

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Escuela Profesional de Física



TRANSICIÓN DE FASE DEL POLÍMERO $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$

*Tesis para Optar el Título Profesional
de Licenciado en Física*

Fernando García Reyes

CALLAO - PERÚ

Diciembre – 2011.

HOJA DE PRESENTACIÓN

Transición de Fase del Polímero $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$

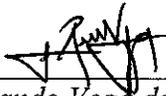
Fernando García Reyes

Tesis presentada a la consideración del Cuerpo Docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física.

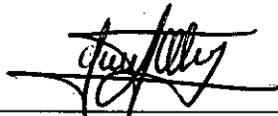
Aprobado por:



Dr. Jorge Abel Espichán Carrillo



Lic. Rolando Vega de La Peña



Lic. Rolando Alva Zavaleta



Lic. Carlos Alberto Quiñones Monteverde

Callao - Perú
Diciembre - 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

GARCÍA REYES, FERNANDO

Transición de Fase del Polímero $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$

Callao (2011)

ix, 63 p, 29,7 cm. (UNAC, Licenciado en Física, 2011)

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática 1.
Física

1. UNAC/FCNM II. Título (serie)

A mis padres y hermanos

AGRADECIMIENTOS

A la *Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) - Argentina* por haberme otorgado la beca de iniciación.

A la *Universidad Nacional de La Plata - Argentina* y al *Instituto de Física de La Plata* por el conocimiento y experiencia adquirida bajo su techo.

Al Dr. *Gustavo Alberto Echeverría* por su dirección, su dedicación y transmisión de sus conocimientos durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. *Graciela Punte* por brindarme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación.

A la Dra. *Griselda E. Narda* y su grupo de investigación de la *Universidad Nacional de San Luis* por la realización de las medidas de *Calorimetría Diferencial de Barrido*.

Al Lic. *Carlos Alberto Quiñones Monteverde* por aceptar ser mi asesor en la sustentación de esta tesis.

A mis padres y mis hermanos por el apoyo fundamental y constante durante mi formación académica.

RESUMEN

TRANSICIÓN DE FASE DEL POLÍMERO $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$

FERNANDO GARCÍA REYES

DICIEMBRE-2011

Asesor: Lic. Carlos Alberto Quiñones Monteverde

Título obtenido: Licenciado en Física

En este trabajo se hace un estudio de la transición de fase del succinato de Lutecio a partir de los registros de difracción de rayos X obtenidos de una muestra de polvo sometida a tratamiento térmico. La temperatura de la muestra se aumentó hasta los 430K, a partir de la temperatura ambiente, obteniéndose los difractogramas al disminuir la temperatura desde los 403K hasta los 200K mediante un equipo criogénico que usa nitrógeno líquido.

Los datos de rayos X de la muestra, obtenidos usando un monocromador de grafito, son analizados mediante el programa informático Fullprof para determinar las fases mineralógicas a diversas temperaturas; el indexado del perfil de los picos y la solución estructural se realizó mediante el programa Profile Matching empleando el método de Lebaill.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X muestran una transición de fase al aumentar la temperatura en el rango de 50°C a 70°C y al bajar la temperatura en el valor de 12°C, estos resultados se comprueban mediante el uso de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los resultados de DSC muestran una transición de fase exotérmica en 64,27°C al aumentar la temperatura y una endotérmica a 33°C al bajar la temperatura.

PALABRAS CLAVES

SUCCINATO DE LUTECIO
TRANSICION DE FASE
PROFILE MATCHING
POLIMERO

SUMMARY

PHASE TRANSITION of POLYMER $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$

FERNANDO GARCIA REYES

DECEMBER-2011

Assessor: Lic. Carlos Alberto Quiñones Monteverde

Title obtained: Licentiate in Physicist

In this work a study of the phase transition of the Succinate of Lutetium, from the analyses of X-ray diffraction, obtained of a powder sample, kept down to heat treatment, is done. The sample temperature increased to 430K, from the room temperature, getting obtain patterns of diffraction when the temperature decreases from 403K to 200K, using a cryogenic equipment that employs liquid nitrogen.

The sample X-ray data, obtained with a monocromator of graphite, are analyzed with the Fullprof application software in order to determine mineralogics phases to various temperatures; indexed of peaks profile and structural solution are carried on through Profile Matching software using Lebaill's method.

Results obtained with X-ray diffraction show a phase transition with increasing temperature in the range of 50 °C to 70 °C and by lowering the temperature at the value of 12 °C, these results are contrasted with results obtained using the Differential Scanning Calorimetry technique (DSC). Results of DSC evidence an exothermic phase transition in 64.37 °C when temperature increases and an endothermic phase transition in 33 °C when temperature decreases.

KEYWORDS

SUCCINATE OF LUTETIUM
PHASE TRANSITION
PROFILE MATCHING
POLYMER

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Fundamento Teórico	3
2.1 Transición de Fase	3
2.1.1 Fundamento teórico	3
2.1.2 Clasificación de las transiciones de fase en Sólidos.....	4
2.1.2.1 Transformaciones que involucran cambios en la Primera.....	4
Esfera de Coordinación.	
2.1.2.2 Transformaciones que involucran cambios en la Segunda.....	5
Esfera (o mayor) de Coordinación.	
2.1.2.3 Transformaciones que involucran Desorden.	5
2.1.2.4 Transformaciones de Tipo de Enlace.....	6
2.1.3 Clasificación Termodinámica de las Transiciones de Fases.....	6
2.1.4 Relaciones Termodinámicas en las Transiciones de Fases.....	9
2.2 Difracción de Rayos X en Polvo	10
2.2.1 Fundamento teórico.....	10
2.2.2 Método de Difracción de Polvos Cristalinos.....	13
2.2.3 La Ley de Bragg.....	14
2.3 El Método Rietveld	15
2.4 Ajuste del Perfil de Pico (Profile Matching)	19
2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	24
2.5.1 Fundamento teórico.....	24
2.5.2 Sistema de Medida.....	24
2.5.3 Gráficas de DSC.....	25
2.6 Híbridos orgánico-inorgánicos	26
3. Materiales y métodos	30
3.1 Síntesis	30
3.2 Medidas por Difracción de Rayos X en polvo	30
3.3 Medidas por Difracción de Rayos X en monocristal	31
3.4 Medidas por DSC	33
4. Resultados y discusión.....	34

4.1 Descripción de la Estructura del Succinato de Lu a temperatura ambiente.	34
4.2 Análisis del DSC.....	38
4.3 Análisis de resultados de DRX en función de la temperatura.....	40
4.3.1 Aumentando la Temperatura	40
4.3.2 Disminuyendo la Temperatura	44
4.4 Ajuste de los difractogramas.....	46
5. Conclusiones	56
Referencias	57
Anexo	61

1: INTRODUCCIÓN

En la última década ha surgido un campo muy activo consistente en el desarrollo y estudio de materiales cristalinos híbridos constituidos por esqueletos orgánicos-inorgánicos; los que, de acuerdo a un reciente trabajo de revisión [1], pueden considerarse en la interfase de los compuestos orgánicos e inorgánicos tradicionales. El interés en estos materiales consiste en la posibilidad de diseñar materiales con propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas a medida y en el potencial que tienen por su naturaleza porosa para ser empleados en catálisis y en separación y almacenamiento de gases.

