



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“MODELACIÓN DE VACANCIAS ALEATORIAS EN  
SUPERCELDAS DEL HEXACIANOCOBALTATO DE  
MANGANESO”**

**T E S I S**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

P R E S E N T A

LIC. FIS. MARÍA LAURA RÍOS GÓMEZ

TUTOR: DR. JORGE BALMASEDA ERA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. ANDREAS M. KÖSTER  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F., JUNIO 2013.



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.

## Tabla de contenido

<b>RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>8</b>
1.1 ESTRUCTURA CÚBICA DE LOS HEXACIANOMETALATOS DE METALES DE TRANSICIÓN. COMPUESTOS DEL TIPO $ME_3[M(CN)_6]_2 \times NH_2O$ .....	8
1.1.1 <i>Compuestos que cristalizan en la fase Fm3m. Estructura del <math>Mn_3[Co(CN)_6]_2</math></i> ..	9
1.1.2 <i>Compuestos que cristalizan en la fase Pm3m</i> .....	12
1.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $ME_3[M(CN)_6]_2 \times NH_2O$ .....	12
1.2.1 <i>Espectroscopia en el infrarrojo del hexacianocobaltato de manganeso</i> <i><math>Mn_3[Co(CN)_6]_2</math></i> .....	14
1.3 POTENCIALIDADES DE LOS $ME_3[M(CN)_6]_2 \times NH_2O$ PARA EL ALMACENAMIENTO DE GASES COMBUSTIBLES.....	14
<i>Portadores energéticos</i> .....	14
<i>Hidrógeno, propiedades físico químicas</i> .....	15
<i>Naturaleza de las interacciones de la molécula <math>H_2</math> con los hexacianometalatos</i> ....	17
1.4 ESTADOS DE ESPÍN.....	19
<b>CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
2.1 SÍNTESIS DEL HEXACIANOCOBALTATO DE MANGANESO.....	22
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	22
2.2.1 <i>Análisis termo-gravimétrico</i> .....	22
2.2.2 <i>Espectroscopia en el infrarrojo</i> .....	23
2.2.3 <i>Microscopia electrónica</i> .....	23
2.2.4 <i>Difracción de rayos x</i> .....	23
2.3 SIMULACIÓN.....	23
2.3.1 <i>Descripción del uso del programa Platón para el cálculo del volumen libre en</i> <i>el cristal</i> .....	23
2.3.2 <i>Uso del Software DICVOL para el procesamiento del patrón de rayos X</i> .....	25
2.3.3 <i>Uso de Excel para el procesamiento estadístico de datos</i> :.....	25
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>26</b>
3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	26
3.1.1 <i>Microscopia electrónica</i> .....	26
3.1.2 <i>Difracción de rayos X</i> .....	28
3.1.3 <i>Espectroscopia de infrarrojo</i> .....	29
3.1.4 <i>Análisis termo gravimétrico</i> .....	30
3.2 CÁLCULO COMBINATORIO.....	31
3.2.1 <i>Análisis combinatorio</i> .....	31
3.2.2 <i>Celda finita</i> .....	35
3.2.3 <i>Comportamiento del modelo de celdas finitas en el infinito</i> .....	39
3.2.4 <i>Función de distribución de vacancias alrededor del manganeso</i> .....	42
3.2.5 <i>Comportamiento de la neutralidad en el compuesto</i> .....	45
3.3 ALGORITMOS COMPUTACIONALES.....	47
3.3.1 <i>Software de generación de vacancias aleatorias</i> .....	47

3.3.2 Software para el cálculo de la distribución de vacancias alrededor del metal externo en los compuestos $Me_3[Mi(CN)_6]_2$ .....	50
3.4 COMPARACIÓN SIMULACIÓN-EXPERIMENTO .....	51
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>56</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>59</b>

## Resumen

Se propuso un modelo para superceldas finitas del hexacianocobaltato de manganeso, perteneciente a los hexacianometalatos de fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  que cristalizan en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Para esto se desarrolló un programa en Fortran 90 capaz de generar superceldas con vacancias aleatorias en su enrejado que puede extenderse a los compuestos de fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pertenecientes al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . A partir de esta información se calculó el volumen accesible a disolventes y se observó que este no cambia significativamente respecto a las posiciones de las vacancias en el enrejado. Se propuso una función de distribución binomial de vacancias alrededor del metal externo, para cristales infinitos, y se comprobó (a partir de la generación de un programa en Fortran 90), que la distribución de las vacancias en las superceldas generadas anteriormente no se diferencia significativamente de la función propuesta. Se analizó el comportamiento de la electro-neutralidad de estos compuestos, tanto en las superceldas finitas como en el cristal infinito, y se demostró mediante análisis combinatorio que el número de átomos metálicos en la superficie de las superceldas finitas es suficiente para colocar los grupos de compensación que garanticen su electro-neutralidad. Se sintetizó el hexacianocobaltato de manganeso y se caracterizó experimentalmente, utilizando las técnicas de difracción de rayos X, infrarrojo, microscopia electrónica y análisis termogravimétrico.

## Introducción

La estructura cristalina de los hexacianometalatos de metales de transición de fórmula molecular  $\text{Me}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  está constituida por los octaedros  $[\text{Mi}(\text{CN})_6]^{3-}$  con centro en el metal interno  $\text{Mi}^{3+}$ , unidos por los metales externos  $\text{Me}^{2+}$ . En los bloques octaédricos el metal de transición  $\text{Mi}$  está enlazado a los seis carbonos de los grupos ciano, mientras que  $\text{Me}$  queda enlazado a los nitrógenos de dichos grupos. Para mantener el balance de carga, 1/3 de los octaedros  $[\text{Mi}(\text{CN})_6]^{3-}$  están ausentes (Beall, 1977). Estas vacancias aparecen de forma ordenada cuando el sólido cristaliza en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  y desordenada cuando lo hace en el  $Fm\bar{3}m$  (C. P. Krap, 2009). El enrejado resultante es muy abierto y los poros se encuentran ocupados por moléculas de agua. En particular, el metal enlazante queda con una esfera de coordinación mixta:  $\text{Me}(\text{NC})_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x$ . Todas las moléculas de agua pueden ser removidas reversiblemente, a bajas temperaturas, sin afectar en forma significativa la porosidad del enrejado o su estabilidad.

La porosidad de los enrejados de los hexacianometalatos de metales de transición ofrece posibilidades únicas de estudiar diversas interacciones adsorbato-adsorbente. Ello se debe a que, en las paredes de los poros que dejan las vacancias de los grupos  $[\text{Mi}(\text{CN})_6]^{3-}$ , se encuentran los metales  $\text{Me}$  con esferas de coordinación incompleta ( $\text{Me}(\text{NC})_{6-x}$ ). Estas condiciones son muy poco frecuentes en la ciencia de materiales y sirven como modelo para estudiar las interacciones adsorbato-adsorbente. (Reguera E. , 2009). Además, es posible modificar pos-síntesis, el estado de oxidación del metal y estudiar su efecto en la retención de fluidos.

El estudio de las interacciones adsorbato-adsorbente y su efecto en procesos de catálisis, retención y separación de fluidos requiere de complementar los resultados experimentales con simulaciones computacionales.

Las simulaciones computacionales de primeros principios permitirían obtener las distribuciones electrónicas que permitan simular los campos eléctricos y magnéticos en las paredes de los poros. Sin embargo, las simulaciones computacionales, a nivel electrónico, realizadas en estos materiales se han limitado a pequeños cúmulos que no son de utilidad para predecir propiedades termodinámicas. Por otra parte, tampoco se han reportado simulaciones utilizando dinámica molecular o el método de Montecarlo, útiles para simular las isotermas de adsorción.

La inmensa mayoría de los reportes estructurales sobre la familia de compuestos en cuestión, proponen el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , donde las vacancias aparecen de forma desordenada, (Reguera E. H.-M.-B., 1999). La cristalización en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , con vacancias ordenadas, fue observada recientemente y parece ocurrir en un grupo reducido de compuestos y/o en condiciones muy particulares de

síntesis, (L. Reguera, 2008), (Martínez-García, 2006) . En los compuestos que cristalizan en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  es posible simular los cristales reales mediante el modelado de una pequeña parte que está lejos de su superficie, utilizando condiciones de frontera periódicas. Por otra parte, en los compuestos que cristalizan en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  la situación cambia debido a que la simetría local se ve afectada por la presencia de vacancias aleatorias. Es por ello que las simulaciones deben realizarse en superceldas finitas que sean representativas de todo el cristal, lo que ofrece un reto mayor. Sin embargo, integrando el análisis combinatorio con el potencial de cómputo con que se cuenta en la actualidad debe ser posible asumir ese reto.

Contar con modelos adecuados de superceldas finitas debe permitir a futuro el análisis de las interacciones adsorbato-adsorbente en sistemas hexacianometalatos-fluidos con impacto tecnológico. Tal es el caso de gases combustibles como el hidrógeno y el metano, que puede ser de gran utilidad en la generación de energía alternativas con un impacto ambiental reducido (Linares, 2007), (Riveros, 2010). Otros fluidos que pueden ser estudiados utilizando los hexacianometalatos como modelo son: el dióxido de carbono y una gran cantidad de compuestos orgánicos volátiles de pequeñas dimensiones. Investigar en estos últimos debe permitir el diseño de adsorbentes y tamices eficientes (Praveen, 2010) en la reducción de contaminantes atmosféricos.

En base a estos antecedentes, proponemos la siguiente hipótesis:

1. Existen superceldas finitas representativas de los cristales de los hexacianometalatos de metales de transición de fórmula molecular  $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  que cristalizan en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .
2. Existen grupos terminales  $OH^-$  coordinados a los metales en la superficie que pueden ser detectados de forma experimental.

Con base en las hipótesis se propone como objetivo general:

Crear un modelo para superceldas a escala finita del hexacianocobaltato de manganeso.

Con los siguientes objetivos particulares:

1. Desarrollar un código en Fortran 90 que permita simular superceldas de enrejados de compuestos de fórmula molecular  $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  que cristalicen en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .
2. Determinar si existe fluctuación del volumen accesible en las superceldas simuladas por el código desarrollado en el objetivo 1.
3. Desarrollar un código en Fortran 90 que permita obtener las distribuciones de

vacancias alrededor de Me en las superceldas simuladas por el código desarrollado en el objetivo 1.

4. Determinar la función de distribución de vacancias alrededor de Me en el cristal infinito.

5. Comprobar de forma experimental la presencia de los grupos OH<sup>-</sup>.

Este trabajo tiene la siguiente estructura:

En el Capítulo 1 (Revisión bibliográfica) se discuten los resultados publicados hasta la fecha relacionados con la descripción estructural de la familia de los hexacianometalatos de metales de transición (III). Se analizan las bandas del espectro de infrarrojo características de estos materiales, así como su interacción a nivel superficial con gases como el H<sub>2</sub>.

En el Capítulo 2 (Materiales y métodos) se describe la síntesis del compuesto y se caracteriza mediante las técnicas de microscopía electrónica, infrarrojo, difracción de rayos x y análisis termo gravimétrico. Además se describen los programas empleados para determinar el volumen accesible de las superceldas propuestas, así como el parámetro de celda del cristal.

En el Capítulo 3 (Resultados y discusión) se discuten los resultados experimentales. Se realiza el análisis combinatorio las posiciones y el número de átomos de cada elemento en el cristal. Se discute el modelo propuesto para superceldas finitas. Se analiza la población de los grupos terminales en comparación con los metales de la superficie de la supercelda. Se propone una función de distribución de vacancias para el cristal infinito. Se describen los algoritmos creados para generar superceldas con vacancias aleatorias y por último, se comparan las magnitudes calculadas a partir de las superceldas del modelo con sus análogas experimentales.

En las conclusiones se discuten los resultados del trabajo y en las recomendaciones se comentan las posibles formas de continuar la investigación. En el Anexo se muestra la información complementaria para la formulación de los resultados experimentales y para el desarrollo de los cálculos.

## Capítulo 1: Revisión Bibliográfica

### 1.1 Estructura cúbica de los hexacianometalatos de metales de transición. Compuestos del tipo $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \times nH_2O$ .

El prototipo estructural de los hexacianometalatos es el azul de Prusia  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , (Balmaseda J., (2002)), (Bertran J. F., 1990).

Los hexacianometalatos de metales de transición son una familia de materiales microporosos, con una estructura basada en el arreglo tridimensional de cadena  $Mi-C \sim N-Me$ . El metal interno  $Mi$  que está enlazado al carbono, forma bloques moleculares octaédricos de la forma:  $(Mi(CN)_6)_{6-n}$  mientras que el metal externo  $Me$  actúa como elemento ensamblador de los bloques octaédricos y puede tener coordinación tetraédrica u octaédrica. En los análogos al azul de Prusia, el metal externo se encuentra en coordinación octaédrica. Si por razones estequiométricas la proporción  $Me/Mi$  es mayor que 1, entonces en la estructura existirá un número de vacancias del bloque molecular  $[Mi(CN)_6]_{6-n}$  igual al defecto del metal interno.

La existencia de estas vacancias da origen a la porosidad de esta familia de materiales. En su estado natural estas vacancias están ocupadas por moléculas de agua, que se pueden mover sin que esto colapse la estructura.

Los hexacianometalatos pueden ser usados como modelo de materiales microporosos moleculares para comprender la naturaleza de las interacciones huésped-hospedero, orientadas a su uso práctico.

Dentro de esta familia se encuentran los hexacianometalatos de metales de transición (III)  $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \times nH_2O$  donde  $Me/Mi = 3/2$ . En ellos hay vacancias en  $1/3$  de los sitios de ocupación del metal interno.

La disposición de las vacancias en la estructura cristalina de los hexacianometalatos cúbicos de fórmula molecular  $Me_3[Mi(CN)_6]_2$  es un tema controversial que ha motivado varias investigaciones (Reguera E. H.-M.-B., 1999), (Flambard, 2009), (Reguera E. H.-M.-G., 2009), (Jimenez-Gallegos J. J.-H.-M., 2010) (Jimenez-Gallegos J. J.-M., 2012). En el modelo estructural  $Fm\bar{3}m$ , donde las vacancias son totalmente aleatorias, la probabilidad de encontrar el metal  $Me$  en configuración  $Me(CN)_n(H_2O)_m$  se puede estimar a partir de la disponibilidad de los ligandos cianos, las moléculas de agua y el número de formas en cada configuración (Reguera E. H.-M.-B., 1999).

La espectroscopia IR es útil en la diferenciación de las moléculas de agua adsorbidas en el enrejado. Mediante ella es posible diferenciar las bandas correspondientes a las vibraciones de valencia de las moléculas de agua que se encuentran adsorbidas en los poros pequeños y las que se encuentran adsorbidas por puentes de hidrógeno. Las primeras tienen bandas más finas con máximos a

frecuencias aproximadamente  $250\text{ cm}^{-1}$  mayores que las aguas enlazadas por puentes de hidrógeno (Beall, 1977).

Los resultados obtenidos sugieren la existencia de al menos cinco sitios no equivalentes para el hierro. Sin embargo, en compuestos con fórmulas moleculares  $\text{Fe}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  los estudios por espectroscopia Mössbauer revelaron la existencia de solo dos de ellos, lo que sugiere una disposición más ordenada de las vacancias (Reguera E. H.-M.-B., 1999). Resultados similares se obtuvieron en el compuesto de fórmula molecular  $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  utilizando resonancia magnética nuclear en estado sólido con giro al ángulo mágico (Flambard, 2009). Posteriormente se reportaron estructuras de hexacianometalatos cúbicos de magnesio y cobre en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (Jimenez-Gallegos J. J.-H.-M., 2010), (Jimenez-Gallegos J. J.-M., 2012). En este grupo espacial las vacancias de los grupos  $\text{Mi}(\text{CN})_6$  no son aleatorias y forman canales.

En general, la obtención de las estructuras ordenadas se ha logrado cuando se utilizan métodos de síntesis que favorecen el crecimiento lento de los cristales. Sin embargo, en el caso del cobalticianuro de manganeso no se han reportado estructuras en el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  incluso cuando se ha trabajado con monocristales (Beall, 1977). No obstante, las evidencias experimentales encontradas en los últimos años sugieren la posibilidad de que los materiales obtenidos experimentalmente se encuentren en algún punto intermedio entre las fases totalmente ordenada y la desordenada.

### 1.1.1 Compuestos que cristalizan en la fase $Fm\bar{3}m$ . Estructura del $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ .

Según la base de datos ICSD<sup>1</sup> versión 2009-1, la estructura cristalina del hexacianocobaltato de manganeso ha sido reportada en cuatro ocasiones desde 1959 (Ferrari, 1959), (Ludi, 1970) (Beall, 1977) (Malecki, 1999) (Roque, 2007). En la primera fuente, se propone el grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , mientras que el resto coinciden en el grupo  $Fm\bar{3}m$  (225).

Las estructuras con grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  tienen una constante de red que oscila alrededor de  $10.4\text{ \AA}$ , son desordenadas y contienen  $1\frac{1}{3}$  fórmulas moleculares por celda.

En el hexacianocobaltato de manganeso, los cationes divalentes de manganeso están unidos a los átomos de cobalto por los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}^-$  (Figura 1). Los ligandos ciano están orientados con el átomo de carbono hacia el átomo de cobalto. El átomo de manganeso está en posición 4b  $(0,0,\frac{1}{2})$  y es el único átomo con factor de ocupación 1. El átomo de cobalto está en posición 4a  $(0,0,0)$  con ocupación  $\frac{2}{3}$ . El carbono y el nitrógeno de los ligandos ciano ocupan las posiciones 24e  $(0,0,x)$  y su factor de ocupación está estrechamente relacionado con el del átomo de cobalto ya

<sup>1</sup> Inorganic Crystal Structure Database

que la estructura posee vacancias aleatorias de  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  para poder garantizar el balance de carga.

Las vacancias son aproximadamente de 8.43 Å de diámetro (J. Roque, 2007) (Fig. 1).

La coordinación pseudo-octaédrica se completa con moléculas de agua de cristalización (Beall, 1977). En la esfera de coordinación del manganeso se encuentran 4 átomos de N como promedio,  $\text{Mn}(\text{NC})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Puesto que en la celda hay  $1\frac{1}{3} \times 3 = 4$  átomos de manganeso ella contiene, además 8 moléculas de agua coordinadas a los cuatro átomos de manganeso, en la posición 24e (0,0,x).

En los poros del enrejado que quedan a consecuencia de las vacancias de los bloques  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  hay, además de las moléculas de agua coordinadas, otras que se encuentran enlazadas a ellas por puente de hidrógeno.

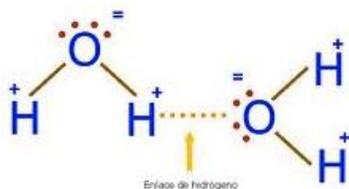


Fig.1: Enlace por puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua.

Un tercer grupo de moléculas de agua se encuentran ocupando el centro de los octantes de las celdas que quedan completas sin la posibilidad de enlazarse, en la posición 8c (1/4,1/4,1/4). El número de moléculas enlazadas por puente de hidrógeno y en los octantes depende del modelo estructural que se adopte (Ludi, 1970), (Beall, 1977), (Malecki, 1999), (Roque, 2007), así como sus posiciones dentro de la estructura cristalina.

A pesar de que según el volumen molar el agua en estado líquido (18,6 ml/mol) en  $603 \text{ \AA}^3$ , podrían haber hasta 20 moléculas de agua en una vacancia, el número estimado de moléculas de agua por unidad molecular es de 12, lo cual sugiere que el espacio efectivo de almacenamiento de las aguas es menor, probablemente a consecuencia de la repulsión del átomo de oxígeno del agua con los  $\text{CN}^-$ .

