



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS ISOMORFOS KMF_3
(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) CON ESTRUCTURA
PEROVSKITA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

OLIVER MARTÍNEZ ANAYA



MÉXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

m343203



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

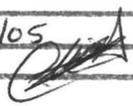
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Oliver Martínez Anaya

FECHA: 14/04/05

FIRMA: 

Jurado Asignado

Presidente: Cira Piña Pérez

Vocal: Martha Elena Sosa Torres

Secretario: David Díaz

1er. Suplente: Margarita Chávez Martínez

2do. Suplente: David Morales Morales

Sitio donde se desarrolló el tema:

División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema



Dra. Cira Piña Pérez

Sustentante



Oliver Martínez Anaya

A los mejores maestros y
amigos que he tenido:

DIONISIO y GUADALUPE

A mis hermanos:

CLAUDIA, OSCAR y LILI

A los niños que me gustaría ser:

LEONARDO y DAVID

Agradecimientos:

Este trabajo esta dedicado a 2 personas que me enseñaron a disfrutar de la vida, Julio y Jeimy, este trabajo es suyo.

A la Dra. Cira Piña, por el apoyo para la realización de este trabajo, por su paciencia, sus consejos, pero sobre todo, por su amistad.

A mis amigos de la facultad: Ernesto, Paco, Mimoso, Claudia, Lucy, Dany, Maggy, Paty, Susana, Itzhel, Issis, Omar, Goyito, Erick, Edgar, Héctor, gracias por estar ahí.

A Mabel, Ociel, Abraham, Olvera, Valente, Roxanna y todos aquellos que siempre me han brindado su amistad.

A Carlos "chino", gracias por la paciencia para resolver dudas y por tu amistad.

A Cesar, por su amistad y el apoyo que me brindaron para acabar este trabajo.

A Cecy, por todo el apoyo brindado en el estudio de rayos-X.

A la Dra. Norah Barba por abrirme las puertas de su laboratorio para realizar los estudios de reflectancia difusa.

A la Dra. Marylu Chávez, por haberme ofrecido su laboratorio

A Iván Puente, por su paciencia y su apoyo con el estudio de microscopia electrónica.

Un agradecimiento especial a todos aquellos que hicieron mas grata mi estancia en esta facultad con las sesiones de SC y BW.

Esta Tesis fue realizada con el apoyo de la Cátedra
Fernando González Vargas, otorgada por el Colegio de
Profesores de la Facultad de Química y la Delegación 024
de AAPAUNAM

1.	Resumen.....	1
2.	Antecedentes.....	4
2.1.	Estructura Perovskita.....	5
2.2.	Soluciones sólidas.....	12
2.2.1.	Soluciones sólidas sustitucionales.....	13
2.2.2.	Soluciones sólidas intersticiales.....	14
2.3.	Campo cristalino.....	17
2.3.1.	Distorsiones de Jahn Teller.....	20
3.	Desarrollo Experimental.....	25
3.1.	Síntesis.....	26
3.1.1.	Síntesis de KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3	26
3.1.2.	Síntesis de KZnF_3	27
3.1.3.	Síntesis de la solución sólida $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$	28
3.2.	Caracterización.....	28
3.2.1.	Difracción de rayos-X.....	28
3.2.2.	Densidad.....	29
3.2.3.	Microscopía electrónica de barrido y dispersión de energía de rayos-X.....	30
3.3.	Propiedades.....	31
3.3.1.	Magnéticas.....	31
3.3.2.	Ópticas.....	32

4.	Resultados y Discusión.....	33
5.	Conclusiones.....	56
6.	Apéndice.....	58
6.1.	Generalidades.....	59
6.2.	Rayos-X.....	60
6.2.1.	Generación de rayos-X.....	61
6.2.2.	Difracción de rayos-X.....	62
6.2.3.	Refinamiento de estructuras.....	64
6.3.	Microscopía electrónica.....	69
7.	Referencias.....	71

RESUMEN

En los últimos años se han desarrollado y estudiado una gran cantidad de nuevos materiales cerámicos que son de gran importancia por las diversas propiedades y aplicaciones que presentan, tales como su gran resistencia a la temperatura, al choque térmico, propiedades mecánicas muy interesantes, propiedades eléctricas que pueden ir desde aislantes a conductores tipo metálicos y aun de superconducción. Además, dentro del conjunto de los materiales, las cerámicas modernas son un campo extenso en el que abundan nuevas estructuras atractivas para estudiar.

Una gran ventaja de este tipo de materiales consiste en poder modificar su estructura interna de manera que se obtengan propiedades especiales de ellos. Para llevar a cabo esto, es necesario ante todo, conocer su microestructura y poderla relacionar a las propiedades que presentan dichos materiales.

Los compuestos con estructura perovskita (ABX_3) presentan diversas propiedades: ópticas, magnéticas, eléctricas, superconductoras, que las hacen interesantes para su estudio.

Una infinidad de compuestos pueden adoptar la estructura perovskita, siendo la mas ampliamente estudiada la familia de los óxidos ABO_3 , sin embargo, es posible obtener perovskitas fluoradas ABF_3 .

Se sintetizaron los fluoruros dobles de cobalto, zinc, cobre, manganeso, hierro y níquel KMF_3 ($M = Co, Zn, Cu, Mn, Fe$ y Ni), así como la serie de soluciones sólidas del tipo $KCo_xZn_{1-x}F_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1) por medio de una reacción de coprecipitación y se caracterizaron por difracción de rayos-X por el método de polvos. Los parámetros de la red cristalina se presentan basándose en los estudios de difracción de rayos-X por el método de polvos utilizando el refinamiento de perfiles por el método de Rietveld. Se muestran los resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido, densidades, reflectancia

difusa, el análisis de dispersión de energía de rayos-X y los momentos magnéticos de cada uno de los compuestos obtenidos.

ANTECEDENTES

2.1. Estructura perovskita.

Las perovskitas son compuestos cerámicos que tienen una disposición atómica especial. Son fascinantes desde una óptica tecnológica, porque las perovskitas naturales y sintéticas presentan una notable variedad de propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y superconductoras^[1,2,3]. Esta amplia gama de propiedades obedece a que con ligeras modificaciones a la estructura de la perovskita se obtienen nuevas características.

Hasta la fecha, no existe una relación directa entre la estructura de los compuestos tipo perovskita con sus propiedades. De hecho, cada vez que se altera la estructura ideal, surge la posibilidad de nuevas propiedades.

En su forma ideal, las perovskitas, que se describen por la fórmula generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentes en una proporción de 1:1:3. Los átomos A y B son cationes metálicos y los átomos X son aniones. Un catión A, el mayor de las dos clases de metales, está en el centro de cada cubo, los cationes B en los ocho vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo como se muestra en la figura 1.

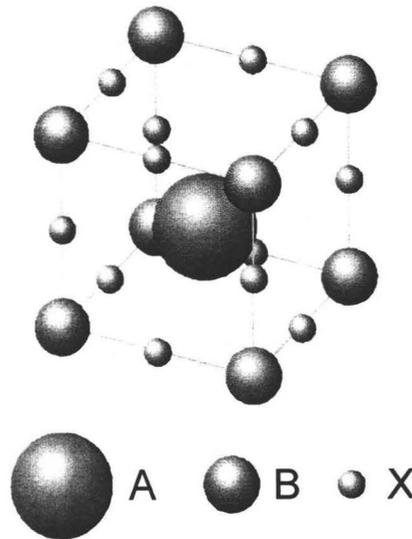


Figura 1: Unidad estructural básica de las perovskitas; modelo cúbico.

Para formar las perovskitas que se conocen actualmente se pueden combinar múltiples

elementos. El bario, el potasio y los elementos de la familia de las tierras raras son ejemplos típicos de el par de docenas de elementos que pueden ocupar la posición A. Se conocen casi 50 elementos diferentes capaces de ocupar sitios B. No sólo el oxígeno es capaz de ocupar las posiciones X, sino que también pueden hacerlo miembros de la familia de los halógenos: flúor, cloro o bromo, como se muestra en la figura 2. Entre los compuestos que se adaptan a la estructura ideal de la perovskita, hay productos químicos muy diversos: fluoruro de plata y cinc ($AgZnF_3$), bromuro de cesio y cadmio ($CsCdBr_3$), fluoruro de litio y bario ($BaLiF_3$), iodato potásico (KIO_3), aluminato de europio ($EuAlO_3$), entre otros.

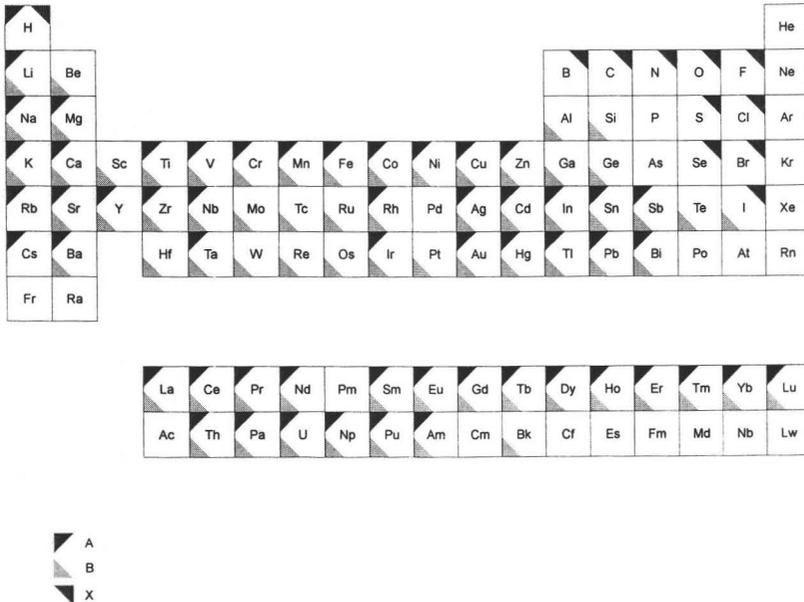


Figura 2: Elementos que pueden ocupar las posiciones A, B y X en la estructura perovskita.

Estas perovskitas ideales son aislantes eléctricos: todos sus sitios atómicos están ocupados y enlaces iónicos fuertes retienen firmemente en su sitio a los átomos y sus electrones. En consecuencia los electrones se mueven a través del cristal con dificultad. Además, el hecho

de que los enlaces a lo largo de los tres ejes del cubo sean semejantes lleva a la isotropía, o uniformidad tridimensional de propiedades. La compresibilidad, conductividad eléctrica u otras propiedades del material son las mismas a lo largo de cada eje. Sin embargo, no todas las perovskitas se adaptan a este modelo de aislante isótropo. Algunas se apartan ligeramente de la forma y composición ideales y son, en consecuencia, menos predecibles. Existe un parámetro que sirve para predecir si un compuesto va a adoptar la estructura perovskita, conocido como el factor de tolerancia de Goldschmidt, donde se relacionan los radios iónicos de los elementos que componen dicho compuesto. Esta relación es la siguiente^[4]:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios iónicos de los elementos presentes.

Según Goldschmidt, si se cumple que $0.8 < t < 0.9$, es posible la formación de perovskitas cúbicas perfectas.

De manera más específica, McMurdie^[5]

propone que si se cumple $0.77 < t < 1.0$

para compuestos fluorados, se obtendrá una perovskita perfecta.

Los valores mencionados anteriormente se obtienen de hacer un estudio considerando a los átomos como esferas rígidas, y calculando el tamaño de los diferentes huecos formados al empaquetarse dichas esferas.

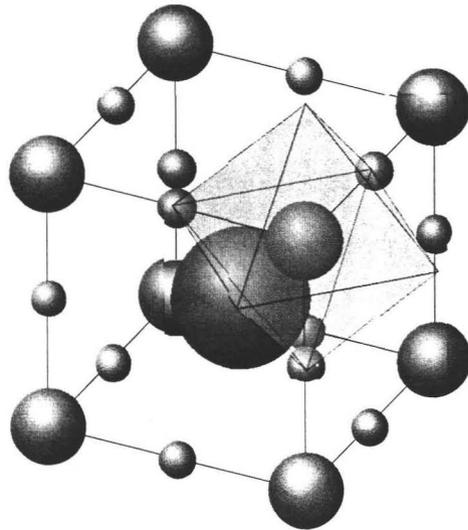


Figura 3: Unidad estructural básica de las perovskitas; modelo poliédrico.

Recientemente se han hecho estudios que demuestran que el factor de tolerancia de Goldschmidt es insuficiente para determinar la formación o no de perovskitas^[6].

Además del factor de tolerancia t , se ha encontrado que la relación de radios iónicos $\frac{r_B}{r_X}$

juega un papel importante en la formación de perovskitas. Si $0.414 << \frac{r_B}{r_X} >> 0.732$ no se

podrá tener una perovskita estable.

Muchas perovskitas presentan cierta distorsión debido a que el catión central A es demasiado pequeño en relación a los cationes B que hay en los vértices del cubo. Esta disparidad en el tamaño provoca que los átomos X y en ocasiones los B, se desplacen de su posición. Los cristalógrafos suelen representar estos movimientos asociando la celda unitaria a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo.

Cada catión B, que define el vértice de los cubos vecinos, está fuertemente unido a los seis aniones que le rodean, pertenecientes a cada una de las seis aristas del cubo que convergen en el vértice. Los aniones definen los vértices de un octaedro como se puede apreciar en la figura 3. El catión A, anteriormente visto en el centro de un cubo, se considera ahora rodeado por ocho octaedros con vértices compartidos (ver figura 4), cada uno de los cuales contiene un catión B en el centro. Cuando un catión A es demasiado pequeño en relación a los cationes B, los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura se colapsa alrededor de los cationes A, bajando la simetría y alterando potencialmente las propiedades ópticas, elásticas, eléctricas, además de otras propiedades físicas.

