

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada
y Tecnología Avanzada**

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Tecnología Avanzada

ESTRUCTURA CRISTALINA EN MATERIALES MOLECULARES

Resolución y Refinamiento a Partir de Difracción de Rayos X en Polvos

Autor

Fis. Manuel Ávila Santos

Directores de Tesis

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. Hernani Yee Madeira



México D. F. Diciembre de 2007



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 28 del mes de noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - Leg. para examinar la tesis de titulada:

Estructura Cristalina en Materiales Moleculares: Resolución y Refinamiento a Partir de Difracción de Rayos X en polvos

Presentada por el alumno:

Ávila
Apellido paterno

Santos
materno

José Manuel
nombre(s)

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0 | 6 | 0 | 5 | 2 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante al grado de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de Tesis

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. Hernani Yee Madeira

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. José Guzmán Mendoza

EL Presidente del Colegio

Dr. José Antonio Irán Díaz
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGIA AVANZADA DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de **México D.F.**, el día **10** del mes **diciembre** del año **2007**, el que suscribe **Fís. José Manuel Ávila Santos**, alumno del programa de **Maestría en Tecnología Avanzada** con número de registro **A060525**, adscrito al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN (Unidad Legaria)**. Manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de **Dr. Edilso Reguera Ruíz** y **Dr. Hernani Yee Madeira** y cede los derechos del trabajo intitulado **Estructura Cristalina en Materiales Moleculares: Resolución y Refinamiento a Partir de Difracción de Rayos X en Polvos**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **avilawinter@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Fís. José Manuel Ávila Santos

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por permitirme estar aquí.

A mi esposa Lúnda por su apoyo y comprensión.

A mis directores de Tesis Dr. Edílso Reguera y Dr. Hernaní Yee por su motivación, apoyo y valiosos consejos.

Al Dr. Joelís Rodríguez por su paciencia y apoyo incondicional.

A todos mis compañeros y amigos que de alguna han contribuído a mi formación.

A todos ellos muchas gracias.

Manuel Avila

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| Resumen | i |
| Summary | iii |
| Introduccion | v |
| CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE | 1 |
| 1.1 Fundamentos de Cristalografía y Difracción de Rayos X | 2 |
| 1.1.1 Generación de rayos X | 3 |
| 1.1.2 Difracción de rayos X en cristales | 3 |
| 1.1.3 Intensidades | 5 |
| 1.2 Resolución y Refinamiento de Estructuras Cristalinas a Partir de Patrones de Difracción de Rayos X en Polvos | 5 |
| 1.2.1 Indexado y determinación de la celda unitaria | 6 |
| 1.2.2 Descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas | 7 |
| 1.2.3 Asignación del grupo espacial | 8 |
| 1.2.4. Determinación del modelo estructural de partida | 9 |
| 1.2.5 Refinamiento del modelo estructural | 14 |
| 1.3 El Método de Rietveld | 15 |
| 1.4 Materiales Microporosos Moleculares | 16 |
| CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL | 19 |
| 2.1 Preparación de las Muestras | 20 |
| 2.2 Adquisición de los Datos Experimentales | 21 |
| 2.3 Aspectos de la Resolución y Refinamiento Estructural | 23 |
| 2.3.1 Programas de software empleados para el procesamiento de los datos de DRX | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.2 Estrategias para la determinación y el refinamiento estructural | 25 |
| CAPÍTULO 3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN HEXACIANOFERRATOS (II) | 28 |
| 3.1 Información Proporcionada por Técnicas Experimentales Complementarias | 29 |
| 3.1.1 Análisis termogravimétrico (TG) | 31 |
| 3.1.2 Espectroscopía infrarroja (IR) | 33 |
| 3.1.3 Espectroscopía Mössbauer | 35 |
| 3.2 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Cobalto | 37 |
| 3.3 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferratos (II) de Níquel y Cobre | 38 |
| 3.4 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Zinc | 39 |
| 3.4.1 Determinación estructural de hexacianoferrato de zinc | 42 |
| 3.4.1 Refinamiento de hexacianoferrato de zinc | 43 |
| CAPÍTULO 4. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN HEXACIANORUTENATOS (II) Y HEXACIANOOSMATOS (II) | 46 |
| 4.1 Resolución y Refinamiento de Hexacianorutenato (II) y Hexacianoosmato (II) de Zinc. | 52 |
| 4.2 Refinamiento estructural por el método de Rietveld. | 58 |
| 4.3 Topología del poro | 64 |
| CONCLUSIONES | 67 |
| RECOMENDACIONES | 69 |
| REFERENCIAS | 72 |
| ANEXO 1. EL MÉTODO DE RIETVELD | 77 |
| ANEXO 2. GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS | 86 |

RESUMEN

RESUMEN

El desarrollo alcanzado en la instrumentación y en la informática de la difracción de rayos X, ha ampliado considerablemente el alcance del método de polvos en la resolución de estructuras cristalinas de materiales policristalinos; convirtiéndola en una potente herramienta que, asistida por técnicas espectroscópicas, permite la caracterización fina a escala atómica de sólidos cristalinos.

En este trabajo de tesis se estudia a un nivel atómico las propiedades estructurales en materiales moleculares; formados a partir de la unión de los bloques octaédricos $[M(CN)_6]$ y pseudo-octaédricos $[Fe(CN)_5NO]$, a través de metales de transición divalentes, en los cuales el átomo terminal N del grupo CN o el metal ensamblador muestran una coordinación atípica.

En el desarrollo de este trabajo, se refinan las estructuras cristalinas a partir de sus patrones de difracción en muestras policristalinas, empleando el método de Rietveld, asistido con un conjunto de ligaduras y restricciones impuestas a partir de datos espectroscópicos. En algunos casos, se determinan *ab initio* a partir de los métodos directos combinados con la función de distribución radial. Las propiedades físicas se correlacionan con las características estructurales encontradas.

Además, se proponen metodologías novedosas de gran interés científico; empleando la función de distribución radial e incorporando la componente difusa del fondo del patrón de difracción en el procedimiento de refinamiento estructural; lo que permite determinar con precisión detalles microestructurales de los materiales estudiados y correlacionarlos con propiedades de importancia práctica.

SUMMARY

SUMMARY

The development reached in the instrumentation and the computer science of the x-rays diffraction, has extended considerably the reach of the dust method in the resolution of crystalline structures of policristalinos materials; turning it a powerful tool that, attended by spectroscopic techniques, allows the fine characterization on atomic crystalline solid scale.

In this thesis work one studies at an atomic level the structural properties in molecular materials; formed from the union of the octahedral blocks $[M(CN)_6]$ and pseudo-octahedral $[Fe(CN)_5NO]$, through divalentes metals of transition, in which terminal atom N of group CN or the metal assembler shows an atypical coordination.

In the development of this work, policristalinas are refined to the crystalline structures from their patterns of diffraction in samples, using the method of Rietveld, attended with a set of ties and restrictions imposed from spectroscopic data. In some cases, they are determined *ab initio* from the combined direct methods with the function of radial distribution. The physical properties are correlated with the found structural characteristics.

In addition, novel methodologies of great scientific interest set out; using the function of radial distribution and incorporating the diffuse component of the bottom of the pattern of diffraction in the procedure of structural refinement; what allows to accurately determine microstructural details of the studied materials and to correlate them with properties of practical importance.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El arte de resolver estructuras cristalinas a partir de patrones de difracción de rayos X en polvos ha sufrido un extraordinario avance en los últimos diecisiete años. Antes de 1990, eran muy pocas las estructuras cristalinas desconocidas que habían sido resueltas directamente a partir de DRX en polvos, y los pocos casos que se pueden encontrar son el resultado del esfuerzo y perseverancia de la aplicación de una metodología sistemática.

Hoy la situación es completamente diferente, ya que hay una enorme cantidad de compuestos orgánicos y e inorgánicos que han sido resueltos a partir de DRX en polvos. Esto se debe al notable desarrollo que se ha registrado en instrumentación, tecnología computacional y en programas de software para el tratamiento de datos. De todos modos, el camino hacia la resolución exitosa de estructuras cristalinas a partir de DRX en polvos es mucho más difícil que a partir de monocristales. Esto está asociado casi enteramente al colapso de la información cristalográfica tridimensional en la única dimensión que posee el patrón de DRX en polvos (Intensidad vs ángulo de difracción). El enorme solapamiento de los picos de difracción y la consecuente imposibilidad de asignar intensidades correspondientes a cada una de la reflexiones hkl crea un problema particular en la determinación de la celda unitaria y en la aplicación de los tradicionales métodos directos y método de Patterson [Giacovazzo, et al, 2002].

En los últimos años, la resolución de estructuras cristalinas a partir de DRX en polvos ha tenido un impacto profundo en determinadas áreas. Una de ellas es la tecnología energética, ya que como es sabido, nuestra principal fuente de energía actual (el petróleo) esta próxima a agotarse. Esto ha despertado el interés por la búsqueda de nuevas fuentes energéticas. Un excelente candidato es el hidrógeno. Sin embargo, éste presenta la dificultad de su almacenamiento, y en este sentido los materiales moleculares formados por enrejados de

metales de transición enlazados por grupos ciano, conocidos como cianometalatos, han jugado un papel importante. Estos materiales presentan una estructura microporosa, que les permite funcionar como prototipos no solo para el almacenamiento de hidrógeno molecular, sino también como tamices moleculares, secuestradores de iones tóxicos, catalizadores ambientales, etc. También son notables sus propiedades como prototipos de magnetos moleculares.

A pesar de sus prominentes propiedades, estos materiales han sido relativamente poco estudiados. Esto se refleja en los reportes estructurales contradictorios, motivo por el cual es necesario dedicar más al estudio de la estructura cristalina a nivel atómico, ya que el conocimiento de ésta aporta una información muy valiosa para su caracterización físico-química. Ello nos conduce a plantear el siguiente objetivo general de la tesis:

- Apropiarse de una metodología para resolver y refinar estructuras cristalinas en materiales moleculares policristalinos a partir de patrones de DRX en polvos, empleando para ello las más modernas técnicas disponibles en cristalografía.

Este objetivo central se particulariza en tres objetivos específicos que corresponden a cada uno de los capítulos destinados a exponer, interpretar y discutir los resultados:

1. Dominar y aplicar diferentes procedimientos para resolver estructuras cristalinas desconocidas a través de patrones de DRX en polvos (métodos directos, método de Patterson, simulated annealing, etc.).
2. Dominar y aplicar las más modernas metodologías para refinar estructuras cristalinas a partir de DRX en polvos, en particular, mediante el código FULLPROF.
3. Resolver y refinar estructuras cristalinas de sólidos moleculares nanoporosos de interés en nuevas tecnologías energéticas, en particular para almacenar hidrógeno molecular e hidrocarburos ligeros.

La novedad científica de la tesis esta centrada fundamentalmente en el desarrollo de una metodología para la resolución y el refinamiento de 12 estructuras cristalinas pertenecientes a la familia de los cianometalatos de metales de transición.

Los resultados que se exponen en el cuerpo de la tesis constituyen nuevos conocimientos científicos sobre familias de materiales moleculares de interés en nuevas tecnologías. En términos de esa generación de conocimiento, puede mencionarse que se encuentran en preparación dos artículos para ser publicados en revistas de alto impacto.

CAPÍTULO 1

ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE

§ 1.1 Fundamentos de Cristalografía y Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda del orden de 1\AA . Se ubican en el espectro electromagnético entre los rayos UV y los rayos γ . Las distancias interatómicas en los sólidos son del orden de \AA , que es precisamente el orden de la longitud de onda de los rayos X, lo que permite realizar experimentos de DRX sobre muestras cristalinas, ya que esta radiación ve el espacio entre los planos cristalinos de un sólido como ranuras en una red de difracción.

La información estructural sobre un sólido o un material se puede obtener mediante un buen número de técnicas incluyendo las espectroscópicas. Sin embargo, el conjunto de técnicas que permiten obtener la mayor información estructural, incluyendo el orden periódico a larga distancia, son las técnicas difractométricas. La técnica más común que permite determinar las distancias y ángulos de enlace es la DRX. Esta información es muy importante para comprender las propiedades físicas y químicas de muchos sólidos.

§ 1.1.1 Generación de rayos X

Para los experimentos de DRX, éstos se producen bombardeando un blanco metálico, típicamente Mo o Cu con electrones acelerados por un campo eléctrico intenso (de 30 a 50 keV) provenientes de un filamento incandescente. El haz de electrones incidente en el blanco metálico, genera los rayos X por medio de dos mecanismos:

1. Los electrones incidentes son frenados o detenidos por la colisión y algo de su energía perdida se convierte en rayos X con longitudes de onda en un cierto intervalo a partir de un valor límite inferior, que es un límite superior para la energía, el cual corresponde al caso donde toda la energía cinética del electrón se convierte en rayos X.

La radiación generada de esta manera recibe el nombre de **radiación de frenado o radiación Bremstrahlung**.

2. Los electrones incidentes ionizan electrones de la capa K (1s) de los átomos blanco y los rayos X se emiten como consecuencia de la relajación del sistema mediante el llenado de esos orbitales vacíos con electrones que provienen de capas de mayor energía L (2p) o M (3p). Esto da lugar a las líneas de emisión características K_α y K_β , que corresponden a las relajaciones: $L \rightarrow K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y $M \rightarrow K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, respectivamente. La longitud de onda de los rayos X emitidos es característica de cada material y disminuye al aumentar el número atómico, siendo 1.542 \AA la K_α del Cu y 0.711 \AA la K_α del Mo.

De esta manera el espectro de emisión de rayos X tiene dos componentes: la parte de Bremstrahlung y los picos causados por transiciones electrónicas dentro del átomo, como lo mostramos en la figura 1.1. Se puede seleccionar un haz monocromático de la salida del tubo de rayos X mediante monocromadores o filtros apropiados. Así se dispone de la radiación monocromática, que es uno de los elementos principales de un experimento de DRX.

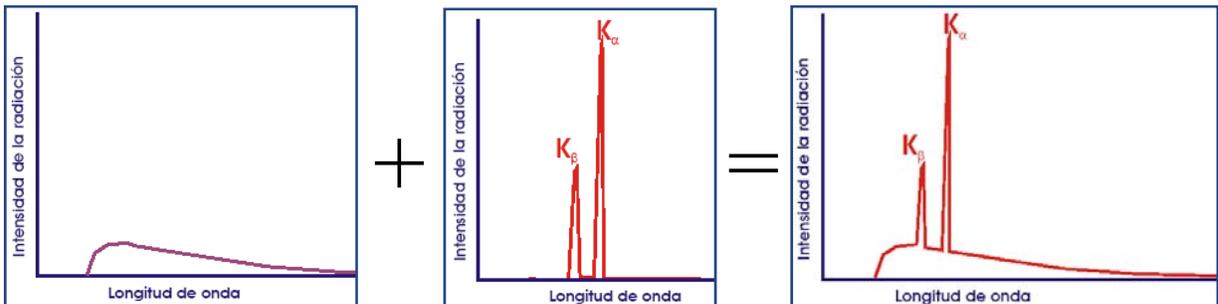


Figura 1.1 Espectro de emisión de rayos X de Cu formado por un espectro continuo y un espectro característico.

§ 1.1.2 Difracción de rayos X en cristales

Para entender la difracción de los rayos X con los sólidos cristalinos, hay que recordar el concepto de periodicidad. La celda unitaria es la unidad mínima repetitiva que genera la estructura del sólido ideal por translación en las tres direcciones del espacio. Se caracteriza por seis parámetros: tres distancias a , b y c y tres ángulos α , β y γ . Un experimento de DRX puede determinar la celda unitaria, así como las posiciones de los átomos dentro de ella.

En esta etapa hay que recordar los siete sistemas cristalinos y las catorce redes de Bravais que se derivan de la aplicación de las posibles operaciones: **P** primitiva, **I** centrada en el interior, **C** centrada en una cara y **F** centrada en todas las caras. Esta simetría adicional está presente dentro de la celda unitaria.

Si un haz de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la superficie de un cristal formando con esta un ángulo θ , como se indica en la figura 1.2, se producirá un haz difractado con el mismo ángulo si consideramos que los rayos sufren una reflexión especular en los planos atómicos paralelos.

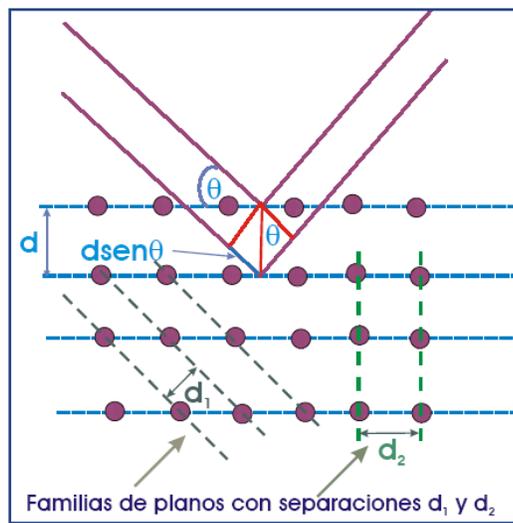


Figura 1.2 Esquema de la DRX.

Los rayos dispersados por la segunda fila de átomos viajan una distancia mayor que los rayos dispersados por la primera fila. Estas filas están separadas una distancia interplanar d , por lo que para conseguir un máximo de difracción, la diferencia de camino óptico tendrá que ser un número entero de longitudes de onda, dándose el máximo de difracción cuando:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

La expresión se conoce con el nombre de **ley de Bragg** de la difracción, formulada en 1913. Es necesario señalar que en la deducción de la expresión (1.1) hemos partido de la base de la reflexión especular en los planos, cuando lo que en verdad tenemos son átomos individuales. Más tarde Von Laue desarrolló una teoría donde se considera esta discretización. Cada átomo

de la red de Bravais radía con la misma frecuencia en todas direcciones, de forma que donde la radiación difractada por todos los átomos interfiera constructivamente estará el pico de difracción. Con este formalismo Von Laue llegó a una expresión vectorial que en su forma escalar no es más que la ley de Bragg, pero sin la necesidad de introducir la premisa *ad hoc* de la reflexión especular.

§ 1.1.3 Intensidades

Si graficamos la intensidad de los rayos X difractados por un cristal contra 2θ , obtenemos lo que se conoce como **patrón de difracción o difractograma**, el cual es único para cada estructura y nos proporciona información sobre: fases, estructura, textura y tensiones. Por supuesto, la intensidad de este difractograma se verá afectada por una gran cantidad de factores que describiremos con detalle en el anexo 1. Por el momento solo diremos que la intensidad total difractada puede ser expresada por:

$$I_{tot} = sL(\theta)Ag|F(\vec{R})|^2 \quad (1.2)$$

donde:

s es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector y el arreglo óptico dispuesto en el equipo.

$L(\theta)$ contiene los factores de Lorentz, factores de polarización y factores de multiplicidad.

A es la corrección para la absorción del haz por el cristal.

g es la corrección de extinción.