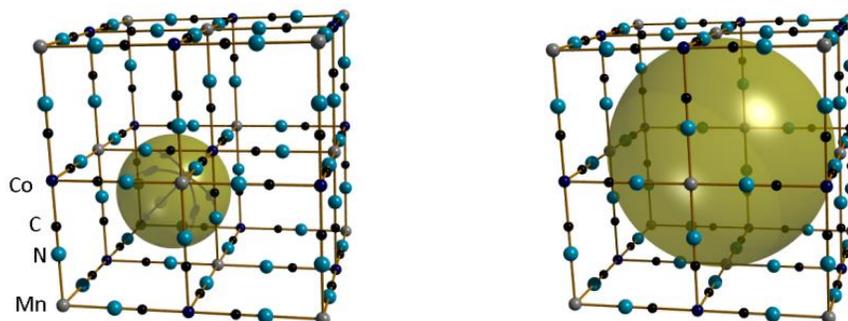


Figura 2. Enrejado del hexacianocobaltato de manganeso tomando como origen la posición del átomo de Mn ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). No se muestran las moléculas de agua. A la izquierda se expone una celda

sin vacancias  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  y a la derecha una vacancia en el centro. Esferas verdes semitransparentes indican las dimensiones de las cavidades.

Las isotermas de absorción de hidrógeno reportadas en esta familia de materiales muestran cierta dependencia del metal externo.

La unión de las vacancias para formar canales permitiría que estos materiales adsorbiesen moléculas de mayor tamaño que las que permiten difundir los canales que se ven restringidos por los octantes de la celda (Figura 1 izquierda). Sin embargo, para que la formación de tales canales tenga lugar es necesario que en la celda exista una vacancia de entrada, una de centro y otra de salida. Por lo tanto, el número de vacancias debe ser:  $1 + 2 \times \frac{1}{4} = 1\frac{1}{2}$ , ya que las posiciones de entrada y salida de la celda comparten sólo  $\frac{1}{4}$  con la celda en cuestión. En total, hay cuatro posiciones para el cobalto en la celda unidad, para que se produzca una estructura con poros interconectados es necesario que haya máximo  $2\frac{1}{2}$  átomos por celda. En el modelo  $Fm\bar{3}m$  hay  $2 \times 1\frac{1}{3} = 2\frac{2}{3}$  átomos de cobalto, lo que supera el máximo antes mencionado. A partir de este análisis se puede inferir que las vacancias de cobalto por celda son insuficientes para la formación de canales.

La difusión al interior de estos materiales debe producirse a través de los pequeños poros de los octantes. Esos poros tienen aproximadamente 3.5 Å de diámetro lo que les permite la adsorción de moléculas pequeñas en ellos y por supuesto, el paso de las mismas a los poros más grandes (Roque, 2007), (Kuyper, 1987).

Los poros que se forman como resultado de las vacancias hacen que la velocidad de difusión aumente e incrementan la capacidad límite de adsorción de estos materiales, pero sus propiedades como tamices moleculares están determinadas por los pequeños poros que se forman en los octantes y no por las vacancias.

Recientemente se propuso un modelo estructural en el que se modifica ligeramente el modelo descrito anteriormente colocando los átomos de cobalto y manganeso en la posición 24e, (Roque, 2007). Esta modificación coloca los metales ligeramente fuera de los vértices, las aristas y el centro de las caras y la celda elemental. Con esto se puede tener en cuenta el efecto de la esfera de coordinación mixta del manganeso en la posición de los átomos metálicos.

Los procesos de deshidratación y de estabilidad térmica han sido estudiados combinando las técnicas de análisis termo-gravimétrico y difracción de rayos X. La desviación de los centros metálicos respecto a sus posiciones ideales provoca una contribución de dispersión difusa en el patrón de difracción de rayos X. Esta se debe tomar en cuenta en el ajuste para inferir las nuevas posiciones espaciales. Las moléculas de agua de cristalización se pierden a partir de los 100 °C, sin que colapse la estructura. Su carácter poroso se mantiene hasta los 250 °C. Se reporta una contracción alrededor del 5% del volumen de la celda producto de la deshidratación. Con el aumento de la temperatura se produce una pérdida continua de agua, independientemente de su clasificación. Esto se traduce en una curva

termo gravimétrica suave, atribuida a procesos cooperativos entre las moléculas de agua coordinadas y sin coordinar.

### 1.1.2 Compuestos que cristalizan en la fase $Pm\bar{3}m$ .

## 1.2 Espectroscopia en el infrarrojo de los compuestos del tipo $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ .

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, causando las vibraciones de ellas en modos característicos. Para que una molécula absorba la energía de un haz de luz infrarroja, es necesario que la energía incidente sea igual a la requerida para que se dé una transición vibracional de la molécula. Las frecuencias resonantes pueden estar relacionadas en primera aproximación con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del enlace. De esta forma la frecuencia de las vibraciones se relaciona con un tipo particular de enlace.

Existen dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión (Fig.3). Las vibraciones de tensión se clasifican en: simétricas y antisimétricas; mientras que las de flexión en: tijera, sacudida, balanceo y torsión.

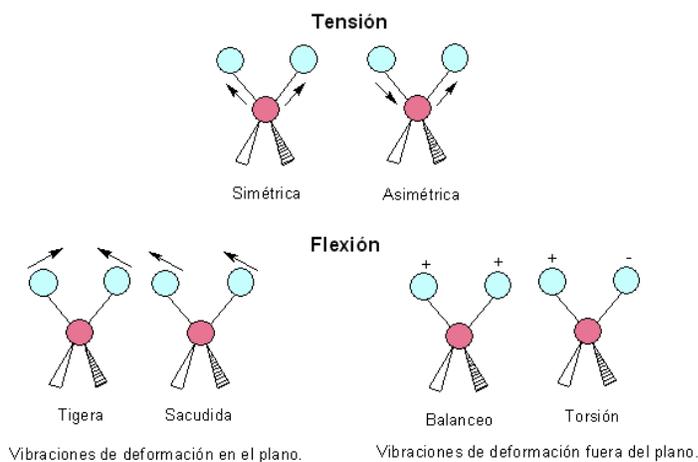


Figura 3. Modos de vibración de la molécula de agua.

Las vibraciones de tensión son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan, alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios continuos en el ángulo que forman dos enlaces.

Tomando en cuenta que el espectro de vibración para cada molécula es una propiedad física única; las cualidades estructurales de una molécula, incluyendo los grupos funcionales que las conforman producen absorciones características y

reproducibles en el espectro. Por lo tanto, cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de rayos infrarrojos.

Las vibraciones internas de los hexacianometalatos de metales de transición (III) podrán ser descritas a partir de los grupos funcionales:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *Grupos CN*

Los complejos que contienen grupos ciano tienen un pico agudo  $\nu(\text{CN})$  a 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Al coordinarse con un metal la frecuencia  $\nu(\text{CN})$  aumenta (Kazuo, 1997). El ion  $\text{CN}^-$  actúa como un donador  $S$  y un aceptor  $P$ . La donación  $S$  al metal tiende a aumentar  $\nu(\text{CN})$ , mientras que la retrodonación  $P$  tiende a disminuir  $\nu(\text{CN})$  porque los electrones entran en el orbital de antienlace  $2pp^*$ .

La frecuencia de vibración  $\nu(\text{CN})$  depende de la electronegatividad, el estado de oxidación y de la coordinación del metal interno. A menor electronegatividad del metal, la donación  $S$  disminuye y por consiguiente se espera que  $\nu(\text{CN})$  disminuya. A mayor estado de oxidación del metal, el enlace  $S$  será más fuerte y por tanto,  $\nu(\text{CN})$  será mayor. El aumento del número de coordinación da como resultado una disminución de la carga positiva del metal que debilita el enlace  $S$ , disminuyendo con esto  $\nu(\text{CN})$ .

En particular, los compuestos de la forma  $\text{Me}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{Mi}$  es el  $\text{Co}$  o el  $\text{Fe}$ , son sensibles a la naturaleza del metal externo.

Además del modo  $\nu(\text{CN})$ , los complejos con 6 grupos  $\text{CN}^-$  tienen vibraciones en la región de bajas frecuencias del tipo  $\nu(\text{MiC})$ ,  $\delta(\text{MiCN})$  y  $\delta(\text{CMiC})$ . Estas se encuentran en los intervalos 600-350, 500-350 y 130-60  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

La fortaleza del enlace  $\text{Mi-C}$  aumenta acorde al aumento del carácter metálico ( $\delta$  y esto que cosa es?) del átomo  $\text{Mi}$ , y la fortaleza del triple enlace del grupo ciano decrece de la misma forma. Cuando los grupos ciano están unidos a un átomo de  $\text{Co}$ , las vibraciones  $\nu(\text{CoC})$  se encuentran en los 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando los  $\text{CN}$  forman un puente entre dos metales la frecuencia  $\nu(\text{CN})$  aumenta y  $\nu(\text{MiC})$  disminuye.

#### *Moléculas de agua*

En estos materiales se encuentran tres tipos de moléculas de agua. El primer tipo se encuentra coordinado a los centros metálicos, el segundo se encuentra enlazado por puentes de hidrógeno al primer tipo y el tercero está libre ( $\delta$ ?). Los espectros de los dos tipos de aguas enlazadas presentan una banda extensa en el intervalo de frecuencias de 3350-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de tensión  $\nu(\text{OH})$ . Esta banda es muy sensible al entorno de las moléculas de agua, lo cual determina la posición del máximo (o máximos); además del ensanchamiento provocado por la presencia de enlaces por puente de hidrógeno. La otra banda característica se encuentra en la región de 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  y corresponde al modo de flexión  $\delta(\text{HOH})$ . La ausencia de esta banda sería un indicativo de que las moléculas de agua están fuertemente coordinadas a la estructura.

### *Grupos hidroxilo*

Existen grupos hidroxilo coordinados a los metales con modos de tensión  $\nu(OH)$  de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ . El perfil de la banda de absorción brinda información crucial sobre la estructura cristalina, pues se refleja como una banda angosta si los grupos  $OH^-$  no participan en puentes de hidrógeno o ancha en caso de que sí lo hagan.

Cuando un grupo  $OH$  está ligado a un ion metálico en un complejo de coordinación se observan bandas correspondientes al modo de flexión  $\delta(MOH)$  y modo de tensión  $\nu(MOH)$  en la región  $1200-700$  y  $900-300\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Las frecuencias de vibración dependerán fuertemente del metal y la fuerza de los puentes de hidrógeno involucrados. La banda de flexión  $\delta(MOH)$  aparecerá cerca de los  $1200\text{ cm}^{-1}$  si el  $OH$  solamente está coordinado a un metal y en las frecuencias menores cuando el  $OH$  forma un puente entre dos metales.

### **1.2.1 Espectroscopia en el infrarrojo del hexacianocobaltato de manganeso $Mn_3[Co(CN)_6]_2$**

El espectro infrarrojo está compuesto de las bandas de absorción características de la unidad estructural octaédrica  $[Co(CN)_6]^{3-}$ :  $\nu(CN)$ ,  $\delta(CoCN)$  y las del agua dentro del enrejado:  $\nu(OH)$  y  $\delta(HOH)$ , (J. Roque, 2007).

En este trabajo las vibraciones de tensión del agua  $\nu(OH)$  tienen un pico agudo en  $3651\text{ cm}^{-1}$  asociado a las aguas de coordinación y uno más ancho, cuyo máximo se localiza en  $3420\text{ cm}^{-1}$ , relacionado con las aguas enlazadas por puente de hidrógeno a las coordinadas. Las vibraciones de flexión  $\delta(HOH)$  en  $1609\text{ cm}^{-1}$  con un pequeño hombro en  $1664\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones características de los grupos ciano  $\nu(CN)$  en esta estructura se encuentran alrededor de los  $2165\text{ cm}^{-1}$ ; y el complejo  $\delta(Co(CN)_6)$  en  $451\text{ cm}^{-1}$ . No se encontraron vibraciones de las moléculas de agua correspondientes al intervalo de  $900$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , lo que significa que las aguas coordinadas permanecen unidas solo a un centro de coordinación. No se aprecian las bandas de vibración correspondientes a los enlaces metal- $OH^-$ .

Alternativamente, (Beall, 1977), El espectro de infrarrojo tiene dos picos de vibración  $\nu(OH)$ , uno agudo en  $3650\text{ cm}^{-1}$  y otro ancho en  $3400\text{ cm}^{-1}$ . El primer pico se le asigna a las moléculas de agua que están ocupando los espacios intersticiales de los octantes donde no hay vacancias. El segundo se asocia a la combinación de las aguas coordinadas a los metales y las que están enlazadas por puente de hidrógeno.

### **1.3 Potencialidades de los $Me_3[Mi(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ para el almacenamiento de gases combustibles.**

#### **Portadores energéticos**

El uso del petróleo como combustible se generaliza a partir del siglo XX debido al desarrollo de los motores de combustión interna y a la aviación comercial. Los combustibles fósiles son de gran importancia para la economía mundial. En particular la gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo, que es en la actualidad el combustible más utilizado. Es un combustible líquido con un poder calorífico de  $46.8\text{ kJ/kg}$ , una densidad de  $700\text{ kg/m}^3$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$ . Sus

propiedades han permitido desarrollar la industria automovilística. Para aumentar su capacidad antidetonante y hacerla menos corrosiva, la gasolina contiene aditivos como el tetraetilo de plomo que es contaminante atmosférico.

Una gran parte de la generación de energía en la economía global está basada en el carbono, específicamente el carbono fósil (carbón) y los hidrocarburos combustibles (aceite y gas). Una economía así no es sustentable pues existe una cantidad limitada de combustibles fósiles y además el dióxido de carbono inducido durante su combustión influye fuertemente en el calentamiento global (Sartbaeva, 2008).

Por consiguiente es apremiante encontrar nuevos portadores energéticos que sean una fuente renovable, limpia y disponible para todos los países. Una alternativa es el uso del hidrógeno como portador energético de fuentes renovables (Ohia, 2005). Tiene un poder calórico de 142 kJ/kg, que es tres veces el de la gasolina, a una densidad de 0.084Kg/m<sup>3</sup>, a 20 °C y 1 atm, y el producto de su combustión es el agua, que no contamina la atmósfera (Eberle U. F., 2009).

En este sentido el hidrógeno es una alternativa viable para reemplazar los derivados del petróleo como portadores secundarios de energía. El hidrógeno es un elemento abundante en la naturaleza, que se encuentra en el agua, por lo que su producción a partir de energías renovables como la solar sería accesible a la mayoría de los países (Mandal, 2009), (Arian, 2008). Actualmente el uso de hidrógeno como combustible está limitado fundamentalmente a la propulsión de cohetes. Para poder utilizarlo en automóviles son necesarios métodos viables para su producción, su almacenamiento y la generación de energía a partir de su oxidación (Trimm, 2001). Se han logrado grandes avances en la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua (Liu, 2010), y en el desarrollo de celdas de combustible para convertir la energía generada de su reacción con el oxígeno en energía eléctrica (Meibom). Por tanto la mayor limitante para implementar una tecnología de hidrógeno es el almacenamiento. A temperatura ambiente el H<sub>2</sub> está en estado supercrítico y tiene una densidad baja. El volumen del hidrógeno en estado gaseoso es 848 veces mayor que en estado líquido, lo cual dificulta su almacenamiento en las mismas condiciones de la gasolina. Por tanto se debe incrementar la densidad volumétrica y gravimétrica del hidrógeno. Entre las características más importantes establecidas por el DOE que debe tener un sistema de almacenamiento de hidrógeno están: los sistemas deben tener una densidad volumétrica mayor que la del hidrógeno comprimido, los sistemas deben ser ligeros y compactos para competir con los tanques de gasolina. El sistema de almacenamiento de hidrógeno en un automóvil debe permitir un alcance mayor de 483 km, que implica tener de 5 a 13 kg de hidrógeno, lo que corresponde el 9% del peso total del sistema (Shi, 2007). Los materiales y componentes del sistema de almacenamiento deben tener una vida útil de 1500 ciclos con tiempos de recarga pequeños.

### **Hidrógeno, propiedades físico químicas.**

Es un elemento químico con número atómico 1, representado por el símbolo H. Existen tres isótopos en la naturaleza: hidrógeno, deuterio y tritio. En su estado natural se encuentra formando moléculas diatómicas H<sub>2</sub> dada la alta reactividad que posee el átomo individual (Earnshaw, 1997). El H<sub>2</sub> es la molécula más simple de la

naturaleza, tiene dos orbitales sigma, uno enlazante de menor energía  $S$ , y otro antienlazante  $S^*$  de mayor energía. Los dos electrones de la molécula ocupan el orbital  $S$ . Existen dos isómeros de espín de la molécula, el para-hidrógeno, que tiene los dos espines anti-paralelos en estado sigulete ( $l=0$ ), y el orto-hidrógeno, cuando son paralelos, conformando un estado triplete ( $l=1$ ). El 75% del  $H_2$  a temperatura ambiente es orto- $H_2$ . Este es un estado excitado inestable cuya probabilidad disminuye con la temperatura. A bajas temperaturas el estado estable es el para-hidrógeno, la transformación de orto- $H_2$  a para- $H_2$  es un proceso exotérmico (Lide, 2012). La energía liberada en este proceso resulta suficiente para contribuir al proceso de evaporación durante la licuefacción del  $H_2$  (aprox. 1 Kj/mol). Por tanto en los procesos de almacenamiento en estado líquido la temperatura juega un papel determinante, mientras que durante los procesos de adsorción física se influencia es muy menor que la de los procesos de interacción con una superficie con nanocavidades (Reguera E., 2009).

El  $H_2$  es líquido por debajo de 20 K, y sólido por debajo de 14 K, a presión atmosférica (Tabla 1):

Tabla 1: Propiedades físico químicas de la molécula de hidrógeno<sup>2</sup>.

<b>Peso Molecular</b>	<b>2.0159 uma</b>
Temperatura crítica $T_c$ (K)	32.97
Presión crítica (bar)	12.96
Densidad crítica ( $kg/m^3$ )	30.09
Temperatura de Licuefacción 1 bar (K)	20.35
Punto de Fusión 1 bar (K)	13.95
Densidad 1 bar y 293 K ( $kg/m^3$ )	0.085
Polarizabilidad $\alpha$ ( $10^{-24} cm^3$ )	0.8023
Momento cuadrupolar $Q$ ( $ea_0^2$ )	0.4926
Diámetro cinético (nm)	0.29

<sup>2</sup> (Reguera E., 2009)

Radio de Van Der Waals (nm)	0.24
Entalpia de licuefacción (kJ/mol)	0.9
Entalpia de sublimación (kJ/mol)	1.028
Calor específico (J/kg.K)	$1.4304 \cdot 10^4$
Coefficiente de expansión térmica ( $K^{-1}$ )	0.00366
Distancia H-H (nm)	0.074

El hidrógeno como ligando es un buen donador y aceptor de electrones. Estas características electrónicas son de vital importancia para entender la formación del enlace reversible de  $H_2$  en el proceso de almacenamiento del hidrógeno en el material. El  $H_2$  es el ligando perfecto porque es un anfótero tan efectivo como el CO y es un ligando débil que puede reaccionar con un metal insaturado. El hidrógeno es una base de Lewis que puede enlazarse fuertemente a los electrofílicos, pero los metales de transición son únicos en estabilizar al  $H_2$  por retrodonación de electrones del orbital d del metal al orbital antienlazante  $S^*$  del  $H_2$  (Eberle U. F., 2009).

Dada su configuración elipsoidal el  $H_2$  posee momento cuadrupolar  $Q = 0.4926 \text{ ea}_0^2$ , que le permite interactuar con un gradiente de campo eléctrico ( $\nabla E$ ). Los componentes del tensor momento cuadrupolar en su forma diagonal satisfacen la relación:  $Q = Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}$ . El signo positivo de su momento cuadrupolar indica que al interactuar con el campo, la molécula de  $H_2$  se orienta de forma transversal a la dirección del gradiente. El complejo absorbido tiene entonces una configuración en forma de T.

### **Naturaleza de las interacciones de la molécula $H_2$ con los hexacianometalatos**

La molécula de  $H_2$  en estado natural es prácticamente inexistente, su temperatura crítica es muy baja (Tabla 1), por lo que a temperatura ambiente es un gas en estado supercrítico. Para lograr la licuefacción del  $H_2$  se necesita un medio en el cual la fortaleza de las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo y de Van Der Waals (interacciones  $H_2$ - $H_2$ ) superen la energía térmica. Esto sugiere la posibilidad de lograr su almacenamiento a temperaturas por encima de  $T_c$  a través de una fuerte interacción  $H_2$ -superficie en sólidos de elevada superficie específica, dentro de los cuales se encuentran los materiales nanoporosos (Reguera E., 2009).

