



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**
FACULTAD DE QUÍMICA
INSTITUTO DE FÍSICA
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

“Modelo estructural para $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ obtenido a través de relaciones de simetría entre grupos espaciales”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. Nelly del Carmen Flores Sánchez

TUTOR: Dr. Lauro Bucio Galindo
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM
MÉXICO D.F. MAYO, 2014



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad de aprender cada día algo nuevo, sorprendente y maravilloso.

Al doctor Lauro Bucio, por su tiempo, dedicación y paciencia. Por todo lo que he aprendido a su lado. Simplemente un excelente investigador y persona.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con el número de becario 408576 para el desarrollo de este proyecto de investigación.

A los sinodales por las valiosas aportaciones, comentarios y el tiempo invertido en la revisión minuciosa del escrito.

Al investigador emérito por la UNAM, Dr. Roberto Escudero Derat del Instituto de Investigación en Materiales, por haber realizado personalmente las mediciones de susceptibilidad magnética.

A la Dra. Pilar Ortega Bernal por las mil y un cosas que he aprendido y sigo aprendiendo de ti.

A mis compañeros del laboratorio de Metalurgia del Instituto de Física, UNAM.

A mi familia, por la comprensión, compañía y apoyo en todo momento, en especial a mi madre Lourdes Sánchez Borges y pequeñas hermanas Edna y Marina. Aquellas personas que compartieron la mayor parte del tiempo conmigo durante la escritura de este documento, en especial, la Q.A. Daniela Mondragón Cervantes, por su invaluable amistad, y al pianista José Salum Greco, por el tiempo maravilloso que compartimos.

Al universo y más...Gracias.

El siguiente proyecto de investigación, se desarrolló en las instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Laboratorio de Metalurgia.

Índice

Capítulo I	1
<i>Introducción</i>	
Capítulo II.....	4
<i>Simetría y Cristalografía</i>	
Capítulo III.....	16
<i>Estructura cristalina de la Thortveitita</i>	
Capítulo IV	27
<i>Magnetismo y tipos de enlace</i>	
Capítulo V	34
<i>Difracción de rayos x y método de Rietveld</i>	
Capítulo VI	41
<i>Desarrollo experimental</i>	
Capítulo VII	47
<i>Resultados y discusión</i>	
Capítulo VIII	78
<i>Conclusiones</i>	

Introducción

Este trabajo de investigación, se encuentra enfocado al desarrollo de estrategias, para la resolución de estructuras cristalinas de compuestos químicos presentes en muestras sólidas, prácticamente de cualquier origen: sintéticas, minerales, procedente de fármacos o arqueológicas, por mencionar algunas. Considerando que los datos experimentales de éstas se obtendrán a través de difracción de rayos X.

Uno de los objetivos principales ha sido la obtención del compuesto $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$, lo cual, se logró a través del método de síntesis en estado sólido convencional, realizando ensayos donde se determinaron los tiempos y temperaturas adecuadas para un tratamiento térmico efectivo, así como las condiciones experimentales necesarias para obtener dicho compuesto, aún no reportado en la literatura.

Se ha encontrado que existen compuestos con la fórmula FeRGe_2O_7 , que presentan estructuras del tipo thortveitita, en este caso se eligió el elemento escandio, es decir $\text{R} = \text{Sc}$, debido a que su estado de oxidación $3+$, se mantiene estable al someterlo a altas temperaturas, y a que se encuentra dentro de los límites de radios iónicos correspondientes con los átomos que han sido sustituidos en esa posición. Este nuevo compuesto se añade a la ya extensa lista de compuestos con la forma: $\text{A}_2\text{C}_2\text{X}_7$ o bien ABC_2X_7 pertenecientes a la familia de los llamados pirogermanatos, que presentan estructura thortveitita o tipo thortveitita, los cuales han sido de interés en los últimos años, debido a la amplia variedad de propiedades físicas que han presentado. Una de las más comunes, la luminiscencia que se ha encontrado principalmente en los fosfatos que se encuentran coordinados con compuestos pertenecientes a la familia de los actínidos o lantánidos, ya que para es necesario que exista un elemento activador que contenga electrones libres en los orbitales atómicos $3d$ o $4f$. Estos compuestos pueden ser utilizados como lámparas fluorescentes, pantallas intensificadoras de rayos X, televisores a color entre algunas otras. En el caso específico de los germanatos que contienen tierras raras se puede encontrar que tienen aplicaciones en el área de radio electrónica, o en la construcción de láseres.

También se han encontrado comportamientos ferromagnéticos, antiferromagnéticos, algunos de ellos se comportan incluso como dieléctricos.^[1]

Para la determinación de los parámetros estructurales se ha tomado como punto de partida, la estructura cristalina del compuesto $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es decir el grupo espacial No. 12 perteneciente al sistema monoclinico $C12/m$ centrosimétrico; así que se revisaron las relaciones grupo-subgrupo determinadas por cristalografía y que se encuentran explícitas en el tomo A1 de las tablas cristalográficas^[2].

Se construyó el árbol de Bärnighausen correspondiente en donde se observan a detalle las operaciones de simetría, las posiciones atómicas y parámetros de red ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). El resultado es una aproximación (que como se verá a lo largo del trabajo) muy útil cuando se pretende resolver estructuras cristalinas, que no son isoestructurales con ninguna de las estructuras tipo encontradas en los compuestos pertenecientes a la familia que ha sido tomada como referencia (en este caso la de las thortveititas), o simplemente no se cuenta con información precisa acerca del contenido de las muestras.

Por otro lado ya que el comportamiento magnético se encuentra directamente relacionado con la estructura cristalina, se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética χ en función de temperatura T , aplicando un campo magnético externo de 0.1 T principalmente para extraer información acerca de la influencia que tiene el arreglo cristalino en el comportamiento de los momentos de espín pertenecientes a los átomos de Fe, que presentan propiedades ferromagnéticas cuando se encuentra como Fe^0 .

Se encontró que el comportamiento de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ es el de un paramagneto, hecho que concuerda con las distancias de enlace Fe-Fe encontradas a través del ajuste por el método de Rietveld, que se encuentran en un orden mayor a 5Å , a éstas distancias es poco probable que exista un acomplamiento magnético directo entre los momentos dipolares asociados a los iones de Fe^{3+} y tampoco a través de un acomplamiento indirecto por iones diamagnéticos o electrones itinerantes. Éstos experimentos se llevaron a cabo en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica SQUID (Superconducting Quantum interference Devices).

A lo largo del texto también se encontrarán conceptos básicos sobre simetría, cristalografía y magnetismo, que contribuyen a la comprensión de los resultados encontrados.

Bibliografía

- [1] L. Bucio et al, Res. Adv. In Chemistry of materials, 1, (2003)
- [2] International Tables for Crystallography (2006). Vol. A1, Maximal subgroups of space group 12, pp. 106–108.

Simetría y cristalografía

En este capítulo habrá una breve descripción acerca de la simetría geométrica, ya que es de suma importancia para la comprensión de las redes cristalinas, así como una descripción de la información contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Un cristal es un sólido en el que los átomos que lo constituyen, se encuentran ordenados regularmente en el espacio. Los cristales se caracterizan por la repetición periódica de las posiciones de los átomos que los forman, donde éstos se encuentran unidos por múltiples fuerzas de enlace. A diferencia de ellos, los sólidos sin este orden de largo alcance se denominan vidrios o amorfos.^[1]

En una primera aproximación gráfica, los átomos se consideran como esferas rígidas, donde su tamaño se estimará a partir de la configuración electrónica de cada uno, incluso los iones poliatómicos pueden adecuarse a contornos esféricos cuando su geometría es muy simétrica, tetraédricos, octaédricos, cúbicos.

En los cristales se presentan fenómenos de isomorfismo (diferentes composiciones e igual estructura) y de polimorfismo (un mismo compuesto con diferentes estructuras cristalinas como el SiO₂ en forma de cuarzo, tridimita o cristobalita).

Para describir un cristal, habrá que identificar la disposición de los átomos que constituyen la “unidad fundamental” conocida como celda unitaria o celda unidad. Así, para fijar y clasificar con exactitud todas las posibles estructuras cristalinas, se definen, la forma, las posiciones atómicas, tamaño y simetría puntual para cada celda unitaria.

Una celda unitaria definida en 3 dimensiones siempre estará asociada a un paralelepípedo definido por tres vectores denominados a , b y c así como tres ángulos asociados α , β y γ como se observa en la figura 2.1.

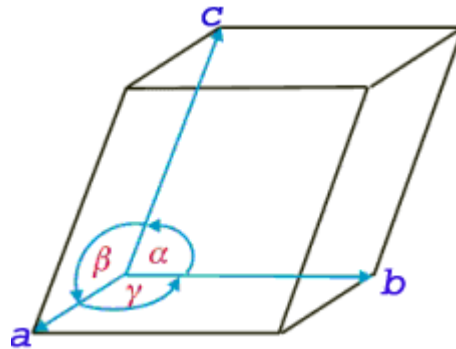


Figura 2.1. Paralelepípedo representando a , b , c , α , β y γ .

Existen siete paralelepípedos distintos que pueden generar mediante traslación cualquier patrón repetitivo en tres dimensiones, siempre que cumplan con la propiedad de llenar todo el espacio y los requisitos mínimos de simetría (que son particulares para cada sistema cristalino).

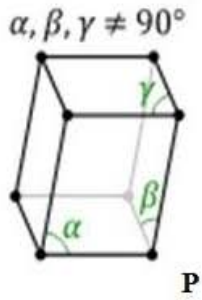
Los cristales se clasifican justamente en estos siete sistemas cristalinos de acuerdo con la forma de la celda unitaria, los parámetros de red (a , b y c) y los ángulos (α , β y γ).

En la figura 2.2 se describen los sistemas cristalinos con sus respectivas relaciones entre longitudes y ángulos para cada sistema.

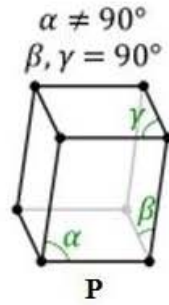
Por simetría existen cuatro tipos distintos de celdas unitarias tridimensionales o clases de red:

- Primitiva (**P**)
- Centrada en el cuerpo (**I**)
- Centrada en la cara (**A** o **B** o **C**)
- Centrada en todas las caras (**F**)

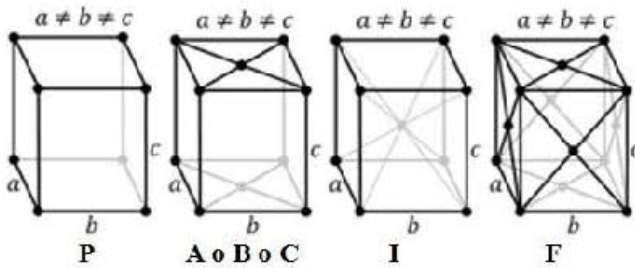
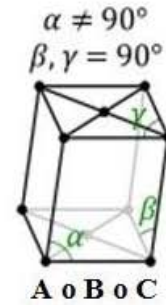
Al acoplar los siete sistemas cristalinos con las cuatro clases de red (**P**, **I**, **F**, **A** o **B** o **C**) y cumpliendo con los requisitos de simetría se generan 14 redes permitidas, llamadas redes de Bravais. (Figura 2.2)



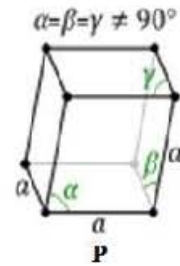
- Triclinico
- $a \neq b \neq c$
- Ninguno



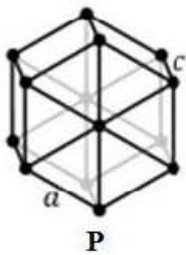
- Monoclinico
- $a \neq b \neq c$
- Un eje de rotación binario o un plano de simetría.



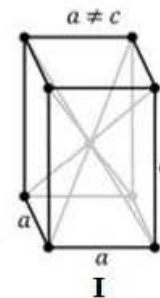
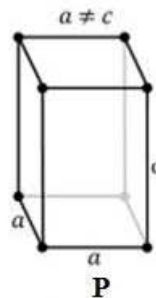
- Ortorrómbico
- $a \neq b \neq c$
- Cualquier combinación de 3 ejes de rotación binarios o 3 planos de simetría mutuamente perpendiculares.



- Trigonal
- $a = b = c$
- Un eje rotación ternario



- Hexagonal
- $a = b = c$
- Un eje de rotación senario o un eje senario impropio.



- Tetragonal
- $a = b \neq c$
- Un eje de rotación cuaternario o un eje cuaternario impropio.

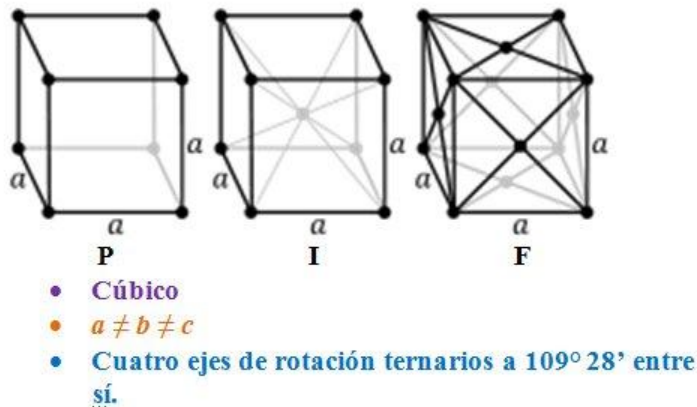


Figura 2.2. Redes de Bravais.

- Sistema cristalino.
- Celda unitaria.
- Requisitos mínimos de simetría.

Se dice que una figura, molécula o red cristalina tiene ciertos elementos de simetría y se asocian una o más operaciones de simetría a cada elemento de simetría.

Elemento de simetría: Son las entidades geométricas (puntos, líneas y planos) respecto de las cuales se realizan las operaciones de simetría.

Operación de simetría: Es un movimiento que, realizado sobre un cuerpo cualquiera, conduce a una configuración equivalente a la inicial.

Las transformaciones de simetría aplicadas a moléculas o redes cristalinas tienen la característica de no modificar las distancias y ángulos de enlace es decir son isométricas.

A continuación se describen las operaciones y elementos de simetría que pueden presentarse en figuras finitas y que son también de interés para el caso de las estructuras periódicas.

La acción de los elementos de simetría sobre una posición genera otra u otras que se designan en conjunto como posiciones equivalentes.

Plano: Reflexión

Un objeto posee un plano de simetría cuando queda dividido en dos fragmentos que son imágenes especulares (enantiómeros o de distinta quiralidad). Y un sistema coordinado derecho se convierte en izquierdo, un plano se simboliza con la letra m , y también puede relacionar dos posiciones reticulares, dichas posiciones pueden ser átomos o un conjunto de ellos que son los que constituyen un cristal.

Centro de inversión o de simetría: Inversión

Una figura posee centro de inversión si todos sus puntos tienen otros equivalentes con respecto a dicho centro, se simboliza por $\bar{1}$, de forma análoga al plano de reflexión, las posiciones relacionadas por este operador son de distinta quiralidad. Por ejemplo suponiendo que el centro de inversión se localiza en el origen, la posición equivalente de la (x, y, z) tendrá coordenadas $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ es decir los mismos valores numéricos pero negativos.

Eje de rotación: Giro

Existe un eje de simetría cuando al girar una posición un ángulo de $2\pi/n$ con respecto al eje se encuentra otra equivalente; el orden del eje es el valor de n y es un número entero. Los valores de n que son compatibles con la periodicidad reticular son: $n = 1, 2, 3, 4$ y 6 que representan giros de 360° (operación identidad) 180° , 120° , 90° y 60° respectivamente.

Eje de rotación-inversión: Giro e inversión

La acción de los ejes de rotación-inversión, es el resultado de un giro de orden n seguido de la inversión con respecto a un punto situado en el eje; no son, por tanto, dos operaciones disociables, sino una única que se define por la acción sucesiva de dichos operadores ficticios. No obstante, el eje $\bar{3}$ siempre lleva asociado un centro de simetría; esta asociación también se verifica en otros ejes de rotoinversión de orden impar que pueden aparecer en figuras finitas.

Eje rotación- reflexión: Giro y reflexión

Estos operadores consisten en la acción sucesiva e indisociable de un eje de orden n y una reflexión en un plano perpendicular al eje. Su resultado es siempre equivalente al obtenido por otros operadores de forma que no se toman en consideración en el contexto de la simetría cristalina ni tienen un símbolo específico.

Una consecuencia importante de la simetría es que las operaciones de simetría para cualquier figura molécula o red forma un grupo matemático. Lo cual nos permite emplear las propiedades de grupo como una poderosa ayuda en el cálculo y comprensión de las propiedades que presentan los sistemas.

Si existe un subgrupo H perteneciente al grupo G se le denomina subgrupo H de G si y solo si satisface los postulados de grupo siguientes:

1. G siempre será considerado como subgrupo de sí mismo
2. $H \leq G$ cuando se consideran todos los subgrupos H de G incluyéndolo.
3. $H < G$ cuando se consideran todos los subgrupos H sin incluir a G
4. Cuando se considera un grupo finito, sus subgrupos también serán finitos, sin embargo cuando se considera un grupo infinito sus subgrupos pueden ser finitos e infinitos
5. $K \subset G$ Si K es un subconjunto de elementos pertenecientes a G , éstos no necesariamente forman un grupo.

Relaciones grupo subgrupo

Nos permiten determinar trayectorias o rutas cristalográficas establecidas, proponer posibles cambios de fase y obtener información acerca de fases intermedias, a través de la construcción de las relaciones estructurales entre los distintos tipos de sistemas cristalinos, siempre tomando en cuenta que se cumplan los postulados de grupo mencionados anteriormente.

Estas relaciones entre grupos se representan en diagramas donde el grupo de más alta simetría G se coloca al inicio y debajo de él se van colocando sus subgrupos H que pueden derivarse de G reduciendo operaciones de simetría, y se van conectando a través de líneas continuas que nacen de G hacia los subgrupos H y usando en todo momento la notación de Hermann-Mauguin.

Categorías de subgrupos máximos

- Translationengleich, t

Término que viene del alemán y significa “con la misma traslación”. En estos casos la reducción de la simetría sucede a causa de la pérdida de algunos elementos de simetría, o por la reducción del orden de los ejes de rotación, que puede ser producto de una sustitución iónica por ejemplo.

En las Tablas Internacionales estos subgrupos aparecen en el bloque número **I**, y entre corchetes cuadrados se especifica el índice de reducción del subgrupo; posteriormente se indica el símbolo del grupo que resulta, se indican las operaciones de simetría que aún están presentes y por último si aparece un símbolo +, nos indica que a cada una de las coordenadas resultantes hay que sumarle una traslación.

- Klassengleich, k

Término en alemán que significa “de la misma clase”. En estos casos la reducción de la simetría se produce por un cambio en el tipo de centrado o por un aumento en el tamaño de la celda.

En las Tablas Internacionales el primer grupo se recoge en el bloque **IIa**, donde solo cambia el tipo de centrado y **IIb** donde la celda del subgrupo tiene un tamaño mayor al del grupo de referencia, en este caso se indicará la relación entre (a', b', c') y (a, b, c) , es decir, entre vectores base del grupo y vectores del grupo respectivamente. No aparecerán las operaciones de simetría que fueron conservadas.

Árboles de Bärnighausen

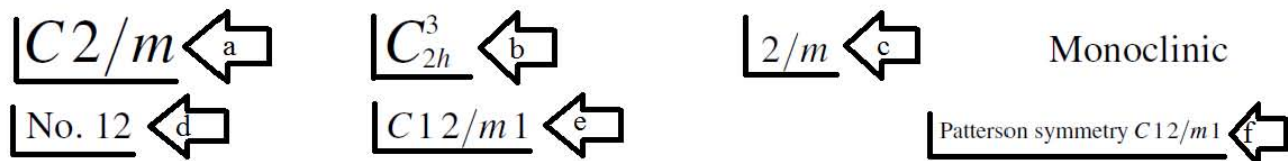
En la estructura de estas representaciones se coloca en la cima superior la estructura de simetría más alta, a la que se le denomina aristotipo, y a partir de ellas se derivan las demás estructuras.

Cada grupo espacial que aparece, presenta su tipo estructural que da información acerca de la simetría de cada uno de los átomos del sistema, así como las posiciones atómicas.

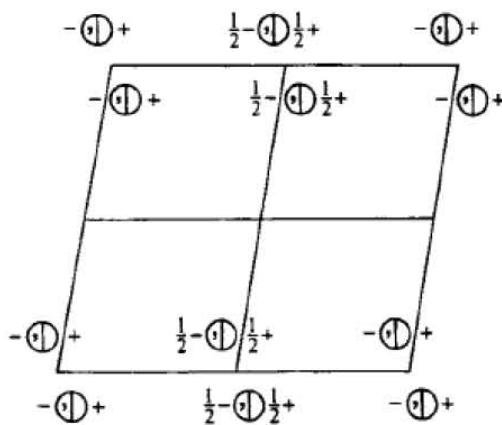
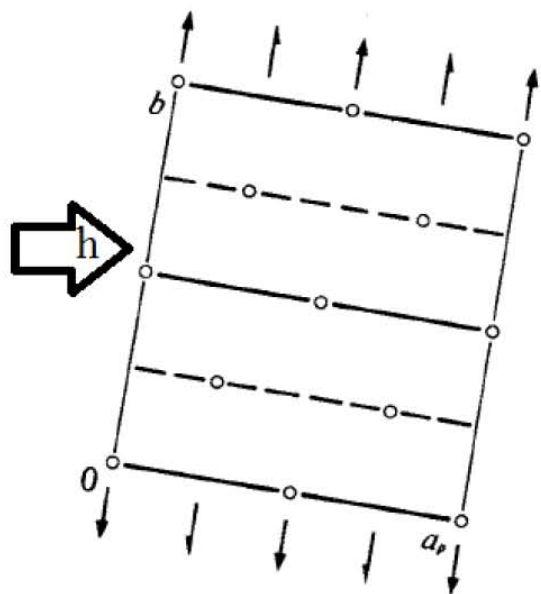
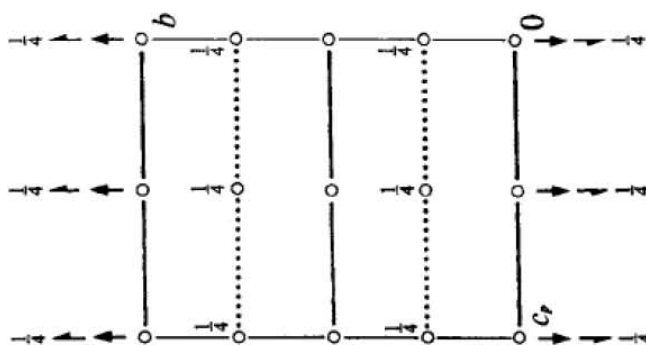
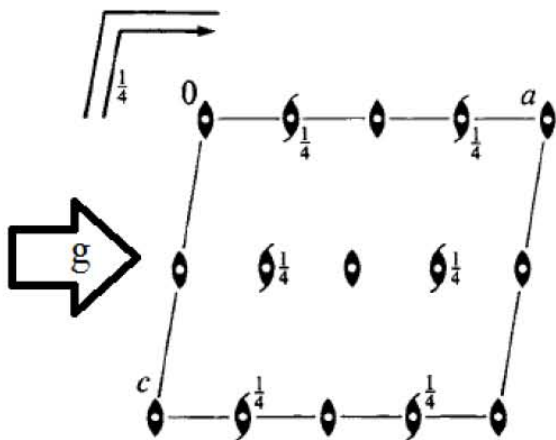
En cuanto a los datos que se dan acerca de las condiciones en que se da la transformación, se proporciona, el tipo de transformación t o k , símbolo de Hermann-Mauguin para los grupos y subgrupos, los vectores base, así como especificar si existe un cambio de origen. Esta información se puede encontrar en el volumen A1 de las Tablas Internacionales.