La estructura cristalina de estos materiales está constituida por fragmentos orgánicos (grupos funcionales orgánicos como por ejemplo ácidos dicarboxílicos alifáticos) e inorgánicos (metales de transición y tierras raras). Poseen una arquitectura de red la cual presenta poros o canales en los que pequeñas moléculas de solvente, como por ejemplo agua, pueden alojarse (estructura abierta). Estos materiales pueden a su vez clasificarse en *polímeros de coordinación* (MOFs) y *materiales híbridos inorgánicos extendidos*. Los MOFs consisten de arreglos de iones metálicos o clusters unidos por ligandos orgánicos (L) de modo tal que su conectividad del tipo M-L-M forma los arreglos extendidos. En el segundo caso los arreglos se extienden a través de enlaces del tipo M-X-M donde X = O, Cl, S, N, fosfato, etc.; formando sub-redes inorgánicas de dimensionalidad 1, 2 o 3.

En este trabajo de diploma, que se enmarca en un proyecto más general consistente en la producción y estudio de dicarboxilatos alifáticos de tierras raras, se investiga la estructura cristalina del polímero $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$ sintetizado en condiciones hidrotérmicas, llamado a partir de ahora succinato de Lu, y sus modificaciones al variarse la temperatura.

El conocimiento de la estructura cristalina, su estabilidad y su relación con las distintas propiedades fisicoquímicas del material es fundamental para el avance en el diseño de materiales "a medida".

El sistema en estudio puede ser clasificado dentro del grupo de los materiales orgánicos-inorgánicos híbridos de estructura abierta, denominados así debido a que la mayor parte de los mismos, incluyendo el sistema a estudiar $[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]_n$, basan su conectividad en puentes Oxígeno (O) y se denominan específicamente *óxidos híbridos metálicos*. El succinato de Lu obtenido en condiciones hidrotérmicas cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$ y resultó isoestructural al succinato de Yb recientemente investigado por M.C. Bernini *et al.* [2]. Esta estructura cristalina, diferente de las 4 variedades de succinatos de tierras raras reconocidas anteriormente en la literatura [3], tiene una densidad más elevada y no posee aguas de hidratación o coordinación. En el caso del Yb se observa una transición de fase reversible en $T = 403\text{K}$. Esta ocurre entre dos fases cristalinas, y fue asociada al rompimiento y formación del enlace al catión de un oxígeno de un carboxilato perteneciente a la esfera de coordinación del centro metálico. Si bien el succinato de Lu a $T = 293\text{K}$ es isoestructural con el succinato de Yb, el catión Lu(III) se diferencia del resto de los lantánidos en que posee el menor radio iónico y la mayor polarizabilidad de la serie. Debido a esto, la energía de empaquetamiento y, por ende, la estabilidad frente a cambios térmicos puede ser diferente.

Por este motivo, se propone analizar la estabilidad térmica del Succinato de Lu empleando técnicas combinadas de Difracción de rayos X en polvo en función de la temperatura y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para aportar a la comprensión de los aspectos cinéticos y termodinámicos relevantes que podrían dar lugar a una transición de fase. Los resultados de DSC muestran una transición de fase exotérmica en 337K al aumentar la temperatura hasta 393K y una endotérmica a 306K al bajar la temperatura hasta 223K . Los patrones de DRX obtenidos en el rango $293\text{K} \leq T \leq 403\text{K}$ y $403\text{K} \geq T \geq 200\text{K}$ mostraron coexistencia de fases y una histéresis mayor que los resultados de DSC. Se propone un modelo de estructura que permite explicar las observaciones experimentales en función de la temperatura, se caracterizan las fases polimórficas presentes y se estudia la estabilidad relativa de cada una frente a los cambios térmicos.

2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.1 Transición de Fase

2.1.1 Fundamento Teórico

En termodinámica se denomina fase a cada una de las partes macroscópicas de composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema. Los sistemas monofásicos se denominan homogéneos, y los que están formados por varias fases se denominan mezclas o sistemas heterogéneos. Es importante distinguir entre fase y estado de agregación de la materia (Estamos llamando fases a dos estados termodinámicos diferentes que pueden existir o coexistir para los mismos valores de un cierto conjunto de parámetros intensivos, por ejemplo, para la misma temperatura y presión; mientras que los estados de agregación de la materia, son los estados en los cuales se puede encontrar la materia como son el estado sólido, líquido y gaseoso). En este trabajo nos centraremos en el estudio de transiciones de fase sólido-sólido. En las transiciones de fase, ciertas propiedades de la sustancia (como por ejemplo el volumen específico, los calores específicos, etc.) pueden variar de forma discontinua de una fase a otra. De acuerdo con el tipo de variación veremos que se clasifican en transiciones de primer orden, segundo orden, etc.

Muchas sustancias presentan más de una fase sólida. Cada una de ellas tiene una estructura cristalina diferente que es termodinámicamente estable en un intervalo de P y T . En general, a este fenómeno se le denomina polimorfismo, y a las diferentes estructuras cristalinas posibles, formas polimórficas. En el caso particular de que la sustancia se forme con un elemento, al polimorfismo se lo denomina alotropía. La fase estable a una determinada P y T es la de mínima G (Función de Gibbs), pero en ocasiones se puede mantener durante cierto tiempo la fase denominada metaestable (termodinámicamente inestable), si la velocidad del proceso espontáneo de conversión de fase es lo suficientemente lento.

Cuando un sólido sufre una transformación de fase por absorción de energía térmica, la fase transformada posee mayor energía interna. En la fase de mayor energía por lo tanto la interacción entre átomos vecinos puede ser más débil que en la fase inicial y esto resulta en un cambio en el arreglo de primeros o segundos vecinos[5].