El  $H_2$  se puede polarizar en presencia de un campo eléctrico externo fuerte (E). La

energía de estabilización en este caso sería  $DH = aE^2/2$  donde  $a$  es la polarizabilidad del  $H_2$ . La energía de interacción correspondiente es función de  $r^{-4}$  ( $r$ : distancia de interacción). Solo para los casos en los que la molécula de  $H_2$  pueda acercarse lo suficiente al centro de carga, su contribución al potencial de absorción va a ser significativa. Esto puede lograrse para iones muy pequeños como el  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ .

Otra forma de interacción se manifiesta entre el momento cuadrupolar de  $H_2$  y el gradiente de campo eléctrico local, con una energía de estabilización dada por  $DH = (Q \cdot DE)/3$ . Este tipo de interacción depende de  $r^{-3}$ , por tanto se manifiesta a distancias mayores a las de polarización.

Existe interacción de tipo dispersivo, cuya naturaleza está en la fluctuación resonante de la distribución de carga electrónica entre la molécula de hidrógeno y la superficie, o entre moléculas huéspedes vecinas. Esta interacción tiene dos términos, uno atractivo que depende de  $r^{-6}$  y uno repulsivo (debido al solapamiento de las nubes electrónicas) que lo hace según  $r^{-12}$ . Por consiguiente, es de esperarse que esta interacción se manifieste sólo para distancias  $H_2$ -superficie del orden del diámetro de esta molécula y para una disposición huésped-hospedero que favorezca el máximo acercamiento entre sus nubes de carga. Esta interacción se vería favorecida para cavidades pequeñas, del orden de dos veces el diámetro cinético de la molécula de hidrógeno, o algo menor, para cavidades de unos 0.6 nm de diámetro.

Las interacciones ( $H_2$ - $H_2$ ) se manifiestan bajo condiciones de confinamiento, cuando la distancia entre los sitios de adsorción es del orden del doble del radio de van der Waals de la molécula de  $H_2$  (0.24 nm). Son de tipo electrostático, ya sea de polarización o entre sus momentos cuadrupolares permanentes ( $Q$ ), ambas de carácter atractivo, y la interacción de intercambio que resulta del solapamiento entre las nubes electrónicas de moléculas vecinas. Esta última de carácter repulsivo.

De acuerdo a los estudios realizados recientemente de este tipo de interacción para las configuraciones posibles entre las dos moléculas de  $H_2$  (Patkowski, 2008). La configuración de mayor estabilidad es aquella en la cual las dos moléculas se disponen de forma transversal (x) maximizando la interacción entre sus momentos cuadrupolares y, al mismo tiempo, minimizando el solapamiento y con ello la interacción repulsiva. De las interacciones atractivas, la cuadrupolar aporta más del 90 % de la energía de interacción. El mínimo para la energía potencial para la configuración más estable corresponde a una distancia, entre el centro de las dos moléculas, de unos 0.34 nm y por debajo de 0.31 nm la interacción resulta repulsiva. En consecuencia, la separación entre dos sitios de adsorción vecinos no puede ser inferior a los 0.31 nm y la configuración adoptada entre moléculas adsorbidas vecinas debe ser tal que la energía para la interacción cuadrupolar sea máxima.

La molécula de  $H_2$  puede formar un enlace de coordinación con centros metálicos. El  $H_2$  se coordina de forma lateral para donar carga desde su enlace  $\sigma$  al metal. Esto

supone que en el metal esté disponible un orbital de energía suficientemente baja para recibir densidad electrónica desde la molécula de hidrógeno. Esta es una interacción de coordinación relativamente débil pero que se ve favorecida si el metal posee orbitales d, en particular, t<sub>2g</sub>, en una disposición apropiada para retro-donar densidad de carga electrónica al orbital  $\sigma^*$  del H<sub>2</sub>. Este proceso de donación metal  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> es más favorable para metales con orbitales d muy extensos (difusos).

La energía de la interacción de coordinación del H<sub>2</sub> a un metal dependerá de la naturaleza del metal, de su estado de valencia y configuración electrónica, pero también de los restantes grupos presentes en su esfera de coordinación. Aquellos grupos que contribuyan a incrementar la densidad de carga sobre el metal podrían favorecer la donación metal  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> y con ello proporcionar una mayor estabilidad al complejo metal-H<sub>2</sub>.

Los cianometalatos del tipo azules de Prusia tienen cavidades 0.85 nm de diámetro aproximadamente, con 6 centros metálicos con esfera de coordinación incompleta sobre la superficie. Idealmente, en ese diámetro de cavidad sería posible almacenar al menos 7 moléculas de H<sub>2</sub>, seis de ellas a través de una interacción directa H<sub>2</sub>-metal y una en el centro de la cavidad, estabilizada por interacciones electrostáticas y de tipo H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

Esto explica porque estos materiales resultan modelos ideales para estudiar la interacción H<sub>2</sub>-metal en superficie.

El ligando CN tiene la capacidad de donar electrones al metal situado sobre la superficie de las cavidades, lo cual constituye un hecho favorable a la interacción de coordinación metal-H<sub>2</sub>. Sin embargo, aun cuando los calores de adsorción reportados muestran una definida dependencia del metal situado en la superficie de las cavidades, estos resultan inferiores a 10 kJ/mol en todos los casos (Steven S. Kaye, 2005), (L. Reguera, 2008). Las mayores evidencias de coordinación M-H<sub>2</sub> se han observado para Cu y Ni (L. Reguera, 2008) (Krap, 2009), que son los metales con mayor densidad de electrones en los orbitales t<sub>2g</sub> y, por consiguiente, donde es más favorable la interacción de retro-donación M $\rightarrow$  H<sub>2</sub>.

Desde el punto de vista teórico, la mayoría de los reportes se han orientado al estudio computacional de la formación de complejos de coordinación con H<sub>2</sub> para iones de metales como Sc y Ti, en algunos casos, supuestamente, decorando la superficie de materiales en base a carbono, en particular nanotubos con centros metálicos superficiales. Para esos materiales se ha predicho la adsorción de hasta 8 % en peso de H<sub>2</sub> y calores de adsorción superiores a los -20 kJ/mol. Sin embargo, los estudios experimentales no han logrado reproducir las predicciones teóricas.

### **1.4 Estados de espín**

Los grupos CN<sup>-</sup> (Fig.4), se pueden describir según la teoría de los orbitales moleculares con la configuración:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2s)^4$ . El solapamiento de los orbitales  $(\sigma^* 2s)^2$  con los  $nd_{\sigma}$ , (n-1)s y (n+1)p <sub>$\sigma$</sub>  orbitales metálicos, constituye el enlace sigma ligando-metal, y quedan vacantes orbitales  $\pi^* 2p$  disponibles para

recibir los electrones  $d_{\pi}$  del átomo metálico (Griffith, 1962). Los datos estructurales disponibles indican que el enlace M-CN<sup>-</sup> es lineal en los complejos cianuros.

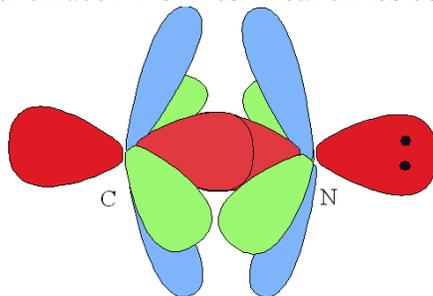


Fig. 4. Características del enlace C-N en el grupo CN<sup>-</sup>.

Según la Teoría de Campo Cristalino en los complejos de coordinación, cuando varios ligantes interactúan con un metal para formar un complejo octaédrico, afectan la energía de los orbitales d de forma diferente.

En el átomo metálico los orbitales  $dz^2$  y  $d(x^2-y^2)$ , tienen una densidad electrónica que se encuentra sobre los ejes de coordenados, (en dirección a los ligantes) (Cotton, 1999). La repulsión electrónica de los orbitales  $(\sigma^* 2s)^2$  de los grupos ciano producto de la interacción con estos orbitales metálicos provoca un aumento de la energía de los segundos, desestabilizándolos. Por simetría este grupo de orbitales se conoce como  $e_g$ . Por otra parte, el grupo de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , conocido como  $t_{2g}$ , disminuye su energía porque están orientados hacia las zonas de mínima repulsión electrónica, luego se estabilizan.

Esta transformación de los cinco orbitales degeneradas en dos grupos de orbitales con diferente energía se conoce como desdoblamiento por campo cristalino. La diferencia de energía que separa estos dos grupos de orbitales se conoce como  $D_0 = 10Dq$ .

Esta separación está afectada por los siguientes factores:

- La naturaleza del ion metálico.
- El estado de oxidación del metal.
- El arreglo geométrico de los ligandos en torno al ion metálico.
- La naturaleza de los ligandos que rodean al ion metálico (a mayor efecto del ligando, mayor diferencia entre los grupos de baja y alta energía de orbitales d).

La configuración de espín que presenten los átomos metálicos en la estructura cristalina depende de la interacción con los grupos CN<sup>-</sup>, (Fig. 5).

El grupo CN<sup>-</sup> en su extremo C se comporta como un ligante fuerte, (J. Roque, 2007) por lo que la repulsión electrónica de sus orbitales moleculares cuando interactúan con los orbitales d del átomo de cobalto ( $Co^{3+}$ ) induce en este último una configuración de bajo espín, con 6 electrones en los orbitales  $t_{2g}$ , lo que le confiere una gran estabilidad al bloque molecular  $[Co(CN)_6]^{3-}$ . Por consiguiente es de esperarse que la participación de este anión en los procesos de oxidación y reducción no sea significativa.

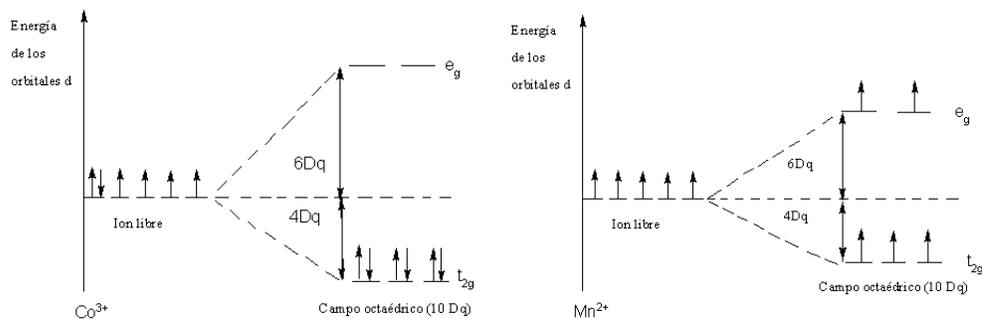


Fig. 5. Desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales atómicos producto de la interacción del átomo con un campo externo. A) Átomo de  $\text{Co}^{3+}$  en la configuración de bajo espín. B) Átomo de  $\text{Mn}^{2+}$  en la configuración de alto espín.

En cambio por la parte del N forma enlaces de carácter más iónico, debido a que el orbital híbrido sp que va a enlazarse con el Mn está ocupado, haciendo que el Mn se encuentre en una configuración de alto espín .

Las características de enlace de un ligando se determinan a partir de sus propiedades como donador  $\sigma$  y aceptor  $\pi$  . Una de las consecuencias de un enlace  $\sigma$  ligando-metal eficiente es que el átomo donador se hace más electropositivo y por consiguiente más receptivo a la retrodonación de los electrones  $d_{\pi}$  del metal, siempre y cuando hayan orbitales adecuados en el ligando, y esos enlaces  $\pi$  disminuyen la carga negativa del átomo metálico central acumulada como resultado del enlace  $\sigma$ , (Griffith, 1962). La retrodonación de los electrones  $d_{\pi}$  del metal a los orbitales ( $\pi^* 2p$ ) del átomo de carbono en el grupo  $\text{CN}^-$  (enlace  $d_{\pi} - p_{\pi}$ ) ocurre en la mayoría de los complejos de metales de transición, especialmente en los que tienen el metal en una configuración de bajo espín.

La estabilización de los estados de bajo espín es típica de ligandos con buena aceptación  $\pi$ . Los ligandos con donación  $S$  eficiente generalmente no estabilizan los estados de bajo espín, a menos que acepten fácilmente electrones  $d_p$  metálicos. Por tanto los grupos  $\text{OH}^-$  y las moléculas de agua no forman complejos con metales en bajo espín, mientras que los  $\text{CN}^-$  sí.

## Capítulo 2: Materiales y Métodos

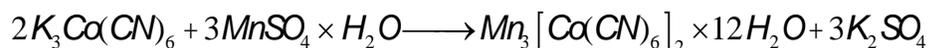
En este capítulo se describe el método de síntesis y los métodos de caracterización del hexacianocobaltato de manganeso. La caracterización de los compuestos obtenidos se hizo por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Microscopía electrónica (MI) y Análisis termo-gravimétrico. Además se describen los programas usados para el procesamiento de los datos experimentales.

### 2.1 Síntesis del hexacianocobaltato de manganeso

Se disolvieron 1.085 g de sulfato de manganeso monohidratado ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) (Sigma-Aldrich 221287, Ac.S 98% de pureza) en 128.7 ml de agua destilada, (0.05 molar). Luego se mezcló con la solución acuosa de 0.8187 g de hexacianocobaltato (III) de potasio ( $K_3Co(CN)_6$ ) (Sigma-Aldrich 24847882, Ac.S 97% de pureza) en 49.3 ml de agua destilada (0.05 molar).

Para evitar la precipitación de otras fases se empleó la solución del sulfato de manganeso en exceso en una proporción de 3/2 adicional a la empleada para el hexacianocobaltato de potasio.

Se colocó la solución de  $K_3Co(CN)_6$  en un embudo separador, y se dejó gotear a la de  $MnSO_4 \cdot H_2O$  manteniendo agitación mecánica durante 3 horas. Posteriormente se dejó reposar durante 40 horas evitando el contacto con la luz (Griffith, 1962). La ecuación de síntesis del compuesto se muestra a continuación.



Se obtuvo una muestra (precipitado) de 1 g de hexacianocobaltato de manganeso en la disolución acuosa del  $K_2SO_4$ . Después se lavó 6 veces con agua destilada y se separó por medio de centrifugación. El precipitado se dejó secar en el horno, durante 24 horas a 60 grados centígrados.

### 2.2 Caracterización

#### 2.2.1 Análisis termo-gravimétrico

El análisis termo-gravimétrico se llevó a cabo usando un analizador termo-gravimétrico de alta resolución (Hi-ResTM), de TA Instrument, TGA 2950. El perfil de pérdida de masa de las muestras estudiadas se analizó usando el software de control instrumental Universal Analysis 2000. La rampa de calentamiento fue controlada dinámicamente desde 0.001 hasta 5 °C/min (resolución instrumental = 5) en atmósfera de aire con un flujo de purga de 100 ml/min. La masa inicial saturada fue de 10.6690 mg.

## 2.2.2 Espectroscopia en el infrarrojo

Los espectros infrarrojos se registraron con un espectrómetro Nicolet FT-IR 6700 de la compañía Thermo Scientific en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando un ATR (Attenuated Total Reflection) Smart Orbit para el muestreo. Para localizar los picos de difracción se ajustaron gaussianas a cada uno usando el software Solver de Microsoft Excel, versión 14.1.0 para Mac.

## 2.2.3 Microscopia electrónica

La muestra se procesó en un microscopio electrónico de barrido con presión variable, Hitachi (VP-SEM) S-3400N. La técnica de EDS se practicó en un detector X-Max Oxford con un voltaje de 10 KV, a una distancia de trabajo de 10 mm; al alto vacío. Para medir el tamaño de los cristales se utilizó el ImageJ<sup>3</sup> 1.46r, escrito por Wayne Rasband del National Institute of Health, USA.

## 2.2.4 Difracción de rayos x

Los patrones de difracción de polvos se registraron en un Difractómetro Siemens D5000 con lámpara de Co. La longitud de onda de emisión fue  $K\alpha_1=1.78901 \text{ \AA}$ . El tamaño de paso  $0.02^\circ$  y el tiempo de paso 14s. Además, se empleó un detector de centelleo con voltaje 34kV y amperaje 30mA. La muestra se colocó sobre una lámina de Si. El ajuste de los picos de difracción se realizó usando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel (versión 14.1.0 para Mac). El grupo espacial de simetría correspondiente a la muestra se determinó empleando el software DICVOL06<sup>4</sup> a partir de las posiciones de los picos de difracción.

## 2.3 Simulación

### 2.3.1 Descripción del uso del programa Platón para el cálculo del volumen libre en el cristal.

PLATON<sup>5</sup> es una herramienta cristalográfica multifuncional compatible con SHELX97. La mayoría de las características de este programa complementan las que se encuentran en el paquete ampliamente distribuido SHELX97 para la determinación y refinamiento de estructuras cristalinas. Históricamente PLATON comenzó como un programa para el cálculo automático de datos geométricos, posteriormente evolucionó hacia el cálculo de varias características tanto inter-moleculares como intra-moleculares para un conjunto de parámetros de estructura dados.

Todos los parámetros derivados se acompañan por desviaciones estándar que se calculan por métodos numéricos a partir de las desviaciones estándar suministradas en los parámetros de entrada. Los datos cristalográficos o moleculares como las coordenadas, parámetros térmicos, dimensiones de la celda y simetría, deben leerse desde un archivo. Las instrucciones se pueden introducir convenientemente desde

---

<sup>3</sup> <http://imagej.nih.gov/ij>

<sup>4</sup> A. Boultif & D. Louer, J. Appl. Cryst. 37, 724-731.

<sup>5</sup> A.L.Spek, Acta Cryst. 2009, D65, 148-155.

el teclado o desde un menú.

PLATON está escrito en lenguaje FORTRAN-77, (con un graficador escrito en C para una interface en X-Windows que además se puede implementar fácilmente en sistemas UNIX).

### *Características (Cálculos Geométricos)*

Geometría intra-molecular: Distancias de enlace, ángulos de enlace, torsiones, planos de mínimos cuadrados, anillos.

Análisis intermolecular: Análisis de puentes de hidrógeno, interacciones entre anillos.

Geometría de coordinación: Pseudo-rotación de Berry (TBP-SP)

Descriptores: Determinación R/S, descriptores de Fruncimiento, descriptores de coordinación.

Gráficos: Ploteos de Newman, mapas de contorno de Fourier, inspección de completéz de los datos con ASYM-VIEW.

Validación: Comprobación de la validez de los datos suministrados en formato CIF.

Contiene interfaces para comunicare con otros paquetes como: POVRAY, RASMOL, RASTER3D, CSD-QUEST y F3D.

Para la detección y el análisis del espacio accesible a un solvente en la estructura cristalina se empleó la opción SOLV del Platón. Esta opción se usa de forma implícita como parte de los cálculos del paquete SQUEEZE y CIF-VALIDATION.

El algoritmo usado para detectar el área accesible para un solvente contiene tres pasos fundamentales:

La celda unitaria se llena de átomos del modelo estructural con los radios de van der Waals asignados a cada átomo.

Se genera una lista de puntos de cuadrícula (con pasos de aproximadamente 0.2 Å) en la celda unitaria, exigiendo que estén a la mínima distancia de 1.2 Å respecto a la superficie de van der Waals más cercana. Esta primera lista es usada para generar otras listas de puntos de cuadrícula que constituyan las áreas accesibles al solvente.

Para cada conjunto de puntos se calculan cantidades como el centro de gravedad (primer momento de la distribución), el volumen del poro (segundo momento de la distribución). Las propiedades de este último (elipsoide) se calculan usando un algoritmo de valores propios y funciones propias. La forma del elipsoide se puede inferir a partir de la raíz cuadrada de los valores propios. Para cada poro en la estructura se calcula una lista de las distancias más cercanas del centro de gravedad del poro a los átomos vecinos.