La importancia y practicidad al hacer este tipo análisis por Árboles de Bärnighausen, radica en que el resultado de cada transformación que se lleva a cabo es un subgrupo del grupo espacial que fue nombrado como aristotipo; así ésta herramienta permite visualizar los posibles grupos espaciales que se le pueden asignar a los miembros de una familia de compuestos como es el caso en la familia de las thortveititas, cuando se hacen sustituciones iónicas se dopa o se cambian condiciones de reacción, pueden proporcionar información básica para poder iniciar un ajuste de mínimos cuadrados de Rietveld.


A continuación se encuentra la información con respecto al grupo $C12/m$ encontrado en las tablas internacionales de cristalografía y su interpretación^[2].



UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at centre ($2/m$) 

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{4}; 0 \leq z \leq 1$ 


Symmetry operations

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

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


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

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

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

Positions		Coordinates			
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		$(0,0,0)+$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$		
8	j 1	(1) x,y,z	(2) \bar{x},y,\bar{z}	(3) \bar{x},\bar{y},\bar{z}	(4) x,\bar{y},z
4	i m	$x,0,z$	$\bar{x},0,\bar{z}$		
4	h 2	$0,y,\frac{1}{2}$	$0,\bar{y},\frac{1}{2}$		
4	g 2	$0,y,0$	$0,\bar{y},0$		
4	f $\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$		
4	e $\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},0$		
2	d $2/m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			
2	c $2/m$	$0,0,\frac{1}{2}$			
2	b $2/m$	$0,\frac{1}{2},0$			
2	a $2/m$	$0,0,0$			

Reflection conditions

General: 

$hkl : h+k=2n$
 $h0l : h=2n$
 $0kl : k=2n$
 $hk0 : h+k=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $h00 : h=2n$

Special: as above, plus

no extra conditions
 no extra conditions
 no extra conditions
 $hkl : h=2n$
 $hkl : h=2n$
 no extra conditions
 no extra conditions
 no extra conditions
 no extra conditions

Symmetry of special projections		
Along [001] $c2mm$ $a' = a_p$ $b' = b$ Origin at 0,0,z	Along [100] $p2mm$ $a' = \frac{1}{2}b$ $b' = c_p$ Origin at x,0,0	Along [010] $p2$ $a' = c$ $b' = \frac{1}{2}a$ Origin at 0,y,0
Maximal non-isomorphic subgroups		
I	[2] $C1m1 (Cm, 8)$ (1; 4)+ [2] $C121 (C2, 5)$ (1; 2)+ [2] $C\bar{1} (P\bar{1}, 2)$ (1; 3)+	← p
IIa	[2] $P12_1/a1 (P2/c, 14)$ 1; 3; (2; 4) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [2] $P12/a1 (P2/c, 13)$ 1; 2; (3; 4) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [2] $P12_1/m1 (P2/m, 11)$ 1; 4; (2; 3) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [2] $P12/m1 (P2/m, 10)$ 1; 2; 3; 4	
IIb	[2] $C12/c1 (c' = 2c) (C2/c, 15)$; [2] $I12/c1 (c' = 2c) (C2/c, 15)$	
Maximal isomorphic subgroups of lowest index		
IIc	[2] $C12/m1 (c' = 2c \text{ or } a' = a + 2c, c' = 2c) (C2/m, 12)$; [3] $C12/m1 (b' = 3b) (C2/m, 12)$	← q
Minimal non-isomorphic supergroups		
I	[2] $Cmcm (63)$; [2] $Cmce (64)$; [2] $Cmmm (65)$; [2] $Cmme (67)$; [2] $Fmmm (69)$; [2] $Immm (71)$; [2] $Ibam (72)$; [2] $Imma (74)$; [2] $I4/m (87)$; [3] $P\bar{3}1m (162)$; [3] $P\bar{3}m1 (164)$; [3] $R\bar{3}m (166)$	← r
II	[2] $P12/m1 (a' = \frac{1}{2}a, b' = \frac{1}{2}b) (P2/m, 10)$	

Figura 2.3 Descripción de la información contenida en las Tablas Internacionales de Cristalografía para el grupo espacial No. 12

- Símbolo de la notación corta de Hermann-Mauguin que describe los elementos de simetría del grupo espacial, en función de las direcciones de la red cristalina y donde la primera posición hace referencia al centrado de la celda (P, C, A o B, I, F)
- Símbolo de Schönflies.
- Símbolo internacional de Hermann-Mauguin del grupo puntual al que pertenece el grupo espacial.
- Número secuencial del grupo espacial.
- Símbolo internacional largo o completo de detallado del grupo espacial en la notación de Hermann-Mauguin
- Simetría de Patterson, representa la clase de Laue a la cual pertenece el grupo espacial.
- Representación gráfica de los elementos de simetría del grupo espacial en una o varias proyecciones de la celda unidad.
- Representación gráfica de las coordenadas de una posición general y las generadas por las operaciones de simetría del grupo espacial.
- Origen de la celda, que se elige de acuerdo a los siguientes criterios, 1. En todos los grupos espaciales centrosimétricos se toma como origen el centro de inversión. 2. En los grupos no centrosimétricos, el origen es uno de los puntos de más alta simetría.

- j) Región de la celda unidad que corresponde a la unidad asimétrica, contiene toda la información necesaria para la descripción completa de la estructura del cristal.
- k) Listado de operaciones de simetría del grupo espacial. Estos datos enlazan los diagramas en los que se representan elementos de simetría con el de posiciones generales
- l) Generadores seleccionados, especifican el conjunto mínimo de operaciones de simetría incluyendo las traslaciones que son necesarias para generar todos los que están contenidos en el grupo espacial.
- m) Posiciones generales que, son las posiciones equivalentes relacionadas mediante el conjunto de elementos de simetría del grupo.
- n) Condiciones de reflexión, aparecen en la última columna de la derecha, muestran las limitaciones sobre las posibles combinaciones de los índices de Miller que son impuestos por la simetría del grupo espacial. Existen dos tipos de condiciones de reflexión, las generales y las especiales, las primeras se aplican a todas las posiciones de Wyckoff de un grupo espacial y se deben a tres efectos celdas centradas, planos de deslizamiento y ejes tornillo. Las condiciones de reflexión especiales se aplican solo a las posiciones especiales de Wyckoff junto con las condiciones generales del grupo espacial.
- o) Simetría de proyecciones especiales, son los denominados datos bidimensionales.
- p) Subgrupos máximos no isomorfos. El primer símbolo (número romano) indica el tipo de subgrupo máximo no isomórfico: I para los del tipo translationengleiche (isotraslacional) y II para klassengleiche (isoclase) que se subdivide en dos grupos IIa y IIb el primero utilizado en celdas donde el grupo y el subgrupo son los mismos y el segundo para aquellos subgrupos con una celda más grande que la del grupo.
- q) Subgrupos máximos isomórficos de más bajo índice.
- r) Información acerca de los subgrupos mínimos no-isomórficos. Estos se dividen I para los translationengleiche y II para los klassengleiche.

Bibliografía

[1] Carlos Pico Marín, *Cristaloquímica de materiales*, Editorial síntesis, España. (2007)

[2] *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. A, Space group 12, pp. 168–175

Estructura cristalina de la Thortveitita

La Thortveitita es un mineral $(Sc,Y)_2Si_2O_7$, se presenta con colores desde verde grisáceo, negro o gris, hasta en forma de gema transparente^[1] Fue encontrado en 1911, en Iveland, Noruega, fue nombrado por el ingeniero noruego Olaus Thortveit y presenta la composición que se muestra en la tabla 3.1^[2]

Composición			
Ytrio	15.87 % Y	20.16 % Y ₂ O ₃	
Escandio	24.08 % Sc	36.93 % Sc ₂ O ₃	
Silicio	20.06 % Si	42.91 % SiO ₂	
Oxígeno	39.99 % O		

Tabla 3.1. Composición química de $(ScY)_2Si_2O_7$

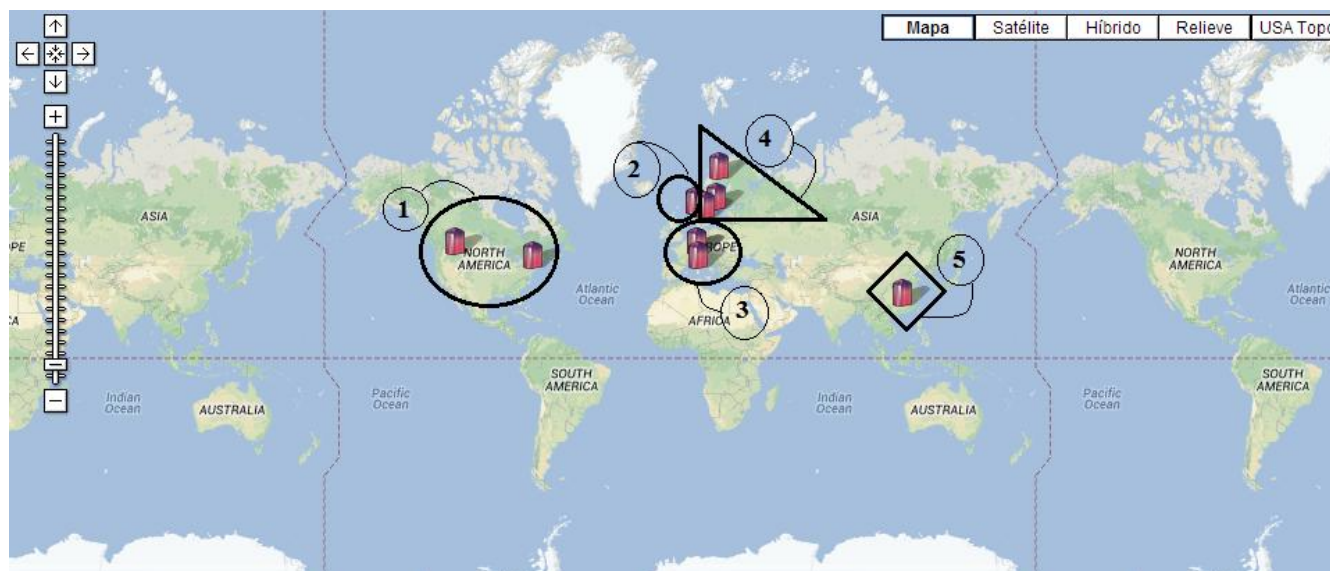


Figura 3.1. Lugares dónde se han localizado vestigios de Thortveitita. Como se puede observar principalmente en, 1. E.U.A., 2. Noruega, 3. Italia, 4. Suecia, 5. China.

Se ha observado que son compuestos inorgánicos en su mayoría óxidos, fueron descritos como estructuras laminares en 1930 por Zachariassen^[3], a partir del compuesto $Sc_2Si_2O_7$ y desde entonces se han sintetizado ya varios compuestos que presentan estructuras cristalinas semejantes. Dichas estructuras han presentado propiedades físicas (ópticas, magnéticas, eléctricas entre otras) varias, en

función de los parámetros estructurales y de la identidad de los átomos que se encuentran en las redes cristalinas.

A continuación se muestra un esquema donde se encuentran las posibles combinaciones para formar compuestos de la familia de las thortveititas observadas actualmente en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, 2012)

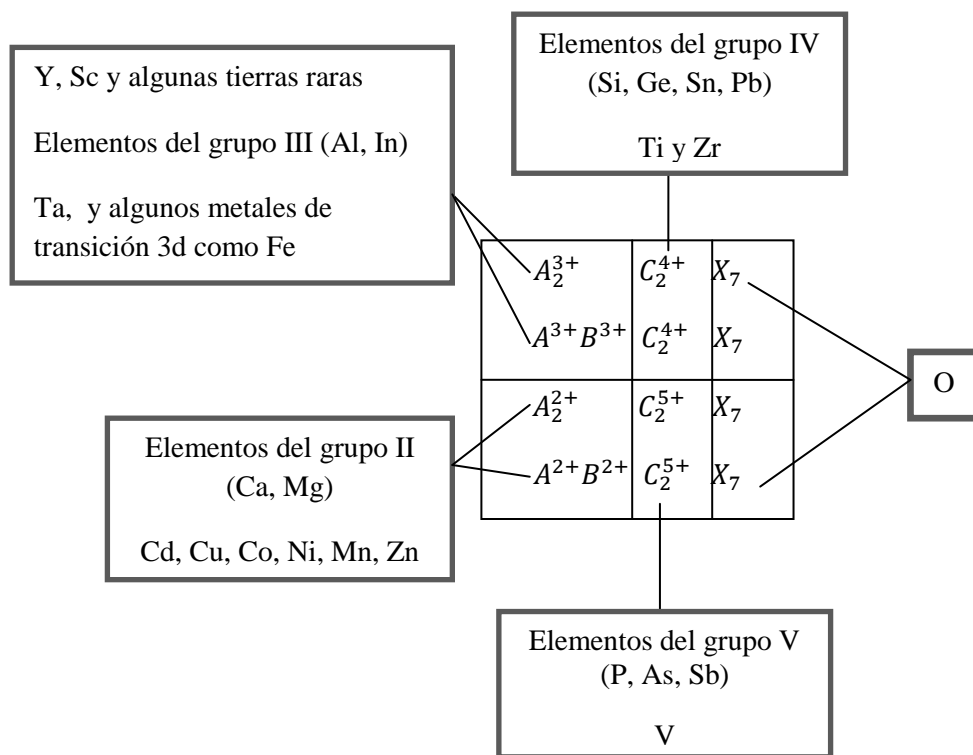
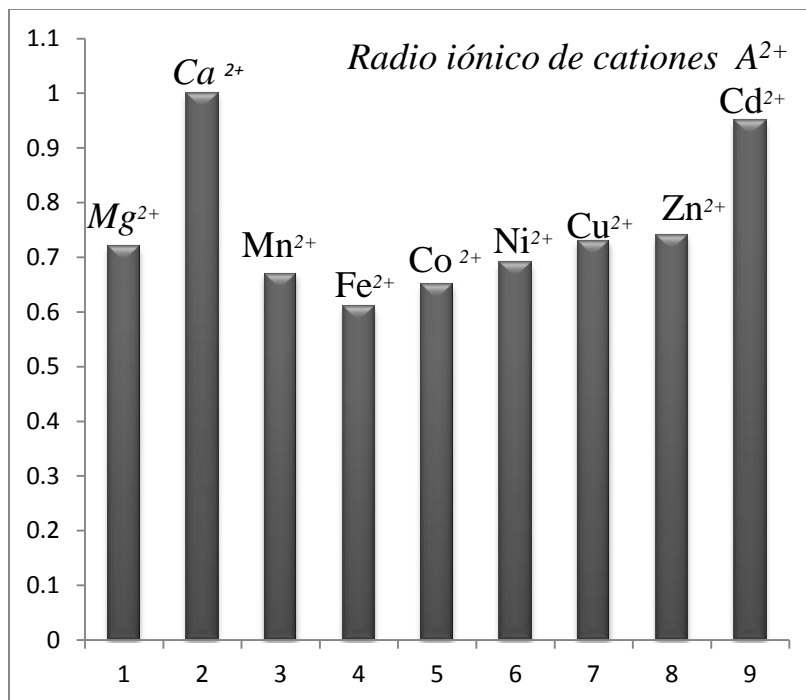


Figura 3.2. Combinaciones posibles para formar compuestos con estructura thortveitita.

Elemento	Radio iónico
Mg	0.72
Ca	1
Mn	0.67
Fe	0.61
Co	0.65
Ni	0.69
Cu	0.73
Zn	0.74
Cd	0.95

Tabla 3.2 Radios iónicos cationes A^{2+}

Gráfico 3.1 Comparación de los radios iónicos para cationes A^{2+}

Elemento	Radio iónico
Al	0.535
Sc	0.745
Fe	0.55
Y	0.9
In	0.8
La	1.032
Pr	0.99
Nd	0.983
Sm	0.958
Eu	0.947
Gd	0.938
Tb	0.923
Dy	0.912
Ho	0.91
Er	0.89
Tm	0.88
Yb	0.868
Lu	0.861
Ta	0.72

Tabla 3.3 Radios iónicos cationes A^{3+}

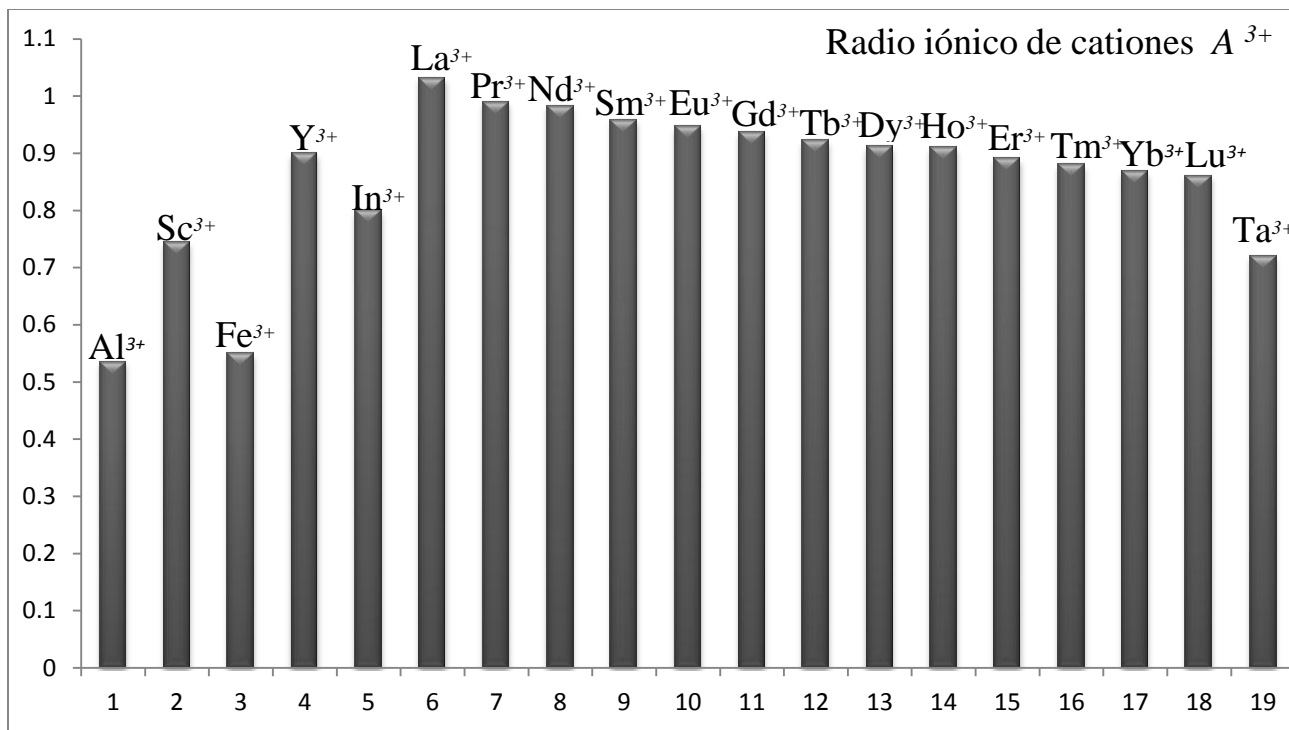


Gráfico 3.2 Comparación de los radios iónicos para cationes A³⁺

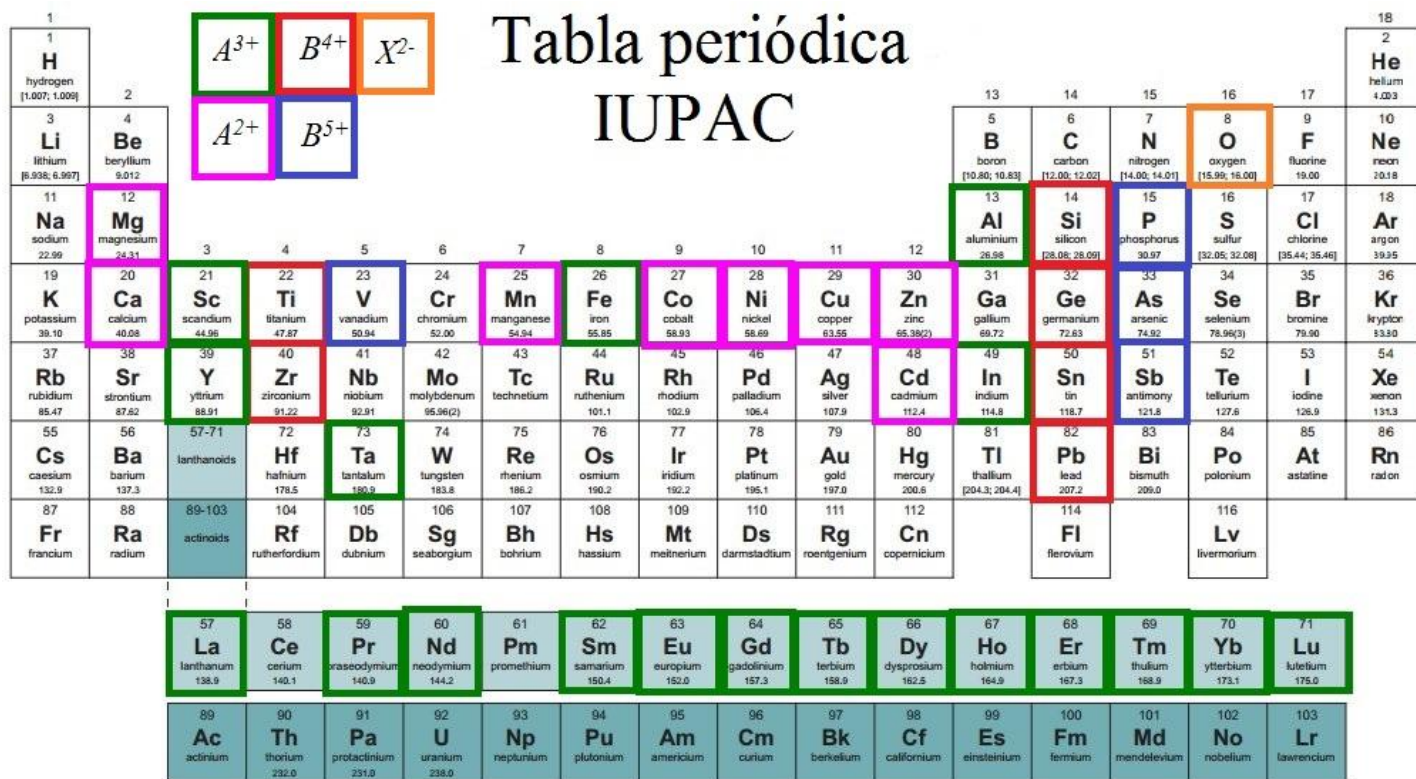
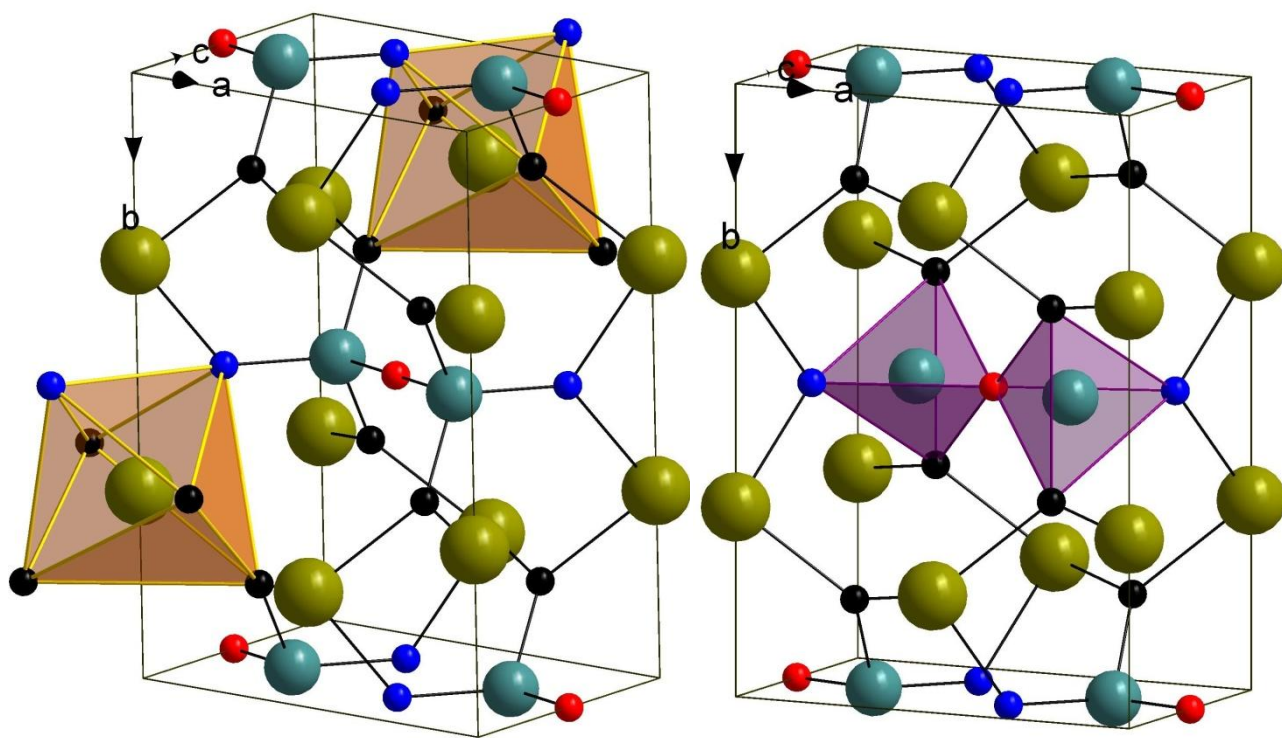



Figura 3.3. Ubicación de los principales átomos que forman compuestos del tipo thortveitita.