2.1.2 Clasificación de las transiciones de fase en Sólidos

Desde un punto de vista estructural, Buerger clasifica las transformaciones de fase entre sólidos de acuerdo a si los átomos que intervienen en la transformación pertenecen a la primera, segunda, etc. esfera de coordinación:

2.1.2.1 Transformaciones que involucran cambios en la Primera Esfera de Coordinación:

Son aquellas en las que el número de átomos pertenecientes a la primera esfera de coordinación, del centro atómico relevante del sistema estudiado, cambia. En el caso que este cambio sea debido al rompimiento y formación de los enlaces entre átomos primeros vecinos se la llama *transformación reestructiva*. Esta transformación puede generalmente requerir una gran energía de activación y por lo tanto puede ser lenta. Además no puede haber relación de simetría entre las dos fases, las transformaciones reestructivas dan generalmente lugar a grandes discontinuidades en las dimensiones de la celda, la simetría, la energía interna, etc.

Otro tipo de transformación, que puede clasificarse dentro de este grupo, resulta cuando ocurren en el sistema pequeños desplazamientos atómicos que dan como resultado un cambio en las distancias o ángulos entre enlaces que involucran primeros vecinos sin que necesariamente ocurra un rompimiento de los enlaces. Estas transformaciones por lo general originan pequeños cambios en las constantes de celda que dan como resultado variaciones en el volumen o dimensiones del sistema. Estas transformaciones se denominan *transformaciones dilatativas* y suelen ser rápidas comparadas con las transformaciones reestructivas.

2.1.2.2 Transformaciones que involucran cambios en la Segunda Esfera (o mayor) de Coordinación:

En algunos sistemas (Esfalerita-wurzita, cristobalita-tridimita-cuarzo, pirita-marcasita, senarmonita-valentinita, arsenolita-claudetita, anatasa) los cambios en la disposición de los átomos no ocurren en la primera esfera de coordinación sino en la segunda o aún en esferas de coordinación de orden superior. De manera similar a lo descrito para el primer grupo los cambios estructurales pueden ocurrir a) como consecuencia de la ruptura y formación de los enlaces entre átomos, y por esta razón varias de las características asociadas a las *transformaciones reconstructivas* que ocurren en la segunda, tercera, etc. esfera de coordinación pueden parecerse a las transformaciones reconstructivas observadas en la primera esfera de coordinación; b) como consecuencia de una distorsión de los enlaces entre átomos, producto de pequeños desplazamientos entre estos, sin necesidad de que los enlaces se rompan; en este caso se las llama transformaciones *distorsionales* o *displacivas*. Estas transformaciones requieren pequeños cambios en la energía y son usualmente más rápidas. En las transformaciones displacivas la forma de alta temperatura es usualmente más abierta y tiene mayor volumen específico, capacidad calorífica, y simetría que la forma estable a menor temperatura.

2.1.2.3 Transformaciones que involucran Desorden:

Las transformaciones de desorden son termodinámicamente de segundo o más alto orden aunque algunas también presentan características de primer orden. Estas transformaciones son de dos tipos *rotacionales* y *sustitucionales*.

Las *transformaciones rotacionales* tienen algunas de las características de las transformaciones displacivas.

Las *transformaciones sustitucionales* son comúnmente encontradas en metales y aleaciones.

2.1.2.4 Transformaciones de Tipo de Enlace:

Buerger ha definido las *transformaciones de tipo de enlace* en el que dos polimorfos son diferentes en la naturaleza. Se podría clasificar a estas transformaciones de tipo de enlace como transformaciones discontinuas de primer orden. Ejemplos de este tipo de transformaciones es el carbón (diamante y grafito), el estaño (verde y blanco) y el fósforo (amarillo y negro).

2.1.3 Clasificación Termodinámica de las Transiciones de Fases

El estado de cualquier sistema termodinámico puede ser caracterizado por su energía interna E . Combinando la primera ($dQ = dE - PdV$) y segunda ley ($dS = dQ_{rev} / T$) es posible expresar a la energía interna de un sistema como

$$dE = dQ + PdV = TdS + PdV \dots\dots\dots(1)$$

Esta relación expresa de manera muy simple la dependencia de la energía interna E de un sistema en función de la entropía S y el volumen V , por lo que resulta directo considerar a estas variables como variables naturales de la energía interna. Sin embargo, debido a que en un proceso real estas variables resultan muy difíciles de controlar es deseable encontrar funciones de estado cuyas variables naturales sean P y T , o V y T , o S y P , etc. Estas funciones pueden obtenerse a partir de considerar las transformadas de Legendre:

Entalpía: $H = E + PV$ (variables S y P)

$$dH = TdS + VdP \dots\dots\dots(2)$$

Energía Libre de Hemholtz: $A = E - TS$ (variables T y V)

$$dA = -SdT + PdV \dots\dots\dots(3)$$

Energía Libre de Gibbs: $G = H - TS$ (variables T y P)

$$dG = -SdT + VdP \dots\dots\dots(4)$$

De lo discutido anteriormente vemos que de todas las funciones de estado, la energía libre de Gibbs, resulta una función particularmente importante en el estudio de las transiciones de fases del tipo sólido-sólido porque depende de las variables

termodinámicas T y P las cuales, por lo general, pueden ser controladas en el laboratorio por lo que a partir de ahora solamente trataremos con la energía libre de Gibbs.

Durante una transformación de fase la energía libre de Gibbs (G) permanece constante, sin embargo algunas cantidades termodinámicas pueden sufrir un cambio como por ejemplo la entropía, el volumen del sistema, la capacidad calorífica, etc. A partir de como la cantidad física, que sufre una discontinuidad, se relaciona con la energía libre de Gibbs, Ehrenfest clasificó a las transiciones de fase en primer orden, segundo orden, etc. Si dicha cantidad se obtiene de la derivada n-ésima de la energía libre de Gibbs entonces la transformación se la llama de orden n-ésima.

Las derivadas primeras de G se relacionan con el volumen y la entropía

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \dots\dots\dots(5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \dots\dots\dots(6)$$

Mientras que las derivadas segundas de G se relacionan con el volumen de compresibilidad térmica (β), la capacidad calorífica (C_p) y el volumen de expansión térmica (α).

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta \dots\dots\dots(7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \dots\dots\dots(8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha \dots\dots\dots(9)$$

Estas relaciones indican que cuando el sistema experimenta una transformación con pérdida o ganancia de energía (calor latente) y como consecuencia el volumen y la entropía cambian de manera discontinua la transición se denomina de primer orden. Cuando ocurren cambios discontinuos en la capacidad calorífica, la expansión térmica y la compresibilidad térmica, se llaman transiciones de segundo orden.

