdots | | \vdots |
| Γ_{N-1} | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{N-1}$ | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{2N-2}$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{(N-1)n}$ | ... | $(e^{2\pi i N^{-1}})^{(N-1)N} = 1$ |

Nótese que estas representaciones se construyen a partir de las N raíces complejas del número complejo $e^{2\pi i m/n}$, que es la unidad ya que m es un número entero tal que $0 \leq m \leq N-1$. Para cada m hay una Γ_m que constituye una representación *unidimensional* del grupo de translaciones etiquetada con el entero m . Como esta representación no se puede reducir a forma de bloques diagonales (o en forma de suma directa) puesto que es de 1×1 , entonces se dice que es una representación *irreducible* del grupo de translaciones.

La representación para el grupo de translaciones en tres dimensiones $\{1 | n_a a + n_b b + n_c c\}$ se puede escribir de la siguiente manera

$$\Gamma_{m_a m_b m_c} = (e^{2\pi i / N_a})^{n_a m_a} (e^{2\pi i / N_b})^{n_b m_b} (e^{2\pi i / N_c})^{n_c m_c} \begin{cases} n_a = 1 \dots N_a \\ n_b = 1 \dots N_b \\ n_c = 1 \dots N_c \end{cases} \quad (5.3)$$

en este caso, en lugar de una sola etiqueta m , se tienen los enteros m_a , m_b y m_c para cada una de las representaciones irreducibles. N_a , N_b y N_c se refieren al número de puntos reticulares a lo largo de cada una de las direcciones a , b y c respectivamente.

Los enteros m_a , m_b y m_c tienen valores tales que $0 \leq m_i \leq N_i - 1$ con $i = a, b, c$. El exponente de la expresión 5.3 se puede escribir de la siguiente manera definiendo $p_i = -m_i/N_i$ para $i = a, b, c$. Con esta definición, las p 's resultan ser valores -en magnitud- mucho menores que uno: $0 \leq -p_i \leq (N_i - 1)/N_i$. El exponente de la expresión 5.3 es

$$-2\pi(p_a n_a + p_b n_b + p_c n_c) = -2\pi(p_a a^* + p_b b^* + p_c c^*) \cdot \mathbf{t}_n = -2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n \quad (5.4)$$

donde

$$\mathbf{K} = p_a \mathbf{a}^* + p_b \mathbf{b}^* + p_c \mathbf{c}^* \quad (5.5)$$

que es un vector definido en el espacio recíproco representando ahora, una etiqueta para las representaciones irreducibles del grupo de translaciones en tres dimensiones en el espacio de las coordenadas. Con esto, la representación irreducible K -ésima asociada a la translación \mathbf{t}_n está dada por

$$\Gamma_{\mathbf{K}}(\{\mathbf{I} | \mathbf{t}_n\}) = e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n} \quad (5.6)$$

Los enteros m_a , m_b y m_c (a través de las p 's) definen al vector \mathbf{K} ; sin embargo, esta afirmación en sentido inverso, conduce a una mejor conceptualización de lo que se denomina *vector de propagación* \mathbf{K} : la *orientación* y *magnitud* de este vector \mathbf{K} describe adecuadamente la representación irreducible etiquetada con los enteros m_a , m_b y m_c . De acuerdo con los valores permitidos para \mathbf{K} , este vector sólo puede estar contenido dentro de la primera zona de Brillouin del espacio recíproco. Como el número de representaciones irreducibles es $N_a \times N_b \times N_c$ -que es el número de celdas primitivas existentes en el cristal (ya que cada una de ellas está asociada a un punto reticular del cristal)- el número de representaciones irreducibles es también el número de vectores \mathbf{K} posibles para la representación, y que no son equivalentes. Cada uno de esos vectores posibles corresponde a un punto del espacio recíproco dentro de la primera zona de Brillouin¹¹.

El vector \mathbf{K} tiene una interpretación física: los vectores de propagación que acaban en la frontera de la zona de Brillouin, corresponden a ondas que satisfacen la ley de Bragg y tales ondas no se podrán propagar sin dispersarse. Para un valor dado de \mathbf{K} , la función propia del Hamiltoniano que se involucra únicamente con la simetría translacional, se transformará de acuerdo con la K -ésima representación irreducible dada por la matriz de 1×1 que figura en la expresión 5.6

Por lo dicho anteriormente, las *funciones de Base* de las representaciones irreducibles del grupo de translaciones cumplirán la relación

$$\{\mathbf{I} | \mathbf{t}_n\} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

donde $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ es una *función de Bloch*. Las *funciones de Bloch* $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$ son las funciones más generales que satisfacen la propiedad 5.7, con $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ una función periódica con la periodicidad de los puntos reticulares.

Representaciones irreducibles del grupo espacial

La ecuación 5.7 expresa que bajo la acción de la operación de translación $\{1 | \mathbf{t}_n\}$ la función $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ se transforma en sí misma y acompañada con un factor numérico $e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n}$. Sin embargo, bajo la acción de los otros elementos del grupo espacial con forma general $\{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\}$ donde \mathbf{h} representa la parte rotacional de la operación de simetría y \mathbf{r}_h su parte translacional; deben de pasar cosas distintas que se tienen que tomar en consideración en el problema de obtener las representaciones irreducibles de un grupo espacial dado. En primer lugar, la función $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ se transforma en una nueva función $\varphi'(\mathbf{r}) = \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$; esa nueva función $\varphi'(\mathbf{r})$ cuando sufre la acción de la operación de translación \mathbf{t} se convierte de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \{1 | \mathbf{t}\} \varphi'(\mathbf{r}) &= \{1 | \mathbf{t}\} \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ &= \mathbf{h} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) + \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n + \mathbf{t} \\ &= \mathbf{h} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) + \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n + \mathbf{h} \mathbf{h}^{-1} \mathbf{t} \\ &= \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} (\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) + \mathbf{h}^{-1} \mathbf{t}) \\ &= \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} \{1 | \mathbf{h}^{-1} \mathbf{t}\} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ &= \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{h}^{-1} \mathbf{t}} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{h}^{-1} \mathbf{t}} \varphi'(\mathbf{r}) \\ &= e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}} \varphi'(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

La nueva función $\varphi'(\mathbf{r})$, que sale de tomar en cuenta todas las operaciones del grupo espacial, tiene las mismas propiedades de una función de Bloch común: mediante la acción del operador de translación \mathbf{t} , esta nueva función de Bloch también se transforma en sí misma acompañándose del factor multiplicativo $e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}}$ (que es un poquito diferente del factor $e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}}$ de las funciones de Bloch comunes). En este nuevo caso, la etiqueta para las representaciones irreducibles resulta ser $\mathbf{h}\mathbf{K}$ en lugar de \mathbf{K} ; de modo que la notación más conveniente para la nueva función de Bloch $\varphi'(\mathbf{r})$ es $\varphi_{\mathbf{h}\mathbf{K}}(\mathbf{r})$. Estas nuevas funciones de Bloch $\varphi_{\mathbf{h}\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ pueden servir como funciones de base del grupo espacial bajo consideración y se construyen mediante la relación

$$\varphi_{\mathbf{h}\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \{\mathbf{h} | \mathbf{r}_h + \mathbf{t}_n\} \varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

Una importante observación sobre la expresión anterior es que no hay una nueva función de Bloch, sino varias: la ecuación 5.8 indica que se pueden obtener a partir de una función de Bloch común $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$. Las partes rotacionales $\mathbf{I}, \mathbf{h}, \mathbf{h}', \mathbf{h}'' \dots$ de los elementos de simetría del grupo espacial al ser aplicadas al vector \mathbf{K} , se encargan de generar los nuevos vectores $\mathbf{h}\mathbf{K}, \mathbf{h}'\mathbf{K}, \mathbf{h}''\mathbf{K} \dots$ respectivamente; con el resultado de que las representaciones irreducibles del grupo espacial no serán en general unidimensionales. A cada representación irreducible le corresponde un conjunto de funciones $\varphi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \varphi_{\mathbf{h}\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \varphi_{\mathbf{h}'\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \varphi_{\mathbf{h}''\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \dots$ pudiéndose transformar todas a cada una de las otras (ref. 11, p. 19-31).

(*) \mathbf{r}_h es una translación más pequeña que una translación primitiva entre puntos reticulares. Cuando $\mathbf{r}_h = 0$ para todas las operaciones de simetría, el grupo espacial se llama *simórfico*.

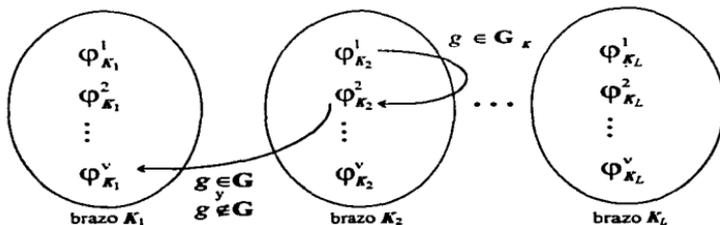
Estrella del vector K

El conjunto de vectores $K, hK, h'K, h''K, \dots$ no equivalentes* obtenidos por la simple acción de todas las partes rotacionales del grupo espacial, se conoce como *estrella* del vector de propagación K . Los vectores individuales que pertenecen a este conjunto se llaman los *brazos* de la estrella del vector K . Por notación, la estrella del vector K se representa como $\{K\}$, mientras que el brazo L de la estrella se denota como K_L . El número de brazos de la estrella es, cuando mucho, el número de elementos de simetría del grupo espacial; aunque generalmente ese número es menor, ya que puede suceder que dos elementos del grupo espacial con partes rotacionales h y h' den origen a dos vectores de propagación hK y $h'K$ equivalentes entre sí.

Grupo del vector K

Los elementos de simetría $g = \{h \mid \tau_h + t_s\}$ del grupo espacial G que dejan invariante al vector K (o que lo cambian sumando un vector de la red recíproca) se llama *grupo del vector de propagación K* y se denota como G_K . El grupo G_K consta de todas las translaciones puras del grupo G de modo que G_K es también algún grupo espacial en el cual, en general, están reducidos los elementos rotacionales en comparación con G . El grupo del vector G_K tiene la propiedad de que sus elementos actúan sobre las nuevas funciones de Bloch $\varphi_K(r), \varphi_{hK}(r), \varphi_{h'K}(r), \varphi_{h''K}(r), \dots$ de tal manera que todas las funciones etiquetadas con $K_1 = K$ (y las K equivalentes) quedan en un conjunto; las que están etiquetadas con $K_2 = hK$ quedan en otro conjunto; las de $K_3 = h'K$ en otro, etc. Es decir, por cada brazo K_1, K_2, \dots, K_L de la estrella de K hay un conjunto de nuevas funciones de Bloch cuyo número v depende de la dimensionalidad de la representación (figura 5.1). Cuando se aplican elementos de G que no pertenecen a G_K a una función de Bloch con una K dada (un brazo de la estrella), el efecto es un "brinco" a otro conjunto de funciones etiquetadas con otra K diferente (otro brazo de la estrella). En la figura 5.1 la estrella del vector de propagación es $\{K\} = \{K_1, K_2, \dots, K_L\}$.

FIGURA 5.1



(*) p. ej. en el sistema cúbico, los vectores $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ y $(0, 0, \frac{1}{2})$ son equivalentes

Por lo visto anteriormente, la propiedad de más interés que tiene el grupo del vector K es que agrupa las funciones de Bloch (o las funciones de base) de acuerdo al brazo de la estrella a la que pertenezcan. Las funciones representadas en la figura 5.1 para alguno de los brazos de la estrella del vector K , constituye una base para las representaciones irreducibles del grupo G_K ; mientras que el conjunto de todas las funciones contenidas en todos los brazos K_1, K_2, \dots, K_L de la figura 5.1, constituirán -o formarán- la base de las representaciones irreducibles del grupo espacial G . Cuando sólo se consideran translaciones (por ejemplo si se trabaja con el grupo espacial triclinico $P1$) sólo habría un brazo en la estrella y las funciones de Bloch estarían dadas por

$$\varphi_K(r) = u_K(r) e^{2\pi i K \cdot r} \quad (5.9)$$

En este caso, las representaciones irreducibles serían unidimensionales. De esta manera, el número de representaciones irreducibles de un grupo así como su dimensionalidad están completamente determinadas por la estructura del grupo.

Cuando se usan las representaciones irreducibles de los grupos espaciales en problemas de física, generalmente no es necesario sacar las matrices de las representaciones del grupo espacial. Frecuentemente, es más que suficiente encontrar las representaciones irreducibles del grupo G_K . Las funciones de base $\varphi_{K_1}^1, \varphi_{K_1}^2, \dots, \varphi_{K_1}^n$ del primer brazo K_1 de la estrella junto con la función φ_{K_1} de los otros brazos de la estrella (K) es lo que entra en cálculos prácticos. Por lo tanto, las representaciones irreducibles del grupo G_K son las que en la práctica se tienen que determinar. Para obtenerlas, se tienen que contemplar tres casos¹²

1. Si G_K es un grupo simórfico (es decir, si sus elementos no tienen asociados operaciones de simetría de translación fraccionaria de modo que $\tau_a = 0$), entonces, sus representaciones irreducibles son idénticas a las de su grupo puntual g_K , que es un problema resuelto, ya que está dentro de alguno de los 32 grupos puntuales que existen, de modo que las representaciones irreducibles se pueden consultar en los textos (por ejemplo en el apéndice 8 de la ref. 10; apéndice 1 de la ref. 13, o bien, en la ref. 14)
2. Sea lo que sea G_K , cuando K es un punto interior de la zona de Brillouin, las representaciones irreducibles de G_K se pueden deducir de las representaciones irreducibles de g_K (que se consultan en las tablas), mediante la siguiente relación

$$\Gamma_K(\{h \mid \tau_a\}) = e^{-2\pi i K \cdot \tau_a} \Gamma_K(\{h \mid 0\}) \quad (5.10)$$

donde $\Gamma_K(\{h \mid \tau_a\})$ es la representación irreducible que se desea obtener de las operaciones del grupo G_K , y $\Gamma_K(\{h \mid 0\})$ es la representación irreducible de g_K que se puede consultar en las tablas.

3. Para un grupo G_K no simórfico, y un vector de propagación K sobre la superficie de la zona de Brillouin, el cálculo de las representaciones irreducibles se hace bastante complicada, pero se pueden encontrar (ref. 15) y para grupos en especial en la ref. 16.

5.5 Funciones de base de las representaciones irreducibles del grupo espacial

Para una representación irreducible Γ^v , los vectores de base asociados φ^v se pueden obtener mediante la fórmula

$$\varphi^v = \sum_{C_x} \chi^{v*}(C_x) C_x \psi \quad (5.11)$$

donde $\chi^{v*}(C_x)$ es el número complejo conjugado del carácter de la matriz $\Gamma^{vv}(C_x)$ asociada al elemento C_x del grupo G (si el elemento C_x del grupo espacial tiene una translación asociada τ_x , en el carácter aparece el factor $e^{-2\pi i \mathbf{m} \cdot \tau_x}$). ψ es una función dada, que, para el caso de problemas con estructuras magnéticas, se puede poner como una combinación lineal de las componentes de los momentos magnéticos. El número de funciones de base correspondientes a una representación irreducible dada, es el número de veces que la representación irreducible está contenida en la representación reducible de donde proviene.

5.6 Construcción de la estructura magnética a partir de las funciones de base

La construcción de una estructura magnética comienza con un análisis sobre las reglas de transformación de las componentes de los momentos magnéticos de los átomos bajo la acción de las operaciones C_x del grupo G tomando en cuenta que el vector momento magnético es en realidad un pseudovector (o vector *axial*). Estas reglas de transformación son un conjunto de matrices (una para cada operación de simetría) que tienen una representación que en general es reducible y están dadas por

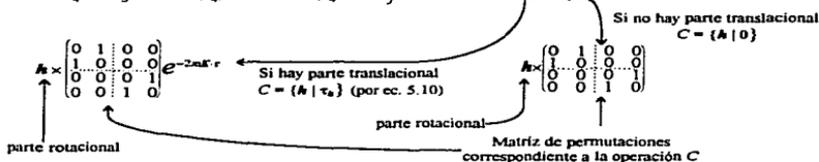
$$\Gamma(C_x) \begin{pmatrix} m_x^\alpha \\ m_x^\beta \\ m_x^\gamma \\ m_x^\delta \\ m_x^\epsilon \\ m_x^\zeta \\ \vdots \\ m_x^\omega \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_x^\alpha \\ m_x^\beta \\ m_x^\gamma \\ m_x^\delta \\ m_x^\epsilon \\ m_x^\zeta \\ \vdots \\ m_x^\omega \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

donde $\alpha, \beta, \dots, \omega$ son las etiquetas para un átomo magnético y sus equivalentes generados por simetría; mientras que $m_x^\alpha, m_x^\beta, m_x^\gamma, m_x^\delta, \dots, m_x^\omega$ son las componentes x, y, z de los momentos magnéticos correspondientes. La representación consistiría entonces en matrices cuadradas de $3 \times p$ (p = número de posiciones equivalentes generadas por las operaciones de simetría del grupo espacial G).

Dado que estas matrices son extremadamente difíciles de manejar por sus dimensiones, se acostumbra simplificar la matriz $\Gamma(C_x)$ descomponiéndola como el producto de una matriz de permutación de $p \times p$, y una matriz de rotación de 3×3 .

La manera de decomponer la representación matricial para una operación de simetría C en una componente permutacional y otra rotacional es la siguiente: suponiendo que hay 4 posiciones equivalentes (1), (2), (3) y (4); y que a través de la operación C la posición (1) se convierte en la (2) y viceversa; y la posición (3) en la (4) y viceversa, entonces, de manera esquemática se tiene la representación matricial

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= Cr_2 \rightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ C & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} \\ r_2 &= Cr_1 \rightarrow \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & C & 0 & 0 \\ C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C \\ 0 & 0 & C & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$



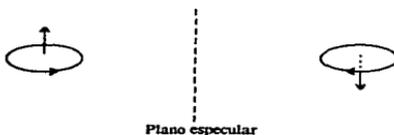
En el caso anterior, la matriz de permutaciones es de 4×4 (ya que el número de posiciones equivalentes es 4); y la operación de rotación C es de 3×3 . Si la operación de simetría C estuviera dada por una rotación de orden 2 sobre el eje y , entonces la representación matricial $\Gamma(C)$ que figura en la ecuación 5.12 que le correspondiera sería (si C tuviera una traslación τ_C asociada, la expresión que sigue estaría modificada por un factor exponencial, tal como se indica en la ecuación 5.10)

$$\Gamma(C) = \begin{pmatrix} 0 & C & 0 & 0 \\ C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C \\ 0 & 0 & C & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & T & 0 & 0 & T & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & T & 0 & 0 & T & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

Es muy raro usar las representaciones completas del tipo de la 5.14. Por lo común se trabaja con las matrices de permutaciones y de rotaciones. Las matrices de permutación sólo actúan sobre las etiquetas de los átomos y no sobre sus coordenadas ni sobre las componentes de sus momentos magnéticos. Las matrices de permutación son fáciles de construir, tal y como se puede apreciar en la expresión 5.13.

Como se indicó al principio de este apartado, la construcción de una estructura magnética requiere encontrar las reglas de transformación que siguen las componentes de los momentos magnéticos de los átomos bajo la acción de las matrices $\Gamma(C_x)$ correspondientes a todas las operaciones de simetría del grupo espacial G tomando en cuenta el carácter *axial* (o mejor dicho de *pseudovector*) del vector momento magnético. Sólo la parte rotacional de la representación $\Gamma(C_x)$ de la operación de simetría C_x va a ser influida por las características de pseudovector del momento magnético. Esto quiere decir que después de la aplicación de la operación de simetría en el momento magnético, este puede quedar invertido o no, con respecto a como hubiera quedado si se tratase de un vector normal. Estrictamente hablando, las operaciones de simetría deben aplicarse a las espiras de corriente. Por ejemplo, en una reflexión especular σ (figura 5.2)

FIGURA 5.2
Reflexión especular en espiras: los momentos magnéticos asociados a ellas se invierten



no ocurre la reflexión del momento magnético: la imagen aparece invertida. La introducción del operador de inversión temporal R "corrige" el problema invirtiendo el momento magnético, de tal manera que aplicando la operación $R\sigma$ a las componentes del momento magnético, se obtiene la imagen especular del momento magnético, tal y como sucedería si fuera un vector normal (o *polar*).