$|F(\vec{R})|^2$ es el cuadrado de la amplitud del factor de estructura. **¡Este factor es la base de toda la cristalografía!**

§ 1.2 Resolución y Refinamiento de Estructuras Cristalinas a Partir de Patrones de Difracción de Rayos X en Polvos

Existen en la literatura diversas maneras para la determinación de estructuras cristalinas a partir de patrones de DRX en polvos. No obstante, varios autores coinciden en que el proceso puede ser convenientemente separado en los siguientes pasos:

1. Indexado y determinación de la celda unitaria.
2. Descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas.
3. Asignación del grupo espacial.
4. Determinación del modelo estructural de partida.
5. Refinamiento del modelo estructural.

§ 1.2.1 Indexado y determinación de la celda unitaria

Siempre el primer paso para poder analizar un patrón de difracción es el indexado. Este consiste simplemente en asignar índices de Miller a los picos de nuestro difractograma y en base a ellos determinar la celda unitaria.

El Indexado se lleva a cabo normalmente mediante el uso de poderosos programas de software. En la actualidad hay un gran número de ellos. Entre los más importantes se encuentran: TREOR [Werner, *et al*, 1985] y DICVOL [Boultif & Louër, 1991]. El éxito de esta etapa depende fuertemente de la calidad de los datos tomados.

TREOR (del inglés trial and error) se basa en el método de prueba y error. El programa asigna índices de Miller tentativos a las reflexiones encontradas, a partir de los cuales calcula una celda unitaria tentativa y las posiciones teóricas de los máximos para dicha celda. Este proceso se repite hasta que la diferencia entre las posiciones de los máximos medidos y calculados se encuentra dentro de un cierto límite asignado por el usuario.

DICVOL se basa en el método de dicotomía volumétrica, de ahí su nombre. Este método consiste en variar los parámetros de la celda unitaria dentro de ciertos límites establecidos por el usuario, hasta encontrar una celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren suficientemente cerca de los experimentales.

Para poder evaluar la veracidad de los parámetros de red asignados por estos y otros programas, se han definido las llamadas figuras de mérito **M de Woolf** y **F de Snyder**, las cuales quedan expresadas matemáticamente de la siguiente manera:

$$M \equiv \frac{q_{max}}{2N_c \langle \delta \rangle} \quad (1.3)$$

$$F \equiv \frac{N_{obs}}{N_c \langle \delta_{2\theta} \rangle} \quad (1.4)$$

donde:

q_{max} es la máxima $q=1/d^2$ de los picos calculados a partir de la celda unitaria encontrada.

N_c es el número de picos calculados.

$\langle \delta \rangle$ es la media aritmética de las diferencias entre los valores de q experimentales y calculados.

N_{obs} es el número de picos observados.

$\langle \delta_{2\theta} \rangle$ es la media aritmética de las diferencias entre los valores de 2θ experimentales y calculados.

El índice M nos da una idea cuantitativa de que tan buena es la asignación de la celda unitaria. Soluciones con $M \geq 20$, generalmente tienen algún grado de verdad, pero no todos los aspectos pueden ser correctos. Por otro lado el índice F nos muestra numéricamente la calidad de los datos experimentales con que se trabaja y al igual que para M , soluciones con $F \geq 20$, se les debe prestar atención.

§ 1.2.2 Descomposición del patrón de difracción en intensidades integradas

El solapamiento de los picos en los patrones de difracción en polvos limita la complejidad de las estructuras que pueden ser resueltas con éxito. Sin embargo, si efectuamos la extracción de intensidades integradas $I(hkl)$ de las reflexiones individuales directamente del patrón experimental, podremos posteriormente utilizar esta información en los diferentes métodos para la determinación estructural, tales como el método de Patterson y los métodos directos.

Existen algunas estrategias que han sido desarrolladas para la extracción de las intensidades, entre las que destaca el método de Le Bail [Le Bail, *et al*, 1988]. Este método adopta una aproximación de mínimos cuadrados donde se ajusta un perfil calculado al perfil experimental. Para ello, se efectúa un refinamiento del cero instrumental, los parámetros de fondo, celda unitaria, de perfil y de asimetría. El método de Le Bail se encuentra implementado en

programas de software tales como FULLPROF [Rodríguez–Carvajal, 2006] y GSAS [Larson & Dreele, 2000].

§ 1.2.3 Asignación del grupo espacial

El principal criterio para la asignación del grupo espacial es la presencia de ausencias sistemáticas, esto es, la pérdida de algunas reflexiones como consecuencia de la simetría particular de nuestra estructura bajo estudio.

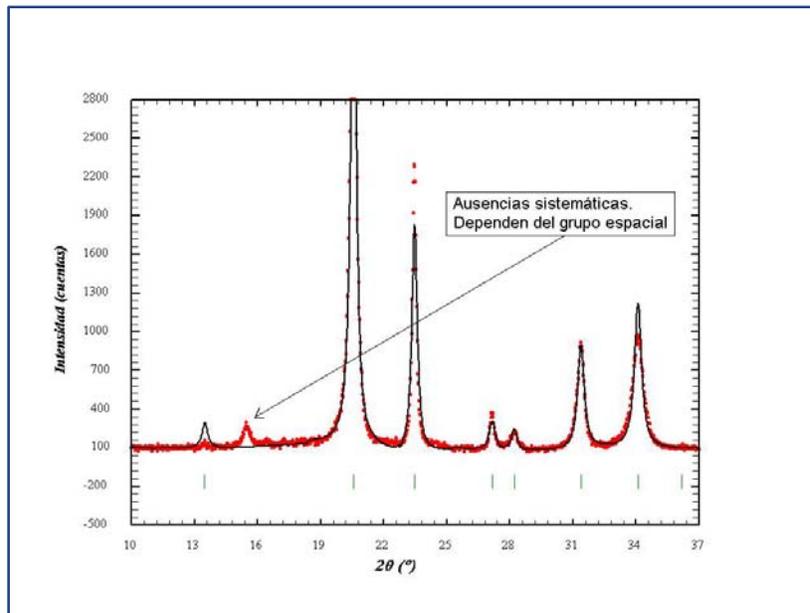


Figura 1.3 Ausencias sistemáticas.

En el caso de monocristales esta asignación es, en muchos casos, única. Pero en el caso de difracción en polvos, debido al solapamiento de los picos, el error en la asignación del grupo espacial es mucho mayor. Por lo tanto, en difracción en polvos es más correcto hablar de la probabilidad de ocurrencia de un grupo espacial particular dentro de un cierto conjunto.

La determinación de un pequeño conjunto de posibles grupos espaciales puede ser considerada como un buen resultado obtenido en esta etapa. Es necesario trabajar durante las etapas siguientes con estos posibles grupos y quedarnos finalmente con la solución que tenga sentido físico, esto es, que tenga valores aceptables para las distancias y ángulos interatómicos. Sin embargo, es común obtener soluciones con sentido físico referidas a diferentes grupos

espaciales. En este caso nos quedamos con la solución de mayor simetría y que mejor concuerde con los resultados de otras técnicas experimentales complementarias.

§ 1.2.4. Determinación del modelo estructural de partida

Para llevar a cabo esta etapa de nuestro proceso, existen diversos métodos, los cuales pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- a) Métodos de espacio directo.
- b) Métodos de espacio recíproco.
- c) Métodos de Monte Carlo.

La selección del método está dictada, en gran medida, por la naturaleza química de nuestro material. Problemas con átomos ligeros generalmente deben ser resueltos con métodos directos, mientras que para el caso de átomos pesado es más conveniente usar métodos de espacio recíproco. Veamos a continuación una descripción de cada uno de ellos.

a) Métodos de espacio directo

Estos métodos están basados en el empleo de relaciones estadísticas a partir de la medición de las intensidades difractadas $I(hkl)$. Esto es posible si tenemos en cuenta que la densidad electrónica es no negativa y que la estructura electrónica se puede considerar, aproximadamente, formada por átomos esféricos aislados, lo cual significa que el número de parámetros a encontrar (las posiciones atómicas) es mucho menor que el número de mediciones experimentales, lo que hace que nuestro problema pueda ser determinado. Estos métodos se encuentran implementados en programas de software tales como: SHELX [Sheldrick, 1997], DIRDIF [Beurskens, *et al*, 1999], SIR [Burla, *et al*, 1988], entre otros.

Una de las más importantes desventajas de estos métodos es que requieren de una buena calidad y cantidad de datos experimentales. Fue demostrado [Le Bail, *et al*, 1988] que los métodos de espacio directo requieren un 50% del total de las $I(hkl)$ para encontrar la solución,

mientras que los métodos de espacio recíproco requieren un 20% y en algunos casos hasta un 10% para encontrar la solución.

b) Métodos de espacio recíproco

Estos métodos están basados en cálculos sobre el espacio recíproco. El principal de ellos es el conocido **método de Patterson**.

La función de Patterson $P(\vec{u})$ se define como la transformada de Fourier inversa del cuadrado del módulo del factor de estructura:

$$P(\vec{u}) = \int_v |F(\vec{R})|^2 \exp[-2\pi i(\vec{R} \cdot \vec{u})] dR \quad (1.5)$$

Esta integral puede ser entendida como una convolución de la densidad electrónica consigo misma:

$$P(\vec{u}) = \int_v \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} - \vec{u}) dv \quad (1.6)$$

y puede ser aproximada por la siguiente suma:

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{R}} |F(\vec{R})|^2 \exp[-2\pi i(\vec{R} \cdot \vec{u})] \quad (1.7)$$

Como vemos en (1.5), la función de Patterson usa solamente las amplitudes de los factores de estructura y no requiere información de las fases de las reflexiones. Se puede demostrar que presenta las siguientes características importantes:

- Consiste de picos ubicados en (u,v,w) , cuya intensidad es proporcional al producto de las densidades electrónicas en el espacio real. Graficando esta información obtenemos el llamado mapa de Patterson.
- El pico del origen es proporcional a la suma de los cuadrados de los números atómicos Z de los n átomos que conforman la estructura, esto es:

$$P(0, 0, 0) \propto \sum_{j=1}^n Z_j^2 \quad (1.8)$$

- La distancia de cada pico al origen corresponde a una distancia interatómica en el espacio real. Eso significa que un pico ubicado en (u,v,w) en el mapa de Patterson, indica que existen átomos (x_1,y_1,z_1) y (x_2,y_2,z_2) , tales que: $u=x_1-x_2$, $v=y_1-y_2$, $w=z_1-z_2$.

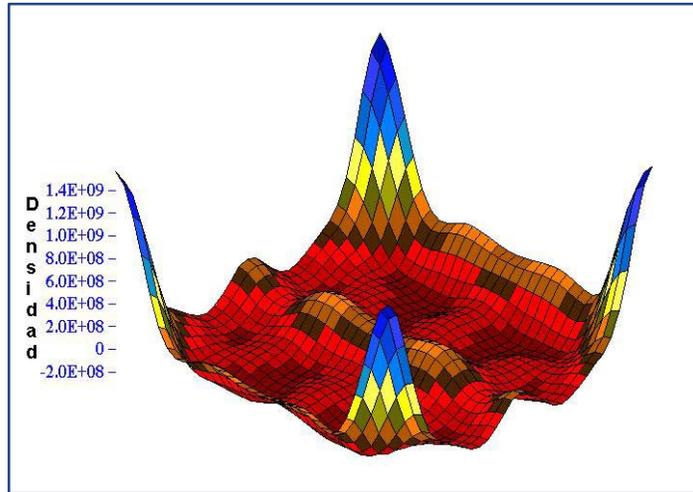


Figura 1.4 Mapa de Patterson. Consiste de picos cuya intensidad es proporcional al producto de las densidades electrónicas en el espacio real.

- La función de Patterson siempre es centrosimétrica, aunque el grupo espacial del cristal no lo sea. Además el tipo de red (P, C, F, I,...) es el mismo del grupo espacial original.
- El grupo espacial del mapa de Patterson se deduce a partir del grupo espacial original, sustituyendo todos los elementos de simetría translacional por sus correspondientes elementos no translacionales y añadiendo el centro de simetría si no está ya presente.
- Para una molécula que contiene n átomos en la celda unitaria, el mapa de Patterson muestra n^2 picos correspondientes a los posibles vectores interatómicos entre cada uno de ellos. De esos n^2 picos, n picos están en el origen donde se concentran los vectores interatómicos nulos procedentes de la relación de un átomo consigo mismo. Los

restantes n^2-n picos se distribuyen en la celda unitaria, que mantiene las dimensiones de la original, por lo que los picos están más densamente repartidos que los máximos de la densidad electrónica.

En principio, las posiciones de los átomos en la celda unitaria pudieran ser deducidas del conjunto de vectores interatómicos representado en el mapa de Patterson. Sin embargo, debido a que para una estructura que contenga N átomos tenemos $N(N-1)/2$ vectores interatómicos, el solapamiento a menudo imposibilita la interpretación del mapa. Por tal motivo, este método es usado, por regla general, para resolver estructuras que contienen un número pequeño de átomos pesados. En este caso los vectores interatómicos entre estos átomos predominan en el mapa de Patterson, lo que permite su ubicación en la celda unitaria. Este método también es usado para determinar la posición de un fragmento estructural de geometría bien definida.

c) Métodos de Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo son usados prácticamente en todos los campos de la ciencia moderna que requieren de simulación de procesos por computadora. La principal ventaja de estos métodos, es que permiten tratar con funciones que dependen de un gran número de parámetros en una escala de tiempo razonable.

En el caso de determinación de estructuras cristalinas, uno de los métodos de Monte Carlo que ha tenido más éxito es el llamado templado simulado [Kirkpatrick, *et al.*, 1983], mejor conocido por su nombre en inglés **simulated annealing**.

La esencia de este método es fácil de entender si hacemos una analogía con la termodinámica, especialmente con la manera en que los líquidos se congelan y cristalizan o los metales se enfrían y se templean. En el caso particular de un líquido a altas temperaturas, sus partículas constituyentes se mueven libremente unas con respecto a otras. Si el líquido es enfriado lentamente, las partículas pierden su movilidad térmica y son capaces de agregarse en un arreglo ordenado para formar un cristal. Este cristal representa el estado de menor energía del sistema. Si el líquido es enfriado rápidamente, no alcanza este estado de mínima energía, sino que acaba en un estado policristalino o amorfo con una energía algo mas alta (un estado meta

estable). La esencia del proceso es el **enfriado lento**, que da tiempo para la redistribución de las partículas conforme pierden movilidad. Esta es la definición técnica de templado y es esencial para asegurarse que se alcanza un estado de mínima energía.

La forma de llevar a cabo la analogía con la termodinámica es la siguiente: se comienza por realizar una exploración del espacio de las fases a una cierta temperatura T , utilizando el método de Monte Carlo con la aproximación de Metrópolis [Metrópolis & Ulam, 1949]. Después de un cierto número de pasos a esa temperatura, una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico, la temperatura desciende en una cierta cantidad. A esta nueva temperatura, se realiza una nueva exploración del espacio de las fases hasta que el equilibrio se alcanza nuevamente. A cada paso, con el sistema en el estado i , se genera un intento de transición entre el estado i y un estado j . Luego se evalúa la probabilidad de transición. Esta probabilidad será igual a 1 si la energía del nuevo estado j es menor que la energía del estado i , y será igual a:

$$\exp\left(\frac{-\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

si la energía del estado j es mayor que la del estado i . Donde k_B es la constante de Boltzman. Como podemos observar, a $T > 0$ hay una probabilidad finita de aceptar una transición que implique un aumento en la energía, mientras que una transición que implique una disminución en la energía se acepta siempre. Sin embargo, de (1.9) vemos que la probabilidad de aceptar una transición que implique un aumento en la energía disminuye al descender la temperatura, que es a fin de cuentas, el parámetro que regula el tamaño de la región del espacio de las fases accesible al sistema. Esta paulatina disminución de la temperatura va confinando al sistema hacia lo que, si el proceso ha sido exitoso, debería ser el mínimo global de la función a minimizar.

La clave del procedimiento está en que el sistema tiene a $T > 0$, probabilidad de aceptar movidas que impliquen aumento de la energía, lo cual le permite al sistema escapar de mínimos locales.

La aplicación del método es totalmente general, no solo se restringe a sistemas termodinámicos. En el caso más general, para aplicar este método se deben especificar los siguientes elementos:

- Una descripción de las posibles configuraciones del sistema.
- Un generador de cambios aleatorios en la configuración.
- Una función de costo E análoga a la energía, cuya minimización es el objetivo del procedimiento.
- Un parámetro de control T análogo a la temperatura, junto con un esquema de templado, que determina la forma en que la temperatura desciende conforme procede la simulación.

Hay mucho de sutileza dependiendo de cada problema en particular para elegir un esquema de templado. El más utilizado es el dado por $T_{n+1} = \alpha T_n$ con $0 < \alpha < 1$. El valor adecuado de α , así como el número de pasos a cada temperatura también dependen enormemente de cada problema en particular y deben ser determinados en cada caso.

§ 1.2.5 Refinamiento del modelo estructural

El refinamiento de una estructura cristalina consiste en minimizar la diferencia entre el difractograma experimental y el difractograma calculado, utilizando un modelo estructural de partida muy semejante a la estructura real del compuesto, es decir, un modelo que nos proporcione aproximadamente las posiciones de los átomos en la celda unitaria, las ocupaciones y los factores térmicos.

Para llevar a cabo tal efecto, es necesario disponer de un buen método. Entre 1964 y 1966, el Dr. Hugo M. Rietveld desarrolló el llamado **método de Rietveld** [Rietveld, 1969], [Young, *et al*, 1977], el cual fue concebido inicialmente como un sistema para refinar estructuras cristalinas a partir de los datos de polvo obtenidos mediante la difracción de neutrones. Posteriormente, el método se ha modificado para tratar un amplio espectro de problemas con datos de DRX. Hoy en día el método de Rietveld ha demostrado ser superior a cualquier otro

método creado para los mismos fines, como los basados en la separación de picos independientes o en el uso de las intensidades integradas de los grupos de picos solapados.

§ 1.3 El Método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Existen una gran cantidad de programas de software que usan este método, entre los cuales están: DBWS [Young & Wiles, 1982], POWSIM [Jansen, *et al*, 1993], GSAS [Larson & Dreele, 2000], FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2006], entre otros. En este trabajo de tesis usaremos FULLPROF, dado que el manejo de este programa presenta varias ventajas con respecto a otros, como por ejemplo: la facilidad en el manejo de los datos de entrada, la compatibilidad con otros programas, etc.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (1.10)$$

donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de una gran cantidad de parámetros, entre los que destacan los factores de estructura $|F_k|^2$, cuyos valores son calculados del modelo estructural. **Para los detalles del método de Rietveld remitirse al anexo 1.**

En esencia, el método de Rietveld no es más que un proceso de mínimos cuadrados no lineal con un número elevado de parámetros. Por tal motivo, fácilmente puede caer en falsos mínimos o divergir, lo que hace que su aplicación no sea sencilla y requiera del seguimiento de una cuidadosa estrategia, de la cual hablaremos en el capítulo 2.

§ 1.4 Materiales Microporosos Moleculares

En este trabajo de tesis, estamos interesados en aplicar las metodologías descritas en las secciones anteriores a materiales microporosos. De acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un material microporoso es aquel que posee poros con diámetros libres menores a 2nm. Si esos poros se extienden infinitamente en una dirección entonces se les llama canales. Esas pequeñas dimensiones de los poros y canales hacen que los sólidos microporosos tengan superficies que pueden llegar a ser mayores a 1500m² por cada gramo de sólido. Áreas superficiales tan extensas les proporcionan gran capacidad para absorber fluidos.