En las perovskitas inclinadas, como en las ideales, los cationes B pueden permanecer en el centro de sus octaedros. En algunas perovskitas, sin embargo, los cationes B se desplazan ligeramente. Este descentrado de los cationes cargados positivamente puede producir cristales con polaridad eléctrica. Además, la dirección del descentrado puede cambiarse a menudo con sólo meter la muestra a un campo eléctrico. Los materiales

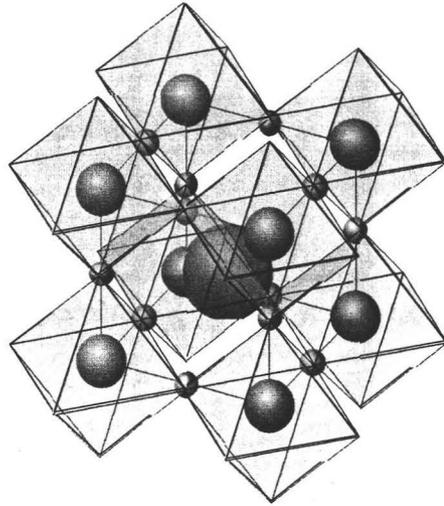


Fig. 4: Estructura poliédrica de las perovskitas.

que, además de polarizarse, pueden cambiar de polaridad bajo la influencia de

un campo eléctrico se conocen como ferroeléctricos y hallan múltiples aplicaciones en los dispositivos electrónicos.

Las perovskitas que tiene cationes descentrados u octaedros inclinados responden, casi siempre, a la sencilla fórmula ABX_3 . A pesar de ello, éstas y otras perovskitas pueden desviarse también de la composición ideal: sus lugares A o B pueden ocuparse con dos o más tipos de cationes. En el óxido de calcio y uranio (Ca_2CaUO_6) los átomos de calcio ocupan todos los lugares A disponibles, pero los sitios de los octaedros B se reparten equitativamente entre los iones de calcio y uranio. Los cationes B se ordenan, o alternan estrictamente sus posiciones, por toda la estructura, que se inclina porque los iones de calcio de las posiciones B son bastante mayores que los iones uranio.

Los centros de los octaedros pueden estar ocupados no sólo por dos elementos diferentes, sino también por iones del mismo elemento con cargas diferentes. El óxido de bario y

bismuto (BaBiO_3) es una perovskita del tipo de valencia mixta: tiene dos variedades distintas del catión bismuto, uno que ha cedido tres electrones de valencia y otro que ha cedido cinco. La designación normal es por tanto $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$. Al igual que en el óxido de calcio y uranio, los octaedros que contienen los dos tipos de cationes se alternan por todo el cristal.

El óxido de bario y plomo (BaPbO_3) constituye una demostración espectacular de los cambios que pueden ocurrir en las propiedades ante ligeras variaciones de los elementos que ocupan las posiciones B. Remplazando progresivamente el plomo por bismuto, se crea una serie continua de variantes en la composición, desde el óxido de bario y plomo hasta el óxido de bario y bismuto. Cuando la composición se acerca a $\text{BaPb}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{O}_3$, el compuesto se torna semiconductor. Además, a diferencia del óxido de plomo y bario o del óxido de bario y bismuto, algunos de los compuestos intermedios se hacen superconductores cuando se enfrían casi hasta el cero absoluto^[7].

Cierto es que la mayoría de las perovskitas, como otros tipos de cristales, no son uniformes sino que están llenos de defectos, fallas aleatorias que no pueden anticiparse. Entre los múltiples microdefectos que pueden ocurrir nos encontramos: un cubo desplazado de lugar; un poliedro inclinado anómalamente; una rotura en la secuencia alternativa de cationes y defectos locales, que aparece cuando falta un átomo sencillo o se sustituye por otro elemento.

Como se mencionó anteriormente, no sólo existen perovskitas formadas con oxígeno como ión, es posible también que compuestos con halógenos adopten dicha estructura, como ocurre con una gran variedad de compuestos de fluor.

Dentro de esta gama, existe una serie de compuestos con fórmula general KMF_3 , en donde el catión M representa un metal divalente.

Estos compuestos han sido estudiados desde finales de los años 50's por Martin et al.^[8], quien encontró que para el caso de los compuesto de este tipo, en donde el metal es Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} , todos adoptan una estructura perovskita ideal, es decir, su celda unitaria es cúbica.

A partir de entonces, se han desarrollado una serie de trabajos relacionados con este tipo de compuestos para conocer sus propiedades y tratar de explicarlas. En el año de 1959, Edwards y Peacock^[9], realizaron estudios relacionados a $KCuF_3$, en el cual se presenta el efecto Jahn-Teller, debido al catión metálico Cu (II).

2.2. Soluciones Sólidas

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable, es decir, una fase a la cual se le puede ir modificando la composición sin cambiar su estructura. Además, al variar la composición, normalmente se presentan cambios en las propiedades del material como la conductividad, el ferromagnetismo, la luminiscencia, etc; es por esto que las soluciones sólidas se usan con frecuencia en la fabricación y el diseño de nuevos materiales que presenten propiedades específicas.

La razón por la que se les nombra soluciones sólidas, es debido a que se puede hacer una analogía con respecto a lo que sucede en una disolución en la cual, un líquido disuelve a un sólido o a otro líquido distinto; en las soluciones anteriores, el soluto es solvatado por el solvente. En las soluciones sólidas, se conoce como solvente a la estructura anfitrión y como soluto a la especie huésped, ya que este último queda dentro de la estructura original (estructura anfitrión), tal como sucede en una solución líquida.

Sin embargo, presentan también una notable diferencia, ya que una solución en fase líquida no deja de ser más que una mezcla, pues no hay reacción química entre sus componentes; mientras que en las soluciones sólidas, al formarse estas, unos enlaces se rompen y otros nuevos enlaces se forman.

Las series de soluciones sólidas simples, pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales el átomo o ión que se introduce, reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga en la estructura anfitrión; en las soluciones sólidas intersticiales, la especie que se introduce (átomo o ión) ocupa un sitio que se encuentra vacío en la estructura cristalina, de tal forma que no es necesaria la salida

de ningún átomo o ión de la estructura original. Un punto que no debe pasar desapercibido, es que la fase resultante de la solución sólida, debe conservar su electroneutralidad.

2.2.1. Soluciones sólidas sustitucionales.

En este tipo de soluciones sólidas el reemplazo de átomos o iones es directo. Es decir, la especie huésped entra en la misma posición que ocupaba el ión que va a sustituir. Para que se forme la solución sólida se requiere que los iones reemplazantes y los reemplazados presenten la misma carga. Si este no fuera el caso, entonces son necesarios otros cambios estructurales, incluyendo por ejemplo vacancias, o sitios intersticiales, para mantener la electroneutralidad. Otra de las necesidades que se deben cubrir para la formación de las soluciones sólidas sustitucionales es que los iones intercambiados deben ser de tamaños aproximadamente iguales. Se ha observado experimentalmente para sistemas no-metálicos que la diferencia en radios iónicos puede llegar a ser un poco mayor al 15%. Así en óxidos cerámicos, por ejemplo, a altas temperaturas pueden tenerse límites de solubilidad muy altos, mientras que a bajas temperaturas el límite de solubilidad es más restringido, o prácticamente la formación de soluciones sólidas es inexistente.

Un factor importante para la formación de una solución sólida, es la estructura cristalina de las dos especies de los extremos de la solución. En sistemas que presentan una solución sólida continua, es esencial que los dos extremos sean isoestructurales. Esta condición no es necesariamente cierta en sentido opuesto, esto es, si dos fases son isoestructurales, no implica que puedan formar soluciones sólidas una con la otra. Si las dos fases presentan estructuras diferentes, lo que se presenta más comúnmente, es un caso de solubilidad parcial.

2.2.2. Soluciones sólidas intersticiales.

La principal limitante en estas soluciones sólidas es de tipo estérico. Normalmente las especies que se solubilizan dentro de estructuras anfitrión utilizan los huecos intersticiales, presentando entonces la limitante de que los iones que entren en la estructura huésped deben tener radios iónicos pequeños. Si los intersticios en la estructura original no tienen el tamaño suficiente, lo cual depende del tipo de estructura y del empaquetamiento no podrán alojar a otros iones o átomos.

Otro factor a considerar es la interacción electrostática; ya que, aunque el espacio fuese suficiente en el intersticio para alojar un huésped, si la repulsión entre las cargas no lo permite, la solución sólida no se formará.

Mecanismos más complejos de formación de soluciones sólidas.

A partir de los dos tipos básicos de soluciones sólidas explicados anteriormente, se pueden derivar una variedad de mecanismos de formación de soluciones sólidas más complicados.

Mecanismos sustitucionales e intersticiales pueden ocurrir simultáneamente y/o por la introducción de iones de diferente carga que aquellos que estaban en la estructura original.

Consideremos ahora que pasa cuando ocurre una sustitución catiónica pero los dos cationes tienen diferente carga. Hay cuatro posibilidades:

- Vacancias catiónicas: Si el catión reemplazable en la estructura original tiene una carga menor que el catión que lo substituye, se requieren cambios adicionales para conservar la electroneutralidad; una de las maneras para lograrlo es la creación de vacancias

cationicas debidas a la salida de un mayor número de cationes que los que entran a la estructura original.

- Aniones intersticiales: Un catión de mayor carga puede substituir a uno de carga menor, es la creación de aniones intersticiales, simultánea a la substitución. Este mecanismo no es tan común como el descrito anteriormente implicando vacancias cationicas; principalmente porque la mayoría de las estructuras no tienen sitios intersticiales que sean lo suficientemente grandes para acomodar aniones extra.
- Vacancias aniónicas: Sí el ión a reemplazar tiene mayor carga que el ión que lo substituye, el balance de cargas se puede mantener por la creación de vacancias aniónicas provocadas por la salida simultánea de cationes y aniones de la estructura original.
- Cationes intersticiales: Un mecanismo alternativo, cuando se introducen a la red cristalina iones de menor carga que los reemplazados, es la introducción de cationes intersticiales al mismo tiempo que un catión de menor carga substituye a otro de carga mayor. Este es un mecanismo común de substitución y ocurre a condición de que la estructura anfitrión tenga sitios intersticiales de tamaño apropiado para acomodar los cationes extra.

Solamente queda por considerar los casos en que tienen lugar substituciones múltiples; en estos procesos dos, o más substituciones ocurren simultáneamente; por ejemplo, en olivinas

sintéticas, Mg^{2+} se reemplaza por Fe^{2+} al mismo tiempo que Si^{4+} es substituido por Ge^{4+} , obteniéndose: $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$. Los iones substituyentes pueden también ser de diferente carga, siempre y cuando la electroneutralidad global prevalezca.

Métodos experimentales para estudiar las soluciones sólidas.

- Difracción de rayos-X.

Básicamente son dos las formas en que la difracción de rayos-X por el método de polvos puede ayudar en el estudio de las soluciones sólidas: Al observar un difractograma y analizar los máximos de difracción, tanto en su posición como en su intensidad relativa, se puede determinar si en la muestra analizada está presente una mezcla de fases, una fase diferente a la que se esperaba o bien una solución sólida. Un análisis más completo nos permite conocer las distancias interplanares del mismo difractograma utilizando la ley de Bragg; y a partir de estas se pueden determinar tanto los índices de Miller como los parámetros de la celda. Una vez que se han determinado los parámetros de la celda a todos los miembros con que se cuenta de la solución sólida, es factible hacer un análisis de la variación de dichos parámetros como una función de la composición de la serie de soluciones sólidas; con lo cual se puede determinar el tipo de solución sólida que se haya formado y si corresponde con el mecanismo propuesto.

- Mediciones de densidad.

Junto con el análisis de los parámetros de la red, las mediciones de densidad nos permiten determinar y/o confirmar el tipo de solución sólida y el mecanismo a través del cual se formó; ya que la densidad se puede relacionar con la composición, es decir con la cantidad de soluto incorporado en la red cristalina; dependiendo del tipo de solución, del mecanismo de formación y de la especie incorporada esta relación será directa o inversa. Se hace un estudio comparativo de las mediciones experimentales con las densidades calculadas a partir de datos obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.

2.3. Teoría de Campo Cristalino.

La teoría del campo cristalino, originalmente desarrollada por van Vleck^[10] para sólidos, aplicada a la química de coordinación establece que en el elemento central, un metal de transición, los electrones de valencia están en orbitales "d" si el metal o catión metálico está aislado (sin ninguna especie que le rodee) los 5 orbitales "d" estarán degenerados, es decir, tienen la misma energía. Cuando los ligantes se acercan ejercerán una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de

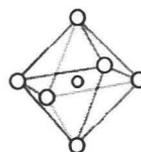
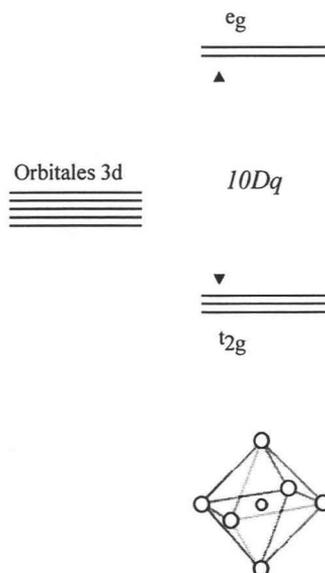


Figura 5. División de los 5 orbitales d en un campo octaédrico^[11].

Lewis que donan pares de electrones). Esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales. El desdoblamiento orbital dependerá de la geometría que adopten los ligantes alrededor del metal.

El caso más común es para la geometría octaédrica (O_h), se considera que los ligantes entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes (d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligantes, por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía, entonces se forman dos grupos de orbitales y una diferencia de energía entre estos, comúnmente llamada $10Dq$ ó Δ_o ó ΔE , como se muestra en la figura 5.

Una vez establecido el rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" simplemente hay que seguir las reglas de Hund, el principio de construcción y el principio de exclusión de Pauli para el llenado de los electrones tomando en cuenta la magnitud del $10Dq$. Por ejemplo, si se tiene un ion metálico como el Fe^{2+} o Ru^{2+} , este tendrá una configuración electrónica d^6 , cuando estos iones formen un complejo octaédrico con seis ligantes habrá dos posibilidades de acomodo de los electrones dependiendo de la magnitud de la interacción entre los iones metálicos y los ligantes. El primer caso es cuando los ligantes interaccionan muy débilmente y producen un rompimiento de la degeneración o desdoblamiento pequeño, esto hace que la diferencia entre los niveles de energía sea menor que la energía de apareamiento de los electrones, es decir, es más fácil que los electrones entren al grupo de orbitales superiores a que se apareen con los electrones que ya están en los niveles inferiores.