Se puede observar que los radios iónicos de Shannon ^[4] para coordinaciones octaédricas en los cationes que pueden formar compuestos thortveitíticos van desde 0.535 Å para Al³⁺ hasta 1.032 Å para La³⁺, lo cual muestra que no todos cumplen con las reglas de sustitución iónica de Goldschmidt, si tomamos como referencia el valor de radio iónico para Sc de 0.745 Å ya que el 15% de diferencia equivale aproximadamente a 0.11 Å.

A continuación se describe la estructura básica de las thortveititas y se muestra el difractograma calculado con Diamond 3.0, tomando como referencia el compuesto Sc₂Si₂O₇:




 Figura 3.4. A la izquierda se muestran ejemplos de octaedros en la red, a la derecha se muestran las coordinaciones tetraédricas que forma diortogrupos. Cabe mencionar que se han diferenciado los átomos de oxígeno por colores de acuerdo al sitio cristalográfico que ocupan, 2*c* rojo O (1), 4*i* azul O (2) y 8*j* negro O (3)

Se puede observar en la figura 3.4 que una celda unitaria, está conformada por 4 átomos de Sc³⁺ que se encuentran en el sitio 4*g*, 4 de Si⁴⁺ en el sitio 4*i*, y 14 de O²⁻ en total, donde se diferencian dos O (1), cuatro de O (2) y ocho O (3) de acuerdo al sitio cristalográfico que ocupan, 2*c*, 4*i* y 8*j* respectivamente.

Visto en conjunto la fórmula química es $\text{Sc}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$, lo cual nos lleva a la conclusión de que el número $Z=2$.

En cuanto a la geometría de los átomos se encuentra la formación de esferas de coordinación octaédricas ScO_6 donde hay dos átomos de O(2) que se encuentran en coordinación con Sc y otros cuatro de O(3). En cuanto a la formación de diortogrupos podemos observar que los tetraedros se forman con dos átomos de O(3), uno de O(2) y uno de O(1). En la tabla 3.1 y 3.2, se puede encontrar la síntesis de los datos para $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	α (°)	β (°)	γ (°)
6.5030	8.4980	4.6820	90	102.770	90

Tabla 3.4. Parámetros de red de $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Átomo	Posición de Wyckoff	x	y	z
Sc	$4g$	$\frac{1}{2}$	0.80944	0
Si	$4i$	0.72379	0.5	0.40844
O1	$2c$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O2	$4i$	0.8934	$\frac{1}{2}$	0.7208
O3	$8j$	0.7358	0.6576	0.2137

Tabla 3.5. Posiciones atómicas y sitios de Wyckoff de $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

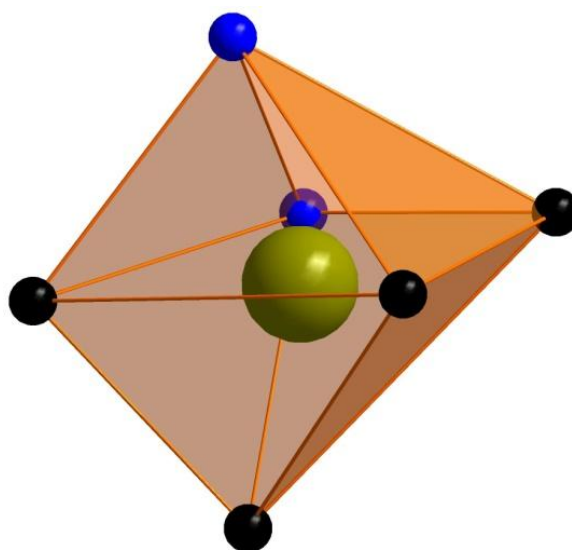


Figura 3.5. Octaedro ScO_6

En la figura 3.5 se observa que los octaedros ScO_6 se encuentran distorsionados, los ángulos O-Sc-O van desde 74.335° hasta 115.375° y el O(1) no está incluido en la esfera de coordinación.

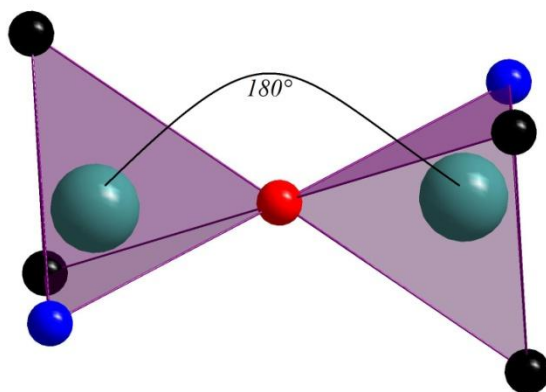


Figura 3.6. Ángulos en el diortogrupo Sc_2O_7

Encontramos que los tetraedros que forman parte de los diortogrupos, son tetraedros regulares, y como se puede ver en la figura 3.6 el ángulo Sc-O(1)-Sc es de 180° .

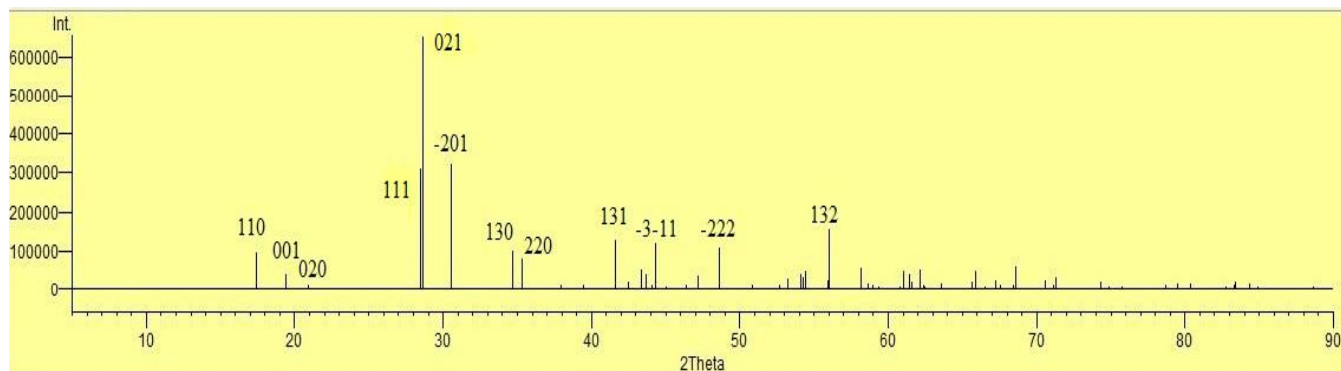


Figura 3.7. Difractograma donde se muestra 2θ ($^\circ$) contra intensidad (U.A) calculado del compuesto $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

En el difractograma se pueden observar claramente las reflexiones de mayor intensidad, con índices de Miller (111), (021) y (-201) los hkl de las reflexiones restantes aparecen en la tabla 3.6.

Dichos valores de hkl pueden encontrarse a través de la expresión algebraica para el sistema cristalino monoclinico y de la ley de Bragg.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

2θ	hkl
17.434	110
19.424	001
20.890	020
28.474	111
28.676	021
30.537	-201
34.654	130
35.289	220
37.923	201
39.436	002
41.620	131
42.517	040
43.383	-202
43.689	221
44.319	-3-11
45.041	022
46.357	112
47.144	041
48.620	-222

2θ	hkl
52.644	311
53.247	-2-41
54.086	330
54.268	-3-31
54.419	202
56.034	132
58.134	400
58.609	-151
58.927	222
59.376	042
60.807	003
61.011	151
61.461	-4-21
61.621	331
62.122	-3-32
62.364	-242
63.564	-402
65.626	-223
65.895	060
66.512	401

2θ	hkl
67.203	113
67.563	312
68.393	-152
68.611	-133
70.559	421
71.117	350
71.272	-3-51
74.353	-2-61
74.868	203
75.761	510
78.737	223
79.498	-4-42
80.367	-423
82.734	-171
83.347	-114
83.425	530
84.348	511
84.875	004
88.648	024

Tabla 3.6. Índices de Miller para $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con grupo espacial $C12/m$ No. 12

Cuando se ensamblan varias celdas unidad, y se construye una supercelda se puede observar con más detalle la distribución de los átomos y los arreglos geométricos que éstos presentan.

En la figura 3.8 vistas desde el eje c , sobre el plano formado por los ejes a y b , como se observa en (a) los octaedros ScO_6 forman anillos hexagonales que se encuentra unidos por aristas como se aprecia en (c) en el caso de (b) es de notarse la existencia de diortogrupos donde el oxígeno puente O(1) que une a los tetraedros, posee la posición de Wyckoff $2c$. En (d) se observan todos los poliedros juntos.

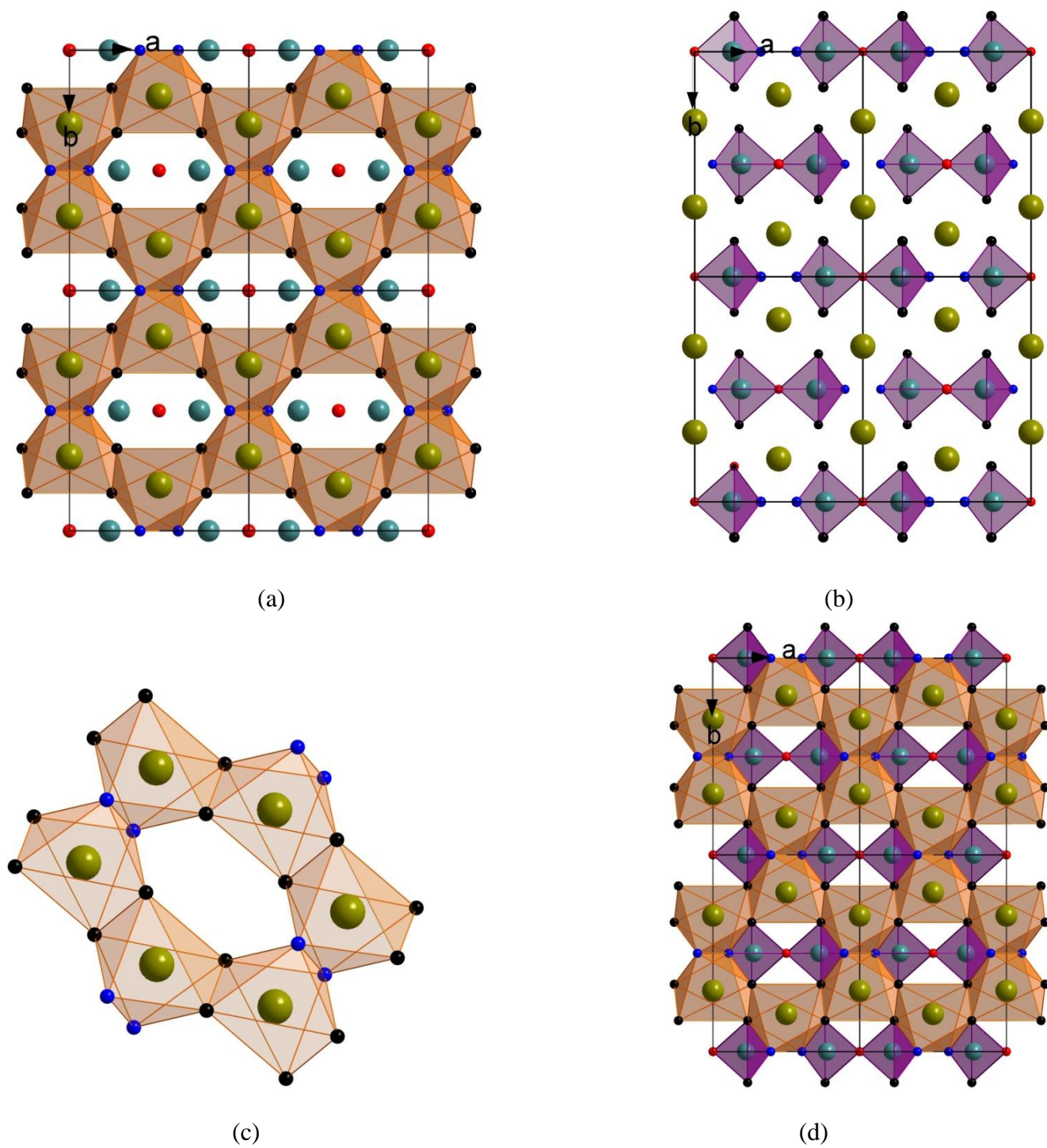


Figura 3.8. (a), (b), (c) y (d) Describen la estructura de $Sc_2Si_2O_7$.

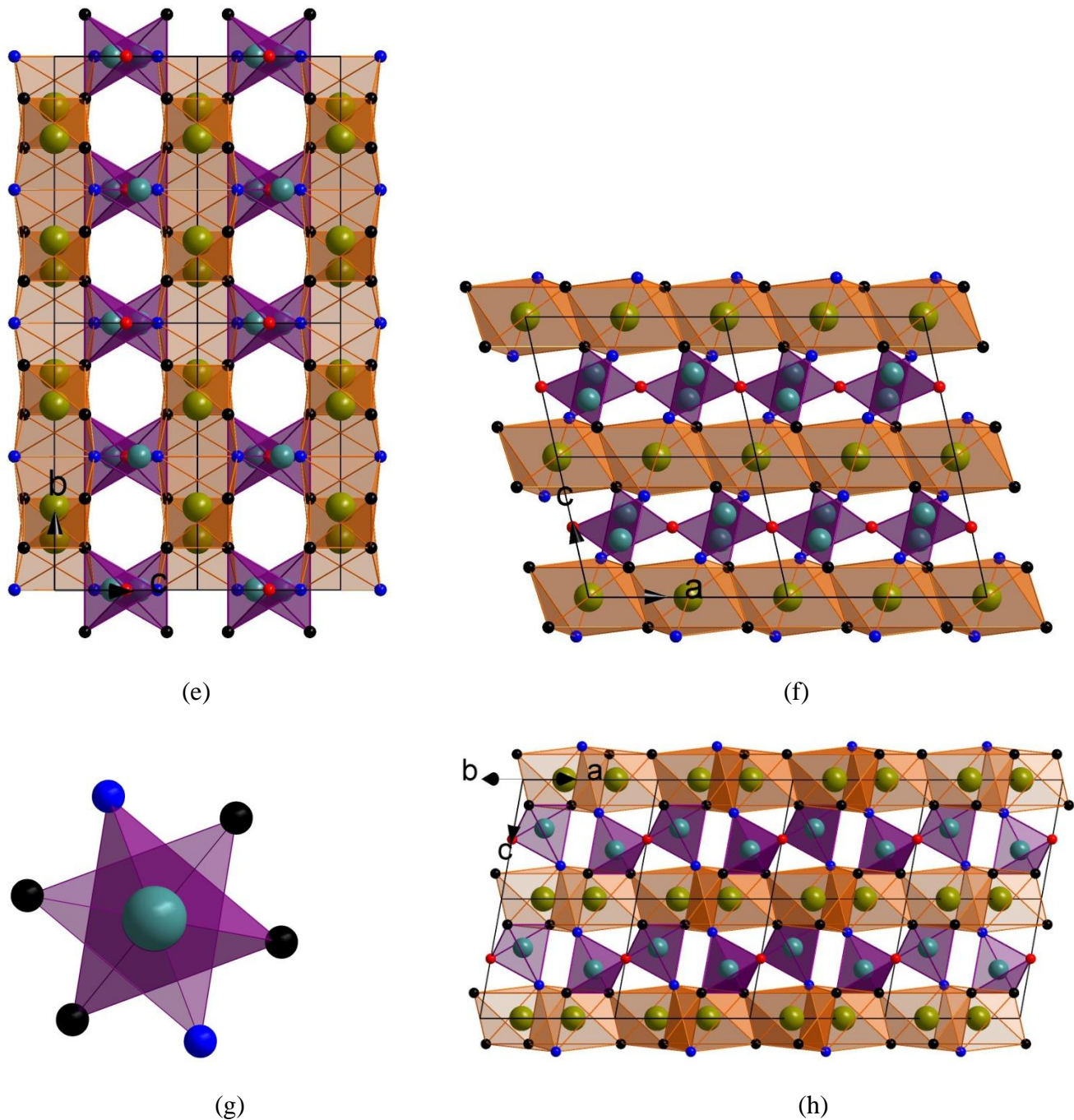


Figura 3.9. (e), (f), (g). Superceldas vistas desde el eje a [100], b [010] y [110].

En (e), (f) y (h) se puede observar claramente que se forman estructuras de capas, alternadas de octaedros y tetraedros. También se puede apreciar en (f) y (g) que en los Sc_2O_7 existe una conformación espacial alternada.

Bibliografía.

[1] R. Chapman, I.F. Mercer, A.H. Rankin and J. Spratt, *The Journal of Gemmology*, 31, 1-21, (2008)

[2] <http://www.mindat.org/min-3950.html>

[3] Zachariasen W., *Zeitschrift fur Kristallographie*, **73**, 1-6, (1930).

[4] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 75-767, (1976)

Magnetismo y tipos de enlace

Muchos sólidos adoptan estructuras laminares, y tales estructuras demuestran que un modelo puramente iónico no es el apropiado para estos sólidos y que hay presente una considerable participación de enlace covalente o metálico.

Debido a esto es importante abordar el tema de los modelos utilizados en la química y física del estado sólido, para describir de manera breve a los enlaces iónicos y covalentes.

Linus Pauling se interesó en el estudio de la relación existente entre los enlaces iónicos, es decir aquellos donde hay transferencia de electrones de un átomo a otro, y covalentes, donde no existe tal transferencia electrónica, sino que se comparten electrones, y estableció que ambos casos son extremos, ya que la gran mayoría de los enlaces presentan un porcentaje de ambos. Además de que estableció que el parámetro de electronegatividad era de gran utilidad para predecir el grado o porcentaje de ionicidad para un enlace.

A continuación, se muestra una ecuación empírica que dedujo L. Pauling, haciendo uso de los valores de electronegatividad χ_1 y χ_2 .

$$CI = \left[1 - e^{\frac{-(\chi_1 - \chi_2)^2}{4}} \right] * 100$$

$$CC = 100 - CI$$

Donde CI , se refiere al carácter iónico y CC al carácter covalente.

Así, nos referiremos a la naturaleza del enlace como “predominantemente” iónico o covalente.

En el caso de los compuestos predominantemente iónicos existen parámetros que pueden dar indicio acerca de la naturaleza de los enlaces químicos que lo conforman, ya que presentan propiedades físicas muy características, como el hecho de que suelen tener altos puntos de fusión, alta solubilidad en disolventes polares e insolubilidad en disolventes no polares, suelen también ser buenos conductores eléctricos, entre algunas otras.

El radio iónico se define como la distancia que hay entre el núcleo atómico y aquel electrón que por estadística resulte estar más estable y más alejado figura 4.1(a). La longitud de enlace entre dos átomos se considera como la suma de los radios iónicos de cada uno de los átomos que lo conforman, y en el caso de los arreglos cristalinos dichos enlaces funcionan como rejillas de difracción, debido a eso las distancias de enlace se pueden estimar a través de experimentos de difracción de rayos X.

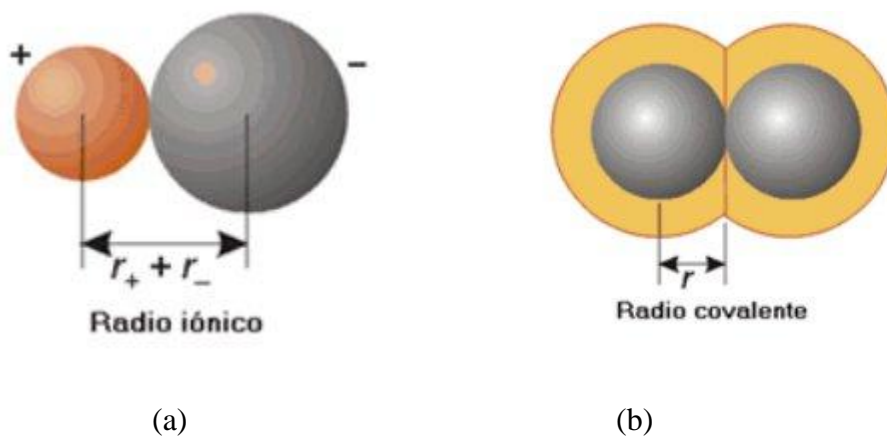


Figura 4.1. (a) Modelo de radio iónico, (b) radio covalente

Los compuestos predominantemente covalentes, suelen presentar propiedades de dureza extremos, muy duros o quebradizos, como es el caso de diamante y grafito, su solubilidad en disolventes polares dependerá del grado de ionicidad que presente, en función de la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

La longitud de enlace covalente se considera como la suma de radios covalentes, sin embargo esto no siempre nos da indicio de las longitudes de enlace reales, ya que los datos para radios covalentes de un átomo que forma una molécula diatómica, se han calculado como $\frac{1}{2}$ de la distancia que separa a los dos núcleos atómicos, es por esto que no existen valores exactos, ya que el entorno químico en el que se

encuentran determina su valor. Por ejemplo en la figura 4.1 (b) se observa el radio covalente en una molécula diatómica.

Así que los datos reportados, para radios covalentes, al igual que en el caso de radios iónico son producto de la estadística debido a que se estiman con base en el promedio de los radios covalentes

A continuación se enumeran cinco parámetros que Pauling estableció, en donde habla acerca de los factores que influyen en la estabilidad de los poliedros de coordinación catiónicos y aniónicos que se encuentran formando parte de una estructura cristalina.