El interés en trabajar sobre materiales microporosos, es motivado por su potencial aplicación para el almacenamiento de hidrogeno y otras pequeñas moléculas de importancia en materia energética. En este sentido los sólidos moleculares formados por metales de transición ofrecen importantes posibilidades. De particular importancia dentro de éstos, se encuentran los análogos del azul de Prusia, los cuales han atraído en los últimos años la atención de la comunidad científica internacional no solo por sus propiedades como compuestos microporosos, sino por sus promisorias aplicaciones como magnetos moleculares con temperaturas críticas cercanas a la temperatura ambiente [Dujardin & Mann, 2004], [Okoshi & Hashimoto, 2001].

Pertencientes a los análogos del azul de Prusia están los Hexacianometalatos, los cuales son el objeto de estudio de esta tesis. Estos se forman a partir de un arreglo tridimensional de cadenas $M_i-C\equiv N-M_e$, donde M_i y M_e son en metal interno y el metal externo respectivamente. El metal interno enlazado al carbono se encuentra siempre formando octaedros $[T_i^{n+}(CN)_6]^{6-n}$,

mientras que el metal externo puede estar coordinado tetraédricamente u octaédricamente y en su primera esfera de coordinación, además de átomos de nitrógeno puede haber moléculas de agua.

Es interesante señalar, que el origen de la microporosidad en los hexacianometalatos que poseen el catión externo coordinado octaédricamente se debe principalmente a vacancias sistemáticas de los grupos $[T_i^{n+}(CN)_6]^{6-n}$. Por otro lado, el origen de la microporosidad en los compuestos con metal externo coordinado tetraédricamente es consecuencia del arreglo tridimensional. En este último caso los poros pueden llegar a ser considerablemente grandes [Gravereau, *et al*, 1982].

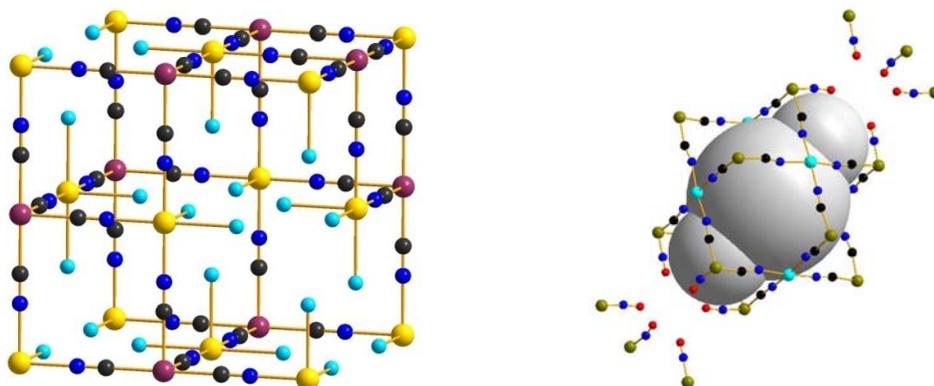


Figura 1.5 Materiales microporosos.

En las cavidades se pueden acomodar iones para lograr el balance de carga, los cuales son intercambiables. También puede haber especies adsorbidas, como por ejemplo: agua, hidrógeno, metano, etc. Los enrejados que se forman poseen propiedades zeolíticas, es decir, son capaces de desorber sin degradarse y el material microporoso resultante puede adsorber de manera reversible [Balmaseda, 2003].

En aquellos hexacianometalatos cuya porosidad se genera a partir de vacancias, las paredes de las cavidades se forman por metales externos que tienen incompleta su esfera de coordinación. Estos centros metálicos conforman la superficie interna de los poros creando un gradiente de campo eléctrico local, lo que favorece la presencia de un potencial electrostático dentro de la

cavidad, y por lo tanto estos sólidos tienen la capacidad de comportarse como matrices porosas.

A pesar de sus prominentes propiedades, los hexacianometalatos han recibido relativamente poca atención como prototipos de materiales moleculares microporosos. La información disponible en la literatura es dispersa, por ejemplo en el caso de los hexacianocobaltatos, los primeros reportes datan de finales de la década de los 50's [Ferrari & Tani, 1959]. Los estudios más profundos se reportan en las dos décadas siguientes, en donde aparecen los primeros estudios como tamices moleculares [Boxhoorn, *et al*, 1985]. En la última década del siglo XX aparecen los primeros trabajos profundos desde el punto de vista cristalográfico [Mullica, *et al*, 1994].

Quizás las razones por las cuales estos materiales no han sido explorados aun como adsorbentes y tamices están relacionadas con su estabilidad, la cual es ciertamente mas baja que la de las zeolitas y carbones. Sin embargo, en gran parte de los procesos de adsorción y separación no se requieren altas temperaturas y los hexacianometalatos ofrecen la posibilidad de combinar superficies muy parecidas a las de los carbones con topologías de canales típicas de las zeolitas. Esta combinación es muy útil en un sinnúmero de procesos de separación, en los que la alta polaridad de las superficies de las zeolitas y la heterogeneidad topológica de los canales de los carbones son indeseables.

CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo abordaremos esencialmente tres aspectos: primeramente haremos una descripción de la técnica y los reactivos empleados para la preparación de las muestras, después hablaremos de los detalles relativos a la adquisición de los datos experimentales, tanto para DRX como para otras técnicas complementarias. Finalmente platicaremos sobre los programas de software empleados en el procesamiento de los datos de DRX, así como de las estrategias seguidas en la determinación y refinamiento estructural.

§ 2.1 Preparación de las Muestras

Los materiales moleculares son el resultado del ensamblaje de bloques moleculares, por lo que sus propiedades están determinadas tanto por la manera en que dichos bloques se ensamblan, como por las propiedades específicas de las subunidades. Por lo tanto es necesario disponer de un método que nos permita obtener muestras con un buen orden cristalino.

Un método que satisface este requisito es el llamado **método de inmición**, el cual consiste en poner en contacto dos soluciones inmiscibles que contienen las sustancias de interés. En la interface comienzan a crecer lentamente los cristales y cuando estos llegan a un tamaño crítico se precipitan por la acción de la gravedad, obteniéndose de esta manera un fino precipitado policristalino.

Las muestras obtenidas para ser estudiadas en este trabajo de tesis fueron preparadas por este método, siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Por un lado se preparó una solución de agua saturada en butanol conteniendo al hexacianometalato (anión complejo), y por otro lado se preparó una solución de

butanol saturado en agua conteniendo acetato del catión de interés. La ecuación general de las síntesis realizadas es la siguiente:



donde:

a, b, x son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

$M_i = Ru, Os$.

$M_e = Co, Ni, Cu, Zn$.

p es la cantidad de carga negativa del hexacianometalato (anión complejo).

q es la cantidad de carga positiva del catión de interés.

2. Se colocaron estas soluciones en un tubo de ensaye, quedando abajo la solución que contiene al hexacianometalato por ser la mas densa.
3. Se comenzaron a formar en la interface los cristales de interés, pero debido a la baja solubilidad del acetato en su respectiva solución fue necesario un enriquecimiento progresivo de ésta hasta agotar al hexacianometalato (reactivo limitante).
4. Cuando los cristales llegaron a un tamaño crítico, se precipitaron por acción de la gravedad, obteniéndose de esta manera un fino polvo policristalino en el fondo del tubo de ensaye, el cual se separó por centrifugado y filtración.
5. Una vez obtenidos los polvos policristalinos, fueron lavados con agua destilada varias veces para eliminar impurezas. Después se dejaron secar al aire y temperatura ambiente hasta llegar a un peso constante.

§ 2.2 Adquisición de los Datos Experimentales

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas usando las siguientes técnicas experimentales:

- DRX.

- Espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EED).
- Análisis termogravimétrico (TG).
- Espectroscopía infrarroja (IR).
- Espectroscopía Mössbauer.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para todas las muestras, los patrones de DRX fueron tomados usando un difractómetro Bruker D8 Advance (ver figura 2.1a), con radiación $K\alpha$ Cu ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) en un goniómetro HZG-4, equipado con un generador Enraf-Nonius Diffractis 581 y un monocromador de grafito. Se utilizó la geometría de Bragg-Brentano, como se muestra en la figura 2.1b. En esta geometría la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado.

Fig. 2.1 Difractómetro usado para adquisición de los patrones de DRX.



Fig. 2.1a Difractómetro Bruker D8 Advance.

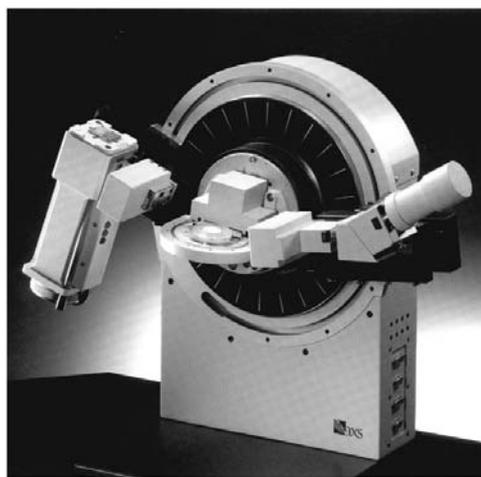


Fig. 2.1b Geometría Bragg-Brentano.

El Intervalo angular se midió hasta ángulos tan altos como fue posible, con el objetivo de obtener valores térmicos confiables. Así mismo se ajustaron el paso angular y el tiempo de medición en cada paso, de tal manera que la calidad de los datos obtenidos fuera la mejor posible para el refinamiento estructural. Las condiciones experimentales usadas para cada muestra quedan resumidas en la siguiente tabla:

| Muestra | Rango angular 2θ ($^{\circ}$) | Paso angular ($^{\circ}$) | Pico principal (cuentas) |
|---|---|--------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 80 | 0.025 | 6538 |
| $\text{CoK}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 5032 |
| $\text{CoK}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 8811 |
| $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 80 | 0.025 | 8384 |
| $\text{NiK}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 10118 |
| $\text{NiK}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 9415 |
| $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 80 | 0.025 | 8587 |
| $\text{CuK}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 10 – 80 | 0.025 | 5182 |
| $\text{CuK}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 10 – 80 | 0.025 | 6014 |
| $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 80 | 0.025 | 4138 |
| $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 10362 |
| $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 5 – 100 | 0.025 | 10238 |

Tabla 2.1 Condiciones experimentales para los patrones de DRX de las diferentes muestras.

En esta parte necesito introducir una descripción breve de la adquisición de datos experimentales correspondientes a las técnicas complementarias, pero no tengo esa información.

§ 2.3 Aspectos de la Resolución y Refinamiento Estructural

En esta sección se hablará de los programas de software empleados en la resolución y el refinamiento de las estructuras cristalinas trabajadas en esta tesis. Así mismo, se expondrán las estrategias seguidas para lograr tal fin.

§ 2.3.1 Programas de software empleados para el procesamiento de los datos de DRX

El primer paso para analizar un patrón DRX es el indexado y determinación de la celda unitaria. Este se llevó a cabo mediante los programas TREOR [Werner, *et al*, 1985] y DICVOL [Boultif & Louër, 1991]. Seguido de este paso, se realizó la asignación de los posibles grupos espaciales mediante la inspección de las ausencias sistemáticas observadas en los índices de Miller arrojados por estos programas.

En la parte de la determinación estructural se hizo uso dos paquetes: FULLPROF [Rodríguez–Carvajal, 2006] y SHELX [Sheldrick, 1997]. Cada uno de ellos incorpora un conjunto de programas que combinados forman una poderosa herramienta para la determinación estructural. Por un lado, FULLPROF permite usar el método de Le Bail [Le Bail, *et al*, 1988] para la extracción de las intensidades integradas, y simulated annealing para la determinación de posiciones atómicas. Por otro lado, SHELX resulta útil en el uso de métodos directos, método de Patterson [Giacovazzo, *et al*, 2002] para la determinación de posiciones atómicas de átomos pesados y síntesis de Fourier para completar la estructura.

Puesto que todas las muestras fueron obtenidas en forma de polvos, la información proporcionada por los difractogramas de DRX se encuentra fuertemente solapada, lo cual hace ideal el uso del método de Rietveld. Este método se encuentra implementado en numerosos programas, de los cuales se escogió FULLPROF por las siguientes razones:

- El archivo de entrada, en el cual es ingresada la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento, resulta más amigable que los correspondientes a otros programas.
- Admite la restricción de una gran cantidad de parámetros, como ángulos y distancias de enlace.
- Es compatible con varios programas auxiliares para complementar el análisis de la información, como por ejemplo: BONSTR, DMPLOT, SHELX, etc.

Finalmente, para la visualización de las estructuras obtenidas, se utilizó el programa DIAMOND [Branderburg & Putz, 2006]. Este programa presenta varias ventajas frente a otros creados para los mismos fines, ya que ofrece un extenso conjunto de funciones que permiten modelar fácilmente cualquier porción arbitraria de una estructura cristalina a partir de un conjunto básico de parámetros estructurales (celda, grupo espacial, posiciones atómicas).

§ 2.3.2 Estrategias para la determinación y el refinamiento estructural

El primer paso hacia la determinación estructural de las muestras a partir de datos de DRX en polvos es el indexado, es decir, la asignación de índices de Miller a cada uno de los principales máximos de difracción. Esto permite la obtención de los parámetros de celda. En seguida se indaga si existe un compuesto con estructura conocida que sea isoestructural con el compuesto que estamos analizando. Para ello se investiga en compuestos con estequiometría y parámetros de celda muy similares en la base de datos de compuestos inorgánicos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Si la búsqueda es exitosa, se toma la información estructural referida a dicho compuesto: grupo espacial, posiciones atómicas, factores térmicos y factores de ocupación de cada átomo. Esta información se introduce en el fichero de entrada del programa FULLPROF con la finalidad de realizar el refinamiento estructural por el método de Rietveld.

En caso de que la búsqueda no tenga éxito, entonces es necesaria la asignación del grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas y la información estructural *a priori*. Esta información se introduce en el fichero de entrada del programa FULLPROF, con el objetivo de hacer uso del método de Le Bail para extraer los factores de estructura correspondientes y efectuar un ajuste preliminar de los parámetros del fondo, del perfil, de la celda unitaria y de asimetría. En esta etapa es muy común que se obtenga más de un grupo espacial, y entonces se debe realizar el paso anterior en paralelo con todos los posibles grupos.

Los factores de estructura obtenidos del ajuste del perfil total se utilizan como datos de entrada en el programa SHELX de determinación estructural. Este se ejecuta en el modo métodos directos y método de Patterson para obtener las posiciones de algunos átomos, principalmente los más pesados. Esta información es visualizada con la ayuda del programa DIAMOND para analizar las soluciones propuestas en cuanto a multiplicidad de cada posición atómica, distancias, ángulos de enlace y esfera de coordinación. En base a esta información se pueden aceptar o rechazar las posibles posiciones atómicas propuestas por el programa.

Una vez encontrado un conjunto de posiciones atómicas aceptable, se introduce en el programa FULLPROF para efectuar un refinamiento de las mismas por el método de Rietveld. Las posiciones atómicas ya refinadas son ingresadas al fichero de entrada del programa SHELX, para correrlo en el modo de síntesis de Fourier y extraer las posiciones de los átomos restantes.

Se acude otra vez al programa FULLPROF para adicionar las posiciones de los nuevos átomos y refinar las mismas. Este proceso es iterativo hasta que se determina completamente la estructura.

Analizando las figuras de mérito (R_{exp} , R_{wp}), el índice de bondad del refinamiento(S), visualizando el ajuste del patrón de DRX y la estructura en general podemos decidir si nuestra estructura está determinada completamente o no. Un factor R_{wp} alto o una esfera de coordinación incompleta, significan que faltan átomos por agregar al modelo, y en este caso debemos acudir a la síntesis de Fourier para encontrar las posiciones de los átomos faltantes.

Una forma complementaria de encontrar las posiciones atómicas, es mediante simulated annealing implementado en el programa FULLPROF. Este método presenta la ventaja de no requerir ninguna información estructural *a priori*. Sin embargo, requiere de mucha sutileza para encontrar un esquema de templado adecuado al problema particular que se está trabajando y su éxito depende en gran medida de las restricciones que se impongan a las posiciones de los átomos. Por tal motivo, simulated annealing, resulta útil sobretodo en las etapas de finales de la determinación estructural, en donde juega un papel equivalente a la síntesis de Fourier.

A pesar de que los principios del método de Rietveld son relativamente sencillos, como lo vimos en el capítulo 1, el uso de la técnica requiere algo de experiencia. Esto es debido principalmente al hecho de que este método usa un ajuste de mínimos cuadrados no lineal con un número elevado de parámetros, y como cualquier técnica de búsqueda local, fácilmente puede caer en falsos mínimos o divergir. Es por ello que la estrategia de refinamiento debe ser

cuidadosamente estudiada. Para tal efecto, fueron seguidas las siguientes recomendaciones generales:

- Se inició con el método de descomposición de patrones de Le Bail, en el cual solo se refinaron los parámetros del fondo, del perfil, de la celda y de asimetría. Una vez refinados estos parámetros, fueron fijados para trabajar solamente con los parámetros atómicos en la etapa del refinamiento Rietveld.
- Se impusieron restricciones en las distancias de C-N y algunas otras que así lo necesitaron, tomando en cuenta los valores reportados en la literatura y los resultados de IR. Al no tener en cuenta estas restricciones se obtuvieron distancias y ángulos sin sentido físico, sin que ello mejorara la calidad del ajuste.
- En la etapa de refinamiento de parámetros atómicos, primero fueron refinados aquellos que afectan mas fuertemente al residuo y después aquellos que solo contribuyen ligeramente.
- Cuando un parámetro tenía fluctuaciones irrealistas de un ciclo de refinamiento a otro, fue fijado a un valor razonable y refinado en las etapas finales.
- En todos los casos, fue esencial observar después de cada ciclo de refinamiento la grafica de los patrones calculado y experimental, esto con el objetivo de detectar errores en el modelo.

CAPÍTULO 3
RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA
ESTRUCTURA CRISTALINA EN
HEXACIANOFERRATOS (II)

CAPÍTULO 3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN HEXACIANO FERRATOS (II)

Los hexacianometalatos en general son una familia de materiales muy estudiados, dadas sus singulares características y su amplia disponibilidad. Sin embargo, todavía hay varios miembros de esta familia que han sido poco explorados y su caracterización estructural está aún por hacerse. Motivo por el cual se dedicarán los siguientes dos capítulos de la tesis a la resolución y el refinamiento estructural de algunos elementos pertenecientes a esta familia.

En este capítulo se resuelven y refinan las estructuras cristalinas de cuatro hexacianometalatos pertenecientes a la familia del hierro (II): $M_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$, donde $M = Co, Ni, Cu$ y Zn . Para la resolución se hizo uso del conjunto de herramientas y estrategias descritas en el capítulo 2. En la parte del refinamiento estructural se empleó el método de Rietveld asistido por un conjunto de restricciones y ligaduras impuestas a partir de información reportada para compuestos análogos, así como de datos espectroscópicos.