El operador de inversión temporal se mete cuando la operación de simetría C implica el paso de un sistema derecho a un sistema izquierdo de coordenadas. Por ejemplo, la reflexión especular *siempre* se puede escribir como la operación combinada de una rotación de orden dos, seguida de una inversión. La operación de inversión cambia un sistema derecho a un sistema izquierdo, por lo tanto, todas las operaciones de simetría que puedan escribirse en términos del operador de inversión, requieren de la corrección ofrecida por el operador de inversión temporal, para que el vector de momento magnético se pueda manejar como si fuera un vector común.

La parte permutacional y rotacional constituyen una representación matricial para cada una de las operaciones de simetría del grupo espacial G . Estas representaciones en general son reducibles. La matriz $\Gamma(C)$ que aparece en la ecuación 5.12 (o como un caso específico en la ec. 5.14) se puede representar como la suma directa

$$\Gamma = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus \dots \oplus a_{E_q} \Gamma_{E_q} \quad (5.15)$$

donde los coeficientes a_i indican el número de veces que la representación irreducible Γ_i aparece en la representación reducible Γ . Estos coeficientes se obtienen mediante la fórmula^{17,18}

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_{C_g} \chi(C_g) \chi_i^*(C_g) \quad (5.16)$$

donde g es el número de operaciones de simetría del grupo; $\chi(C_g)$ es el carácter de la representación reducible Γ ; y $\chi_i^*(C_g)$ el complejo conjugado del carácter de la i -ésima representación irreducible. En términos de las matrices de permutación y de rotación

$$\chi(C_g) = \chi_{\text{perm}}(C_g) \times \chi_{\text{rot}}(C_g) \quad (5.17)$$

En el segundo miembro de esta ecuación, el primer factor es el carácter de la matriz de permutación, y el segundo, el carácter de la matriz de rotación. Si el elemento C_g del grupo espacial tiene una translación asociada τ_a , hay que añadir el factor $e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_a}$ al carácter.

Una vez conocidas las representaciones irreducibles para todos los elementos de simetría, se pueden conocer las funciones de base mediante la aplicación de la fórmula 5.11. Por cada representación irreducible Γ_i , habrá una solución posible para la estructura magnética.

Cuando hay translaciones asociadas τ_a , habrán términos con el factor $e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \tau_a}$ asociados a un vector de propagación \mathbf{K} determinado mediante el análisis de los espectros de difracción de neutrones. En general, la naturaleza periódica de los momentos magnéticos presentes en una estructura que presenta orden magnético, permite representarlos como una serie de Fourier de tal suerte que el momento magnético \mathbf{m}_j de un átomo j en la celda n quedará representado en términos del momento magnético del átomo correspondiente en la celda $n = 0$, mediante la fórmula (ec. 3.57, cap. 3)

$$\mathbf{m}_{nj} = \mathbf{m}_{0j} e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{t}_n} \quad (5.18)$$

con \mathbf{K} el vector de propagación que describe la estructura magnética, y \mathbf{t}_n una translación reticular desde la posición del átomo j en la celda cero, hasta la posición del átomo equivalente j en la celda n . En el caso más general, hay que considerar todos los vectores que están en la estrella de \mathbf{K} . En ese caso, la estructura magnética estará caracterizada adecuadamente mediante la siguiente fórmula que relaciona los momentos magnéticos de un átomo en la celda n con su correspondiente en la celda $n = 0$ (ec. 3.58, cap. 3)

$$\mathbf{m}_{nj} = \sum_{\mathbf{K}_L} (\mathbf{m}_{0j})_{\mathbf{K}_L} e^{-2\pi i \mathbf{K}_L \cdot \mathbf{t}_n} \quad (5.19)$$

Con el conocimiento de la red magnética de un átomo y sus equivalentes por simetría, se puede hacer el mismo tratamiento con los demás átomos magnéticos. Al final, el

acoplamiento entre redes podrá ensayarse como antiferromagnética (poniendo en posición antiparalela los momentos magnéticos de una red con respecto a la otra), o acoplamiento ferromagnético (con ambas subredes con momentos magnéticos acoplados paralelamente entre sí). La solución será aquella que dé un modelo que represente y pueda ajustarse adecuadamente con los datos experimentales.

Referencias

1. L D Landau & E M Lifshitz *Electrodynamics of Continuous Media, Course of Theoretical Physics Vol 8*. Pergamon Press, Oxford (1960), p. 116-119
2. M Hamermesh *Group Theory and its Application to Physical Problems*. Addison Wesley, Massachusetts (1962), p. 63-67
3. H J Juretschke *Crystal Physics, Macroscopic Physics of Anisotropic Solids*. W A Benjamin, Reading, Massachusetts (1974), p. 61-70
4. A V Shubnikov & N V Belov *Coloured Symmetry*. Pergamon Press, Oxford (1964)
5. N V Belov, N N Neronova & T S Smirnova. *Sov. Phys. Cryst.* 2, 311 (1957)
6. G E Bacon *Neutron Diffraction*. Clarendon Press, Oxford (1975), p. 275-281
7. G L Squires *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Cambridge University Press, London and New York (1978), p 152-155.
8. E F Bertaut *Representation Analysis of Magnetic Structures*. *Acta Cryst.* A24, 217-231 (1968)
9. M Born & T Von Kármán *Phys. Z* 13, 297-309 (1912)
10. G Burns & A M Glazer *Space Groups for Solid State Scientists*. Academic Press, N Y (1978), p. 187-200
11. Y A Izumov, V E Naish & R P Ozerov *Neutron Diffraction of Magnetic Materials*. Consultants Bureau, N Y, London (1991)
12. K Sköld & D L Price. *Methods of Experimental Physics, Vol 23, Neutron Scattering Part C, Chap. 19: J Rossat-Mignod. Magnetic Structures*. Academic Press, Orlando (1987). P. 69-157
13. I S Butler & J F Harrod. *Química Inorgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana, México (1992), p. 758-163
14. F A Cotton. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley Interscience, NY (1971)
15. C J Bradley & A P Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Oxford University Press (Clarendon), London and NY (1972)
16. E F Bertaut. *J. Phys. (Orsay, Fr.)* 32, C1-462 (1971); *Acta Cryst. Sec. A* 24, 217 (1968); G T Rado & H Suhl, ed. *Treatise on Magnetism, Vol. 3, Chap. 4*. Academic Press, NY (1963)
17. G Turell. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, London (1972)
18. K Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, NY (1986)

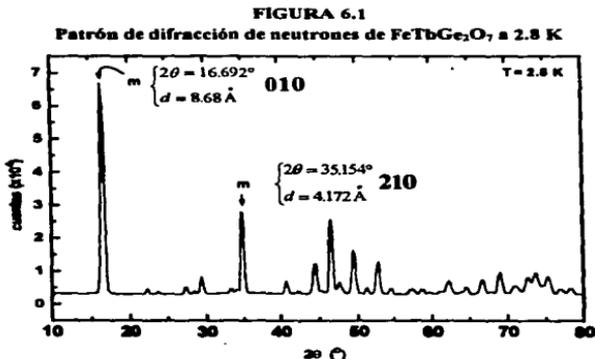
Capítulo 6

La Estructura magnética de tres representantes del segundo tipo estructural: $FeRGe_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Y$)

La primera estructura magnética resuelta en este trabajo fue la correspondiente a la segunda serie de compuestos. Para la solución de la estructura (magnética) se siguieron dos procedimientos que serán tratados en este capítulo, el segundo de ellos se basa en el método de análisis de representaciones que se expuso en el capítulo anterior.

6.1 Celda unitaria magnética y vector de propagación \mathbf{K}

El análisis de cualquier estructura magnética comienza con la búsqueda del vector de propagación \mathbf{K} mediante el análisis de las reflexiones magnéticas aparecidas en el espectro de difracción de neutrones. Para la muestra $FeTbGe_2O_7$, el espectro es el de la figura 6.1



Las reflexiones magnéticas están marcadas con la letra "m" y son las que aparecen a baja temperatura, como se puede ver en la figura 4.24 del capítulo 4. La primer reflexión -la más fuerte- apareció a un ángulo $2\theta = 16.692^\circ$ correspondiendo con una $d = 8.68 \text{ \AA}$ (para $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$). Este valor de d es muy cercano al de 8.4794 \AA reportado para el parámetro b en esta misma muestra (tabla 3.6, capítulo 3). Nosotros asignamos los índices 010 a esta reflexión, dado que en esa región no fue posible asignar otros índices. Con este supuesto, la celda unitaria magnética resultó coincidente con la celda unitaria cristalográfica (o química) y con esto, el vector de propagación K resultó igual a cero. La segunda reflexión magnética más fuerte, apareció a un ángulo $2\theta = 35.154^\circ$ ($d = 4.172 \text{ \AA}$) y se indexó como 210. Con la anterior asignación de índices, la reflexión más intensa 010 se atribuyó de origen completamente magnético, ya que sus índices están prohibidos por la condición de extinción $0k0$ con k impar del grupo espacial $P2_1/m$.

La presencia de una reflexión extremadamente fuerte como la 010 nos llevó a suponer desde un principio en la existencia de un arreglo de momentos magnéticos perpendiculares al eje b por consideraciones surgidas del exámen de la fórmula para la intensidad de reflexiones magnéticas obtenida en el capítulo 3 (ec. 3.63)

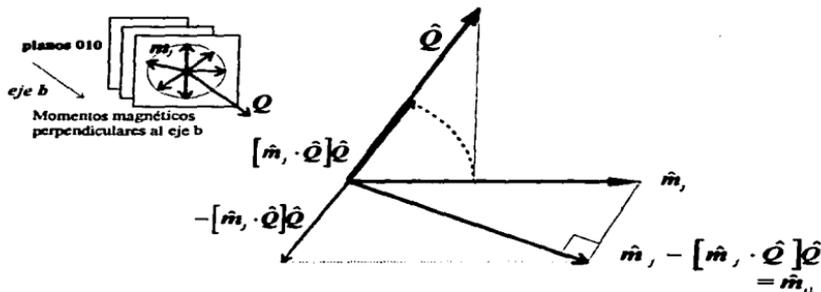
$$I_{hkl}^{magn} = |F_{hkl}^{magn}|^2 \frac{1}{2 \cos \theta \sin^2 \theta} \quad (6.1)$$

donde

$$F_{hkl}^{magn} = p \sum_j^N [\hat{Q}(\hat{m}_j \cdot \hat{Q}) - \hat{m}_j] m_j f_j(Q) e^{iQx_j} e^{iQy_j} \quad (6.2)$$

El cuadrado de la fórmula 6.2 es proporcional a la intensidad "magnética" difractada; y por lo tanto, totalmente aplicable a la reflexión 010. \hat{Q} es un vector perpendicular a los planos que difractan y \hat{m}_j define la dirección del momento magnético del átomo j ; ambos son vectores unitarios y constituyen la parte vectorial de las fórmulas 6.2 y 6.1.

FIGURA 6.2

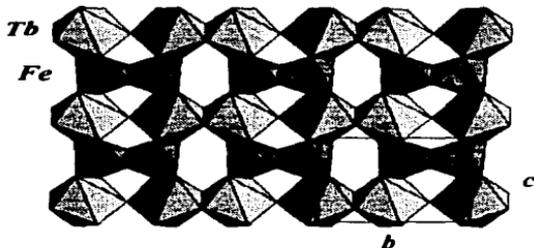


Como puede observarse en la figura 6.2, el término vectorial $\hat{Q}(\hat{m}_j \cdot \hat{Q}) - \hat{m}_j$, de la ecuación 6.2 es perpendicular al vector \hat{Q} (y por lo tanto a los planos que difractan). Por el triángulo rectángulo mostrado, también es la componente del momento magnético del átomo j en la dirección perpendicular a \hat{Q} ; es decir, la componente de \hat{m}_j , sobre los planos que difractan. Por otro lado, el espectro de difracción de la figura 6.1 indica muy claramente una enorme contribución a la difracción magnética en la reflexión 010, por lo que asumimos como un hecho, la orientación de los momentos magnéticos perpendiculares al eje b . Esta nos pareció una forma razonable de interpretar una señal magnética tan intensa como la reflexión 010 observada experimentalmente.

6.2 Construcción intuitiva de la estructura magnética

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 3, la estructura cristalográfica del compuesto $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ consiste en capas extendidas sobre los planos bc de poliedros tanto de Fe como de Tb que, alternándose en dirección del eje c , comparten aristas; y en la dirección del eje b , los poliedros de Tb comparten sucesivamente aristas y vértices, mientras que los de Fe se encuentran en grupos de dos compartiendo una arista (figura 6.3)

FIGURA 6.3

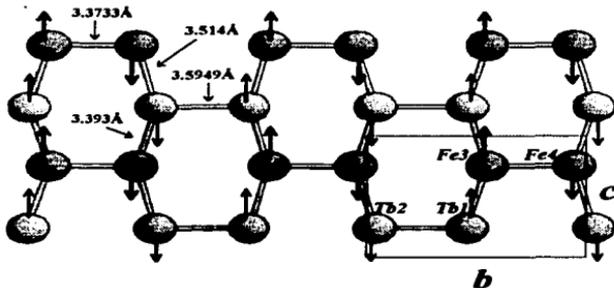


Las distancias más cortas Fe-Fe, Tb-Tb, Tb-Fe menores a 4.8 Å, están precisamente sobre los planos bc y son respectivamente (ver los poliedros de la figura 6.3 y las distancias en la figura 6.4)

| | | | | |
|--------------|--|--------------|---------------------------------|-------|
| <i>eje b</i> | Fe-Fe: 3.3733(4) Å Tb-Tb: 3.5949(6) Å | <i>eje c</i> | Tb-Fe: 3.393(2) Å 3.514(2) Å | (6.3) |
|--------------|--|--------------|---------------------------------|-------|

Estas distancias son importantes, ya que indican que sobre los planos *bc* van a estar los acoplamientos más fuertes entre los iones magnéticos. Las demás distancias calculadas entre esos iones magnéticos son mayores a 4.8 Å. Con los datos de las distancias y el aspecto de la distribución de los iones Fe y Tb mostrado en la figura 6.3, se construyó un modelo para acoplar los momentos magnéticos con la condición de perpendicularidad con el eje *b*. De esta manera, sobre el plano *bc*, las parejas Fe-Fe quedaron acopladas antiferromagnéticamente en configuración $\uparrow\downarrow$; mientras que para los pares Fe-Tb se asignó un acoplamiento ferromagnético con configuración tipo $\rightarrow\rightarrow$, que obligó a orientar los momentos magnéticos en dirección del eje *c*. De esta manera se obtuvo la configuración mostrada en la figura 6.4.

FIGURA 6.4



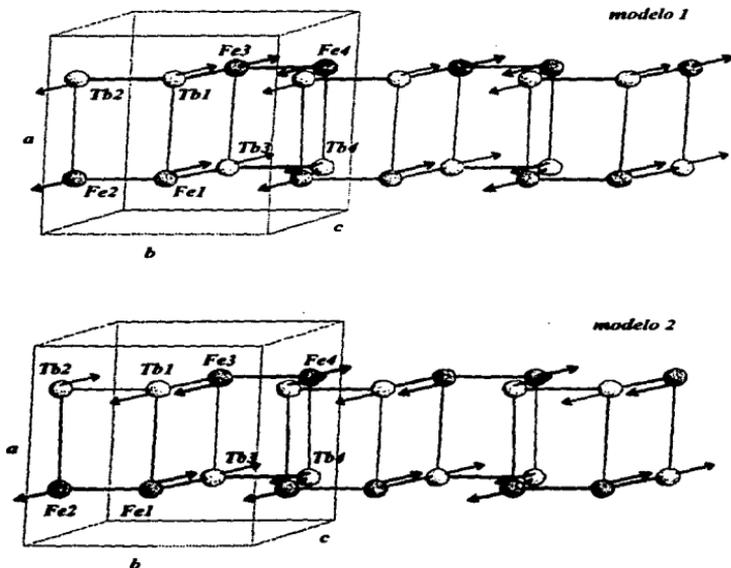
Clásicamente los acoplamientos entre dos dipolos magnéticos m_1 y m_2 dan la más baja energía para las configuraciones ferromagnética $\rightarrow\rightarrow$ y antiferromagnética $\uparrow\downarrow$, cuya energía está dada por

$$E = -\frac{\mu_0 m_1 m_2}{2\pi d^3} \quad (6.4)$$

Para las configuraciones $\uparrow\uparrow$ y $\leftarrow\leftarrow$ ó $\rightarrow\leftarrow$, las energías están dadas por 6.4 pero con signo positivo.

En tres dimensiones, la distribución de momentos magnéticos sobre planos bc de la figura 6.4 da origen a dos posibilidades de acoplamiento entre planos vecinos capeados en dirección del eje a . La primera posibilidad es un acoplamiento "ferro" entre los planos bc (modelo 1) y la segunda, un acoplamiento "antiferro" entre esos mismos planos (modelo 2). Estos dos modelos se representan a continuación en la figura 6.5

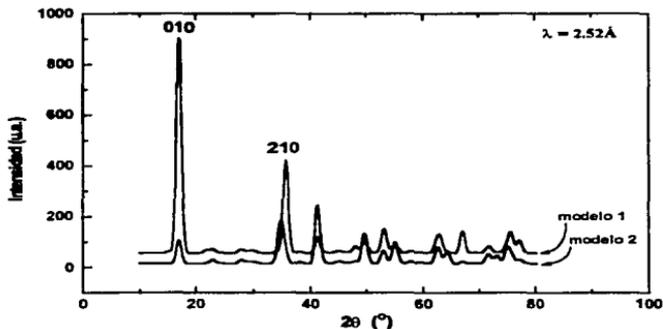
FIGURA 6.5
Dos modelos para la estructura magnética



Los dos modelos fueron puestos a prueba mediante un programa para simular espectros de difracción de neutrones (el listado aparece en el apéndice 2 de este trabajo). El programa usa la fórmulas 6.1 y 6.2 para calcular las intensidades magnéticas difractadas en función del ángulo 2θ . Para obtener los espectros correspondientes a los modelos 1 y 2 se usó un tamaño de paso $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$ cubriendo un intervalo angular desde 10 hasta 80° en 2θ y una longitud de onda $\lambda = 2.54 \text{ \AA}$, que fue la usada experimentalmente (figura 6.6)

FIGURA 6.6

Espectros de difracción magnética de neutrones calculados para los modelos 1 y 2 (sólo aparecen reflexiones magnéticas)



Se puede observar que el modelo 1 tiene un aspecto que concuerda bastante bien con el espectro experimental presentado en la figura 6.1. De esta manera, el modelo 1 se aceptó como estructura magnética para el compuesto $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, y también para los otros dos compuestos pertenecientes a este tipo estructural ($\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7). En el siguiente apartado se verá que puede llegarse a esta misma solución para la estructura magnética, mediante el formalismo de la teoría de análisis de representaciones expuesta en el capítulo 5. Posteriormente se presentarán los resultados del refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld.