El otro caso es cuando los ligantes tienen una gran interacción y por lo tanto un $10Dq$ (Δ_o) muy grande, la energía de apareamiento será inferior al valor de energía que separa los dos

grupos de orbitales, por lo que los electrones entrantes se aparearán antes de entrar a los niveles energéticos superiores.

Como se puede observar, la energía de desdoblamiento ($10Dq$) trae como consecuencia que los electrones en los orbitales se ordenen de diferente forma y esto tiene implicaciones en las propiedades físicas (ópticas y magnéticas) de los compuestos.

La magnitud del desdoblamiento depende directamente de la interacción con los ligantes, aquellos ligantes que desdoblen mucho el campo se conocen como ligantes de campo fuerte o de bajo espín y los que desdoblen poco el campo ligantes de campo débil o de alto espín. Se han clasificado empíricamente a los ligantes en lo que se conoce comúnmente como serie espectroquímica y simplemente es un orden de ligantes con respecto a cual desdobla más los orbitales.

Consecuencias del desdoblamiento orbital

Cuando ocurre un rompimiento de la degeneración de los orbitales "d" del metal, hay ciertas propiedades que se ven afectadas directamente, una de las más evidentes es el momento magnético de los compuestos, ya que hay varias posibilidades de combinación de los espines de los electrones. Para ejemplificar esto, considérese un ion metálico con configuración electrónica d^6 con geometría octaédrica, dependiendo de la diferencia de energía entre el grupo de los tres orbitales de menor energía (t_{2g}) y los dos orbitales de mayor energía (e_g) podrá ocurrir diferente arreglo de espín.

Cuando la diferencia de energía es grande se obtienen compuestos con un espín total pequeño, el espín total es cero, es decir la molécula será diamagnética.

En el caso opuesto, cuando la diferencia de energía es muy pequeña se obtienen compuestos con alto espín, en este caso hay cuatro electrones desapareados, lo que da un compuesto paramagnético.

Probablemente la característica más típica de casi todos los compuestos de coordinación es su color, ya que la gran mayoría son de colores visibles, la teoría de campo cristalino puede ofrecer una explicación satisfactoria a este fenómeno.

La absorción de luz en este tipo de compuestos se debe a la transición de un electrón a un nivel superior. En un complejo octaédrico, si este se irradia con luz el electrón absorbe energía y pasa de los niveles t_{2g} a los e_g , la longitud de onda de luz absorbida, dependerá de la diferencia de energía existente entre los dos niveles y al momento de que el electrón regresa a su estado basal emite energía. El intervalo de energías en el que comúnmente se encuentra esta diferencia es en el visible, por esta razón los compuestos de coordinación son de colores perceptibles al ojo humano.

2.3.1. Distorsiones de Jahn Teller.

Hasta ahora, se ha supuesto que en el complejo MX_6 , todas las longitudes de enlace M-X así como los ángulos son iguales. Esto es válido para algunos complejos, sin embargo podemos esperar cierto tipo de distorsiones.

Se debe considerar un factor muy importante, que es la repulsión entre los electrones de los ligandos y cualquiera de los electrones de la capa d del catión metálico central. Hemos visto que se pueden considerar dos tipos d; aquellos que se encuentran orientados sobre los ejes (e_g) y aquellos que están entre los ligandos (t_{2g}).

Si los orbitales e_g no se encuentran igualmente ocupados, es de esperarse que algunos ligandos sufrirán una mayor repulsión que otros y las distancias M-X serán diferentes.

Por otra parte, en los niveles t_{2g} habrá un efecto mucho menor, por lo que cabe esperar distorsiones menores.

Complejos de alto espín.

No habrá distorsiones en las configuraciones electrónicas d^0 , d^3 , d^5 , d^8 y d^{10} , ya que para cada uno de estos casos la densidad de carga presenta simetría esférica; en el caso de las configuraciones d^1 , d^2 , d^6 y d^7 tampoco darán lugar a distorsiones serias, pues la asimetría se produce en los niveles t_{2g} .

Sin embargo, es de esperar una distorsión seria para complejos con cationes centrales con configuración d^4 y d^9 , cuyas configuraciones son $(t_{2g})^3(e_g)^1$ y $(t_{2g})^6(e_g)^3$ respectivamente.

Propiedades magnéticas en complejos de metales de transición.

Las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición pueden ser entendidas en términos de la teoría de campo cristalino.

Los iones de metales de transición tienen orbitales d parcialmente llenos. Si estos orbitales son degenerados, la regla de Hund predice que electrones desapareados estarán presentes.

Por ejemplo, un ión metálico que contenga 3 electrones d (llamado sistema d^3) debe tener 3 electrones desapareados ($\uparrow \uparrow \uparrow$); un ión metálico d^8 deberá tener 2 electrones desapareados y 3 pares de electrones apareados ($\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$).

Materiales que tienen electrones desapareados son atraídos por un imán y se dice que son paramagnéticos (esta atracción es mucho más débil que la que exhiben los materiales ferromagnéticos).

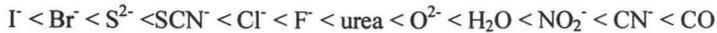
La magnitud de la atracción de un material por un imán es una medida del número de electrones desapareados presentes.

El ion Co^{3+} , un sistema d^6 , tiene 5 orbitales d degenerados y se espera que tenga 4 electrones desapareados. Sin embargo, algunos complejos como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ no es atraído por un imán (diamagnetismo). Complejos en los cuales algunos de los electrones desapareados son forzados a aparearse son llamados de espín bajo; el ión $[\text{CoF}_6]^{3-}$ es paramagnético y tiene 4 electrones desapareados, es un ejemplo de complejo de alto espín.

Se deben reconocer al menos dos efectos que determinan la distribución de electrones. Primero, la tendencia normal es para que los electrones permanezcan desapareados, por lo que se requiere energía para vencer fuerzas electrostáticas de repulsión y formar pares de electrones, esta energía se conoce como energía de apareamiento. Segundo, en presencia de un campo cristalino, los electrones de los orbitales d tenderán a ocupar los orbitales de menor energía y evitar en lo posible la interacción repulsiva de los ligandos. Si la estabilidad ganada (Δ) es suficientemente grande para sobrepasar la pérdida en estabilidad debida al apareamiento de electrones, entonces los electrones forman pares y da como resultado un complejo de bajo espín o de ligando de campo fuerte. Cuando el desdoblamiento del campo cristalino no es suficiente para compensar la energía de apareamiento de los electrones, estos permanecerán desapareados y el complejo es de alto espín o de ligando de campo débil.

La magnitud de Δ dependerá de algunos factores, como la naturaleza de los grupos ligando que provocan el desdoblamiento de los orbitales degenerados d. Desde el punto de vista electrostático, ligandos con carga negativa grande y que se aproximan mucho al metal (iones pequeños) provocan un desdoblamiento grande a los orbitales d.

A continuación se muestra la serie espectroquímica, en la cual se muestran los ligandos más comunes, estos ligandos están acomodados dependiendo la capacidad que tienen para desdoblar la magnitud de Δ .



El valor de Δ es fuertemente influenciado por el estado de oxidación del ión metálico, en general a mayor estado de oxidación del metal, mayor será el desdoblamiento.

Los sólidos inorgánicos muestran efectos magnéticos distintos a los que exhiben todas las sustancias y esto se debe a la presencia de electrones d desapareados en su estructura. Estos electrones normalmente se localizan en los cationes metálicos de transición, por lo tanto, el comportamiento magnético estará restringido a compuestos de metales de transición o lantánidos.

Los espines de los electrones desapareados pueden estar orientados de manera aleatoria sobre los diferentes átomos que componen el material, en este caso el compuesto será paramagnético; pueden estar orientados en forma paralela y en este caso el material posee un momento magnético total, a estos compuestos se les conoce con el nombre de ferromagnéticos.

Otra posibilidad es que los espines electrónicos estén orientados de forma antiparalela y entonces el material será antiferromagnético; si el alineamiento de los espines es antiparalelo pero con números desiguales en dos orientaciones, resulta un momento magnético neto, a estos compuestos se les conoce como ferrimagnéticos.

Existen algunos métodos para efectuar mediciones de susceptibilidad magnética en el laboratorio, dos de ellos son muy utilizados y parecidos: el método de Gouy y el método de Faraday. Ambos se basan en la determinación de la fuerza ejercida sobre una muestra por un campo magnético, midiendo el peso de la muestra en presencia y ausencia del campo. El método de Faraday requiere tan solo de unos miligramos de muestra, mientras que el método de Gouy requiere alrededor de 1 gramo de muestra.

Una vez que han sido obtenidos valores experimentales de la susceptibilidad magnética (χ) se pueden utilizar para determinar el número de electrones desapareados por molécula o ión.

De la teoría clásica, la susceptibilidad magnética molar está relacionada con el momento magnético (μ) por:

$$\chi_m = N^2 \mu^2 / 3RT$$

donde N es el número de Avogadro y μ está expresado en magnetones de Bohr.

Al resolver esta expresión para el momento magnético se obtiene:

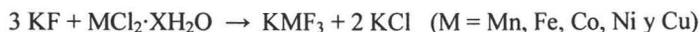
$$\mu = [3RT\chi_m / N^2]^{1/2} = 2.84 (\chi_m T)^{1/2}$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis

3.1.1. Síntesis de KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KCuF_3 .

La síntesis de estos fluoruros dobles se llevó a cabo mediante una reacción de coprecipitación^[12].



Utilizando para ello, los siguientes reactivos: KF anhidro (Aldrich 99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt 99.63%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99%) y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%).

Antes de realizar la síntesis, se colocan los reactivos en una estufa a aproximadamente 100°C para eliminar la humedad.

Una vez secados todos los compuestos, se pesan 0.12 moles de KF anhidro y 0.04 moles del cloruro metálico (MCl_2 , $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni o Cu}$) correspondiente.

Ambos reactivos se disuelven por separado en la menor cantidad de agua posible. A la solución de fluoruro de potasio se le agregan una o dos gotas de ácido nítrico y se calienta con agitación hasta los 100°C aproximadamente.

En el caso de la síntesis del compuesto KFeF_3 , fue necesario agregar una solución 0.5 M de cloruro de estaño (II) en HCl 3 M a la solución de cloruro de hierro (II) para evitar la oxidación del hierro (II) al momento de realizar la síntesis.

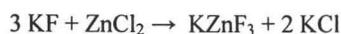
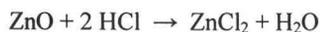
Una vez alcanzada una temperatura cercana a los 100 °C, se agrega gota a gota la solución del cloruro metálico. Al finalizar de agregar la solución, se interrumpe el calentamiento y se agrega agua fría.

El precipitado obtenido se separa del resto de la disolución por decantación, se lava con agua hasta eliminar todas las impurezas, después se lava con etanol y por último con acetona.

El precipitado obtenido se seca en una estufa entre 120–130 °C.

3.1.2. Síntesis de KZnF_3 .

La síntesis de este compuesto se realiza con los siguientes reactivos: KF anhidro (Aldrich 99%) y ZnO (Aldrich 99%).



Para realizar la síntesis, se pesan 0.04 moles de óxido de zinc y se le agregan 10 ml de agua, a esta pasta se le agrega gota a gota ácido clorhídrico concentrado hasta que se disuelva por completo el óxido de zinc.

Una vez obtenida esta solución de cloruro de zinc, se sigue el mismo procedimiento utilizado para los compuestos anteriores.

3.1.3. Síntesis de la solución sólida $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.

La síntesis de las soluciones sólidas se realizó siguiendo la misma técnica, la reacción química se muestra a continuación:



Utilizando las siguientes cantidades de reactivos para cada uno de los compuestos sintetizados:

Compuesto	KF (moles)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (moles)	ZnO (moles)
$\text{KCo}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{F}_3$	0.12	0.008	0.032
$\text{KCo}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{F}_3$	0.12	0.016	0.024
$\text{KCo}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}_3$	0.12	0.024	0.016
$\text{KCo}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$	0.12	0.032	0.008

3.2. Caracterización.

3.2.1. Difracción de rayos x.

La caracterización estructural de los compuestos, se efectuó mediante difracción de rayos-X (DRX), utilizando el método de polvos y el programa de refinamiento de perfiles de Rietveld FULLPROF^[13]. El equipo de medición corresponde a un difractómetro Siemens

D-5000 con monocromador de grafito. Las condiciones de medición del generador de rayos-X fueron de 20 mA y 40 kV, con ánodo de cobre y filtro de níquel, para la longitud de onda $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$. La ventana presenta una abertura de 0.2 mm, para un intervalo de análisis comprendido entre 2° y 90° con un paso de 0.02° .

3.2.2. Densidad.

El valor experimental de la densidad de los compuestos sintetizados se determinó utilizando un picnómetro Pyrex de 10 ml. Lo primero que se hace, es pesar el picnómetro vacío, cuidando mucho que se encuentre perfectamente limpio y seco, este procedimiento se realiza varias veces hasta obtener un peso constante, luego se llena el picnómetro con el líquido de desplazamiento (se utilizó tolueno) hasta el comienzo del esmeril, al colocar el tapón es importante que el líquido de desplazamiento cubra el canal capilar del tapón pero que no lo sobrepase, se toma nuevamente el peso del picnómetro varias veces. Luego se toma el peso del picnómetro con la muestra finamente molida en un mortero de ágata. Una vez obtenido una serie de pesos constantes, se le agrega al picnómetro con la muestra el líquido de desplazamiento y se extrae el aire ocluido con la ayuda de una bomba de vacío. En el momento en que no se observa desprendimiento de burbujas, se interrumpe el vacío y se espera el tiempo necesario para que el tolueno alcance la temperatura ambiente. Se toma el peso del picnómetro nuevamente y se calcula la densidad experimental con las siguientes relaciones:

$$V_1 = \frac{A}{\rho_{\text{tolueno}}}$$

donde A es la masa del picnómetro con tolueno.

$$V = \frac{B - C}{\rho_{\text{Tolueno}}}$$

en donde B es la masa del picnómetro con la muestra problema y tolueno y C es la masa de la muestra (obtenida al restar los pesos registrados del picnómetro vacío y el picnómetro con muestra).