En general las estructuras cristalinas no contienen espacios accesibles a los solventes mayores de 25 Å<sup>3</sup>. Sin embargo, puede ocurrir que solventes en el proceso de cristalización dejen la red sin destruir la estructura, como en el caso de las zeolitas.

### **2.3.2 Uso del Software DICVOL para el procesamiento del patrón de rayos X.**

Se empleó el software DICVOL06<sup>6</sup> para definir el grupo de simetría para el cual cristalizó la estructura; con base en las franjas del espectro de difracción de rayos X. Entre las características principales de este programa están la tolerancia a la presencia de impurezas, análisis de las líneas de difracción, refinamiento de la posición del punto cero y un análisis de la celda basado en el concepto de celda reducida, para identificar soluciones monoclinicas y triclinicas equivalentes.

En el fichero de entrada se emplean las primeras 20 líneas de difracción obtenidas. La tolerancia a las impurezas “N-IMP” se relaciona solamente a las líneas usadas para encontrar la solución, aunque pueden surgir otras líneas en este proceso. Los errores de la posición del punto cero son corregidos por refinamientos de mínimos cuadrados.

Se generan dos ficheros de salida, uno que contiene las soluciones en el orden en el que el programa las encuentra, y otro con el mismo nombre pero con extensión “.ord” en el cual las soluciones se organizan acorde a su forma Wolff.

El número Wolff es una figura de mérito que puede tener valores entre cero e infinito, números mayores que 20 indican un resultado confiable. Además se usa la figura de merito de Snyder, que indica un buen resultado a partir de 10.

### **2.3.3 Uso de Excel para el procesamiento estadístico de datos:**

Usando el Excel versión 14.1.0 (2011) para Mac, se realizó el test estadístico  $C^2$  cuyo objetivo es evaluar la bondad del ajuste de un conjunto de datos a una determinada distribución candidata. Su objetivo es aceptar o rechazar la siguiente hipótesis: “Los datos de que se dispone constituyen una muestra aleatoria de una distribución  $F_X(x)$ ”. Si la hipótesis es verdadera se espera una probabilidad  $p = 1$ , y  $p = 0$  si es falsa.

Este análisis estadístico fue aplicado a los resultados del software que genera las distribuciones de vacancias alrededor del metal externo en el compuesto, para evaluar si se diferenciaban de forma significativa de la distribución de vacancias propuesta.

---

<sup>6</sup> A. Boulif & D. Louer, J. Appl. Cryst. 37, 724-731.

## Capítulo 3: Resultados y discusión

### 3.1 Análisis de resultados experimentales

#### 3.1.1 Microscopia electrónica

Se tomaron micrografías de la muestra del hexacianocobaltato de manganeso donde se pudo observar la morfología cúbica de la estructura cristalina.

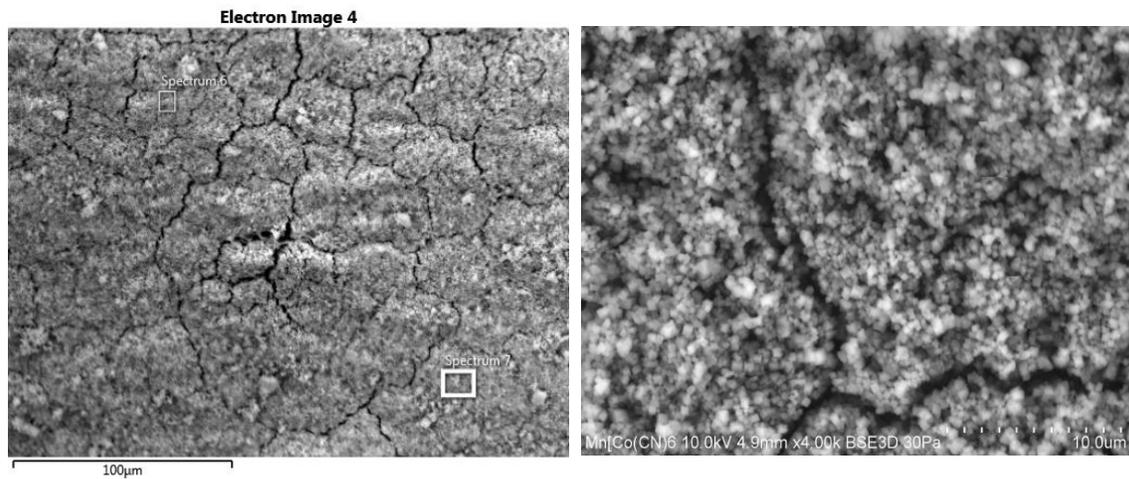


Fig.6. a) Muestra del hexacianocobaltato de manganeso. Campo de observación. b) Foto de microscopia electrónica del hexacianocobaltato de manganeso. Aquí se observa que cristaliza en una fase cúbica.

Basándonos en la foto de la fig. 6 b), se pudo determinar el tamaño promedio de los cristales. Se midieron 20 superceldas del compuesto. El tamaño medio fue de  $0.41 \pm 0.09 \mu\text{m}$ , que representa aproximadamente un cristal compuesto por  $(394)^3$  celdas unitarias de  $10.436 \text{ \AA}$  de lado. Esta es la medida de la escala infinita en el desarrollo del modelo para celdas finitas.

La composición porcentual atómica de cada metal presente en el cobalticianuro bimetalico se determinó por medio de (EDS) según las especificaciones descritas en el capítulo de Materiales y Métodos. El análisis de (EDS) permitió la obtención del porcentaje en peso de los metales de transición presentes en el sólido. A partir de este porcentaje se determinó la proporción de los dos metales y la fórmula unitaria del compuesto  $\text{Mn}_x[\text{Co}(\text{CN})_6]_y$ .

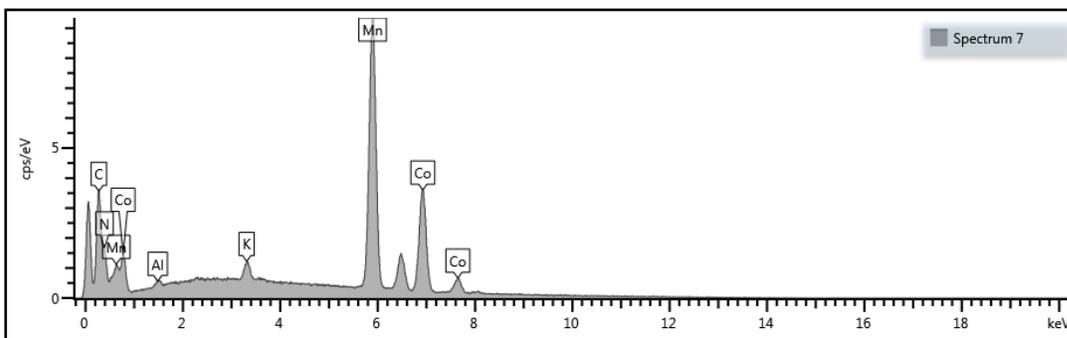


Fig. 7. Espectro de absorción del compuesto.

Aquí podemos observar que se detectan picos de C, N, Si y K. El porcentaje en peso de estos átomos en el compuesto fue imposible de determinar porque son demasiado ligeros y esta técnica falla en reportar análisis cuantitativos para elementos con masa atómica del orden del carbono o menores.

Tabla 2: Estadística de los átomos de manganeso y cobalto presentes en la muestra del hexacianocobaltato de manganeso.

Estadística (% en peso)	Mn	Co
Max	36.93	23.79
Min	17.68	9.68
Media aritmética	28.71	18.65
Desviación Estándar	4.04	3.16

Para verificar que la composición del compuesto es la adecuada según los resultados publicados en la bibliografía, debemos esperar una proporción entre los metales de:

$$\frac{\%_{\text{Peso Co}}}{\%_{\text{Peso Mn}}} = \frac{2}{3} = 0.667$$

Dividiendo los porcentajes en peso del cobalto y el manganeso:

$$\frac{y}{x} = \frac{\%_{\text{Peso Co}}}{\%_{\text{Peso Mn}}} = 0.646$$

El valor experimental se diferencia de la proporción esperada en un 3.15 %. Para comprobar si este resultado está dentro del error experimental asociado a la aplicación de la técnica (EDS), podemos aplicar el Test de Student, útil para comparar la media de una muestra estadística (0.606) con la media de la población (0.667). El resultado indica que hay un 81,3 % de probabilidad de que la diferencia entre ambas medias no sea significativa. Los datos experimentales aparecen en el anexo. Por tanto podemos concluir que estamos en presencia del hexacianocobaltato de manganeso, porque la proporción entre las cantidades de Co y de Mn es la adecuada (2/3), o sea  $y = 2$ ,  $x = 3$ .

### 3.1.2 Difracción de rayos X

El material cristalizó en una celda cúbica, perteneciente al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , con un parámetro de celda  $a=10.478 \text{ \AA}$ ,  $V=1127.4 \text{ \AA}^3$ . Los valores de las figuras de mérito de Wolf<sup>7</sup> y Smith<sup>8</sup> obtenidas:  $F(14)=36.4$  y  $M(14)=61.1$ , indican que la solución es confiable. Este análisis se hizo utilizando el software DICVOL06<sup>9</sup>.

Los picos de difracción se muestran en la tabla:

Tabla 3: Valores ajustados para las posiciones de los picos del patrón de difracción de rayos X.

$2\theta$ (°)	A (conteo/°)
17.1181	26.5514
19.7984	1091.6100
28.1391	702.6783
33.1224	25.8559
34.6383	53.1071
40.2100	648.1633
45.2134	421.6351
49.8074	157.7696
53.0669	19.2818
58.1731	238.7789
61.1500	13.0371
62.0796	192.9734
65.8420	175.0769
69.5059	44.0832

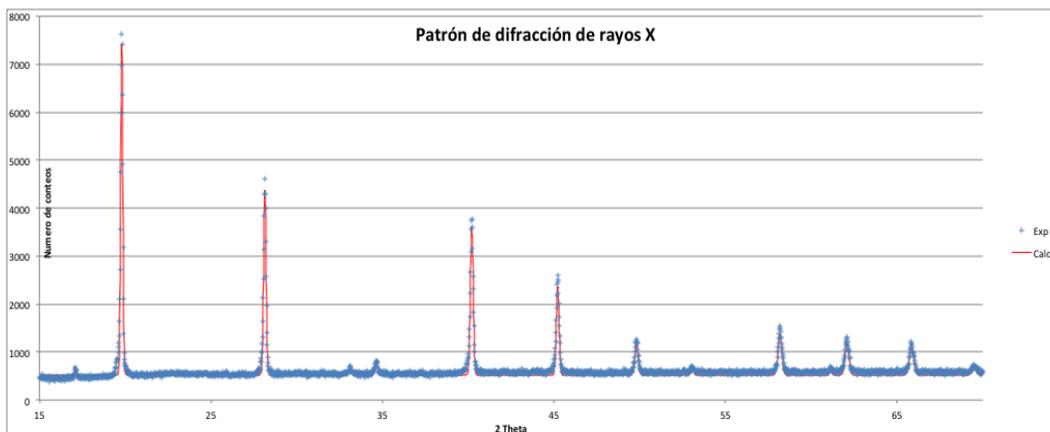


Fig. 8. Patrón de difracción de rayos X (azul), ajustado (rojo).

<sup>7</sup> Wolff, P.M., A simplified criterion for the reliability of a powder indexing, J. Appl. Cryst. 5, 108-113 (1968).

<sup>8</sup> Smith, G. S. and Snyder, R. L., F(N): A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder pattern indexing, J. Appl. Cryst 12, 60-65 (1979).

<sup>9</sup> A. Boulton & D. Louer, J. Appl. Cryst. 37, 724-731.

### 3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo

En la fig. 9 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras deshidratada (azul) y saturada (negro). El espectro infrarrojo, en ambos casos, está compuesto de tres bandas de absorción características de la unidad estructural octaédrica  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $\nu(\text{CN})$ ,  $\delta(\text{CoCN})$  y  $\nu(\text{CoCN})$  y las bandas características de las moléculas de agua presentes en la estructura  $\nu(\text{HOH})$  y  $\delta(\text{HOH})$ .

Para la muestra hidratada, la región del espectro de 4000 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  pudo ser ajustada con tres gaussianas cuyos máximos se localizan en: 3640, 3434 y 3222  $\text{cm}^{-1}$ . Todas ellas corresponden a vibraciones  $\nu(\text{OH})$  de los diferentes tipos de agua que se encuentra en la estructura cristalina.

Existe una correlación de 0.997 entre las áreas de las bandas antes mencionadas y el número de moléculas libres en los octantes, las coordinadas y las enlazadas por puente de hidrógeno a ellas. Este resultado corrobora la asignación realizada por Beall et al. (Beall, 1977) en la que la banda estrecha localizada en 3640  $\text{cm}^{-1}$  se le asignó a las moléculas de agua libre en los octantes, la banda de 3434  $\text{cm}^{-1}$  se le asignó a las moléculas de agua coordinadas a los metales y la banda con máximo en 3222  $\text{cm}^{-1}$  a las moléculas de agua enlazadas por puente de hidrógeno a las anteriores. Esta asignación es coherente con el ensanchamiento de las bandas que provocan los puentes de hidrógeno (Kazuo, 1997). La banda asignada a las aguas libres es estrecha a diferencia del resto que se encuentran afectadas por los puentes de hidrógeno. Se observan además vibraciones de flexión  $\delta(\text{HOH})$ , que se localizan en 1626  $\text{cm}^{-1}$  con un pequeño hombro en 1606  $\text{cm}^{-1}$ . En adición a estas bandas, aparece otra en 616  $\text{cm}^{-1}$  asociada a los modos de flexión  $\delta(\text{MnOH})$ .

En el espectro de la muestra deshidratada, las bandas correspondientes a las moléculas de agua localizadas en la región de 3700 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  son imperceptibles, la débil presencia de agua en esta región puede ser atribuida a la hidratación producto de la exposición al ambiente, cuya humedad relativa es distinta de cero. Las vibraciones  $\delta(\text{HOH})$  y  $\delta(\text{MnOH})$  también se ven disminuidas considerablemente por la misma razón.

Las vibraciones de tensión características de los grupos ciano,  $\nu(\text{CN})$ , se encuentran alrededor de los 2160  $\text{cm}^{-1}$  y las de flexión,  $\delta(\text{CoCN})$ , en 429  $\text{cm}^{-1}$ .

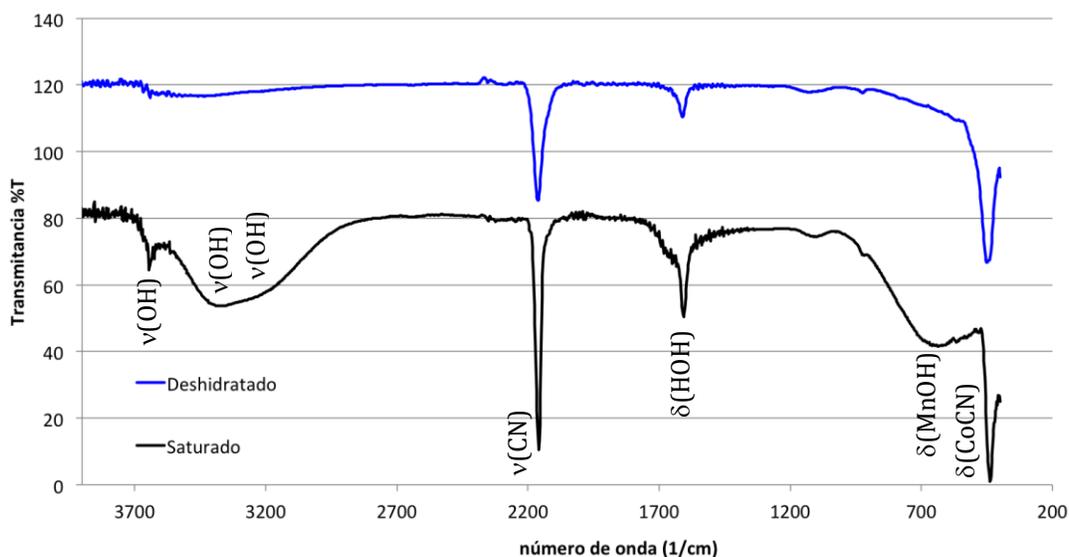


Fig. 9. Espectro de infrarrojo del hexacianocobaltato de manganeso, muestra saturada (negro) y deshidratada (azul).

### 3.1.4 Análisis termo gravimétrico

La superficie de los poros de los hexacianocobaltatos es polar. Debido a esto están llenos de moléculas de agua, que ocupan los espacios libres del enrejado poroso; y a sea durante

la síntesis o la absorben del ambiente.

En esta sección se estudia el proceso de deshidratación de la estructura cristalina. Este debe tomarse en cuenta para conocer la temperatura a la cual las moléculas de agua son evacuadas completamente del poro, permitiendo que el material micro poroso pueda ser utilizado como absorbente o tamiz. Generalmente, primero son evacuadas las aguas enlazadas por puente de hidrógeno a las aguas coordinadas. Posteriormente las aguas de coordinación, que son las que están enlazadas directamente al metal externo.

El análisis termo-gravimétrico permite determinar el número de moléculas de agua presentes en el material, la temperatura de deshidratación del compuesto y la relación de esta con la pérdida de masa. El comportamiento de la pérdida de peso del compuesto en relación al aumento de la temperatura se muestra en la Fig. 10 a).

El proceso de deshidratación ocurre desde los 28 °C hasta los 151 °C (fig. 10 b)). Es una curva suave que sugiere la deshidratación del compuesto mediante procesos cooperativos de todas las aguas contenidas en la estructura, tanto coordinadas como no coordinadas. La pérdida de peso es del 27.24%. Fig. 12.

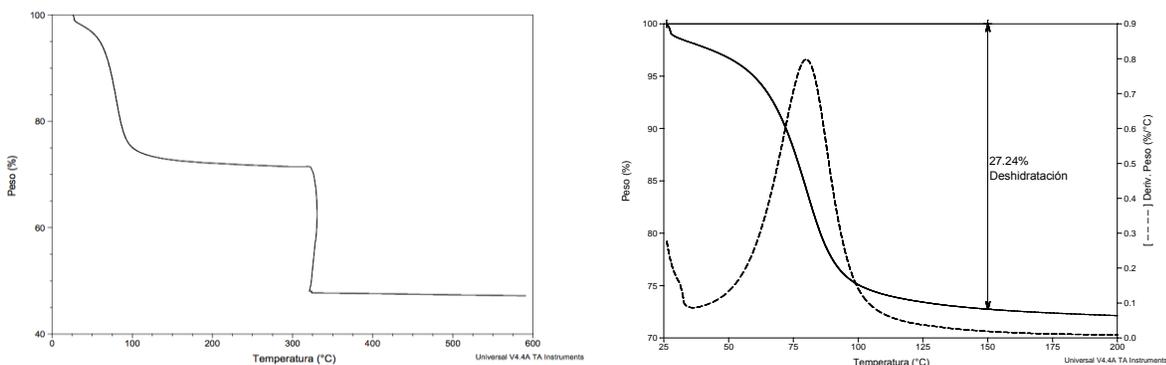


Fig. 10. a) Curva de TGA del hexacianocobaltato de manganeso. b) Proceso de deshidratación. La curva con líneas discontinuas es la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura.

A partir de esta pérdida de peso se estimó el grado de hidratación del compuesto, que resultó ser 12 moléculas de agua por fórmula. Esta cantidad coincide con el número propuesto en la estequiometría de la ecuación de síntesis (Materiales y Métodos, epígrafe 1).

La máxima tasa de deshidratación ocurre alrededor de los 80 °C, como se puede observar en la gráfica de la derivada del peso respecto a la temperatura, (Fig. 10 b)). Aun se observa una pérdida de peso muy pequeña en el intervalo de los 150 °C, a los 321.0 °C, con respecto al aumento de la temperatura, que sugiere la pérdida de las aguas mas fuertemente enlazadas a la estructura (aguas coordinadas a los metales) o aguas con dificultades para difundirse en el enrejado; y posiblemente el comienzo de la ruptura de los enlaces con los grupos ciano. La pendiente tiende a cero asintóticamente lo que sugiere que después de la deshidratación total del compuesto, la fase anhídrida se mantiene estable, hasta los 321.0 °C.