§ 3.1 Información Proporcionada por Técnicas Experimentales Complementarias

En esta sección se presentan de manera resumida los resultados de análisis termogravimétrico (TG), espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía Mössbauer. La información proporcionada por dichas técnicas resulta de gran utilidad tanto en la resolución como en el refinamiento de las estructuras cristalinas, ya que los resultados de todas las técnicas experimentales deben de estar en completo acuerdo.

§ 3.1.1 Análisis termogravimétrico (TG)

La figura 3.1 muestra los resultados de las curvas TG para todos los compuestos estudiados en este capítulo.

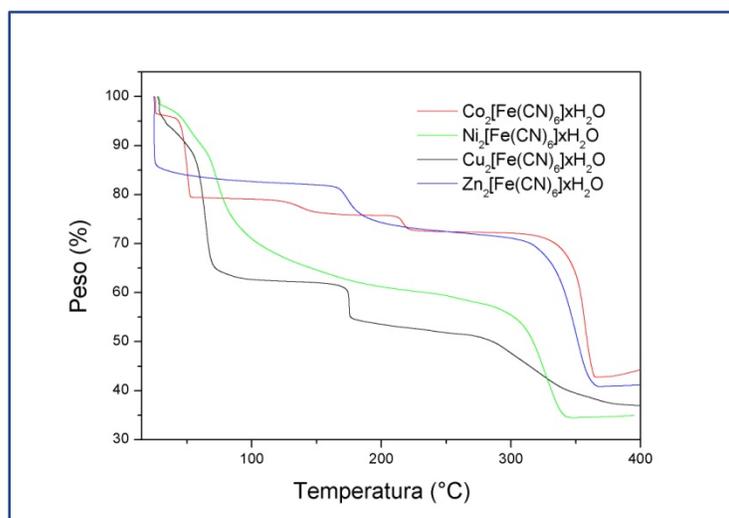


Figura 3.1 Curvas TG para los hexacianoferratos estudiados.

§ 3.1.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

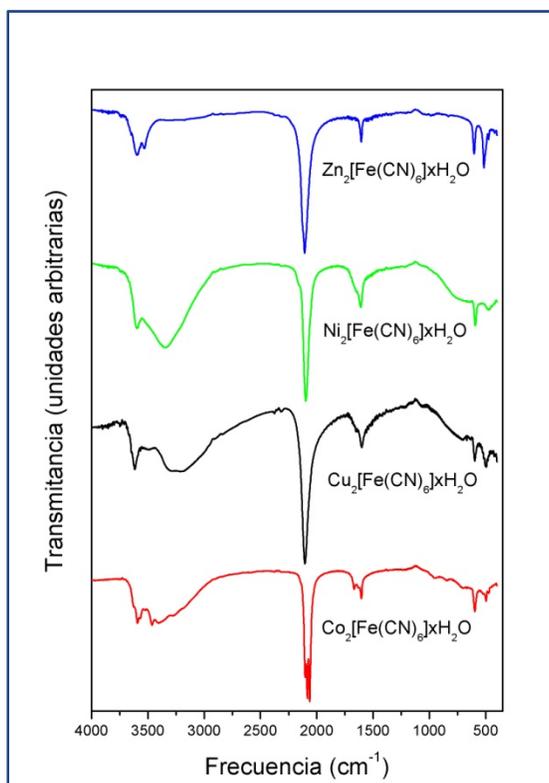


Figura 3.2 Bandas de vibración para los hexacianoferratos estudiados.

§ 3.1.3 Espectroscopía Mössbauer

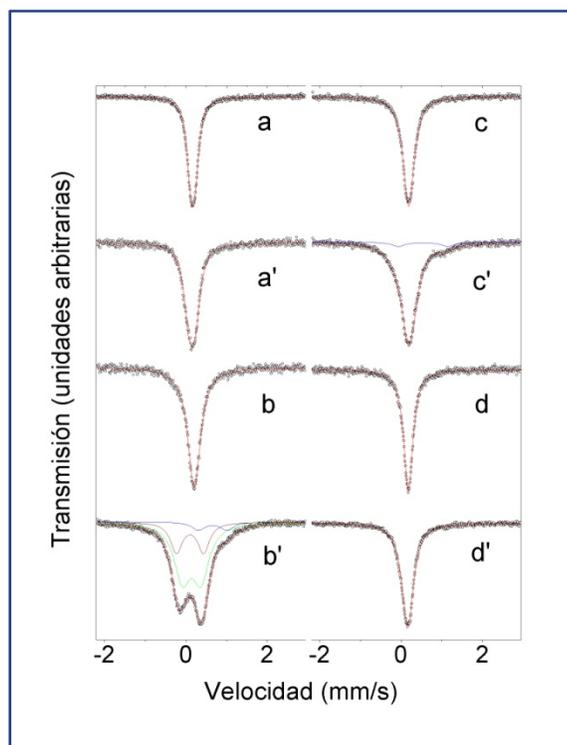


Figura 3.3 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para los hexacianoferratos estudiados.

§ 3.2 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Cobalto

Mediante un análisis de EDD se pudo determinar que la muestra es pura, dado que no se encontraron residuos de los reactivos empleados para su síntesis. EDD, también permitió una estimación de las relaciones atómicas entre los centros metálicos, encontrándose aproximadamente 2Co:1Fe, lo cual concuerda con la fórmula química deducida a través de la ecuación de síntesis: $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, **en lo adelante Co-Fe**.

El indexado se llevó a cabo usando los programas TREOR y DICVOL. Se comenzó una búsqueda de los parámetros de celda en los sistemas cristalinos de más alta simetría (cúbico, tetragonal, hexagonal y ortorrómbico), dejando para el último los sistemas monoclinico y

triclínico. Dado que no fue posible encontrar solución alguna en esta primera etapa, se optó por recurrir al sistema monoclinico, encontrándose una gran cantidad de soluciones. Fue entonces necesario efectuar un cuidadoso proceso de reducción de posibilidades tomando en cuenta las figuras de mérito, volumen de la celda unitaria y sentido físico de la solución propuesta.

Finalmente, la celda que mejor cumplió con los requerimientos fue: $a=14.81 \text{ \AA}$, $b=9.37 \text{ \AA}$, $c=11.7 \text{ \AA}$, $\beta=92.36^\circ$. Esta información fue ingresada en el fichero de entrada del programa FULLPROF, con el objeto de efectuar una extracción de las intensidades integradas por el método de Le Bail, refinando para ello el cero instrumental, los parámetros de fondo, de perfil de pico, de celda unitaria y de asimetría. Para llevar a cabo esto, se usó el grupo espacial más general del sistema monoclinico, se modelo el fondo mediante interpolación lineal entre un conjunto de puntos con alturas refinables y se utilizó la función pseudo-voigt para describir el perfil de pico.

Seguido del refinamiento Le Bail, se efectuó una búsqueda de los posibles grupos espaciales, usando como principal criterio las ausencias sistemáticas. Los grupos espaciales encontrados fueron: $P2/m$ y $P2_1/m$, ambos centrosimétricos. En tabla 3.1 y figura 3.4 se resumen los detalles de dicho refinamiento.

| | $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
|--------------------------------------|---|
| <u>Celda unitaria</u> | |
| Sistema cristalino | Monoclinico |
| Posibles grupos espaciales | $P2/m$, $P2_1/m$ |
| Parámetros de celda (\AA) | $a=14.8122(7)$ $b=9.3682(6)$ $c=11.7001(1)$ $\beta=92.3604^\circ(3)$ |
| Volumen (\AA^3) | 1622.03(4) |
| <u>Refinamiento Le Bail</u> | |
| <i>Figuras de mérito</i> | |
| Rexp | 4.29 |
| Rwp | 5.76 |
| RB | 0.03 |
| S | 1.34 |

Tabla 3.1 Información cristalográfica de las estructura Co-Fe.

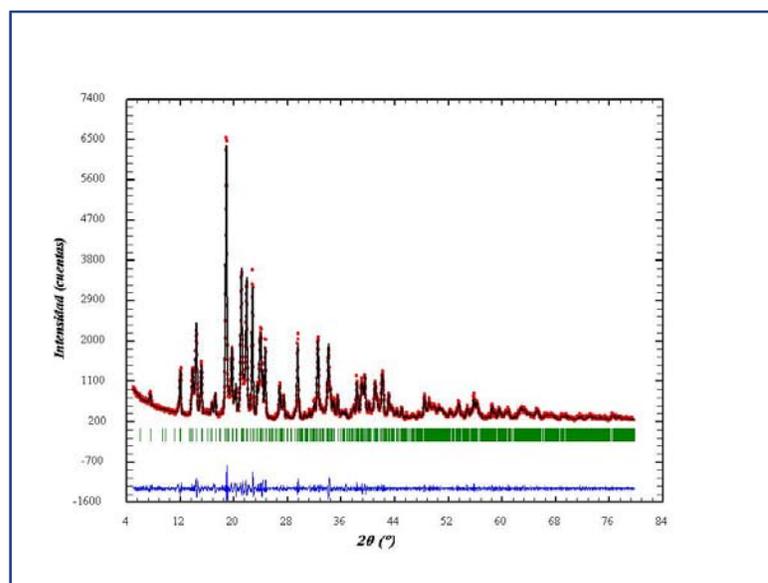


Figura 3.4 Refinamiento Le Bail para la estructura Co-Fe.

En la figura 3.4 podemos apreciar la extracción de las intensidades integradas a partir de método de Le Bail para la estructura Co-Fe. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra es el patrón calculado y la línea azul es la diferencia de los dos anteriores.

Hasta el momento no ha sido posible la determinación de los parámetros atómicos. Sin embargo, sabemos de TG que hay aproximadamente 10 moléculas agua por unidad fórmula, lo que conduce a suponer que se trata de una estructura porosa.

§ 3.3 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferratos (II) de Níquel y Cobre

§ 3.4 Resolución y Refinamiento de Hexacianoferrato (II) de Zinc

Los hexacianometalatos de los metales de transición usualmente son encontrados en coordinación octaédrica [Ludi & Gudel, 1973]. Sin embargo, el zinc es la excepción. Se ha reportado en muchos casos Zn^{2+} cristalizando en el sistema hexagonal [Gravereau, et al, 1982], [Garnier & Gravereau, 1983] coordinado tetraédricamente con cuatro nitrógenos de los ligandos $C\equiv N$. Tal coordinación ofrece una relativamente alta estabilidad térmica de esos materiales y también brinda interesantes topologías de poro, ya que ambos centros metálicos tienen saturada su esfera de coordinación con átomos del grupo $C\equiv N$.

El hexacianoferrato de zinc, quien es el objeto de estudio de esta sección, se encontró que también cristaliza en el sistema hexagonal en coordinación tetraédrica, pero en este caso esta coordinado con tres nitrógenos del grupo $C\equiv N$ y un oxígeno de la molécula de agua. Veamos a continuación los detalles.

§ 3.4.1 Determinación estructural de hexacianoferrato de zinc

Previa a la determinación estructural, se realizó un análisis mediante EDD para determinar el grado de pureza de la muestra. Los resultados mostraron que no quedaron residuos de los reactivos empleados, ni tampoco algún contaminante, además se pudo establecer una relación aproximada entre los metales de $2Zn:1Fe$, en completo acuerdo con lo esperado. De esta forma la ecuación química es: $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$, **en lo adelante Zn-Fe**.

El indexado se llevo a cabo mediante el programa DICVOL tomando los primeros 21 picos del difractograma. Se encontró, con figuras de merito $M(21)=103$ y $F(21)=87$, que Zn-Fe tiene una celda unitaria dimensiones $a=b=7.59 \text{ \AA}$, $c=5.74 \text{ \AA}$, en el sistema cristalino Hexagonal. Dada las excelentes figuras de merito, resultó casi evidente que la celda asignada es la correcta.

Esta información fue utilizada en el fichero de entrada del programa FULLPROF, a fin de refinar por el método de Le Bail el cero instrumental, el fondo, los parámetros de perfil de

pico, de celda y de asimetría. El fondo fue modelado usando interpolación lineal entre un conjunto de puntos con alturas refinables. Para el ajuste de perfil de pico se usó la función pseudo-voigt.

Una vez refinados estos parámetros, se efectuó una búsqueda mediante ausencias sistemáticas de los posibles grupos espaciales. Se encontraron 8 resultados, de los cuales 5 fueron no centrosimétricos (P3, P312, P321, P3m1, P31m) y 3 fueron centrosimétricos (P-3, P-31m, P-3m1). Tomando en cuenta la multiplicidad de cada grupo espacial, se optó por empezar la determinación estructural con los grupos centrosimétricos.

Se efectuó la extracción de intensidades en paralelo para los grupos seleccionados. Esta información fue ingresada en el fichero de entrada del programa SHELX para correrlo en el modo de método de Patterson. El único grupo espacial que nos arrojó posiciones atómicas con sentido físico fue el P-3. Esta primera etapa de localización de átomos no proporcionó las posiciones iniciales para los centros metálicos. Con esta información en mano comenzamos el refinamiento Rietveld en el Programa FULLPROF.

En una segunda etapa de búsqueda de posiciones atómicas, se encontraron mediante síntesis de Fourier nuevas posiciones. Mediante la visualización de las mismas en el programa DIAMOND y efectuando un análisis cuidadoso, se pudo determinar que pertenecían a los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Estas fueron añadidas al fichero de entrada del programa FULLPROF para ser refinadas.

Al incluir estas nuevas posiciones, las intensidades de del patrón calculado se aproximaron significativamente al patrón experimental. Fue entonces necesaria la restricción de las distancias Fe-C y C-N dentro de un cierto intervalo, tomando en cuenta los resultados reportados para compuestos análogos []. Al no tener en cuenta estas restricciones se obtuvieron distancias sin sentido físico.

§ 3.4.1 Refinamiento de hexacianoferrato de zinc

El refinamiento de este modelo estructural condujo a un buen ajuste del patrón calculado al experimental. Sin embargo, de los análisis de TG, se sabía que debería haber un poco más agua de la calculada, por lo que se procedió a una nueva síntesis de Fourier, cuyo resultado arrojó una nueva posición atómica muy cercana a la del agua ya incluida, por lo que se pudo deducir que se trataba de agua enlazada por puentes de hidrógeno.

La inclusión de esta molécula de agua, mejoró ligeramente las figuras de mérito del ajuste y estableció una concordancia total con los resultados de TG y otras técnicas experimentales complementarias, por lo que se pudo concluir que el modelo estaba terminado. Los resultados del refinamiento Rietveld quedan resumidos en la tabla 3.4 y figura 3.9.

| | Zn ₂ [Fe(CN) ₆]·xH ₂ O |
|------------------------------------|--|
| <u>Celda unitaria</u> | |
| Grupo espacial | P-3 |
| Parámetros de celda (Å) | a=b=7.5804(7) c=5.7367(1) γ=120° |
| Volumen (Å ³) | 285.48(3) |
| Z | 1 |
| <u>Refinamiento</u> | |
| Reflexiones | 43 |
| Distancias restringidas | 2 |
| <i>Parámetros refinados</i> | |
| de perfil | 9 |
| estructurales | 18 |
| <i>Figuras de mérito</i> | |
| R _{exp} | 7.49 |
| R _{wp} | 12.00 |
| RB | 3.36 |
| S | 1.60 |

Tabla 3.4 Refinamiento Rietveld para Zn-Fe.

Se refinaron 9 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros celda, forma, asimetría y orientación preferencial) y 18 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación), obteniendo figuras de mérito R_{exp}=7.49, R_{wp}=12.00 y S=1.60.

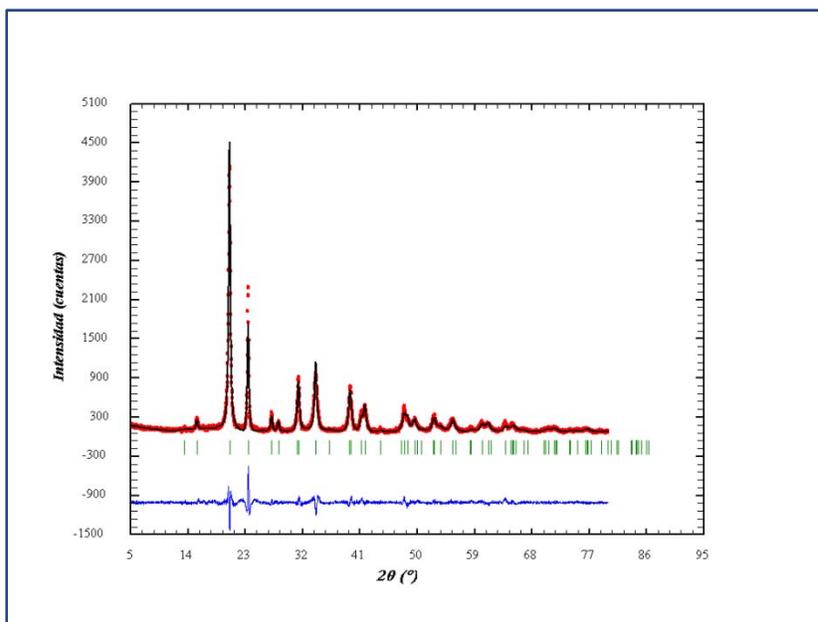


Figura 3.9 Ajuste por el método de Rietveld para Zn-Fe.

Refinamiento por el método de Rietveld para Zn-Fe. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra es el patrón calculado y la línea azul es la diferencia de los dos anteriores.

La tabla 3.5 nos muestra los detalles estructurales para Zn-Fe. Mediante el método de Patterson se ubicaron los centros metálicos, quedando el átomo de hierro en el sitio 1a (0,0,0) y el átomo de zinc en el sitio 2d ($1/3, 2/3, 0.40$). Las posiciones de carbono nitrógeno y oxígeno fueron encontradas por síntesis de Fourier. En este modelo las ocupaciones fueron fijadas a la ocupación máxima para el sitio correspondiente, excepto para el oxígeno O2, que corresponde al agua zeolítica.

| Estructura | Sitio | x | y | z | Biso | Occ |
|---|-------|-----------|-----------|-----------|---------|----------|
| Zn₂[Fe(CN)₆]·2.9H₂O | | | | | | |
| Fe | 1a | 0 | 0 | 0 | 2.44(6) | 0.1667 |
| Zn | 2d | 0.3333 | 0.6667 | 0.3988(8) | 3.63(5) | 0.3333 |
| C | 6g | 0.1132(4) | 0.2544(1) | 0.1778(3) | 2.15(1) | 1 |
| N | 6g | 0.2275(7) | 0.3727(2) | 0.3011(3) | 2.15(1) | 1 |
| O1 | 2d | 0.3333 | 0.6667 | 0.7656(1) | 3.55(9) | 0.3333 |
| O2 | 6g | 0.1510(3) | 0.4903(3) | 0.7999(5) | 1.91(1) | 0.157(1) |

Tabla 3.5 Detalles estructurales para Zn-Fe.

La figura 3.10a muestra la coordinación de los centros metálicos. Por un lado el hierro se encuentra coordinado octaédricamente con 6 carbonos de los ligandos C≡N, mientras que el zinc está en coordinación tetraédrica con tres de nitrógenos y un oxígeno, lo que provoca que el tetraedro se encuentre alargado (aproximadamente 0.07 Å) en la dirección del oxígeno. Es decir, el zinc tiene una interacción con los nitrógenos un poco mas fuerte de la que tiene con el oxígeno.