Con los valores obtenidos, se obtiene la densidad experimental mediante

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{C}{V_1 - V_2}$$

Para calcular la densidad teórica, se utilizan los parámetros obtenidos al refinar las estructuras, utilizando la siguiente relación

$$\rho_{\text{teo}} = \frac{(FW)(Z)(1.66)}{V}$$

en donde FW es el peso fórmula de la muestra, Z es el número de unidades fórmula por celda unitaria y V es el volumen de la celda unitaria obtenido mediante el refinamiento de Rietveld.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido y dispersión de energía de rayos x.

El análisis MEB se realizó en un microscopio electrónico de barrido de presión variable JEOL modelo JSM-5900LV que cuenta con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDS) OXFORD modelo ISIS.

Para realizar este estudio, es necesario colocar la muestra en una película adherente de carbón de 0.5 mm de espesor que sirve como interfase conductora entre el portamuestras y el compuesto.

3.3. Propiedades.

3.3.1. Magnéticas.

La medición de la susceptibilidad magnética se realizó en una balanza Gouy.

Para realizar este estudio, se pesa un capilar vacío y se mide la susceptibilidad hasta que se observe un valor constante. Una vez obtenido este valor, se coloca la muestra dentro del capilar (aproximadamente 1.5 cm de altura), se pesa nuevamente y se coloca en la balanza de Gouy hasta obtener un valor constante de la susceptibilidad.

Con estos valores, se calcula la susceptibilidad de masa χ_g con la siguiente relación:

$$\chi_g = \frac{C_{bal}l(R - R_0)}{10^9}$$

en donde C_{bal} es la constante de la balanza, l es la longitud de la muestra en el capilar, R y R_0 son los valores de susceptibilidad del tubo con muestra y del tubo vacío respectivamente.

Multiplicando la susceptibilidad molar por el peso fórmula del compuesto, se obtiene la susceptibilidad formal χ_m . Con χ_m se obtiene el momento magnético μ de acuerdo a:

$$\mu = 2.84\sqrt{\chi_m T}$$

en donde T es la temperatura absoluta.

Una vez obtenido el momento magnético, se puede calcular el número de electrones desapareados con la expresión:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

en donde n es el número de electrones desapareados en la muestra.

3.3.2. Ópticas.

Se obtuvieron espectros de absorción electrónica en la región UV-visible, mediante la técnica de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Cary-5EUV. Para obtener los espectros, la muestra debe estar perfectamente molida. Se coloca sobre un portamuestras de porcelana y se coloca en el equipo, haciendo incidir a la muestra radiación de longitud de onda entre $1\ \mu\text{m}$ y $2.5\ \mu\text{m}$.

RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

Se caracterizaron mediante difracción de rayos-X por el método de polvos los compuestos KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , KCuF_3 y KZnF_3 y se observó que los todos los compuestos, con excepción de KCuF_3 presentan una celda unitaria cúbica perteneciente al grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221) (figura 6).

El KCuF_3 , presenta una estructura tetragonal y un grupo espacial I4/mcm (140) (figura 7).

Los patrones de difracción de rayos-X se compararon con la base de datos ICSD^[14-19] y cada uno de ellos se refinó siguiendo el método de perfiles de Rietveld, utilizando el programa FULLPROF^[13].

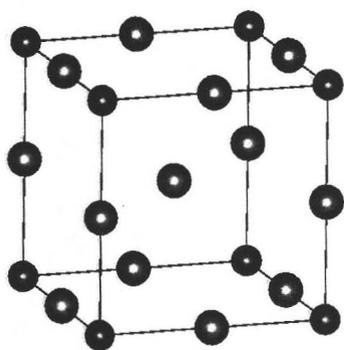


Figura 6. Celda unitaria del grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221).

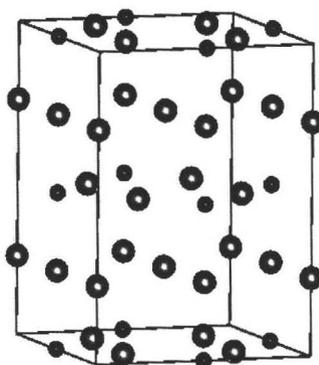


Figura 7. Celda unitaria del grupo espacial I4/mcm (140).

Los resultados obtenidos muestran que el método de síntesis es muy eficiente para la obtención de dichos compuestos, ya que en los espectros obtenidos mediante difracción de rayos-X por el método de polvos, se observa solamente la presencia de la fase que se buscaba sintetizar. Cabe señalar la sencillez de dicho método comparado con otros métodos

reportados para la síntesis de dichos compuestos, los cuales utilizan temperaturas mucho mas elevadas que las necesarias para el método de coprecipitación, además de requerir instrumentos mucho mas sofisticados.

En la tabla I se muestran las posiciones atómicas de cada uno de los átomos dentro de la celda unitaria, así como el grupo espacial y los parámetros de celda para cada uno de los compuestos.

Tabla I. Posiciones atómicas y parámetros de celda de los compuestos KMf_3 .

Compuesto	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)	Posiciones atómicas
KMnF_3	Pm-3m	$a = b = c = 4.1883$	K ($1/2, 1/2, 1/2$); Mn (0, 0, 0); F ($1/2, 0, 0$)
KFeF_3	Pm-3m	$a = b = c = 4.1207$	K ($1/2, 1/2, 1/2$); Fe (0, 0, 0); F ($1/2, 0, 0$)
KCoF_3	Pm-3m	$a = b = c = 4.0685$	K ($1/2, 1/2, 1/2$); Co (0, 0, 0); F ($1/2, 0, 0$)
KNiF_3	Pm-3m	$a = b = c = 4.0199$	K ($1/2, 1/2, 1/2$); Ni (0, 0, 0); F ($1/2, 0, 0$)
KCuF_3	I4/mcm	$a = b = 5.8515$ $c = 7.8803$	K (0, 0, $1/4$); Cu (0, $1/2, 0$); F1 (0, $1/2, 1/4$); F2 (0.7153, 0.2319, 0)
KZnF_3	Pm-3m	$a = b = c = 4.0532$	K ($1/2, 1/2, 1/2$); Zn (0, 0, 0); F ($1/2, 0, 0$)

Los difractogramas obtenidos de cada uno de estos compuestos, a excepción de KCuF_3 se muestran en la figura 8, mientras que el difractograma de este ultimo se muestra en la figura 9, todos en un intervalo de 10° a 90° , a temperatura ambiente. Las gráficas de refinamiento se muestran en las figuras 10 y 11.

La tabla II muestra los principales índices de Miller con las distancias interplanares correspondientes para cada uno de los compuestos sintetizados.

En la tabla III se muestran los índices de Miller para KCuF_3 .

Puede observarse que los compuestos KMnF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KZnF_3 no presentan impurezas, mientras que en el caso de KFeF_3 , se observan impurezas debido a la presencia de 2 picos alrededor de los 18° y un pico más pequeño aproximadamente a 35° .

Se pudo probar que este compuesto se descompone al paso del tiempo debido a la oxidación de Fe (II) a Fe (III) destruyéndose la estructura perovskita.

En el caso del compuesto KCuF_3 , el refinamiento de la estructura nos muestra que el octaedro de coordinación del átomo de Cu^{2+} se distorsiona, como se muestra en la figura 12, en donde se puede ver que las distancias del átomo de Cu^{2+} a cada uno de los átomos de fluor que lo rodean no son iguales. Según el refinamiento de Rietveld y los datos arrojados por el programa CaRIne^[20], se tiene que las distancias son $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$: 1.8359 Å para 2 átomos de fluor, $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$: 1.8751 Å para 2 átomos de fluor y $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$: 2.2678 Å para 2 átomos de fluor. Whangbo^[21] informó distancias de 1.889 Å para 2 enlaces $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ paralelas al plano ab; distancias de 2.253 Å para los 2 enlaces restantes $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ paralelos al plano ab y un distancia de enlace de 1.962 Å para los enlaces $\text{Cu}^{2+}-\text{F}^-$ paralelos al eje c.

Como se mencionó anteriormente, en compuestos de coordinación en los que este presente el catión Cu^{2+} cuya configuración electrónica es $(t_{2g})^6(e_g)^3$, cabe esperar cierta distorsión en el octaedro de coordinación CuF_6 , los resultados mostrados nos refieren claramente la distorsión que sufre este compuesto, dando como resultado un sistema cristalino tetragonal.

El análisis EDS (Dispersión de Energía de Rayos-X) se muestra en la figura 13. En estas gráficas se puede observar claramente que solo están presentes en las muestras los elementos correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados.

Estos resultados, junto con la caracterización estructural mostrada anteriormente, nos corrobora la obtención de cada uno de los compuestos sintetizados.

Tabla II. Índices de Miller, distancias interplanares e intensidades de los compuestos

KMF₃.

(h k l)	KMnF ₃ d (Å)	Int	KFeF ₃ d (Å)	Int	KCoF ₃ d (Å)	Int
(1 0 0)	4.18849678	0.31	4.12086057	135.8	4.06862618	0.26
(1 1 0)	2.96174436	1	2.91390892	706.8	2.87701378	1
(1 1 1)	2.41823988	0.13	2.37916684	96.7	2.34905758	0.13
(2 0 0)	2.09425247	0.66	2.06043007	442.6	2.03433993	0.66
(2 1 0)	1.87313382	0.10	1.84291967	62.3	1.8195529	0.11
(2 1 1)	1.70995291	0.30	1.68234087	214.7	1.66101618	0.36
(2 2 0)	1.4808474	0.29	1.45695609	226.3	1.43850145	0.36
(2 2 1)	1.39616421	0.02	1.37363156	11.8	1.35622635	0.03
(3 0 0)	1.39616421	0.007	1.37363156	3.0	1.35622635	0.009
(3 1 0)	1.32451954	0.09	1.30313586	76.0	1.28663149	0.12
(3 1 1)	1.26287287	0.01	1.24249165	14.5	1.22674412	0.01
(2 2 2)	1.20910841	0.07	1.18960063	59.8	1.1745213	0.10
(3 2 0)	1.16167011	0.01	1.142923	7.0	1.12845092	0.01
(3 2 1)	1.11941601	0.08	1.10135072	95.0	1.08739672	0.15

Tabla II. Índices de Miller, distancias interplanares e intensidades de los compuestos

KMF₃.

(h k l)	KNiF ₃ d (Å)	Int	KZnF ₃ d (Å)	Int
(1 0 0)	4.02005771	0.21	4.05321779	0.32
(1 1 0)	2.84266123	1	2.86612465	1
(1 1 1)	2.32101085	0.16	2.34017573	0.06
(2 0 0)	2.01005395	0.64	2.02664744	0.59
(2 1 0)	1.79782534	0.06	1.81268375	0.11
(2 1 1)	1.64118501	0.29	1.65475707	0.30
(2 2 0)	1.4213097	0.31	1.43306192	0.27
(2 2 1)	1.34002266	0.01	1.35110527	0.03
(3 0 0)	1.34002266	0.004	1.35110527	0.008
(3 1 0)	1.27126295	0.10	1.28175819	0.02
(3 1 1)	1.21210561	0.02	1.22211013	0.006
(2 2 2)	1.16049307	0.07	1.17008498	0.06

(3 2 0)	1.11497131	0.006	1.12418351	0.01
(3 2 1)	-----	---	1.08328841	0.10

Tabla III. Índices de Miller, distancias interplanares e intensidades de KCuF_3 .

(h k l)	KCuF_3 d (Å)	Int	(h k l)	KCuF_3 d (Å)	Int
(1 1 0)	4.13775092	0.32	(3 3 0)	1.37927034	0.01
(0 0 2)	3.94030306	0.12	(4 0 2)	1.37145885	0.01
(2 0 0)	2.92583392	0.55	(2 1 5)	1.3501716	0.002
(1 1 2)	2.85345436	1	(3 1 4)	1.34881639	0.03
(2 1 1)	2.48360645	0.04	(0 0 6)	1.31343289	0.004
(2 0 2)	2.34905758	0.12	(4 2 0)	1.30848604	0.09
(2 2 0)	2.06889842	0.66	(3 3 2)	1.30181857	0.08
(0 0 4)	1.97017682	0.33	(1 1 6)	1.25188786	0.07
(2 1 3)	1.85396817	0.01	(4 1 3)	1.24866566	0.008
(3 1 0)	1.85050423	0.05	(4 2 2)	1.24180602	0.005
(2 2 2)	1.83177429	0.05	(2 0 6)	1.19824945	0.004
(1 1 4)	1.77882865	0.06	(4 0 4)	1.1745449	0.14
(3 1 2)	1.6749663	0.34	(4 3 1)	1.15764998	0.004
(2 0 4)	1.63421345	0.18	(5 1 0)	1.14761834	0.01
(3 2 1)	1.58962194	0.002	(3 2 5)	1.13069227	0.001
(4 0 0)	1.46294568	0.17	(3 3 4)	1.12989788	0.01
(2 2 4)	1.42673916	0.32	(2 2 6)	1.10886034	0.007
(4 1 1)	1.39679076	0.01	(5 1 2)	1.10184211	0.07
(3 2 3)	1.3807203	0.002	(4 2 4)	1.08999668	0.05

En la tabla IV se muestran los principales datos obtenidos mediante el refinamiento de perfiles de Rietveld para cada uno de los compuestos estudiados.

Tabla IV. Factores R, grupo espacial, volumen y densidad de KMF_3 .