## 3.2 Cálculo combinatorio

### 3.2.1 Análisis combinatorio

El compuesto cristaliza en una fase cúbica del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , (Beall, 1977). Para localizar vacancias de tipo aleatorio en superceldas de este compuesto, es necesario hacer un algoritmo que las genere; pues los programas cristalográficos que se emplean para visualizar estructuras cristalinas no permiten hacerlo de forma automática, y para superceldas relativamente grandes esta tarea es muy engorrosa. Tomando en cuenta esta necesidad, es de vital importancia conocer la cantidad de átomos de cada elemento presentes en una supercelda de  $n \times n \times n$  celdas unitarias, en función de  $n$ .

La composición correspondiente a una celda unitaria sin vacancias  $Fm\bar{3}m$  es  $Mn_{13}Co_{14}(CN)_{54}$ . Una supercelda de este compuesto esta formada por la unión de  $n^3$  celdas unitarias. Es este caso es importante distinguir que como se comparten

fracciones de los átomos que están en las superficies de las celdas unitarias, el número total de átomos en la supercelda no es la suma de la cantidad de átomos en las celdas unitarias. El problema de contar la cantidad de átomos de cada elemento en una supercelda se analiza a continuación.

En la fig. 11 a) se muestra una supercelda cúbica sin vacancias compuesta por  $2 \times 2 \times 2 = 8$  celdas unitarias. En ella aparecen representados (de derecha a izquierda) a) los planos cristalográficos (001) y (002). La ecuación que describe el total de átomos de cobalto en la supercelda se determinó por inducción, a partir de la suma de todos los átomos de este elemento que se encontrasen en los planos cristalográficos (001) y (002). Dada la simetría del cristal, todos los demás son equivalentes.

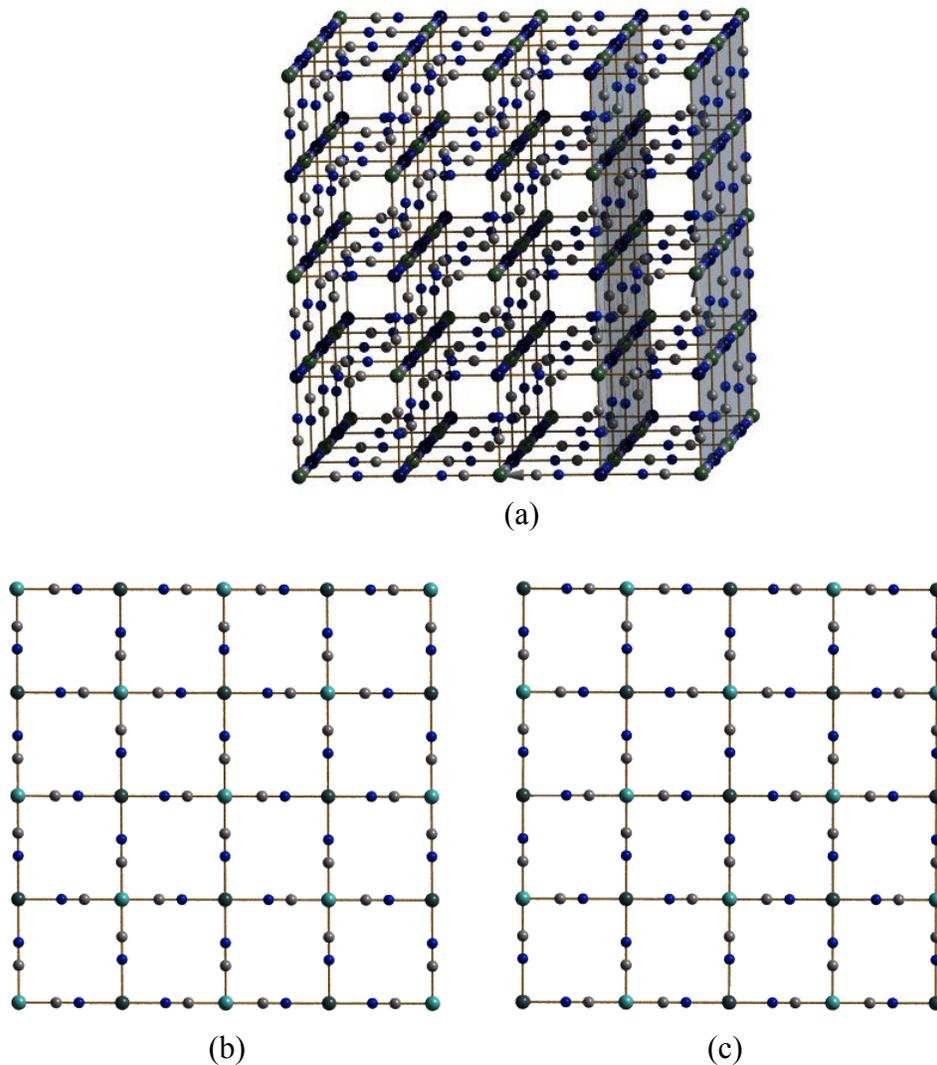


Fig. 11: Supercelda de  $2 \times 2 \times 2$  sin vacancias. (a) Ubicación en el cristal de los planos (001) y (002). (b) Plano cristalográfico (001). (c) Plano cristalográfico (002).

En la figura 11 (b) podemos observar la disposición de los átomos de cobalto en el plano (001). En este caso en las líneas donde el cobalto está en los vértices hay  $n+1$  átomos repetidos  $n+1$  veces, en las líneas contiguas hay  $n$  átomos, repetidos  $n$  veces, en total en los planos (001) hay  $(n+1)^2+n^2$  átomos de cobalto. Estos planos se repiten en la celda cristalina un total de  $n+1$  veces. Luego en la supercelda de  $n^3$  celdas unitarias hay  $(n+1)[n^2 + (n+1)^2]$  debido a los planos (001).

En los planos (002), Fig. 11 (c), tenemos en las líneas donde el manganeso está en los vértices  $n$  átomos de cobalto, dispuestos en  $(n+1)$  líneas y en las líneas contiguas  $(n+1)$  átomos colocados en  $n$  líneas. Hay en el plano (002) un total de  $2n(n+1)$  átomos de cobalto. Estos planos se repiten  $n$  veces en la estructura cristalina. Por tanto la contribución de ellos al total de átomos de cobalto es de  $n[2n(n+1)]$ .

Sumando las contribuciones de los dos tipos de planos en la estructura tenemos un total de:

$$N_{Co(T)} = n[n^2 + (n+1)^2] + 2n(n+1)^2$$

$$N_{Co(T)} = 4n^3 + 6n^2 + 3n + 1$$

Para el caso del manganeso, el razonamiento es análogo. Si intercambiamos las posiciones del manganeso con el cobalto en el plano (001) obtenemos el plano (002), y viceversa, luego el número total de átomos de manganeso en la estructura es:

$$N_{Mn(T)} = n[n^2 + (n+1)^2] + (n+1)[2n(n+1)]$$

$$N_{Mn(T)} = 4n^3 + 6n^2 + 3n$$

Adviértase que en cualquier celda cúbica hay un átomo más de cobalto que de manganeso.

En el caso de los grupos ciano, los dos planos cristalográficos (001) y (002) son equivalentes. En cada plano tenemos  $2n+1$  líneas verticales con  $2n$  grupos ciano y  $2n+1$  líneas horizontales con  $2n$  grupos ciano. Estos planos se repiten  $2n+1$  veces. Por tanto, la contribución de ellos al número total de grupos ciano en la estructura cristalina es:

$$(2n+1)[2n(2n+1) + 2n(2n+1)] = 4n(2n+1)^2$$

A esto debemos sumarle los ciano que se encuentran entre planos (ver fig. 11 (a)). En el plano (010), que es perpendicular a los mostrados en la figura, hay  $2n$  grupos ciano en el espacio entre los planos (001) y (002), y se repiten en la estructura  $2n+1$  veces, luego  $2n(2n+1)$  es el número de ciano que hay en el espacio intermedio entre los planos (001) y (002). Estos planos se repiten  $2n+1$  veces. Por tanto tenemos un total de:

$$N_{Co(T)} = 4n(2n+1)^2 + 2n(2n+1)^2 = 6n(2n+1)^2$$

En la fig. 12 se muestra el plano (001) de una supercelda de 3x3x3. Esta representación es útil porque facilita la visualización en el plano del número de átomos de Co en cada uno de los 4 sitios posibles: los vértices, las caras, las aristas y el interior de la supercelda. Generalizando, en una celda cúbica (n x n x n):

En los vértices, siempre hay  $N_{Co(V)} = 8$  átomos de cobalto. Este número no depende del tamaño de la supercelda.

Hay en total 12 aristas en la celda cúbica, cada una tiene n+1 átomos de cobalto, pero de ellos dos están en los vértices, que se descartan para evitar contarlos doble, por tanto hay n-1 átomos de Co en cada arista que no forman parte de los vértices, ellos crean una contribución en el cristal de  $12(n-1)$  átomos.

En las caras seguimos un razonamiento análogo, si no contamos los átomos que ocupan los vértices ni las aristas, observamos n líneas con n átomos de cobalto y n-1 líneas con n-1 átomos de cobalto, sumando estas cantidades tenemos un total de  $N_{Co(C)} = 6(n^2 + (n-1)^2)$  átomos de cobalto, pues las seis caras son equivalentes.

En el interior del cristal, el número de átomos de cobalto es la diferencia entre el total de átomos en la estructura y los calculados para los tres casos anteriores:

$$N_{Co(I)} = N_{Co(T)} - N_{Co(V)} - N_{Co(C)} - N_{Co(A)}$$

$$N_{Co(I)} = (4n^3 + 6n^2 + 3n + 1) - 8 - (12n^2 - 12n + 6) - 12(n-1)$$

$$N_{Co(I)} = (4n^3 - 6n^2 + 3n - 1)$$

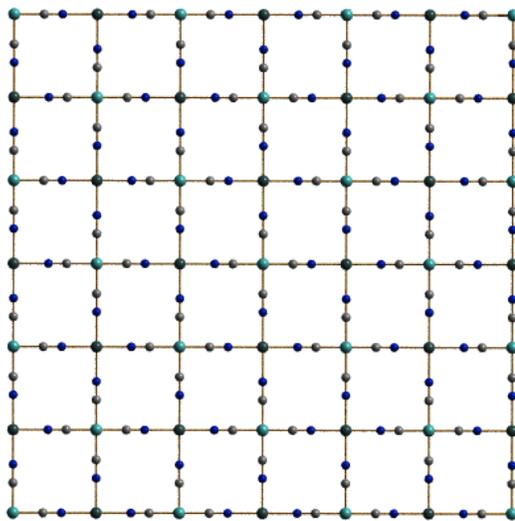


Fig. 12: (Plano 001 de una celda 3x3x3)

En el caso del manganeso, fig. 12, no hay átomos en los vértices de ninguna supercelda cúbica  $N_{Mn(V)} = 0$ , pues ésta se genera por la repetición de la celda unitaria, que no tiene átomos de Mn en sus vértices.

En las aristas (siguiendo un razonamiento análogo al descrito para el átomo de Co), hay  $n$  átomos de manganeso y como la celda tiene 12 aristas la contribución total de ellas al número de átomos de manganeso es de  $N_{Mn(A)} = 12n$ .

Los átomos de manganeso restantes en la superficie son los que se encuentran en las caras pero que no están ni en los vértices ni en las aristas. Podemos apreciar en la fig. 12,  $n$  líneas con  $n-1$  átomos de manganeso y  $n-1$  líneas con  $n$  átomos de manganeso. Sumando las contribuciones de ambos conjuntos, tenemos un total de:  $N_{Mn(C)} = 2n(n-1)$  átomos de manganeso en las caras.

En una celda de  $0.41 \mu\text{m}$ , hay un aproximado de  $(394)^3$  celdas unitarias ( $a=10,36 \text{ \AA}$ ). Esto da un total de 245 584 535 posiciones para los átomos de Co aproximadamente, de las cuales 81 861 512 son vacancias. El total de configuraciones de vacancias que pueden existir en el cristal es:

$$\frac{n_{\text{Co}_r}}{3} = \frac{245\,584\,535}{3} \approx 81\,861\,512$$

### 3.2.2 Celda finita

En el modelo de cristal infinito derivado de DRX del hexacianocobaltato de manganeso, un tercio de los aniones  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  no están presentes. Esto permite mantener el balance de carga (Revisión bibliográfica, epígrafe 1). Aunque los resultados experimentales sugieren que pertenece al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , hay asimetrías en la celda unitaria como consecuencia de la presencia de vacancias, y las posiciones atómicas se encuentran ligeramente desplazadas.

El hecho de que las vacancias sean aleatorias, no permite simular la estructura basándonos en una celda unitaria que se repita en el espacio, por lo que es necesario establecer un modelo para superceldas del compuesto que permita reproducir las propiedades del mismo. Este modelo de superceldas debe tener un número máximo de alrededor de 1000 átomos, de forma tal que se puedan realizar cálculos de optimización geométrica, dadas las limitaciones computacionales hasta el momento.

Para construir el modelo de una supercelda del material a pequeña escala escogimos cuatro hipótesis fundamentales:

*I. La morfología de la supercelda debe ser cúbica.*

Los resultados experimentales indican que el compuesto cristaliza en la fase cúbica  $Fm\bar{3}m$  (Pang, 2012).

*II. La supercelda debe ser neutra.*

Esta hipótesis se basa en la observación experimental del material, donde las vacancias están distribuidas de forma tal que la carga queda balanceada.

*III. Debe tener vacancias aleatorias en 1/3 de los sitios de Co.*

El factor de ocupación de los átomos de Co es de 2/3, el resto (1/3) son vacancias, (Beall, 1977) (J. Roque, 2007).

*IV. La distribución de los grupos de compensación de carga que completen las esferas de coordinación de los metales exteriores de la supercelda debe ser lo mas simétrica posible.*

La repulsión electrónica entre las nubes de carga de los orbitales moleculares de los ligandos se minimizan en una configuración espacialmente simétrica.

La composición correspondiente a una celda unitaria del modelo es:  $Mn_{13}Co_{14}(CN)_{54}$ . Aquí se toman los átomos completos, sin seccionar, en correspondencia con el modelo a escala finita. Si construimos una supercelda debemos considerar los bloques de construcción infinitos  $Mn_4[Co(CN)_6]_4$ , que son equivalentes a la celda unitaria, pero en ellos los átomos de la superficie se encuentran seccionados.

Como ya hemos mencionado, las superceldas del modelo que se propone son cúbicas y pertenecen al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . La carga neta para superceldas de lado  $n > 2$  es positiva, tomando en cuenta la presencia de vacancias (si contamos los átomos completos y no las fracciones de estos contenidas en la celda cristalográfica). La fig. 13 muestra una celda unitaria del  $Mn_3[Co(CN)_6]_2$ , desplazada medio parámetro de celda, con una vacancia de cobalto en su interior.

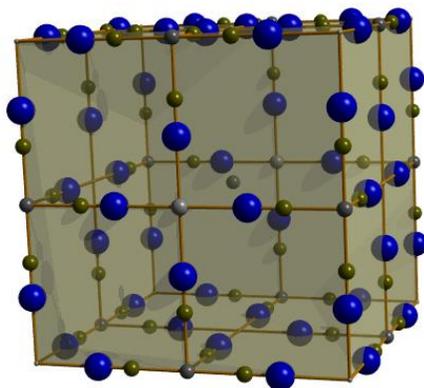


Fig. 13: Celda unitaria del  $Mn_3[Co(CN)_6]_2$  (desplazada 0.5 veces el parámetro de celda), con una vacancia de cobalto en su interior. La composición en la representación finita es:  $Mn_{14}Co_{12}CN_{48}$ . (Una vacancia consiste en la ausencia de un grupo  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ).

Para alcanzar la neutralidad de la estructura se propuso completar las esferas de coordinación de los metales en la superficie de la celda con grupos funcionales  $X^-$ .

Con base en las condiciones de síntesis del material (Materiales y Métodos, epígrafe 1) estos grupos  $X^-$  son grupos  $OH^-$ . El resto de los átomos con esferas de coordinación incompletas se pueden completar con moléculas de agua, que son neutras y están presentes en el medio de reacción.

En el desarrollo del modelo usaremos la noción mas general (grupos  $X^-$ ), porque este es aplicable a cualquier hexacianometalato que pertenezca al mismo grupo espacial.

La posición de las vacancias determina la carga neta del sistema, pues todas las vacancias no son, en este sentido, equivalentes. Existen 4 tipos diferentes de vacancias de Co dentro del cristal.

$V_v = (Co(CN)_3)$  Vacancias en los vértices.

$V_A = (Co(CN)_4)^{1-}$  Vacancias en las aristas.

$V_C = (Co(CN)_5)^{2-}$  Vacancias en las caras.

$V_I = (Co(CN)_6)^{3-}$  Vacancias interiores.

Cada una introduce una carga positiva diferente a la estructura cristalina.

La diferencia entre los tipos de vacancias del Co sólo existe si consideramos la existencia de las fronteras de la celda en estudio. En el cristal infinito esta distinción no tiene sentido (tomando en cuenta que la cantidad de sitios donde puedan existir vacancias en la frontera es despreciable con respecto a las posiciones internas). Sin embargo, a efectos de conformar el modelo de la supercelda finita son de gran importancia.

Para cumplir con la tercera hipótesis debemos escoger  $1/3$  de los sitios de los átomos de Co para colocar vacancias. El número de estos sitios no siempre es un múltiplo de tres, en este caso la cantidad de vacancias debe ser el número entero más cercano a  $1/3$  de los átomos de Co. Las cargas adicionadas por la presencia de las vacancias se neutralizan con los grupos  $X^-$ .

A pesar de que se pueden proponer superceldas cúbicas de tamaño arbitrario, es de gran interés la supercelda de  $2 \times 2 \times 2$ , con 8 bloques de construcción cristalinos  $Mn_4[Co(CN)_6]_4$  (aún no hemos colocado las vacancias correspondientes); por que esta supercelda, como ya fue mencionado, representa el límite computacional hasta el momento para cálculos de primeros principios.

La carga neta de dicha supercelda sin vacancias es (+13). Tiene en total 63 átomos de cobalto, de los cuales 50 están en la superficie y 13 en los sitios internos. Para cumplir la hipótesis (III) solo  $2/3$  de ellos pueden estar presentes en la supercelda, es decir hay 21 vacancias de Co con sus correspondientes grupos  $CN^-$  (Beall, 1977); por lo tanto necesariamente deben existir vacancias tanto en la superficie como en el interior de la supercelda.

En total hay  $\binom{63}{21} \cong 10^{16}$  maneras diferentes de colocar las 21 vacancias en cualesquiera de los 62 sitios disponibles del átomo de cobalto. El número de combinaciones es demasiado grande como para hacer un estudio estadístico de la

frecuencia de repetición de cada configuración de las vacancias. Por tanto debemos proponer una supercelda cuya configuración de vacancias cumpla con la tercera hipótesis.

En los vértices hay 8 posiciones para el átomo de cobalto (epígrafe anterior), la cantidad de vacancias adecuada sería:  $(1/3)8=2.67$ , que no es un número entero. Podemos escoger 3 vacancias en los vértices, redondeando el resultado anterior. En las aristas hay  $12(n-1)=12$  posiciones de cobalto, por tanto podemos hacer 4 de ellas vacancias. En las caras imponemos 10 átomos de cobalto vacantes de un total de 30 sitios. En el interior de la supercelda hay 13 posiciones de cobalto de las cuales podemos hacer  $4.33 \approx 4$  vacancias. La carga positiva introducida al sistema producto de las 21 vacancias se puede calcular según la relación:

$$Q_{Vac} = 3V_V + 4V_A + 4V_I + 10V_C$$

$$Q_{Vac} = 3(0) + 4(1) + 4(3) + 10(2)$$

$$Q_{Vac} = 26$$

La carga neta de la supercelda con las vacancias es  $13+26 = 39$ . Por tanto necesitamos 26 grupos  $X^-$  que compensen el exceso de carga en la supercelda. Colocamos los grupos  $X^-$  completando las esferas de coordinación de los átomos de manganeso, dado el carácter fundamentalmente iónico del enlace del manganeso con el nitrógeno, y las moléculas de agua coordinadas a los átomos de cobalto, que se enlazan de forma covalente con los átomos de carbono.