6.3 Representaciones irreducibles y funciones de base

Las operaciones de simetría del grupo espacial $P2_1/m$ (No. 11) son 4 y de acuerdo con las tablas internacionales están dados por

$$\begin{array}{ll} (1) & 1 \\ (2) & 2(0, \frac{1}{2}, 0) \quad 0, y, 0 \end{array} \qquad \begin{array}{ll} (3) & \bar{1} \quad 0, 0, 0 \\ (4) & m \quad x, \frac{1}{4}, z \end{array} \qquad (6.5)$$

las posiciones equivalentes que generan son

$$\begin{array}{ll} (1) & x, y, z; \\ (2) & -x, y+\frac{1}{2}, -z; \end{array} \qquad \begin{array}{ll} (3) & -x, -y, -z \\ (4) & x, -y+\frac{1}{2}, z. \end{array} \qquad (6.6)$$

Como puede observarse, el grupo espacial $P2_1/m$ es un grupo *no simórfico*, ya que tiene translaciones asociadas en las operaciones de simetría (2) y (4). En esos dos casos, la parte translacional está representada por el vector $\tau_a = (0, \frac{1}{2}, 0)$.

Para la construcción de las matrices de permutación (que van a ser de 4×4 dado que el número de posiciones equivalentes es 4); hay que tomar en cuenta que la operación identidad (1) no permuta las posiciones; el eje tornillo (2) permuta la posición (1) con la (2) y la (3) con la (4); la inversión (3) permuta las posiciones (1) con (3) y la (2) con la (4); finalmente, el espejo (4) permuta (1) con (4) y (2) con (3). Por lo tanto, las matrices de permutación son

$$\Gamma_{pm}(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{pm}(2_1) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{pm}(\bar{1}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{pm}(m) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Los caracteres correspondientes son

$$\chi_{pm}(I) = 4 \quad \chi_{pm}(2_1) = 0 \quad \chi_{pm}(\bar{1}) = 0 \quad \chi_{pm}(m) = 0 \quad (6.8)$$

Las matrices de rotación son la parte "rotacional" de las operaciones de simetría dadas en 6.5. No es necesario considerar las partes translacionales, ya que el vector de propagación K es cero. Como las operaciones de inversión (3) y espejo (4), incluyen una operación de inversión (ya que $m = 2_1 \times \bar{1}$), llevan incluido el operador de inversión temporal

$$\Gamma_{\alpha}(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\alpha}(2_1) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\alpha}(\bar{1} \times P) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\alpha}(m \times P) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

Los caracteres correspondientes son

$$\chi_{\text{punto}}(1)=3 \quad \chi_{\text{punto}}(2_y)=-1 \quad \chi_{\text{punto}}(\bar{1})=3 \quad \chi_{\text{punto}}(m)=-1 \quad (6.10)$$

La matriz de representación total, de acuerdo con la ecuación 5.17) tendrá los caracteres

$$\chi(1)=12 \quad \chi(2_y)=0 \quad \chi(\bar{1})=0 \quad \chi(m)=0 \quad (6.11)$$

Por otro lado, las representaciones irreducibles del grupo puntual $2/m$ (C_{2h}) asociado al grupo espacial $P2_1/m$ son

TABLA 6.1

| $2/m$ | 1 | 2_y | $\bar{1}$ | m |
|------------------|---|-------|-----------|-----|
| $\Gamma_1 = A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_2 = B_g$ | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_3 = A_u$ | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $\Gamma_4 = B_u$ | 1 | -1 | -1 | 1 |

La representación reducible Γ consistente en la combinación de las matrices de permutación con las de rotación, puede descomponerse en términos de la suma directa de las representaciones irreducibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4 del grupo puntual $2/m$

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus a_4\Gamma_4 \quad (6.12)$$

Mediante la ecuación 5.16, los coeficientes resultan ser todos iguales a tres. Esto significa que se tendrán cuatro soluciones con tres parámetros a determinar cada una. Con una de esas soluciones será posible construir una estructura magnética aceptable y que interprete bien los resultados obtenidos experimentalmente.

6.4 Construcción de la estructura magnética

Representación Γ_i

De acuerdo con la tabla 6.1, los caracteres de esta representación son 1, 1, 1, 1. Con ellos se pueden determinar las funciones de base ψ^i (ec. 5.11) tomando sucesivamente

$$\psi = m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}$$

$$\begin{aligned} \psi^1 &= m_{1x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{4x} \\ \psi^2 &= m_{1y} + m_{2y} + m_{3y} + m_{4y} \\ \psi^3 &= m_{1z} - m_{2z} + m_{3z} - m_{4z} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Representación Γ_2

Esta representación tiene los caracteres 1, -1, 1, -1 y las funciones de base φ^v son

$$\psi = m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}$$

$$\begin{aligned}\varphi^1 &= m_{1x} + m_{2x} + m_{3x} + m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} - m_{2y} + m_{3y} - m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} + m_{2z} + m_{3z} + m_{4z}\end{aligned}\quad (6.14)$$

Representación Γ_3

Esta representación tiene los caracteres 1, 1, -1, -1 y las funciones de base φ^v son

$$\psi = m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}$$

$$\begin{aligned}\varphi^1 &= m_{1x} - m_{2x} - m_{3x} + m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} + m_{2y} - m_{3y} - m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} - m_{2z} - m_{3z} + m_{4z}\end{aligned}\quad (6.15)$$

Representación Γ_4

Esta representación tiene los caracteres 1, -1, -1, 1 y las funciones de base φ^v son

$$\psi = m_{1x}, m_{1y}, m_{1z}$$

$$\begin{aligned}\varphi^1 &= m_{1x} + m_{2x} - m_{3x} - m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} - m_{2y} - m_{3y} + m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} + m_{2z} - m_{3z} - m_{4z}\end{aligned}\quad (6.16)$$

Las soluciones anteriores se caracterizan por una combinación de signos (+ + + +), (+ - + -), (+ - - +) y (+ + - -). La configuración (+ + + +) caracteriza la configuración ferromagnética¹. Las distintas combinaciones de signos dan las distintas posibilidades que se tienen que probar haciendo el cálculo de los espectros de difracción de neutrones que originarían.

Como son dos átomos magnéticos (Tb y Fe), los cuales originan cada uno cuatro posiciones equivalentes, se tiene que contemplar en los modelos, el tipo de acoplamiento que va haber entre los dos iones. Hay dos posibilidades en este caso

$$\begin{aligned}A_x &= m_{Fea} - m_{Tb} \\ A_z &= m_{Fca} - m_{zTb}\end{aligned}\quad (6.17)$$

$$\begin{aligned}F_x &= m_{Fca} + m_{zTb} \\ F_z &= m_{Fca} + m_{zTb}\end{aligned}\quad (6.18)$$

En el modo *A* el acoplamiento es antiferromagnético, mientras que en el modo *F* el acoplamiento es ferromagnético.

Análisis de las Soluciones

Representación Γ_1

El análisis de las posibilidades dadas en las expresiones 6.13 a 6.18 indicó que la solución dada por la representación Γ_1 es incompatible con los datos experimentales, ya que establece un acoplamiento ferromagnético de los momentos magnéticos orientados en dirección del eje *b*.

Representación Γ_2

La representación Γ_2 establece un acoplamiento ferromagnético en las componentes *x* y *z* de los momentos magnéticos de todos los átomos de un mismo tipo. Por lo que respecta a las componentes *y*, los momentos de los átomos (1) y (3) son colineales entre sí y antiparalelos a los momentos de los átomos (2) y (4).

Representación Γ_3

La representación Γ_3 establece colinealidad entre las componentes *x* y *z* de los momentos de los átomos (1) y (4), siendo estos dos antiparalelos a los momentos de los átomos (2) y (3), que son colineales entre sí.

Representación Γ_4

Finalmente, la representación Γ_4 establece colinealidad entre las componentes *x* y *z* de los momentos de los átomos (1) y (2), siendo estos dos antiparalelos a los momentos de los átomos (3) y (4), que son colineales entre sí.

Modelo propuesto para la estructura magnética

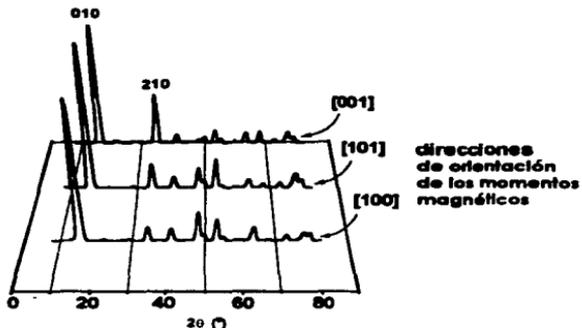
El modelo 1 expuesto en el apartado 6.2 de este capítulo, es justamente la solución dada por la representación Γ_2 y con acoplamiento ferromagnético (dado por la ecuación 6.18) entre las parejas de átomos Tb1-Fe1; Tb2-Fe2; Tb3-Fe3; y Tb4-Tb4. El modelo 2 estaría dado por la representación Γ_3 y con acoplamiento antiferromagnético entre las parejas Tb1-Fe1; Tb2-Fe2; Tb3-Fe3 y Tb4-Fe4. Como se explicó en el apartado anterior, la solución a la estructura magnética está dada por la representación Γ_2 tanto para Tb como Fe, y con acoplamiento ferromagnético entre las parejas Tb1-Fe1; Tb2-Fe2; Tb3-Fe3 y Tb4-Fe4. Esta solución tiene tres parámetros que se tienen que determinar: el valor de los momentos magnéticos en las direcciones de los tres ejes cristalográficos. La combinación de signos está dada por la representación Γ_2 . Experimentalmente, se asumió que las componentes *y* de los momentos magnéticos fueran todas cero. Las otras dos componentes *x* y *z* quedaron como parámetros a determinar, cosa que fue posible realizar mediante un ajuste de los parámetros por el método de Rietveld (de acuerdo a lo que se expuso en los apartados 2.7 del capítulo 2 y 3.5 del capítulo 3). El ajuste de la estructura magnética por el método de Rietveld se tratará en el siguiente apartado.

6.5 Refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld

A fin de conocer el grado de orientación de los momentos magnéticos (hacia el eje a o hacia el eje c , sobre el plano ac), con el programa que se anexa en el apéndice 2, se calcularon los espectros de difracción magnética para distintas orientaciones de los momentos magnéticos. En la figura 6.7 se muestran los espectros para momentos magnéticos orientados en las direcciones [001], [101] y [100].

FIGURA 6.7

Espectros de difracción magnética de neutrones calculados para distintas orientaciones de los momentos magnéticos en el compuesto $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$.



Se puede observar que para la orientación [001] la reflexión 210 tiene aproximadamente la mitad de la altura que la reflexión más intensa 010 que es lo que se observa experimentalmente (figura 6.1). Por lo tanto para iniciar un ajuste de los espectros de difracción de neutrones a baja temperatura por el método de Rietveld, se consideraron los momentos magnéticos alineados en torno al eje c (sin componente x).

Los refinamientos de las estructuras magnéticas de los compuestos $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ para $R = \text{Tb}$ y Dy , se llevaron a cabo mediante el método de Rietveld implementado en el programa *FULLPROF*². Los contornos de las reflexiones tanto nucleares como magnéticas, se representaron convenientemente mediante la función Pseudo-Voigt (ec. 2.77). En los ajustes, las coordenadas de los átomos se ajustaron a través del refinamiento de los parámetros reticulares. No se incluyeron como parámetros ajustables libres, ya que la relación número de reflexiones por parámetro disminuye notablemente, lo cual no es favorable para un buen ajuste (si se consideran las coordenadas y los parámetros de temperatura, el número de parámetros libres que se ajustan en estos compuestos es de alrededor de 65, contra más o menos 25 si no se toman en consideración).

Muestra $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$

TABLA 6.2
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón de difracción de neutrones de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ para $T = 2.8 \text{ K}$

| | | | | |
|---------------------------------|------------------|-------|----------|---------|
| Parámetros independientes | 24 | | | |
| intervalo angular 2θ (°) | 5-85 | | | |
| paso $\Delta 2\theta$ (°) | 0.2 | | | |
| Número de reflexiones | 105 (nucleares) | | | |
| | 181 (magnéticas) | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | 9.5972(7) | | | |
| b (Å) | 8.4346(9) | | | |
| c (Å) | 6.7224(7) | | | |
| β (°) | 100.273(8) | | | |
| V (Å ³) | 535.4(1) | | | |
| Momentos magnéticos (μ_B) | m_x | m_y | m_z | m |
| $\text{Tb}1, \text{Tb}3$ | -3.08(11) | 0 | -7.92(6) | 7.97(5) |
| $\text{Tb}2, \text{Tb}4$ | 3.08(11) | 0 | 7.92(6) | 7.97(5) |
| $\text{Fe}1, \text{Fe}3$ | -1.05(11) | 0 | -3.90(7) | 3.90(6) |
| $\text{Fe}2, \text{Fe}4$ | 1.05(11) | 0 | 3.90(7) | 3.90(6) |
| Factores de mérito | | | | |
| R_p | 2.74 | | | |
| R_{wp} | 3.66 | | | |
| R_{exp} | 1.37 | | | |
| χ^2 | 7.20 | | | |
| R_{Bragg} | 4.76 | | | |
| R_{mag} | 3.15 | | | |

Puede verse que los factores R son menores al 5%, lo que es indicación de un buen ajuste. En lo que respecta al factor R_{mag} (el R_{Bragg} de la fase magnética definida mediante la ec. 2.90 del capítulo 2) es de 3.15%, indicativo de un buen ajuste del modelo de estructura magnética propuesto para este compuesto.

En la tabla 6.2 se puede apreciar también que los valores de los momentos magnéticos ajustados, no tienen componente y , y las componentes z de los momentos magnéticos tanto de Tb como Fe son notoriamente mayores a las componentes x . Esto significa un mayor alineamiento en dirección del eje c .

Muestra $FeDyGe_2O_7$:

TABLA 6.3
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de $FeDyGe_2O_7$, para $T = 9\text{ K}$

| | | | | |
|--|------------------|-------|---------|--------|
| Parámetros independientes | 22 | | | |
| intervalo angular 2θ ($^\circ$) | 5-85 | | | |
| paso $\Delta 2\theta$ ($^\circ$) | 0.2 | | | |
| Número de reflexiones | 104 (nucleares) | | | |
| | 179 (magnéticas) | | | |
| Parámetros reticulares | | | | |
| a (Å) | 9.595(2) | | | |
| b (Å) | 8.419(2) | | | |
| c (Å) | 6.698(2) | | | |
| β ($^\circ$) | 100.41(2) | | | |
| V (Å^3) | 532.2(4) | | | |
| Momentos magnéticos (μ_B) | m_x | m_y | m_z | m |
| $Dy1, Dy3$ | -3.2(5) | 0 | -6.5(5) | 6.8(5) |
| $Dy2, Dy4$ | 3.2(5) | 0 | 6.5(5) | 6.8(5) |
| $Fe1, Fe3$ | -1.2(5) | 0 | -4.0(4) | 4.0(3) |
| $Fe2, Fe4$ | 1.2(5) | 0 | 4.0(4) | 4.0(3) |
| Factores de mérito | | | | |
| R_F | 2.53 | | | |
| R_{wp} | 3.41 | | | |
| R_{exp} | 1.07 | | | |
| χ^2 | 10.2 | | | |
| R_{Bragg} | 7.39 | | | |
| R_{mag} | 4.13 | | | |

Puede verse que los factores R aquí también son menores al 5%, lo que es indicación de un buen ajuste en esta muestra de Dy . El factor R_{mag} es algo más alto que el correspondiente a la muestra $FeTbGe_2O_7$, aunque es un valor bastante bueno, y también es una indicación de un buen ajuste conseguido para el modelo de estructura magnética propuesto para esta muestra. Aquí también se puede observar una marcada predilección de los momentos magnéticos por orientarse en dirección del eje c .

Muestra FeYGe_2O_7

TABLA 6.4
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de FeYGe_2O_7 para $T = 4 \text{ K}$

| | | | | | |
|---------------------------------|-------------------|-------|---------|--------|--|
| Parámetros independientes | 22 | | | | |
| intervalo angular 2θ (°) | 4-88 | | | | |
| paso $\Delta 2\theta$ (°) | 0.1 | | | | |
| Número de reflexiones | 1145 (nucleares) | | | | |
| | 2137 (magnéticas) | | | | |
| Parámetros reticulares | | | | | |
| a (Å) | 9.6397(9) | | | | |
| b (Å) | 8.5047(7) | | | | |
| c (Å) | 6.6798(6) | | | | |
| β (°) | 100.593(6) | | | | |
| V (Å ³) | 538.3(2) | | | | |
| Momentos magnéticos (μ_B) | m_x | m_y | m_z | m | |
| $Y1, Y3$ | -1.9(*) | 0 | -0.7(9) | 1.9(*) | |
| $Y2, Y4$ | 1.9(*) | 0 | 0.7(9) | 1.9(*) | |
| $Fe1, Fe3$ | 0.7(*) | 0 | -3.1(7) | 3.3(3) | |
| $Fe2, Fe4$ | -0.7(*) | 0 | 3.1(7) | 3.3(3) | |
| Factores de mérito | | | | | |
| R_p | 2.21 | | | | |
| R_{wp} | 3.05 | | | | |
| R_{exp} | 1.45 | | | | |
| χ^2 | 4.42 | | | | |
| R_{Bragg} | 14.2 | | | | |
| R_{mag} | 17.5 | | | | |

En el ajuste del espectro de esta muestra, puede apreciarse un valor de R_{mag} dado por 17.5%, lo cual es evidencia de un ajuste del modelo de estructura magnética un poco pobre. En la tabla anterior puede verse que las desviaciones asociadas a los valores de algunas de las componentes de los momentos magnéticos no están relacionadas en la tabla dado que su valor es bastante alto. En esta muestra es necesario mejorar la estadística de cuentas, a fin de conseguir un mejor ajuste (aunque realmente se esperan unos valores para las componentes del momento magnético de Y muy comparables a los de la tabla 6.4). Con respecto a los átomos de Fe las cosas resultaron un poco mejores: aparentemente hay un enorme grado de orientación en dirección del eje c .

Las figuras siguientes (figuras 6.8, 6.9 y 6.10) ilustran de manera gráfica los ajustes logrados en las muestras $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ y FeYGe_2O_7 . Como de costumbre, las crucesitas indican el espectro experimental, la línea continua el calculado; la curva de hasta abajo las diferencias entre espectros experimental y calculado, y en barras verticales las posiciones 2θ de Bragg de las fases cristalografica (hilera superior) y magnética (hilera inferior)

FIGURA 6.8

Patrón de difracción de $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ a $T = 2.8 \text{ K}$ ajustado por el método de Rietveld

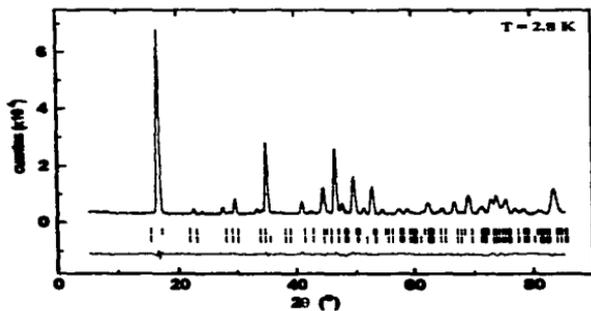


FIGURA 6.9

Patrón de difracción de $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$ a $T = 9 \text{ K}$ ajustado por el método de Rietveld

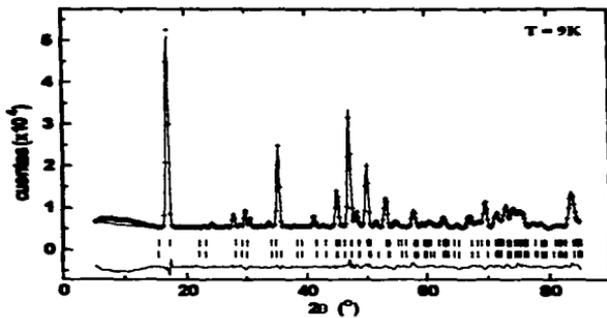
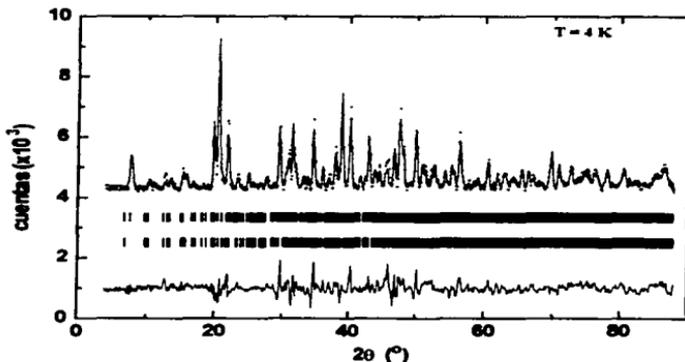


FIGURA 6.10

Patrón de difracción de FeYGe_2O_7 a $T = 4 \text{ K}$ ajustado por el método de Rietveld



6.6 Comportamiento de los momentos magnéticos como función de la temperatura

En las muestras $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, la adquisición de un conjunto de espectros de difracción de neutrones en un cierto rango de temperaturas por debajo de sus respectivas temperaturas de Néel, permitió conocer el comportamiento de la variación de los momentos magnéticos, tanto de Fe^{3+} como de la tierra rara R^{3+} ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}$) en función de la temperatura.