Compuesto	$R_p; R_{wp}; \chi^2$	Grupo espacial	Volumen (Å ³)	Densidad (g/cm ³)
KMnF_3	17.7; 27.3; 1.07	Pm-3m	73.4700	3.4447
KFeF_3	21.1; 30.8; 1.97	Pm-3m	69.9702	3.5865

KCoF ₃	21.9; 22.0; 1.74	Pm-3m	67.3439	3.8145
KNiF ₃	13.3; 19.2; 1.16	Pm-3m	64.9601	3.9802
KCuF ₃	13.3; 14.8; 1.12	I4/mcm	269.8204	3.9321
KZnF ₃	10.4; 17.5; 1.39	Pm-3m	66.5831	4.0126

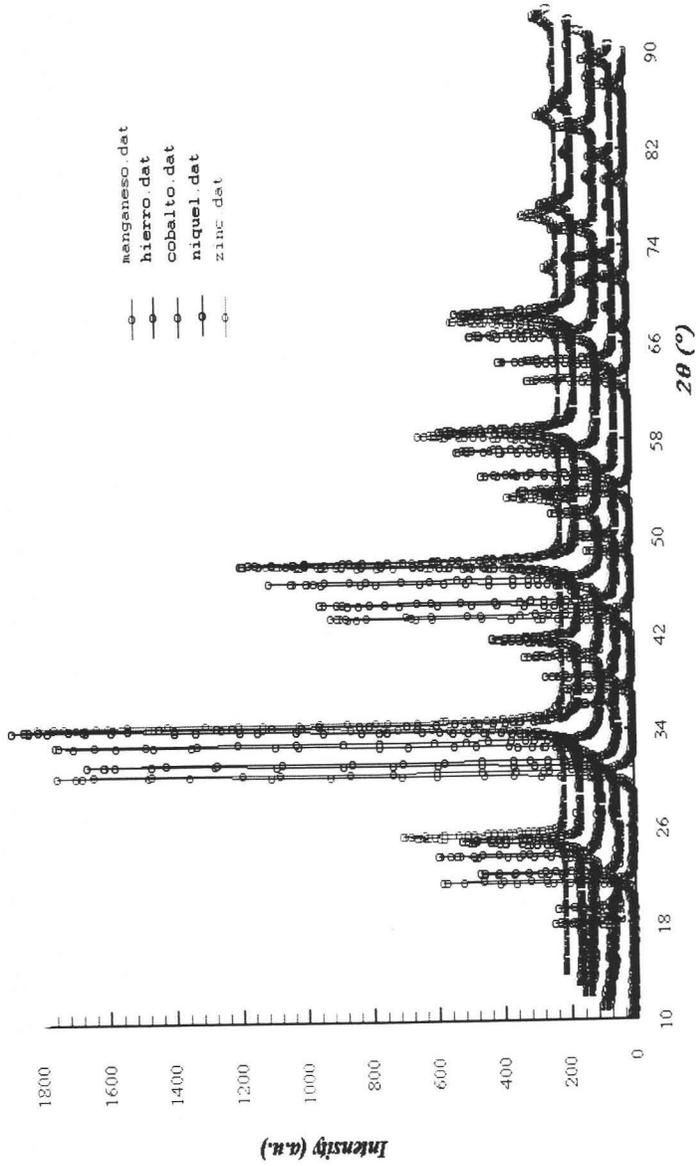


Figura 8. Difractogramas de rayos-X de KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KZnF_3 .

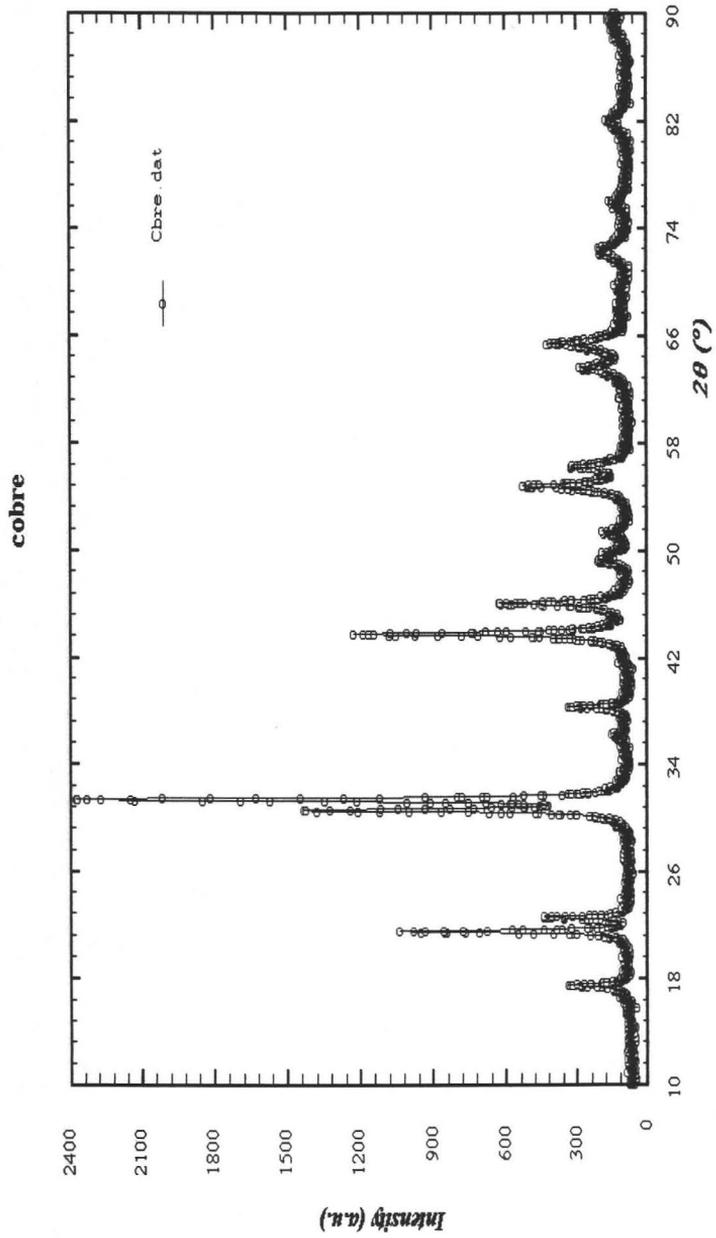


Figura 9. Difractograma de rayos-X de KCuF_3 .

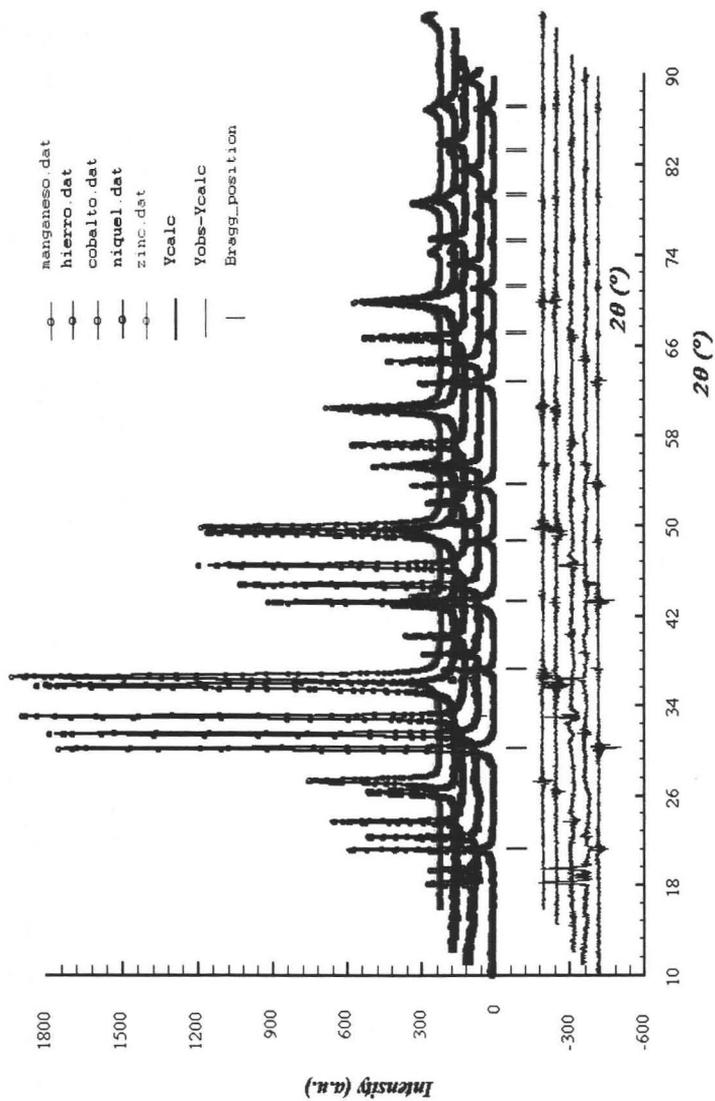


Figura 10. Refinamiento de Rietveld de KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KZnF_3 .

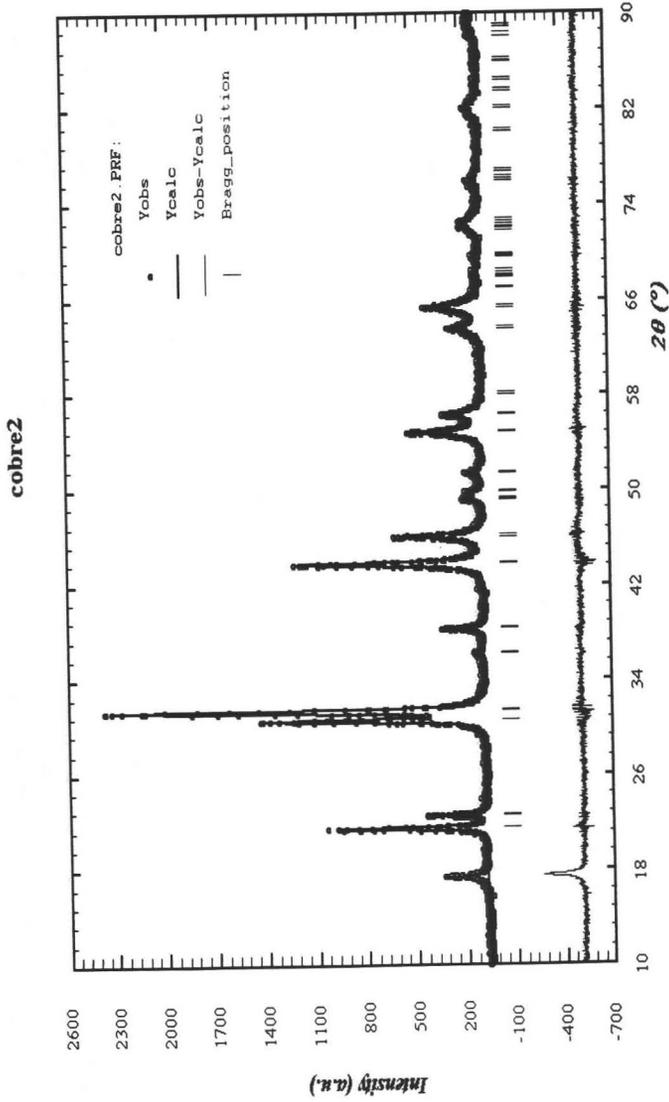


Figura 11. Refinamiento de Rietveld de $KCuF_3$.

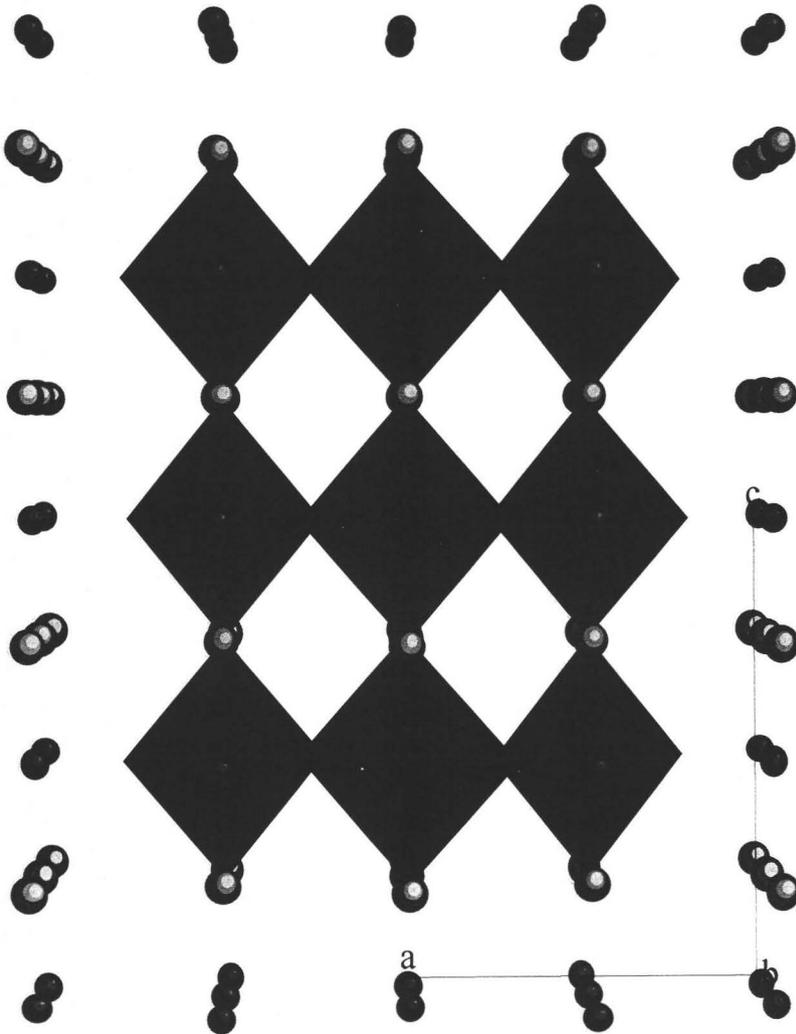


Figura 12. a) Estructura polimérica de KCuF_3 , los octaedros los forman los átomos de fluor coordinados a los átomos de Cu^{2+} . Se muestran 2 celdas unitarias a lo largo de cada eje.

