



Resolución de Estructuras Cristalinas a partir de Datos de Difracción de Rayos-X en Materiales Moleculares

S. A. Lozano¹, H. Jimenez², E. Reguera¹

¹ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, del Instituto Politécnico Nacional, Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

² Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional.

Resumen

Cuando es posible crecer un cristal simple hasta dimensiones entre 0.2 y 1 mm y con adecuada perfección cristalina la difracción de rayos-X (DRX) nos proporciona directamente la estructura cristalina del material, en caso contrario hay que requerir del conocido método de polvos (policristales) donde para resolver la estructura hay que combinar datos de DRX con información a priori procedentes de otras técnicas experimentales. A diferencia del método del cristal simple donde la estructura puede ser resuelta y refinada en horas o pocos días, a partir de policristales resolver una estructura puede tomar meses, en el caso en que ello sea posible. Fueron indexadas estructuras cristalinas de Materiales Moleculares en polvo a partir de datos de difracción de Rayos-X (DRX) de cristales pertenecientes a una familia de materiales llamados imidazolatos porosos ó ZIFs (del inglés Zeolitic Imidazolate Frameworks).

Introducción

Un objetivo primario en el estudio de un material sólido es poder establecer sus propiedades físicas y la dependencia de estas del modo de preparación, composición, de las interacciones con agentes externos, etc. A nivel atómico las propiedades físicas están determinadas por el tipo de interacciones que se establecen entre átomos vecinos (enlaces) en el sólido y las propiedades de simétricas de la unidad de construcción o celda elemental de este. Para conocer ese tipo de interacciones y propiedades de simetría hay que determinar las coordenadas x, y, z de cada átomo en la celda elemental y el grupo espacial de simetría propio de una estructura determinada. En esto consiste lo que se conoce como resolución y el refinamiento de la estructura cristalina de un material dado.

Existen en la literatura diversas formas para efectuar la de determinación de estructuras cristalinas a partir de DRX en polvos, sin embargo, muchos autores convergen en que el proceso puede llevarse a cabo mediante los pasos siguientes:

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.

El primer paso para poder analizar en patrón de difracción es siempre el indexado, el cual, consiste sencillamente en asignar índices de Miller a los picos de nuestro difractograma en base a ellos determinar la celda unitaria. Los datos de DRX se

complementarán con información procedente de otras técnicas de caracterización que incluyen: espectroscopias IR, Raman, UV-Vis, Mössbauer, RMN de sólidos; termo-gravimetría, y microscopia electrónica (SEM TEM), entre otras.

Procedimiento experimental

Tanto el indexado como la determinación de la posible celda unitaria se llevo a cabo mediante el uso del programa DICVOL el cual se basa en el método de dicotomía volumétrica, de ahí su nombre; ya que en este método consiste en variar los parámetros de la celda unitaria dentro de ciertos límites establecidos por el usuario, hallar una celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren cerca de los experimentales. El éxito de esta etapa es crucial pues depende fuertemente de la calidad de los datos tomados.

Resultados y Análisis

Las estructuras cristalinas fueron indexadas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. En todos los casos se obtuvieron buenas figuras de mérito entre los patrones experimentales y los calculados. Los resultados encontrados pueden ser resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resumen de las datas estudiadas.

Data	Fase
2-Etim-Zn-DMF100	Monoclínica
Zn ₂ (im) ₄ -DMA	Monoclínica
Zn(im) ₂ DMF	Monoclínica

Conclusiones

Fueron indexadas tres composiciones de estructuras cristalinas de imidazolatos porosos a partir de datos de difracción de rayos-X mediante la técnica de polvos. En la mayoría de ellas se observó una coordinación monoclinica. Queda para trabajo a futuro el refinamiento de estas estructuras y hacer uso de técnicas experimentales complementarias, tales como EDS, TG, espectroscopia IR y espectroscopia Mössbauer, entre otras.

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) por su apoyo a este trabajo.

Referencias

- [1] Hui Wu, Wei Zhou and T. J. Am. Chem. Soc. 2007,129, 5314.
- [2] L. Reguera, J. Balmaseda, M. Avila, E. Reguera, J. Phys. Chem. C2008, jp-2008-020764v.
- [3] Cullity, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley (1960).
- [4] J. Balmaceda, E. Reguera, A. Gomez, J. Roque, C. Vazquez, M. Autie; J. Phys. Chem. B, 107 (2203) 11360.