En las siguientes dos gráficas se muestran las magnitudes de los momentos magnéticos de los iones $\text{Fe}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ (figura 6.11) y $\text{Fe}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ (figura 6.12) pertenecientes a los compuestos antiferromagnéticos $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ y $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, respectivamente.

FIGURA 6.11
Momentos magnéticos de Tb^{3+} y Fe^{3+} en función de la temperatura, en el compuesto $FeTbGe_2O_7$.

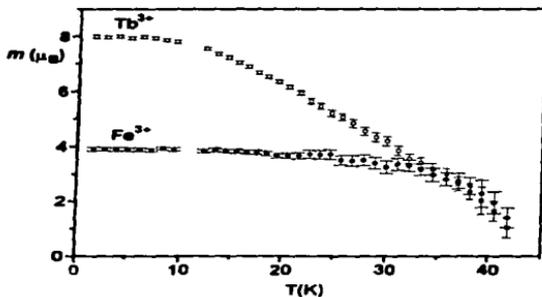
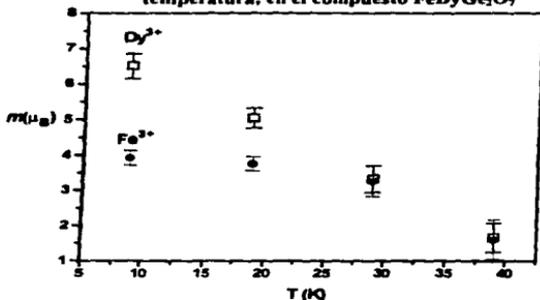


FIGURA 6.12
Momentos magnéticos de Dy^{3+} y Fe^{3+} en función de la temperatura, en el compuesto $FeDyGe_2O_7$.



Puede apreciarse que en ambos compuestos, el momento magnético del ion Fe^{3+} tiende a llegar a un valor de saturación de aproximadamente $4 \mu_B$, mientras que, en el compuesto $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, el Tb^{3+} lo hace para un valor de casi $8 \mu_B$, y en el compuesto $\text{FeDyGe}_2\text{O}_7$, el Dy^{3+} lo hace para un valor de entre 6 y $7 \mu_B$. En las curvas también puede verse que tanto el momento magnético de la tierra rara, como el de Fe^{3+} , comienzan a ordenarse a la misma temperatura y que esta coincide con la temperatura de Néel observada en las curvas de susceptibilidad magnética presentadas en el capítulo 4. Esto puede interpretarse como que, el orden antiferromagnético presentado por estas muestras, comienza con un acoplamiento simultáneo entre los iones magnéticos. Aparentemente las interacciones Fe-Fe son las más fuertes, ya que el momento magnético del ion Fe^{3+} alcanza un valor muy cercano al de saturación a una temperatura más alta que el ion Tb^{3+} ó el Dy^{3+} , indicando una mayor disposición a orientarse, y vencer el efecto térmico.

Referencias

1. E F Bertaut *Representation Analysis of Magnetic Structures. Acta Cryst. A24.* 217-231 (1968)
2. J Rodríguez-Carvajal 1990 Abstracts of Satellite Meeting on Powder Diffraction of XVIIth Congr. Int. Union of Crystallography. Toulouse, 1990, p 127

Capítulo 7

La Estructura magnética de un representante del primer tipo estructural: $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$

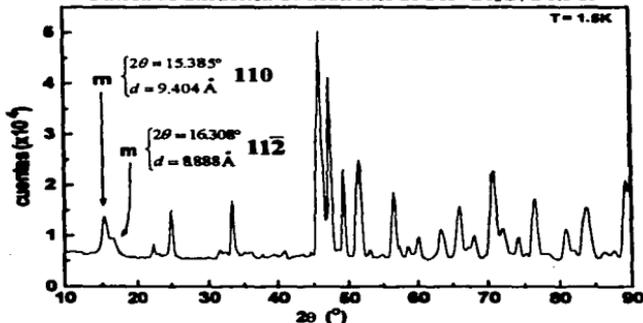
El tipo estructural de la familia de compuestos a la que pertenece el $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ es bastante complicado de visualizar (véase apartado 3.6 del capítulo 3), por esa razón, el problema de su estructura magnética se dejó hasta el último y será tratada en este capítulo. En el capítulo 4 se indicó que este compuesto tiene una temperatura de transición antiferromagnética de alrededor de 4.3 K, por lo que debajo de esta temperatura la muestra ya presenta ordenamiento magnético.

7.1 Celda unitaria magnética y vector de propagación K

El espectro de difracción de neutrones de la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ para una temperatura de 1.5 K (fig. 7.1) muestra unas reflexiones magnéticas muy claras en $2\theta = 15.385^\circ$ ($d = 9.404\text{\AA}$) y 16.308° ($d = 8.888\text{\AA}$). Hay otras dos reflexiones magnéticas en 36.308° ($d = 4.059\text{\AA}$) y 32.462° ($d = 4.5121\text{\AA}$), ambas bastante débiles y no muy claras.

FIGURA 7.1

Patrón de difracción de neutrones de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ a 1.5 K



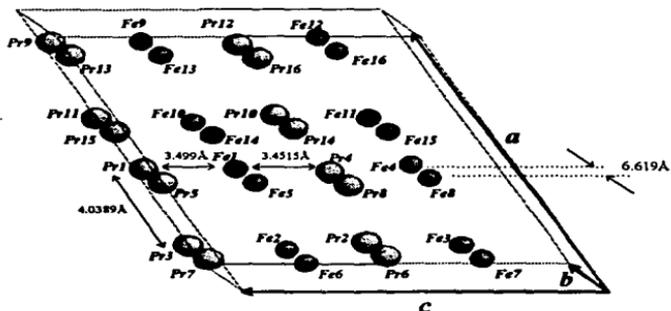
Estas reflexiones no se pueden indexar considerando la celda unitaria cristalográfica ó "química". Haciendo varias pruebas con celdas magnéticas mayores en volumen, resultó que con una celda de dimensiones $a_{mag} = 2a$, $b_{mag} = 2b$, $c_{mag} = c$ y $\beta_{mag} = \beta$ se consiguió indexar las reflexiones citadas anteriormente como 110 ($d = 9.404\text{\AA}$), $11\bar{2}$ ($d = 8.888\text{\AA}$) y $12\bar{5}$, $22\bar{5}$ ($d = 4.059\text{\AA}$). De esta manera, el volumen de la celda unitaria magnética fue el cuádruple de la celda unitaria cristalográfica, y en lugar de contener cuatro átomos tanto de *Pr* como de *Fe*; el número de cada uno de ellos aumentó a 16 en la celda unitaria magnética. El vector de propagación fue $\mathbf{K} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; y por lo tanto, la *estrella* de este vector fue el conjunto formado por un único elemento, es decir, un sólo *braço*: $\{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\}$

7.2 Construcción intuitiva de la estructura magnética

En la figura 7.2 se muestran los 32 átomos de la celda unitaria magnética del compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$. Las distancias entre iones magnéticos más pequeñas (menores a 5 Å) que se ilustran en la figura 7.2 son

$$\begin{array}{l} \text{Pr-Fe: } 3.4990 \text{ \AA} \\ \quad \quad 3.4515 \text{ \AA} \end{array} \quad \text{Pr-Pr: } 4.0389 \text{ \AA} \quad (7.1)$$

FIGURA 7.2

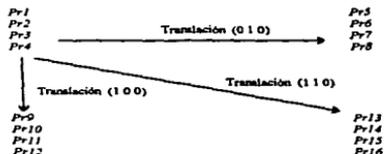


En la figura anterior, los 16 átomos de cada uno de los iones, se generan de la siguiente manera

4 posiciones equivalentes generadas por las 4 operaciones de simetría del grupo espacial $P2_1/c$

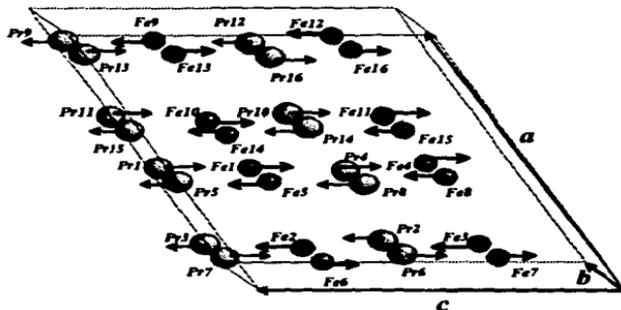
* las translaciones se deben a que la celda unitaria magnética tiene los parámetros $2a$, $2b$, c y β ; siendo a , b , c , β los parámetros de la celda unitaria cristalográfica

FIGURA 7.3



Este mismo esquema es válido para los átomos de Fe. En la figura 7.2 aparecen los átomos Pr1, Pr5; Fe1, Fe5, etc. como muy cercanos, sin embargo están separados por una translación en dirección del eje b (figura 7.3), que son los 6.619 Å indicados en la figura 7.2. Por lo tanto, no es necesario contemplar el acoplamiento de esos átomos para la construcción de un modelo de estructura magnética. Sobre las distancias más cercanas Pr-Fe y Pr-Pr indicadas en 7.1, es posible considerar una interacción ferromagnética de tipo $\rightarrow\rightarrow$ entre Pr y Fe, así como un acoplamiento tipo $\uparrow\downarrow$ entre parejas Pr-Pr. Esto se puede justificar por el hecho de existir este tipo de configuraciones en la estructura magnética del compuesto $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ presentada en el capítulo anterior. Con estas suposiciones, el modelo de la estructura magnética en $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ tiene el siguiente aspecto

FIGURA 7.4

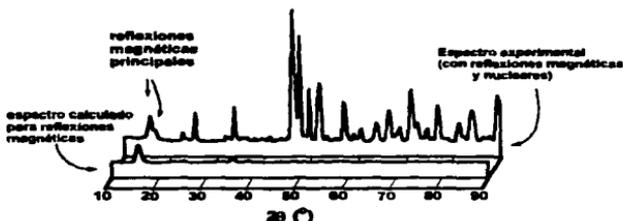


Otro modelo sería acoplar las parejas Pr-Fe y Pr-Pr de modo $\uparrow\downarrow$; sin embargo, esto lleva a una configuración rara, además de que debería verse una reflexión en 010 que es una condición de extinción del grupo espacial $P2_1/c$. Como esta reflexión no se observó experimentalmente, este modelo no se tomó en consideración.

De manera análoga a como se procedió en el capítulo anterior en la muestra $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$, se hizo una simulación de la difracción magnética que produciría un modelo de estructura magnética como la de la figura 7.4. En esta simulación se consideró $\lambda = 2.52\text{\AA}$ (el valor de la longitud de onda empleado para la obtención de los espectros experimentales) y un tamaño de paso $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$ (también usado como condición experimental) (figura 7.5)

FIGURA 7.5

Espectro de difracción de neutrones experimental, y espectro de difracción calculado para reflexiones magnéticas únicamente, con base al modelo de estructura magnética mostrado en la figura 7.4 para el compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$.



Se puede observar que el modelo concuerda bastante bien con el espectro experimental; esto nos condujo a aceptar este modelo como punto que llevaría a una segura convergencia al hacer un ajuste de los parámetros involucrados por el método de Rietveld. En el siguiente apartado se encontrará que el modelo anteriormente expuesto corresponde a uno de los modelos posibles surgido de la aplicación de la teoría de representaciones que se presentó en el capítulo 5; posteriormente, se mostrarán los resultados obtenidos del refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld.

7.3 Representaciones irreducibles y funciones de base

Las operaciones de simetría del grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) son 4 y de acuerdo con las tablas internacionales están dadas por

$$\begin{array}{ll} (1) & 1 \\ (2) & 2(0, \frac{1}{2}, 0) \quad 0, y, \frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{ll} (3) & \bar{1} \quad 0, 0, 0 \\ (4) & c \quad x, \frac{1}{4}, z \end{array} \quad (7.2)$$

las posiciones equivalentes que generan son

$$\begin{array}{ll} (1) & x, y, z; \\ (2) & -x, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}; \end{array} \quad \begin{array}{ll} (3) & -x, -y, -z \\ (4) & x, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2} \end{array} \quad (7.3)$$

Como puede observarse, el grupo espacial $P2_1/c$ es también un grupo *no simórfico*, ya que tiene translaciones asociadas en las operaciones de simetría (2) y (4). En esos dos casos, la parte translacional está representada por el vector $\tau_b = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Para la construcción de las matrices de permutación (que van a ser de 4×4 dado que el número de posiciones equivalentes es 4); hay que tomar en cuenta que la operación identidad (1) no permuta las posiciones; el eje tornillo (2) permuta la posición (1) con la (2) y la (3) con la (4); la inversión (3) permuta las posiciones (1) con (3) y la (2) con la (4); finalmente, el plano de deslizamiento c (4) permuta (1) con (4) y (2) con (3). Por lo tanto, las matrices de permutación son

$$\Gamma_{\text{perm}}(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{perm}}(2_{1/2, 1/2}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{perm}}(\bar{1}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{perm}}(c) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

Los caracteres correspondientes son

$$\chi_{\text{perm}}(1) = 4 \quad \chi_{\text{perm}}(2_{1/2, 1/2}) = 0 \quad \chi_{\text{perm}}(\bar{1}) = 0 \quad \chi_{\text{perm}}(c) = 0 \quad (7.5)$$

Las matrices de rotación son la parte "rotacional" de las operaciones de simetría dadas en las expresiones 7.2. En este caso, hay que tomar en cuenta las partes translacionales tomando consideración un vector de propagación $K = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ para introducirlo en el factor exponencial que se muestra en la expresión 5.13 para el caso de grupos no simórficos. Como las operaciones de inversión (3) y plano de deslizamiento (4), incluyen una operación de inversión (el plano de deslizamiento es una combinación de una reflexión especular y una translación), llevan incluido ambas el operador de inversión temporal

$$\Gamma_{\text{rot}}(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{rot}}(2_{1/2, 1/2}) = \begin{pmatrix} \bar{y} & 0 & 0 \\ 0 & u & 0 \\ 0 & 0 & \bar{y} \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{rot}}(\bar{1} \times R) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma_{\text{rot}}(c \times R) = \begin{pmatrix} \bar{y} & 0 & 0 \\ 0 & u & 0 \\ 0 & 0 & \bar{y} \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

Las matrices segunda y cuarta llevan una $u = e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})} = e^{-\pi i} = -i$, que sale de considerar la parte translacional $\tau_8 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de ambas operaciones de simetría que, de acuerdo con la expresión diagramática 5.13, el exponente lleva el producto escalar entre τ_8 y el vector de propagación $K = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Los caracteres correspondientes son entonces

$$\chi_{\text{perm}}(1)=3 \quad \chi_{\text{perm}}(2_y)=i \quad \chi_{\text{perm}}(\bar{1})=3 \quad \chi_{\text{perm}}(c)=i \quad (7.7)$$

La matriz de representación total, de acuerdo con la ecuación 5.17 tendrá los caracteres

$$\chi(1)=12 \quad \chi(2_y)=0 \quad \chi(\bar{1})=0 \quad \chi(c)=0 \quad (7.8)$$

Por otro lado, las representaciones irreducibles del grupo puntual $2/m$ (C_{2v}) asociado al grupo espacial $P2_1/c$ son

TABLE 7.1

| $2/m$ | 1 | 2_y | $\bar{1}$ | m |
|------------------|---|-------|-----------|-----|
| $\Gamma_1 = A_g$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $\Gamma_2 = B_g$ | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $\Gamma_3 = A_u$ | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $\Gamma_4 = B_u$ | 1 | -1 | -1 | 1 |

La representación reducible Γ consistente en la combinación de las matrices de permutación con las de rotación, se puede descomponer en términos de la suma directa de las representaciones irreducibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ y Γ_4 del grupo puntual $2/m$ así

$$\Gamma = a_1\Gamma_1 \oplus a_2\Gamma_2 \oplus a_3\Gamma_3 \oplus a_4\Gamma_4 \quad (7.9)$$

Mediante la ecuación 5.16, los coeficientes resultan ser todos iguales a tres. Esto significa que se tendrán cuatro soluciones con tres parámetros a determinar cada una. Con una de esas soluciones será posible construir una estructura magnética aceptable y que interprete bien los resultados obtenidos experimentalmente.

7.4 Construcción de la estructura magnética

Representación Γ_1

De acuerdo con la tabla 7.1, los caracteres de esta representación son 1, 1, 1, 1. Con ellos se pueden determinar las funciones de base φ^v (ec. 5.11) tomando sucesivamente

$$\psi = m_{1z}, m_{1y}, m_{1x}$$

$$\begin{aligned} \varphi^1 &= m_{1z} - m_{2z} + m_{3z} - m_{4z} \\ \varphi^2 &= m_{1y} + m_{2y} + m_{3y} + m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{4x} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Representación Γ_2

Esta representación tiene los caracteres 1, -1, 1, -1 y las funciones de base φ^v son

$$\begin{aligned}\psi &= m_{1x}, m_{1y}, m_{1z} \\ \varphi^1 &= m_{1x} + m_{2x} + m_{3x} + m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} - m_{2y} + m_{3y} - m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} + m_{2z} + m_{3z} + m_{4z}\end{aligned}\quad (7.11)$$

Representación Γ_3

Esta representación tiene los caracteres 1, 1, -1, -1 y las funciones de base φ^v son

$$\begin{aligned}\psi &= m_{1x}, m_{1y}, m_{1z} \\ \varphi^1 &= m_{1x} - m_{2x} - m_{3x} + m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} + m_{2y} - m_{3y} - m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} - m_{2z} - m_{3z} + m_{4z}\end{aligned}\quad (7.12)$$

Representación Γ_4

Esta representación tiene los caracteres 1, -1, -1, 1 y las funciones de base φ^v son

$$\begin{aligned}\psi &= m_{1x}, m_{1y}, m_{1z} \\ \varphi^1 &= m_{1x} + m_{2x} - m_{3x} - m_{4x} \\ \varphi^2 &= m_{1y} - m_{2y} - m_{3y} + m_{4y} \\ \varphi^3 &= m_{1z} + m_{2z} - m_{3z} - m_{4z}\end{aligned}\quad (7.13)$$

Las soluciones anteriores se caracterizan también por una combinación de signos (+ + + +), (+ - + -), (+ - - +) y (+ + - -). En general, las distintas combinaciones de signos correspondientes a distintas posibilidades, se tienen que probar haciendo el cálculo de los espectros de difracción que originarían. Sin embargo, con la construcción del modelo intuitivo del apartado anterior se puede ahorrar camino. El modelo corresponde a la solución dada por la representación Γ_3 , donde se establece que debe de haber colinealidad entre las componentes x y z de los momentos de los átomos (1) y (4), siendo estos dos antiparalelos a los momentos de los átomos (2) y (3), que son colineales entre sí. Con respecto a las componentes y, los momentos de los átomos (1) y (2) deben de ser colineales entre sí, siendo antiparalelos a los de los átomos (3) y (4), que son colineales entre sí.