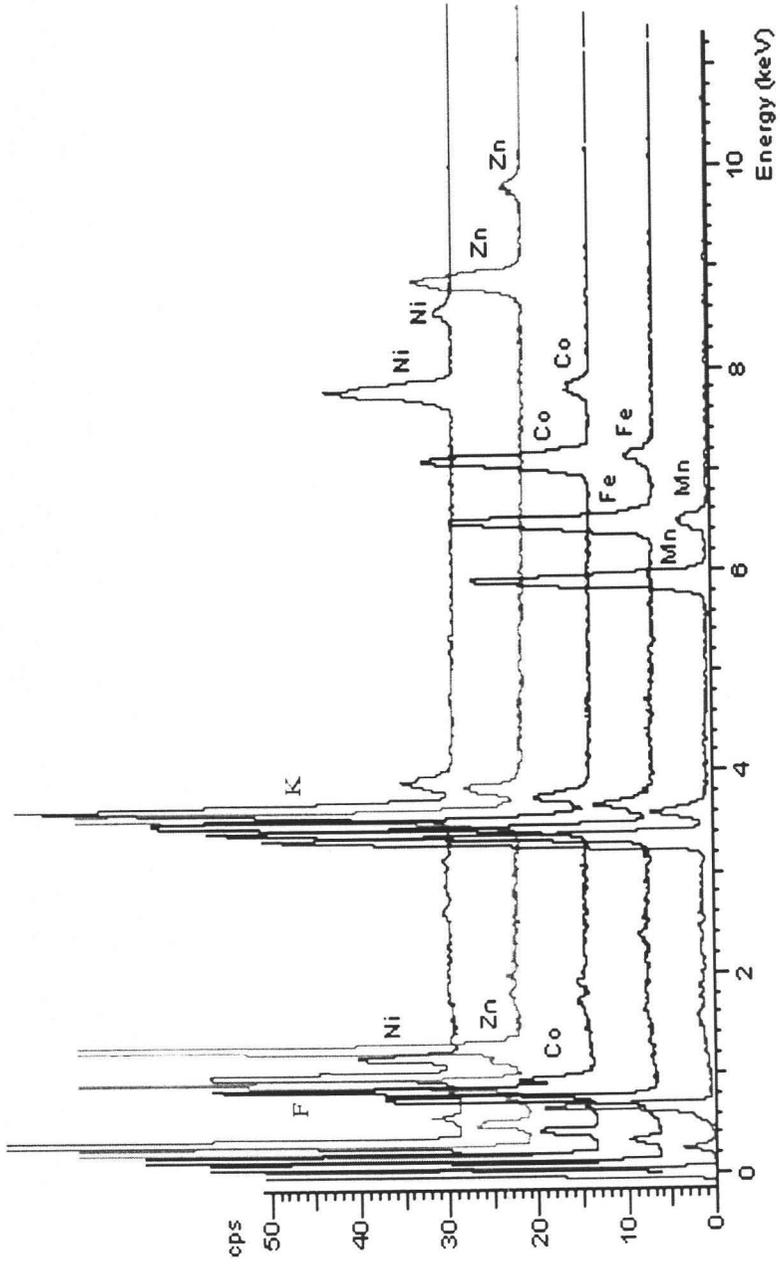
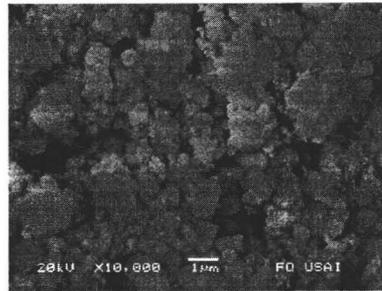
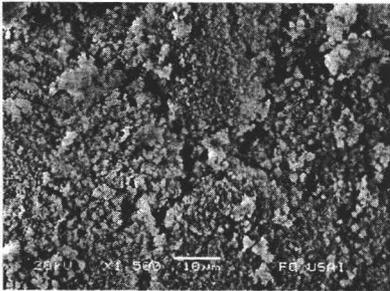
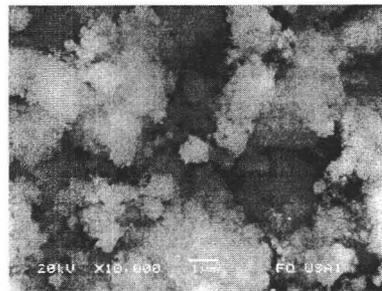
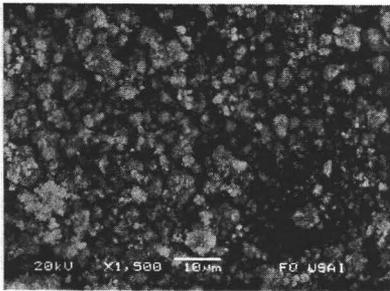


Figura 13. Espectros EDS para KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 y KZnF_3 .

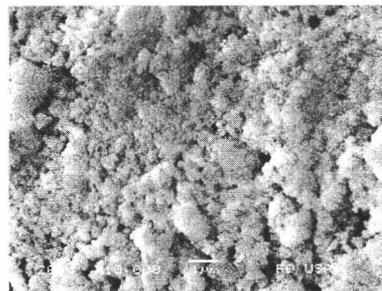
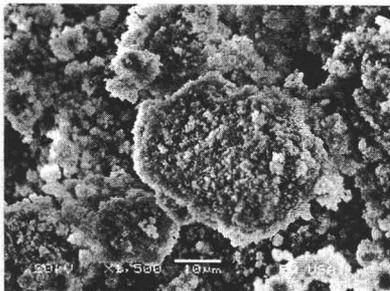
Las imágenes que se muestran a continuación (figura 14), son los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido para las muestras a) KMnF_3 , b) KFeF_3 , c) KCoF_3 , d) KNiF_3 y e) KZnF_3 .



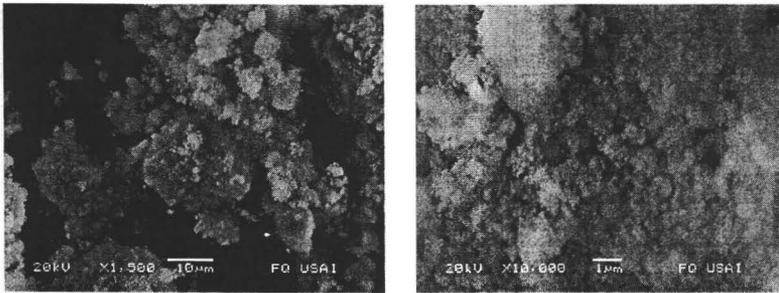
a)



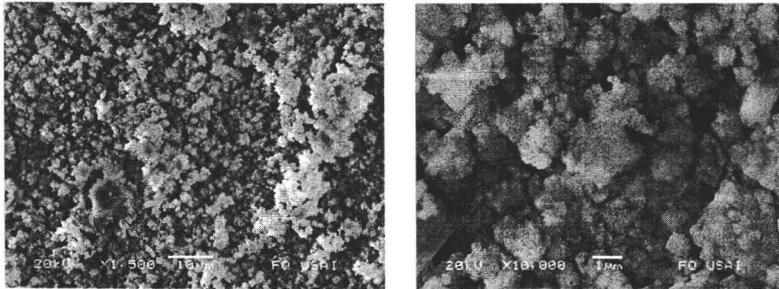
b)



c)



d)



e)

Figura 14. Microscopía electrónica de barrido de a) KMnF_3 , b) KFeF_3 , c) KCoF_3 , d) KNiF_3 y e) KZnF_3 .

La figura 14 muestra dos imágenes para cada uno de los compuestos, la imagen del lado izquierdo corresponde a una amplificación de 1500X y la del lado derecho a una amplificación de 10000X.

En las imágenes con amplificación 1500X se observan aglomerados conformados por partículas muy finas (menores a $1 \mu\text{m}$), los tamaños de dichos aglomerados van desde a) $1.25 \mu\text{m}$ a $6.7 \mu\text{m}$; b) $1.8 \mu\text{m}$ a $6.2 \mu\text{m}$; c) $2.5 \mu\text{m}$ a $38.8 \mu\text{m}$; d) $1.2 \mu\text{m}$ a $7.5 \mu\text{m}$ y e) $2.5 \mu\text{m}$ a $13.8 \mu\text{m}$.

En todos los casos, se trata de fases homogéneas, ya que se observa un contraste uniforme para cada caso.

Comportamiento magnético.

Se midió la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente de los compuestos sintetizados utilizando el método de Gouy, en la tabla V se muestra el momento magnético obtenido para cada uno de ellos, así como el número de electrones desapareados y el tipo de desdoblamiento que presentan.

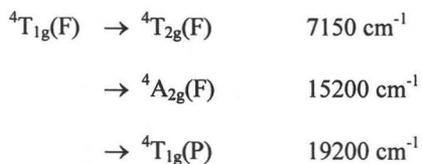
Tabla V. Propiedades magnéticas de KMfF_3 .

Compuesto	Susceptibilidad magnética (μ_{eff})	# e^- desapareados	Tipo de desdoblamiento
KMnF_3	5.06 BM	≈ 5	Alto espín
KFeF_3	4.84 BM	≈ 4	Alto espín
KCoF_3	3.79 BM	≈ 3	Alto espín
KNiF_3	2.56 BM	≈ 2	Alto espín
KCuF_3	1.62 BM	≈ 1	Alto espín
KZnF_3	-----	0	Alto espín

Estos resultados concuerdan con lo predicho por la serie espectroscópica de la teoría de campo cristalino, ya que el ión F^- es un ligante de alto espín o campo débil que desdobra poco el campo, por lo que los electrones deben encontrarse desapareados.

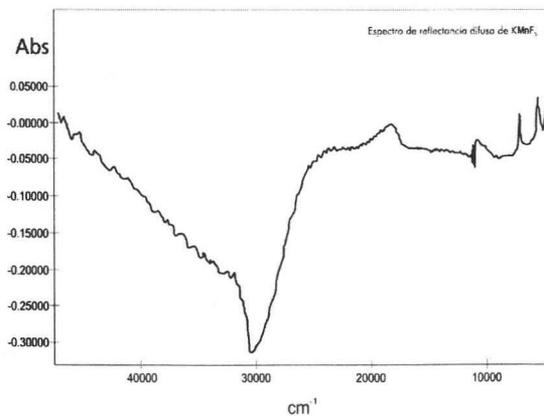
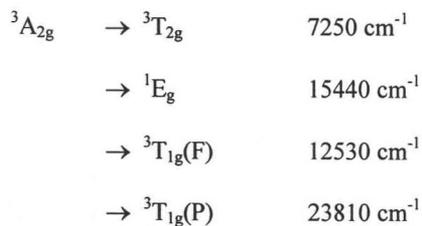
Los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible para los compuestos KMnF_3 , KCoF_3 y KNiF_3 se muestran en la figura 15.

En los compuestos anteriores, el ión metálico de transición presenta una coordinación octaédrica, por lo que se espera obtener las siguientes transiciones electrónicas:

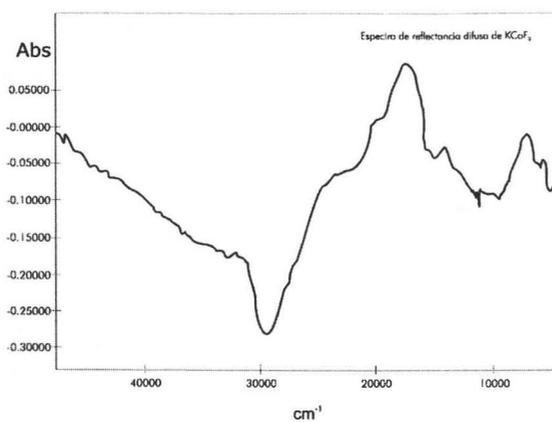


para el caso de KCoF_3 .

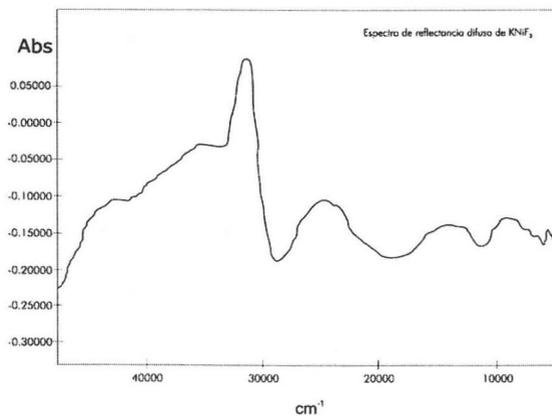
Con respecto al compuesto de níquel, se esperan las siguientes transiciones electrónicas:



a)



b)



c)

Figura 15. Espectros de reflectancia difusa para a) KMnF_3 , b) KCoF_3 y c) KNiF_3 .

Solución sólida $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.

Los difractogramas para cada uno de los compuestos de la serie de soluciones sólidas

$\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1) se muestran en la figura 16.

En la tabla VI se muestran los principales índices de Miller, distancias interplanares e intensidades de cada uno de ellos.

Tabla VI. Índices de Miller de la serie $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.

(h k l)	KZnF_3		$\text{KCo}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{F}_3$		$\text{KCo}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{F}_3$	
	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	D (Å)	I/I ₀
(1 0 0)	4.05321779	0.32	4.057345	0.33	4.060219	0.3664004
(1 1 0)	2.86612465	1	2.868976	1	2.871009	1
(1 1 1)	2.34017573	0.06	2.342509	0.06	2.344169	0.0633857
(2 0 0)	2.02664744	0.59	2.028672	0.62	2.030110	0.617882
(2 1 0)	1.81268375	0.11	1.814500	0.14	1.815785	0.1368204
(2 1 1)	1.65475707	0.30	1.656404	0.35	1.657578	0.3246586
(2 2 0)	1.43306192	0.27	1.434488	0.32	1.435504	0.2970884
(2 2 1)	1.35110527	0.03	1.352448	0.04	1.353407	0.0407112
(3 0 0)	1.35110527	0.008	1.352448	0.01	1.353407	0.010049
(3 1 0)	1.28175819	0.02	1.283045	0.13	1.283954	0.1123422
(3 1 1)	1.22211013	0.006	1.223336	0.008	1.224202	0.0095336
(2 2 2)	1.17008498	0.06	1.171255	0.09	1.172084	0.0852873
(3 2 0)	1.12418351	0.01	1.125305	0.02	1.126102	0.0180366
(3 2 1)	1.08328841	0.10	1.084371	0.14	1.085139	0.1149188

Tabla VI. Índices de Miller de la serie $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.