En la figura 3.10b podemos observar el acomodamiento atómico dentro de la celda unitaria ($a=b=7.58$ Å, $c=5.74$ Å, $vol=285.48$ Å³). Existen un total de dos átomos de zinc y uno de hierro, dando como resultado una unidad formula por celda. Dado que la distancia entre los metales es de 4.94 Å, no es suficiente para alojar al ligando C≡N, provoca que los ángulos de enlace Fe-C-N y Zn-N-C sean de 153.0 ° y 140.1 ° respectivamente.

Figura 3.10 Ambiente de coordinación de los centros metálicos y celda unitaria para Zn-Fe.

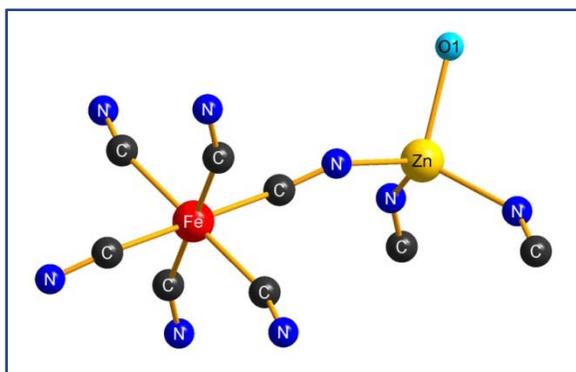


Figura 3.10a

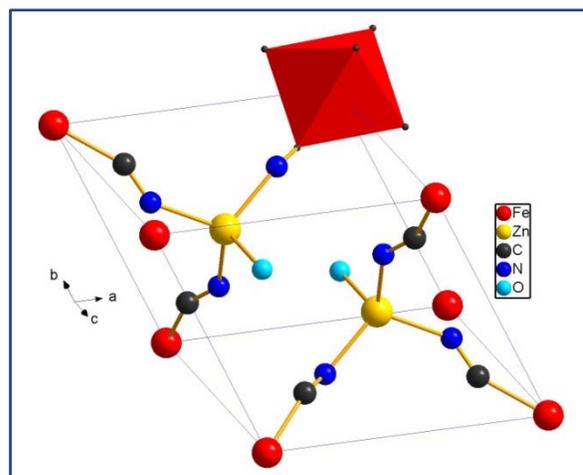


Figura 3.10b

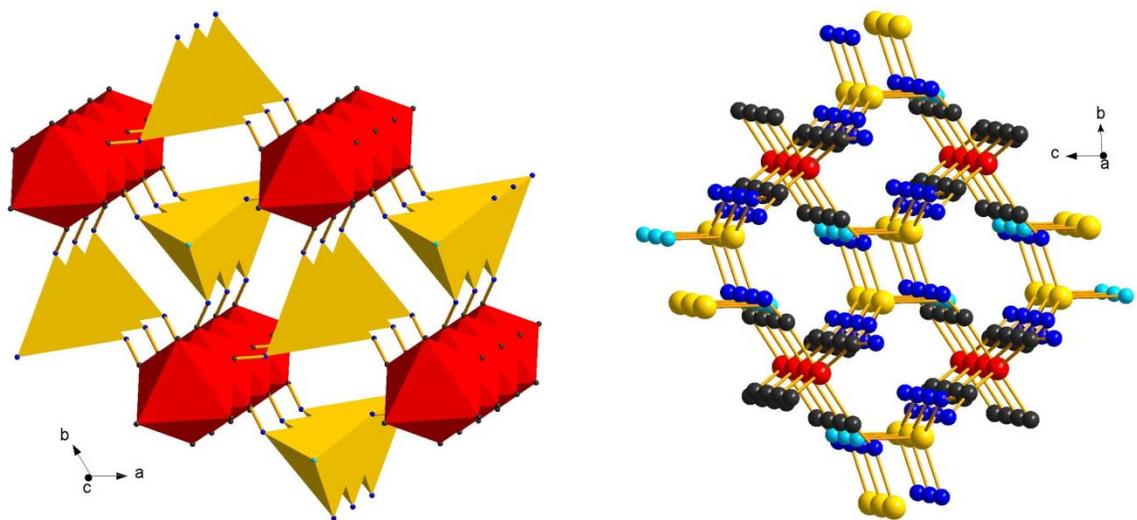


Figura 3.11 Enrejado poroso de la estructura Zn-Fe.

CAPÍTULO 4
RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA
ESTRUCTURA CRISTALINA EN
HEXACIANORUTENATOS (II) Y
HEXACIANOOSMATOS (II)

CAPÍTULO 4. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA EN HEXACIANORUTENATOS (II) Y HEXACIANOOSMATOS (II)

En este capítulo se estudia la estructura cristalina en hexacianorutenatos (II) y hexacianoosmatos (II) de cobalto, níquel, cobre y zinc.

| | CuK ₂ [Os(CN) ₆]·xH ₂ O | CuK ₂ [Ru(CN) ₆]·xH ₂ O |
|------------------------------------|---|---|
| <u>Celda unitaria</u> | | |
| Grupo espacial | Pm-3m | Pm-3m |
| Parámetros de celda (Å) | a=10.285(7) | a=10.285(7) |
| Volumen (Å ³) | 1076.5(2) | 1076.5(2) |
| Z | 2 | 2 |
| <u>Refinamiento</u> | | |
| Reflexiones | 321 | 321 |
| Distancias restringidas | 2 | 2 |
| <i>Parámetros refinados</i> | | |
| de perfil | 28 | 28 |
| estructurales | 15 | 15 |
| <i>Figuras de mérito</i> | | |
| R _{exp} | 5.46 | 5.46 |
| R _{wp} | 10.66 | 10.66 |
| RB | 6.96 | 6.96 |
| S | 1.97 | 1.97 |

| Estructura | sitio | x | y | z | Biso | Occ |
|--|-------|-----|-----|-----------|---------|-----------|
| CuK₂[Ru(CN)₆]·xH₂O | | | | | | |
| Cu1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 3.78(2) | 0.0208 |
| Cu2 | 3c | 0 | 0.5 | 0.5 | 2.77(1) | 0.0625 |
| Ru1 | 3d | 0 | 0 | 0.5 | 1.25(3) | 0.0313(2) |
| Ru2 | 1b | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.05(5) | 0.0104(8) |
| C1 | 6e | 0 | 0 | 0.3125(6) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| N1 | 6e | 0 | 0 | 0.2125(5) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| C2 | 12h | 0 | 0.5 | 0.2125(5) | 2.97(4) | 0.1250(7) |
| N2 | 12h | 0 | 0.5 | 0.3215(3) | 2.97(4) | 0.1250(7) |
| C3 | 6f | 0.5 | 0.5 | 0.3125(4) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| N3 | 6f | 0.5 | 0.5 | 0.2345(3) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| K | 6e | 0 | 0 | 0.2515(3) | 4.12(6) | 0.0625(1) |
| O | 12h | 0 | 0.5 | 0.2145(3) | 4.12(6) | 0.1250(7) |
| CuK₂[Os(CN)₆]·xH₂O | | | | | | |
| Cu1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 3.78(2) | 0.0208 |
| Cu2 | 3c | 0 | 0.5 | 0.5 | 2.77(1) | 0.0625 |
| Os1 | 3d | 0 | 0 | 0.5 | 1.25(3) | 0.0313(2) |
| Os2 | 1b | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.05(5) | 0.0104(8) |
| C1 | 6e | 0 | 0 | 0.3125(6) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| N1 | 6e | 0 | 0 | 0.2125(5) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| C2 | 12h | 0 | 0.5 | 0.2125(5) | 2.97(4) | 0.1250(7) |
| N2 | 12h | 0 | 0.5 | 0.3215(3) | 2.97(4) | 0.1250(7) |
| C3 | 6f | 0.5 | 0.5 | 0.3125(4) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| N3 | 6f | 0.5 | 0.5 | 0.2345(3) | 2.97(4) | 0.0625(1) |
| K | 6e | 0 | 0 | 0.2515(3) | 4.12(6) | 0.0625(1) |
| O | 12h | 0 | 0.5 | 0.2145(3) | 4.12(6) | 0.1250(7) |

§ 3.3 Resolución y Refinamiento de Hexacianorutenato (II) y Hexacianoosmato (II) de Zinc.

Se ha encontrado que los hexacianoferratos (II) de zinc, $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ donde $A = Na, K$ y Cs , cristalizan en el sistema hexagonal R-3c [Gravereau, 1979], [Gravereau, 1982], [Garnier, 1983], [Garnier, 1984], mostrando una coordinación tetraédrica con cuatro átomos de nitrógeno del ligando $C \equiv N$.

Estos sólidos exhiben una estructura cristalina interesante debido a que su enrejado poroso tridimensional, se encuentra formado por la unión de poliedros FeC_6 y ZnN_4 a través de los grupos $C \equiv N$. De tal forma que se obtienen sólidos microporosos que presentan una alta estabilidad térmica, debido a que los centros metálicos tienen saturada su esfera de coordinación con átomos del ligando $C \equiv N$. El catión de intercambio A^+ y las moléculas de agua se encuentran localizadas en las cavidades elipsoidales resultantes del ensamblaje.

Con el objetivo de explorar la coordinación tetraédrica del zinc en otros hexacianometalatos, se sintetizaron $Zn_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ donde $M = Ru$ y Os , que son el objeto de estudio de esta sección.

Una caracterización preliminar por EED reveló que las muestras presentan solo pequeños residuos de los reactivos empleados para su síntesis, sin que ello afecte significativamente a los patrones de DRX. Así mismo, EED permitió estimar la relación atómica de los metales involucrados, encontrando una relación aproximada de $3Zn:2K$, $3Zn:2Ru$ y $3Zn:2Os$, lo cual concuerda con la fórmula química esperada.

En la etapa de indexado se encontró, con excelentes figuras de mérito, que Zn-Ru pertenece al sistema cristalino hexagonal, con parámetros de celda $a=b=12.85 \text{ \AA}$, $c=32.46 \text{ \AA}$. También se encontró que Zn-Os pertenece al mismo sistema, con parámetros de celda $a=b=12.86 \text{ \AA}$, $c=32.60 \text{ \AA}$.

Efectuando una comparación de los difractogramas de estas estructuras con el difractograma reportado para $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$ [Gravereau, 1979], se halló que son isoestructurales.

Previo al refinamiento estructural, se hizo un ajuste preliminar por el método de Le Bail tomando el grupo espacial reportado para dicha estructura (R-3c). El fondo fue refinado mediante interpolación lineal entre un conjunto de puntos con alturas refinables. Para el modelamiento del perfil de pico se usó la función pseudo-voigt.

§ 3.3.1 Refinamiento estructural por el método de Rietveld.

El modelo estructural del párrafo anterior nos proporcionó las posiciones iniciales de los átomos, los factores térmicos y de ocupación. Las distancias Ru-C, y C-N fueron restringidas a tomar valores dentro de cierto intervalo, considerando resultados reportados en la literatura para compuestos análogos [Gravereau, 1979], [Garnier, 1983]. Al no tener en cuenta dichas restricciones, el refinamiento convergía hacia distancias y ángulos sin sentido físico, sin que ello mejorara la calidad del ajuste, lo cual demuestra la necesidad de mantener las mismas.

Tanto los factores térmicos como de ocupación fueron refinados usando un orden de refinamiento para los átomos de carbono y nitrógeno de los grupos ciano y otro orden para los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, como lo podemos apreciar en la tabla 3.1

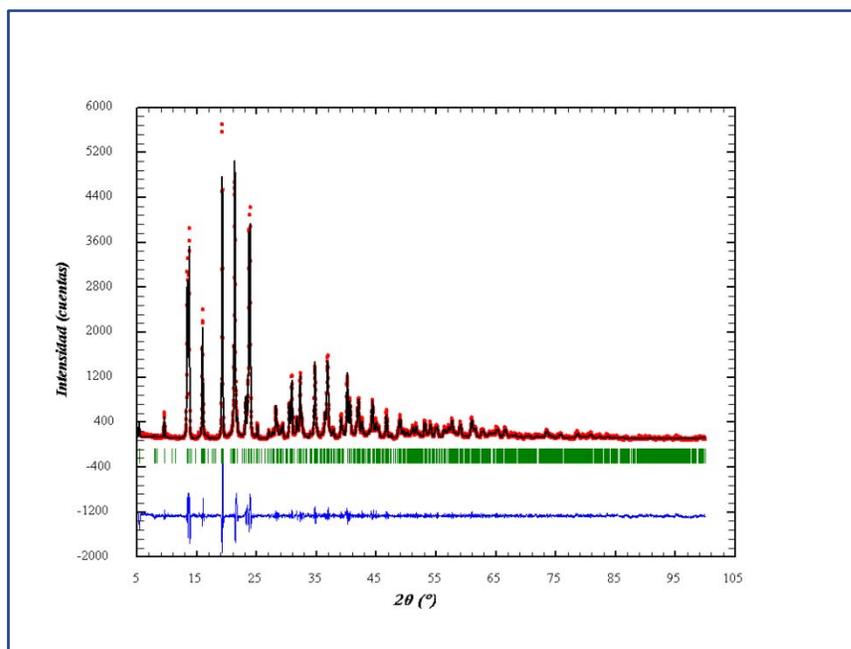
| Estructura | Sitio | x | y | z | Biso | Occ |
|---|-------|-----------|------------|-----------|----------|-----------|
| $Zn_3K_2[Ru(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$ | | | | | | |
| O | | | | | | |
| Zn | 18e | 0.2883(6) | 0 | 0.25 | 2.23(3) | 0.5 |
| Ru | 12c | 0 | 0 | 0.1466(8) | 1.72(6) | 0.3333 |
| C1 | 36f | 0.1090(6) | -0.0159(9) | 0.1837(2) | 1.95(2) | 1 |
| N1 | 36f | 0.1752(4) | -0.0340(1) | 0.2026(3) | 1.95(2) | 1 |
| C2 | 36f | 0.1396(4) | 0.1140(4) | 0.1156(6) | 1.95(2) | 1 |
| N2 | 36f | 0.2145(4) | 0.1910(2) | 0.0960(9) | 1.95(2) | 1 |
| K | 36f | 0.4433(2) | 0.1407(10) | 0.3582(3) | 10.34(4) | 0.3275(3) |
| O1 | 36f | 0.2597(7) | 0.2960(7) | 0.2834(2) | 11.85(5) | 0.2376(5) |
| O2 | 36f | 0.5325(9) | 0.2490(2) | 0.3485(6) | 11.85(5) | 0.3912(3) |

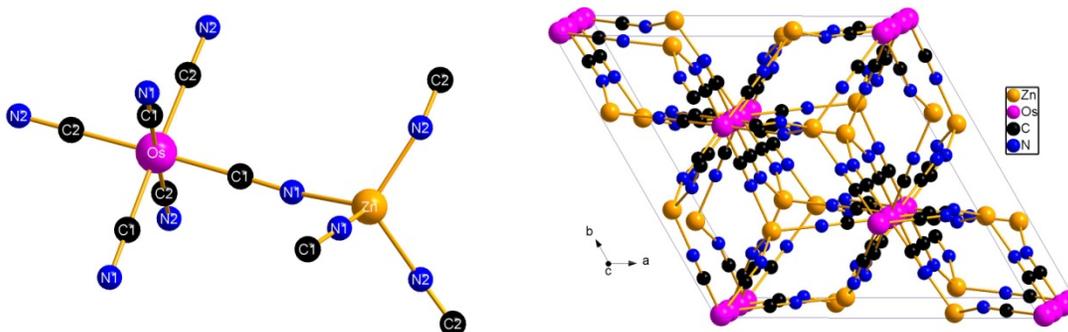
| | | | | | | |
|--|-----|-----------|------------|-----------|----------|-----------|
| O3 | 36f | 0.3513(1) | 0.3890(1) | 0.2137(5) | 11.85(5) | 0.1885(3) |
| Zn₃K₂[Os(CN)₆]₂·5H₂O | | | | | | |
| Zn | 18e | 0.2883(6) | 0 | 0.25 | 2.23(3) | 0.5 |
| Os | 12c | 0 | 0 | 0.1466(8) | 1.72(6) | 0.3333 |
| C1 | 36f | 0.1090(6) | -0.0159(9) | 0.1837(2) | 1.95(2) | 1 |
| N1 | 36f | 0.1752(4) | -0.0340(1) | 0.2026(3) | 1.95(2) | 1 |
| C2 | 36f | 0.1396(4) | 0.1140(4) | 0.1156(6) | 1.95(2) | 1 |
| N2 | 36f | 0.2145(4) | 0.1910(2) | 0.0960(9) | 1.95(2) | 1 |
| K | 36f | 0.4433(2) | 0.1407(10) | 0.3582(3) | 10.34(4) | 0.3275(3) |
| O1 | 36f | 0.2597(7) | 0.2960(7) | 0.2834(2) | 11.85(5) | 0.2376(5) |
| O2 | 36f | 0.5325(9) | 0.2490(2) | 0.3485(6) | 11.85(5) | 0.3912(3) |
| O3 | 36f | 0.3513(1) | 0.3890(1) | 0.2137(5) | 11.85(5) | 0.1885(3) |

En el modelo estructural, el átomo de rutenio se encuentra ubicado en el sitio 12c con ocupación de 1/3, mientras que el átomo de zinc se encuentra en el sitio 18e con ocupación de 1/2. Los ligandos carbono y nitrógeno están situados en la posición mas general de ese grupo espacial (36f) con ocupación unitaria. Por otro lado el potasio y las moléculas de agua son especies no coordinadas en la estructura, situadas en 36f dentro de los poros.