Reglas de Pauling

1. Poliedros de coordinación. Los aniones definen poliedros de coordinación en torno a cationes y viceversa. Se postula que la distancia catión-anión es igual a la suma de sus respectivos radios iónicos, la estabilidad de los poliedros de coordinación vienen determinados -al menos en una primera aproximación- por el cociente de sus radios atómicos $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$.

2. Conexión entre poliedros de coordinación. Las estructuras más estables son las que derivan de la compartición de vértices entre poliedros de coordinación de los iones, la estabilidad decrece al compartirse aristas y aún más si se comparten caras. Esto es consecuencia de que los iones centrales, con cargas electrostáticas del mismo signo, están progresivamente más próximos entre sí y las repulsiones mutuas son más intensas, inestabilizando la estructura. Por ejemplo, en el caso de tetraedros que comparten aristas, la distancia entre los centros es un 58 % de la que hay si comparten vértices; cuando se comparten caras, dicha distancia se reduce a un 38% de la de referencia.

3. Poliedros de coordinación aislados. En una estructura cristalina con cationes diferentes, los de más alta carga y bajo número de coordinación no suelen compartir elementos de sus poliedros entre sí. Esta regla significa que dichos poliedros tienden a rodearse de otros cationes de menor carga para que sean menores las repulsiones electrostáticas mutuas.

Las reglas anteriores interpretan el hecho de que se maximicen los efectos atractivos catión-anión y se minimicen los repulsivos entre iones de la misma carga. Para poner esto de manifiesto, se define el concepto siguiente de fuerza electrostática de enlace.

4. Valencia electrostática. En una estructura cristalina estable, la suma de las fuerzas electrostáticas de

enlace de los cationes que rodean a un anión es igual a la carga de dicho anión. La fuerza electrostática de enlace se define como la carga del ion, dividida por el número de coordinación y es una medida de la fortaleza de ese enlace.

5. Principio de la parquedad. El número de tipos diferentes de constituyentes, tanto catiónicos como aniónicos, en un cristal tiende a ser pequeño; es decir es muy limitada la variedad de poliedros de coordinación de los aniones. Así, en las estructuras con composiciones complejas -es decir, con diversos cationes o aniones constituyentes-, los iones de la misma clase ocupan posiciones o entornos de coordinación semejantes.^[1]

Acerca de las propiedades magnéticas

Magnetización

Se define a la magnetización de un material \vec{M} como el momento dipolar magnético neto $\sum \vec{\mu}$ (generado por el momento angular intrínseco de los electrones presentes en el material), por unidad de volumen V , es decir:

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V}$$

Y si se quiere considerar a la magnetización una magnitud microscópica la ecuación debe plantearse como el límite a medida que el volumen se aproxima a cero. Dicha consideración permite suponer que el material presenta una magnetización uniforme.

Si se expone a dicho material en un campo magnético uniforme B_0 . Este campo aplicado lo “magnetiza” y alinea los dipolos magnéticos, que a su vez producen un campo magnético propio. En cualquier punto del espacio el campo magnético neto \vec{B} es la suma del campo aplicado \vec{B}_0 y del producido por los dipolos magnéticos presentes en el material, al que llamamos B_M es decir

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_M$$

Donde \vec{B}_M puede estar formado por las aportaciones de los dipolos magnéticos permanentes en los materiales paramagnéticos y de los dipolos inducidos en otros materiales, por lo tanto este campo de magnetización \vec{B}_M se encuentra relacionada directamente con la magnetización.

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M}$$

Donde $\mu_0 \vec{M}$ es igual a \vec{B}_M y μ_0 se refiere a la permeabilidad del vacío.

Sin embargo los ordenamientos magnéticos se analizan usualmente en términos de la susceptibilidad magnética χ que indica el grado de magnetización de un material por influencia de un campo magnético externo aplicado y de la temperatura como se verá más adelante.^[2]

$$\chi = \frac{\vec{M}}{B_0}$$

Ordenamientos magnéticos

El diamagnetismo existe en todas las sustancias, pero es tan débil que no se observa fácilmente y se debe principalmente a los momentos dipolares magnéticos inducidos por un campo magnético externo aplicado a un material. Principalmente, aquellos materiales que están constituidos por átomos que tienen capas completas de electrones, suelen ser diamagnéticos.^[3]

Por otra parte los electrones no apareados dan lugar al paramagnetismo. La conducta paramagnética simple se puede encontrar en el oxígeno líquido o complejos de metales de transición en los cuales los electrones no apareados de los diferentes átomos se encuentran aislados entre sí. Cuando se someten a un campo magnético externo a los diferentes átomos estos tienden a alinearse con el campo y por tanto se alinean ellos entre sí, pero este ordenamiento se opone a la tendencia de la energía térmica de mantener un aleatoriedad, y por lo tanto en la ausencia de un campo magnético externo los electrones no apareados de los diferentes átomos se vuelven a alinear aleatoriamente.

La competencia entre el efecto de interacción del campo magnético aplicado y la aleatoriedad térmica da lugar a la dependencia con respecto a la temperatura de la susceptibilidad magnética que se describe por la ley de Curie. ^[4]

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética, C es una constante conocida como la constante de Curie y T es la temperatura. El comportamiento de las sustancias paramagnéticas magnéticamente diluidas, se puede describir razonablemente a través de esta ecuación, ya que presentan la característica particular de tener sus átomos paramagnéticos bien separados unos de otros por átomos diamagnéticos.

En materiales que no tienen dilución magnética, los espines desapareados de átomos vecinos pueden aparearse, este fenómeno es conocido como intercambio magnético, los materiales que presentan este fenómeno de intercambio en general pueden describirse mejor mediante la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

Donde Θ es una constante que tiene unidades de temperatura y χ_0 la susceptibilidad independiente de la temperatura. Si los dipolos magnéticos que interaccionan en átomos vecinos tienden a asumir alineación paralela, se dice que la sustancia es ferromagnética. Por otra parte si existe la tendencia al ordenamiento antiparalelo de los espines desapareados la sustancia se denomina antiferromagnética.

En cualquier material que presente intercambio magnético, la tendencia hacia la alineación de espines competirá con la tendencia térmica que favorece la aleatoriedad de éstos, sin embargo en todos los casos habrá una temperatura por debajo de la cual predomine el intercambio magnético. A esta temperatura se le denomina temperatura de Curie (T_C) cuando el tipo de intercambio que se presenta es ferromagnético y temperatura de Néel (T_N) si es antiferromagnético. ^[5]

Bibliografía

- [1] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Ithaca, New York Cornell, Univ. Press(1960).
- [2] Halliday, Resnick, Walker, Física, vol. 2, (2010)
- [3] L. Smart, E. Moore, Química del estado sólido, Addison Wesley Iberoamericana 1995.
- [4] James E. Huheey, Química inorgánica principios de estructura reactividad, Oxford University Press Harla México, 1997
- [5] Stephen Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, 2001.

Difracción de Rayos X y Método de Rietveld

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en polvos es una técnica muy versátil que ha encontrado aplicación en numerosos campos. Sin embargo para extraer toda la información que contiene un difractograma son esenciales dos requerimientos:

- La muestra debe estar compuesta de cristalitas orientados al azar, es decir, (sin una orientación preferente).
- Estos cristalitas deben encontrarse en un número lo suficientemente elevado para asegurar que presentan todas las orientaciones posibles al haz incidente.

Para una red tridimensional de átomos irradiada con radiación X, solo ocurrirá interferencia constructiva fuerte en direcciones específicas y para condiciones específicas de incidencia. No se observará interferencia constructiva a menos que nos coloquemos en el lugar correcto en el espacio. Este hecho fue concebido por Laue alrededor de 1912.

En 1913 Bragg observó que las condiciones para la interferencia constructiva de los rayos X eran equivalentes a aquellas para un plano simple que reflejara dicha radiación, con la condición de que el plano pudiera ser descrito por una tripleta de índices de Miller. ($h k l$)

Entonces, cuando la radiación X incidente golpea una familia de planos (h k l) que tienen una distancia d entre sí, a un ángulo determinado θ , el requisito para que exista una interferencia constructiva es simple. Considerando solo dos rayos R_1 y R_2 que son reflejados especularmente por un par de planos para dar R_1' y R_2' si queremos que ambos se refuercen mutuamente deben estar en fase; esta condición se cumple si la distancia adicional recorrida por R_2 y R_2' es igual a un número entero de longitudes de onda.

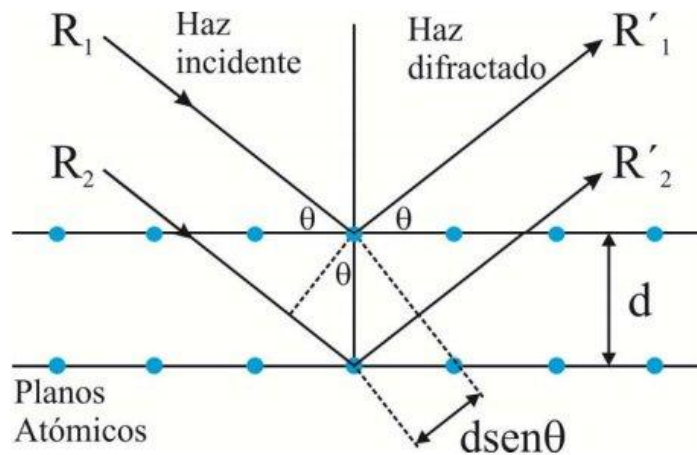


Figura 5.1. Esquema, ley de Bragg

La distancia adicional que recorren R_1' y R_2' es $2x$,

$2x = n \lambda$ (donde n es un entero)

$x = d \text{ sen} \theta$.

Se cumple entonces la siguiente igualdad mejor conocida como la ley de Bragg:

$$2d \text{ sen} \theta = n \lambda$$

Por lo que, para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá solo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición de interferencia constructiva.^[1]

Método de Rietveld

Para conocer o resolver detalladamente la estructura cristalina Hugo Rietveld propuso trabajar con las intensidades de cada punto del difractograma $Y_i(2\theta)$; y aunque en sus inicios este método fue concebido para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones en modalidad de polvos, este método ha sido ampliado para tratar un gran número de problemas con datos de difracción de rayos X, de hecho se ha encontrado que se puede realizar:

- Refinamiento de estructuras cristalinas (incluyendo , mezclas de fases complejas)
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas y de la cantidad total de fase amorfa
- Resolución de estructuras cristalinas ab initio (sin conocimiento estructural previo)
- Estimación del tamaño y forma de los cristales (dominios coherentes de difracción)
- Estudio de tensiones y estrés residual

El refinamiento de una estructura cristalina por este método consiste en:

Minimizar la diferencia entre el difractograma experimental y un difractograma simulado a través de un modelo de la celda cristalina, que con ayuda de parámetros descriptores del ancho de las difracciones y la forma de las mismas, permiten simular las intensidades de las diferentes difracciones en el patrón de difracción de rayos X. Consiguiéndose resolver el traslape de dichas difracciones y permitiendo elucidar la distribución atómica y las características estructurales de la celda cristalina propuesta inicialmente.

La función que se minimizará, S_y está representada por:

$$S_y = \sum_i w_i |Y_i^o - Y_i^c|^2$$

Donde

Y_i^o Intensidad observada

Y_i^c Intensidad calculada

w_i Peso asignado a cada punto

El procedimiento matemático en el que se basa el ajuste del difractograma experimental por el método de Rietveld es el análisis estándar por mínimos cuadrados con una función residuo no lineal, obteniéndose un conjunto de ecuaciones normales que contienen la derivada de todas las intensidades calculadas $Y_i(c)$ respecto al parámetro que se optimiza.

Estas ecuaciones se resuelven mediante la inversión de la matriz normal con elementos M_{jk} que se expresa como:

$$M_{jk} = \sum 2w_i \left[(Y_i^o - Y_i^c) \left(\frac{\partial^2 Y_i^c}{\partial x_j \partial x_k} \right) - \left(\frac{\partial Y_i^c}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial Y_i^c}{\partial x_k} \right) \right]$$

Con x_j y x_k representando los parámetros que están siendo ajustados. Particularmente, la solución no se puede encontrar en una sola etapa mediante el conjunto de ecuaciones normales, por lo que se requiere de un proceso iterativo en el que se calculan los desplazamientos de las variables refinadas, Δx_k , con la ecuación:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S}{\partial x_k}$$

Los desplazamientos calculados Δx_k , se aplican a los valores iniciales de los parámetros refinados con el objetivo de obtener un mejor modelo. Este proceso se repite un número de ciclos dado, o bien, hasta alcanzar una convergencia en los desplazamientos, es decir, hasta que el cambio de Δx_k no sea significativo.

El modelo de partida debe ser cercano al modelo correcto ya que la relación entre los parámetros ajustados y las intensidades de las difracciones no es lineal. Si el modelo inicial no se parece al correcto (final) el proceso no converge al mínimo global sino que diverge o bien se quedará estancado en un falso mínimo (mínimo local) cercano al modelo de partida.

Algunos de los principales criterios de ajuste más utilizados son:

Residuo de patrón pesado R_{wp} que muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que es aquella que está siendo minimizada durante el refinamiento.

$$R_{wp}(\%) = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o - Y_i^c)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o)^2}}$$

Factor estadístico esperado R_{exp} refleja la calidad de los datos obtenidos (estadística de conteo) _en la medición del patrón de difracción y está representada por la siguiente ecuación:

$$R_{\text{exp}} (\%) = 100 * \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^o)^2}}$$

Con N como el número de observaciones, P el número de parámetros refinados y C el número de ecuaciones que restringen el refinamiento estructural.

Idealmente el valor final de R_{wp} debe aproximarse al factor estadístico esperado R_{exp}

El cociente entre R_{wp} y R_{exp} se define como el parámetro χ^2 y se denomina bondad del ajuste. Para un caso ideal χ^2 debería ser próximo a la unidad. [2]

Bibliografía

[1] Gilbert W. Castellan, Físicoquímica, Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.

[2] Miguel Ángel García Aranda, Fundamentos del método de Rietveld, Universidad de Jaume, 2006

Desarrollo experimental.

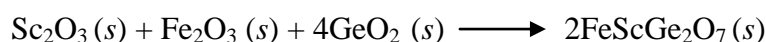
Síntesis Química

Cuando el objetivo es el diseño rutas de síntesis, para generar nuevos materiales, es de vital importancia, considerar desde un inicio las consecuencias que pueden tener las condiciones experimentales de reacción impuestas. Los principales factores que afectan el resultado en la química del estado sólido son temperatura, presión, la formación de productos secundarios, el tipo de atmósfera, pH, el tiempo de calentamiento, por mencionar solo algunas. De dichas elecciones dependerán en gran medida las características que presenten los sólidos resultantes como pueden ser, el tamaño de grano, la morfología de las muestras cristalinas, la formación de productos secundarios y finalmente las propiedades físicas que dependen directamente del arreglo cristalino.

La preparación del nuevo compuesto $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ relacionado por simetría con la estructura cristalina del tipo thortveitita, se realizó por medio de una reacción en Estado Sólido convencional o método cerámico. Se decidió que fuera de ésta manera debido a que muchos de los compuestos de referencia pertenecientes a la familia de thortveititas o tipo thortveitita de germanio han sido obtenidos a través de éste método que es relativamente simple y no genera residuos.

Se han utilizado como reactivos iniciales óxidos metálicos principalmente, que han sido sometidos a altas temperaturas y condiciones de presión atmosférica normales.

Para calcular la masa necesaria que se usaría de cada reactivo se siguió la estequiometría de la siguiente reacción:



Partiendo de los reactivos Sc_2O_3 (99.99% Aldrich), Fe_2O_3 (99.9% Aldrich) y GeO_2 (99%), todos en estado sólido.

Se utilizó un mortero de ágata ya que en éste los poros son tan pequeños que se pierde una menor cantidad al realizar la mezcla de sólidos, se hicieron enérgicas moliendas hasta lograr la homogenización y un polvo fino con la finalidad de aumentar el área de contacto y favorecer la reacción. El disolvente utilizado como medio de dispersión fue acetona, ya que ésta no presenta reactividad con ninguno de los óxidos, se evapora de forma relativamente fácil y favorece a la homogenización de la mezcla de óxidos.

La mezcla ya homogeneizada de reactivos se pastilló aplicando 1GPa de presión a través de una prensa hidráulica y utilizando un molde o pastilladora de acero templado.

Obteniendo una pastilla con forma cilíndrica de un diámetro aproximado de 1cm. y una altura de 0.2 mm.

Posteriormente la pastilla se colocó en un crisol de platino y se sometió a las siguientes etapas de tratamiento térmico tabla 6.1, usando un horno mufla de alta temperatura Thermolyne 54500.

Etapa	T (°C)	Tiempo (h)
1	600	24
2	1000	24
3	1180	48

Tabla 6.1. Tratamiento térmico aplicado para obtener $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$.

Es fundamental, asegurarse de realizar el proceso de molienda al pasar por las distintas etapas de reacción propuestas, así como el proceso de pastillado, con el propósito de favorecer la reacción, homogenización de las fases, y una mayor cristalinidad del producto final.

Un indicio de que método de síntesis de reacción marcha correctamente es un cambio de color muy obvio en la segunda etapa de síntesis (1000°) de un tono rojizo (color inicial de la mezcla) a un tono amarillo pálido.

Caracterización Estructural

Debido a que se obtuvo una muestra policristalina, un análisis por difracción de rayos X resulta fundamental para la descripción de la estructura del $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$.

Se utilizó un difractómetro de rayos X en configuración teta-teta, marca Bruker-D8 Advance, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente con una configuración geométrica Bragg Brentano. El difractómetro cuenta con un tubo de radiación de cobre Cu-K_α de longitud de onda ($\lambda=1.54060$) y un monocromador de grafito con una diferencia de potencial de 40kV y una corriente de 30 mA en el filamento.

Los difractogramas se obtuvieron en un intervalo de variación angular de 10 a 90 grados en escala 2θ usando el modo de reflexión.

La velocidad de barrido fue de 0.02 en la escala 2θ . Se midieron alrededor 2683 cuentas para conseguir la calidad suficiente y proceder con el ajuste de Rietveld, debido a la forma de las reflexiones observadas a lo largo del avance de reacción que indican una baja cristalinidad.

Existen diferentes paqueterías disponibles para realizar el análisis de Rietveld como son FullProf, Topas, GSAS, cellref, entre otros, todos funcionan a través del mismo fundamento teórico pero tienen ligeras variaciones en cuanto al entorno gráfico y cálculos adicionales al ajuste por métodos cuadrados, como pueden ser rutinas de cuerpo rígido, indexación, cálculo de estructuras magnéticas entre otros.

A través de éstos se lleva a cabo el ajuste de los datos provenientes de los experimentos de difracción de Rayos X, y aquellos que a lo largo del documento llamaremos “calculados” y que provienen de aproximaciones hechas por medio de funciones asociadas a alguno de los 230 grupos espaciales existentes.

En este caso se utilizó la paquetería de GSAS (General Structure Analysis System) para realizar el análisis de Rietveld (o ajuste por mínimos cuadrados) ya que los parámetros de red, posiciones atómicas, factores de dispersión, entre otros datos que describen la estructura del $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ no pueden ser obtenidos de forma directa por medio de los difractogramas, esto es debido a que en los experimentos

de difracción de Rayos X, solo se detectan densidades electrónicas asociadas a los átomos que forman parte de la red cristalina.^[1]

Para comenzar con dicho ajuste es necesario tener indicios de la estructura a través de un compuesto isoestructural a ella (que puede ser encontrado en la base de datos de la ICSD), o por medio de resultados obtenidos por un proceso de indexación, sin embargo en el caso del $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ esto no sucedió.

Debido a lo mencionado anteriormente, fue necesario utilizar como base, cálculos de parámetros de inicio a , b , c , α , β , γ y posiciones atómicas, obtenidos mediante la realización de operaciones de simetría, tomando como base las relaciones grupo-subgrupo que se muestran en las Tablas Internacionales de Cristalografía entre la estructura inicial de thortveitita, perteneciente al grupo espacial No. 12 $C_{12}/m1$ y probando con los subgrupos $P\bar{1}$, $P1$, $C1$, $C\bar{1}$ ya que no se encontró entre los miembros de la familia de las thortveititas del tipo FeBGe_2O_7 alguno que fuera isoestructural, y la gran mayoría de las encontradas, pertenecen al grupo de punto monoclinico, así que todo indicaba que el camino era probar con aquellos grupos espaciales que aún no habían sido explorados, en este caso los grupos triclinicos, que tienen como principal diferencia ser centrosimétricos o no centrosimétricos, así como la elección de los ejes coordenados de ahí la diferencia entre el uso de las letras P o C e incluso F.

Caracterización magnética

Para conocer acerca del comportamiento magnético del compuesto $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ se realizaron mediciones de magnetización en función de la temperatura utilizando un magnetómetro (cuya estructura se observa en la figura 6.1) dotado de un sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) Quantum Design MPMS (Magnetic Property Measurement System) que es un instrumento analítico configurado entre otras cosas, para el estudio de la magnetización y susceptibilidad magnética (χ) en un amplio intervalo de temperatura (1.7-300)K y campo magnético externo que puede ir de (0-5)T.

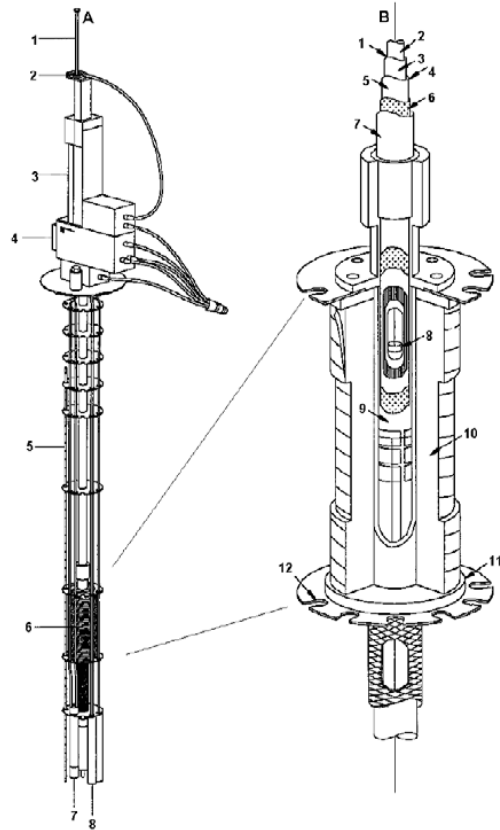


Figura 6.1. Esquema de Vara de medidas y estructura del criostato con los componentes magnéticos. En la figura del centro (A): 1. Asta de sujeción de la muestra, 2. Sistema de rotación del asta, 3. Transporte de la muestra, 4. Llave de seguridad, 5. Sensor de nivel de helio, 6. Solenoide superconductor, 7. Impedancia, 8. Capsula del SQUID. Figura de la extrema derecha (B): 1. cámara de la muestra, 2. Espacio para la muestra, 3. Hoja aislante con calentador. 4. Región de aislamiento térmico, 5. Pared de vacío térmico, 6. Super aislamiento, 7. Pared de vacío externo, 8. Muestra, 9. Pared interna de bobina superconductor, 10. Hilo superconductor, 11. Pared externa de la bobina.

Se pueden realizar mediciones del comportamiento magnético en función de la temperatura en dos modalidades, en modo DC es posible conocer el valor de equilibrio de la magnetización mientras se aplica un campo magnético externo, la muestra es enfriada hasta 2K y una vez estabilizada la temperatura, se aplica el campo magnético exterior que permanece constante a lo largo de toda la medición.