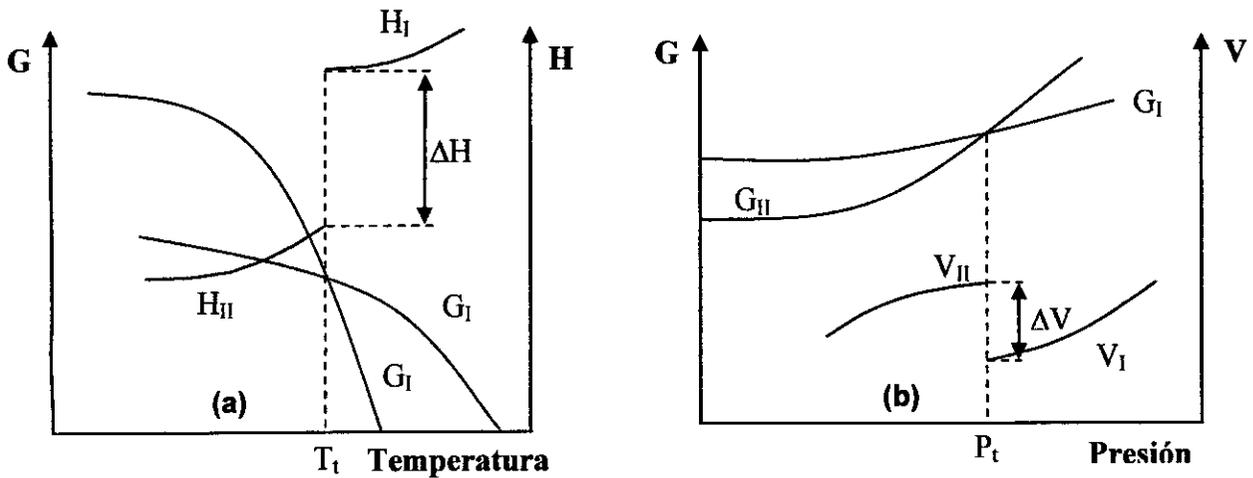


Figura 1: En azul se representa la variación de la energía libre con la temperatura (a) o la presión (b), mientras que en rojo se grafica la variación de entalpía (a) (recordar que en una transición a presión constante $\Delta H = T_f(S_I - S_{II})$) o el volumen (b).

En la figura 1 se grafica la energía libre de Gibbs correspondiente a un sistema que experimenta una transición de fase de primer orden a la temperatura T_t y presión P_t . G_I y G_{II} representan las energías libres de las fases I y II como función de la temperatura a la presión P_t (a) o en función de la presión a la temperatura T_t (b). Las curvas de energía se interceptan en T_t o en P_t donde ocurre la transición de la fase II a la fase I. Las dos fases coexisten en T_t o en P_t donde se observa que G_I y G_{II} son iguales pero sus derivadas primeras son distintas (discontinuas).

En una transición de segundo orden tanto la entropía como el volumen del sistema deben permanecer constantes por lo que en este caso no existe una intersección real de G_I y G_{II} porque las pendientes de las curvas a la temperatura de la transición son iguales, sin embargo hay una diferencia de curvatura de $G(T)$. En la figura 2 se muestra el comportamiento de las dos curvas con la temperatura. Conforme aumentamos la temperatura y ésta

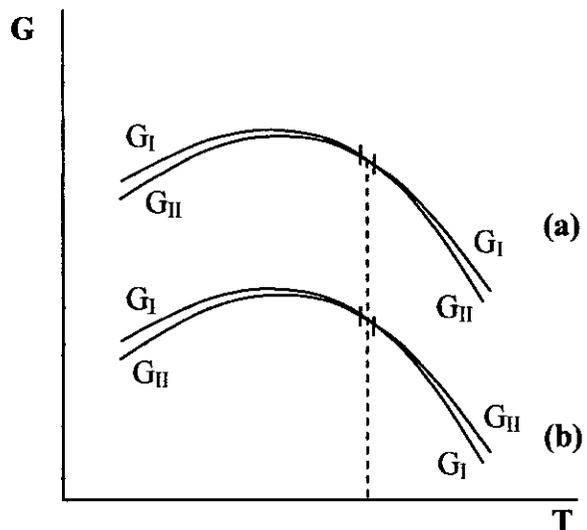


Figura 2: Relaciones entre energía libre y temperatura en una transición de fase de segundo orden

alcanza la temperatura de transición existen dos situaciones posibles de G_I y G_{II} , representadas en la figura 2 (a) y (b), al pasar por la temperatura de transición.

De las dos situaciones posibles la representada en el caso (b) describe adecuadamente una transición de fase de segundo orden debido a que en el caso (a), si bien las curvas se tocan a la temperatura de la transición, G_{II} siempre es menor que G_I por lo que el sistema no cambia de fase. Las transiciones de segundo orden se asocian en la mayoría de los casos a procesos en los que tiene lugar algún tipo de desorden.

2.1.4 Relaciones Termodinámicas en las Transiciones de Fases

En sistemas simples de una componente la energía libre como función de las variables de estado T y P , $G(T, P)$, representa a una superficie en el espacio tridimensional por cada fase del sistema. En la línea de intersección entre estas superficies ocurren las transiciones de fase de primer orden. La pendiente de esta línea queda determinada por la relación de Clapeyrón-Clausius que se obtiene teniendo en cuenta que a lo largo de dicha línea las energías libres G_I y G_{II} son iguales con lo cual:

$$G_{II} - G_I = \Delta G = (V_2 - V_1)dP - (S_2 - S_1)dT \dots\dots\dots(10)$$

$$G_{II} - G_I = \Delta VdP - \Delta SdT = 0 \dots\dots\dots(11)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \dots\dots\dots(12)$$

En las transiciones de segundo orden y ordenes mayores no hay intercambio de calor latente por lo que $\Delta S=0$, análogamente ocurre con el volumen $\Delta V = 0$, por lo tanto la ecuación (11) es indeterminada (0/0). Sin embargo puede obtenerse una ecuación análoga a la ecuación de Clapeyron considerando que en la transición

$$S_I(T, P) = S_{II}(T, P) \dots\dots\dots(13)$$

$$S_I(T + dT, P + dP) = S_{II}(T + dT, P + dP) \dots\dots\dots(14)$$

Donde (T, P) y (T+dT, P+dP) corresponden a la temperatura y presión del sistema sobre la línea de transición. Expandiendo la última expresión en serie de Taylor tenemos que

$$S_I(T, P) + \left(\frac{\partial S_I}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S_I}{\partial P} \right)_T dP = S_{II}(T, P) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial P} \right)_T dP \dots (15)$$

teniendo en cuenta la relación entre la energía libre con el calor específico y el coeficiente de expansión térmica, la relación anterior puede expresarse como

$$S_I(T, P) + \frac{c_p^I}{T} dT - V\alpha^I dP = S_{II}(T, P) + \frac{c_p^{II}}{T} dT - V\alpha^{II} dP \dots (16)$$

Simplificando el término de entropía en cada miembro y reordenando tenemos que

$$\frac{(c_p^I - c_p^{II})}{T} dT = V(\alpha^I - \alpha^{II}) dP \dots (17)$$

de donde obtenemos que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(c_p^I - c_p^{II})}{VT(\alpha^I - \alpha^{II})} = \frac{\Delta c_p}{VT\Delta\alpha} \dots (18)$$

que corresponde a la primera ecuación de Eherenfest para una transición de fase de segundo orden. La segunda ecuación de Eherenfest se puede deducir considerando que no hay cambio de volumen durante la transición.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} \dots (19)$$

Las ecuaciones de Eherenfest caracterizan las transiciones de segundo orden de manera análoga a la ecuación de Clayperon-Clausius caracteriza las transiciones de primer orden.