En la tabla 3.3, podemos apreciar los detalles más relevantes del refinamiento Rietveld. Fueron restringidas 8 distancias, se refinaron 11 parámetros de perfil y 37 estructurales. La bondad del ajuste oscila entre 1.4 y 1.7, lo cual es bastante aceptable dada la cantidad de parámetros refinados y la complejidad de las estructuras. La figura 4 muestra los patrones de DRX experimental y calculado.

| | Zn ₃ K ₂ [Ru(CN) ₆] ₂ ·5H ₂ O | Zn ₃ K ₂ [Os(CN) ₆] ₂ ·5H ₂ O |
|------------------------------------|---|---|
| <u>Celda unitaria</u> | | |
| Grupo espacial | R-3c | R-3c |
| Parámetros de celda (Å) | a=b=12.850(7) c=32.469(1) γ= 120° 4642.7(3) | a=b=12.850(7) c=32.469(1) γ= 120° 4642.7(3) |
| Volumen (Å ³) | 6 | 6 |
| Z | | |
| <u>Refinamiento</u> | | |
| Reflexiones | 843 | 843 |
| Distancias restringidas | 4 | 4 |
| <i>Parámetros refinados</i> | 28 | 28 |
| de perfil | 15 | 15 |
| estructurales | | |
| <i>Figuras de mérito</i> | 5.46 | 5.46 |
| Rexp | 10.67 | 10.67 |
| Rwp | 6.96 | 6.96 |
| RB | 1.95 | 1.95 |
| S | | |

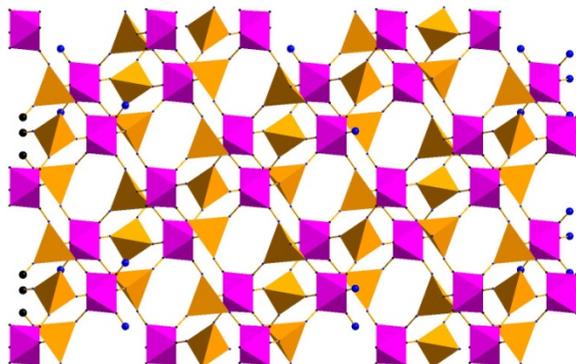




En la figura 5a podemos apreciar el ambiente de coordinación de los centros metálicos. El zinc se encuentra en coordinación tetraédrica enlazado con 4 átomos de nitrógeno a una distancia aproximada de 1.97 Å, formando ángulos N-Zn-N alrededor de 105.8° , mientras que el rutenio está en coordinación octaédrica con 6 átomos de carbono a una distancia aproximada de 1.91 Å formando ángulos C-Ru-C alrededor de 90° (para los detalles de ángulos y distancias ver la tabla 3.5). Por otro lado en la figura 5b se muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria y podemos notar la porosidad, que discutiremos a continuación:

§ 3.3.1 Topología del poro

La estructura cristalina de estos sólidos puede ser considerada como el ensamble, a través de los grupos $C\equiv N$, de octaedros MC_6 y tetraedros ZnN_4 para formar un enrejado poroso en tres dimensiones. Desde otro punto de vista, puede ser considerada como el ensamblaje del bloque molecular octaédrico $M(CN)_6$ enlazado por átomos de Zn a través del átomo de N en una coordinación tetraédrica, como se muestra en la figura 6.



El zinc se encuentra coordinado tetraédricamente con átomos nitrógeno en dos posiciones cristalográficas diferentes (ver tabla 5), esto causa que en el refinamiento las distancias Zn-N sean ligeramente distintas (Ver tabla 6), es decir, que el tetraedro se encuentra deformado. Este hecho y la diferencia del número de coordinación de los centros metálicos involucrados, conducen a la formación de cavidades elípticas relativamente largas de aproximadamente $15 \times 9 \times 8 \text{ \AA}$, las cuales permanecen comunicadas por ventanas elípticas abiertas de aproximadamente 6 \AA en su eje mayor. La superficie de las cavidades se encuentra formada por ocho octaedros y 12 tetraédros, y puesto que estos bloques están compartidos con las cavidades vecinas, la cantidad de unidades fórmula por cavidad es dos.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se resuelven y refinan las estructuras cristalinas de 12 composiciones, empleando para ello el más moderno conjunto de herramientas y metodologías. 10 estructuras son tratadas *ab initio*. Las 2 restantes se refinan a partir de un modelo isoestructural.
- En tres estructuras se identifica la coordinación tetraédrica típica del átomo de zinc: $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$, $Zn_3K_2[M_i(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (Ru, Os). Tal coordinación ofrece una relativamente alta estabilidad térmica de esos materiales y también brinda interesantes topologías de poro, ya que ambos centros metálicos tienen saturada su esfera de coordinación con átomos del grupo $C \equiv N$.
- En aquellas estructuras donde está presente el átomo de cobre se observa el comportamiento atípico de este elemento, esto es: el menor parámetro celda y el menor grado de hidratación, entre otras propiedades.
- Los resultados que se discuten en la tesis contribuyen como nuevo conocimiento científico sobre familias de materiales moleculares de gran interés en diversas áreas, sobretodo en materia energética.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- Mejorar los refinamientos de aquellas estructuras porosas trabajadas en la tesis que presentan dispersión difusa, utilizando para ello el código GSAS.
- Continuar aplicando las metodologías validadas y potencializadas en la tesis a la resolución y el refinamiento de estructuras cristalinas de otros materiales moleculares, empleando para ello patrones de difracción de alta resolución registrados en una fuente de luz sincrotrón.
- Extender el conjunto de las metodologías desarrolladas a otras familias de sólidos moleculares nanoporosos de interés en nuevas tecnologías energéticas, en particular para el almacenamiento de hidrógeno molecular e hidrocarburos ligeros.
- Desarrollar otros procedimientos para resolver y refinar estructuras cristalinas, como el uso de la función de distribución radial, la cual es capaz de brindar información sobre las distancias interatómicas, ofreciendo finos detalles estructurales, especialmente para el caso de complejos de metales pesados.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Altomare, A., M. C. Burla, B. Carozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Program EXPO, *J. Appl. Crystallogr.*, (1999) 32:399-340.
- Bail, A. L., *ESPOIR: A Program For Solving Structures by Montecarlo from Powder Diffraction Data*, EPDIC-7, Barcelona (2000).
- Bail, A. L., H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater Res. Bull.*, (1988) 23:447.
- Balmaseda, J., E. Reguera, A. Gómez, B. Diaz, A. Autie, *Micropor. Mesopor. Mater.*, (2002) 54:285.
- **Balmaseda, J., *Evaluación de la Estructura Superficial y los Potenciales de Adsorción en Materiales Formados a Partir del Ensamblaje de los Bloques Moleculares [Fe(CN)₆] y [Fe(CN)₅NO]*, Laboratorio de Análisis Estructural, Universidad de la Habana (2003).**
- Berar, J. F., P. Lelann, *J. Appl. Cryst.*, (1991) 24:1-5.
- **Beurskens, P. T., et al, *Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen (1999).**
- **Boultif, A., D. Loüer, *J. Appl. Crystallogr.*, (1991) 24:987-993.**
- **Boxhoorn, G., J. Moolhuysen, J. G. F. Coolegem, R. A. Van Santen, *J. Chem. Soc.*, (1985) 19:1305-1307.**
- Branderburg K., H. Putz, *Diamond V 3.1*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (2006).
- **Burla, M. C., M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. J. Viterbo, *Appl. Crystallogr.*, (1988) 21:571.**
- Cheetham, A. K., *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993) 276-292.
- Companion, A. L., *Chemical Bonding*, McGraw-Hill (1980).
- Cranswick, L. M. D., *The CCP14 Project: Software for X-Ray Diffraction Analysis*, Australian X-Ray Analytical Association, Schools and Conference (2002).
- Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1960).
- Culp, J.T., et al, *J. Phys. Chem. B.*, (2006) 110:8325-8328.
- David, W. I. F., *Nature*, (1990) 346:731.

- David, W. I. F., *Structure Determination from Powder diffraction Data*, CPD Newsletter (2001).
- **Dujardin, E., S. Mann, *Adv. Mater.*, (2004) 16:1125.**
- Estermann, M. A., W. I. F. David, *Structure Determination From Powder Diffraction Data*, Oxford Science Pub. (2002).
- Ferey, G., et al, *Science*, (2005) 305:2040-2042.
- **Ferrari, A., M. E. Tani, *Gazz. Chim. Ital.*, (1959) 90:1565.**
- **Garnier, E., P. Gravereau, *Rev. Chim. Mineral.*, (1983) 20:68.**
- Giacobazzo, C., A. Altomare, M. C. Burla, B. Carozzini, G. L. Casacaro, A. Gugliardi, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, Oxford Science Pub., Oxford (2002).
- Giacobazzo, C., *Acta Cryst.*, (1996) 52:331.
- Gómez, A., J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, *J. Chem. Cryst.*, (2004) 34:893-903.
- Gómez, A., *Resolución de Estructuras Cristalinas en Materiales Moleculares Derivados del Azul de Prusia a Partir de Patrones de Difracción de Polvos*, Facultad de Física, Universidad de la Habana (2002).
- **Gravereau, P., E. Garnier, A. Hardy, *Acta Crystal. B*, (1982) 38:1401.**
- Hahn, T., *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, Englan (1989).
- Ibers, J. A., W. C. Hamilton, *International Tables for X-Ray Cristallography Vol. III*, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
- Jackson, J. D., *Classical Electrodynamics*, Wiley & Sons, New York (1975).
- **Jansen, J., R. Peschar, H. Schenk, *Z. Krist.*, (1993) 220:671.**
- Kaye, S. S., J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005) 127: 6506.
- **Kirkpatrick, S., C. D. Gellat, M. P. Vecchi, *Science*, (1983) 220:671.**
- Klug, H. P., L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley Interscience Publications, New York (1976).
- **Larson, A. C., R. B. V. Dreele, *GSAS General Structure Analysis System*, Los Alamos Laboratory, Los Alamos (2000).**
- **Le Bail, A., H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, (1988) 23:447-452.**

- **Ludi, A., H. U. Gudel, *Struct. Bonding*, (1973) 14:1.**
- Martínez, R., M. Knobel, E. Reguera, *J. Phys. Condens. Matt.*, (2006) 1-12.
- **Metropolis, N., S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.*, (1949) 44:335.**
- **Mullica, D. F., P. Hayward, E. L. Sappendfield, *Acta Crystallogr.*, (1994) 52:502-504.**
- **Okoshi, S., K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol.*, (2001) 271.**
- Patterson, A. L., *Phys. Rev.*, (1934) 46:472.
- Reguera E., J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernández, M. Autie, A. Gordillo, H. Yee-Madeira, *Journal of Microporous Materials*, (2004) 219-228.
- Reguera, E., A. Dago, A. Gómez, J.F. Beltran, *Polyedron*, (1996) 3139-3145.
- Reguera, E., J. F. Bertran, J. Duque, *Polyhedron*, (1994) 13:479.
- Reguera, E., J. Fernández, *Eur. J. Solid State Inorganic Chem.*, (1994) 31:1020.
- **Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, (1969) 2:65.**
- **Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf Suite 2006*, Institute Leon Brillouin, Sclay (2006).**
- Rodríguez-Carvajal, J., *Physica B*, (1993) 192:55.
- Rodríguez-Carvajal, J., *SuperCell Program*, unpublished.
- Rodríguez-Hernández J., *Potencialidades de la Función de Distribución Radial y la Dispersión Difusa en la Resolución de Estructuras Cristalinas. Aplicación al Estudio Estructural de Nitroprusiatos*, Facultad de Física, Universidad de la Habana (2004).
- Rodríguez-Hernández, J., A. Gómez, E. Reguera, *Powder Diffraction Journal*, (2005) 20:27.
- Roque, J., *Estudio de Hexacianocobaltatos (III) Mediante Adsorción de Vapores*, Facultad de Física, Universidad de la Habana (2004).
- Sands, D. E., *Introduction to Crystallography*, W. A. Benjamin (2002).
- **Sheldrick, G. M., *Program for Crystal Structure determination*, Institute Fur Anorganic. Chemie, Goettingen (1997).**
- Shirley, R., *Crysfire 2002*, The Lattice Press, England (2002).
- Tabans, L.C., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001) 123:383-387.
- **Werner, P. E., L. Ericksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, (1985) 18:367-370.**

- Will, G., *Powder Diffraction*, Springer (2006).
- **Young, R. A., D. B. Wiles, *J. Appl. Crystallogr.*, (1982) 15:430.**
- **Young, R. A., P. E. Mackie, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Cryst.*, (1977) 10:262.**
- Young, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1992).
- Zhang, Y., *Inorg. Chem.*, 21:3889.

ANEXO 1
EL MÉTODO DE RIETVELD

ANEXO 1. EL MÉTODO DE RIETVELD

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al experimental, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. Existen una gran cantidad de programas de software que usan este método, como por ejemplo: DBWS [Young & Wiles, 1982], POWSIM [Jansen, *et al*, 1993], GSAS [Larson & Dreele, 2000] Y FULLPROF [Rodríguez-Carvajal, 2006], entre otros. En este trabajo de tesis usaremos FULLPROF, dado que el manejo de este programa presenta varias ventajas con respecto a otros, como por ejemplo la facilidad en el manejo de los datos de entrada, la compatibilidad con otros programas, etc.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (1)$$

donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad observada experimentalmente en el paso i -ésimo del difractograma.

y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo del difractograma.

La sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los factores de estructura $|F_k|^2$, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (2)$$

donde:

s es un factor de escala.

k representa el conjunto de índices de Miller hkl para una reflexión de Bragg.

L_k contiene los factores de Lorentz, factores de polarización y factores de multiplicidad.

φ es una función perfil para la reflexión, además contiene el factor de asimetría.

$2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$.

O_k es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la posición aleatoria deseada.

A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y comúnmente se incluye en el factor de escala.

Y_{bi} es el valor del fondo para el i-ésimo punto.

F_k es el factor de estructura para la k-ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (3)$$

donde:

N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos.

f_j es el factor de forma atómico del j-ésimo átomo, corregido para términos reales e imaginarios.

h, k, l son los índices de Miller para la k-ésima reflexión.

x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j-ésimo átomo en el modelo.

B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j-ésimo átomo.

θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que pueden producir un ensanchamiento de las reflexiones,

como por ejemplos efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases en forma simultánea.

Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros instrumentales y estructurales, el programa aplica una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de Parámetros que harán la cantidad S tan pequeña como sea posible. Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización.

Factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción

Podemos distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

1. Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
2. Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
3. Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño y la orientación de los cristalitos y el grado de cristalización.
4. Factores de la medida. Son el método para medición del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K_{\alpha 2}$ y el grado de suavizado empleado.

Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunas de esas funciones son descritas a continuación.

Función perfil

Para descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres

parámetros: su posición $2\theta_k$, la intensidad I_0 y el ancho total a media altura FWHM. Las funciones perfil más usadas son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (4)$$

b) Lorentziana (L)

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \frac{H_k^2}{1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2} \quad (5)$$

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (6)$$

donde el parámetro de mezcla η , puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ . η se encuentra en el intervalo $0 < \eta < 1$.

d) Pearson VII

$$\frac{C_2}{H_k} \left[\frac{1 + 4(2^{1/m} - 1)(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m} \quad (7)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (8)$$

donde los parámetros a refinar son NA, NB y NC.

En las funciones anteriores:

H_k representa el ancho total a media altura FWHM para la k -ésima reflexión.

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

$$C_2 = [4m(2^{1/m} - 1)/\pi(m - 1/2)]^{1/2}$$

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una función pseudo-voigt que considera una mezcla de funciones Gaussiana y Lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición

aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrito por una función Lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico debidas a factores instrumentales son mejor descritas por una función Gaussiana. A continuación se muestra una función pseudo-voigt con parámetro de gaussianidad $\eta=0.5$.

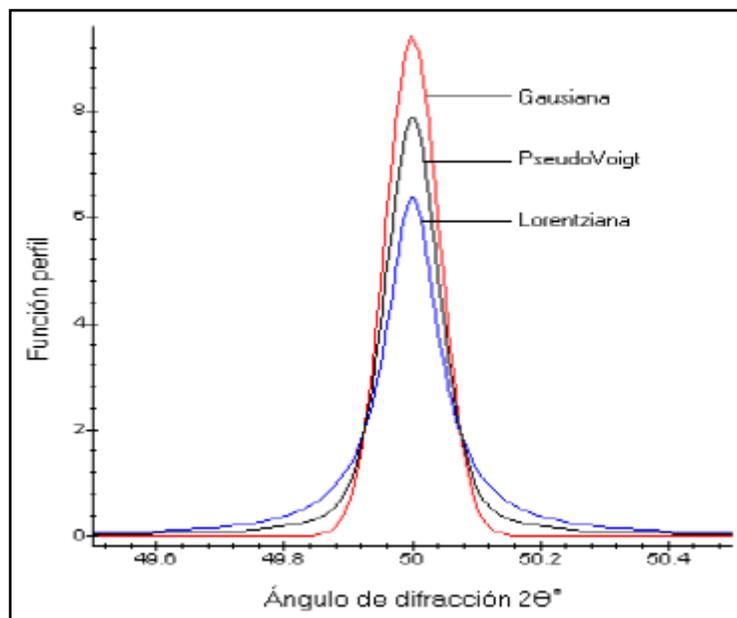


Figura 1 Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta=50^\circ$.

Ancho a media altura

El ancho total a media altura FWHM, ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (9)$$

donde U, V y W son los parámetros a refinar.

Los valores de FWHM obtenidos en la ecuación anterior son tomados por la función pseudo-voigt para ambas componentes, Gaussiana y Lorentziana.

Tratamiento del fondo

La línea base en un difractograma tiene un comportamiento no lineal el cual se debe principalmente a cinco factores:

1. Dispersión por la muestra, la cual se observa para bajos ángulos de 2θ , ello cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X.
2. Fluorescencia de la muestra.
3. Presencia de importantes cantidades de material amorfo en la muestra.
4. Dispersión por el sustrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra, siempre que la muestra sea demasiado delgada.
5. Dispersión por el aire el cual tiene efectos significativos para valores pequeños de θ .

El fondo puede ser modelado principalmente de dos maneras. Ya sea por interpolación lineal entre un conjunto de puntos que se seleccionan del patrón de difracción o por función polinomial refinable, típicamente de quinto orden de la forma:

$$B_{(i)} = Bk + Bk_1 \left(\frac{2\theta}{bk - 1} \right) + \dots + Bk_5 \left(\frac{2\theta}{bk - 1} \right)^5 \quad (10)$$

donde:

Bk_j ($j=0, \dots, 5$) son los parámetros a refinar.

bk es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio.

Factor de Lorentz-polarización

La expresión para el factor de Lorentz-polarización, que es un factor básicamente debido a la geometría en la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces reflejados y que forma parte de L_k en la ecuación (2), es:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (11)$$

Asimetría

Como vemos en (4),..., (7), las funciones perfil para los picos en el difractograma, son simétricas alrededor de una posición de Bragg. Sin embargo, experimentalmente se presentan una variedad de efectos instrumentales y de la misma muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X que provoca una pronunciada asimetría en la forma de los picos observados, especialmente en la región de ángulos bajos.

Para solucionar esto, se introduce una función asimétrica con parámetros refinables. También se uso de rendijas Soller para los haces incidente y difractado. Estas rendijas reducen apreciablemente la asimetría a bajos ángulos, además de mejorar la resolución.

Orientación preferencial.

Uno de los problemas que altera la intensidad de los picos de difracción es que los cristales de la muestra en polvo no estén aleatoriamente orientados. Para tal motivo, FULLPROF, al igual que otros programas, implementa la siguiente función de corrección:

$$P_k = G_2 + (1 + G_2) \exp(G_1 \alpha_k^2) \quad (12)$$

Donde G_1 y G_2 son parámetros a refinar y α_k es el ángulo agudo entre el vector del haz dispersado y el eje de orientación preferencial.

De (12) notamos de para $G_1=G_2=0$ no habrá orientación preferencial, mientras que si $G_1>99.0$ el programa genera reflexiones para los hkl paralelos al vector de orientación preferencial.

Estimación de la validez de un ajuste

Los principales criterios numéricos usados en el método de Rietveld para estimar la validez del ajuste son los siguientes:

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (13)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum |y_i(obs)|} \quad (14)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i |y_i(obs)|} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad (16)$$

Donde I_k es la intensidad asignada a la k-ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento, N es el número de datos y P es el número de parámetros. Debemos aclarar que en (13), I_k es raramente observada directamente, más bien los valores de I_k son obtenidos del

total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de estas en el patrón calculado.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{wp} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es la bondad del ajuste, S

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (17)$$

Un valor de $S \leq 1.3$ se considera normalmente como satisfactorio [Young, 1992]. De todas formas debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de S puede deberse a un valor alto de R_{exp} debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{wp} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes.