Por otro lado en las mediciones en modo AC se aplica un campo magnético oscilante superpuesto a un campo magnético DC muy débil con la intención de analizar la dependencia temporal de los momentos magnéticos.

En el procedimiento experimental se coloca la muestra previamente pesada en el interior de una cápsula, se introduce en el SQUID procurando que se mantenga inmóvil y se inicia la secuencia de medición.

En el inicio se disminuye la temperatura de las muestras en ausencia de un campo magnético hasta llegar a los 10K, y posteriormente, hasta los 2K. Una vez alcanzado el equilibrio térmico en esta temperatura, se aplica un campo magnético externo que permanecerá constante a lo largo de todo el proceso de medición. Establecidas las condiciones anteriores de temperatura (T) y campo magnético (H) se realiza la medición incrementando la temperatura hasta llegar a los 300K (Modalidad ZFC, Zero Field Cooling). Alcanzados los 300K, se realiza el descenso de la temperatura hasta alcanzar nuevamente los 2K, con el campo magnético aplicado (Modalidad FC, Field Cooling).

En nuestro caso, solo se realizaron las mediciones en modo DC y FC ya que el objetivo fue definir si existía o no algún tipo de acoplamiento magnético ya que existen en la red átomos de Fe^{3+} metal de transición en coordinación 6 que presenta electrones desapareados que podrían ser capaces de presentar algún tipo de respuesta magnética diferente del diamagnetismo intrínseco.

Y con estas condiciones fue suficiente para obtener dicha información.

Ha sido de vital importancia cuantificar la masa de las muestras ya que los valores de susceptibilidad magnética dependen de forma recíproca al valor de ésta, en las mediciones realizadas.^[2]

Bibliografía

- [1] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. (2001). 34, 210-213
- [2] Mike McElfresh, fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Quantum Design, (1994).

Resultados y discusión

Síntesis

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de los procedimientos experimentales descritos en el capítulo VI.

Los pasos a seguir para el proceso de síntesis del compuesto $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$, fueron implementados sobre la marcha, tomando como referencia datos de la literatura. Se empezó con una temperatura de 600°C para evitar que alguno de los óxidos alcanzara su punto de fusión Sc_2O_3 (2489°C), GeO_2 (1116°C) y Fe_2O_3 (1539°C) tomados de The Handbook of Inorganic Compounds^[1] En la literatura se reporta que para la síntesis de compuestos policristalinos del tipo FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{Y, Tb}$)^[2] por el método de reacción en estado sólido, la mezcla de óxidos se somete a 1150°C por cinco días con moliendas intermedias.^[2]

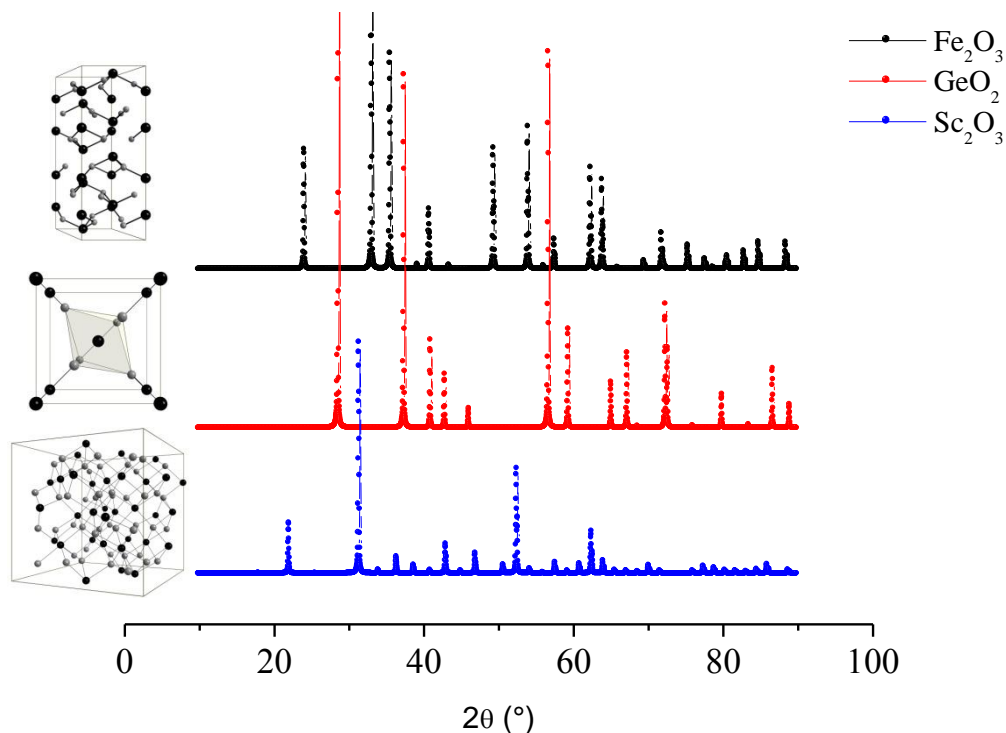
En el gráfico 7.1 se muestran los difractogramas correspondientes a los óxidos de partida, tomados de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)^[3].

En cada difractograma es importante resaltar la importancia de las reflexiones que tienen mayores intensidades, ya que son éstas las que resultan ser características de cada compuesto.

- Fe_2O_3 se observa que las reflexiones de mayor intensidad tienen valores aproximado para $2\theta = 33^\circ, 37^\circ$ y 50°
- GeO_2 las reflexiones representativas son las que se encuentran en valores aproximados de $2\theta = 28^\circ, 38^\circ, 57^\circ$
- Sc_2O_3 se observa que los valores de 2θ con mayor intensidad son las reflexiones que se encuentran aproximadamente en $2\theta = 22^\circ, 32^\circ$ y 53°

Esta información será útil para identificar en el gráfico 7.2 la evolución de las reflexiones de mayor intensidad perteneciente a cada uno de los óxidos precursores de la reacción en estado sólido.

Difractogramas de los óxidos al principio de la reacción

Gráfico 7.1. Difractogramas de Fe₂O₃, GeO₂ y Sc₂O₃

A la etapa inicial de 600°C, le siguió una etapa intermedia de 1000 °C donde se observó un cambio obvio de color en la muestra de rojo a amarillo. Por último un aumento de temperatura hasta llegar a 1180°C apenas por arriba del valor publicado por L. Bucio et al.^[4] para la síntesis de compuestos del tipo FeRGe₂O₇ tratamientos anteriores 48 h.

Se puede observar en el gráfico 7.2 que aparece a continuación, para el primer tratamiento térmico (600°C) la presencia de óxidos como GeO₂

Sin embargo en la siguiente etapa que se encuentra en el gráfico 7.3 (1000°C) se puede notar que la forma de las reflexiones se encuentra mejor definida y se reduce el número de señales, y en cuanto a la apariencia de la muestra se encontró un cambio notable del color inicial, rojizo a amarillo.

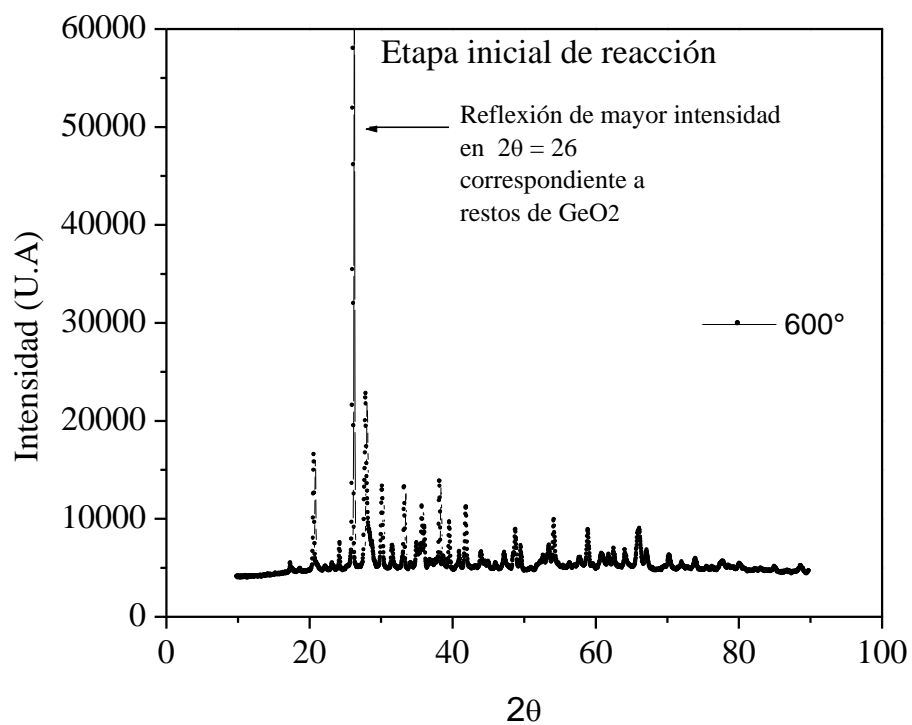


Gráfico 7.2 Etapa inicial de la reacción en estado solido

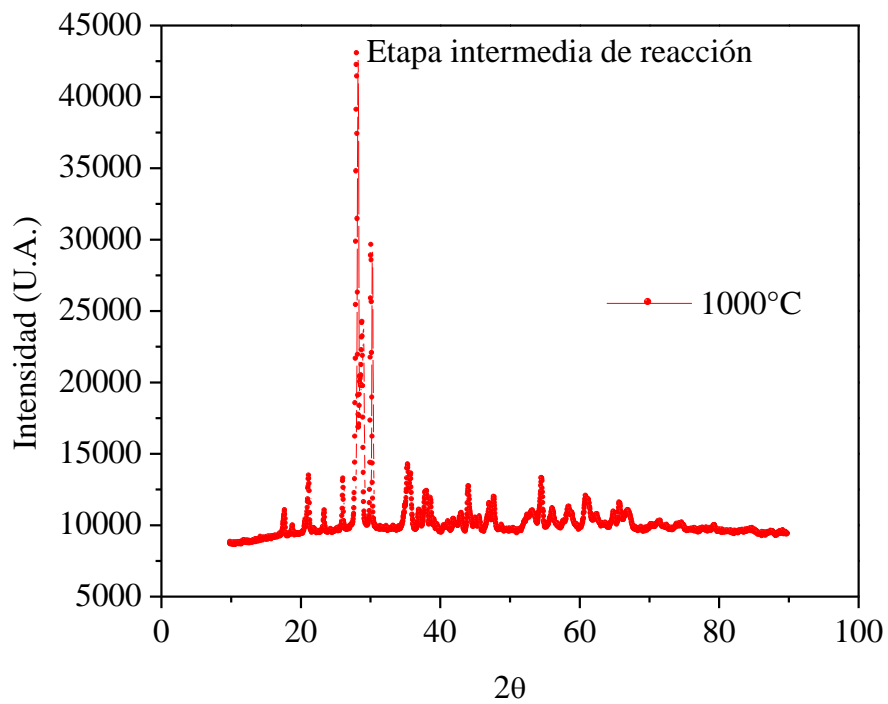


Gráfico 7.3 Etapa intermedia de reacción a 1000°C

En la última etapa de reacción (1180°C), se observan cambios sutiles en las reflexiones del difractograma, pero es importante, porque cambia notablemente la cristalinidad del compuesto y la definición de las reflexiones.

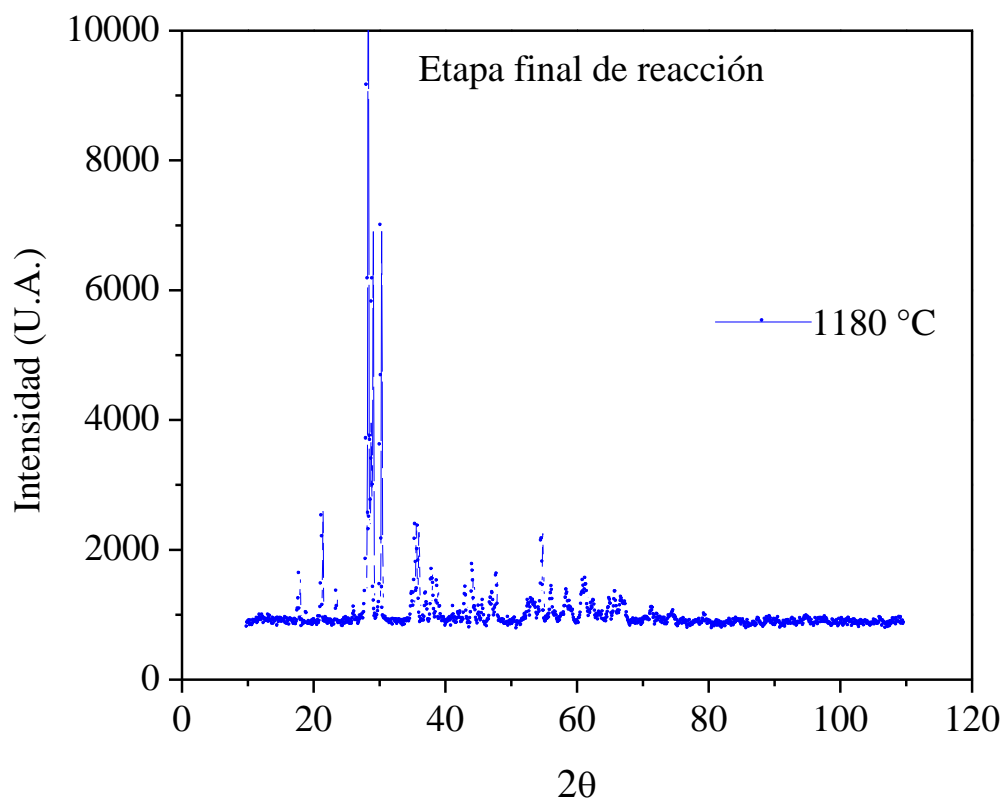


Gráfico 7.4 Etapa final de reacción 1180°C

Se realizó una síntesis paralela a ésta donde, se aplicó el mismo tratamiento térmico y molienda planteados en el capítulo VI pero con la variante de que no se hizo una pastilla de la muestra.

Se encontró que el resultado fue distinto, en cuanto a la definición de las reflexiones que aparecen en el gráfico 7.5 (muestra en pastilla) y a las intensidades relativas, obteniendo una menor intensidad en las reflexiones obtenidas para $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ en polvo y las formas de las reflexiones se hicieron de mayor anchura.

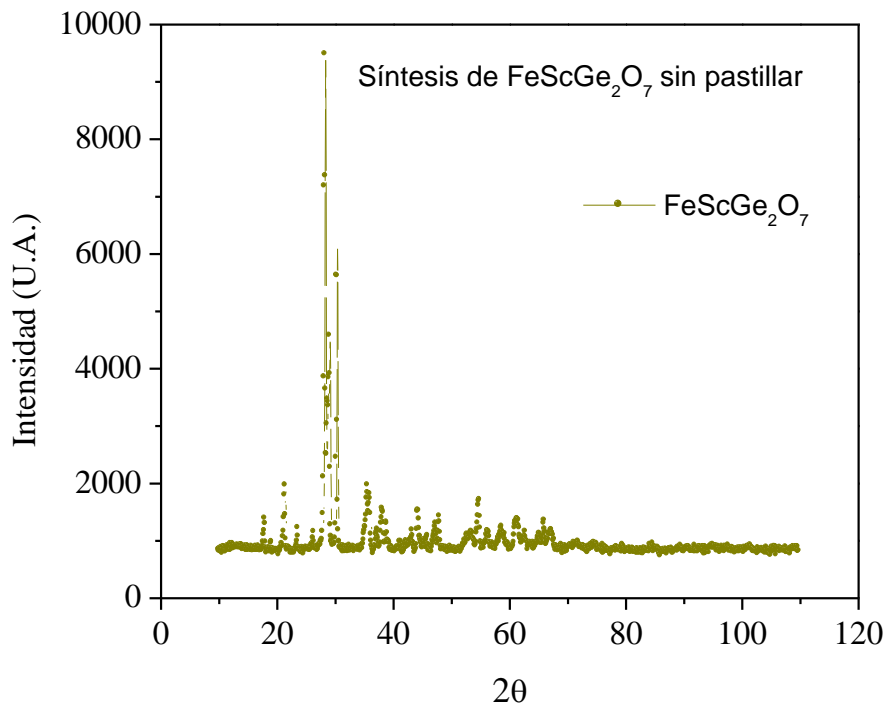


Gráfico 7.5 síntesis en estado sólido sin hacer pastilla de la muestra.

A continuación el difractograma final con la suficiente estadística para refinamiento de Rietveld.

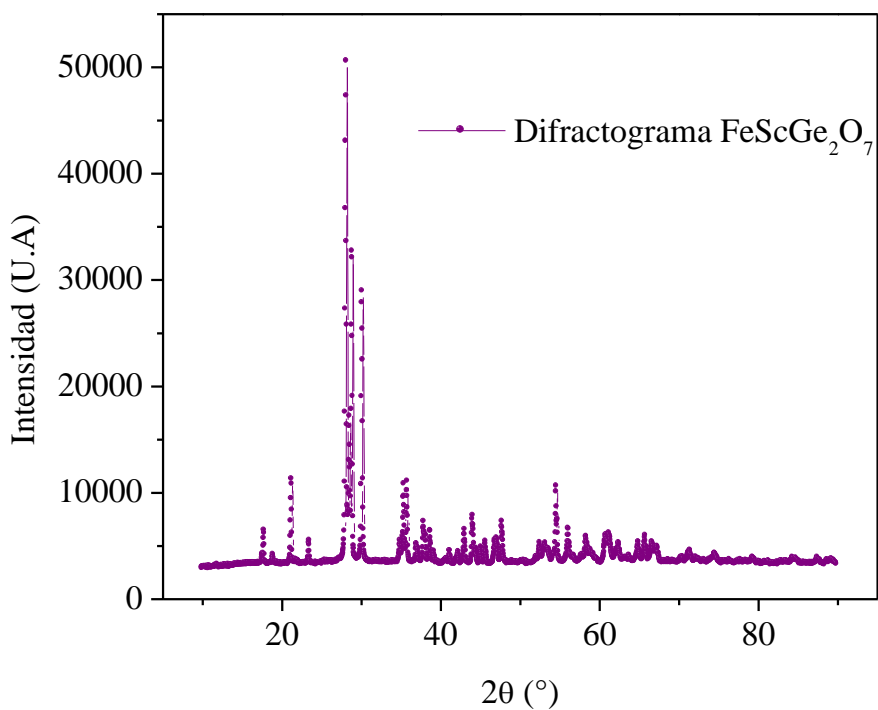


Gráfico 7.6 Difractograma de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ para refinamiento Rietveld

Hasta este momento se desconocen datos precisos acerca de la estructura $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$, al inicio se buscó en la literatura, referencias de la familia de las thortveititas, particularmente pirogermanatos, pirosilicatos incluso pirofosfatos que pudieran ser útiles para dilucidarla. Se seleccionaron los compuestos cuyos difractogramas se muestran en el gráfico que por su cercanía en la fórmula química podrían resultar ser isoestructurales, sin embargo, no se encontró ningún compuesto que presentara las mismas reflexiones.

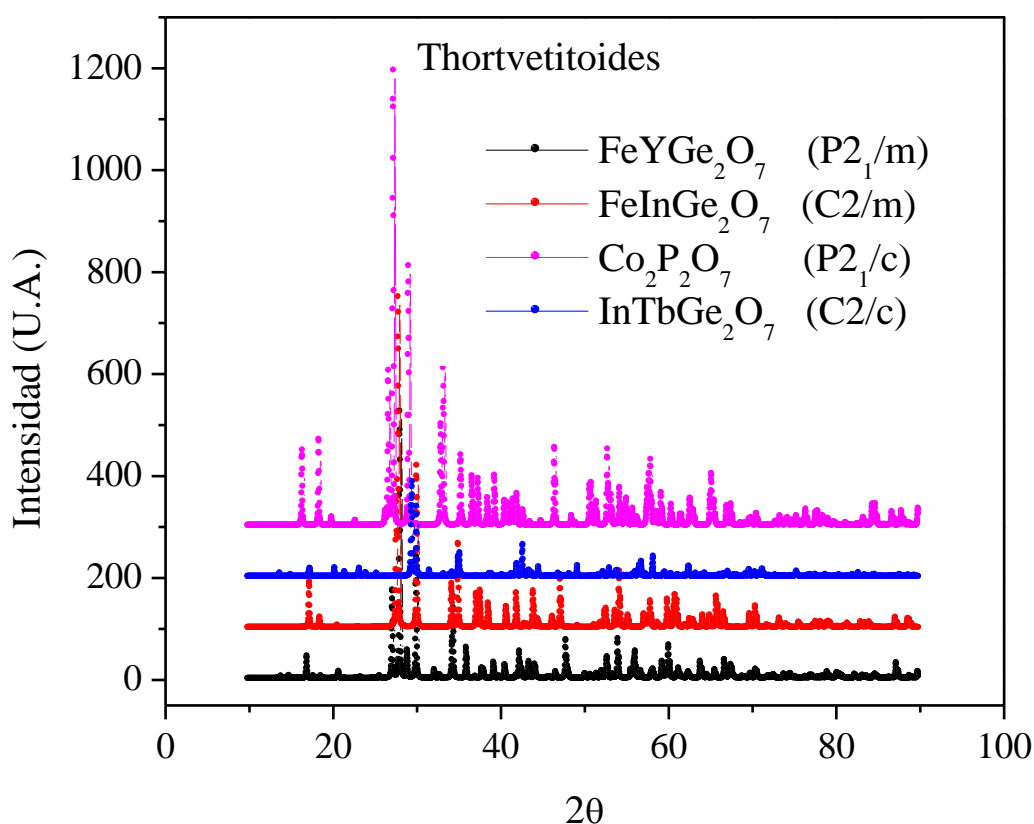


Gráfico 7.7. Compuestos con estructura thortveitita

Debido a esto, se intentó llevar a cabo el proceso de indexación, utilizando la paquetería incluida para tal propósito en el programa FullProf, como TREOR^[4], DIC VOL^[5] e ITO^[6], sin embargo no se obtuvo un resultado claro, de acuerdo a los parámetros de calidad en el proceso de indexación.

Con DIC VOL se obtuvieron resultados donde se indicaba que se trataba de una estructura monoclinica, sin embargo el valor para el parámetro de figura de mérito (M) era muy bajo (10) y el número de impurezas que debían ser aceptadas para que el método llegara a la convergencia fue de al menos 2, es decir implicaba que ese resultado era adecuado mientras se ignoraran al menos dos de la reflexiones observadas en el difractograma. Debido a esto se concluyó que el resultado no era confiable^[7].

En el caso de TREOR e ITO, simplemente fue imposible obtener siquiera un resultado.