2.2 Difracción de rayos X en Polvo

2.2.1 Fundamento Teórico

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su longitud de onda, que es del orden de 10^{-10} m

(equivalente a la unidad de longitud que conocemos como \AA). Los rayos X que más interesan en el campo de la cristalografía de rayos X son aquellos cuya longitud de onda es próxima a 1\AA y corresponden a una frecuencia de aproximadamente 3 millones de THz (tera-hérzios) y a una energía de 12.4 keV (kilo-electrón-voltios).

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencia entre las ondas dispersadas que emergen después de interactuar con la materia. Significa que para que exista interferencia constructiva las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

Los rayos x se producen cuando electrones que se mueven a alta velocidad golpean un blanco sólido (ánodo) y su energía cinética se transforma en radiación.

La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones y del elemento del ánodo.

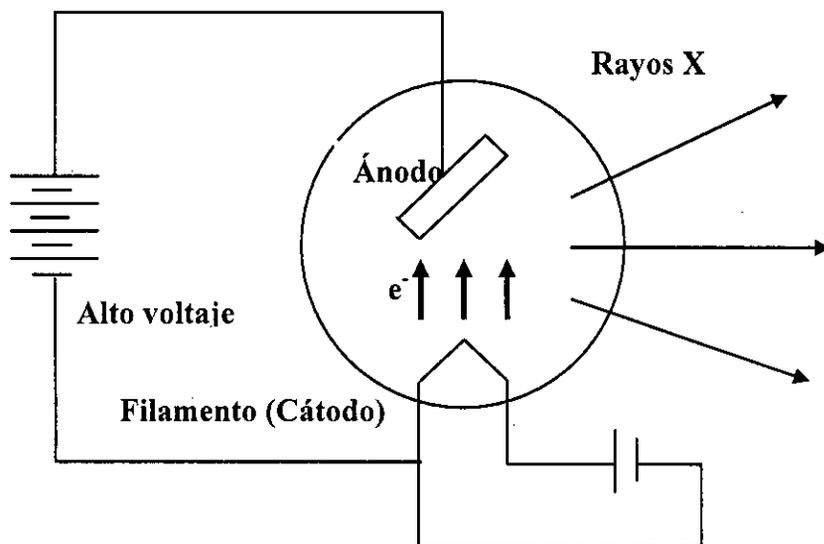


Figura 3: Esquema de un tubo de rayos x

La figura 3 muestra esquemáticamente un tubo simple de rayos X. Se aplica un voltaje muy alto entre los electrodos en los dos extremos del tubo. El tubo se encuentra evacuado a baja presión. La corriente fluye entre los dos electrodos y los electrones que la portan golpean el blanco metálico. Esto origina emisión de rayos X.

Si el blanco es un metal de menor número atómico tal como el cobre o el molibdeno, entonces observamos que aparecen picos muy agudos sobre un fondo continuo de radiación. Estos picos muy agudos se llaman líneas características y la radiación X es designada radiación característica. Estas líneas agudas son producidas por electrones expulsados de la capa K de un átomo y luego los electrones de la capa L caen en cascada a las vacancias en esta capa K. La energía emitida en este proceso corresponde a las llamadas líneas $K\alpha$ y $K\beta$. Si en el blanco se encuentran presentes varios metales cada uno emitirá su radiación característica en forma independiente. Esta propiedad se puede utilizar para determinar cualitativamente qué elementos están presentes en una aleación haciéndola el blanco en un tubo de rayos X y luego explorando todas las longitudes de onda emitidas por el blanco.

Muchos experimentos de difracción requieren radiación lo más monocromática posible. Sin embargo, el haz de un tubo de rayos X opera a un voltaje V_K el cual no sólo contiene la línea intensa $K\alpha$ sino también las líneas débiles $K\beta$ y el espectro continuo. La intensidad de esas componentes indeseables puede decrecer relativamente a la intensidad de la línea $K\alpha$ pasando el haz a través de un filtro hecho de un material cuya línea de absorción K queda entre las longitudes de onda $K\alpha$ y $K\beta$. El filtro escogido absorberá mucho más la componente $K\beta$ que la componente $K\alpha$, debido al cambio abrupto en el coeficiente de absorción entre estas dos longitudes de onda.

En la actualidad el dispositivo más utilizado para monocromatizar la radiación es el Monocromador que está compuesto por un cristal con una orientación particular θ , el cual difracta sólo las longitudes de onda que satisfacen la condición de Bragg (discutido más adelante en el punto 2.2.3). Los cristales típicos usados son el silicio, el germanio, el cuarzo, el diamante y el grafito. Un monocromador de rayos X debe ser de buena calidad con una distancia interplanar adecuada, debe ser mecánicamente fuerte y razonablemente fácil de cortar, el haz difractado debe ser estable, el factor de estructura debe ser grande para la reflexión de Bragg elegida, el coeficiente de expansión térmica debe ser pequeño, debe tener baja absorción de rayos X.

Un monocromador puede ser colocado en el haz incidente (monocromador de pre-muestra) o en el haz difractado (monocromador de post-muestra). El monocromador de pre-muestra como el cuarzo o Si (Cuyo plano (111) hace un ángulo de incidencia de 14.22°) pueden resolver mejor las longitudes de onda separando la radiación $K\alpha_1$ de la $K\alpha_2$ (y $K\beta$) del Cu. El monocromador de post-muestra, debido al movimiento del brazo del detector, es mecánicamente menos estable, por lo tanto, se usa un cristal de grafito. Éste sólo puede eliminar la radiación $K\beta$, pero tiene la ventaja adicional de reducir la fluorescencia de la muestra[27]. En nuestro caso el difractómetro usado está equipado con un monocromador de grafito el cual se encuentra ubicado en el haz difractado y está ubicado a un ángulo de incidencia de 6.7° .

2.2.2 Método de difracción por Polvos cristalinos

El método de difracción por polvo cristalino presenta características muy interesantes para su utilización; es el único procedimiento de difracción de rayos X que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan, o no es posible obtener, en forma de monocristales. La desorientación relativa existente entre los numerosos cristalitas que componen la muestra hace que en los diagramas de difracción quede reflejada, tanto cualitativa como cuantitativamente, la identificación de las fases cristalinas de la muestra.