ANEXO 2
GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS

ANEXO 2. GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS

$P2/m$

C_{2h}^1

$2/m$

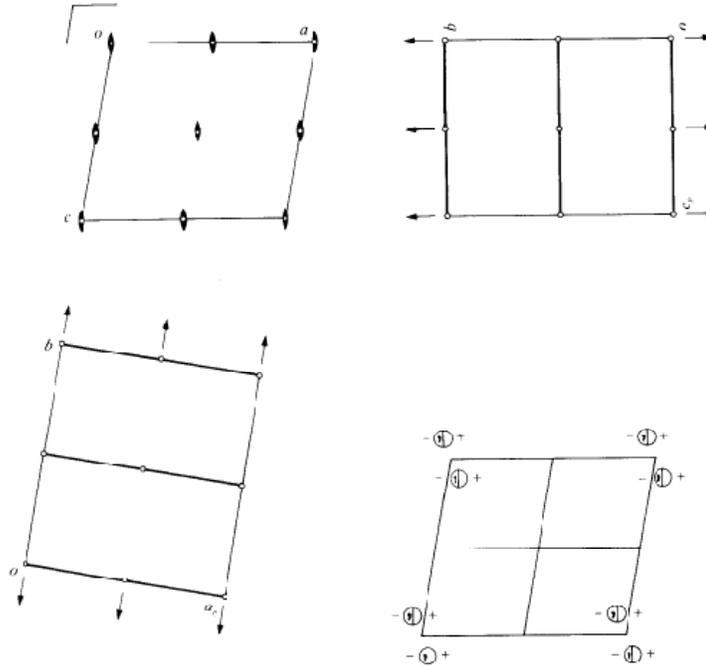
Monoclinic

No. 10

$P12/m1$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b



Origin at centre ($2/m$)

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

Symmetry operations

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

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[2]P12/m1 (b' = 2b)(P2/m); [2]P12/m1 (c' = 2c \text{ or } a' = 2a \text{ or } a' = a+c, c' = -a+c)(P2/m)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I $[2]Pnmm; [2]Pccm; [2]Pnma; [2]Pmna; [2]Pbam; [2]Pnmm; [2]Cmmm; [2]Ccm; [2]P4/m; [2]P4_2/m; [3]P6/m$

II $[2]C12/m1 (C2/m); [2]A12/m1 (C2/m); [2]I12/m1 (C2/m)$

CONTINUED

No. 10

$P 2/n$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 *o* 1 (1) x, y, z (2) \bar{x}, y, \bar{z} (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) x, \bar{y}, z

General:

no conditions.

Special: no extra conditions

2 *n* *m* $x, \frac{1}{2}, z$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$

2 *m* *m* $x, 0, z$ $\bar{x}, 0, \bar{z}$

2 *l* 2 $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$

2 *k* 2 $0, y, \frac{1}{2}$ $0, \bar{y}, \frac{1}{2}$

2 *j* 2 $\frac{1}{2}, y, 0$ $\frac{1}{2}, \bar{y}, 0$

2 *i* 2 $0, y, 0$ $0, \bar{y}, 0$

1 *h* $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1 *g* $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

1 *f* $2/m$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1 *e* $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

1 *d* $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, 0$

1 *c* $2/m$ $0, 0, \frac{1}{2}$

1 *b* $2/m$ $0, \frac{1}{2}, 0$

1 *a* $2/m$ $0, 0, 0$

Symmetry of special projections

Along [001] $p 2m m$

$a' = a_p$ $b' = b$

Origin at 0,0,z

Along [100] $p 2m m$

$a' = b$ $b' = c_p$

Origin at x,0,0

Along [010] $p 2$

$a' = c$ $b' = a$

Origin at 0,y,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]P 1 2 1 (P 2) 1; 2

[2]P $\bar{1}$ 1; 3

[2]P 1 *m* 1 (P *m*) 1; 4

IIa none

IIb [2]P 1 2₁/m 1 ($b' = 2b$)(P 2₁/m); [2]P 1 2/c 1 ($c' = 2c$)(P 2/c); [2]P 1 2/a 1 ($a' = 2a$)(P 2/c);

[2]B 1 2/a 1 ($a' = 2a, c' = 2c$)(P 2/c); [2]C 1 2/m 1 ($a' = 2a, b' = 2b$)(C 2/m);

[2]A 1 2/m 1 ($b' = 2b, c' = 2c$)(C 2/m); [2]F 1 2/m 1 ($a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$)(C 2/m)

(Continued on preceding page)

$Pm\bar{m}\bar{m}$

D_{2h}^1

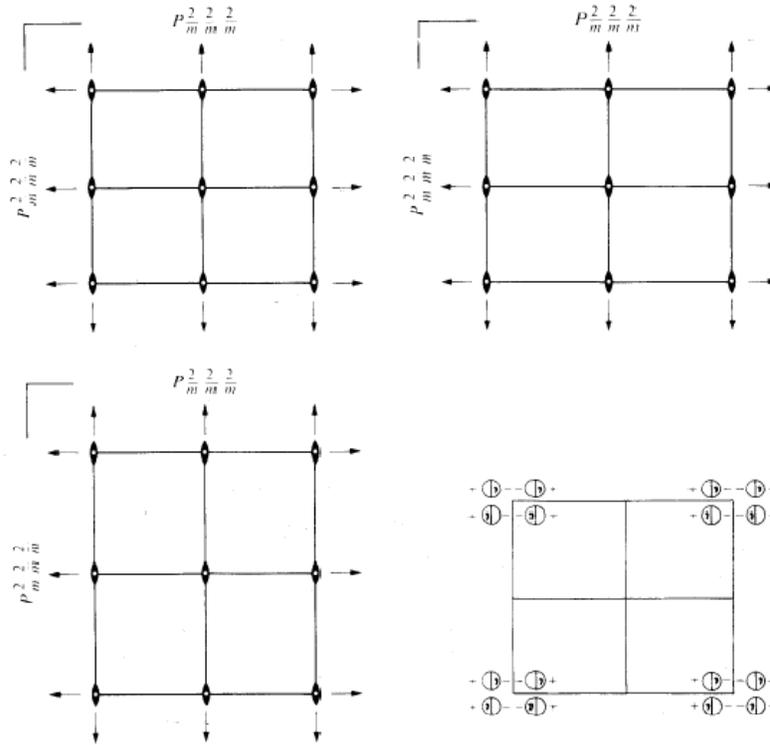
$m\bar{m}\bar{m}$

Orthorhombic

No. 47

$P2/m\bar{2}/m\bar{2}/m$

Patterson symmetry $Pm\bar{m}\bar{m}$



Origin at centre ($m\bar{m}\bar{m}$)

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

Symmetry operations

- | | | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (1) I | (2) $2 \ 0,0,z$ | (3) $2 \ 0,y,0$ | (4) $2 \ x,0,0$ |
| (5) $\bar{I} \ 0,0,0$ | (6) $m \ x,y,0$ | (7) $m \ x,0,z$ | (8) $m \ 0,y,z$ |

Maximal non-isomorphic subgroups (continued)

IIa none

IIb $[2]Pc\bar{c}m(c' = 2c); [2]Pc\bar{c}m(c' = 2c)(Pm\bar{m}a); [2]Pm\bar{c}m(c' = 2c)(Pm\bar{m}a); [2]Pb\bar{m}b(b' = 2b)(Pccm); [2]Pb\bar{m}m(b' = 2b)(Pm\bar{m}a); [2]Pm\bar{m}b(b' = 2b)(Pm\bar{m}a); [2]Pmaa(a' = 2a)(Pccm); [2]Pmam(a' = 2a)(Pm\bar{m}a); [2]Pmma(a' = 2a); [2]Am\bar{m}m(b' = 2b, c' = 2c)(Cm\bar{m}m); [2]Ab\bar{m}m(b' = 2b, c' = 2c)(Cm\bar{m}a); [2]Bm\bar{m}m(a' = 2a, c' = 2c)(Cm\bar{m}m); [2]Bmam(a' = 2a, c' = 2c)(Cm\bar{m}a); [2]Cm\bar{m}m(a' = 2a, b' = 2b); [2]Cmma(a' = 2a, b' = 2b); [2]Fm\bar{m}m(a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[2]Pm\bar{m}\bar{m}(a' = 2a \text{ or } b' = 2b \text{ or } c' = 2c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

- I** $[2]P4/m\bar{m}\bar{m}; [2]P4_2/m\bar{m}\bar{c}; [3]Pm\bar{3}$
II $[2]Am\bar{m}\bar{m}(Cm\bar{m}m); [2]Bm\bar{m}m(Cm\bar{m}m); [2]Cm\bar{m}m; [2]Im\bar{m}\bar{m}$

CONTINUED

No. 47

$Pm\bar{m}m$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8 α 1 (1) x, y, z (2) \bar{x}, \bar{y}, z (3) \bar{x}, y, \bar{z} (4) x, \bar{y}, \bar{z}
(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) x, y, \bar{z} (7) x, \bar{y}, z (8) \bar{x}, y, z

General:
no conditions

Special: no extra conditions

| | | | | | | | |
|---|-----|-------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| 4 | z | $.m$ | $x, y, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, y, \frac{1}{2}$ | $x, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | |
| 4 | y | $.m$ | $x, y, 0$ | $\bar{x}, \bar{y}, 0$ | $\bar{x}, y, 0$ | $x, \bar{y}, 0$ | |
| 4 | x | $.m$ | $x, \frac{1}{2}, z$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, z$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | $x, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | |
| 4 | w | $.m$ | $x, 0, z$ | $\bar{x}, 0, z$ | $\bar{x}, 0, \bar{z}$ | $x, 0, \bar{z}$ | |
| 4 | v | $m..$ | $\frac{1}{2}, y, z$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, z$ | $\frac{1}{2}, y, \bar{z}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ | |
| 4 | u | $m..$ | $0, y, z$ | $0, \bar{y}, z$ | $0, y, \bar{z}$ | $0, \bar{y}, \bar{z}$ | |
| 2 | t | $mm2$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | | | |
| 2 | s | $mm2$ | $\frac{1}{2}, 0, z$ | $\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$ | | | |
| 2 | r | $mm2$ | $0, \frac{1}{2}, z$ | $0, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | | | |
| 2 | q | $mm2$ | $0, 0, z$ | $0, 0, \bar{z}$ | | | |
| 2 | p | $m2m$ | $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | | | 1 h mmm $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| 2 | o | $m2m$ | $\frac{1}{2}, y, 0$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, 0$ | | | 1 g mmm $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| 2 | n | $m2m$ | $0, y, \frac{1}{2}$ | $0, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | | | 1 f mmm $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ |
| 2 | m | $m2m$ | $0, y, 0$ | $0, \bar{y}, 0$ | | | 1 e mmm $0, \frac{1}{2}, 0$ |
| 2 | l | $2mm$ | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | | | 1 d mmm $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ |
| 2 | k | $2mm$ | $x, \frac{1}{2}, 0$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ | | | 1 c mmm $0, 0, \frac{1}{2}$ |
| 2 | j | $2mm$ | $x, 0, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$ | | | 1 b mmm $\frac{1}{2}, 0, 0$ |
| 2 | i | $2mm$ | $x, 0, 0$ | $\bar{x}, 0, 0$ | | | 1 a mmm $0, 0, 0$ |

Symmetry of special projections

Along [001] $p2mm$
 $a' = a$ $b' = b$
Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2mm$
 $a' = b$ $b' = c$
Origin at $x, 0, 0$

Along [010] $p2mm$
 $a' = c$ $b' = a$
Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|---|-------------------------|------------|
| I | [2] $P222$ | 1; 2; 3; 4 |
| | [2] $P112/m$ ($P2/m$) | 1; 2; 5; 6 |
| | [2] $P12/m1$ ($P2/m$) | 1; 3; 5; 7 |
| | [2] $P2/m11$ ($P2/m$) | 1; 4; 5; 8 |
| | [2] $Pmm2$ | 1; 2; 7; 8 |
| | [2] $Pm2m$ ($Pmm2$) | 1; 3; 6; 8 |
| | [2] $P2mm$ ($Pmm2$) | 1; 4; 6; 7 |

(Continued on preceding page)

$P\bar{3}$

No. 147

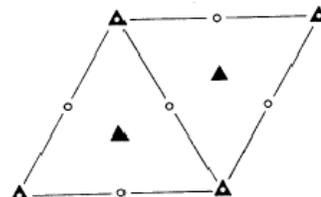
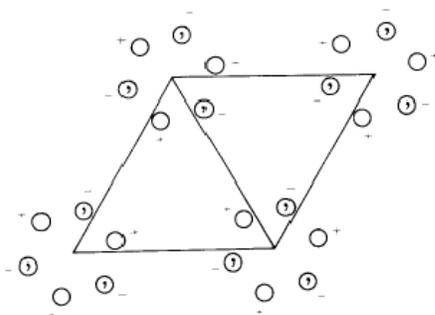
C_{3i}^1

$P\bar{3}$

$\bar{3}$

Trigonal

Patterson symmetry $P\bar{3}$



Origin at centre ($\bar{3}$)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{3}; 0 \leq y \leq \frac{1}{3}; 0 \leq z \leq \frac{1}{3}; x \leq (1+y)/2; y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{3},0,0$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,\frac{1}{3},0$
 $0,0,\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}$ $0,\frac{1}{3},\frac{1}{3}$

Symmetry operations

(1) $\bar{1}$ $0,0,0$ (2) 3^+ $0,0,z$ (3) 3^- $0,0,z$
 (4) $\bar{1}$ $0,0,0$ (5) 3^+ $0,0,z; 0,0,0$ (6) 3^- $0,0,z; 0,0,0$

CONTINUED

No. 147

$P\bar{3}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

6 g 1 (1) x, y, z (2) $\bar{y}, x-y, z$ (3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
(4) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (5) $y, \bar{x}+y, \bar{z}$ (6) $x-y, x, \bar{z}$

General:
no conditions

Special: no extra conditions

3 f $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

3 e $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

2 d 3.. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$

2 c 3.. $0, 0, z$ $0, 0, \bar{z}$

1 b $\bar{3}$.. $0, 0, \frac{1}{2}$

1 a $\bar{3}$.. $0, 0, 0$

Symmetry of special projections

Along [001] $p6$
 $a' = a$ $b' = b$
Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2$
 $a' = \frac{1}{2}(a+2b)$ $b' = c$
Origin at $x, 0, 0$

Along [210] $p2$
 $a' = \frac{1}{2}b$ $b' = c$
Origin at $x, \frac{1}{2}x, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P\bar{3}$ 1; 2; 3
[3] $P\bar{1}$ 1; 4

IIa none

IIb [3] $R\bar{3}$ ($a' = a-b, b' = a+2b, c' = 3c$); [3] $R\bar{3}$ ($a' = 2a+b, b' = -a+b, c' = 3c$)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P\bar{3}$ ($c' = 2c$); [3] $H\bar{3}$ ($a' = 3a, b' = 3b$)($P\bar{3}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P\bar{3}1m$; [2] $P\bar{3}1c$; [2] $P\bar{3}m1$; [2] $P\bar{3}c1$; [2] $P6/m$; [2] $P6_3/m$

II [3] $R\bar{3}$ (obverse); [3] $R\bar{3}$ (reverse)

$R\bar{3}c$

No. 167

HEXAGONAL AXES

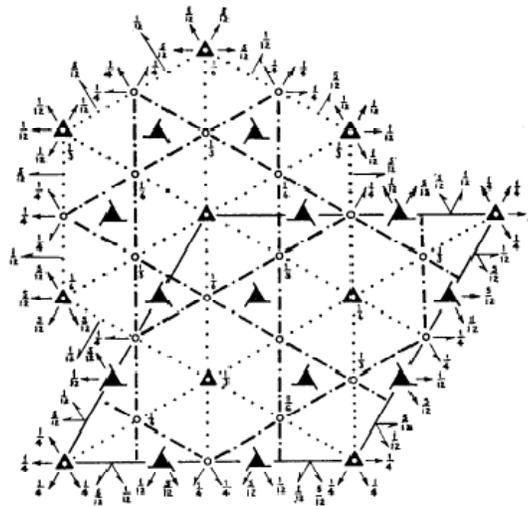
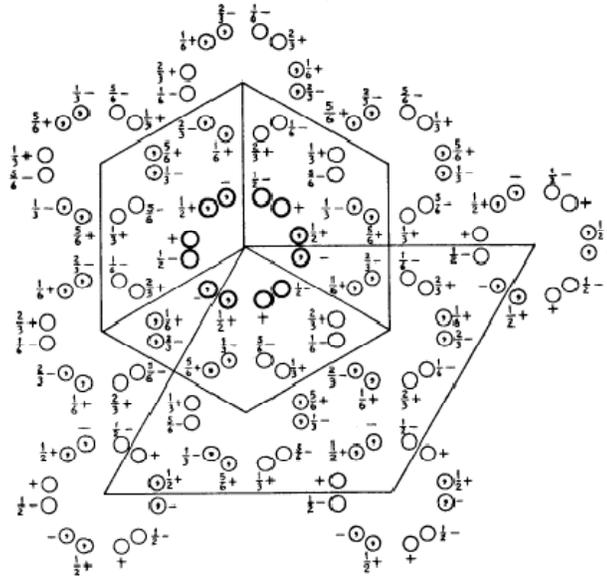
D_{3d}^6

$R\bar{3}2/c$

$\bar{3}m$

Trigonal

Patterson symmetry $R\bar{3}m$



Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}c$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq (1+y)/2$; $y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

CONTINUED

No. 167

$R\bar{3}c$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

- | | | |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| (1) 1 | (2) 3^+ 0,0,z | (3) 3^- 0,0,z |
| (4) 2 x,x, $\frac{1}{2}$ | (5) 2 x,0, $\frac{1}{2}$ | (6) 2 0,y, $\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ 0,0,0 | (8) $\bar{3}^+$ 0,0,z; 0,0,0 | (9) $\bar{3}^-$ 0,0,z; 0,0,0 |
| (10) c x, \bar{x} ,z | (11) c x,2x,z | (12) c 2x,x,z |

For ($\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$)+ set

- | | | |
|---|--|--|
| (1) $i(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ | (2) $3^+(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ |
| (4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0)$ x,x, $-\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (5) $2(\frac{1}{3},0,0)$ x, $\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (6) 2 $\frac{1}{3},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ | (8) $\bar{3}^+$ $\frac{1}{3},-\frac{1}{3},z; \frac{1}{3},-\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}^-$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z; \frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ |
| (10) $g(\frac{1}{3},-\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ x+ $\frac{1}{3},\bar{x},z$ | (11) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ x,2x- $\frac{1}{3},z$ | (12) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ 2x,x,z |