Adoptando el modelo de la representación Γ_3 , los momentos magnéticos de los otros átomos presentes en la celda unitaria magnética (que en total deben de ser 16 por ion magnético ocupando una posición general) se pueden generar a partir de los momentos m_1 , m_2 , m_3 y m_4 de la celda unitaria cristalográfica mediante

$$\begin{aligned}
 m_5 &= m_1 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, 1, 0)} = -m_1 \\
 m_6 &= m_2 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, 1, 0)} = -m_2 \\
 m_7 &= m_3 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, 1, 0)} = -m_3 \\
 m_8 &= m_4 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(0, 1, 0)} = -m_4 \\
 \\
 m_9 &= m_1 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 0, 0)} = -m_1 \\
 m_{10} &= m_2 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 0, 0)} = -m_2 \\
 m_{11} &= m_3 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 0, 0)} = -m_3 \\
 m_{12} &= m_4 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 0, 0)} = -m_4 \\
 \\
 m_{13} &= m_1 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 1, 0)} = m_1 \\
 m_{14} &= m_2 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 1, 0)} = m_2 \\
 m_{15} &= m_3 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 1, 0)} = m_3 \\
 m_{16} &= m_4 e^{-2\pi i(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)(1, 1, 0)} = m_4
 \end{aligned}
 \tag{7.14}$$

Dado que hay dos átomos magnéticos (Pr y Fe), los cuales originan cada uno cuatro posiciones equivalentes, se tienen que contemplar las posibilidades adicionales por el tipo de acoplamiento entre los dos iones. Hay dos posibilidades en este caso

$$\begin{aligned}
 A_x &= m_{xFe} - m_{xPr} \\
 A_z &= m_{zFe} - m_{zPr}
 \end{aligned}
 \tag{7.15}$$

$$\begin{aligned}
 F_x &= m_{xFe} + m_{xPr} \\
 F_z &= m_{zFe} + m_{zPr}
 \end{aligned}
 \tag{7.16}$$

Como se mostrará en el siguiente apartado, el modo de acoplamiento F (ferromagnético) fue el que se encontró en la estructura magnética del $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$.

7.5 Refinamiento de la estructura magnética por el método de Rietveld

Los parámetros de los momentos magnéticos de partida para iniciar el ajuste de la estructura magnética del $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ por el método Rietveld, fueron los considerados en la disposición de los momentos magnéticos del modelo intuitivo ilustrado en la figura 7.4, es decir, sólo las componentes z se consideraron diferentes de cero, de modo que

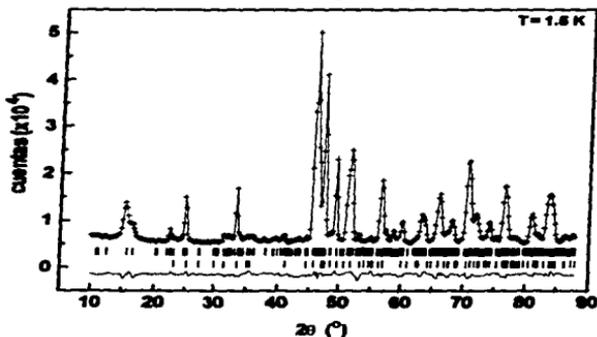
$$\begin{aligned}
 m_{z1Pr} &= m_{z4Pr} & m_{z1Fe} &= m_{z4Fe} \\
 m_{z2Pr} &= m_{z3Pr} & m_{z2Fe} &= m_{z3Fe} \\
 \\
 m_{z1Pr} &= -m_{z2Pr} & m_{z1Fe} &= -m_{z2Fe}
 \end{aligned}
 \tag{7.17}$$

El acoplamiento entre los momentos magnéticos de los iones Pr1 y Fe1 son tipo $\rightarrow\rightarrow$ de acuerdo a lo que se mencionó anteriormente. Los momentos magnéticos de los 16 átomos de la celda unitaria magnética se encontraron aplicando las expresiones dadas en las ecuaciones 7.17 a las relaciones 7.14.

El refinamiento de la estructura magnética del compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ se llevó a cabo mediante el método de Rietveld implementado en el programa *FULLPROF*⁴. Los contornos de las reflexiones nucleares se representaron convenientemente mediante la función Pseudo-Voigt (ec. 2.77), mientras que para las magnéticas se usó la función Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings (ec. 2.82). En la figura 7.6 aparece el patrón de difracción de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ tomado a 1.5 K. Con símbolos "+" se representa el difractograma experimental, en línea continua el difractograma calculado, y en la parte inferior en línea continua, la curva de la diferencia entre estos dos. Con barras verticales se señalan las reflexiones de Bragg debidas a dispersión nuclear (fila inferior) y las debidas a dispersión magnética (fila superior).

FIGURA 7.6

Patrón de difracción de $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ ajustado por el método de Rietveld



En los ajustes, las coordenadas de los átomos se ajustaron a través del refinamiento de los parámetros reticulares. No se incluyeron como parámetros ajustables libres, ya que la relación número de reflexiones por parámetro disminuye notablemente, lo cual no es favorable para un buen ajuste. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 7.2
Resultados del Ajuste por el método de Rietveld del patrón
de difracción de neutrones de FePrGe₂O₇ para T = 1.5 K

| | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------|
| Parámetros independientes | 28 | | |
| intervalo angular 2θ (°) | 10-88 | | |
| paso $\Delta 2\theta$ (°) | 0.2 | | |
| Número de reflexiones | 101 (nucleares) 810 (magnéticas) | | |
| Parámetros reticulares | <i>fase cristalográfica</i> | <i>fase magnética</i> | |
| a (Å) | 7.2154(8) | 14.430(2) | |
| b (Å) | 6.6168(7) | 13.233(1) | |
| c (Å) | 12.960(1) | 12.959(1) | |
| β (°) | 117.147(6) | 117.14(2) | |
| V (Å ³) | 550.6(1) | 2202.1(2) | |
| Momentos magnéticos (μ_B) | m_x | m_y | m_z m |
| $Pr1$ | -2.6(3) | 0.9(4) | -1.5(3) 2.5(3) |
| $Pr2$ | 2.6(3) | 0.9(4) | 1.5(3) 2.5(3) |
| $Pr3$ | 2.6(3) | -0.9(4) | 1.5(3) 2.5(3) |
| $Pr4$ | -2.6(3) | -0.9(4) | -1.5(3) 2.5(3) |
| $Fe1$ | -1.1(2) | 2.3(2) | -2.4(3) 3.1(3) |
| $Fe2$ | 1.1(2) | 2.3(2) | 2.4(3) 3.1(3) |
| $Fe3$ | 1.1(2) | -2.3(2) | 2.4(3) 3.1(3) |
| $Fe4$ | -1.1(2) | -2.3(2) | -2.4(3) 3.1(3) |
| Factores de mérito | | | |
| R_p | 2.60 | | |
| R_{wp} | 3.48 | | |
| R_{exp} | 1.05 | | |
| χ^2 | 10.9 | | |
| R_{Bragg} | 3.20 | | |
| R_{mag} | 9.52 | | |

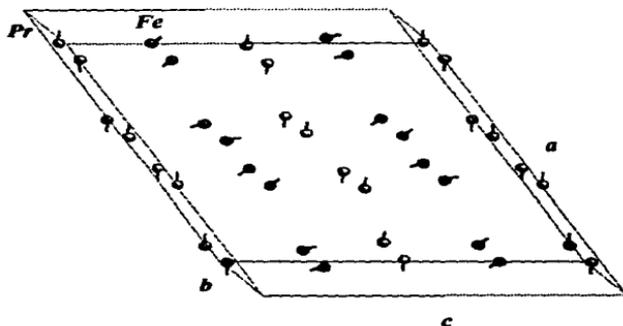
El factor R_{mag} no es tan pequeño, pero es bastante aceptable, y puede atribuirse a un ajuste realizado contra una fase magnética que apenas empieza a formarse (el intervalo de coherencia es aún muy pequeño). Este es un problema normal cuando se hace un ajuste de un patrón de difracción correspondiente a una temperatura cercana a la de transición de orden magnético. Con la función de ajuste 7 (ec. 2.82) se obtuvo que el diámetro D del volumen promedio de dominios magnéticos está dado por

$$D = \frac{180k\lambda}{\pi Y} \cong \frac{180}{\pi} \left(\frac{2}{\pi} \right) \frac{2.52 \text{ \AA}}{0.6791} = 135.4 \text{ \AA} = 13.5 \text{ nm} \quad (7.18)$$

donde Y es un parámetro ajustable de la función 7 relacionado con la semianchura de las reflexiones, de acuerdo a la ecuación 2.84. La calidad del ajuste puede cotejarse ventajosamente en la figura 7.6

El modelo final de la estructura magnética para el compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$, aparece en la figura 7.7

FIGURA 7.7
Estructura magnética del compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$

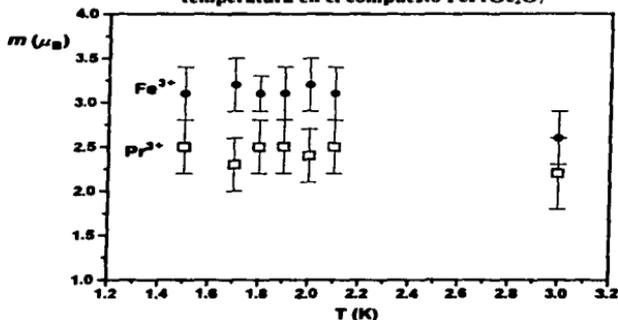


7.6 Comportamiento de los momentos magnéticos como función de la temperatura

El registro de un conjunto de espectros de difracción de neutrones para la muestra $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$ en un intervalo de temperaturas por debajo de 5 K (debajo de la temperatura de Néel), permitió conocer el comportamiento de la variación de los momentos magnéticos, tanto de Fe^{3+} como de Pr^{3+} en función de la temperatura.

En la siguiente gráfica se muestran las magnitudes de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} y Pr^{3+} (figura 7.7).

FIGURA 7.7
Momentos magnéticos de Pr^{3+} y Fe^{3+} en función de la temperatura en el compuesto $\text{FePrGe}_2\text{O}_7$



Puede apreciarse que en ambos compuestos, el momento magnético del ion Fe^{3+} tiende a llegar a un valor de saturación un poco por arriba de $3 \mu_B$, mientras el Pr^{3+} lo hace para un valor de alrededor de $2.5 \mu_B$. El valor de $3 \mu_B$ está un poco por arriba del rango de valores del momento magnético de Fe^{3+} cuando se encuentra en configuración de bajo espín, tal y como se mencionó en el capítulo 4 al analizar las curvas de susceptibilidad magnética de ambas familias de compuestos. El Pr^{3+} tiene un momento magnético como ion libre de $3.58 \mu_B$, por lo que el valor de $2.5 \mu_B$ es un valor razonable para su momento magnético de saturación.

Capítulo 8

Resultados y conclusiones

Los resultados más importantes de este trabajo fueron

1. La síntesis por reacción en estado sólido de una nueva fase en materiales con fórmula $FeRGe_2O_7$ con $R = Tb, Dy, Ho, Er, Yb$ e Y , en forma de polvo policristalino.
2. La determinación tanto del sistema cristalino como del modelo para la estructura cristalina de la fase a que se refiere el inciso 1, mediante el análisis de los datos de difracción de rayos X de polvo policristalino del compuesto $FeYGe_2O_7$ (este tipo de análisis en polvos policristalinos, se ha aplicado y reportado muy recientemente y de manera poco frecuente en la literatura).
3. La determinación y caracterización de los datos precisos de la estructura cristalina de los compuestos $FeLaGe_2O_7$ y $FePrGe_2O_7$ (de un primer tipo estructural), y $FeTbGe_2O_7$, $FeDyGe_2O_7$ y $FeYGe_2O_7$ (de un segundo tipo estructural), a partir del ajuste de los respectivos patrones de difracción de neutrones por el método de Rietveld.
4. La resolución y determinación de modelos de estructura magnética para los compuestos $FePrGe_2O_7$ (del primer tipo estructural), y $FeTbGe_2O_7$, $FeDyGe_2O_7$ y $FeYGe_2O_7$ (del segundo tipo estructural), partiendo de datos de difracción de neutrones tomados a bajas temperaturas.
5. La determinación, por medio de experimentos de difracción de neutrones, de la evolución de los valores de los momentos magnéticos efectivos de los iones magnéticos de los compuestos $FeTbGe_2O_7$ y $FeDyGe_2O_7$ (miembros del segundo tipo estructural), y $FePrGe_2O_7$ (miembro del primer tipo estructural) en función de la temperatura.
6. La determinación, a través de las curvas de susceptibilidad magnética vs. temperatura, de los momentos magnéticos efectivos asociados a las fórmulas de los compuestos $FeRGe_2O_7$ del primer tipo estructural (con $R = La, Pr, Nd$ y Gd), y del segundo tipo estructural (con $R = Tb, Dy, Ho, Er$ e Y), en los intervalos en que puede aproximadamente interpretarse un comportamiento Curie-Weiss.
7. Parte de los resultados enlistados anteriormente, dieron lugar a las publicaciones citadas en las referencias 1, 2 y 3 de este capítulo.

De los resultados anteriores, se extrajeron las siguientes conclusiones

1. Los experimentos de difracción de rayos X aplicados a muestras en polvo, permiten realizar la determinación de una estructura cristalina, aún considerando una fórmula estequiométrica equivocada y con un contenido de 16 átomos en la unidad asimétrica (10 de ellos oxígenos).
2. Las condiciones que consideramos favorables para la determinación exitosa de la estructura cristalina del compuesto $FeYGe_2O_7$ fueron: el poderío del algoritmo de Le Bail sobre el método de Pawley para llevar a cabo la deconvolución de las intensidades integradas de las reflexiones solapadas del patrón de difracción de rayos X del polvo policristalino, la correcta selección del grupo espacial, y la calidad de la preparación de la muestra como fase adecuadamente pura y bien cristalizada.
3. De acuerdo con la estructura magnética de los compuestos $FeTbGe_2O_7$ y $FeDyGe_2O_7$ pertenecientes al segundo tipo estructural, los acoplamientos encontrados tanto para $Fe-Fe$ y $R-R$ (antiferromagnéticos de tipo $\uparrow\downarrow$), como para $Fe-R$ (ferromagnéticos de tipo $\rightarrow\rightarrow$) pueden enmarcarse en un esquema de interacción de superintercambio, con excepción del caso del compuesto $FeYGe_2O_7$, donde el ion Y^{3+} es "no magnético" (la existencia del acoplamiento $Y-Fe$, puede ser indicio de que el Fe^{3+} actúa como un agente polarizador de las capas electrónicas de los átomos "no magnéticos" de Y^{3+} , tal y como se ha reportado que sucede en interacciones entre el itrio y tierras raras.⁴
4. En el compuesto $FePrGe_2O_7$ perteneciente al primer tipo estructural, los iones Fe^{3+} se encuentran en poliedros aislados, por lo que no existen interacciones $Fe-Fe$ en este tipo estructural. Los acoplamientos encontrados tanto para $Fe-Pr$, como para $Pr-Pr$, pueden enmarcarse en un esquema de interacción de superintercambio.
5. Las temperaturas de Néel típicas observadas en los compuestos del primer tipo estructural ($\sim 3K$) contrastadas con las observadas en el segundo tipo estructural ($\sim 42K$), así como la no existencia de interacciones de superintercambio $Fe-Fe$ en los compuestos pertenecientes al primer tipo estructural ($FePrGe_2O_7$), sugieren que las "elevadas" temperaturas de Néel observadas en los compuestos del segundo tipo estructural, son debidas a la interacción de superintercambio $Fe-Fe$; situación que se ve apoyada por la existencia de una "elevada" temperatura de Néel (42K), en el compuesto $FeYGe_2O_7$ perteneciente al segundo tipo estructural y con un ion no magnético (el Y).

Referencias

1. L Bucio, C Cascales, J A Alonso & I Rasines. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2641-2653 (1996)
2. L Bucio, C Cascales, J A Alonso & I Rasines. *International Centre for Diffraction Data* (1996) (en prensa)
3. L Bucio, C Cascales, E Gutiérrez-Puebla & I rasines. *Phys. Rev. B* (enviado)
4. K P Belov, R Z Levitin & S A Nikitin. *Sov. Phys. Uspekhi*, Vol. 7, No. 2, 179-208 (1964)

Apéndice 1

Tablas de $2\theta_{obs}$, $2\theta_{calc}$, d_{obs} , I_{obs} y hkl correspondientes a los datos de difracción de polvo de los compuestos $FeRGe_2O_7$ ($R = La, Pr, Nd$ y Gd)

TABLA A1.1
Datos de la muestra FeLaGe₂O₇

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 13.527 | 13.515 | 6.54 | 2 | 100 |
| 15.210 | 15.239 | 5.82 | 14 | 001 |
| | 15.312 | | | 011 |
| 17.940 | 18.049 | 4.94 | < 1 | 11-1 |
| 19.010 | 19.008 | 4.66 | 10 | 110 |
| 20.072 | 20.147 | 4.42 | 5 | 11-2 |
| 24.420 | 24.494 | 3.64 | 10 | 20-2 |
| 24.672 | 24.777 | 3.61 | 2 | 102 |
| 26.547 | 26.597 | 3.35 | 12 | 013 |
| 27.410 | 27.374 | 3.25 | 40 | 10-4 |
| | 27.428 | | 1000 | 200 |
| 27.812 | 27.825 | 3.21 | 17 | 021 |
| | 27.958 | | | 21-2 |
| 28.184 | 28.008 | 3.164 | 14 | 112 |
| | 28.151 | | | 21-1 |
| 29.473 | 29.464 | 3.028 | 83 | 12-1 |
| 29.745 | 29.728 | 3.001 | 18 | 21-3 |
| 30.398 | 30.448 | 2.938 | 40 | 20-4 |
| 30.747 | 30.756 | 2.905 | 35 | 004 |
| | 30.907 | | | 022 |
| 32.629 | 32.661 | 2.742 | 22 | 121 |
| 33.240 | 33.344 | 2.693 | 4 | 21-4 |
| 33.783 | 33.629 | 2.657 | 2 | 014 |
| 33.927 | 33.991 | 2.640 | 6 | 12-3 |
| 35.464 | 35.506 | 2.539 | 24 | 023 |
| 36.494 | 36.366 | 2.460 | 3 | 22-2 |
| 36.725 | 36.798 | 2.445 | 7 | 22-1 |
| 37.118 | 37.118 | 2.420 | 3 | 11-5 |
| 37.948 | 38.001 | 2.369 | 7 | 22-3 |
| 39.238 | 39.215 | 2.294 | 14 | 104 |
| 41.165 | 41.103 | 2.191 | 4 | 01-5 |
| 41.263 | 41.197 | 2.186 | 12 | 31-4 |
| | 41.238 | | | 031 |
| 41.597 | 41.662 | 2.169 | 6 | 200 |
| | 41.672 | | | 114 |
| 41.986 | 41.939 | 2.150 | 11 | 20-6 |
| | 42.021 | | | 123 |
| 43.838 | 43.915 | 2.063 | 2 | 310 |
| 44.139 | 44.171 | 2.050 | 19 | 12-5 |
| 45.091 | 45.174 | 2.009 | 1 | 22-5 |
| 46.253 | 46.317 | 1.961 | 9 | 32-3 |
| 47.531 | 47.574 | 1.911 | 18 | 32-1 |
| 47.883 | 47.962 | 1.898 | 4 | 23-2 |
| 49.107 | 49.121 | 1.854 | 1 | 23-3 |
| 50.161 | 50.207 | 1.817 | 6 | 40-4 |