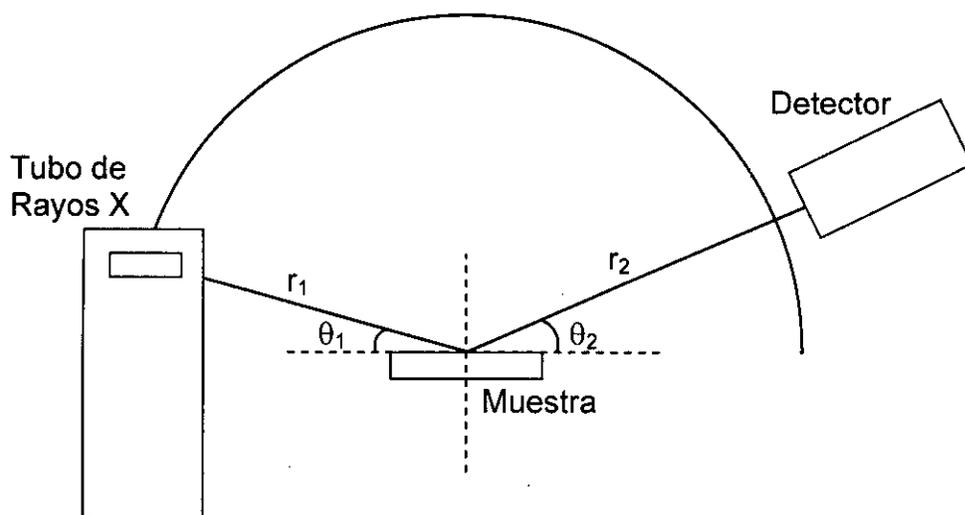


Figura 4: Esquema del difractómetro en la geometría Bragg-Brentano

Una de las geometrías de funcionamiento de difractómetros de rayos x, se basa en el principio de focalización Bragg-Brentano, el cual tiene una configuración θ - 2θ (2θ

es el ángulo entre el haz incidente y el difractado). En la misma un haz de radiación divergente proveniente del tubo de rayos X pasa primero por una rendija divergente luego por un colimador antes de llegar a tocar la muestra en un ángulo θ . El rayo difractado sale de la muestra con un ángulo de 2θ , pasa por un segundo colimador hasta que finalmente llega al detector[14]. La Figura 4 muestra un esquema de la geometría Bragg-Brentano donde r_1 y r_2 son iguales y están fijos los cuales definen el círculo difractométrico en el cual la muestra permanece siempre en el centro[14]. La característica principal de este método consiste en que el haz, la muestra y el detector están sobre un círculo.

El difractómetro de polvo de rayos X utiliza la radiación monocromática y una muestra en polvo y registra la información de las reflexiones mediante recuento electrónico que puede ser almacenado en un ordenador. La muestra finamente pulverizada se extiende sobre un portamuestras y se aglomera.

2.2.3 La Ley de Bragg

Descubierta en 1913[6], la Ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado[7]. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

W.L. Bragg presentó una explicación simple de los haces difractados por un cristal. Esta derivación es simple pero convincente sólo porque reproduce el resultado correcto.

Suponer que las ondas incidentes son reflejadas especularmente por los planos paralelos de los átomos en el cristal en el cual cada plano está sólo reflejando una muy pequeña fracción de la radiación, como si fuera un espejo plateado. En reflexión especular el ángulo de incidencia es igual que el ángulo de reflexión. Los haces difractados son encontrados cuando la reflexión de planos paralelos de los átomos interfieren constructivamente[6] (Figura 5).

Consideramos un arreglo de planos paralelos y separación interplanar d . La radiación está incidiendo en el plano del papel. La diferencia de camino de los rayos reflejados para planos adyacentes es $2d\text{sen}\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia.

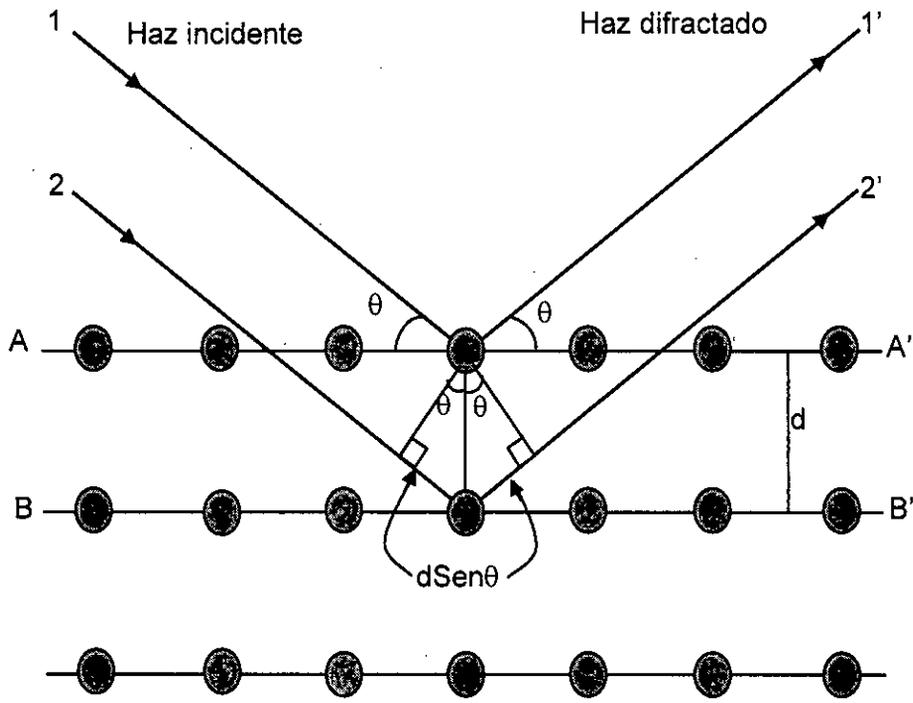


Figura 5: Esquema de la difracción de Bragg

La interferencia constructiva de la radiación para planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de camino es un número entero n de las longitudes de onda λ . La cual se escribe de la siguiente forma:

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda \dots\dots\dots(20)$$

Esta es la ley de Bragg, la cual se satisface para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$.

2.3 El Método Rietveld

El método Rietveld[10] es una potente herramienta para la obtención de información estructural, microestructural y para el análisis cuantitativo de fases a partir de datos de difracción de rayos X o difracción de neutrones obtenidas de muestras en polvo.

El método de Rietveld se ha usado en miles de estudios estructurales de óxidos metálicos con utilidad, como catalizadores, zeolitas, arcillas, minerales, medicamentos, materiales biológicos e incluso polímeros.