(h k l)	$\text{KCo}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}_3$		$\text{KCo}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$		KCoF_3	
	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	D (Å)	I/I ₀
(1 0 0)	4.062901	0.28	4.064162	0.39	4.06862618	0.26
(1 1 0)	2.872905	1	2.873796	1	2.87701378	1
(1 1 1)	2.345717	0.11	2.346445	0.10	2.34905758	0.13
(2 0 0)	2.031451	0.66	2.032081	0.67	2.03433993	0.66

(2 1 0)	1.816985	0.10	1.817549	0.13	1.8195529	0.11
(2 1 1)	1.658672	0.32	1.659187	0.32	1.66101618	0.36
(2 2 0)	1.436453	0.32	1.436898	0.30	1.43850145	0.36
(2 2 1)	1.354300	0.03	1.354721	0.04	1.35622635	0.03
(3 0 0)	1.354300	0.007	1.354721	0.01	1.35622635	0.009
(3 1 0)	1.284802	0.12	1.285201	0.11	1.28663149	0.12
(3 1 1)	1.225011	0.01	1.225391	0.01	1.22674412	0.01
(2 2 2)	1.172858	0.09	1.173222	0.08	1.1745213	0.10
(3 2 0)	1.126846	0.01	1.127196	0.01	1.12845092	0.01
(3 2 1)	1.085856	0.12	1.086193	0.12	1.08739672	0.15

La figura 17 muestra la variación de los parámetros de red con respecto a x. En esta figura se puede observar que la variación de a_0 respecto a x es prácticamente lineal puesto que el KZnF_3 y el KCoF_3 son compuestos isoestructurales y los radios iónicos de Zn^{2+} y Co^{2+} son 0.89 Å y 0.88 Å respectivamente, es decir, varían en tan solo 0.01 Å entre ellos.

Esta diferencia de radios mucho menor al 15% y el hecho de que ambos compuestos sean isoestructurales, da como resultado la formación de soluciones sólidas sustitucionales continuas.

Para calcular la densidad teórica, se tomó en cuenta la composición obtenida mediante el refinamiento de Rietveld, dichas composiciones se muestran en la tabla VII, junto con los valores de densidad, parámetros de red y los factores R.

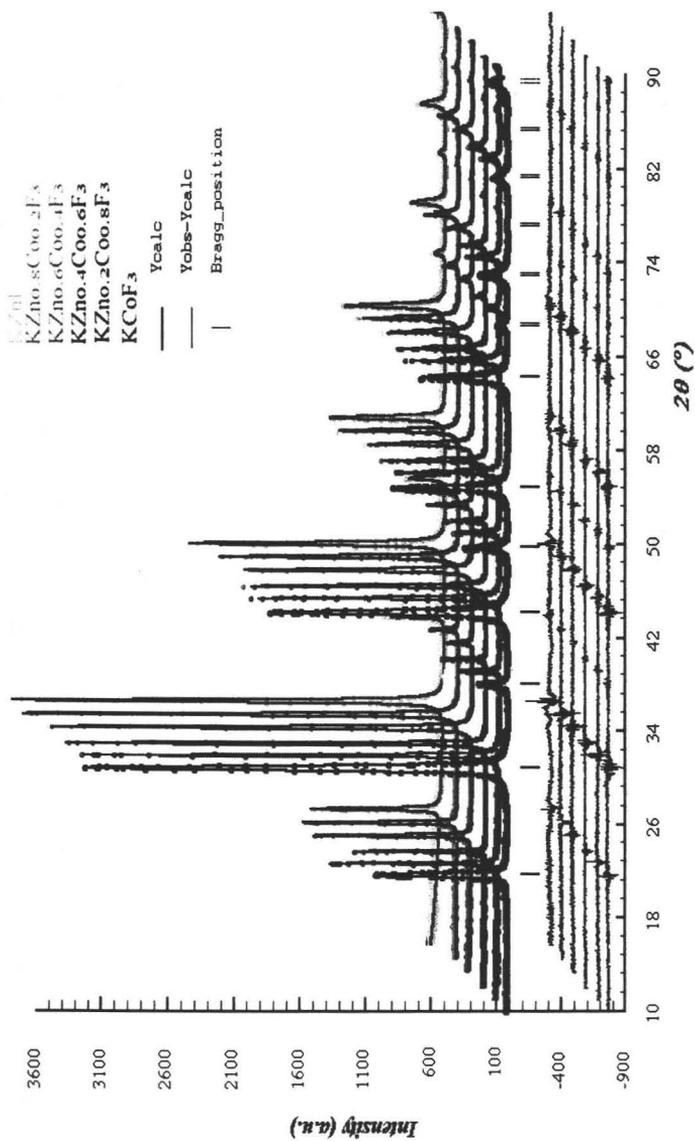


Figura 16. Difractogramas de rayos-X para la serie $KCo_xZn_{1-x}F_3$.

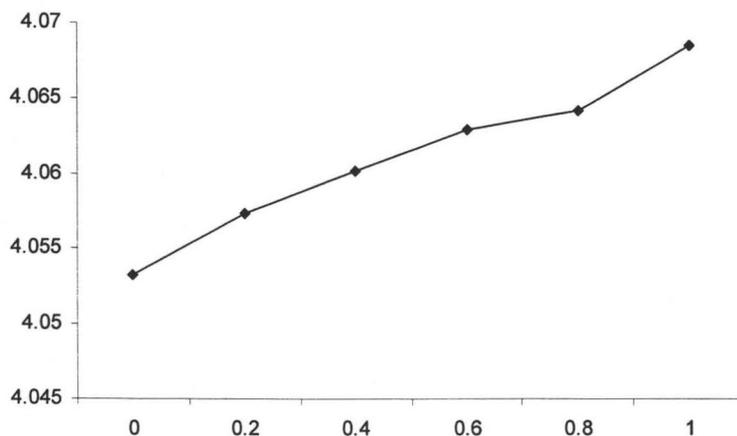


Figura 17. Variación del parámetro de red a_0 con respecto a x .

Tabla VII. Refinamiento de Rietveld para $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.

Compuesto	Composición refinamiento	a_0 (Å)	Densidad exp. (g/cm^3)	Densidad teo. (g/cm^3)	Rp; Rwp; χ^2
KZnF_3	KZnF_3	4.0532	4.0126	4.026	10.4; 17.5; 1.39
$\text{KCo}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{F}_3$	$\text{KCo}_{0.164}\text{Zn}_{0.835}\text{F}_3$	4.0573	3.9602	4.006	13.2; 21.8; 1.30
$\text{KCo}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{F}_3$	$\text{KCo}_{0.425}\text{Zn}_{0.574}\text{F}_3$	4.0602	3.8647	3.935	10.5; 18.7; 1.49
$\text{KCo}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{F}_3$	$\text{KCo}_{0.612}\text{Zn}_{0.387}\text{F}_3$	4.0629	3.8724	3.897	9.74; 17.9; 1.33

RESULTADOS

$\text{KCo}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{F}_3$	$\text{KCo}_{0.825}\text{Zn}_{0.174}\text{F}_3$	4.0642	3.8410	3.860	10.0; 17.8; 1.18
KCoF_3	KCoF_3	4.0685	3.8145	3.821	21.9; 22.0; 1.74

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron mediante una reacción de coprecipitación los compuestos KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , KCuF_3 y KZnF_3 .
- Todos los compuestos adoptan una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial Pm-3m , con excepción de KCuF_3 , que presenta una estructura tetragonal con grupo espacial I4/mcm .
- El compuesto KCuF_3 , presenta una distorsión de Jahn-Teller, mostrando en su estructura octaedros distorsionados.
- Se sintetizó por el mismo método utilizado para la síntesis de KMF_3 , la serie de soluciones sólidas $\text{KCo}_x\text{Zn}_{1-x}\text{F}_3$.
- Se encontró que la serie de soluciones sólidas es continua para todo el intervalo de x .
- Para la formación de la solución sólida se propone un mecanismo de sustitución directa de los iones de Zn^{2+} por los iones de Co^{2+} .
- Los momentos magnéticos obtenidos para los compuestos KMF_3 , coinciden con el número de electrones desapareados en cada uno de ellos.
- Los resultados de Dispersión de Energía de Rayos X revelan la presencia únicamente de los elementos que componen cada uno de los compuestos, mostrando la pureza de los mismos.

APÉNDICE

6.1. Generalidades.

Espectro electromagnético.

Las ondas electromagnéticas cubren un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencias. Las hay desde aquellas con λ de varios kilómetros hasta aquellas con λ del orden de picómetros (10^{-12} m).

En la figura 18 se observa el espectro electromagnético, donde se puede observar el intervalo de longitudes de onda que abarca cada tipo de radiación.

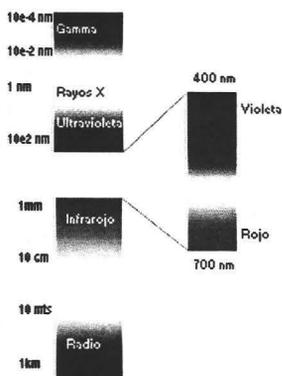


Figura 18. Espectro electromagnético

Por la información que proporcionan para la elucidación de estructuras moleculares, las radiaciones de radiofrecuencia, infrarroja, ultravioleta y los rayos-X son las más comúnmente empleadas.

Los análisis espectroscópicos que de ellas se derivan tienen la ventaja de requerir de muy poca cantidad de muestra y, en la mayoría de los casos, si se desea puede recuperarse el compuesto, ya que se trata de técnicas no destructivas.

6.2. Rayos-X

Los rayos-X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895, y los nombró así debido a su naturaleza desconocida. Sólo se conocía que a diferencia de la luz ordinaria, son imperceptibles al ojo humano, y al igual que la luz, alteran las películas fotográficas. Se observó además que eran mucho más penetrantes que la luz, logrando atravesar fácilmente el cuerpo humano, madera, algunos cuerpos de metal y ciertos objetos opacos a la luz visible.

Posteriormente, cuando se conoció que esta radiación presenta el fenómeno de difracción y se determinó su longitud de onda (alrededor de 1 \AA), se comenzó a utilizar para estudiar la estructura interna de ciertos materiales.

El primero en hacer esto fue el físico alemán von Laue en 1912, quien propuso que, si los cristales se encuentran formados por átomos espaciados entre sí de manera regular y dichos átomos pueden actuar como centros de dispersión para los rayos-X, y además de esto, las distancias interatómicas en los cristales son del orden de Amstrongs, es decir, similares a la longitud de onda de los rayos-X, entonces era posible difractar los rayos-X cuando atravesaran los cristales.

Esta teoría se probó al realizar un experimento en el cual, se hizo pasar un haz de rayos-X a través de un cristal de sulfato de cobre. Frente a este, se colocó una película fotográfica para captar los rayos que fueran difractados. Los resultados de este experimento demostraron claramente que los rayos-X son difractados por los átomos presentes en el cristal de sulfato de cobre.

A partir de estos resultados, se empezó a estudiar más a fondo la interacción de los rayos-X con los cristales, y dos físicos ingleses, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg resolvieron las

estructuras de NaCl, KCl, KBr y KI, las cuales presentan una estructura tipo cloruro de sodio; estas fueron las primeras determinaciones de estructuras cristalinas completas^[14,15].

6.2.1. Generación de rayos-X.

Los rayos-X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Los equipos que se utilizan para producir los rayos-X son relativamente sencillos. Disponen de un generador de alta tensión de unos 50,000

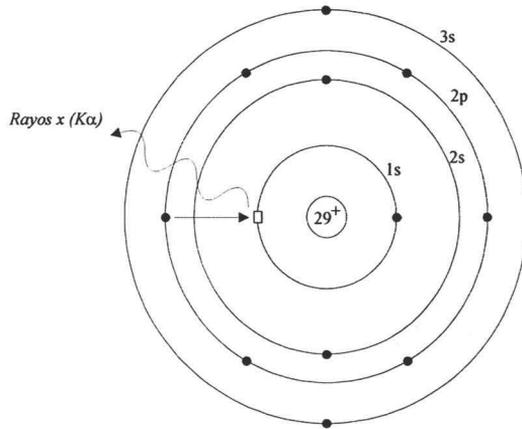


Figura 19. Representación esquemática de la generación de rayos-X a nivel atómico.

voltios, que se suministra al llamado tubo de rayos-X, que es realmente donde se produce la radiación.

Esos 50 kV se suministran como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje) y un metal puro

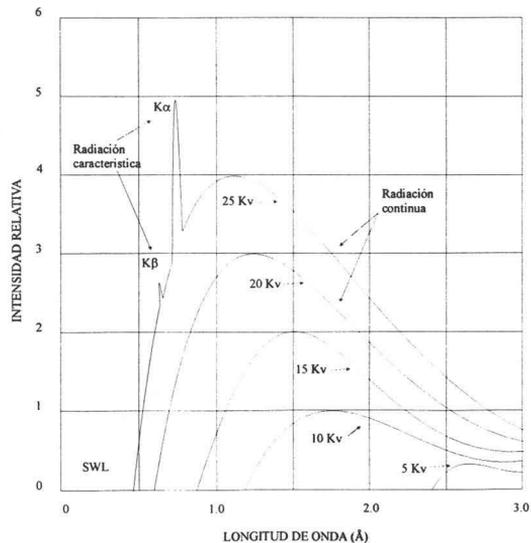


Figura 20. Espectro continuo y radiación característica de rayos-X.

(normalmente cobre o molibdeno). Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía.

Este es un proceso en el que se genera mucho calor, por lo que los tubos de rayos-X deben estar muy refrigerados.

El restablecimiento energético del electrón que se excitó, se lleva a cabo con emisión de rayos-X con una frecuencia que corresponde exactamente al salto de energía concreto (cuántico) que necesita ese electrón para volver a su estado inicial, figura 19. Estos rayos-X tienen por tanto una longitud de onda concreta y se conocen con el nombre de radiación característica. La radiación característica más importantes es la llamada línea $K\alpha$, donde los electrones caen a la capa más interior del átomo. Sin embargo, además de estas longitudes de onda concretas, se produce también todo un espectro de longitudes de onda muy próximas entre sí y que se denomina radiación continua, debido al frenado por el material, de los electrones incidentes (figura 20).

6.2.2. Difracción de rayos-X.

Los rayos-X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas.

W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg plantearon que si en los cristales hay un ordenamiento periódico de los átomos que lo componen, es posible suponer planos de átomos adyacentes unos de otros.

En la figura 21 se muestra muy esquemáticamente una familia de planos, representada por puntos reticulares que se encuentran a una distancia d uno de otro.

También se muestran los rayos 1, 1' y 2, 2'; incidentes y difractados respectivamente.

De la figura se observa

claramente que el ángulo θ

formado entre 1 y 1' es el mismo

ángulo que el formado por los

rayos 2 y 2' y los planos. Este

ángulo θ se conoce con el

nombre de ángulo de Bragg.

Para que se pueda observar el

fenómeno de difracción, es

necesario que los haces 11' y 22'

se encuentren en fase, ya que de lo

contrario, las difracciones se anularían unas a otras.