TABLA A1.1 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|---------|
| 50.734 | 58.818 | 1.798 | 16 | { 204 |
| | 58.827 | | | { 21-7 |
| | 59.924 | | | { 40-2 |
| 51.974 | 52.028 | 1.758 | 19 | { 223 |
| 52.301 | 52.949 | 1.731 | 7 | { 41-2 |
| 53.674 | 53.708 | 1.706 | 2 | { 31-7 |
| 53.901 | 53.966 | 1.700 | 6 | { 321 |
| 54.540 | 54.495 | 1.681 | 1 | { 40-6 |
| 54.691 | 54.781 | 1.677 | 1 | { 026 |
| 54.990 | 58.017 | 1.668 | 17 | { 125 |
| | 58.664 | | | { 040 |
| 56.656 | 58.676 | 1.650 | 4 | { 041 |
| 56.516 | 56.328 | 1.637 | 12 | { 22-7 |
| | 56.608 | | | { 080 |
| 57.257 | 57.326 | 1.608 | 4 | { 035 |
| | 57.400 | | | { 33-4 |
| 57.947 | 57.999 | 1.590 | 4 | { 36-8 |
| 58.722 | 59.778 | 1.547 | 4 | { 23-6 |
| | 59.786 | | | { 31-8 |
| 60.047 | 60.149 | 1.539 | 5 | { 118 |
| 60.185 | 60.186 | 1.5362 | 1 | { 215 |
| 62.526 | 62.517 | 1.4842 | 12 | { 11-4 |
| | 62.597 | | | { 240 |
| 64.189 | 64.230 | 1.4697 | 6 | { 24-6 |
| 64.368 | 64.405 | 1.4661 | 9 | { 044 |
| 64.967 | 64.997 | 1.4342 | 6 | { 241 |
| | 65.023 | | | { 143 |
| 65.408 | 65.429 | 1.4256 | 4 | { 42-7 |
| 68.219 | 68.274 | 1.3737 | 4 | { 24-3 |
| 69.714 | 69.737 | 1.3477 | 4 | { 144 |
| 69.863 | 69.893 | 1.3482 | 2 | { 51-7 |
| 70.780 | 70.698 | 1.3313 | 6 | { 32-5 |
| 70.865 | 70.889 | 1.3286 | 2 | { 32-3 |
| 71.591 | 71.528 | 1.3169 | 2 | { 22-8 |
| | 71.548 | | | { 24-6 |
| 71.938 | 71.905 | 1.3114 | 3 | { 38-8 |
| | 71.942 | | | { 430 |
| 75.397 | 75.199 | 1.2596 | 3 | { 32-1 |
| 75.688 | 75.542 | 1.2559 | 3 | { 42-9 |
| 75.999 | 75.900 | 1.2512 | 1 | { 431 |
| 77.014 | 77.721 | 1.2164 | 3 | { 64-4 |
| 78.263 | 78.196 | 1.2205 | 4 | { 325 |
| | 78.283 | | | { 244 |
| | 78.212 | | | { 32-4 |
| 78.983 | 78.949 | 1.2116 | 3 | { 423 |
| | 78.973 | | | { 34-7 |
| 79.630 | 79.564 | 1.2030 | 2 | { 629 |
| | 79.665 | | | { 404 |
| 81.516 | 81.460 | 1.1798 | 3 | { 227 |
| 81.781 | 81.673 | 1.1779 | 1 | { 317 |
| 82.822 | 82.769 | 1.1645 | 1 | { 60-2 |
| 83.011 | 82.934 | 1.1624 | 2 | { 440 |
| 84.290 | 84.112 | 1.1489 | 1 | { 34-8 |
| 84.686 | 84.437 | 1.1457 | 3 | { 14-8 |
| | 84.460 | | | { 245 |
| 88.182 | 88.065 | 1.1078 | 1 | { 22-1 |
| 89.381 | 89.243 | 1.0960 | 1 | { 42-1 |
| 89.620 | 89.635 | 1.0929 | 1 | { 344 |
| 89.803 | 89.810 | 1.0987 | 4 | { 062 |
| 90.113 | 90.033 | 1.0882 | 1 | { 10-12 |
| | 90.072 | | | { 51-1 |

TABLA A1.1 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | $h k l$ |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|----------------|
| 93.019 | { 92.983 93.054 | 1.0617 | 4 | { 36-2 63-9 |
| 97.639 | { 97.654 97.615 | 1.0234 | 2 | { 140 611 |
| 99.647 | 99.594 | 1.0081 | 2 | 262 |

TABLA A1.2
Datos de la muestra $FePrGe_2O_7$

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | $h k l$ |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|----------------|
| 13.998 | 13.731 | 6.5 | 4 | 100 |
| 15.223 | 15.227 | 5.82 | 20 | 002 |
| 19.097 | { 15.387 19.184 | 4.64 | 10 | { 011 110 |
| 20.190 | 20.282 | 4.00 | 4 | 11-2 |
| 24.610 | 24.729 | 3.61 | 12 | 20-2 |
| 26.610 | 26.744 | 3.35 | 7 | 013 |
| 27.399 | 27.499 | 3.26 | 92 | 10-4 |
| 27.547 | 27.666 | 3.24 | 100 | 200 |
| 27.834 | 27.988 | 3.20 | 26 | 021 |
| 28.084 | 28.196 | 3.17 | 7 | 31-2 |
| 28.399 | 28.301 | 3.14 | 7 | 113 |
| 39.522 | { 28.487 39.627 | 3.02 | 09 | { 21-1 12-1 |
| 39.872 | 39.906 | 2.99 | 15 | 21-3 |
| 30.646 | 30.788 | 2.91 | 66 | 20-4 |
| 30.834 | { 30.937 31.061 | 2.90 | 57 | { 004 022 |
| 32.759 | 32.842 | 2.73 | 37 | 121 |
| 34.096 | 34.186 | 2.627 | 8 | 12-3 |
| 34.759 | 34.841 | 2.579 | 3 | 211 |
| 36.633 | 36.692 | 2.517 | 28 | 023 |
| 37.009 | 37.054 | 2.427 | 4 | 22-1 |
| 37.322 | 37.383 | 2.407 | 1 | 11-8 |
| 38.249 | 38.349 | 2.361 | 13 | 22-3 |
| 38.797 | 38.783 | 2.319 | 2 | 12-4 |
| 39.545 | 39.529 | 2.277 | 13 | 104 |
| 41.961 | { 41.837 41.973 | 2.172 | 22 | { 021 21-4 |
| 42.266 | 42.274 | 2.136 | 14 | 123 |
| 43.234 | 43.211 | 2.091 | 3 | 120 |
| 44.463 | { 44.438 44.505 | 2.036 | 29 | { 12-6 21-6 |
| 48.493 | 48.490 | 1.992 | 5 | 22-8 |
| 48.712 | 48.697 | 1.943 | 2 | 22-3 |
| 47.904 | 47.956 | 1.897 | 32 | 32-1 |
| 49.486 | { 49.432 49.500 | 1.840 | 3 | { 23-3 110 |
| 49.914 | 49.977 | 1.824 | 2 | 120 |
| 50.080 | { 50.086 50.092 | 1.7931 | 38 | { 22-5 12-6 |
| 51.167 | 51.168 | 1.7837 | 12 | 204 |
| 52.984 | 52.970 | 1.7451 | 30 | 223 |

TABLA A1.2 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 84.308 | 84.426 | 1.1477 | 1 | 184 |
| 84.826 | 84.489 | 1.1453 | 2 | 321 |
| 84.808 | 84.746 | 1.1422 | 2 | 34-8 |
| 84.983 | 84.982 | 1.1403 | 5 | 14-8 |
| 83.654 | 83.601 | 1.1550 | 2 | 480 |
| 84.305 | 84.426 | 1.1477 | 1 | 154 |
| 84.826 | 84.489 | 1.1453 | 2 | 321 |
| 84.808 | 84.746 | 1.1422 | 2 | 34-8 |
| 84.983 | 84.982 | 1.1403 | 5 | 14-8 |
| 85.131 | 85.132 | 1.1376 | 3 | 61-2 |
| 85.530 | 85.236 | | | 44-7 |
| | 85.555 | 1.1344 | 1 | 512 |
| | 85.562 | | | 62-5 |
| 87.743 | 87.791 | 1. 1114 | <1 | 62-7 |
| 88.323 | 88.361 | 1.1096 | <1 | 11-11 |
| 88.727 | 88.739 | 1.1016 | 3 | 22-11 |
| 89.571 | 89.614 | 1.0934 | 1 | 16-1 |
| 89.958 | 90.054 | 1.0897 | 3 | 42-11 |
| 90.370 | 90.338 | 1.0858 | 9 | 082 |
| 90.723 | 90.799 | 1.0825 | 1 | 30-12 |
| 91.023 | 90.991 | 1.0797 | <1 | 51-11 |
| 91.373 | 91.281 | 1.0774 | <1 | 161 |
| 91.632 | 91.656 | 1.0742 | <1 | 680 |
| 92.075 | 92.098 | 1.0701 | <1 | 45-3 |
| 92.566 | 92.595 | 1.0657 | <1 | 60-80 |
| | 92.613 | | | 20-12 |
| 92.973 | 92.996 | 1.0621 | <1 | 12-11 |
| 93.569 | 93.557 | 1.0569 | 4 | 26-2 |
| 93.975 | 94.096 | 1.0534 | 2 | 62-9 |
| 94.456 | 94.492 | 1.0493 | <1 | 425 |
| 95.147 | 95.145 | 1.0435 | <1 | 63-3 |
| 95.472 | 95.489 | 1.0408 | <1 | 33-11 |
| 96.367 | 96.347 | 1.0335 | 1 | 26-4 |
| 97.017 | 97.014 | 1.0283 | 1 | 50-12 |
| | 97.025 | | | 159 |
| 97.664 | 97.642 | 1.0232 | 2 | 54-8 |
| | 97.734 | | | 10-12 |
| 98.388 | 98.353 | 1.0176 | 1 | 148 |
| 98.739 | 98.745 | 1.0180 | 2 | 611 |
| 100.039 | 100.102 | 1.0052 | 2 | 388 |
| 100.312 | 100.377 | 1.0032 | 2 | 262 |

TABLA A1.3
Datos de la muestra FeNdGe₂O₇

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 13.738 | 13.765 | 6.44 | 3 | 100 |
| 18.343 | 18.361 | 8.77 | 18 | 082 |
| | 18.424 | | | 011 |
| 18.100 | 18.215 | 4.87 | 3 | 11-1 |
| 19.194 | 19.226 | 4.62 | 10 | 110 |
| 20.376 | 20.332 | 4.38 | 9 | 11-2 |
| 22.961 | 22.971 | 3.87 | 3 | 111 |
| 24.814 | 24.800 | 3.585 | 14 | 20-3 |

TABLA A1.3 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | $h k l$ |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|---------|
| 34.984 | 34.992 | 3.361 | 7 | 103 |
| 36.789 | 36.802 | 3.235 | 6 | 013 |
| 37.887 | 37.830 | 3.234 | 40 | 10-4 |
| 37.723 | 37.734 | 3.215 | 100 | 200 |
| 38.880 | 38.865 | 3.183 | 17 | 021 |
| 38.362 | 38.370 | 3.155 | 8 | 21-2 |
| 38.464 | 38.440 | 3.133 | 8 | 112 |
| 38.511 | 38.509 | 3.128 | 6 | 21-1 |
| 39.694 | 39.688 | 3.088 | 83 | 11-1 |
| 38.883 | 38.888 | 2.948 | 16 | 21-3 |
| 38.886 | 38.797 | 2.900 | 60 | 20-4 |
| 31.624 | 31.603 | 2.880 | 41 | 004 |
| | 31.125 | | | 022 |
| 32.925 | 32.908 | 2.718 | 31 | 121 |
| 32.729 | 32.782 | 2.655 | 3 | 21-4 |
| 33.927 | 33.895 | 2.640 | 3 | 014 |
| 34.276 | 34.261 | 2.614 | 10 | 12-3 |
| 34.964 | 34.921 | 2.564 | 5 | 211 |
| 35.815 | 35.765 | 2.505 | 36 | 023 |
| 36.929 | 36.911 | 2.432 | 6 | 22-2 |
| 37.166 | 37.139 | 2.417 | 9 | 22-1 |
| 37.485 | 37.445 | 2.399 | 3 | 11-5 |
| 38.381 | 38.362 | 2.345 | 8 | 22-3 |
| 38.833 | 38.871 | 2.317 | 5 | 12-4 |
| 39.328 | 39.307 | 2.289 | 4 | 30-4 |
| 39.682 | 39.645 | 2.271 | 18 | 10-4 |
| 41.082 | 41.437 | 2.179 | 8 | 015 |
| 41.691 | 41.621 | 2.169 | 18 | 031 |
| | 41.694 | | | 31-4 |
| 42.007 | 42.016 | 2.149 | 8 | 114 |
| 42.139 | 42.139 | 2.144 | 6 | 300 |
| 42.337 | 42.361 | 2.133 | 14 | 123 |
| 43.295 | 43.295 | 2.088 | 1 | 130 |
| 43.846 | 43.846 | 2.063 | 5 | 13-2 |
| | 43.809 | | | 032 |
| 44.305 | 44.328 | 2.034 | 28 | 12-5 |
| 48.592 | 48.606 | 1.988 | 5 | 22-5 |
| 46.837 | 46.821 | 1.938 | 15 | 32-3 |
| 46.914 | 46.937 | 1.935 | 12 | 222 |
| | 46.943 | | | 30-6 |
| 48.074 | 48.078 | 1.891 | 30 | 32-1 |
| 48.346 | 48.371 | 1.881 | 4 | 23-2 |
| 49.552 | 49.545 | 1.838 | 3 | 23-3 |
| | 49.610 | | | 115 |
| 50.075 | 50.083 | 1.820 | 3 | 230 |
| 51.035 | 50.869 | 1.788 | 33 | 40-4 |
| | 51.013 | | | 12-6 |
| | 51.026 | | | 32-5 |
| 51.318 | 51.284 | 1.779 | 7 | 204 |
| | 51.874 | 1.770 | 8 | 40-2 |
| 52.494 | 52.485 | 1.742 | 28 | 223 |
| | 52.498 | | | 11-7 |
| | 52.842 | | | 41-3 |
| 53.544 | 53.516 | 1.710 | 3 | 41-2 |
| 53.747 | 53.760 | 1.704 | 3 | 312 |
| 54.398 | 54.313 | 1.688 | 4 | 31-7 |
| 54.494 | 54.508 | 1.6824 | 10 | 321 |
| 55.470 | 55.447 | 1.6551 | 23 | 408 |
| | 55.470 | | | 325 |

TABLA A1.3 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | $h k l$ |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|---------|
| 56.047 | 56.066 | 1.6394 | 5 | 041 |
| 57.097 | 57.036 | 1.6120 | 14 | 14-1 |
| 57.396 | 57.384 | 1.6066 | 12 | 22-7 |
| 58.646 | 58.652 | 1.5728 | 9 | 000 |
| 58.937 | 58.934 | 1.5667 | 13 | 20-8 |
| 59.267 | 59.254 | 1.5436 | 5 | 14-8 |
| 62.384 | 62.377 | 1.4745 | 16 | 32-7 |
| 63.132 | 63.083 | | | 14-3 |
| 63.532 | 63.510 | 1.4714 | 9 | 027 |
| 64.005 | 64.006 | 1.4631 | 5 | 14-4 |
| 64.927 | 64.776 | 1.4374 | 10 | 24-4 |
| 66.053 | 66.096 | 1.4380 | 11 | 044 |
| 66.224 | 66.226 | 1.4228 | 8 | 204 |
| 67.795 | 67.811 | 1.4100 | 5 | 143 |
| 67.968 | 67.978 | 1.4100 | 5 | 241 |
| 68.919 | 68.921 | 1.3811 | 3 | 42-7 |
| 70.312 | 70.329 | 1.3789 | 3 | 43-2 |
| 71.640 | 71.616 | 1.3789 | 3 | 24-5 |
| 71.831 | 71.891 | 1.3613 | 4 | 34-3 |
| 73.546 | 73.563 | 1.3377 | 3 | 144 |
| 73.780 | 73.783 | 1.3160 | 6 | 82-5 |
| | 73.933 | 1.3131 | 3 | 52-3 |
| | 74.301 | 1.2987 | 4 | 100 |
| 74.234 | 74.242 | 1.2836 | 1 | 422 |
| 75.093 | 75.090 | 1.2766 | <1 | 33-8 |
| 76.244 | 76.242 | 1.2554 | 1 | 315 |
| 76.446 | 76.449 | 1.2477 | 3 | 82-7 |
| 78.225 | 78.220 | 1.2369 | 3 | 52-1 |
| | 78.387 | 1.2210 | 1 | 42-9 |
| 78.519 | 78.564 | 1.2172 | 3 | 41-0 |
| 78.855 | 78.853 | 1.2123 | 3 | 14-7 |
| 79.123 | 79.124 | 1.2094 | <1 | 44-2 |
| 79.824 | 79.820 | 1.2005 | 2 | 44-4 |
| 80.045 | 80.012 | 1.1978 | 1 | 433 |
| 80.226 | 80.214 | 1.1965 | 2 | 68-6 |
| 82.318 | 82.342 | 1.1715 | 4 | 237 |
| 82.478 | 82.444 | 1.1685 | <1 | 25-5 |
| | 82.516 | | | 316 |
| 83.393 | 83.368 | 1.1580 | <1 | 31-11 |
| 83.845 | 83.821 | 1.1529 | 2 | 440 |
| | 83.948 | | | 82-9 |
| 83.956 | 83.945 | 1.1516 | 2 | 68-2 |
| 84.399 | 84.423 | 1.1445 | 1 | 154 |
| 84.592 | 84.596 | 1.1402 | 1 | 34-0 |
| 88.251 | 88.282 | 1.1374 | 4 | 14-9 |
| | 88.295 | | | 245 |
| 88.502 | 88.486 | 1.1347 | 1 | 42-7 |
| | 88.582 | | | 61-2 |
| 87.710 | 87.699 | 1.1118 | <1 | 441 |
| 88.295 | 88.415 | 1.1029 | <1 | 11-11 |
| 89.081 | 89.103 | 1.0909 | 2 | 22-1 |
| 89.853 | 89.824 | 1.0907 | 1 | 14-1 |
| 90.594 | 90.536 | 1.0837 | 6 | 264 |
| | 90.548 | | | 082 |
| 91.132 | 91.093 | 1.0787 | 1 | 30-12 |
| 91.419 | 91.315 | 1.0761 | 2 | 51-11 |
| | 91.401 | | | 25-7 |
| | 91.496 | | | 161 |

TABLA A1.3 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 92.342 | 92.353 | 1.0677 | < 1 | 45-3 |
| 92.445 | 92.444 | 1.0650 | < 1 | 31-12 |
| 93.328 | 93.357 | 1.0590 | 1 | 12-11 |
| | 93.329 | | | 352 |
| 93.856 | 93.778 | 1.0544 | 3 | 35-7 |
| | 93.790 | | | 26-2 |
| 94.545 | 94.439 | 1.0486 | 2 | 62-9 |
| 97.379 | 97.373 | 1.0255 | 1 | 50-12 |
| 98.068 | 98.024 | 1.0201 | 1 | 10-12 |
| 98.446 | 98.426 | 1.0173 | 1 | 24-10 |
| 98.676 | 98.620 | 1.0154 | 2 | 149 |
| 99.033 | 98.987 | 1.0127 | 2 | 049 |
| | 99.022 | | | 71-7 |
| | 99.062 | | | 611 |