El análisis cuantitativo de fases por el método Rietveld, que corresponde al estudio del refinamiento de los perfiles de las líneas de los difractogramas obtenidos de muestras de estructuras cristalinas o amorfas, es en la actualidad especialmente importante, ya que su uso se ha extendido al análisis de minerales, la resolución de problemas ambientales y a la industria petroquímica.

El método de Rietveld consiste en refinar una estructura cristalina minimizando la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el calculado con la teoría de difracción de rayos X a partir de un modelo estructural inicial.

El método Rietveld es fundamentalmente un programa de refinamiento de estructuras cristalinas basado en el método de ajuste por mínimos cuadrados para optimizar la información proporcionada en los patrones de difracción.

El ajuste por el método de los mínimos cuadrados de las intensidades, se efectúa punto por punto, en todo el patrón de difracción. Esta es una presentación natural de los datos de intensidad y permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el patrón de difracción.

La forma tradicional de refinar datos de polvo, ha sido la reducción de la dispersión a un conjunto de intensidades integradas las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen del modelo inicial propuesto. Un serio problema ocurre con la pérdida de información debido a la superposición de reflexiones muy cercanas en el registro de difracción de polvo, pero es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de las reflexiones superpuestas. Un uso más amplio de la aplicación del método consiste en determinar las componentes en las mezclas químicas.

La cantidad minimizada por el método de mínimos cuadrados en el refinamiento Rietveld se llama residuo (S_y) y se calcula de la siguiente manera[10]:

$$S_y = \sum_i^N w_i (y_i - y_{ci})^2 \dots\dots\dots(24)$$

Donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i : Intensidad observada en el i-ésimo paso

y_{ci} : Intensidad calculada en el i-ésimo paso

El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función S_y no es lineal.

El objetivo del método Rietveld es refinar parámetros de estructura, intensidades de la difracción, perfil del pico, etc. La intensidad calculada para cada punto se obtiene como la suma de todas las contribuciones K con intensidad en ese punto del difractograma más la contribución del fondo en dicho punto. Su ecuación se escribe de la siguiente forma[10]:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \dots\dots\dots(25)$$

Donde:

S : factor de escala.

K : representa los índices de Miller h,k,l , para la reflexión de Bragg.

L_K : contiene los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.

F_K : Factor de estructura para la k -ésima reflexión de Bragg.

$\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$: es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_K$

P_K : función que describe la orientación preferencial.

A : factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

y_{bi} : es la intensidad del background en el i-ésimo paso.

La siguiente función es un ejemplo de un polinomio de quinto orden el cual se usa para el refinamiento del background.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \dots\dots\dots(26)$$

Donde:

B_m : son las variables a refinar

$2\theta_i$: es un punto del patrón de difracción

BKPOS : es el origen del polinomio.

Entre las varias funciones para el ajuste de las líneas de difracción disponibles en el programa FULLPROF[25] por el método de Rietveld[10] la mas indicada para el método de resolución de estructura es la función Pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ):

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \dots\dots\dots(27)$$

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \dots\dots\dots(28)$$

$$q = \Gamma_L / \Gamma \dots\dots\dots(29)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K \dots\dots(30)$$

$$A=2.69269 \quad B=2.42843$$

$$C=4.47163 \quad D=0.07842$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \dots\dots\dots(31)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \dots\dots\dots(32)$$

Donde:

H_K : es el ancho de pico a media altura (FWHM) para la k-ésima reflexión.

η : es el parámetro de mezcla.

L : Función Lorentziana

G : Función Gaussiana

X : Componente Gaussiana

Y : Componente Lorentziana

U, V, W : Parámetros refinables

Los parámetros mas usados para evaluar el buen ajuste entre y_{ci} y y_i en cada paso son:

Factor de bragg
$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{cal})|}{\sum I_K(\text{obs})} \dots\dots\dots(33)$$

Patrón pesado
$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2} \dots\dots\dots(34)$$

Valor esperado
$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_{oi} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(35)$$

Donde:

I_K : es la intensidad asignada a la k-ésima reflexión de Bragg en el último ciclo del refinamiento.

$y_i(\text{obs})$: es la intensidad observada en el i-ésimo paso.

$y_i(\text{cal})$: es la intensidad calculada en el i-ésimo paso.

N : es el número de observaciones.

P : es el número de parámetros a refinar.

2.4 Ajuste del Perfil de Pico (Profile Matching)

En muchos sistemas los picos de difracción de rayos X, presentes en un difractograma, pueden estar formados por la superposición de picos de difracción originados en distintas familias de planos de Bragg (principalmente cuando presentan una gran cantidad de picos) provenientes de una misma fase o de distintas fases que pueden estar coexistiendo. Debido a esto, es necesario para ajustar el perfil de pico conocer la contribución de cada uno de ellos al pico total. Cuando la distancia entre estos picos no es muy grande, existen muchas combinaciones de intensidades posibles que conducen al mismo resultado. En general, los métodos de ajuste del perfil de pico se basan en la descomposición del difractograma completo (pattern decomposition) más que en la desconvolución de

cada pico. En la actualidad se emplean comúnmente dos métodos desarrollados por:
a) Pawley (1980) y b) LeBail (1988).

El método de Pawley consiste en suponer que la dependencia con el ángulo de difracción 2θ del perfil del pico se puede modelar bien por medio de la ecuación

$$y_{ci} = \sum_k I_{\text{obs}}(k) \phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi}$$

Donde k representa los índices de Miller hkl de las reflexiones que contribuyen al perfil de pico (en nuestro caso $k = 1, 2$), y_{bi} corresponde al fondo modelado con un polinomio de grado 5 y $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ puede ser modelada por medio de la función Pseudo-Voigt modificada Thompson-cox-Hastings (TCHZ) discutida anteriormente. El perfil de pico calculado (y_{ci}) se ajusta al perfil de pico observado (y_{obs}) por medio del método de mínimos cuadrados tomando como parámetros a ajustar, la intensidad $I(hkl)$ de cada reflexión hkl , los parámetros de Celda Unidad $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, el error del cero Instrumental $2\theta_{\text{cero}}$, los parámetros correspondiente al ancho de pico (U, V, W , etc), y otros parámetros relacionados con la forma del pico (η , etc.). Si bien estos parámetros son idénticos a los usados en el ajuste Rietveld, la principal diferencia corresponde en suponer que para cada reflexión (i) la posición de los picos se determina a partir de los parámetros de celda ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) y el error del cero del instrumento ($2\theta_{\text{cero}}$), mientras que el ancho de pico (ii) se determina a partir de los parámetros de la función de resolución (U, V, W , etc.) y la intensidad de pico $I(hkl)$. Estos parámetros se optimizan ajustando el perfil de pico y_{ci} , por medio del método de mínimos cuadrados, al valor observado experimentalmente. A diferencia del método Rietveld, en el que la intensidad de los pico se calculan a partir de los factores de estructura, $F(hkl)$, obtenidos a partir del modelo estructural, en el presente refinamiento las intensidades $I(hkl)$ se consideran como parámetros a ajustar. Sin embargo cuando se trabaja con sistemas que presentan difractogramas con gran superposición de picos el método de Pawley presenta algunas limitaciones.