Dado lo descrito anteriormente, se optó por recurrir al uso de las tablas de cristalografía y hacer una revisión de las relaciones grupo-subgrupo, para así obtener información acerca de la identidad de la estructura, y de esta forma, se acortó la lista de posibilidades de entre los 230 grupos espaciales a una lista de 9, como se puede observar en la figura 7.1 (a) y (b) tomado de las Tablas Internacionales de Cristalografía tomo A1^[8]

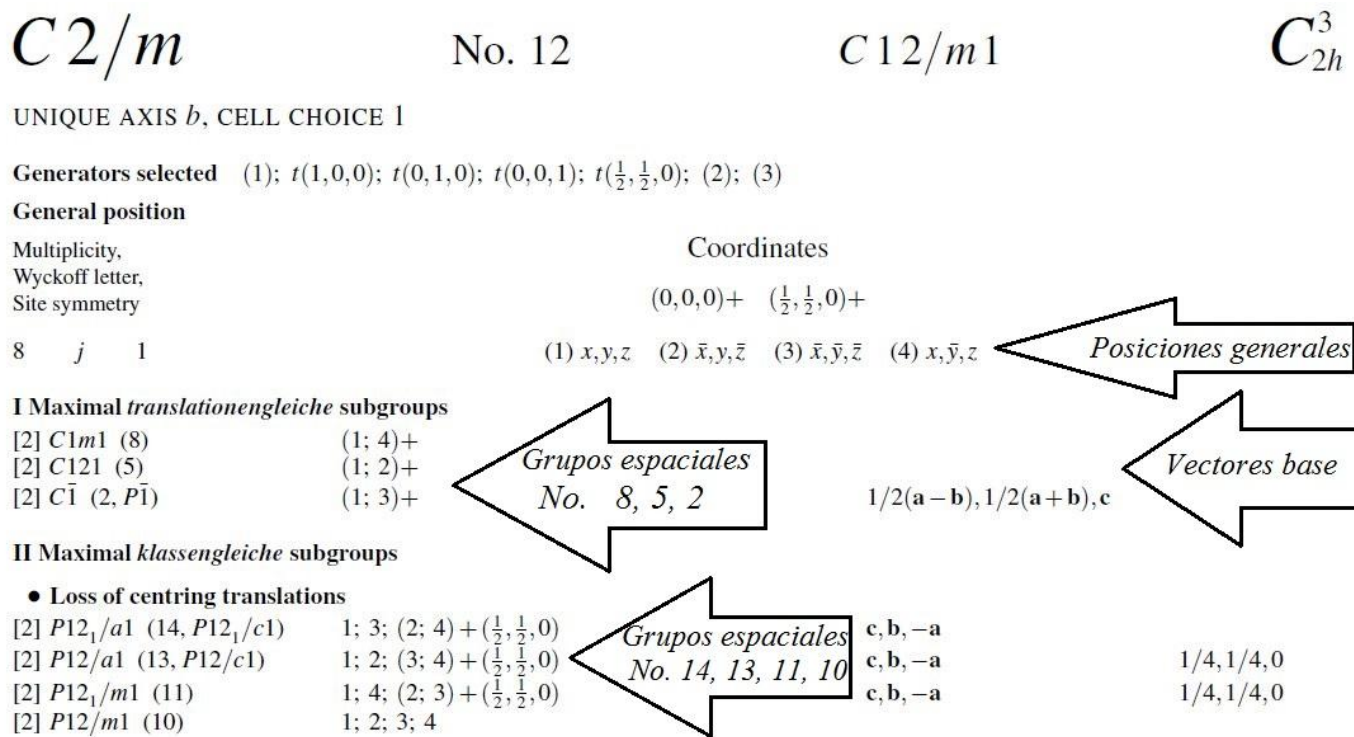



Figura 7.1 (a) Se muestran las relaciones de simetría entre grupos espaciales publicadas en las Tablas Internacionales de Cristalografía en el volumen A1.

• Enlarged unit cell

[2] $c' = 2c$				
$C12/c1$ (15)	$\langle 3; 2 + (0, 0, 1) \rangle$		$a, b, 2c$	
$C12/c1$ (15)	$\langle 2; 3 + (0, 0, 1) \rangle$		$a, b, 2c$	$0, 0, 1/2$
$I12/c1$ (15, $C12/c1$)	$\langle 3; 2 + (0, 0, 1) \rangle$		$a - 2c, b, 2c$	
$I12/c1$ (15, $C12/c1$)	$\langle 2; 3 + (0, 0, 1) \rangle$		$a - 2c, b, 2c$	$0, 0, 1/2$
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$		$a, b, 2c$	
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 1) \rangle$		$a, b, 2c$	$0, 0, 1/2$
$I12/m1$ (12, $C12/m1$)	$\langle 2; 3 \rangle$		$a - 2c, b, 2c$	
$I12/m1$ (12, $C12/m1$)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 1) \rangle$		$a - 2c, b, 2c$	$0, 0, 1/2$
[3] $b' = 3b$				
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$		$a, 3b, c$	
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 + (0, 2, 0) \rangle$	$a, 3b, c$	$0, 1, 0$	
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 + (0, 4, 0) \rangle$	$a, 3b, c$	$0, 2, 0$	
[3] $c' = 3c$				
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$	$a, b, 3c$		
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 2) \rangle$	$a, b, 3c$	$0, 0, 1$	
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 4) \rangle$	$a, b, 3c$	$0, 0, 2$	
[3] $a' = a - 2c, c' = 3c$				
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$	$a - 2c, b, 3c$		
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 2) \rangle$	$a - 2c, b, 3c$	$0, 0, 1$	
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 4) \rangle$	$a - 2c, b, 3c$	$0, 0, 2$	
[3] $a' = a - 4c, c' = 3c$				
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$	$a - 4c, b, 3c$		
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 2) \rangle$	$a - 4c, b, 3c$	$0, 0, 1$	
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 4) \rangle$	$a - 4c, b, 3c$	$0, 0, 2$	
[3] $a' = 3a$				
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 \rangle$	$3a, b, c$		
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (2, 0, 0) \rangle$	$3a, b, c$	$1, 0, 0$	
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (4, 0, 0) \rangle$	$3a, b, c$	$2, 0, 0$	

• Series of maximal isomorphic subgroups

[p] $b' = pb$			
$C12/m1$ (12)	$\langle 2; 3 + (0, 2u, 0) \rangle$ $p > 2; 0 \leq u < p$ p conjugate subgroups for the prime p	a, pb, c	$0, u, 0$
[p] $a' = a - 2qc, c' = pc$			
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (0, 0, 2u) \rangle$ $p > 2; 0 \leq q < p; 0 \leq u < p$ p conjugate subgroups for each pair of q and prime p	$a - 2qc, b, pc$	$0, 0, u$
[p] $a' = pa$			
$C12/m1$ (12)	$\langle (2; 3) + (2u, 0, 0) \rangle$ $p > 2; 0 \leq u < p$ p conjugate subgroups for the prime p	pa, b, c	$u, 0, 0$

Figura 7.1 (b) Se muestran las relaciones de simetría entre grupos espaciales publicadas en las Tablas Internacionales de Cristalografía en el volumen A1.

Tomando como referencia el grupo espacial de la estructura tipo thortveitita $FeInGe_2O_7$, que pertenece al sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C12/m$ (No.12), se encontraron grupos espaciales clasificados en los subgrupos del tipo I y II, subgrupos máximos isotralacionales y subgrupos máximos de isoclase respectivamente.

En síntesis se encontraron los siguientes candidatos:

Compuestos encontrados en la base de datos ICSD	Subgrupos del tipo I	Subgrupos del tipo II	Compuestos encontrados en la base de datos ICSD
1	$C1m1$ (No.8) Monoclínico	$C12/c1$ (No.15) Monoclínico	47
11	$C121$ (No.5) Monoclínico	$P12_1/a1$ (No.14) Monoclínico	0
2	$C\bar{1}$ (No.2) Triclínico	$P121/c1$ (No.13) Monoclínico	83
35	$P\bar{1}$ (No.2) Triclínico	$P12_1/m1$ (No. 11) Monoclínico	7
		$P12/m1$ (No.10) Monoclínico	0

Tabla 7.1. Grupos espaciales relacionados por simetría con el grupo No. 12 y el número de compuestos encontrados en la base de datos ICSD para la formula ABC_2X_7 .

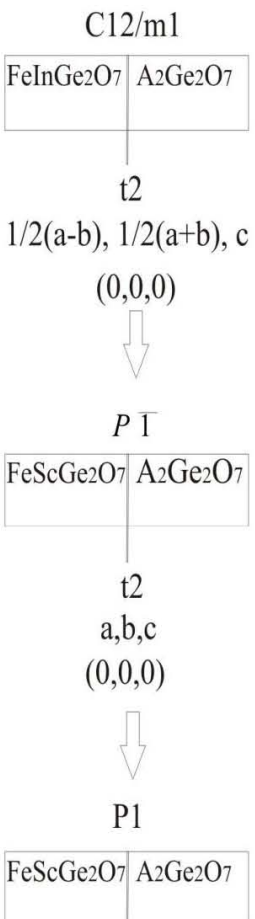
Sin embargo a pesar de que una enorme mayoría de los compuestos con la fórmula ABC_2X_7 se describen a través de un sistema monoclínico, como se muestra en la tabla 7.1, hasta este momento no es un modelo útil para $FeScGe_2O_7$. Debido a esto se decidió comenzar con la propuesta de intentar ajustar con un compuesto triclínico.

Tomando como punto de partida las posiciones atómicas reportadas para cada uno de los átomos de la thortveitita $FeInGe_2O_7$ ^[9], (perteneciente al grupo espacial $C12/m1$), sus ángulos y parámetros de red.

A partir de estos datos se realizaron las operaciones de simetría correspondientes para encontrar las nuevas posiciones atómicas asociadas a los grupos espaciales triclínicos, $P\bar{1}$ y $P1$ que se proponen como posibles modelos para describir correctamente a $FeScGe_2O_7$, los resultados se ejemplifican a continuación en un árbol de Bärnighausen 7.1.

Posteriormente se dan un par de ejemplos de cálculo para la obtención de las nuevas posiciones atómicas, los pasos a seguir en dichas transformaciones se encuentran contenidos al inicio del tomo A1 de las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Diagrama 7.1 Árbol de Bärnighausen que sintetiza la relación entre $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ (C12/m) y $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ (P1)



$A:4g$ 2	$Ge:4i$ m	$O1:2c$ 2/m	$O2:4i$ m	$O3:8j$ 1						
0	0.2367	0	0.4050	0.2310						
0.3054	0	0	0	0.1720						
0	0.4080	1/2	0.7160	0.2210						

$a=6.5124(4) \text{ \AA}$
 $b=8.5914(5) \text{ \AA}$
 $c=4.8936(3) \text{ \AA}$
 $\beta=102.682(2)^\circ$

$A:2i$ 1	$Ge:2i$ 1	$O1:1b$ $\bar{1}$	$O2:2i$ 1	$O3:2i$ 1	$O4:2i$ 1					
0.6946	0.2367	0	0.4050	0.0590	0.5970					
0.3054	0.2367	0	0.4050	0.4030	0.9410					
0	0.4080	1/2	0.7160	0.2210	0.7790					

$a=5.3903 \text{ \AA}$
 $b=5.3903 \text{ \AA}$
 $c=4.8936 \text{ \AA}$
 $\alpha=97.621^\circ$
 $\beta=97.621^\circ$
 $\gamma=105.6747^\circ$

$A:1a$ 1	$A:1a$ 1	$Ge:1a$ 1	$Ge:1a$ 1	$O1:1a$ 1	$O2:1a$ 1	$O2:1a$ 1	$O3:1a$ 1	$O3:1a$ 1	$O4:1a$ 1	$O4:1a$ 1
0.6946	0.3054	0.2367	0.7633	0	0.4050	0.0590	0.0590	0.9410	0.5970	0.4030
0.3054	0.6946	0.2367	0.7633	0	0.4050	0.4030	0.4030	0.5970	0.9410	0.0590
0	0	0.4080	0.5920	1/2	0.7160	0.2210	0.2210	0.7790	0.7790	0.2210

Partiendo de $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ o de la forma general ABGe_2O_7

1. Definir la matriz \mathbf{P} de (3X3) que representa las transformaciones rotacionales que puede sufrir el sistema coordenado. Que proviene de los vectores base $(\frac{1}{2}(a-b), \frac{1}{2}(a+b), c)$ (señalados en la figura 7.18 (a)) equivalente a la matriz:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Estas transformaciones consisten por lo general en un cambio de orientación, cambios en los vectores base a, b, c o o ambos.

2. Calcular la matriz inversa de \mathbf{P} nombrada como $\mathbf{Q} = \mathbf{P}^{-1}$

Ya que las transformaciones generales para las coordenadas de un punto cualquiera \mathbf{X} en el espacio directo se calculan por medio de:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + q$$

Donde q representa al vector de origen, sin embargo en particular para este ejemplo el origen se conserva como $(0, 0, 0)$ en ambas transiciones por lo tanto $p = q = 0$.

Y proveniente del cálculo de la matriz inversa de \mathbf{P} se encuentra la matriz \mathbf{Q}

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Con esta información ya es posible ejemplificar la forma de realizar los cálculos para obtener las nuevas posiciones atómicas.

Algo que salta a la vista en la primera transición t_2 de C_{12}/m_1 a $\bar{P}1$ es que el único átomo que da lugar a dos posiciones atómicas es el O3 que se encuentra en la posición $8j$ donde, el número uno (1) indica que dicho átomo está colocado en una posición general, este hecho implica que se obtendrán posiciones equivalentes de acuerdo al grupo espacial al que pertenece en este caso particular dichas posiciones podrán ser (x, y, z) (\bar{x}, y, \bar{z}) $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ (x, \bar{y}, z) .

Para una de las posiciones atómicas del O3:8j usando (\bar{x}, y, \bar{z})

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{x} \\ y \\ \bar{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x - y \\ -x + y \\ -z \end{pmatrix}$$

Los átomos en las posiciones de Wyckoff $4g$, $4i$, $2c$, que se encuentran en posiciones especiales es decir sobre alguno de los planos $(0, y, 0)$, $(x, 0, z)$ o en $(0, 0, \frac{1}{2})$ respectivamente, debido a esto quedarán inalteradas ya que se encuentran contenidas en los planos. Siguiendo con el ejemplo de O3:8j usando ahora (x, y, z)

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - y \\ x + y \\ z \end{pmatrix}$$

Se llevó a cabo el refinamiento usando los datos obtenidos para ambas propuestas $\bar{P}1$ y $P1$ se encontraron mejores resultados asociados al grupo espacial $P1$, donde los átomos de Fe y Sc se encuentran en sitios independientes en la red cristalina.

Los resultados del refinamiento de Rietveld se muestran en el gráfico 7.8.

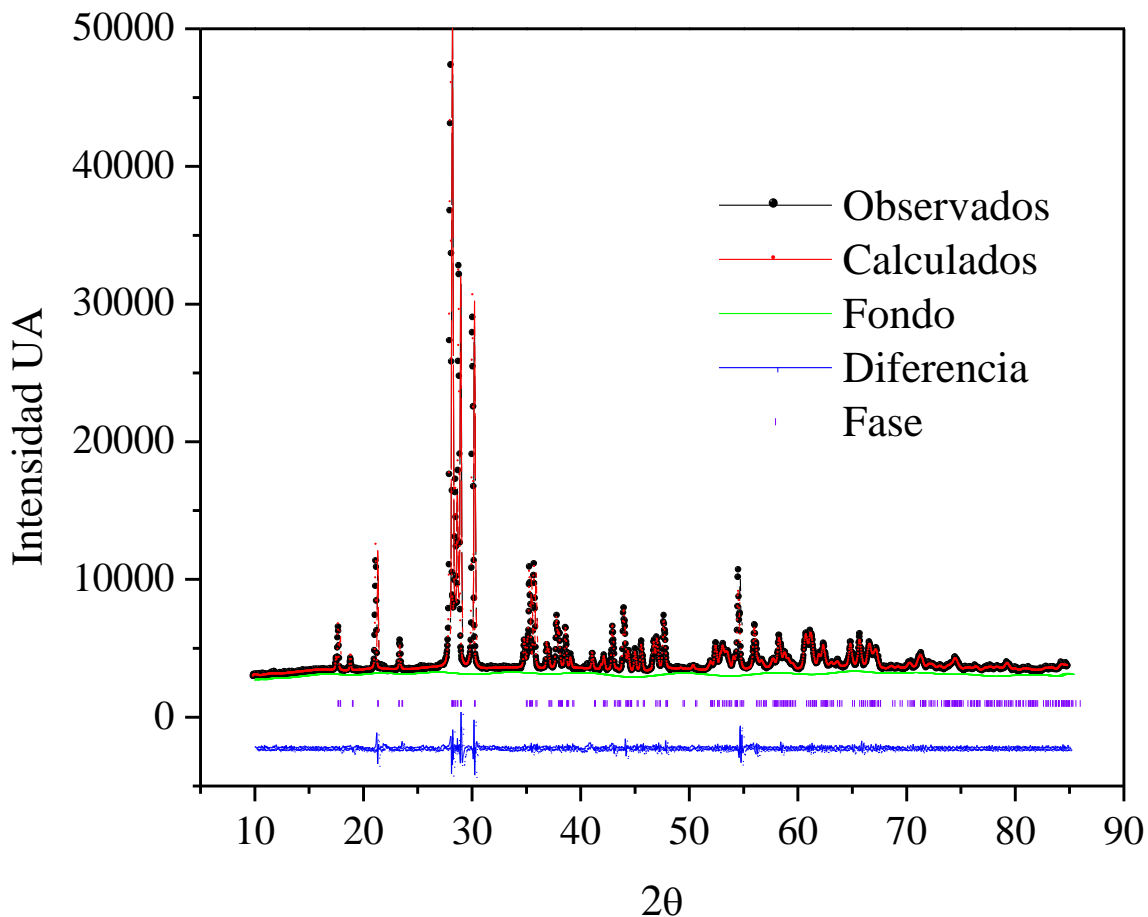


Gráfico 7.8. Ajuste de Rietveld para el compuesto $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$.

Se estableció para realizar el ajuste una función Chebyshev para la descripción polinomial del fondo. En cuanto a la simulación de las características en las reflexiones como anchura y forma se utilizó una función mixta pseudo-Voigt.

Se puede observar un buen ajuste en el gráfico 7.8 ya que la diferencia entre el modelo propuesto y el observado (en azul) es muy pequeña.

Algunos de los datos relevantes obtenidos mediante el refinamiento por mínimos cuadrados fueron los que se muestran en la tabla 7.2

Datos	Compuesto
Fórmula química	FeScGe ₂ O ₇
Masa molar	358.019 g/mol
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 5.3490(5) \text{ \AA}$ $b = 5.3199(4) \text{ \AA}$ $c = 4.8785(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.455(9)^\circ$ $\beta = 97.254(8)^\circ$ $\gamma = 104.597(7)^\circ$
Volumen (\AA^3)	130.46 \AA^3
Z	1
Densidad calculada	4.55674 g/cm ³
Reflexiones	207
*Parámetros ajustados	38
Figuras de mérito	$R_f = 0.086$ $R_{wp} = 0.0318$ $R_p = 0.0226$ $\chi^2 = 4.166$

Tabla 7.2 Datos cristalinos y criterios de ajuste Rietveld para FeScGe₂O₇

*Se refinaron 38 parámetros entre ellos, cero del goniómetro, factores de escala, parámetros de celda, parámetros microestructurales de ancho de pico.

En la tabla 7.3 se encuentran los datos encontrados a través del ajuste de Rietveld de las distancias y ángulos de enlace con mayor relevancia y que ayudan a describir la celda cristalina de FeScGe₂O₇.

Octaedro FeO ₆					
Fe-O(2)	2.152	O(2)-Fe-O(3)	72.549	O(3)-Fe-O(7)	70.796
Fe-O(3)	1.998	O(2)-Fe-O(4)	160.070	O(4)-Fe-O(5)	79.571
Fe-O(4)	1.909	O(2)-Fe-O(5)	83.493	O(4)-Fe-O(6)	97.171
Fe-O(5)	2.036	O(2)-Fe-O(6)	100.817	O(4)-Fe-O(7)	106.650
Fe-O(6)	1.967	O(2)-Fe-O(7)	87.504	O(5)-Fe-O(6)	122.803
Fe-O(7)	2.005	O(3)-Fe-O(4)	98.459	O(5)-Fe-O(7)	165.049
		O(3)-Fe-O(5)	95.052	O(6)-Fe-O(7)	70.618
		O(3)-Fe-O(6)	141.074		

Heptaedro ScO ₇					
Sc-O(1)	2.740	O(2)-Sc-O(3)	71.801	O(3)-Sc-O(7)	101.758
Sc-O(2)	2.138	O(2)-Sc-O(4)	88.620	O(4)-Sc-O(5)	71.968
Sc-O(3)	2.053	O(2)-Sc-O(5)	90.600	O(4)-Sc-O(6)	160.352
Sc-O(4)	2.289	O(2)-Sc-O(6)	74.407	O(4)-Sc-O(7)	134.039
Sc-O(5)	1.992	O(2)-Sc-O(7)	135.831	O(5)-Sc-O(6)	117.128
Sc-O(6)	2.387	O(3)-Sc-O(4)	78.598	O(5)-Sc-O(7)	110.797
Sc-O(7)	2.072	O(3)-Sc-O(5)	146.015	O(6)-Sc-O(7)	61.497
		O(3)-Sc-O(6)	86.595		

Tetraedro GeO ₄					
Ge(1)-O(1)	1.852	O(1)-Ge(1)-O(2)	106.697		
Ge(1)-O(2)	1.702	O(1)-Ge(1)-O(4)	109.069		
Ge(1)-O(3)	2.491	O(1)-Ge(1)-O(7)	94.110		
Ge(1)-O(4)	1.708	O(2)-Ge(1)-O(4)	119.407		
Ge(1)-O(7)	1.827	O(2)-Ge(1)-O(7)	118.532		
		O(4)-Ge(1)-O(7)	105.836		

Tetraedro GeO ₄					
Ge(2)-O(1)	1.708	O(1)-Ge(2)-O(3)	93.633	O(3)-Ge(2)-O(6)	116.618
Ge(2)-O(3)	1.935	O(1)-Ge(2)-O(5)	100.941	O(5)-Ge(2)-O(6)	99.943
Ge(2)-O(5)	1.733	O(1)-Ge(2)-O(6)	129.165		
Ge(2)-O(6)	1.710	O(3)-Ge(2)-O(5)	116.618		

Tabla 7.3. Distancias de enlace en (Å) y ángulos de enlace en la red en (°)

En cuanto al $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ se puede observar que existe una coordinación heptaédrica entre los átomos de Sc y O, para sustentar esa hipótesis se realizó un análisis de “Suma de Valencias de Enlace” como se detalla a continuación ^[10].

$$v_{ij} = e^{\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}}$$

Donde v representa la valencia de cada átomo, R_{ij} es un parámetro universal sugerido para el enlace del átomo i con el átomo j , d_{ij} es la distancia de enlace calculada entre los átomo i y j , b por su parte es un parámetro universal al cuál se le asignó un valor de 0.37 \AA .

Los datos utilizados fueron los siguientes:

	R_{ij}	b
$R_{\text{Fe-O}}$	1.759	0.37
$R_{\text{Sc-O}}$	1.849	0.37
$R_{\text{Ge-O}}$	1.748	0.37

Tabla 7.4. Datos utilizados para los cálculos de Suma de Valencias de Enlace

Se utilizaron los datos de distancias de enlace expuestos en la tabla 7.3 y que en la ecuación representan a d_{ij} para cada catión unido a los diferentes átomos de oxígeno.