TABLA A1.4
Datos de la muestra FeGdGe₂O₇

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 13.912 | 13.916 | 6.361 | 3 | 100 |
| 15.497 | 15.497 | 5.713 | 18 | 002 |
| | 15.509 | | | 011 |
| 18.247 | 18.307 | 4.851 | < 1 | 11-1 |
| 19.385 | 19.382 | 4.575 | 7 | 110 |
| 20.685 | 20.492 | 4.332 | 4 | 11-2 |
| 23.125 | 23.167 | 3.841 | < 1 | 111 |
| 25.060 | 25.022 | 3.550 | 11 | 11-3 |
| | 25.078 | | | 20-2 |
| 27.034 | 27.016 | 3.295 | 10 | 013 |
| 27.784 | 27.783 | 3.208 | 38 | 10-4 |
| 28.059 | 28.044 | 3.177 | 100 | 200 |
| | 28.160 | | | 021 |
| 28.532 | 28.569 | 3.127 | 11 | 21-2 |
| 28.835 | 28.691 | 3.094 | 10 | 112 |
| | 28.845 | | | 21-1 |
| 29.884 | 29.870 | 2.987 | 90 | 12-1 |
| 30.134 | 30.377 | 2.864 | 10 | 21-3 |
| 31.134 | 30.974 | 2.870 | 38 | 11-4 |
| | 31.152 | | | 20-4 |
| 31.284 | 31.267 | 2.857 | 55 | 13-2 |
| | 31.288 | | | 084 |
| | 31.311 | | | 022 |
| 33.122 | 33.133 | 2.702 | 35 | 121 |
| 34.184 | 34.820 | 2.621 | 10 | 21-4 |
| | 34.183 | | | 014 |
| 34.434 | 34.494 | 2.603 | 11 | 12-3 |
| 35.247 | 35.271 | 2.544 | 3 | 211 |
| 35.997 | 36.010 | 2.493 | 27 | 023 |
| 37.233 | 37.207 | 2.413 | 3 | 22-2 |
| 37.433 | 37.442 | 2.400 | 4 | 22-1 |
| 37.896 | 37.771 | 2.372 | < 1 | 11-5 |
| 38.209 | 38.119 | 2.353 | 1 | 202 |
| 38.458 | 38.570 | 2.327 | 5 | 22-3 |
| 39.188 | 39.155 | 2.299 | < 1 | 12-4 |

TABLA A1.4 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | hkl |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|-------|
| 40.034 | 40.029 | 2.250 | 11 | 104 |
| 41.837 | 41.803 | 2.157 | 12 | 015 |
| | 41.838 | | | 031 |
| | 41.923 | | | 31-1 |
| 42.089 | 42.134 | 2.145 | 6 | 31-4 |
| 42.702 | 42.623 | 2.116 | 14 | 300 |
| | 42.698 | | | 123 |
| | 42.788 | | | 20-6 |
| 43.569 | 43.550 | 2.076 | 3 | 130 |
| 44.119 | 44.097 | 2.051 | 3 | 132 |
| | 44.130 | | | 032 |
| 44.998 | 44.986 | 2.017 | 23 | 310 |
| | 44.986 | | | 12-5 |
| 45.963 | 45.987 | 1.973 | 3 | 22-5 |
| 47.266 | 47.264 | 1.921 | 13 | 32-3 |
| 47.353 | 47.355 | 1.918 | 6 | 222 |
| 48.587 | 48.434 | 1.873 | 23 | 025 |
| | 48.541 | | | 32-1 |
| 49.938 | 49.898 | 1.825 | 1 | 23-3 |
| 50.464 | 50.453 | 1.807 | 1 | 130 |
| 51.517 | 51.435 | 1.772 | 27 | 12-6 |
| | 51.470 | | | 00-4 |
| | 51.506 | | | 32-5 |
| 51.866 | 51.818 | 1.761 | 13 | 204 |
| 52.220 | 51.820 | | | 21-7 |
| 52.387 | 52.193 | 1.750 | 5 | 00-2 |
| 52.387 | 52.390 | 1.745 | 3 | 23-4 |
| 53.088 | 52.394 | | | 302 |
| | 52.968 | 1.726 | 25 | 223 |
| | 52.982 | | | 11-7 |
| | 53.149 | | | 41-3 |
| 54.125 | 54.149 | 1.693 | 8 | 41-2 |
| 55.076 | 55.052 | 1.666 | 8 | 321 |
| 55.781 | 55.745 | 1.647 | 12 | 040 |
| 55.980 | 55.935 | 1.641 | 14 | 00-6 |
| | 55.961 | | | 125 |
| 56.392 | 56.372 | 1.630 | 5 | 041 |
| | 56.396 | | | 41-1 |
| 57.882 | 57.576 | 1.599 | 6 | 22-7 |
| 57.991 | 57.970 | 1.589 | 7 | 400 |
| 59.254 | 59.263 | 1.598 | 6 | 30-8 |
| 59.489 | 59.474 | 1.553 | 11 | 10-8 |
| 60.281 | 60.241 | 1.534 | 6 | 16-3 |
| 61.072 | 61.067 | 1.516 | 2 | 31-8 |
| 61.386 | 61.361 | 1.509 | 3 | 215 |
| 63.588 | 63.566 | 1.462 | 17 | 200 |
| | 63.588 | | | 027 |
| 64.323 | 64.249 | 1.447 | 3 | 411 |
| 65.387 | 65.324 | 1.424 | 10 | 16-4 |
| | 65.326 | | | 044 |
| 65.883 | 65.876 | 1.418 | 5 | 304 |
| | 65.740 | | | 313 |
| 66.013 | 66.977 | 1.414 | 7 | 143 |
| | 66.896 | | | 241 |
| 66.651 | 66.635 | 1.402 | 2 | 225 |
| 66.975 | 66.989 | 1.396 | 3 | 42-7 |
| 68.047 | 68.045 | 1.3761 | 1 | 31-9 |
| 68.482 | 68.462 | 1.3689 | 2 | 45-2 |
| 69.490 | 69.470 | 1.3512 | 2 | 24-5 |
| 69.661 | 69.665 | 1.3486 | 4 | 34-3 |
| | 69.654 | | | 412 |

TABLA A1.4 (continuación)

| $2\theta_{obs}$ (°) | $2\theta_{calc}$ (°) | d_{obs} (Å) | I_{obs} | $h k l$ |
|---------------------|----------------------|---------------|-----------|---------|
| 70.687 | { 70.388 | 1.3353 | 4 | { 648 |
| | 70.473 | | | 34-1 |
| 70.829 | { 70.816 | 1.3322 | 2 | { 144 |
| 71.686 | 71.693 | 1.3184 | 2 | 51-7 |
| 72.643 | 72.690 | 1.3038 | 6 | 82-8 |
| 72.636 | 72.699 | 1.3086 | 4 | 82-3 |
| 74.120 | 74.199 | 1.2781 | 2 | 36-10 |
| 74.388 | 74.388 | 1.2746 | 4 | 108 |
| 74.584 | { 74.563 | 1.2715 | 5 | { 886 |
| | 74.620 | | | 23-8 |
| 75.842 | 75.818 | 1.2533 | <1 | 34-1 |
| 76.131 | { 76.138 | 1.2494 | 1 | { 34-6 |
| | 76.180 | | | 510 |
| 76.519 | { 76.577 | 1.2439 | <1 | { 82-7 |
| 77.171 | 77.142 | 1.2350 | 8 | 82-1 |
| 77.320 | 77.272 | 1.2330 | 5 | 42-9 |
| 78.983 | 78.914 | 1.2122 | 1 | 14-7 |
| 79.277 | 79.292 | 1.2074 | 3 | 44-4 |
| 79.583 | 79.569 | 1.2039 | 3 | 244 |
| 79.824 | { 79.852 | 1.2005 | 2 | { 325 |
| | 79.870 | | | 44-2 |
| 80.824 | { 80.832 | 1.1980 | 2 | { 342 |
| | 80.874 | | | 83-4 |
| 80.738 | 80.748 | 1.1892 | 3 | 423 |
| 81.075 | { 81.090 | 1.1851 | 3 | { 68-4 |
| | 81.113 | | | 82-9 |
| 81.928 | 81.902 | 1.1749 | <1 | 366 |
| 83.124 | 83.124 | 1.1609 | 5 | 237 |
| 84.182 | 84.184 | 1.1491 | 2 | 58-10 |
| 84.662 | 84.630 | 1.1438 | 3 | 440 |
| 85.084 | 85.098 | 1.1392 | 2 | 60-2 |
| 85.783 | { 85.757 | 1.1317 | 3 | { 84-8 |
| | 85.788 | | | 521 |
| 86.829 | { 86.940 | 1.1291 | 4 | { 14-8 |
| | 86.915 | | | 249 |
| 86.276 | 86.310 | 1.1265 | 2 | 44-7 |
| 89.871 | 89.891 | 1.0934 | <1 | 11-11 |
| 89.947 | 89.928 | 1.0898 | 3 | 22-11 |
| 90.444 | 90.406 | 1.0851 | 1 | 16-1 |
| 91.889 | 91.139 | 1.0790 | 5 | 862 |
| 91.381 | { 91.389 | 1.0764 | 7 | { 43-11 |
| | 91.405 | | | 344 |
| 92.188 | { 92.111 | 1.0698 | 3 | { 161 |
| | 92.153 | | | 38-12 |
| 92.489 | 92.455 | 1.0671 | 1 | 51-11 |
| 94.432 | 94.461 | 1.0495 | 2 | 26-2 |
| 95.894 | 95.680 | 1.0398 | 1 | 62-9 |
| 98.285 | 99.191 | 1.0114 | <1 | 10-12 |
| 98.880 | 99.424 | 1.0086 | 3 | 148 |

Apéndice 2

Programa para calcular patrones de difracción de neutrones de polvo policristalino para el caso de dispersión magnética

```
program DIFRAG;
type
  vector = array [1..38] of real;
  vconst = array [1..38] of integer;
  vecrff = array [1..2048] of real;
  vecrfe = array [1..2048] of integer;
  vconst = array [1..2048] of real;
var
  gamma, gamma0, a, b, c, alfa, beta, gammaa, ca, cb, cc, ea, eb, ec, caa, cba, ccb,
  sab, sbc, ega, eb, sb, cb, alfab, betasb, gammaab, dtaib, dtamax, Gmin, Gmax, G, Zn,
  docteta, tetar, p, STL, senT, coosT, s, Lorents, lambda, EM, MNS, Altot, B1tot,
  A2tot, B2tot, F2, S, Fl, cE, ef, u, v, w, paso, fscg, SGA, ADA,
  alr, ber, gar, keta, d, Intens, Intmax : real;
  ER, Wref, Br, jmass, i, j, a, N, K, L, multip, n, Emax, Lmax,
  Npuntos, tipodif : integer;
  x, y, z, Ea, An, anr, Bn, Bnr, Ct, cnn, boxr, b4, Dr, A3, B3, A13, B13, A23, B23, ET, BT,
  m, my, ms, mcn, mgn, msn {, mds, mgs, mss} : vector;
  NI, spin : vconst;
  G1, Int, pos : vecrff;
  ER, EK, EL, conct1, conct2 : vecrfe;
  archdif, archhkl : string[12];
  titulo : string[81];
  datcal, dathkl : text;
procedure constantes_del_patron_de_difraccion;
var
  Nptmax : integer;
begin
  SGA := 0.69314718;
  ADA := 0.93943728;
  Nptmax := 3000;
  u := 0.1842;
  v := 0.002; {=-0.4017}
  w := 0.2848;
  paso := 0.02;
  fscg := 0.1;
  if dtmax < 0.01 then dtmax := pos[ Wref ] + 3;
  if dtaim < 0.01 then dtaim := pos[ 1 ] - 3;
  Npuntos := Round( (dtmax-dtaim)/paso + 3/2 );
  if Npuntos > Nptmax then
    begin
      Npuntos := Nptmax;
      dtmax := dtaim + (Npuntos-1)*paso;
    end;
end;
procedure inicio;
begin
  {Celda unidad}
  a:= 7.2422*2; b:= 6.6361*2; c:= 12.986;
  alfa:= 90; beta :=117.13; gamma:= 90;
  {longitud de onda, 2teta minima y 2teta maxima, Q= 2*sen(teta/lambda)}
  lambda:= 2.82;
  dtaim:= 12; dtmax:=40;
  Gmin := 2*sen(dtaim*PI/360)/lambda;
  Gmax := 2*sen(dtmax*PI/360)/lambda;
end;
```

```

(informacion de los atomos)
(Posiciones atomicas y factor termico)
( Praseodimio )
x[ 1 ]:= 0.3804;      y[ 1 ]:= 0.0734;      z[ 1 ]:= 0.0239;      WT[ 1 ]:= 1.43;
x[ 2 ]:= 0.1394;      y[ 2 ]:= 0.3284;      z[ 2 ]:= 0.4743;      WT[ 2 ]:= 1.43;
x[ 3 ]:= 0.1394;      y[ 3 ]:= 0.4266;      z[ 3 ]:= 0.9741;      WT[ 3 ]:= 1.43;
x[ 4 ]:= 0.3804;      y[ 4 ]:= 0.1746;      z[ 4 ]:= 0.5239;      WT[ 4 ]:= 1.43;
x[ 5 ]:= x[ 1 ] ;      y[ 5 ]:= y[ 1 ]+1/2;    z[ 5 ]:= z[ 1 ] ;      WT[ 5 ]:= 1.43;
x[ 6 ]:= x[ 2 ] ;      y[ 6 ]:= y[ 2 ]+1/2;    z[ 6 ]:= z[ 2 ] ;      WT[ 6 ]:= 1.43;
x[ 7 ]:= x[ 3 ] ;      y[ 7 ]:= y[ 3 ]+1/2;    z[ 7 ]:= z[ 3 ] ;      WT[ 7 ]:= 1.43;
x[ 8 ]:= x[ 4 ] ;      y[ 8 ]:= y[ 4 ]+1/2;    z[ 8 ]:= z[ 4 ] ;      WT[ 8 ]:= 1.43;
x[ 9 ]:= x[ 1 ]+1/2;    y[ 9 ]:= y[ 1 ] ;      z[ 9 ]:= z[ 1 ] ;      WT[ 9 ]:= 1.43;
x[10 ]:= x[ 2 ]+1/2;    y[10 ]:= y[ 2 ] ;      z[10 ]:= z[ 2 ] ;      WT[10 ]:= 1.43;
x[11 ]:= x[ 3 ]+1/2;    y[11 ]:= y[ 3 ] ;      z[11 ]:= z[ 3 ] ;      WT[11 ]:= 1.43;
x[12 ]:= x[ 4 ]+1/2;    y[12 ]:= y[ 4 ] ;      z[12 ]:= z[ 4 ] ;      WT[12 ]:= 1.43;
x[13 ]:= x[ 1 ]+1/2;    y[13 ]:= y[ 1 ]+1/2;    z[13 ]:= z[ 1 ] ;      WT[13 ]:= 1.43;
x[14 ]:= x[ 2 ]+1/2;    y[14 ]:= y[ 2 ]+1/2;    z[14 ]:= z[ 2 ] ;      WT[14 ]:= 1.43;
x[15 ]:= x[ 3 ]+1/2;    y[15 ]:= y[ 3 ]+1/2;    z[15 ]:= z[ 3 ] ;      WT[15 ]:= 1.43;
x[16 ]:= x[ 4 ]+1/2;    y[16 ]:= y[ 4 ]+1/2;    z[16 ]:= z[ 4 ] ;      WT[16 ]:= 1.43;
( Fe "auto spin" )
x[17 ]:= 0.39455;      y[17 ]:= 0.2004;      z[17 ]:= 0.2648;      WT[17 ]:= 0.87;
x[18 ]:= 0.10845;      y[18 ]:= 0.4804;      z[18 ]:= 0.2332;      WT[18 ]:= 0.87;
x[19 ]:= 0.10845;      y[19 ]:= 0.2886;      z[19 ]:= 0.7332;      WT[19 ]:= 0.87;
x[20 ]:= 0.39455;      y[20 ]:= 0.0486;      z[20 ]:= 0.7648;      WT[20 ]:= 0.87;
x[21 ]:= x[ 17 ] ;      y[21 ]:= y[ 17 ]+1/2;    z[21 ]:= z[ 17 ] ;      WT[21 ]:= 0.87;
x[22 ]:= x[ 18 ] ;      y[22 ]:= y[ 18 ]+1/2;    z[22 ]:= z[ 18 ] ;      WT[22 ]:= 0.87;
x[23 ]:= x[ 19 ] ;      y[23 ]:= y[ 19 ]+1/2;    z[23 ]:= z[ 19 ] ;      WT[23 ]:= 0.87;
x[24 ]:= x[ 20 ] ;      y[24 ]:= y[ 20 ]+1/2;    z[24 ]:= z[ 20 ] ;      WT[24 ]:= 0.87;
x[25 ]:= x[ 17 ]+1/2;    y[25 ]:= y[ 17 ] ;      z[25 ]:= z[ 17 ] ;      WT[25 ]:= 0.87;
x[26 ]:= x[ 18 ]+1/2;    y[26 ]:= y[ 18 ] ;      z[26 ]:= z[ 18 ] ;      WT[26 ]:= 0.87;
x[27 ]:= x[ 19 ]+1/2;    y[27 ]:= y[ 19 ] ;      z[27 ]:= z[ 19 ] ;      WT[27 ]:= 0.87;
x[28 ]:= x[ 20 ]+1/2;    y[28 ]:= y[ 20 ] ;      z[28 ]:= z[ 20 ] ;      WT[28 ]:= 0.87;
x[29 ]:= x[ 17 ]+1/2;    y[29 ]:= y[ 17 ]+1/2;    z[29 ]:= z[ 17 ] ;      WT[29 ]:= 0.87;
x[30 ]:= x[ 18 ]+1/2;    y[30 ]:= y[ 18 ]+1/2;    z[30 ]:= z[ 18 ] ;      WT[30 ]:= 0.87;
x[31 ]:= x[ 19 ]+1/2;    y[31 ]:= y[ 19 ]+1/2;    z[31 ]:= z[ 19 ] ;      WT[31 ]:= 0.87;
x[32 ]:= x[ 20 ]+1/2;    y[32 ]:= y[ 20 ]+1/2;    z[32 ]:= z[ 20 ] ;      WT[32 ]:= 0.87;

(cosenos)          (senos)
ca := cos(alfa*PI/180);      sa := sin(alfa*PI/180);
cb := cos(beta*PI/180);      sb := sin(beta*PI/180);
cg := cos(gamma*PI/180);     sg := sin(gamma*PI/180);
(Calcula las dimensiones de la celda en el espacio reciproco)
(= "espacio reciproco")
(cosenos)          (senos)
car := (cb*cg-ca)/(sb*sg);      sar := sqrt(1-car*car);
cbr := (ca*cg-cb)/(sa*sg);      sbr := sqrt(1-cbr*cbr);
cgr := (ca*cb-cg)/(sa*sbr);      sgr := sqrt(1-cgr*cgr);
(parametros de la celda reciproca)
ar := 1/(a*sb*sg);      alfaR := (180/PI)*ArcTan(sar/car);
br := 1/(b*sa*sg);      betaR := (180/PI)*ArcTan(sbr/cbr);
cr := 1/(c*sa*sbr);      gammaR := (180/PI)*ArcTan(sgr/cgr);
end;

procedure inicio_caso_magnetico;
var
  sp1,sp2 : real;
begin
  gamma := 1.932; (v.abs. momento mag. neutron en magnetones nucleares)
  gammaR := 0.5392; (momento mag. neutron por radio clasico electron 18-12)
  p:= gmo/(2*PI); (p=0.2894 exp -12 cm, p=longitud de dispersion magnetico)
  N:= 2; (No. de tipos de atomos magneticos, p.ej. Fe, Co, Ni => N=3)
  ( N[i 1] := # de atomos del tipo i )
  N[ 1 ] := 16;
  N[ 2 ] := 16;
  ( spin[ i ] := # de electrones desapareados de atomo i )
  for i:=1 to N[ 1 ] do
  begin
    spin[ i 1] := 2; (Praseodimio S=1/2/2)
  end;