Hay en total 48 átomos de manganeso en la superficie. De ellos 24 están en las aristas y 24 en las caras. Podríamos colocar un grupo  $X^-$  enlazado a cada átomo de manganeso en las caras y escoger dos posiciones en las aristas para colocar los dos enlaces restantes, o viceversa. Sin embargo, estas configuraciones tienen una simetría menor que el caso en el que podamos colocar dos enlaces  $X^-$  con cada manganeso presente en las caras o con cada uno de los presentes en las aristas. Para cumplir con la cuarta hipótesis del modelo (maximizar la simetría de los enlaces), necesitamos una configuración de vacancias que permita obtener 48 grupos  $X^-$  para compensar la carga. Esta nueva combinación de 21 vacancias está compuesta de 4 vacancias en los vértices, 3 en las aristas, 10 en las caras y 4 internas. El resto de los Mn y los átomos de Co se coordinan con moléculas de agua.

La figura 14 muestra una celda de  $2 \times 2 \times 2$  con 21 vacancias que cumplen con los requisitos anteriores.

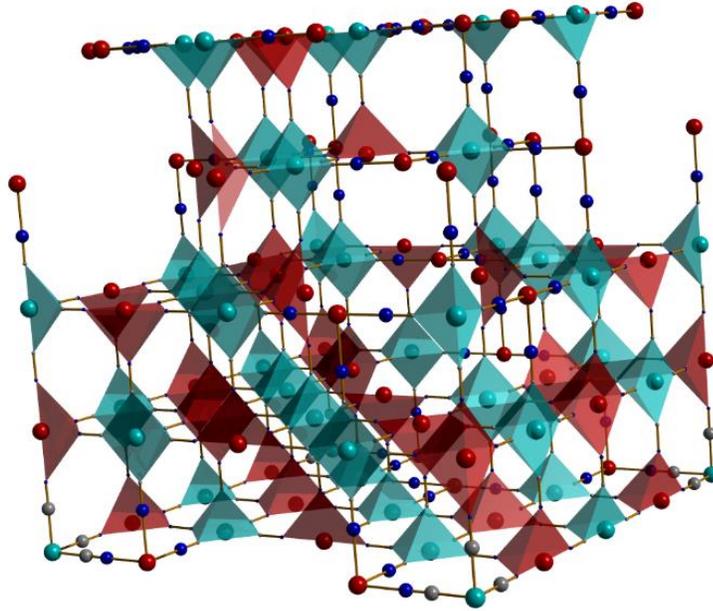


Fig.14. Supercelda de 2x2x2 con 21 vacancias. Total de átomos: 508. Átomos de Manganeso (rojos), Cobalto (verdes). Para aclarar los espacios con vacancias se dibujaron los poliedros verdes y rojos alrededor de los átomos metálicos. En las regiones donde aparecen los poliedros, los átomos de nitrógeno (azul) y de carbono (gris) tienen tamaño reducido, para facilitar la claridad de la figura.

De esta forma el sistema es neutro:

$$\begin{aligned}
 Q_{Vac} &= 4V_V + 3V_A + 4V_I + 10V_C \\
 Q_{Vac} &= 4(0) + 3(1) + 4(3) + 10(2) \\
 Q_{Vac} &= 35 \\
 Q_{Net} &= 13 + 35 - 48 = 0
 \end{aligned}$$

### 3.2.3 Comportamiento del modelo de celdas finitas en el infinito.

La carga neta de una supercelda con la composición:  $Mn_3[Co(CN)_6]_2$  se puede calcular a partir de la expresión siguiente:

$$\begin{aligned}
 Q_{net} &= n_{Co}Q_{Co} + n_{Mn}Q_{Mn} + n_{CN}Q_{CN} \\
 Q_{net} &= 3n_{Co} + 2n_{Mn} - n_{CN}
 \end{aligned}$$

donde  $n_{Co}$ ,  $n_{Mn}$  y  $n_{CN}$  son el número de átomos de cobalto, de manganeso y de grupos ciano presentes en la estructura.

Ya fue demostrado anteriormente que el total de átomos de manganeso está dado por la expresión:

$$n_{Mn_t} = 4n^3 + 6n^2 + 3n$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que en una celda sin vacancias el número total de sitios de átomos de cobalto es:

$$n_{Co_t} = 4n^3 + 6n^2 + 3n + 1$$

De ellos, solo  $2/3$  están presentes en la supercelda  $n \times n \times n$  a simular:

$$n_{Co} = \frac{2}{3}(4n^3 + 6n^2 + 3n + 1)$$

El número total de grupos ciano en una celda sin vacancias es:

$$n_{CN_t} = 6n(2n + 1)^2.$$

Sin embargo, en una supercelda  $n \times n \times n$ , en la que se tienen en cuenta las vacancias de los grupos  $[Co(CN)_x]^{3-x}$ , a  $n_{CN_t}$  hay que sustraerle los grupos ciano asociados a los grupos antes mencionados en: los vértices ( $x_v = 3$ ), las aristas ( $x_a = 4$ ), las caras ( $x_c = 5$ ) y el interior de la celda ( $x_i = 6$ ). El número de grupos cianos ausentes puede entonces ser calculado a partir del número de átomos de cobalto y de la  $x$  correspondiente de la siguiente forma:

$$n_{CN} = n_{CN_t} - \frac{1}{3}(x_v n_{Co_v} + x_a n_{Co_a} + x_c n_{Co_c} + x_i n_{Co_i})$$

Sustituyendo las expresiones antes mostradas:

$$n_{CN} = 6n(2n + 1)^2 - \frac{1}{3}\{3 \times 8 + 4[12(n - 1)] + 5\{6[n^2 + (n - 1)^2]\} + 6(4n^3 - 6n^2 + 3n - 1)\}$$

Simplificando:

$$n_{CN} = 16n^3 + 16n^2 + 4n$$

Sustituyendo  $n_{Co}$ ,  $n_{Mn}$  y  $n_{CN}$  en  $Q_{net}$  se obtiene:

$$Q_{net} = 3 \left[ \frac{2}{3}(4n^3 + 6n^2 + 3n + 1) \right] + 2(4n^3 + 6n^2 + 3n) - (16n^3 + 16n^2 + 4n)$$

Simplificando:

$$Q_{net} = 8n^2 + 8n + 2 = 2(2n + 1)^2$$

Por lo tanto,  $Q_{net}$  es una función monótona creciente de  $n$  y siempre positiva. Este exceso de cargas positivas debe ser compensado con grupos funcionales de carga negativa en la superficie. De acuerdo con las condiciones de reacción, estos grupos pudieran ser  $OH^-$  provenientes del agua utilizada como solvente. Los grupos  $OH^-$  pudieran completar la esfera de coordinación de los átomos de manganeso que se encuentran en la superficie de la supercelda. Estos átomos forman enlaces de carácter predominantemente iónico con los átomos de nitrógeno por lo que los grupos  $OH^-$  encontrarán cerca de ellos grandes momentos dipolares para interactuar. En el caso de los átomos de cobalto superficiales, la situación cambia

porque estos están enlazados al carbono con un enlace de carácter más covalente por lo que la polaridad de los mismos será menor.

Analícemos si los átomos de manganeso superficiales son suficientes para albergar los grupos  $\text{OH}^-$  que se requieren para compensar el exceso de cargas positivas de las superceldas. Número de átomos de Mn en la superficie:

$$\begin{aligned}n_{Mn_v} &= 0 \\n_{Mn_c} &= 6[n(n-1) + n(n-1)] = 12n^2 - 12n \\n_{Mn_a} &= 12n \\n_{Mn_{sup}} &= n_{Mn_c} + n_{Mn_a} = 12n^2\end{aligned}$$

Para ello debe cumplirse, al menos que:

$$\begin{aligned}Q_{net} &< n_{Mn_{sup}} \\8n^2 + 8n + 2 &< 12n^2\end{aligned}$$

Transformando:  $2(n-1)^2 - 3 > 0$

El miembro izquierdo de esta inecuación es una parábola con vértice en  $(1, -3)$  que es siempre positiva para cualquier  $n \geq 3$ . Queda demostrado que siempre es posible obtener superceldas cúbicas neutras compensando cargas con grupos  $\text{OH}^-$  para  $n > 2$ .

No se ha analizado el hecho de que no siempre el número de átomos de cobalto es múltiplo de tres. En superceldas con  $n > 2$  esto no es un problema ya que el número de átomos de manganeso en la superficie excede considerablemente la cantidad de sitios requerida para compensar las cargas. Por tanto, el error incluido por los átomos de los vértices es rápidamente compensado por el resto.

Los casos de  $n=1$  y de  $n=2$  deben ser analizados en mayor detalle. Como los Mn pueden tener hasta 3  $\text{OH}^-$  coordinados, se puede neutralizar la carga incluso para estos casos. En la supercelda cúbica de  $2 \times 2 \times 2$  donde hay 48 átomos de Mn en la superficie, la carga neta es +50 por lo que quedarían dos cargas sin compensar si solo fuese posible colocar un  $\text{OH}^-$  por cada manganeso. Sin embargo, este análisis asume que en cada tipo de sitio que ocupan los átomos de Co hay 1/3 de ellos ausentes. Como el número de átomos por sitio no siempre es un múltiplo de tres, esta condición deja de cumplirse, afectando la carga neta. Además, los átomos de manganeso que ocupan las aristas de las superceldas pueden enlazar dos grupos  $\text{OH}^-$ . La combinación de estos dos efectos garantiza la neutralidad.

### 3.2.3.1 Espectroscopia en el infrarrojo en la detección de grupos hidroxilo de compensación de carga

Hasta ahora hemos considerado la presencia de los grupos terminales  $\text{OH}^-$  para garantizar el balance de carga en superceldas finitas. Esta propuesta debe ser

posible de comprobar, en principio, desde el punto de vista experimental. Sin embargo en el espectro de infrarrojo no se observan indicios de la presencia de los grupos OH<sup>-</sup> en la estructura. Veamos como se puede explicar esto.

Según los resultados de microscopia electrónica de barrido, los cristales reales son cubos con lado promedio de 0.41 μm. Una supercelda equivalente debe tener 394 celdas unitarias por cada lado (n).

El número total de grupos ciano es de  $6n(2n+1)^2$  (ver epígrafes anteriores), mientras que la carga neta de la estructura tiene un valor positivo de  $2(2n+2)^2$ . Esta última coincide con el número de grupos OH<sup>-</sup> necesarios para alcanzar la neutralidad. La razón entre el número de grupos hidroxilo y ciano en la supercelda será:

$$r = \frac{2(2n + 1)^2}{6n(2n + 1)^2}$$

La cual en el límite de grandes números:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2(2n+1)^2}{6n(2n+1)^2} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{3n} = 0$$

Es cero por lo que se puede concluir que la cantidad de grupos OH<sup>-</sup> necesarios para compensar la carga en la estructura es despreciable en comparación con los grupos CN<sup>-</sup>. Por ejemplo, en los cristales reales  $r \approx 0.0008$ , lo que sugiere que la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos de compensación de cargas es despreciable con respecto a la de la vibración ν(CN). Analicemos este aspecto cuantitativamente. Las vibraciones asociadas a los hidroxilo de compensación serían: ν(OH) y δ(MnOH). La primera de ellas es similar a la banda estrecha localizada en 3640 cm<sup>-1</sup> que se le asignó a las vibraciones ν(OH) de las moléculas de agua libre en los octantes. Asumiendo que el área de las bandas correspondientes a las vibraciones ν(OH) de los grupos hidroxilo es proporcional a la de las moléculas de agua libre en los octantes se puede estimar que el área de esta última es alrededor de 90 veces mayor por lo que sería imposible detectarla. Procediendo de manera similar con los modos de flexión δ(MnOH), se obtiene un resultado similar. En este caso la relación de áreas sería alrededor de 400.

### 3.2.4 Función de distribución de vacancias alrededor del manganeso.

El desarrollo de este epígrafe considera un cristal infinito. Aquí no es necesaria la distinción entre las vacancias de los vértices, las caras, las aristas o el interior, por que el número de átomos de Co en la superficie es despreciable con respecto a los cobaltos internos. Por esta razón podemos considerar que una vacancia consiste en la ausencia de un bloque de construcción octaédrico  $[Co(CN)_6]^{-3}$ . El átomo de Mn está coordinado también de forma octaédrica a los átomos de nitrógeno de los grupos ciano. Por tanto, en su tercera esfera de coordinación hay 6 átomos de Co que están ausentes, (fig. 15).

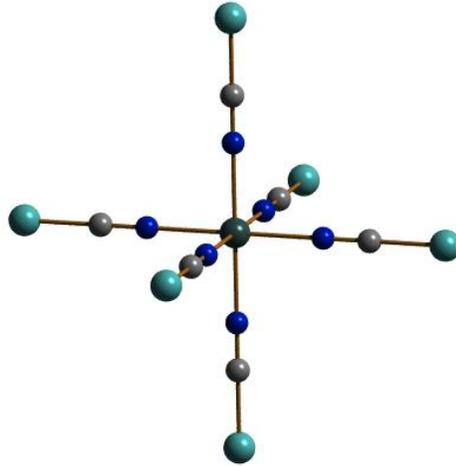


Fig. 15: Átomo de manganeso (central) enlazado a los átomos de cobalto (verde) en su tercera esfera de coordinación. Átomos de nitrógeno (azules), átomos de carbono (grises).

Se determinó una función de distribución de probabilidad para las vacancias alrededor de los átomos de manganeso, tomando en cuenta que la estructura posee 6 sitios posibles en cada celda unitaria para encontrar vacancias. En la (fig.16) se muestran algunas de las combinaciones de vacancias posibles.

La probabilidad de encontrar una vacancia  $P(V)$  determinada experimentalmente, es de  $1/3$ . Esta es la probabilidad de que el evento sea Análogamente, la probabilidad de ocupación de los grupos  $(CN)^-$ :  $P(CN^-)$ , es de  $2/3$ .

Por consiguiente, ambas probabilidades son complementarias:  $P(CN^-)+P(V)=1$ ; o sea, estos eventos conforman todo el universo de posibilidades  $\Omega$ , la vacancia existe si y solo si un grupo ciano está ausente.

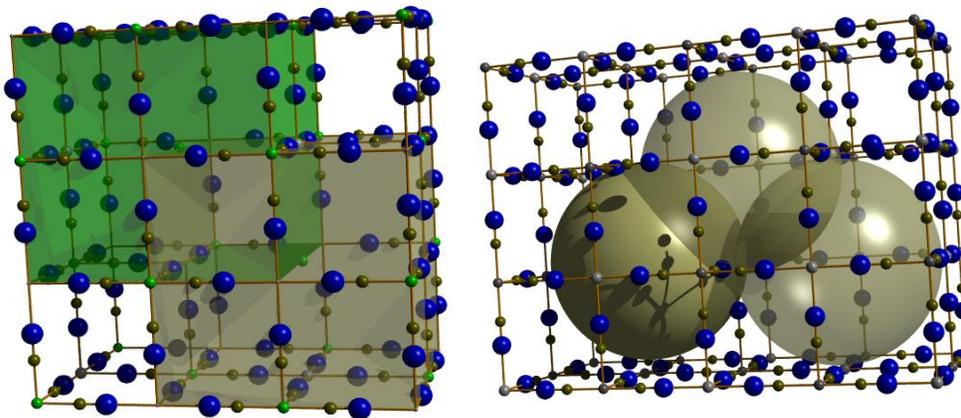


Fig. 16: Celdas con dos vacancias a), tres vacancias b).

Se define el número de vacancias como la variable aleatoria discreta

$$X \hat{=} (N \in \mathbb{N}_0) : X = \{0, 1, 2, \dots, n\} \quad \text{con } n=6.$$

La probabilidad de encontrar en una celda un número  $k$  de vacancias  $P\{x = k\}$ ,  $k \in \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$  se puede calcular a partir de la relación binomial:

$$P\{x = k\} = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad \text{donde } q = 1 - p.$$

Donde

$n$  es el número de pruebas que se realizan (en nuestro caso  $n=6$  por que solo hay seis sitios para encontrar vacancias en la primera esfera de coordinación del átomo de manganeso).

$k$  es el número de éxitos (la presencia de una vacancia es el evento exitoso).

$p = P(V) = 1/3$  es la probabilidad de éxito.

$q = 1 - p$  es la probabilidad de fracaso (que en vez de una vacancia se encuentre un grupo ciano).

La función de densidad de distribución de  $x$  es:

$$f(x) = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \delta(x - k)$$

La delta de Kronecker indica que esta función es diferente de cero solo para el caso donde  $x=k$ . La función de distribución correspondiente es una función acumulativa de  $f(x)$  válida para analizar la probabilidad de que  $f(x)$  tome valores en un intervalo determinado. Esta función es discreta. Si se consideran todos los posibles valores de  $x$ , entonces esta función tiene forma de Gaussiana y la suma de todos sus términos es la unidad.

$$F(x) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} p^k q^{n-k} = \sum_{k=0}^6 \binom{6}{k} \left(\frac{1}{3}\right)^k \left(\frac{2}{3}\right)^{6-k} \quad \text{donde } k = \{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

Los valores de probabilidad encontrados para cada configuración de vacancias se muestran en la tabla 4. La forma de  $F(x)$  se muestra en la (fig. 17).

Tabla 4: Valores de la función de densidad de distribución de probabilidad  $f(x)$  para las combinaciones de vacancias posibles.

k	f(x)
0	64/729
1	192/729
2	240/729
3	160/729
4	60/729
5	12/729
6	1/729

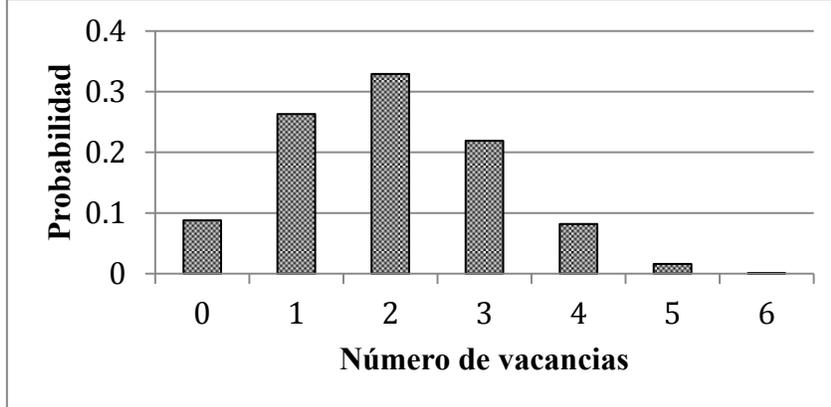


Fig. 19: Función de distribución de probabilidad de encontrar vacancias en cada celda unitaria para una frecuencia de repetición del bloque de construcción infinita.

Esta función representa la distribución de las vacancias alrededor del manganeso (en su primera esfera de coordinación) en una muestra del material que pueda considerarse infinita. El tamaño mínimo a partir del cual esto ocurre, está aún por discutirse. Para superceldas pequeñas la distribución de las vacancias difiere de  $F(x)$ .

### 3.2.5 Comportamiento de la neutralidad en el compuesto

Ya analizamos cuál era el comportamiento de la carga neta para superceldas finitas. En el cristal infinito los átomos que forman la celda no se cuentan enteros, solo las fracciones de estos contenidas en el interior de la celda unitaria se toman en cuenta. Por esta razón la fórmula estequiométrica para una celda unitaria sin vacancias es:  $Mn_4 [Co(CN)_6]_4$ . Su carga neta es de -4.