Al final del proceso para cada átomo se deberán sumar los valores de v y encontrar un valor muy cercano al número de valencia en el que se encuentran en la red cada uno de los átomos, es decir:

$$\sum_{j=1}^{NC} v_{ij} = V_i$$

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada átomo de la estructura cristalina:

	v		v
Fe	0.34580097	Sc	0.09000483
	0.52423731		0.4574283
	0.6660041		0.57701219
	0.47314596		0.30479736
	0.5706073		0.67956846
	0.51469068		0.23363388
$\sum_{O=1}^{O=6} V_{Fe-O}$	3.09448631	$\sum_{O=1}^{O=7} V_{Sc-O}$	2.89035261
	v		v
Ge(2)	1.11416819	Ge(1)	0.75496712
	0.60326096		1.13238307
	1.04137353		1.11416819
	1.10816191		0.80774124
$\sum_{O=1}^{O=4} V_{Ge-O}$	3.86696458	$\sum_{O=1}^{O=4} V_{Ge-O}$	3.80925962

Tabla 7.5. Resultados del análisis de Suma de Valencias de Enlace

En el análisis de Suma de Valencias de Enlace, se puede ver que es factible incluir en la esfera de coordinación del Sc al O1 que se encuentra a una distancia de 2.74 Å

En cuanto a las posiciones atómicas se encontraron los resultados de la tabla 7.6, que si se observan a detalle, son bastante parecidos con los calculados a partir de las relaciones grupo-subgrupo, sin embargo cabe destacar el caso del O1 ya que sus coordenadas (x, y, z) cambiaron drásticamente, dicho cambio se atribuye a que con las posiciones mostradas en 7.6 (b) el sistema se muestra más cercano a un estado de equilibrio electrostático.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Fe	0.6906	0.3094	0.0000	Fe	0.7241	0.3113	-0.0216
Sc	0.3094	0.6906	0.0000	Sc	0.3131	0.6946	0.0292
Ge	0.2238	0.2238	0.4084	Ge	0.2576	0.2299	0.4034
Ge	0.7762	0.7762	0.5916	Ge	0.8086	0.7689	0.5925
O1	0.0000	0.0000	0.5000	O1	0.0679	0.8967	0.4373
O2	0.3934	0.3934	0.7208	O2	0.4040	0.3995	0.7357
O3	0.6066	0.6066	0.2792	O3	0.5942	0.5604	0.2393
O4	0.0782	0.3934	0.2137	O4	0.0601	0.3609	0.2001
O5	0.9218	0.6066	0.7863	O5	0.9485	0.5996	0.8149
O6	0.6066	0.9218	0.7863	O6	0.6553	0.9308	0.8205
O7	0.3934	0.0782	0.2137	O7	0.4585	0.1015	0.1702

(a)

(b)

Tabla 7.6 Se muestra la comparación entre las posiciones atómicas calculadas expuestas en los árboles de Bärnighausen (a) y las obtenidas al final del ajuste de mínimos cuadrados de Rietveld (b).

Se utilizó la paquetería Diamond 3.0 y los datos obtenidos del refinamiento para extraer los índices de Miller asociados a las reflexiones observadas en los experimentos de difracción de rayos X.

Aunque en principio, como se muestra en la información extraída de las tablas internacionales de cristalografía no existen restricciones en las condiciones de reflexión, para el grupo espacial *PI*.

Generators selected (1); *t*(1,0,0); *t*(0,1,0); *t*(0,0,1)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
1 a 1	(1) x,y,z	General: no conditions

Figura 7.2. Fragmento de las tablas de cristalografía donde se muestra la ausencia de condiciones de reflexión

En las siguientes tablas llamadas 7.7, se muestra la lista de *hkl* para FeScGe₂O₇.

h	k	l	$d_{calculada}$	$2\theta_{calculada}$	$2\theta_{observada}$	h	k	l	$d_{calculada}$	$2\theta_{calculada}$	$2\theta_{observada}$
1	0	0	5.0959	17.388	17.38	3	-1	1	1.5973	57.663	57.67
0	1	0	5.0396	17.584	17.589	2	-2	2	1.5958	57.724	57.729
0	0	1	4.7374	18.716	18.721	-1	0	3	1.5894	57.98	57.998
-1	1	0	4.2193	21.039	21.046	2	2	0	1.5844	58.18	58.206
0	-1	1	3.8686	22.97	22.983	2	-3	1	1.5802	58.348	58.355
-1	0	1	3.8204	23.264	23.281	0	0	3	1.5791	58.392	58.415
1	0	1	3.2006	27.852	27.87	0	2	2	1.573	58.644	58.653
1	-1	1	3.1916	27.932	27.959	-1	-1	3	1.5702	58.758	58.772
1	1	0	3.1688	28.138	28.138	-3	2	1	1.5638	59.023	59.041
0	1	1	3.1459	28.347	28.347	-1	3	1	1.5635	59.034	59.07
-1	1	1	3.1115	28.667	28.674	-2	2	2	1.5558	59.357	59.368
-1	-1	1	2.9817	29.944	29.956	3	-2	1	1.5289	60.507	60.531
-2	1	0	2.5821	34.714	34.724	0	-3	2	1.5252	60.671	60.68
-1	2	0	2.56	35.023	35.052	1	-3	2	1.5208	60.865	60.888
2	0	0	2.5479	35.194	35.201	3	0	1	1.5166	61.052	61.067
0	2	0	2.5198	35.6	35.618	-3	-1	1	1.5164	61.057	61.097
0	-2	1	2.441	36.79	36.81	-1	-3	1	1.5133	61.197	61.216
1	2	0	2.0437	44.285	44.29	-3	0	2	1.5119	61.261	61.276
-1	1	2	2.0433	44.295	44.319	-2	3	1	1.4992	61.836	61.842
1	0	2	2.0168	44.907	44.915	-3	1	2	1.4974	61.916	61.931
0	1	2	1.9927	45.481	45.482	1	-1	3	1.4915	62.188	62.199
2	-2	1	1.9458	46.642	46.644	-2	-2	2	1.4908	62.221	62.229
0	-2	2	1.9343	46.935	46.942	0	3	1	1.4903	62.246	62.259
-2	0	2	1.9102	47.563	47.568	3	1	0	1.4889	62.31	62.319
-2	2	1	1.9091	47.592	47.597	0	-2	3	1.4812	62.673	62.676
1	-2	2	1.8523	49.147	49.147	1	3	0	1.4776	62.84	62.855
-2	1	2	1.813	50.286	50.309	-1	1	3	1.4667	63.363	63.362
-1	-2	2	1.7675	51.673	51.68	-2	0	3	1.4622	63.581	63.6
-3	1	0	1.7655	51.737	51.74	1	0	3	1.4386	64.748	64.762
-2	-1	2	1.7606	51.892	51.918	0	1	3	1.4261	65.389	65.388
2	1	1	1.7471	52.322	52.336	-1	-2	3	1.4226	65.566	65.567
-1	3	0	1.7468	52.334	52.365	1	-2	3	1.422	65.602	65.626
1	2	1	1.7335	52.763	52.783	-2	-1	3	1.4154	65.945	65.954
1	-3	1	1.7264	52.998	52.991	-1	-3	2	1.408	66.336	66.342
-3	1	1	1.7179	53.281	53.289	-3	3	0	1.4064	66.419	66.431
1	1	2	1.7121	53.477	53.498	2	2	1	1.4054	66.471	66.491
3	0	0	1.6986	53.935	53.945	2	1	2	1.4037	66.563	66.58
-3	0	1	1.6964	54.01	54.004	-3	-1	2	1.4034	66.583	66.61
0	-3	1	1.6962	54.019	54.034	2	-3	2	1.3977	66.889	66.908
2	-1	2	1.685	54.406	54.422	-2	1	3	1.3934	67.12	67.146
0	3	0	1.6799	54.587	54.6	1	2	2	1.3932	67.133	67.176
-1	2	2	1.6436	55.894	55.912	-3	2	2	1.3695	68.453	68.457
-3	2	0	1.6356	56.194	56.21	3	-3	1	1.3578	69.128	69.143
-2	3	0	1.6262	56.547	56.567	3	-1	2	1.3458	69.833	69.858
-2	-2	1	1.6231	56.665	56.686	3	1	1	1.3406	70.142	70.156
0	-1	3	1.6032	57.431	57.491	-3	3	1	1.3389	70.242	70.245
2	0	2	1.6003	57.546	57.551	1	3	1	1.3263	71.01	71.02

h	k	l	$d_{\text{calculada}}$	$2\theta_{\text{calculada}}$	$2\theta_{\text{observada}}$	h	k	l	$d_{\text{calculada}}$	$2\theta_{\text{calculada}}$	$2\theta_{\text{observada}}$
-4	1	0	1.3261	71.026	71.05	-1	-1	4	1.2075	79.275	79.275
3	-2	2	1.3235	71.186	71.199	-1	0	4	1.2011	79.784	79.781
-4	1	1	1.3221	71.275	71.259	-2	4	1	1.2002	79.855	79.841
1	-4	1	1.3219	71.286	71.288	-3	3	2	1.196	80.194	80.199
-1	3	2	1.3136	71.806	71.825	2	2	2	1.1925	80.478	80.467
-1	4	0	1.3112	71.956	71.974	2	-4	2	1.1869	80.933	80.914
2	-1	3	1.3052	72.337	72.331	-4	3	0	1.1868	80.942	80.944
1	1	3	1.2958	72.951	72.957	-4	-1	1	1.1855	81.052	81.063
-4	2	0	1.291	73.261	73.255	2	-3	3	1.1847	81.111	81.122
-2	3	2	1.2901	73.323	73.285	0	0	4	1.1844	81.143	81.152
-3	-2	1	1.2899	73.335	73.315	-3	4	0	1.1818	81.358	81.361
0	-3	3	1.2895	73.36	73.345	-1	-4	1	1.1811	81.415	81.42
-4	0	1	1.2883	73.44	73.434	4	0	1	1.1794	81.555	81.54
-2	-3	1	1.288	73.46	73.464	-4	2	2	1.1702	82.332	82.344
0	-4	1	1.2845	73.695	73.702	0	-2	4	1.1676	82.557	82.553
-2	-2	3	1.281	73.929	73.941	3	-4	1	1.1658	82.715	82.702
2	-2	3	1.28	73.996	73.97	4	1	0	1.1606	83.164	83.179
-2	4	0	1.28	73.996	74	0	4	1	1.1601	83.207	83.208
3	0	2	1.2781	74.123	74.119	-3	2	3	1.1574	83.45	83.447
-1	2	3	1.2776	74.158	74.149	-4	3	1	1.1565	83.528	83.536
2	-4	1	1.2746	74.364	74.388	-2	0	4	1.1543	83.723	83.715
4	0	0	1.274	74.406	74.417	3	1	2	1.154	83.745	83.745
-3	0	3	1.2735	74.44	74.447	1	4	0	1.1506	84.051	84.043
1	-3	3	1.2717	74.565	74.566	3	2	1	1.1495	84.15	84.162
-4	2	1	1.2695	74.716	74.715	-1	-2	4	1.1492	84.18	84.192
0	4	0	1.2599	75.381	75.371	1	-1	4	1.148	84.292	84.281
3	2	0	1.2556	75.687	75.699	4	-3	1	1.146	84.467	84.46
0	3	2	1.2546	75.752	75.758	2	3	1	1.1443	84.62	84.639
2	3	0	1.2513	75.99	75.997	-2	-1	4	1.1434	84.703	84.728
-2	2	3	1.249	76.159	76.146	-1	-4	2	1.1414	84.885	84.907
-3	1	3	1.2479	76.238	76.235	1	3	2	1.1411	84.918	84.937
2	0	3	1.2477	76.25	76.265	-4	-1	2	1.1397	85.049	85.056
1	-4	2	1.2384	76.928	76.921	2	1	3	1.1348	85.497	85.503
4	-1	1	1.2362	77.086	76.099	-1	1	4	1.1328	85.69	85.682
-2	-3	2	1.2347	77.201	77.219	-3	4	1	1.1284	86.103	86.099
-3	-2	2	1.2339	77.257	77.248	1	2	3	1.1274	86.197	86.188
0	2	3	1.2298	77.564	77.546	1	-2	4	1.1274	86.199	86.218
-1	-3	3	1.2297	77.574	77.576	-2	-3	3	1.1192	86.984	86.993
-4	1	2	1.2265	77.809	77.815	3	-1	3	1.117	87.199	87.202
3	-3	2	1.2231	78.067	78.053	-3	-2	3	1.1169	87.213	87.231
4	-2	1	1.2231	78.072	78.083	3	-2	3	1.1159	87.311	87.321
-3	-1	3	1.2219	78.161	78.172						
0	-4	2	1.2205	78.266	78.262						
-4	0	2	1.2145	78.728	78.738						
-1	4	1	1.2126	78.878	78.887						
0	-1	4	1.2093	79.136	79.126						

Tabla 7.7 Índices de Miller para FeScGe₂O₇

En la figura 7.3 se pueden visualizar los poliedros de coordinación para los cationes de la red cristalina *P1*. Se han encontrado ScO_7 , FeO_6 y GeO_4

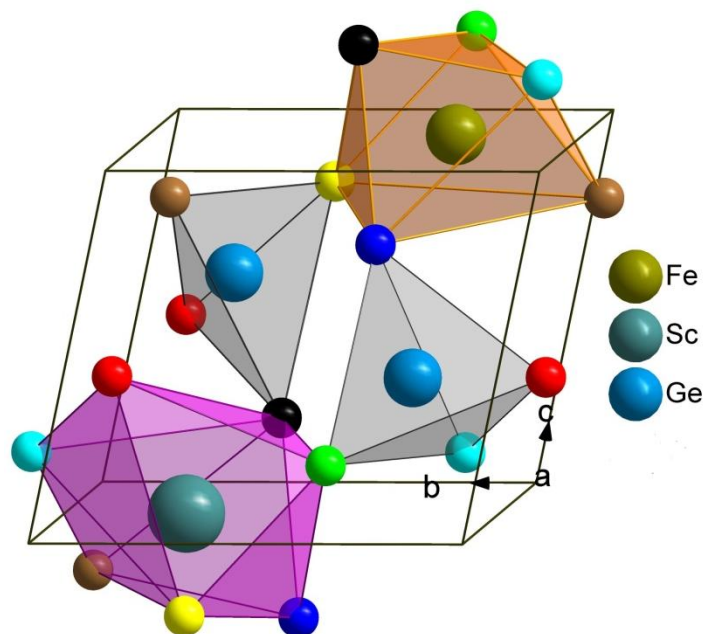


Figura 7.3. Coordinaciones para Sc, Fe, Ge(1) y Ge(2) con los átomos desde O(1) en rojo, O(2) en azul, O(3) en negro, O(4) en verde fosforescente, O(5) amarillo, O(6) en café y O(7) en color turquesa.

En el caso del átomo de Sc observamos que se coordina con siete oxígenos, formando un heptaedro distorsionado, también se observa que comparte dos átomos de oxígeno O(4) y O(3) con Ge(1) y Ge(2) respectivamente.

En cuanto a los átomos de Fe forman una esfera de coordinación octaédrica distorsionada con seis de los siete oxígenos, a excepción del oxígeno puente O(1) y se encuentra compartiendo dos átomos de oxígeno O(2) y O(5) con Ge(1) y Ge(2) pero a diferencia de los compuestos pertenecientes al grupo de espacio No. 12 monoclinico, no se observan los diortogrupos en la celda unitaria ya que estos se forman entre tetraedros de celdas vecinas, como veremos en la figura 7.4.

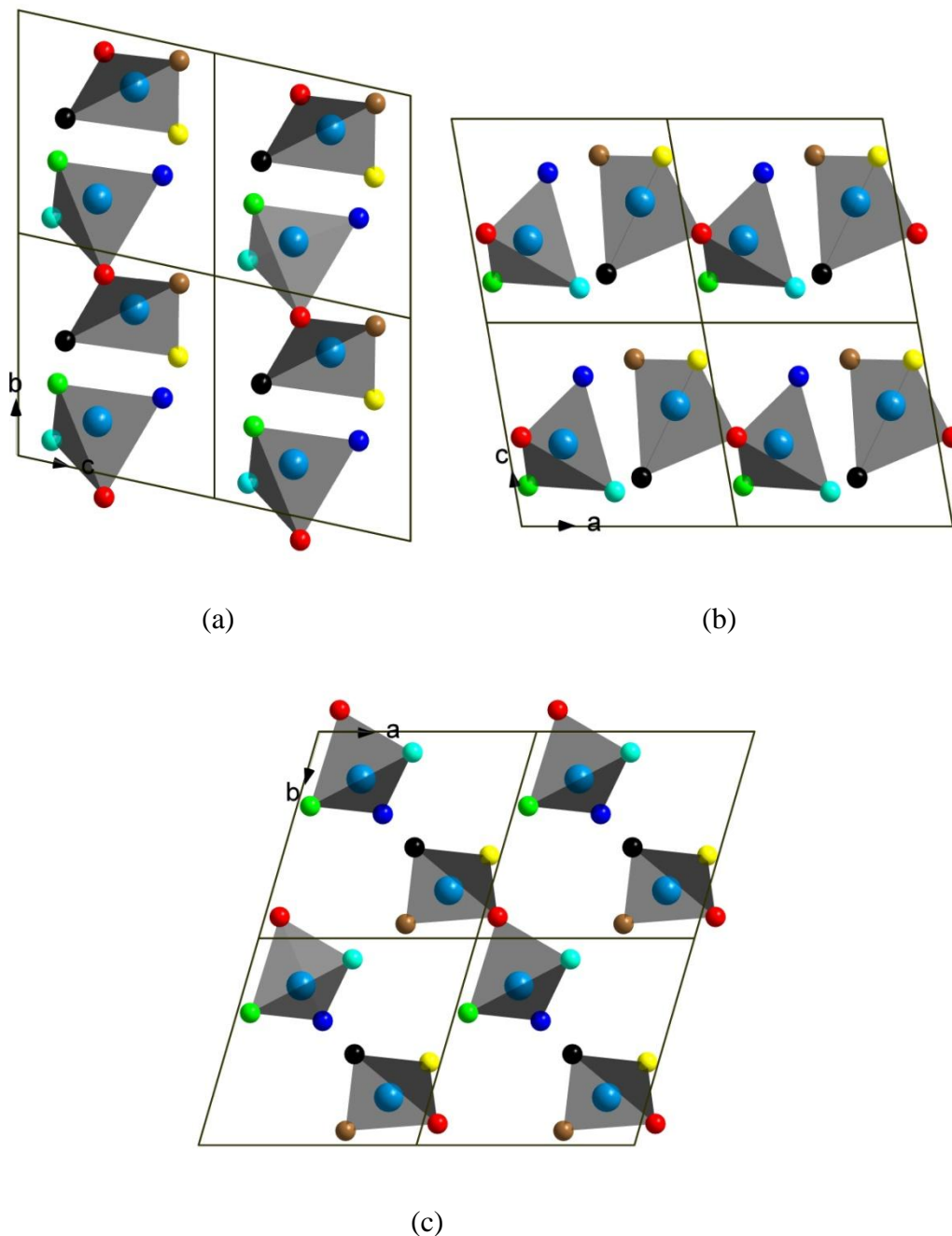


Figura 7.4. (a), (b) y (c) muestra sólo las coordinaciones tetraédricas vistas desde los ejes [100], [010] y [001] respectivamente. En cada una se puede apreciar la formación de Ge_2O_7 .

En cuanto a Ge_2O_7 , se encontró un ángulo $\text{Ge}(1)\text{-O}(1)\text{-Ge}(2)$ de 136.866° otro parámetro importante, ya que concuerda con los resultados de la Suma de Valencias de Enlace que sugiere la formación de ScO_7 incluyendo al átomo $\text{O}(1)$ dentro de la esfera de coordinación de Sc. De acuerdo a lo citado en ^[11] dicho parámetro puede ser característico de una coordinación octaédrica si se encuentra en valores cercanos a

180° y una heptaédrica si los valores oscilan entre 136° y 165°, como es el caso de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$, y en la figura 7.5 (a) es clara la distorsión que hay con respecto al ángulo de 180° y es de notarse que no es posible ver al diortogrupo de forma que la conformación sea alternada ya que resulta imposible alinear los átomos de Ge(1) y Ge(2) como se puede observar en (b).

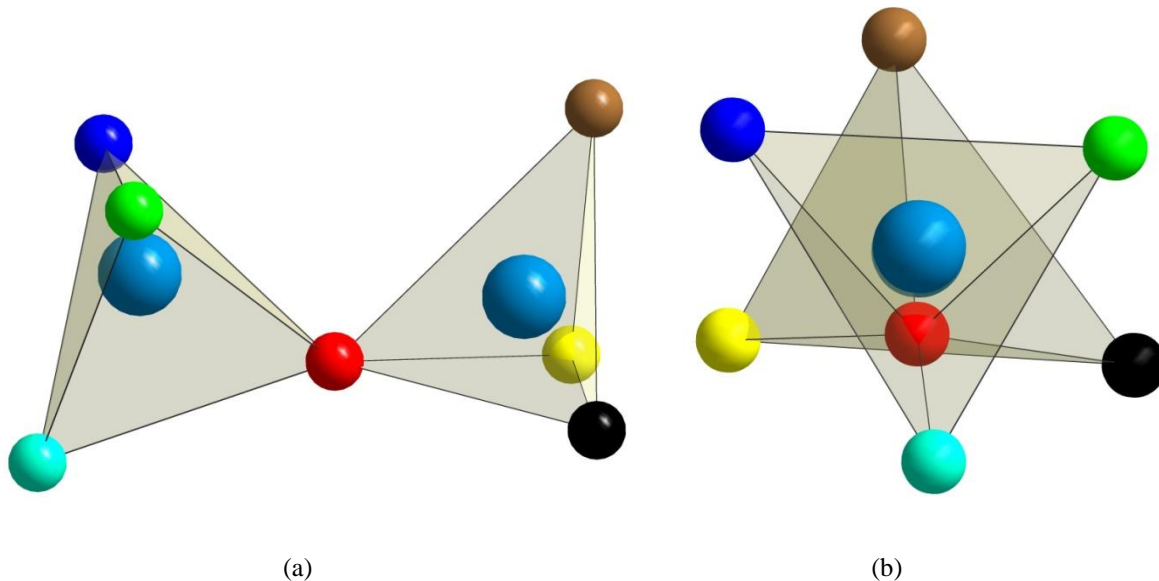


Figura 7.5. Diortogrupos Ge_2O_7 (a) distorsión con respecto al ángulo de 180° y por ende la imposibilidad de verlo como una conformación alternada regular dado que Ge(1) y Ge(2) no se encuentran alineados perfectamente como se aprecia en (b).

En cuanto a los cationes Fe y Sc, podemos ver que en los anillos hexagonales formados por A^{3+} y B^{3+} se presentan alternados octaedros y heptaedros, también se conservan los arreglos laminares donde se alternan la capa de ScO_7 y FeO_6 , con la capa formada por los tetraedros de Ge_2O_7 , como se puede observar en las imágenes (a), (b) y (c) de la figura 7.6.

Otro aspecto importante en la descripción de la estructura cristalina es la forma en que están unidas las capas de octaedros y heptaedros con las de tetraedros, en la imagen 7.6 (d) se puede observar de forma clara que el tetraedro de Ge(2) comparte una arista con el ScO_7 , aquella que está definida por el O(7) y O(1), aunque visto desde (001) (c) erróneamente pareciera que se encuentran compartiendo al menos dos aristas con ScO_7 y FeO_6 .