W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg propusieron una expresión matemática muy sencilla

utilizando el modelo que se muestra en la figura 21.

Para que el haz 11' y el haz 22' se encuentren en fase, este último tiene que recorrer una

distancia xyz , la cual debe ser igual a un número entero de longitudes de onda; por lo tanto

la distancia interplanar d y el ángulo θ están relacionados con la distancia xy y yz por:

$$xy = yz = d \sin \theta ,$$

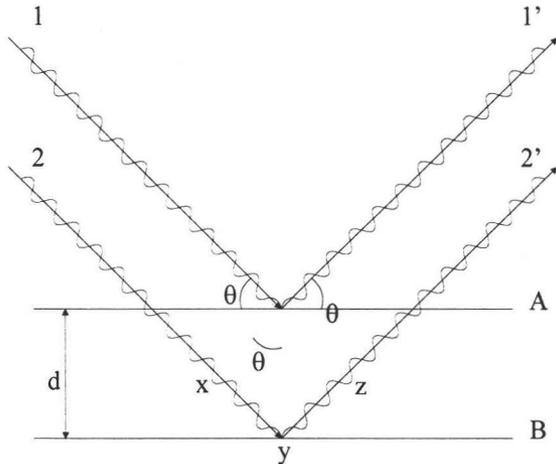


Figura 21. Deducción de la ley de Bragg.

entonces:

$$xyz = 2dsen\theta$$

y como

$$xyz = n\lambda,$$

tenemos que:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

donde n es un número entero de longitudes de onda; λ es la longitud de onda; d es la distancia entre planos adyacentes A y B; θ es el ángulo de incidencia y de reflexión de los rayos-X.

En términos geométricos, podemos decir que el cristal se comporta como un conjunto de espejos, habiendo una familia de estos por cada serie de planos cristalinos paralelos. La radiación incidente se refleja especularmente en cada familia (es decir, con ángulos de incidencia y de reflexión iguales). La única diferencia con los espejos normales es que los haces son reflejados (difractados) solamente cuando llegan al espejo formando el ángulo “correcto”, es decir, el ángulo de Bragg θ .

6.2.3. Refinamiento de estructuras.

La técnica de refinamiento de estructuras es de suma importancia para la determinación de las estructuras cristalinas, ya que nos brinda información acerca de nuestro cristal, como son: los parámetros de la estructura cristalina, posiciones atómicas, etc. Esta información es básica para interpretar las propiedades del material. Por ejemplo, la dureza de un material depende del tamaño del cristal y de la concentración de las fases involucradas^[22]. El color

de un pigmento con estructura de espinela depende de la ocupación de los sitios con entornos locales tetraédricos u octaédricos^[23]. Las propiedades semiconductoras del dióxido de titanio dependen de la concentración de sus diferentes formas alotrópicas^[24]. La temperatura de transición en los superconductores de alta temperatura depende de la concentración de oxígeno en las cadenas, la que se produce por un cambio en la relación entre los parámetros de su red cristalina^[25].

En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados y forman arreglos regulares^[26]. Estos arreglos se caracterizan por tener simetría translacional, es decir: existe una unidad mínima tridimensional con la que se puede generar todo el cristal mediante traslaciones. Esta unidad mínima es la llamada celda unitaria, y está compuesta por los diferentes átomos que forman el material. La distribución de los átomos en esta celda unitaria generan las simetrías que caracterizan a la fase cristalina^[27].

Las distancias entre átomos en la celda unitaria son de tan solo algunas fracciones de nanómetro.

Distancias de solo unas fracciones de nanómetro también se observan en otros sistemas físicos; por ejemplo, en un haz de rayos-X, de electrones o de neutrones térmicos^[28,29]. Para describir el movimiento de estos sistemas y su distribución espacial después de interactuar con la materia se les asocia una longitud de onda que tiene las dimensiones de algunas fracciones de nanómetro.

Cuando un haz de rayos-X, electrones o neutrones térmicos, pasan a través de un material cristalino, su distribución espacial cambia; esto es porque tanto el material como el haz tienen distancias características de dimensiones similares. Cuando los rayos-X, electrones o neutrones, pasan a través de una muestra cristalina, parte de ellos no interactúa con los átomos (se siguen de frente como si no existiera el material), otros son absorbidos, y el

resto es difractado elásticamente, es decir, sin pérdida de energía, solo cambian su dirección de movimiento. Esta última fracción de rayos-X, electrones o neutrones son los que tienen información sobre la distribución de los átomos en el sistema que se estudia^[30].

La distribución de las partículas difractadas no es uniforme en el espacio. Su distribución es discreta: hay regiones en donde se concentran, alternadas con regiones de intensidad casi nula^[31]. Esta distribución discreta está ordenada con una regularidad que está relacionada con el orden espacial de los átomos que la originaron. Si el detector de las partículas difractadas es una esfera, con una muestra de un solo cristal (monocristal) en su centro, entonces sobre la esfera se marcarán una serie de puntos ordenados regularmente. Si el detector es una placa plana perpendicular a la trayectoria del haz incidente de las partículas, entonces sobre la placa se marcarán los puntos con una distribución regular.

Estas distribuciones de rayos-X, electrones o neutrones, difractados son las que se emplean para estudiar la distribución atómica en los materiales cristalinos. Esta técnica se emplea también para estudiar materiales amorfos y líquidos, a pesar de que en este caso los átomos no están ordenados^[30].

Los materiales cristalinos pueden constar de un solo cristal (monocristales) o de muchos cristales (policristalinos) que tienen dimensiones de algunos micrómetros o de algunos nanómetros; esto depende de la historia de preparación de la muestra. Cuando el material consta de un solo cristal, su difractograma de rayos-X es un conjunto de puntos. Esta técnica se conoce como difracción de un solo cristal^[30-32]. Cuando el material es policristalino (que tiene muchos cristales), sus cristales se encuentran orientados al azar y el difractograma en este caso no es un conjunto de puntos discretos, sino que por cada uno de los puntos en el caso del monocristal se genera un círculo con un radio que corresponde

a la distancia entre el centro del difractograma y la posición del punto de difracción. Este último caso se conoce como difracción de rayos-X por el método de polvos^[30,32].

Desde el descubrimiento de la difracción de rayos-X por materiales cristalinos por M. von Laue^[33], se aplicó esta técnica para caracterizar las diferentes fases presentes en un material^[34]. Lo primero que se descubrió es que a cada fase cristalina corresponde un solo difractograma de rayos-X. Con esto, la cristalografía, rama que estudia los arreglos cristalinos en los sólidos, tuvo (y tiene) un gran desarrollo. Una de las primeras tareas de los cristalógrafos fue la de obtener la cristalografía de las fases cristalinas.

Obtener la cristalografía de una fase significa determinar su celda unitaria y la distribución de los átomos en ella. Para casi todas las fases cristalinas conocidas ha sido posible determinar su estructura cristalina, y en los casos en que esto no ha sido posible, se consideran problemas abiertos que están en espera de solución. La determinación de la estructura cristalina se facilita cuando la muestra es un monocristal^[35] en cuyo caso han sido desarrolladas diferentes técnicas; algunas de las cuales han sido aplicadas con éxito aún para muestras policristalinas^[36].

Con el conocimiento generado sobre la estructura cristalina de las diferentes fases se han desarrollado bases de datos que hoy en día se usan para la identificación de las fases presentes en cualquier material. Cuando se obtiene una nueva fase, sin embargo, siempre habrá cristalógrafos con interés de determinar su estructura cristalina.

Una vez que la estructura cristalina de una fase es conocida, existe el interés de analizar su evolución con el tratamiento térmico o con otros parámetros que la modifiquen. Conocer esta evolución es importante porque de ello dependerá entender muchas de las propiedades de los materiales en donde la fase se encuentra inmersa. Como efecto del tratamiento térmico, los parámetros de red, que definen las dimensiones de la celda unitaria, pueden

modificarse ligeramente, o las posiciones de los átomos en la celda unitaria, o la ocupación de los diferentes sitios, generando vacancias. Todos estos pequeños cambios pueden determinarse refinando la estructura cristalina.

Para refinar una estructura cristalina se procede de la manera siguiente:

- a) Se obtiene el difractograma de rayos-X de la muestra que se está analizando.
- b) En seguida, se identifican todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas.
- c) Con esta información cristalográfica, que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental.
- d) Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima.

6.3. Microscopía Electrónica.

La microscopía electrónica, es un método analítico instrumental esencialmente no destructivo, que permite conocer la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas (del orden de unos pocos micrones), sin necesidad de alterar el estado original del material a analizar.

Existen dos tipos de Microscopios: el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento fundamental para el estudio de la morfología y el tamaño de los materiales. También puede ser complementario con algunas técnicas de análisis químico elemental, mediante la técnica de análisis de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS), haciendo de este instrumento una herramienta muy poderosa para el análisis elemental de una amplia gama de materiales.

Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Un microscopio electrónico usa un emisor similar a un bulbo para producir electrones, llamado filamento, el cual es una pieza de alambre hecho generalmente de tungsteno o hexaborano de lantano, siendo el más común el cañón de alambre de tungsteno. Así, el filamento es un lazo de tungsteno el cual funciona como cátodo. Un voltaje es aplicado al filamento, causando que éste se caliente, de manera que no sólo proporciona luz, sino

también electrones. La carga de electrones es producida en la parte superior del microscopio por el calentamiento del filamento. El ánodo, positivo con respecto al filamento, provoca fuerzas potencialmente atractivas para los electrones, lo que origina que éstos se aceleren hacia el ánodo, de manera que bajan por la columna hacia la muestra. El haz de electrones, el cual sigue una trayectoria vertical a través de la columna del microscopio, pasa a través de un conjunto de lentes magnéticas las cuales enfocan y dirigen el haz hacia la muestra. Una vez que este haz de electrones golpea a la muestra, otros electrones llamados retrodispersados o secundarios son expulsados de la muestra. Los detectores colectan a estos electrones secundarios y los convierten en una señal eléctrica, la cual es enviada a una pantalla, produciendo una imagen clara de la muestra.

Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).

Cuando un haz de electrones de un Microscopio electrónico de barrido entra en contacto con la superficie de una muestra, una de las señales emitidas son los rayos-X, mediante la colección y análisis de las energías de esos rayos-X, se puede formar un espectro de energía. La posición de los picos, a lo largo de la escala de energía, permite identificar a los elementos presentes en la muestra, mientras que las áreas integrales de los picos pueden darnos los porcentajes de concentración de cada uno de estos elementos. Después de la aplicación de factores de corrección apropiados, con este método todos los elementos con número atómico por encima del litio pueden ser detectados, además, con una adquisición de datos en un tiempo de alrededor de 100 s todos los elementos constituyentes de la muestra, con concentraciones $> 0.5 \%$ en peso, pueden ser analizadas.

REFERENCIAS

1. Evans, R. C. *An Introduction to Crystal Chemistry*. 2a. Ed. United Press, Londres (1976).
2. Hannay, N. B. *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. I, Plenum Press N.Y. (1975).
3. Khurana, A. *Physics Today*, april, 17-23 (1987).
4. V. W. Goldschmidt, *J. Math. Naturvid. Klass 2*, 97 (1926).
5. H. F. McMurdie, J. de Groot, M. Morris, H. E. Swanson, Crystallography and preparation of some $ABCl_3$ compounds, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 37A (6) (1969) 621.
6. L. Liang et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 855-860, (2004).
7. A. W. Sleight, J. L. Gillson, and P. E. Bierstadt, *Solid State Commun.* 17, 27 (1975).
8. R. L. Martin, R. S. Nyholm and N. C. Stephenson, *Chem. and Ind.* 1956, 83.
9. J. Edward and R. D. Peacock, *J. Of Chem. Soc.* 829, (1959).
10. J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 3, 803-806, 807-813 (1935).
11. J. E. Huheey, *Química Inorgánica*. Oxford University Press, (1997).
12. R. H. Langley, C. K. Schmitz and M. B. Langley, *J. of Chem. Educ.*, 7, 61 (1984).
13. J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
14. S. Asbrink and A. Waskowska, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 31, 747-755, (1994).
15. N. Miyata, K. Tanaka and F. Marumo, *Act. Cryst. B*, 39, 561-564, (1983).
16. N. Miyata, K. Tanaka and F. Marumo, *Act. Cryst. B*, 37, 545-548, (1981).
17. N. Miyata, K. Tanaka and F. Marumo, *Act. Cryst. B*, 39, 557-561, (1983).

18. R. H. Buttner, E. N. Maslen and N. Spadaccini, *Act. Cryst. B*, **46**, 131-138, (1980).
19. E. N. Maslen and N. Spadaccini, *Act. Cryst. B*, **49**, 632-636, (1993).
20. (c) 1989-1998 C.Boudias & D.Monceau. The crystallographic software for research and teaching Ca.R.Ine. Crystallography 3.1
21. M. H. Whangbo and H. J. Koo, *Solid State Science*, **4**, 335-346, (2002).
22. W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering*, Tercera edición, John Wiley & Sons, Nueva York, E.U.A., 1994.
23. K. Nassau, *The physics and Chemistry of Color*, John Wiley & Sons, Nueva York, E.U.A., 1983.
24. M. Grätzel, *MRS Bull.* **18** (11), 61 (1993).
25. J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
26. C. Kittel, *Introduction to the Solid State Physics*, séptima edición, John Wiley & Sons, Nueva York, E.U.A., 1996.
27. *International Tables for Crystallography Vol. A, Space Group Symmetry*, segunda edición, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Holanda 1989.
28. R. Eisberg, R. Resnick, *Física Cuántica*, Editorial Limusa, México, 1978.
29. J. Azorín Nieto, *Introducción a la Física Nuclear*, Ediciones Cientificas AZVEG, México D.F., México, 1997.
30. B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading Mass. E.U.A., 1969.
31. L. V. Azároff, R. Kaplow, N. Kato, A. J. C. Wilson, R. A. Young, *X-ray Diffraction*, McGraw Hill Book Co., Nueva York, E.U.A., 1974.

-
-
32. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Segunda edición, John Wiley & Sons, Nueva York, E.U.A., 1974.
33. M. v. Laue. *Ann. Phys.* **41**, 971 (1913).
34. W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 43 (1913).
35. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **46**, 467 (1990).
36. C. Giacovazzo, *Acta Crystallogr. A* **52**, 331 (1996).