```

```

for i:= NI[ 1 ] + 1 to NI[ 1 ]-NI[ 2 ] do
begin
  spin[ i ]:= S; {Fe "alto spin" s=5/2}
end;
jmaxx := 0;
for i := 1 to Nx do
begin
  jmaxx := jmaxx + NI[ i ]; {jmaxx sera el numero total de atomos}
end;
{Componentes de los momentos magneticos }
f1 :=45;
sp1 := 0.0;
sp2 := 0.0;
cf := cos(f1*PI/180);
sf := sin(f1*PI/180);
{ Parametrico }
mx[ 1 ]:= -cf;      my[ 1 ]:= -sf;      mz[ 1 ]:= -sp1;
mx[ 2 ]:=  cf;      my[ 2 ]:=  sf;      mz[ 2 ]:=  sp1;
mx[ 3 ]:=  cf;      my[ 3 ]:=  sf;      mz[ 3 ]:=  sp1;
mx[ 4 ]:= -cf;      my[ 4 ]:= -sf;      mz[ 4 ]:= -sp1;
mx[ 5 ]:=  cf;      my[ 5 ]:=  sf;      mz[ 5 ]:=  sp1;
mx[ 6 ]:= -cf;      my[ 6 ]:= -sf;      mz[ 6 ]:= -sp1;
mx[ 7 ]:= -cf;      my[ 7 ]:= -sf;      mz[ 7 ]:= -sp1;
mx[ 8 ]:=  cf;      my[ 8 ]:=  sf;      mz[ 8 ]:=  sp1;
mx[ 9 ]:=  cf;      my[ 9 ]:=  sf;      mz[ 9 ]:=  sp1;
mx[10 ]:= -cf;      my[10 ]:= -sf;      mz[10 ]:= -sp1;
mx[11 ]:= -cf;      my[11 ]:= -sf;      mz[11 ]:= -sp1;
mx[12 ]:=  cf;      my[12 ]:=  sf;      mz[12 ]:=  sp1;
mx[13 ]:= -cf;      my[13 ]:= -sf;      mz[13 ]:= -sp1;
mx[14 ]:=  cf;      my[14 ]:=  sf;      mz[14 ]:=  sp1;
mx[15 ]:=  cf;      my[15 ]:=  sf;      mz[15 ]:=  sp1;
mx[16 ]:= -cf;      my[16 ]:= -sf;      mz[16 ]:= -sp1;
{ Fe "alto spin" }
mx[17 ]:=  cf;      my[17 ]:=  sf;      mz[17 ]:=  sp2;
mx[18 ]:= -cf;      my[18 ]:= -sf;      mz[18 ]:= -sp2;
mx[19 ]:= -cf;      my[19 ]:= -sf;      mz[19 ]:= -sp2;
mx[20 ]:=  cf;      my[20 ]:=  sf;      mz[20 ]:=  sp2;
mx[21 ]:= -cf;      my[21 ]:= -sf;      mz[21 ]:= -sp2;
mx[22 ]:=  cf;      my[22 ]:=  sf;      mz[22 ]:=  sp2;
mx[23 ]:=  cf;      my[23 ]:=  sf;      mz[23 ]:=  sp2;
mx[24 ]:= -cf;      my[24 ]:= -sf;      mz[24 ]:= -sp2;
mx[25 ]:= -cf;      my[25 ]:= -sf;      mz[25 ]:= -sp2;
mx[26 ]:=  cf;      my[26 ]:=  sf;      mz[26 ]:=  sp2;
mx[27 ]:=  cf;      my[27 ]:=  sf;      mz[27 ]:=  sp2;
mx[28 ]:= -cf;      my[28 ]:= -sf;      mz[28 ]:= -sp2;
mx[29 ]:=  cf;      my[29 ]:=  sf;      mz[29 ]:=  sp2;
mx[30 ]:= -cf;      my[30 ]:= -sf;      mz[30 ]:= -sp2;
mx[31 ]:= -cf;      my[31 ]:= -sf;      mz[31 ]:= -sp2;
mx[32 ]:=  cf;      my[32 ]:=  sf;      mz[32 ]:=  sp2;
{Normalizacion de los momentos magneticos}
for i := 1 to jmaxx do
begin
  xn:= sqrt( sqrt(a*mx[i]) + sqrt(b*my[i]) + sqrt(c*mz[i]) +
    2*( a*b*mx[i]*my[i]+og + a*c*mx[i]*mz[i]+ob + b*c*my[i]*mz[i]+oa ) );
  mnx[i] := mx[i]/xn;
  mny[i] := my[i]/xn;
  mnz[i] := mz[i]/xn;
end;
{Momentos magneticos en magnetones de Bohr}
for i := 1 to jmaxx do
begin
  mxm[i] := mnx[i]*s*spin[i];
  mym[i] := mny[i]*s*spin[i];
  mzm[i] := mnz[i]*s*spin[i];
end;

```

```

(constantes para el calculo del factor de dispersion magn,tico)
( Frecuencia  $\omega$  <math>\omega</math>: Tabla 4.4.S.3 IT para  $Md \geq 3$  )
for j:= 1 to NI[ 1 ] do
begin
  An[j]:= 0.0840;          ann[j]:= 25.029;
  Bn[j]:= 0.3101;         bnn[j]:= 12.102;
  Cn[j]:= 0.4879;         cnn[j]:= 4.722;
  Dn[j]:= -0.0216;
end;
( Te  $\geq$  "alto spin" )
for j:= NI[ 1 ] + 1 to NI[ 1 ] + NI[ 2 ] do
begin
  An[j]:= 0.3972;          ann[j]:= 13.244;
  Bn[j]:= 0.6298;         bnn[j]:= 4.903;
  Cn[j]:= -0.0316;        cnn[j]:= 0.380;
  Dn[j]:= -0.0046;
end;
end;

procedure ordena_NCL; ( en orden decreciente de Q )
var
  ip,iq,h1,h2,h3 : integer;
  QS : real;
begin
  ip := Nr - 1;
  for i := 1 to ip do
  begin
    iq := i + 1;
    for j := iq to Nr do
    begin
      if ( Q[i] > Q[j] ) then
      begin
        QS := Q[i] ;
        Q[ i ] := Q[ j ] ;
        Q[ j ] := QS ;
        h1 := NI[ i ] ;
        h2 := NI[ j ] ;
        h3 := NI[ i ] ;
        NI[ i ] := NI[ j ] ;
        NI[ j ] := NI[ i ] ;
        NI[ i ] := h1 ;
        NI[ j ] := h2 ;
        NI[ i ] := h3 ;
      end;
    end;
  end;
end;

procedure genera_reflexiones;
var
  sd1,sd2,sd3,v : real;
  lhm,lmh,ilm,ilz,iz,ls,h1,h2,h3 : integer;
begin
  Nref := 2048; (valor limite para el numero de reflexiones)
  Nr := 0; (Numero de reflexiones)
  sd1 := Qmax/aR;
  sd2 := Qmax/bR;
  sd3 := Qmax/cR;
  lhm := Round(sd1*sbR) + 1;
  if Round(sd1*sgR) > Round(sd1*sbR) then lhm := Round(sd1*sgR) + 1;
  lhm := Round(sd1*sgR) + 1;
  ls := Round(sd2*saR) > Round(sd2*sgR) then lsm := Round(sd2*saR) + 1;
  lsm := Round(sd2*saR) + 1;
  if Round(sd3*saR) > Round(sd3*sbR) then lsz := Round(sd3*saR) + 1;
  lsm := 2*lhm + 1;
  ilm := 2*ls + 1;

```

```

for i1 := 1 to ihm do
begin
  h1 := i1 - 1;
  for i2 := 1 to ihm do
  begin
    h2 := i2 - 1 - Kmax;
    for i3 := 1 to ihm do
    begin
      h3 := i3 - 1 - Lmax;
      if not( ( h1=0 )and( h3<0 ) ) then
      begin
        if not( ( h1=0 )and( h2<0 )and( h3=0 ) ) then
        begin
          if Mr >= Wref then ordene_SECL;
          V := agr(h1*ah1+agr(h2*hb1)+agr(h3*cb1)+
            2*(h2*h3*hb*cb*cah+h1*h3*ah*cb*cbh+h1*h2*ah*hb*cbg);
          W := agr(W);
          if not( ( V<Cmin )or( V>Cmax ) ) then
          begin
            Mr := Mr + 1;
            G[ Mr ] := V;
            H[ Mr ] := h1;
            K[ Mr ] := h2;
            L[ Mr ] := h3;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
Wref := Mr;
end;

procedure calcula_Lorents;
begin
  Lorents:= 1/( cos(tetar)*sqr(sin(tetar)) ); (Factor de Lorents)
end;

procedure calculos_para_una_reflexion;
begin
  Q:=agr(H*ah)+agr(K*hb)+agr(L*cb)+2*(K*L*hb*cb*cah+L*ah*cb*cbh+K*ah*hb*cbg);
  STL :=sqr(Q)/2;
  senT := STL*lambda;
  s := sqr(STL); ( s = cuadrado de sen(teta)/lambda )
  cosT := agr(1-sqr(senT));
  d := 1/(s*STL);
  tetar := ArcTan( senT/cosT );
  teta := (180/PI)*tetar;
  desteta := teta;
end;

procedure termino_jesimo_del_factor_de_estructura;
begin
  { s = cuadrado de sen(teta)/lambda }
  Hs := H*s[2] + K*y[3] + L*s[3]; (fase j-esimo del factor geom de estruc)
  (factor de dispersion magnetico del atomo j-esimo)
  Hm[ 3 ]:=Hm[3]*exp(-sm[3]*s) + Hn[3]*exp(-bn[3]*s) +
  Cm[3]*exp(-cm[3]*s) + Dn[3]; (suma de 3 Gaussianas + const)
  ST[3]:=exp(-s*ST[3]); (factor de temperatura del atomo j-esimo)
  Aj[ 3 ]:= p*spin[ 3 ]+sm[ 3 ]*ST[ 3 ]+cos(2*PI*Hs);
  B[ 3 ]:= p*spin[ 3 ]+sm[ 3 ]*ST[ 3 ]+sin(2*PI*Hs);
  sm[ 3 ]:= H*smh[3] + K*smn[3] + L*sm[3];
  Aj[ 3 ] := smh*Aj[ 3 ] ;
  B[3] 3 ] := smn*B[ 3 ] ;
end;

```

```

procedure calcula_factor_de_estructura;
begin
  A1tot:=0;
  B1tot:=0;
  for j:=1 to jmaxx do
  begin
    termino_termino_del_factor_de_estructura;
    A1tot:=A1tot + A1j[j];
    B1tot:=B1tot + B1j[j];
  end;
  A2tot:=0;
  B2tot:=0;
  for i:=1 to jmaxx do
  begin
    for j:=1 to jmaxx do
    begin
      B := msn[i]*msn[j]*A*A + myn[i]*myn[j]*B*B + msn[i]*msn[j]*C*C
      + 2*( msn[i]*myn[j]*A*B*cg + msn[i]*msn[j]*A*C*cb + myn[i]*msn[j]*B*C*ca );
      A2tot:=A2tot + B*B[i]*B[j];
      B2tot:=B2tot + B*B[i]*B[j];
    end;
  end;
  calcula_Lorentz;
  F2:= ( -( sqrt(A1tot)+sqrt(B1tot) ) / Q + A2tot + B2tot ) * Lorentz * multip/2;
end;

procedure determina_reflexiones_contribuyentes_posicion_1;
var
  Ea,Ew,rmin,rmax : real;
  min,max,cont : integer;
  maxant : vector;
  ok : boolean;
begin
  for i := 1 to Nref do
  begin
    ta := sin( PI*pos[ i ]/360 )/cos( PI*pos[ i ]/360 );
    fw := sqrt( u*ta*ta + v*ta + w );
    Rmin := dtmin;
    if pos[ i ]-3.5*fw>dtmin then Rmin :=pos[ i ]-3.5*fw;
    Rmax := dtmax;
    if pos[ i ]+3.5*fw<dtmax then Rmax :=pos[ i ]+3.5*fw;
    min := Round( (Rmin-dtmin)/paso +3/2);
    max := Round( (Rmax-dtmin)/paso +3/2);
    if Rmin then min := 1;
    if Rmax < min then min := Rmax;
    if Rmax < max then max := Rmax;
    for j:=min to max do
    begin
      contri[j] := 1;
      if i = 1 then contri[j] := 1;
      cont := 0;
      ok := false;
      repeat
        cont := cont + 1;
        if j < maxant[cont] then
          begin
            contri[j] :=cont;
            ok :=true
          end
        else contri[j]:= 1;
      until ( ok )or( contri=1);
    end;
    maxant[i] := max;
  end;
end;

procedure Calcula_sl_diffractograma;
var
  suma,t1,t2,tat,FWHM,expon,imax,ibac : real;
  j1,j2 : integer;
  wley : vector;
begin

```

```

FOR i:=1 to Npuntos do
begin
  suma:=0;
  ci:= dcmn*(i-1)*paso;
  c1:= contr1(i);
  c2:= contr2(i);
  FOR j:=c1 to c2 do
  begin
    tat := sin( PI*pos[j]/360 )/cos( PI*pos[j]/360 );
    FWHM := sqrt( u*tat*tat + v*tat + w );
    expon := -80A*sqrt( pos[j]-ci )/FWHM ;
    if abs(expon)< 88.7 then
    begin
      suma:=-suma+fact*int[j]*AAA*exp(expon)/FWHM;
    end;
  end;
  ejoy[ i ] := suma;
end;
Imax := -10000;
for i := 1 to Npuntos do
begin
  if ejoy[ i ] > Imax then Imax := ejoy[ i ];
end;
ibnd := Imax/15;
Assign(datasal,archdif); {archdif es el archivo del difractograma}
rewrite(datasal);
{Primera linea:}
writeln(datasal,dcmn:8:3,paso:8:3,dcmx:8:3, ' ',titulo);
{siguientes lineas:}
for i := 1 to Npuntos do
begin
  ejoy[ i ] := ejoy[ i ] + ibnd;
  writeln(datasal,ejoy[ i ]:7:2);
end;
close(datasal);
end;

{ Programa Principal }
begin
  inicio;
  CLRSCR;
  inicio_caso_magnetico
  write(' Nombre del Archivo *.dif donde se almacenara el espectro >> ');
  readln(archdif);
  archhkl := archdif + '.1st';
  archdif := archdif + '.dif';
  titulo := archdif;
  Assign(datasal,archhkl); {archhkl es el archivo con intensidades y 2θ's}
  rewrite(datasal);
  {Primera linea:}
  writeln(datasal,titulo);
  {Segunda linea:}
  writeln(datasal,
' M      L      m      2 teta      d      sena/lambda      Intensidad      I');
  writeln;
  genera_reflexiones;
  ordena_HKL;
  FOR H:[=1 to Nref do
  begin
    h:=HH[ H ];
    k:=KK[ H ];
    l:=LL[ H ];
    multip:=2;
    calculo_para_una_reflexion;
    calcula_Lorentz;
    calcula_factor_de_estructura;
    {Intens:= F2*1000/intmax;}
    {if multip<10 then write(' ');}
    pos[ H ] := dnteta;
    int[ H ] := F2;
  end;

```

```

writeIn(dathkl,M:3,K:4,L:4,multip:6,dosteta:10:2,d:10:4,
        STL:16:4,F2:16:4,Z1:10:2);
end;
close(dathkl);
constantes_del_patron_de_difraccion;
determina_reflexiones_contribuyentes_posicion_1;
Calcula_el_difractograma;
end.

procedura inicio_caso_rayosX;
var
al,b1,a2,b2,a3,b3,a4,b4,cc,dFR,dFI : vector;
begin
  Nr := 2; {No. de tipos de atomos p.ej. Fe, Co, Ni => Nr=3 }
  { NI[ 1 ] := 0 de atomos del tipo i }
  NI[ 1 ] := 4; { 4 Fe }
  NI[ 2 ] := 4; { 4 Fe }
  {constantes para el calculo del factor de dispersion de rayos X}
  { Praseodimio 3+ }
  for j:= 1 to NI[ 1 ] do
  begin
    a1[j]:= 26.5070;          b1[j]:= 2.1802;
    a2[j]:= 17.6383;        b2[j]:= 0.202172;
    a3[j]:= 14.3596;        b3[j]:= 12.1899;
    a4[j]:= 2.96877;        b4[j]:=111.874;
    cc[j]:= 4.28728;
    {dispersion anomala}
    dFR[j]:= -10.423;        dFI[j]:= 9.748;
  end;
  { Fe 3+ "alto spin" }
  for j:= NI[ 1 ]+ 1 to NI[ 1 ]+ NI[ 2 ] do
  begin
    a1[j]:= 11.7895;        b1[j]:= 4.7611;
    a2[j]:= 7.3873;         b2[j]:= 0.30720;
    a3[j]:= 3.8223;         b3[j]:= 15.3535;
    a4[j]:= 2.30430;        b4[j]:= 76.88049;
    cc[j]:= 1.03680;
    {dispersion anomala}
    dFR[j]:= -1.179;        dFI[j]:= 3.204;
  end;
end;
end.

```

Apéndice 3

Detección de orientación preferencial en patrones de difracción de polvo policristalino: aplicación a los métodos directos

Este método^{1,2} asume que los pequeños cristallitos tienen forma de disco y que la función de distribución de orientación preferencial tiene simetría cilíndrica. El método está diseñado para la determinación de estructuras cristalinas aplicando los métodos directos a datos de difracción de rayos X por polvo policristalino que presenta orientación preferencial en los cristallitos.

El método se puede describir como sigue:

1. Se hace una deconvolución de las reflexiones del patrón de difracción obtenido experimentalmente, y a partir de las intensidades integradas, se obtienen los módulos de los factores de estructura denotados como $|F^*|$.
2. A partir de los valores de los factores de estructura $|F^*|$, se obtienen los módulos de los factores de estructura normalizados $|E^*|$.
3. Se seleccionan n direcciones $[h, k, l]$ de tal manera que estén uniformemente distribuidas en el espacio recíproco (n entre 10 y 30), y con los más pequeños valores de $\sin\theta/\lambda$. Los índices h, k, l , ($l = 1 \dots n$) denotarán a los planos candidato para ser planos de orientación preferencial. Para cada reflexión h, k, l , en el conjunto, se realizan las siguientes dos etapas:
 - el espacio recíproco se divide en conos concéntricos con eje definido por la dirección h, k, l , de tal manera que entre cono y cono que sean vecinos concéntricos, el número de reflexiones contenidas es, en promedio, aproximadamente una constante. Esa constante será aproximadamente la misma para cualesquier pareja de conos vecinos que se considere. Para todas las reflexiones K contenidas entre dos conos vecinos concéntricos, el ángulo α_K entre K y la dirección h, k, l , será aproximadamente constante.
 - para cada región contenida entre conos vecinos concéntricos, se calculan los valores $\langle |E_i^*|^2 \rangle$ y se grafican contra α_K .
4. Se calcula la distribución de Von Mises ($O = e^{\cos 2\alpha}$) consiguiendo el mejor ajuste con los datos experimentales, por un método de mínimos cuadrados. O es el factor de corrección por orientación preferencial.

5. El plano con índices h, k, l , (entre todos los n candidatos) con el valor más alto de G al final, se seleccionará como el plano de orientación preferencial.
6. Los nuevos factores de estructura normalizados se corrigen de acuerdo con la expresión $|E_x|^2 = |E_x^0|^2 O_x^2$. Las $|E_x|^2$ obtenidas, constituirán los nuevos factores de estructura normalizados a ser usados en los métodos directos de asignación de fases a los factores de estructura.

Referencias

1. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo & A. Guagliardi *J. Appl. Cryst.* **27**, 1045-1050 (1994)
2. A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, & A. G. G. Moliterni *J. Appl. Cryst.* **29**, 341-345 (1996)