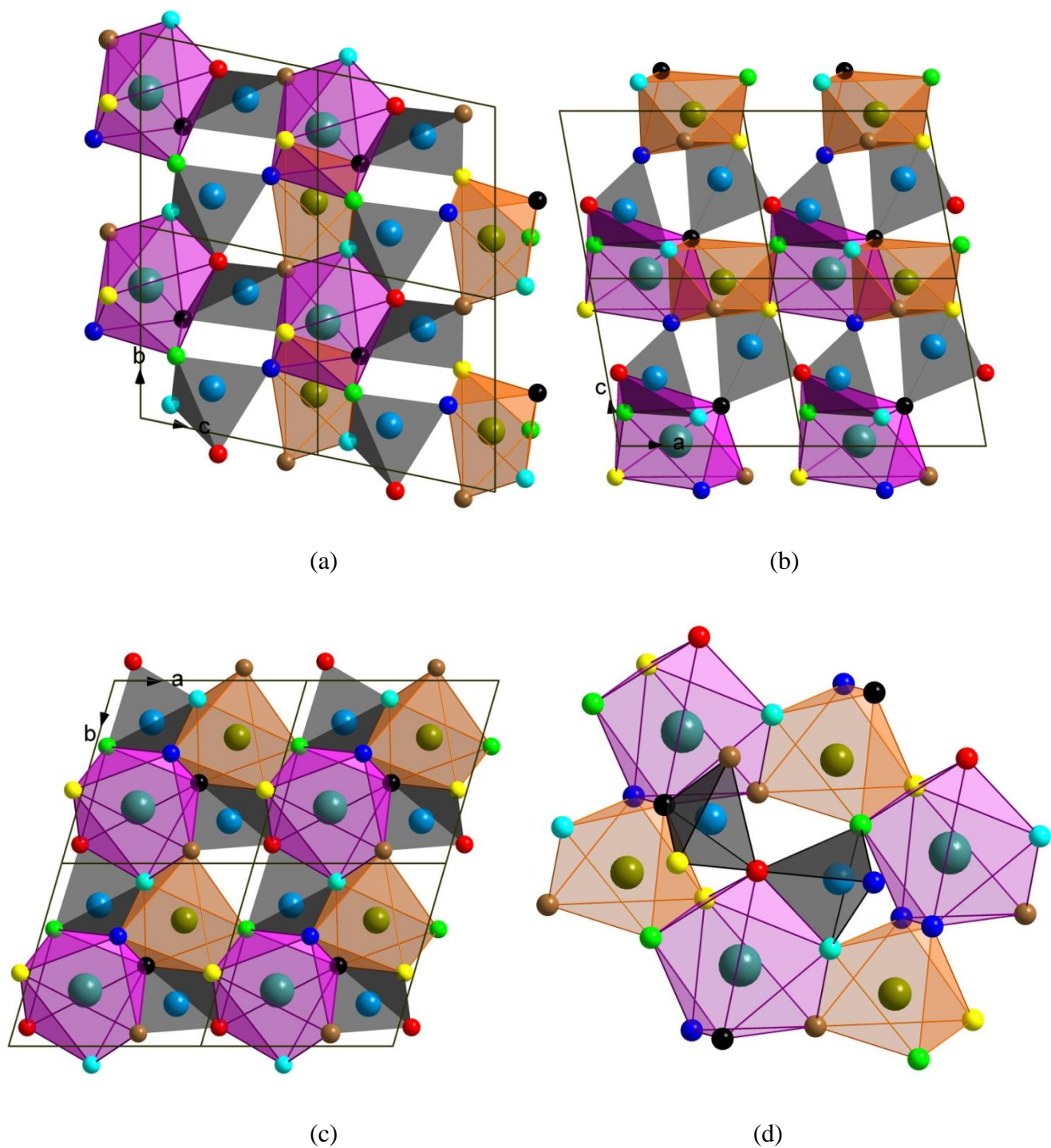


Figura 7.6. Descripción de las capas formadas por los distintos poliedros de coordinación, y descripción de la forma en la que se encuentran unidas dichas capas.

Por otro lado también se puede notar que las uniones entre octaedros y heptaedros se dan a través de átomos de oxígeno O(4) en verde fosforescente, O(5) amarillo, O(6) en café y O(7) en color turquesa

De la estructura, cabe resaltar los cambios en la simetría puntual de los poliedros de coordinación ya se encuentran notablemente distorsionados, como se puede observar en (a) y (b) de la figura 7.7, y que de acuerdo a lo publicado por ^[11] es probable que dicha distorsión se deba a la interacción con los átomos que conforman los diortogrupos.

Las interacciones aunadas al simple hecho de que cada átomo poseen una carga eléctrica determinada y al interactuar entre ellos existirán fuerzas eléctricas de repulsión y atracción, que dependerán de la magnitud de la carga y la posición relativa entre átomos, provocan un reacomodo de los átomos hasta que estos encuentren una configuración de menor energía o un estado de equilibrio.

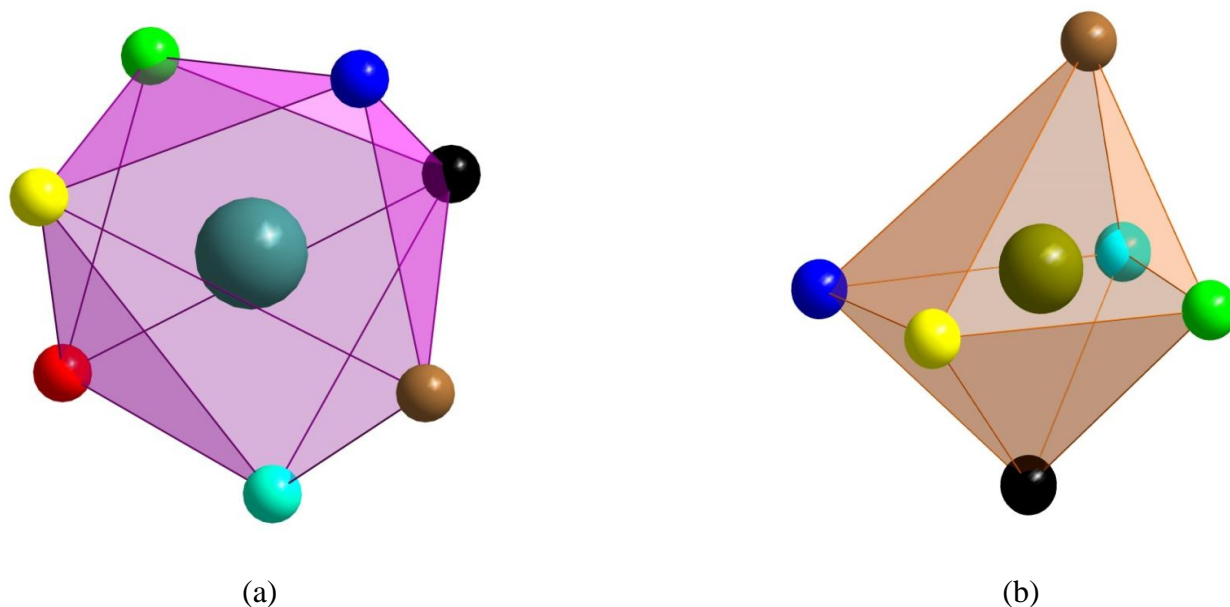


Figura 7.7. (a) Heptaedro distorsionado ScO7 y (b) octaedro distorsionado FeO6

En cuanto al FeO₆ se puede decir que corresponde con una coordinación octaédrica estable de acuerdo con la relación $r_{\text{metal}}/r_{\text{oxígeno}}$, ya que tenemos (0.645Å/1.35Å) donde el resultado del cociente es 0.477 y según lo reportado por L. Pauling ^[12] las coordinaciones octaédricas estables presentan un valores entre 0.37 y 0.65.

Sin embargo en comparación con los poliedros de coordinación observados en las estructuras tipo thortveitita han perdido toda simetría.

Caracterización magnética

Conocer el comportamiento magnético de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$, ha sido importante en el desarrollo experimental, ya que éste, se encuentra ligado a la distribución espacial de los átomos que conforman la estructura cristalina.

Estudiar cómo cambia la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, es importante para comprender las posibles interacciones de intercambio directas e indirectas entre momentos dipolares magnéticos de los iones de $\text{Fe}^{3+} [\text{Ar}] 3d^5$ que se encuentran coordinados con 6 átomos de oxígeno dentro de la estructura cristalina propuesta para el $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$.

La masa es una variable importante al medir la susceptibilidad magnética como se verá en las ecuaciones que aparecen más adelante, en este caso se utilizaron 0.645g.

Experimentalmente se midieron valores de magnetización en función de la temperatura, y para obtener la susceptibilidad magnética, se utilizó la expresión que se muestra a continuación:

$$\chi = \left(\frac{M}{H} \right) \left(\frac{M_m}{m} \right)$$

Donde M representa a los valores obtenidos de Magnetización, H es el campo magnético externo aplicado, M_m hace referencia a la masa molecular del compuesto y m a la masa de compuesto utilizada experimentalmente.

Una vez obtenidos los valores de susceptibilidad magnética, se realizó la corrección debida al diamagnetismo intrínseco en cada compuesto a través de las constantes de Pascal, donde para obtener la susceptibilidad diamagnética χ_D se suman los valores de las susceptibilidades diamagnéticas asignadas a cada átomo, que se encuentra en las tablas reportadas por Gordon. A. Bain.^[13]

Ejemplo de cálculo

χ_D (FeScGe₂O₇)

$$\chi_D = \chi_D(\text{Fe}) + \chi_D(\text{Sc}) + 2\chi_D(\text{Ge}) + 7\chi_D(\text{O})$$

$$\chi_D = (-10 \times 10^{-6}) \text{ emu mol}^{-1} + (-6 \times 10^{-6}) \text{ emu mol}^{-1} + 2(-7 \times 10^{-6}) \text{ emu mol}^{-1} + 7(-12 \times 10^{-6}) \text{ emu mol}^{-1}$$

$$\chi_D = (-114 \times 10^{-6}) \text{ emu mol}^{-1}$$

Una vez obtenidos los valores de χ_D se procede a recalcular la susceptibilidad magnética de la siguiente forma:

$$\chi = \chi_{\text{experimental}} - \chi_D$$

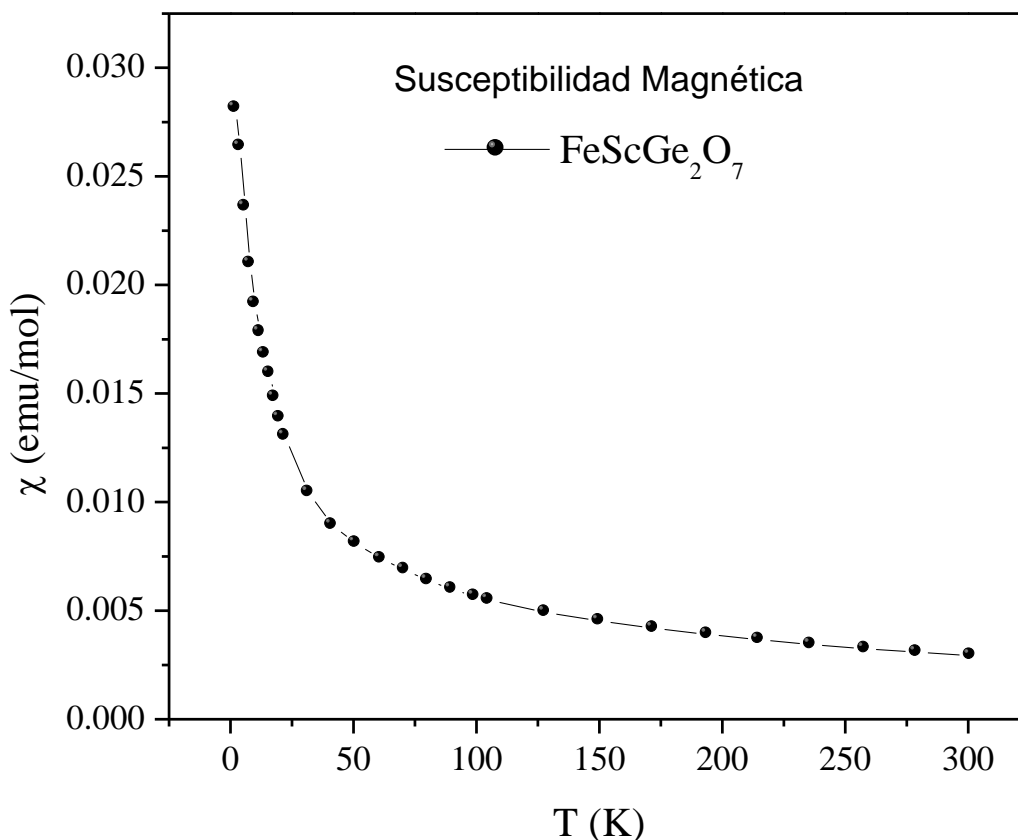


Gráfico 7.9. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura de 2 a 300 K, modo FC

De acuerdo a la forma observada en el gráfico 7.9, se ve que el $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ presenta una variación típica de la susceptibilidad con la temperatura que describe un sistema paramagnético, ya que no se observó indicio de una temperatura de transición magnética en el intervalo de temperatura a la que se realizó la medición, a pesar de la presencia de los átomos de Fe^{3+} con electrones desapareados, en la red cristalina. Todo indica que dichos átomos se encuentran separados por una distancia muy grande que no permite la existencia de un acoplamiento directo y aunque es posible encontrar acoplamientos indirectos a través de iones diamagnéticos intermediarios o de electrones itinerantes, todo indica que en este sistema existió no se dieron ninguna de éstas interacciones; se observa en la figura 7.6 (d) un arreglo cristalino donde los poliedros de coordinación octaédricos FeO_6 se encuentran intercalados con heptaedros de ScO_7 , formando un anillo hexagonal, y las distancias Fe-Fe van desde 5.3199 Å hasta 6.5246 Å y aunque los poliedros de ScO_7 se encuentran como iones diamagnéticos, no se observó un acoplamiento magnético a través de ellos como intermediarios.

Para sustentar esta afirmación se realizó un ajuste a la curva obtenida, lo que se muestra en el gráfico 7.10.

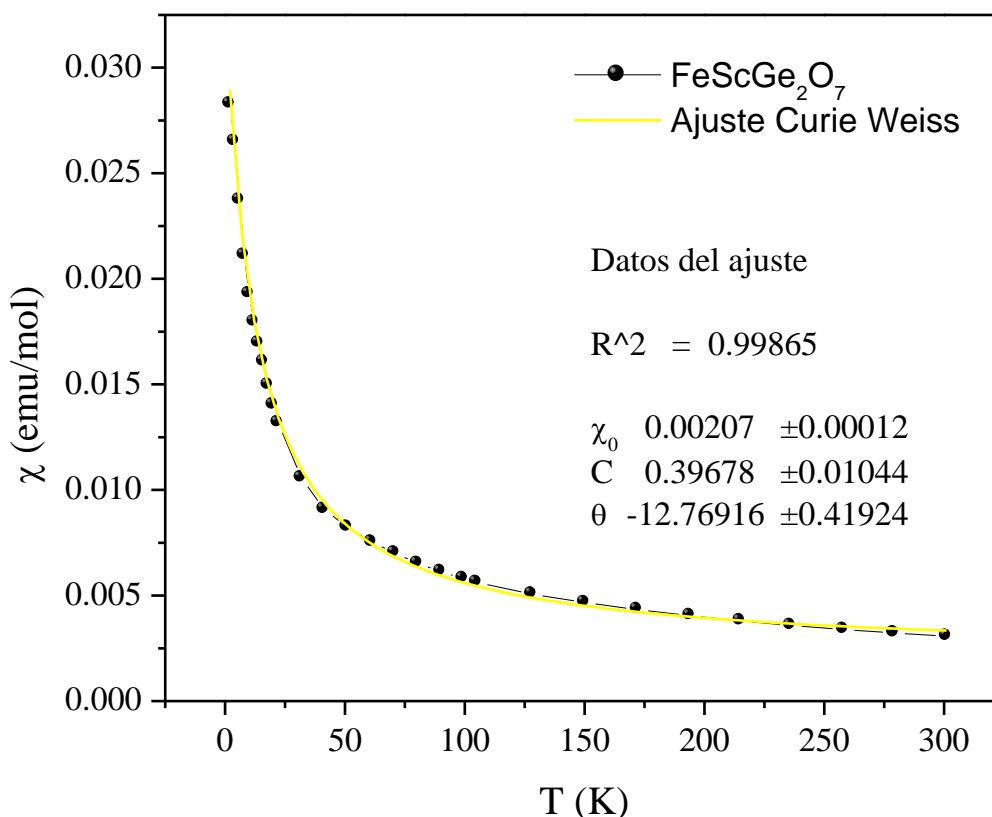


Gráfico 7.10. Ajuste de la curva de susceptibilidad magnética.

A continuación se muestran los valores calculados a partir del ajuste de Curie-Weiss que dan información acerca del comportamiento magnético del sistema.

Se encontró lo siguiente:

Compuesto	χ_0	C	θ (K)	μ (M.B)
FeScGe ₂ O ₇	0.00207	0.39678	-12.76916	1.7826

Tabla 7.8. Parámetros obtenidos del ajuste a la curva de susceptibilidad magnética en función de la temperatura

Se puede observar que la temperatura de Curie-Weiss, $\theta < 0$ es menor a cero, valor que corresponde con un material antiferromagnético, sin embargo, se ha observado que los valores de θ calculados, difiere mucho de la temperatura de Néel encontrada experimentalmente, debido a que con este modelo no se toma en cuenta la contribución del campo molecular proveniente de las subredes que conforman las estructuras cristalinas. Debido a esto se ha realizado un ajuste de regresión lineal tomando la zona de (100-300) K para descartar la posibilidad de que exista un acoplamiento antiferromagnético, encontrando un comportamiento lineal al graficar temperatura T (K) en función del recíproco de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ (emu/mol)⁻¹ que como se puede observar en el gráfico 6.7 corresponde con el de un material paramagnético.

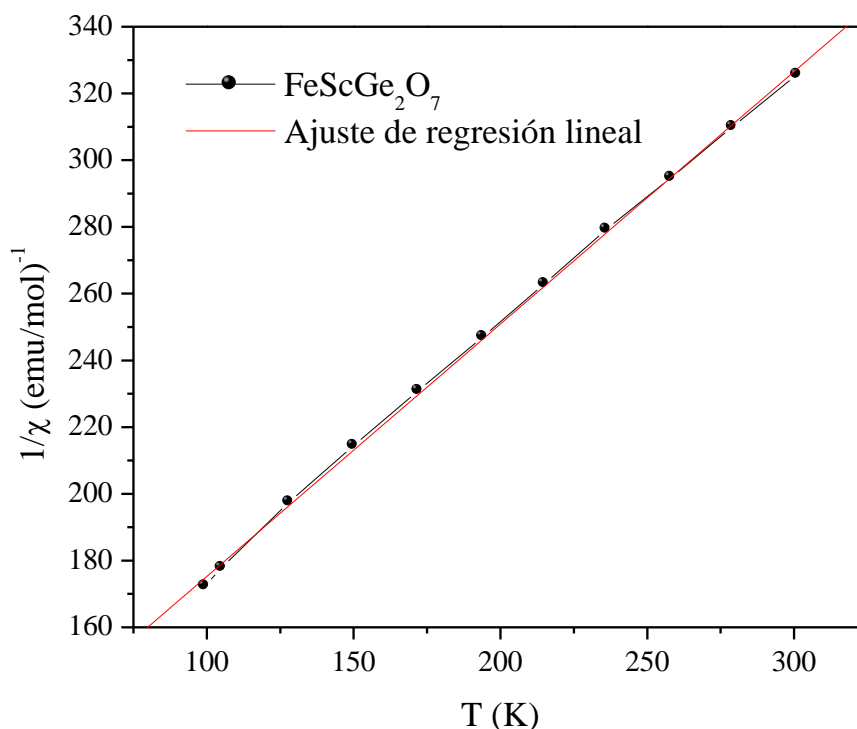


Gráfico 7.11. Regresión lineal del recíproco de χ en función de la temperatura

En cuanto al valor de momento magnético efectivo μ que fue de 1.782 M.B y se encuentra asociado a los iones Fe^{3+} de la red cristalina, de acuerdo a lo reportado en la literatura el ion Fe^{3+} adopta una configuración de bajo espín cuando hay un efecto fuerte del campo cristalino, y de alto espín cuando existe un efecto débil del campo cristalino. Es decir que en configuración de bajo espín cuatro de los cinco electrones d se encuentran apareados, solo uno desapareado y en alto espín los cinco se encuentran desapareados.^[14]

Para calcular los valores de los momentos magnéticos a partir del número de electrones desapareados n de los iones presentes, se recurre a la expresión

$$\mu_s = [n(n+2)]^{1/2}$$

Así que para una configuración de bajo espín los valores de momento magnético estarán alrededor de ≈ 1.73 M.B mientras que para la configuración de alto espín estarán aproximadamente en ≈ 5.9 M.B.

De acuerdo a lo observado se puede concluir que los iones de Fe^{3+} en la estructura cristalina de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ se encuentran en una configuración de bajo espín, en un campo octaédrico FeO_6 distorsionado.

Bibliografía

- [1] Dale L. Perry and Sidney L. Phillips, *The Handbook of Inorganic Compounds*, CRC Press, (1995)
- [2] C.Cascales, L. Bucio, *Physical Review B The American Physical Society*, 57, 5240-5249, (1998)
- [3] ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, (2012).U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States
- [4] L. Bucio, E. Orozco, A. Huanosta-Tera, *Journal of physics and chemistry of solids*, 67, (651-658), 2006.
- [5] Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985), TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries, *J. Appl. Cryst.*, 18, 367-370.), (1985)
- [5] Boultif, A. & Louër, D., Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Cryst.*, 24, 987-993.), (1991)
- [6] Visser, J. W., A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data, *J. Appl. Cryst.*, 2, (89-95), (1969)
- [7] G. S. Smith and R. L. Snyder, *Journal of Applied Crystallography*, 12, (60-65), (1979)
- [8] Hans Wondratschek and Ulrich Müller, *Symmetry Relations between Space Groups*, Volume A, Kluwer Academic Publishers, (2004)
- [9] L. Bucio, J.L. Ruvalcaba, *Z. Kristallogr.*, 216, (438-441), (2001)
- [10] .E. Brese, *Acta Cryst*, B47, 192-197, (1991)
- [11] L. Bucio, *Res. Adv. In, Chemistry of Materials*,1, 65, (2003)
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, New York Cornell, Univ. Press(1960).
- [13] Gordon A. Bain and John F. Berry, *Journal of Chemical Education*, 85, 532-536, (2008)
- [14] E.A. Boudreaux, L.N. Mulay *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, John Wiley & Sons Inc, (1976)

Conclusiones

De acuerdo a los resultados desglosados en el capítulo VII se han establecido las siguientes conclusiones acerca del sistema $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$

1. Se sintetizó $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ por el método de reacción en estado sólido, y dentro del intervalo de detección intrínseca de difracción de rayos X, se encontró la presencia de una sola fase cristalina, es decir el compuesto se encuentra libre de fases secundarias.
2. Se determinó la estructura de la muestra policristalina de $\text{FeScGe}_2\text{O}_7$ a través de relaciones de simetría grupo-subgrupo encontradas en las Tablas Internacionales de Cristalografía, los resultados de difracción de rayos X en polvo y el refinamiento de Rietveld. Debido a que no fue posible indexar a un sistema cristalino las reflexiones observadas en el difractograma, y tampoco se encontró un compuesto isoestructural dentro de la familia de las thorthveititas tipo pirogermanatos para comenzar con el refinamiento.
3. Se corroboró a través de un análisis por el método de Rietveld que el compuesto obtenido pertenece al grupo espacial $P1$ y a la familia de las Thortveititas, ya que a pesar de haberse reducido su simetría de monoclinico hasta triclinico, conserva en su estructura los arreglos laminares, la formación de diortogrupos, y anillos hexagonales formados por heptaedros y octaedros intercalados, que son característicos de dicha familia.

4. De acuerdo a los resultados observados en las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se encontró que el compuesto se comporta como un paramagneto en un intervalo de 2 a 300 K, a pesar de la presencia de iones de Fe^{3+} con electrones desapareados en la red, debido a que los átomos de Fe se encuentran muy lejanos para un acoplamiento directo, y la presencia nula de acoplamientos magnéticos indirectos.
5. Debido a los resultados obtenidos para el momento dipolar magnético en el ajuste de Curie-Weiss se ha determinado que el Fe^{3+} adopta una configuración de bajo espín, es decir cuatro de los 5 electrones d se encuentran apareados y el efecto del campo cristalino es fuerte.