Si construimos una supercelda con  $V$  vacancias y  $N$  celdas unitarias de este tipo, sería de la forma:  $Mn_x^{2+} [Co(CN)_6]_{x-V}^{-4}$ . Para que la supercelda sea neutra debe cumplirse que:

$$Q_{net} = 0$$

$$Q_{net} = n_{Mn} \times Q_{Mn} + n_{Co} \times Q_{Co} + n_{CN} \times Q_{CN}$$

donde:

$$n_{Mn} = x$$

$$n_{Co} = x - V$$

$$n_{CN} = 6(x - V)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de la carga neta, y tomando en cuenta la carga de cada tipo de átomo:

$$2x + 3(x - V) - 6(x - V) = 0$$

$$2x - 3(x - V) = 0$$

$$x = 3V$$

Como  $x$  es el número de átomos de manganeso en la supercelda, y sabemos que cada celda unitaria tiene 4,  $x$  debe ser un múltiplo de 4 y se puede escribir como:

$$x = 4N \text{ donde } N \text{ es el número de celdas unitarias que componen la supercelda.}$$

Por tanto:

$$4N = 3V$$

$$V = (4/3) N$$

De aquí se aprecia que la relación entre las dos variables es lineal, y tomando en cuenta la restricción de que tanto  $V$  como  $N$  deben ser enteros, necesitamos que  $N$  sea un múltiplo de 3 y  $V$  un múltiplo de 4. El mínimo común múltiplo de ambas variables es 12, por tanto la menor supercelda neutra que podemos encontrar debe tener 3 celdas unitarias y 4 vacancias. Como se había indicado anteriormente (Capítulo 1, epígrafe 1), los cristales de  $Mn_3[Co(CN)_6]_2$  son neutros, y tienen forma cúbica si crecen lentamente (C. P. Krap, 2009), (Swanson, 1977). Por tanto una supercelda neutra que sea cúbica es un candidato deseable para la descripción de la estructura.

La relación entre el número de vacancias ( $V$ ), el número de celdas unitarias del modelo ( $N$ ) y la carga total negativa de la supercelda generada por las celdas unitarias sin vacancias ( $Q_{tot}$ ) se muestra en la fig. 18.

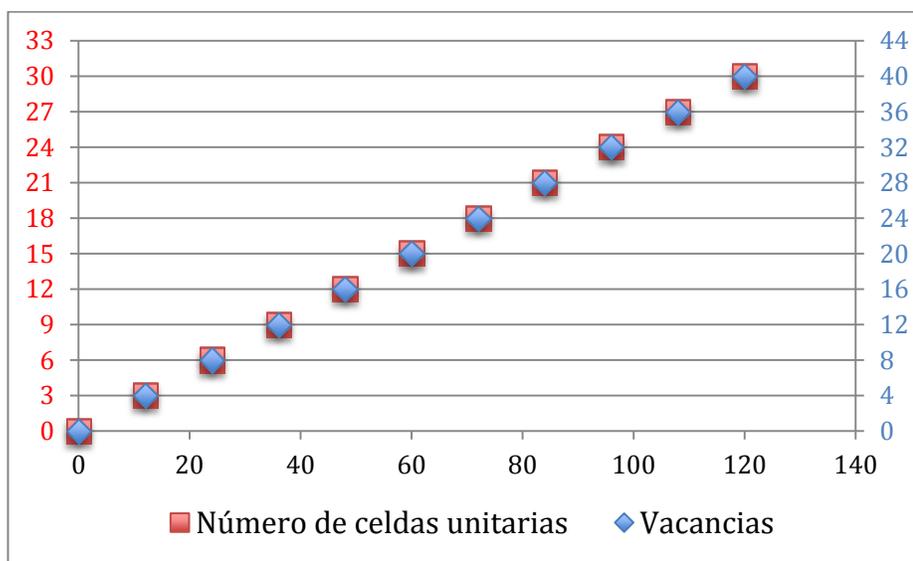


Fig. 18: Relación entre el tamaño de la supercelda y el número de vacancias para obtener una estructura neutra.

La primera supercelda cúbica de la gráfica es el décimo punto, con 27 celdas unitarias de la forma  $Mn_4[Co(CN)_6]_4$ , y 36 vacancias posibles para alcanzar su carácter neutro. En esta supercelda hay 172 sitios de Co, por tanto estas vacancias

pueden estar distribuidas de  $\frac{1720}{36}$  formas diferentes y como son aleatorias

cualquier configuración es igualmente probable. El total de átomos de una supercelda puede ser calculado a partir de las ecuaciones del epígrafe de cálculo combinatorio. Este depende de la ubicación de las vacancias dentro de la supercelda. La mínima cantidad de átomos posibles en esta supercelda es de 973, en el caso en el que todas las vacancias estén en el interior.

Si hacemos que 1/3 de los sitios de cobalto de cada tipo sean vacancias, el número de átomos supera el límite computacional para los cálculos. Por tanto necesitamos una supercelda cúbica menor que ésta para plantearnos un modelo de distribución de vacancias. Por esta razón se trabajó con una supercelda de 2x2x2, como ya fue mencionado anteriormente.

### **3.3 Algoritmos Computacionales**

#### **3.3.1 Software de generación de vacancias aleatorias**

Se implementó un algoritmo en Fortran 90 para generar 21 vacancias aleatorias en una supercelda cúbica formada por 8 celdas unitarias del modelo. Para reducir el número de casos impusimos las cantidades de vacancias de cada tipo necesarias para cumplir con las dos restricciones fundamentales: el total de vacancias es 21 y el grado de ocupación de cada tipo de vacancia debe ser cercano a 1/3, tomando en cuenta que el número de átomos de Co en cada sitio no siempre es múltiplo de 3. Teniendo en consideración la naturaleza covalente del enlace Co-H<sub>2</sub>O e iónico del enlace Mn-OH se trató de jugar con la carga introducida por cada tipo de vacancias para obtener una estructura donde todos los grupos OH estuviesen enlazados a átomos de manganeso de la forma más simétrica posible. Esto es, con todos los manganesos de las aristas. Por tanto se colocaron 4 vacancias en los vértices, 3 en las aristas, 10 en las caras y 4 internas.

El algoritmo utilizado comienza por hacer un arreglo de índices de los átomos de Co en cada sitio (vértices, caras, aristas y el interior del cristal). Se busca el número total de combinaciones de vacancias y posiciones en los arreglos de índices. Se genera un número aleatorio para escoger una de esas combinaciones y se generan combinaciones de forma ordenada hasta llegar al número generado. Con las vacancias ubicadas en los arreglos de índices se ubican los átomos de cobalto en la supercelda que deben ser sustituidos por vacancias y se sustituye su etiqueta por Vc. A partir de las vacancias de cobalto se generan las de carbono y nitrógeno eliminando todos los átomos que estén a una distancia menor que Co-N.

El código realiza la operación descrita treinta veces y en cada ciclo se genera un fichero de salida con las posiciones atómicas en una celda de 2x2x2 con 21 vacancias, que corresponden a 1/3 de los átomos de Co acorde al modelo estructural de Bell, (Beall, 1977).

Características del programa

Fichero de entrada

Las posiciones de los átomos de cobalto 4a(0,0,0), manganeso 4b(0,0,1/2) y los

grupos ciano  $24e(0,0,x)$  en la celda unitaria del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

Tamaño de la celda unitaria (parámetro de red).

El número de átomos en la celda unitaria.

Dimensión de la supercelda (número de celdas unitarias por lado de la supercelda).

El número de vacancias que se quieren generar.

#### Fichero de salida

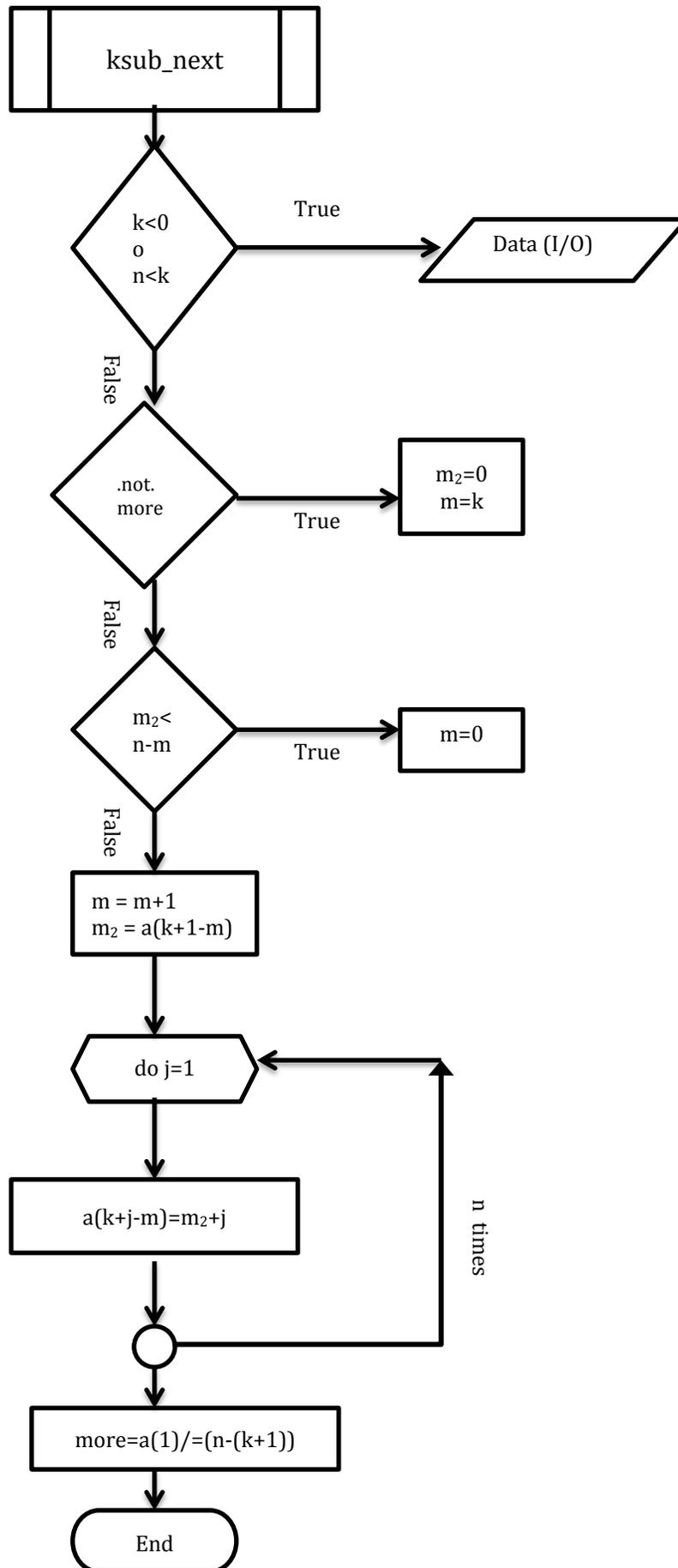
Treinta ficheros con las posiciones en coordenadas cartesianas de los 725 átomos que componen la supercelda y sus etiquetas correspondientes. Los 21 cobaltos que se sustituyen por vacancias aparecen con la etiqueta Vc, al igual que los carbonos y los nitrógenos que se enlazan con estos.

#### Estructura del programa, subrutinas:

- read\_cell: Lee el fichero de entrada.
- supercell\_atom: Genera la supercelda a partir de las coordenadas de los átomos en la celda unitaria que no están en la superficie, por traslación.
- ksub\_next: Genera todas las combinaciones posibles de sub-cadenas de k elementos a partir de una cadena de n elementos.
- vacancias\_in\_position: Reemplaza las etiquetas de los átomos de Co que son vacancias por Vc en cada uno de los cuatro sitios (vértices, caras, aristas e interiores).
- find\_site\_indexes: Localiza las etiquetas de los átomos que están en cada sitio y los pone en cuatro arreglos. Aquí se emplean las ecuaciones que calculan el número de átomos de cobalto que hay en cada sitio, discutidas en el epígrafe 1, Capítulo 3.
- vacancias\_cn: Encuentra las vacancias de los grupos  $CN^-$  en la supercelda, localizando los carbonos y nitrógenos que están a la menor distancia de cada átomo de cobalto vacante. Cambia sus etiquetas por Cv.
- output\_file: Genera el archivo de salida con el número de átomos en la primera línea y a partir de la tercera, cuatro columnas con los etiquetas y las coordenadas cartesianas x, y, z de las posiciones de los átomos en la supercelda.
- save\_files: Repite el proceso de generación de vacancias hasta crear 30 archivos de una supercelda con vacancias en cada uno.

Para generar k vacancias en n sitios de ocupación del Co, necesitamos un algoritmo que resuelva el problema de encontrar  $\frac{n!}{k!}$  formas de acomodar una cadena de k

elementos en n sitios posibles. Esta tarea la realiza en el programa la subrutina ksub\_next. Su diagrama de flujo se muestra en la fig. 19.



### 3.3.2 Software para el cálculo de la distribución de vacancias alrededor del metal externo en los compuestos $\text{Me}_3[\text{Mi}(\text{CN})_6]_2$

Se creó un algoritmo para encontrar la función de distribución de vacancias alrededor del metal externo (Manganeso) en las superceldas de  $2 \times 2 \times 2$  obtenidas a partir del software anterior.

Fichero de entrada:

Los 30 ficheros con las posiciones en coordenadas cartesianas de los átomos de la supercelda, la etiqueta de cada uno y el número del fichero correspondiente.

Fichero de salida:

Distribución de vacancias de cada supercelda del fichero de entrada.

Estructura del programa:

mk\_distrib: Abre el archivo que contiene las superceldas con las posiciones de los átomos. Lee solo las posiciones de los átomos de cobalto y manganeso contenidos en cada uno de los ficheros de las superceldas y los coloca en dos arreglos por separado. Comienza a leer el arreglo de los átomos de manganeso diferenciándolos acorde a su posición relativa en la supercelda: las caras, las aristas y el interior de la supercelda, (no hay átomos de manganeso en los vértices). Si este manganeso está en una arista o en una cara, tiene una esfera de coordinación incompleta. En este caso genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si el número es mayor o igual que  $1/3$  (que es el grado de ocupación de una vacancia) le asigna un enlace. Esto lo hace dos veces si el átomo está en una arista (por que le faltan dos enlaces) y una vez si está sobre una cara. Luego cuenta cuantos cobaltos hay a una distancia menor que  $2/3$  del parámetro de celda, para dicho átomo de manganeso; si encuentra el átomo de cobalto le asigna un enlace.

Selecciona los 7 casos diferentes en los que pueden estar los átomos de manganeso (si tienen de 0 a 6 vacancias asociadas), coloca la cantidad de enlaces de cada caso en 1 arreglo diferente. Luego normaliza las distancias para manejar números entre 0 y 1 correspondientes con la probabilidad. Por ultimo genera 30 ficheros (uno para cada supercelda) con una cadena de 8 caracteres: el número del fichero y las probabilidades de encontrar cada cantidad de vacancias (distribución de vacancias). Con otra subrutina se salvan las distribuciones y se le pone a cada fichero de salida extensión (nombre del archivo de entrada).txt

#### 3.3.2.1 Resultados

La información obtenida en el fichero de salida se procesó en Excel, según las especificaciones de materiales y métodos. Los datos utilizados se muestran en el anexo. Se aplicó el test de Chi-cuadrado a los 30 ficheros generados por el software anterior. En la fig. 20 se muestra la comparación entre 4 de las 30 superceldas analizadas con la distribución teórica.

El resultado del test de Chi-cuadrado fue que la hipótesis: “Los datos de que se dispone son una muestra aleatoria de una distribución  $F_x(x)$ ” es verdadera en un 99.9999 % de los casos!

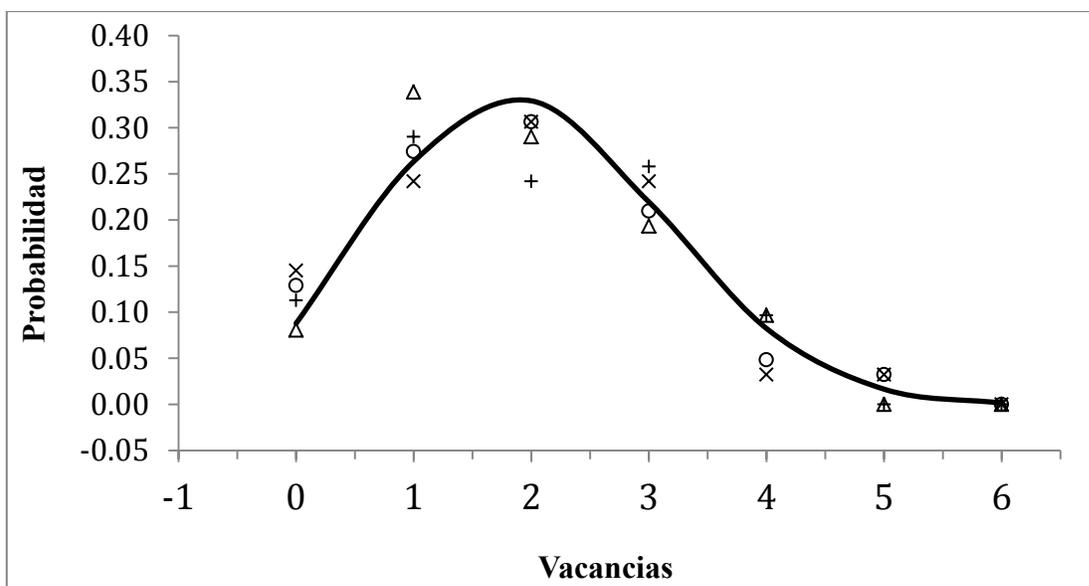


Fig. 20. Función de distribución teórica (línea continua). Se muestran 4 series de puntos (una para cada supercelda), donde se puede apreciar la dispersión de los datos.

Lo cual indica que la dispersión de los puntos que observamos comparados con la distribución teórica, se debe solamente a un error de tipo estadístico, como consecuencia del tamaño reducido de la celda, y del hecho de que la cantidad de átomos de cobalto en los 4 sitios para encontrar vacancias no siempre es un múltiplo de tres.

### 3.4 Comparación simulación-experimento

Usando el software PLATON se calcularon los volúmenes accesibles en las 30 superceldas con vacancias aleatorias y la densidad correspondiente para cada configuración. Los resultados se muestran en el anexo.

El volumen accesible dentro de la estructura es de  $(4344.3 \pm 10.8) \text{ \AA}^3$ , que representa un 47.8 % del volumen total de la supercelda. Es un espacio considerable para el almacenamiento de moléculas. Si pensamos en moléculas de agua enlazadas por puente de hidrógeno dentro de los poros, el volumen accesible para ellas es de  $40 \text{ \AA}^3$ . Tomando en cuenta que el diámetro cinético de una molécula de agua es de  $2.65 \text{ \AA}$  (J. Roque, 2007), en esta supercelda caben hasta 15 moléculas de agua de este tipo.

Se obtuvo una densidad media de  $(1.2503 \pm 0.0036) \text{ g/cm}^3$ . Si la comparamos con la densidad teórica (tomando el parámetro de celda obtenido por Beall (Beall, 1977); que corresponde a la celda del compuesto  $\text{Mn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$  :  $(1.1558 \pm 0.0001) \text{ g/cm}^3$ , podemos advertir que se diferencian solo en un 8.18%.

Las pruebas de RDX realizadas en este trabajo dieron como resultado un parámetro de celda de  $a = 10.478 \text{ \AA}^3$ . La densidad calculada para el compuesto  $\text{Mn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$  a partir de este resultado es de  $(1.1422 \pm 0.0001) \text{ g/cm}^3$ . La diferencia porcentual es del 9.46 %.



## Conclusiones

Se desarrolló un programa en Fortran 90 para generar superceldas con vacancias aleatorias de enrejados de compuestos de fórmula molecular  $T_{e3}[Ti(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  que cristalicen en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

Se desarrolló un programa en Fortran 90 para las distribuciones de vacancias alrededor del  $T_e$  en superceldas con vacancias aleatorias de enrejados de compuestos de fórmula molecular  $T_{e3}[Ti(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  que cristalicen en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .

Se propuso una función de distribución binomial de vacancias alrededor de  $T_e$  para cristales infinitos de compuestos de fórmula molecular  $T_{e3}[Ti(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  que cristalicen en el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Se comprobó que el algoritmo utilizado para generar las vacancias en superceldas finitas, produce distribuciones que no son significativamente diferentes de la distribución teórica propuesta.

Se comprobó que el algoritmo utilizado para generar las vacancias en superceldas finitas no cambia significativamente el volumen accesible a solventes.

Se demostró mediante análisis combinatorio que el número de átomos metálicos en la superficie de las superceldas finitas es suficiente para colocar los grupos de compensación que garanticen la electro-neutralidad de la supercelda.

Se demostró que en cristales reales, no es posible detectar la presencia de grupos de compensación de cargas utilizando espectroscopia en el infrarrojo debido a las pequeñas cantidades que se requieren de los mismos.

**Recomendaciones:**

Unificar los dos códigos desarrollados y optimizarlos para generar superceldas más grandes y comparar los resultados con las celdas  $2 \times 2 \times 2$ .

Incorporar al código un algoritmo para colocar grupos de compensación de carga a las superceldas.

Hacer optimizaciones geométricas de las superceldas propuestas utilizando primeros principios.

Determinar los estados de espín de los metales de transición en el compuesto con esferas de coordinación mixtas, para poder elegir los potenciales adecuados para el cálculo de la densidad electrónica.

Hacer simulaciones moleculares de las isothermas de adsorción de hidrógeno y metano en las superceldas propuestas y comparar con las isothermas experimentales.

Medir con picnometría de gases el volumen accesible al hidrógeno y al metano y comparar con los resultados obtenidos con el PLATON con modelos de esferas rígidas.

## Bibliografía

- C. P. Krap, B. Z. (2009). Stabilization of cubic and rhombohedral phases of zinc hexacyanocobaltate (III). *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 (3), 414-420.
- L. Reguera, C. K. (2008). Hydrogen Storage in Copper Prussian Blue Analogues: Evidence of H<sub>2</sub> coordination to the copper atom. *The Journal of Physical Chemistry*, 112 (40), 15893-15899.
- Lide, D. R. (2012). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Linares, J. I. (2007). El hidrógeno y la energía. *Colección: Avances de ingeniería. Análisis de situación y perspectivas de nuevas tecnologías energéticas*.
- Liu, Z. Z. (2010). Operation of first solar-hydrogen system in China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (7), 2762.
- Ludi, A. H. (1970). Structural Chemistry of Prussian blue analogues. Single-crystal study of manganese(II) hexacyanocobaltate(III), Mn<sub>3</sub>(Co(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O. *Inorganic Chemistry*, 9 (10), 2224-2227.
- Arean, C. (2008). Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives. *Chemical Communications* (6), 668-681.
- Ayrault, S. J., & Garnier, E. F.-N. (1998). Sorption mechanisms of cesium. Balmaseda J., R. E. ((2002)). Evaluation of Cadmium Hexacyanoferrate (III) as a microporous material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54 (3), 285-292.
- Beall, G. W. (1977). Crystal structure of Mn<sub>3</sub>(Co(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O and Cd<sub>3</sub>(Co(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O dodecahydrate by neutron and X-ray diffraction. *Inorganic Chemistry*, 16 (11), 2715-2718.
- Bertran J. F., P. J. (1990). The CN stretch of hexacyanometallates as a sensor of ligand-auger cation interactions-. Ferricyanides and cobalticyanides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 46 (5), 685-689.
- Earnshaw, A. G. (1997). *Chemistry of the Elements* (Second edition ed.). England: Butterworth-Heinemann.
- Eberle, U. F. (2009). Chemical and physical solutions for H storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (36), 6608-6630.
- Eberle, U. F. (2009). Chemical and Physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (36), 6608-6630.
- Flambard, A. F. (2009). Revisiting Prussian Blue Analogues with Solid-State MAS NMR Spectroscopy: Spin Density and Local Structure in (Cd<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) · 15H<sub>2</sub>O. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (9), 1673-1676.
- Ferrari, A. M. (1959). Struttura di alcuni cobaltiesacianuri di metalli bivalenti. *Gazzetta Chimica Italiana*, 89, 2512-2525.
- G, T., K, K., D, Z., J, S., C, S., León, P. d., y otros. (1997). Short-term effects of ambient oxidant exposure on mortality: A combined analysis within the APHEA project. *Am J Epidemiol*, 2, 177-185.
- Griffith, P. W. (1962). Cyanide complexes of the transition metals. *Quarterly Reviews*, 16 (2), 188-207.
- J. Roque, E. J.-H. (2007). Porous hexacyanocobaltates (III): Role of the metal on the framework properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (1), 57-71.

Jimenez-Gallegos, J. J.-H.-M. (2010). Structure of Porous Copper Prussian Blue Analogues: Nature of Their High H<sub>2</sub> Storage Capacity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (11), 5043-5048.

Jimenez-Gallegos, J. J.-M. (2012). Mg<sub>3</sub>(M(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O with M=Fe, Co: Synthesis, Crystal Structure, and Hydrogen Sorption. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638, on line first.

Kazuo, N. (1997). *Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Krap, C. B. (2009). Hydrogen storage in prussian blue analogues: H<sub>2</sub> interaction with the metal found in the cavity surface. *Energy and Fuels*, 24 (1), 581-589.

Kuyper, J. a. (1987). Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves. *Journal of Catalysis*, 105 (1), 163-174.

Malecki, G. a. (1999). Crystal structure of cyanometallates Me<sub>3</sub>(Co(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub> and KMe(Fe(CN)<sub>6</sub>) with Me=Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. *Powder Diffraction*. 14 (1), 25-30.

Mandal, T. a. (2009). Hydrogen storage materials: presents scenarios and fute directions. *Annual Reports Sections (Inorganic Chemistry)*, 105, 21-54.

Meibom, P. a. Role of hydrogen in future North European power system in 2060. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (5), 1853.

Ohia, J. (2005). Hydrogen energy cycle: an overview. *J Mater. Res.*, 20 (12), 3180.

P. Hohenberg, W. K. (1964). *Phys. Rew. B.*, 136, 864.

Pan, L. S. (2004). Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society.*, 126 (5), 1308-1309.

Pang, H. W. (2012). Porous Mn<sub>3</sub>(Co(CN)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O nanocubes as a rapid organic dyes absorption material. *RSC Advances*, 2 (25), 9614-9618.

Patkowski, K. C. (2008). Potential energy surface for interactions between two hydrogen molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 129, 094304.

Reguera, E. (2009). Almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades. *Revista Cubana de Física*, 26 (1), 3-14.

Reguera, E. H.-M.-B. (1999). Mossbauer spectrum ferrous salts of transition metal cyano complexes. A survey. *Transition Metal Chemistry*, 24 (2), 163-167.

Reguera, E. H.-M.-G. (2009). Nature of the Observed Asymetry in Mossbauer Spectra of Iron (2+) Hexacyanometalletes (III). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 203 (6), 701-711.

Rifkin, J. (2002). *The hydrogen economy: the creation of the worldwide energy and the redistribution of power on earth Tarcher*. Nueva York, Estados Unidos: Putnam.

Riveros, A. G. (2010). *Tecnología del hidrógeno*. Universidad Nacional de Asunción., Facultad de Ciencias Químicas, San Lorenzo.

Roque, J. E.-H. (2007). Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (1-3), 57-71.

Sartbaeva, A. K. (2008). Hydrogen nexus in a sustainable energy future. *Energy Environ. Sci.*, 1 (1), 79-85.

Saurina, C. B. (1999). Efectos a corto plazo de la contaminación atmosférica sobre la mortalidad. Resultados del proyecto EMECAM en la ciudad de Barcelona. *Revista Española de Salud Pública*, 73 (2), 199-207.

- Shi, S. a. (2007). Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* , 32, 224.
- Steven S. Kaye, a. J. (2005). Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues  $M_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$ . 127, 6506-6507.
- Swanson, J. J. (1977). Molecular vibrations in crystalline environments: Normal mode analyses of  $\text{Cs}_2\text{Li}(\text{Co}(\text{CN})_6)$  and  $\text{Mn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Trimm, D. a. (2001). Onboard fuel conversion for hydrogen fuel-cell-driven vehicles. *Catalysis Review Science and Engineering* , 43, 31.
- U.S. Department of Energy. (s.f.). Obtenido de <http://energy.gov/energysources/hydrogen.htm>
- Valero-Matas, J. (2010). El espejismo de una energía social, la economía del hidrógeno. *Revista Internacional de Sociología* , 68 (2), 429-452.
- Wilf, A. N. (1978). *Combinatorial Algorithms for Computers and Calculators*. Pensilvania, United States of America: Academic Press, Inc.
- Wiberg, E. W. (2001). *Inorganic Chemistry*.

## Anexo

### Resultados XPS

Se identificó el estado de oxidación de Mn en  $\text{Mn}_3[(\text{Co}(\text{CN})_6)_2]$  por de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X, XPS. Se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se usó una fuente de rayos X de Al  $\text{K}_\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{ eV}$ ). El espectro XPS se obtuvo a  $55^\circ$  respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE)  $E_0 = 100\text{ eV}$  CAE ( $E_0 = 20\text{ eV}$ ) para espectros de alta resolución. Se erosionó la superficie de la muestra con  $\text{Ar}^+$  para eliminar gases absorbidos con  $3\text{ kV}$  de energía durante  $5\text{ min}$  con  $0.04\text{ }\mu\text{A mm}^{-2}$ . La presión se mantuvo, durante la medición, en  $1 \times 10^{-8}\text{ mb}$ . La posición en energía del analizador se calibró con el orbital de Ag  $3d_{5/2}$  en la posición de  $368.20\text{ eV}$  con una resolución (FWHM) de  $1.10\text{ eV}$ , Au  $4f_{7/2}$  en  $84.00\text{ eV}$  y C  $1s$  en  $285.00\text{ eV}$ . Las deconvoluciones de los espectros se hicieron con el software SDPv4.1 (1).

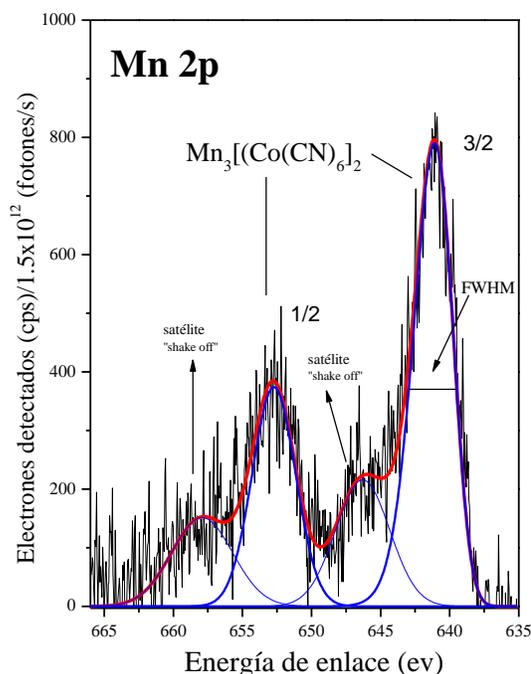


Figura 1. Espectro XPS de Mn 2p  $\text{Mn}_3[(\text{Co}(\text{CN})_6)_2]$ .

El orbital Mn 2p muestra que el manganeso en  $\text{Mn}_3[(\text{Co}(\text{CN})_6)_2]$  sólo tiene un estado de oxidación (Mn II) en coordinación con nitrógeno, como se muestra en la figura 1. Se puede asegurar que hay una sola curva asociada a Mn II por la

resolución (FWHM) que obtenemos para MnO, esta es 3.70 eV (fig. 2) y para Mn II en  $Mn_3[(Co(CN)_6)_2]$  se obtuvo 3.30 eV. Las posiciones en energía de enlace en Mn 2p<sub>3/2</sub> son 641.10 eV y para Mn 2p<sub>1/2</sub> de 652.72 eV, y sus satélites correspondientes están localizados en 646.30 eV y 657.92 eV, respectivamente. La incertidumbre asociada a la energía de enlace de las deconvoluciones es de 5 % (ie, ±0.05 eV).

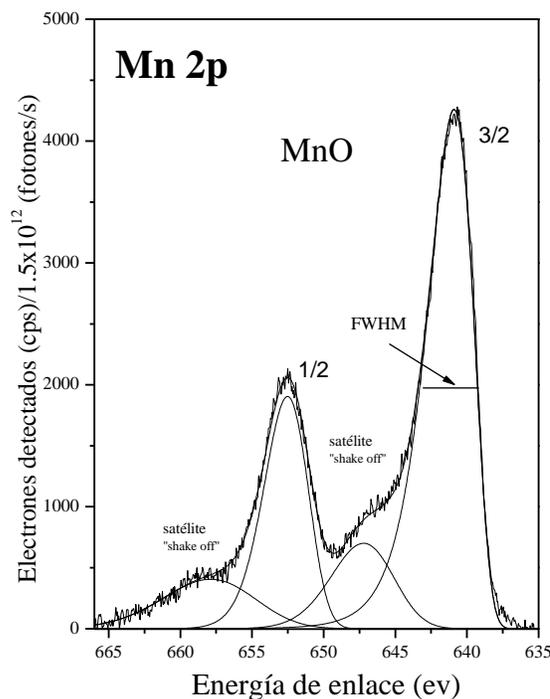


Figura 2. Espectro XPS de Mn 2p del material de referencia MnO.

## Referencias

1. SDP v4.1 (32 bit) Copyright© 2004, XPS International, LLC, Compiled in January 2004.

Resultados del análisis EDS en Microscopía electrónica:

Tipo de Resultado	Weight %	
Spectrum Label	Mn	Co
Spectrum 10	27.72	17.81
Spectrum 11	27.89	18.76
Spectrum 12	27.77	21.02

Spectrum 13	30.29	19.82
Spectrum 14	29.59	19.89
Spectrum 15	32.02	19.84
Spectrum 16	28.65	18.68
Spectrum 17	34.40	21.01
Spectrum 18	31.33	20.22
Spectrum 19	25.98	16.38
Spectrum 20	36.93	23.79
Spectrum 21	30.11	20.41
Spectrum 22	23.22	9.68
Spectrum 23	27.10	16.64
Spectrum 24	27.44	18.55
Spectrum 25	25.18	15.98
Spectrum 26	17.68	13.13
Spectrum 27	25.38	15.56
Spectrum 28	29.44	19.37
Spectrum 29	31.67	21.46
Spectrum 30	26.54	17.04
Spectrum 31	29.55	20.95
Spectrum 32	34.35	22.89

Estadística	Mn	Co
Max	36.93	23.79
Min	17.68	9.68
Promedio	28.71	18.65
Desviación Est.	4.04	3.16

Resultados de la densidad y del volumen accesible de poro en las superceldas generadas por el algoritmo en Fortran 90.

Número de Fichero	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen Accesible (A <sup>3</sup> )	Porcentaje Relativo al Vol. Total
1	1.2446	4360.1	48.0
2	1.2446	4356.9	47.9
3	1.2446	4356.9	47.9
4	1.2494	4346.4	47.8
5	1.2446	4360.1	48.0
6	1.2494	4340.9	47.7
7	1.2494	4352.2	47.9
8	1.2494	4352.3	47.9
9	1.2446	4364.7	48.0
10	1.2541	4344.2	47.8
11	1.2494	4352.0	47.9

12	1.2494	4343.2	47.8
13	1.2494	4346.5	47.8
14	1.2494	4346.5	47.8
15	1.2541	4345.7	47.8
16	1.2494	4338.1	47.7
17	1.2541	4345.0	47.8
18	1.2541	4331.6	47.6
19	1.2494	4335.9	47.7
20	1.2541	4345.4	47.8
21	1.2446	4345.4	47.8
22	1.2541	4326.8	47.6
23	1.2541	4330.5	47.6
24	1.2541	4330.6	47.6
25	1.2494	4356.9	47.9
26	1.2541	4344.3	47.8
27	1.2541	4323.5	47.5
28	1.2541	4331.6	47.6
29	1.2494	4345.3	47.8
30	1.2541	4330.3	47.6
Promedio.	1.2503	4344.3	47.8
Desviación Estándar.	0.0036	10.8	0.1

Funciones de distribución de vacancias alrededor del metal externo generadas por el software en fortran 90:

Fichero	0 Vac.	1 Vac.	2 Vac.	3 Vac.	4 Vac.	5 Vac.	6 Vac.
Co3Mn001.in	0.1129	0.2903	0.2419	0.2581	0.0968	0.0000	0.0000
Co3Mn002.in	0.1452	0.2419	0.3065	0.2419	0.0323	0.0323	0.0000
Co3Mn003.in	0.1290	0.2742	0.3065	0.2097	0.0484	0.0323	0.0000
Co3Mn004.in	0.0807	0.3387	0.2903	0.1936	0.0968	0.0000	0.0000
Co3Mn005.in	0.1290	0.2097	0.3226	0.2581	0.0645	0.0161	0.0000
Co3Mn006.in	0.0807	0.2742	0.3226	0.2581	0.0484	0.0161	0.0000
Co3Mn007.in	0.0968	0.2419	0.3548	0.2419	0.0645	0.0000	0.0000
Co3Mn008.in	0.0645	0.2903	0.3065	0.2581	0.0645	0.0161	0.0000
Co3Mn009.in	0.0323	0.3065	0.3226	0.2903	0.0484	0.0000	0.0000
Co3Mn010.in	0.0645	0.2903	0.3387	0.2258	0.0323	0.0484	0.0000
Co3Mn011.in	0.0807	0.2581	0.3548	0.2097	0.0645	0.0323	0.0000
Co3Mn012.in	0.0807	0.2742	0.3548	0.1613	0.0968	0.0323	0.0000
Co3Mn013.in	0.0968	0.1774	0.4516	0.1774	0.0807	0.0161	0.0000
Co3Mn014.in	0.0484	0.2419	0.4355	0.2097	0.0484	0.0161	0.0000

Co3Mn015.in	0.0968	0.2419	0.3871	0.1290	0.1452	0.0000	0.0000
Co3Mn016.in	0.1936	0.1613	0.3065	0.1936	0.0968	0.0484	0.0000
Co3Mn017.in	0.1613	0.1452	0.3387	0.2742	0.0645	0.0161	0.0000
Co3Mn018.in	0.1290	0.2419	0.2258	0.3065	0.0807	0.0161	0.0000
Co3Mn019.in	0.1129	0.2419	0.2903	0.2419	0.0968	0.0161	0.0000
Co3Mn020.in	0.0645	0.2419	0.3710	0.2742	0.0323	0.0161	0.0000
Co3Mn021.in	0.1129	0.2097	0.3710	0.2097	0.0484	0.0484	0.0000
Co3Mn022.in	0.1129	0.2581	0.3226	0.1936	0.0807	0.0323	0.0000
Co3Mn023.in	0.1290	0.2742	0.2742	0.1936	0.0807	0.0484	0.0000
Co3Mn024.in	0.1290	0.2097	0.3871	0.1613	0.0645	0.0484	0.0000
Co3Mn025.in	0.0484	0.3226	0.4032	0.1774	0.0484	0.0000	0.0000
Co3Mn026.in	0.1129	0.3548	0.2097	0.2419	0.0484	0.0323	0.0000
Co3Mn027.in	0.2258	0.2097	0.1936	0.2419	0.1129	0.0161	0.0000
Co3Mn028.in	0.1129	0.2742	0.2581	0.1613	0.1452	0.0484	0.0000
Co3Mn029.in	0.0807	0.2581	0.2742	0.2581	0.1290	0.0000	0.0000
Co3Mn030.in	0.0807	0.2097	0.4194	0.1290	0.1452	0.0161	0.0000

Vacancias	0	1	2	3	4	5	6
Valores esperados	0.08779	0.26337	0.32922	0.21948	0.08231	0.01646	0.00137
Promedio	0.10484	0.25215	0.32473	0.21936	0.07688	0.02204	0.00000

Test Chi<sup>2</sup>: 0.99999999

Desviación porcentual: 0.00000087