For ($\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}$)+ set

- | | | |
|---|--|--|
| (1) $i(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3})$ | (2) $3^+(0,0,\frac{1}{3})$ 0, $\frac{1}{3},z$ | (3) $3^-(0,0,\frac{1}{3})$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z$ |
| (4) $2(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0)$ x,x+ $\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (5) 2 x, $\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (6) $2(0,\frac{1}{3},0)$ $\frac{1}{3},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}$ | (8) $\bar{3}^+$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},z; \frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}^-$ $-\frac{1}{3},\frac{1}{3},z; -\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ |
| (10) $g(-\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ x+ $\frac{1}{3},\bar{x},z$ | (11) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ x,2x,z | (12) $g(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$ 2x- $\frac{1}{3},x,z$ |

Generators selected (1); $i(1,0,0)$; $i(0,1,0)$; $i(0,0,1)$; $i(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3})$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

| | (0,0,0)+ | ($\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}$)+ | ($\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{3}$)+ | |
|-----------------|---|---|---|---|
| 36 f 1 | (1) x,y,z (4) y,x, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (10) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ | (2) $\bar{y},x-y,z$ (5) x-y, $\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) y, $\bar{x}+y,\bar{z}$ (11) $\bar{x}+y,y,z+\frac{1}{2}$ | (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ (6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (9) x-y,x, \bar{z} (12) x,x-y,z+ $\frac{1}{2}$ | General: hki l : -h+k+l = 3n hki0 : -h+k = 3n hh2hl : l = 3n hh0l : h+l = 3n, l = 2n 000l : l = 6n h \bar{h} 00 : h = 3n Special: as above, plus |
| 18 e .2 | x,0, $\frac{1}{2}$ 0,x, $\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},0,\frac{1}{2}$ 0, $\bar{x},\frac{1}{2}$ x,x, $\frac{1}{2}$ | | | no extra conditions |
| 18 d $\bar{1}$ | $\frac{1}{3},0,0$ 0, $\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ 0, $\frac{1}{3},\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ | | | hkil : l = 2n |
| 12 c 3. | 0,0,z 0,0, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ 0,0, \bar{z} 0,0,z+ $\frac{1}{2}$ | | | hkil : l = 2n |
| 6 b $\bar{3}$. | 0,0,0 0,0, $\frac{1}{2}$ | | | hkil : l = 2n |
| 6 a 32 | 0,0, $\frac{1}{2}$ 0,0, $\frac{1}{2}$ | | | hkil : l = 2n |

Symmetry of special projections

Along [001] p 6mm

$a' = \frac{1}{2}(2a+b)$ $b' = \frac{1}{2}(-a+b)$
Origin at 0,0,z

Along [100] p 2

$a' = \frac{1}{2}(2a+4b+c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a-2b+c)$
Origin at x,0,0

Along [210] p 2gm

$a' = \frac{1}{2}b$ $b' = \frac{1}{2}c$
Origin at x, $\frac{1}{3}x,0$

Trigonal $\bar{3}m$ D_{3d}^6 $R\bar{3}c$
 Patterson symmetry $R\bar{3}m$ $R\bar{3}2/c$ No. 167

RHOMBOHEDRAL AXES
 (For drawings see hexagonal axes)

Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}c$

Asymmetric unit $\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{2}{3}$; $\frac{1}{3} \leq y \leq \frac{2}{3}$; $\frac{1}{3} \leq z \leq \frac{2}{3}$; $y \leq x$; $z \leq \min(y, \frac{2}{3} - x)$
 Vertices $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$

Symmetry operations

- | | | |
|---|---|---|
| (1) 1 | (2) 3^+ x, x, x | (3) 3^- x, x, x |
| (4) 2 $x, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ | (5) 2 $\frac{1}{2}, y, \bar{y} + \frac{1}{3}$ | (6) 2 $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, x$ |
| (7) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ | (8) $\bar{3}^+$ $x, x, x; 0, 0, 0$ | (9) $\bar{3}^-$ $x, x, x; 0, 0, 0$ |
| (10) $n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3})$ x, x, z | (11) $n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3})$ x, y, y | (12) $n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3})$ x, y, x |

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity.
 Wyckoff letter.
 Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

- | | | | |
|----------|---|---|---|
| 12 f 1 | (1) x, y, z | (2) z, x, y | (3) y, z, x |
| | (4) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{3}$ | (5) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{3}$ | (6) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{3}$ |
| | (7) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | (8) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$ | (9) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ |
| | (10) $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{3}$ | (11) $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{3}$ | (12) $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{3}$ |

General:

$hkl : l = 2n$
 $hhh : h = 2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

- | | | | |
|-------------------|---|---|---|
| 6 e .2 | $x, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$ | $\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, x$ |
| | $\bar{x}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$ | $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \bar{x}$ |
| 6 d $\bar{1}$ | $\frac{1}{2}, 0, 0$ | $0, \frac{1}{2}, 0$ | $0, 0, \frac{1}{2}$ |
| | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ |
| 4 c 3. | x, x, x | $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$ |
| | $x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ | | |
| 2 b $\bar{3}$. | $0, 0, 0$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | |
| 2 a 32 | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ | $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ | |

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

$hkl : h + k + l = 2n$

Symmetry of special projections

Along $[111]$ $p6m$
 $a' = \frac{1}{2}(2a - b - c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a + 2b - c)$
 Origin at x, x, x

Along $[1\bar{1}0]$ $p2$
 $a' = \frac{1}{2}(a + b - 2c)$ $b' = \frac{1}{2}c$
 Origin at $x, \bar{x}, 0$

Along $[2\bar{1}\bar{1}]$ $p2gm$
 $a' = \frac{1}{2}(b - c)$ $b' = \frac{1}{2}(a + b + c)$
 Origin at $2x, \bar{x}, \bar{x}$

(Continued on preceding page)

$Pm\bar{3}m$

No. 221

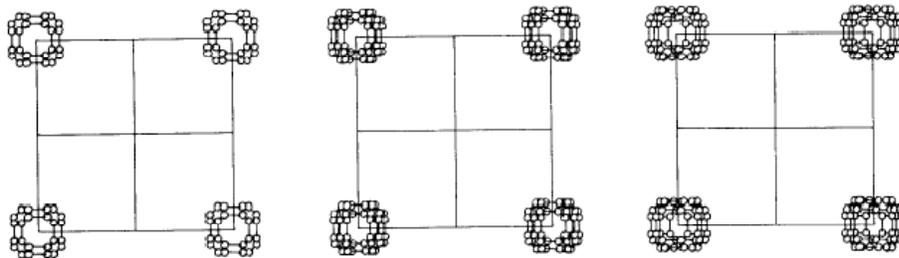
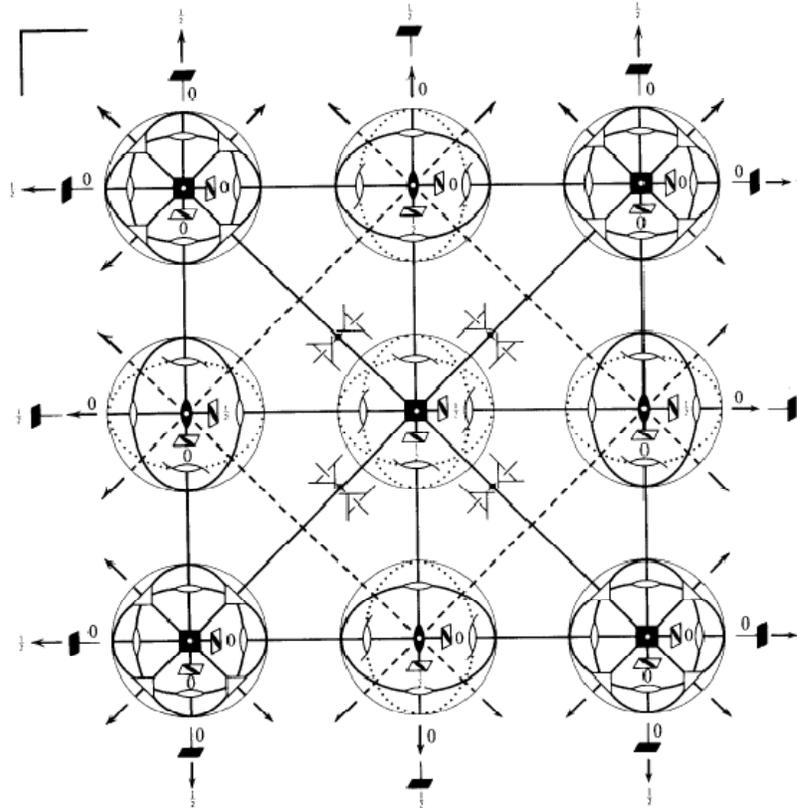
O_h^1

$P4/m\bar{3}2/m$

$m\bar{3}m$

Cubic

Patterson symmetry $Pm\bar{3}m$



Origin at centre ($m\bar{3}m$)

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

Vertices $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations
(given on page 664)

CONTINUED

No. 221

$Pm\bar{3}m$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

h,k,l permutable

General:

no conditions

| | | | | | | |
|----|-----|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 48 | n | 1 | (1) x,y,z | (2) \bar{x},\bar{y},z | (3) \bar{x},y,\bar{z} | (4) x,\bar{y},\bar{z} |
| | | | (5) z,x,y | (6) z,\bar{x},\bar{y} | (7) \bar{z},\bar{x},y | (8) \bar{z},x,\bar{y} |
| | | | (9) y,z,x | (10) \bar{y},z,\bar{x} | (11) y,\bar{z},\bar{x} | (12) \bar{y},\bar{z},x |
| | | | (13) \bar{y},x,\bar{z} | (14) \bar{y},\bar{x},\bar{z} | (15) y,\bar{x},z | (16) \bar{y},x,z |
| | | | (17) x,z,\bar{y} | (18) \bar{x},z,y | (19) \bar{x},\bar{z},\bar{y} | (20) x,\bar{z},y |
| | | | (21) z,y,\bar{x} | (22) z,\bar{y},x | (23) \bar{z},y,x | (24) \bar{z},\bar{y},\bar{x} |
| | | | (25) \bar{x},\bar{y},\bar{z} | (26) x,y,\bar{z} | (27) x,\bar{y},z | (28) \bar{x},y,z |
| | | | (29) \bar{x},\bar{x},\bar{y} | (30) \bar{z},x,y | (31) z,x,\bar{y} | (32) z,\bar{x},y |
| | | | (33) \bar{y},\bar{z},\bar{x} | (34) y,\bar{z},x | (35) \bar{y},z,x | (36) y,z,\bar{x} |
| | | | (37) \bar{y},\bar{x},z | (38) y,x,z | (39) \bar{y},x,\bar{z} | (40) y,\bar{x},\bar{z} |
| | | | (41) \bar{x},\bar{z},y | (42) x,\bar{z},\bar{y} | (43) x,z,y | (44) \bar{x},z,\bar{y} |
| | | | (45) \bar{z},\bar{y},x | (46) \bar{z},y,\bar{x} | (47) z,\bar{y},\bar{x} | (48) z,y,x |

Special: no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|-------------|--|--|--|--|--|--|
| 24 | m | $.m$ | x,x,z \bar{z},\bar{x},x x,x,\bar{z} \bar{x},\bar{z},\bar{x} | \bar{x},\bar{x},z \bar{z},x,\bar{x} \bar{x},\bar{x},\bar{z} x,\bar{z},x | \bar{x},x,\bar{z} x,z,x x,\bar{x},z z,x,\bar{x} | x,\bar{x},\bar{z} \bar{x},z,\bar{x} \bar{x},x,z z,\bar{x},x | z,x,x x,\bar{z},\bar{x} x,z,\bar{x} \bar{z},x,x | z,\bar{x},\bar{x} \bar{x},\bar{z},x \bar{x},z,x \bar{z},\bar{x},\bar{x} |
| 24 | l | $m..$ | $\frac{1}{2},y,z$ $\bar{z},\frac{1}{2},y$ $y,\frac{1}{2},\bar{z}$ $\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$ | $\frac{1}{2},\bar{y},z$ $\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$ $\frac{1}{2},\bar{z},y$ | $\frac{1}{2},y,\bar{z}$ $y,z,\frac{1}{2}$ $y,\frac{1}{2},z$ $z,y,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$ $\bar{y},z,\frac{1}{2}$ $\bar{y},\frac{1}{2},z$ $z,\bar{y},\frac{1}{2}$ | $z,\frac{1}{2},y$ $y,\bar{z},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},z,\bar{y}$ $\bar{z},y,\frac{1}{2}$ | $z,\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},z,y$ $\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$ |
| 24 | k | $m..$ | $0,y,z$ $\bar{z},0,y$ $y,0,\bar{z}$ $0,\bar{z},\bar{y}$ | $0,\bar{y},z$ $\bar{z},0,\bar{y}$ $\bar{y},0,\bar{z}$ $0,\bar{z},y$ | $0,y,\bar{z}$ $y,z,0$ $y,0,z$ $z,y,0$ | $0,\bar{y},\bar{z}$ $\bar{y},z,0$ $\bar{y},0,z$ $z,\bar{y},0$ | $z,0,y$ $y,\bar{z},0$ $0,z,\bar{y}$ $\bar{z},y,0$ | $z,0,\bar{y}$ $\bar{y},\bar{z},0$ $0,z,y$ $\bar{z},\bar{y},0$ |
| 12 | j | $m.m2$ | $\frac{1}{2},y,y$ $\bar{y},\frac{1}{2},y$ | $\frac{1}{2},\bar{y},y$ $\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$ | $\frac{1}{2},y,\bar{y}$ $y,y,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,\frac{1}{2}$ | $y,\frac{1}{2},y$ $y,\bar{y},\frac{1}{2}$ | $y,\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$ |
| 12 | i | $m.m2$ | $0,y,y$ $\bar{y},0,y$ | $0,\bar{y},y$ $\bar{y},0,\bar{y}$ | $0,y,\bar{y}$ $y,y,0$ | $0,\bar{y},\bar{y}$ $\bar{y},y,0$ | $y,0,y$ $y,\bar{y},0$ | $y,0,\bar{y}$ $\bar{y},\bar{y},0$ |
| 12 | h | $mm2..$ | $x,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},x,0$ | $\bar{x},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\bar{x},0$ | $0,x,\frac{1}{2}$ $x,0,\frac{1}{2}$ | $0,\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x},0,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},0,x$ $0,\frac{1}{2},\bar{x}$ | $\frac{1}{2},0,\bar{x}$ $0,\frac{1}{2},x$ |
| 8 | g | $.3m$ | x,x,x x,x,\bar{x} | \bar{x},\bar{x},x \bar{x},\bar{x},\bar{x} | \bar{x},x,\bar{x} x,\bar{x},x | x,\bar{x},\bar{x} \bar{x},x,x | | |
| 6 | f | $4m.m$ | $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$ |
| 6 | e | $4m.m$ | $x,0,0$ | $\bar{x},0,0$ | $0,x,0$ | $0,\bar{x},0$ | $0,0,x$ | $0,0,\bar{x}$ |
| 3 | d | $4/mm.m$ | $\frac{1}{2},0,0$ | $0,\frac{1}{2},0$ | $0,0,\frac{1}{2}$ | | | |
| 3 | c | $4/mm.m$ | $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ | | | |
| 1 | b | $m\bar{3}m$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | | | | | |
| 1 | a | $m\bar{3}m$ | $0,0,0$ | | | | | |

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$
 $a'=a$ $b'=b$
Origin at $0,0,z$

Along [111] $p6mm$
 $a'=\frac{1}{2}(2a-b-c)$ $b'=\frac{1}{2}(-a+2b-c)$
Origin at x,x,x

Along [110] $p2mm$
 $a'=\frac{1}{2}(-a+b)$ $b'=c$
Origin at $x,x,0$

$Pm\bar{3}m$

No. 221

CONTINUED

Maximal non-isomorphic subgroups

- I** [3] $P4/m\ 1\ 2/m\ (P\ 4/m\ m\ m)$ 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40
 [3] $P4/m\ 1\ 2/m\ (P\ 4/m\ m\ m)$ 1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44
 [3] $P4/m\ 1\ 2/m\ (P\ 4/m\ m\ m)$ 1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48
 [4] $P\ 1\ \bar{3}\ 2/m\ (R\ \bar{3}m)$ 1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48
 [4] $P\ 1\ \bar{3}\ 2/m\ (R\ \bar{3}m)$ 1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48
 [4] $P\ 1\ \bar{3}\ 2/m\ (R\ \bar{3}m)$ 1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46
 [4] $P\ 1\ \bar{3}\ 2/m\ (R\ \bar{3}m)$ 1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46
 [2] $Pm\ \bar{3}\ 1\ (Pm\ \bar{3})$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36
 [2] $P\ 4\ 3\ 2$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24
 [2] $P\ \bar{4}\ 3m$ 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48

IIa none

IIb [2] $Fm\ \bar{3}m\ (a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c)$; [2] $Fm\ \bar{3}c\ (a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c)$; [4] $Im\ \bar{3}m\ (a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [27] $Pm\ \bar{3}m\ (a' = 3a, b' = 3b, c' = 3c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $Im\ \bar{3}m$; [4] $Fm\ \bar{3}m$

Symmetry operations

- | | | | |
|----------------------------------|---|---|--|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 2 0,y,0 | (4) 2 x,0,0 |
| (5) 3 ⁺ x,x,x | (6) 3 ⁺ \bar{x},x,\bar{x} | (7) 3 ⁺ x, \bar{x},\bar{x} | (8) 3 ⁺ \bar{x},\bar{x},x |
| (9) 3 ⁻ x,x,x | (10) 3 ⁻ x, \bar{x},\bar{x} | (11) 3 ⁻ \bar{x},\bar{x},x | (12) 3 ⁻ \bar{x},x,\bar{x} |
| (13) 2 x,x,0 | (14) 2 x, $\bar{x},0$ | (15) 4 ⁻ 0,0,z | (16) 4 ⁺ 0,0,z |
| (17) 4 ⁻ x,0,0 | (18) 2 0,y,y | (19) 2 0,y, \bar{y} | (20) 4 ⁺ x,0,0 |
| (21) 4 ⁺ 0,y,0 | (22) 2 x,0,x | (23) 4 ⁻ 0,y,0 | (24) 2 $\bar{x},0,x$ |
| (25) $\bar{1}$ 0,0,0 | (26) m x,y,0 | (27) m x,0,z | (28) m 0,y,z |
| (29) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0 | (30) $\bar{3}^+$ \bar{x},x,\bar{x} ; 0,0,0 | (31) $\bar{3}^+$ x, \bar{x},\bar{x} ; 0,0,0 | (32) $\bar{3}^+$ \bar{x},\bar{x},x ; 0,0,0 |
| (33) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0 | (34) $\bar{3}^-$ x, \bar{x},\bar{x} ; 0,0,0 | (35) $\bar{3}^-$ \bar{x},\bar{x},x ; 0,0,0 | (36) $\bar{3}^-$ \bar{x},x,\bar{x} ; 0,0,0 |
| (37) m x, \bar{x},z | (38) m x,x,z | (39) 4 ⁻ 0,0,z; 0,0,0 | (40) 4 ⁺ 0,0,z; 0,0,0 |
| (41) 4 ⁻ x,0,0; 0,0,0 | (42) m x,y, \bar{y} | (43) m x,y,y | (44) 4 ⁺ x,0,0; 0,0,0 |
| (45) 4 ⁺ 0,y,0; 0,0,0 | (46) m \bar{x},y,x | (47) 4 ⁻ 0,y,0; 0,0,0 | (48) m x,y,x |