En la figura 6(a) la curva en rojo simula el perfil total que se observaría en una medida real cuando el sistema posee dos picos (curva verde y celeste) suficientemente apartados. Al estar bien separados, la intensidad de cada uno de ellos calculada a partir del ajuste de mínimos cuadrados, presenta poca correlación y es posible ajustar el perfil de pico sin problema. Por otro lado cuando la separación de ellos es muy pequeña la intensidad de los picos, calculada del ajuste, puede estar altamente correlacionada. En la figura 6(b) las dos curvas se han dibujado con una relación de 5 a 3, sin embargo del ajuste se puede obtener relaciones de intensidad de 10 a 1, de 1 a 10 o inclusive uno de los picos puede llegar a tener intensidades negativas. Debido a esto en este método se utiliza la restricción (constraints) que las intensidades de ambos picos sean iguales.

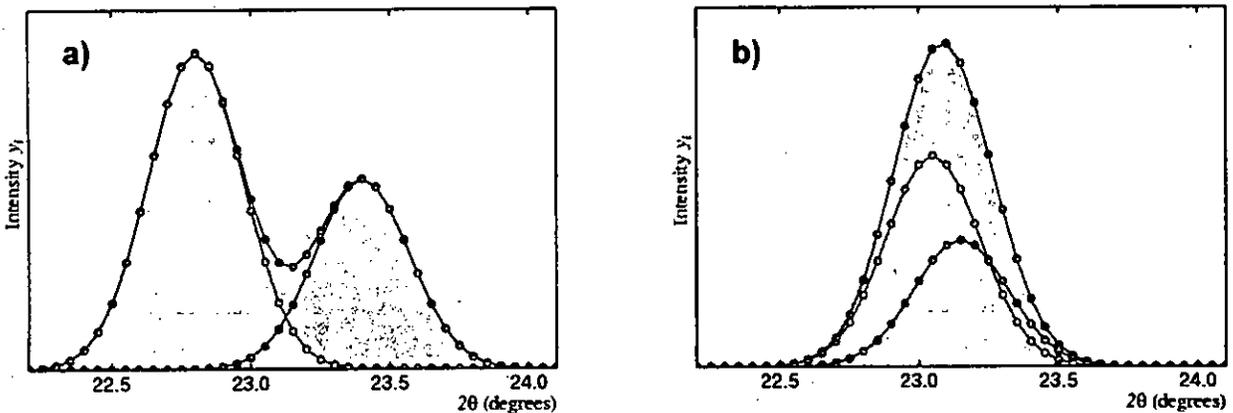


Figura 6: Esquema del perfil de difracción simulado (curva roja) cuando existen dos picos de difracción (curva verde y celeste).

Otra limitación de este método se relaciona con el tamaño innecesariamente grande de la matriz de mínimos cuadrados debido a que muchos de los elementos son ceros. Esto se debe a que la forma de ciertos elementos de la matriz del ajuste de mínimos cuadrados es:

$$\sum_i \frac{dy_{ci}}{dI_j} \times \frac{dy_{ci}}{dI_k}$$

Donde I_j e I_k corresponden las intensidades de la j -ésima y k -ésima reflexión. Cuando los picos están lo suficientemente alejados la superposición entre ellos será pequeña y la mayoría de estos términos son ceros. Por lo que se obtiene un arreglo innecesariamente grande debido a que la mayoría de sus elementos son ceros.

Como consecuencia de estas limitaciones LeBail propuso un método totalmente diferente para extraer la intensidad de cada uno de los picos a partir del perfil de pico medido experimentalmente (y_0). El método puede separarse en dos pasos. En el primer paso se calculan todos los parámetros a partir de un ajuste de mínimos cuadrados, como en el método de Pawley, excepto las intensidades de los picos de difracción $I(hkl)$, que se les asigna arbitrariamente algún valor como por ejemplo 1000.0. Como consecuencia cada ciclo de refinamiento es muy rápido porque no están presentes las intensidades y la matriz del ajuste permanece pequeña. Luego podemos extraer el perfil de los picos ($y_i(1)$ e $y_i(2)$) que componen el pico observado (medido), en primera aproximación, utilizando expresiones análogas a las utilizadas en el método Rietveld.

$$y_i(1) = I_{\text{obs}}(1) \phi(2\theta_i - 2\theta_1)$$

$$y_i(2) = I_{\text{obs}}(2) \phi(2\theta_i - 2\theta_2)$$

donde el subíndice i -ésimo recorre todos los valores de 2θ cuando este varía en pasos de $\Delta 2\theta$ (en nuestro caso 0.02°).

La intensidad total de los picos "observados" 1 (cyan) y 2 (verde) se calculan como

$$I_{\text{obs}}(1) = \sum_i y_{oi} \frac{y_i(1)}{y_{ci}}$$

$$I_{\text{obs}}(2) = \sum_i y_{oi} \frac{y_i(2)}{y_{ci}}$$

Donde la suma se toma sobre todos los puntos de la curva (perfil de pico) que pueden contribuir a la intensidad del pico.

En la figura 7 se muestran los perfiles observado (medido) con línea roja y círculos vacíos, y el perfil calculado en línea negra y círculos llenos rojos. Si bien, los valores de $I_{\text{obs}}(1)$ e $I_{\text{obs}}(2)$ dependerán de los valores supuestos inicialmente, en la práctica se observa que los valores obtenidos de esta manera, en promedio, estarán mas cerca del valor verdadero $I(hkl)$ que cualquier otro valor elegido. Los valores

$I_{\text{obs}}(1)$ e $I_{\text{obs}}(2)$ pueden ser utilizados de la misma manera que los calculadas a partir del modelo estructural en el método Rietveld.

$$y_{ci} = \sum_k I_{\text{obs}}(k) \phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi}$$

En nuestro caso $k = 1, 2$. Luego por el método de mínimos cuadrados se obtiene una mejora en los parámetros de celda, en la posición de los picos, en los parámetros de resolución (ancho de picos), y forma de picos. Este proceso puede repetirse para obtener un conjunto de intensidades "observadas" nuevo. De esta manera por iteraciones sucesivas este proceso converge al valor verdadero. En la práctica si bien no hay garantía que este proceso converja, lo hace suavemente, y por lo general 10 a 100 ciclos son suficientes para alcanzar la convergencia. Debido a que cada ciclo emplea muy poco tiempo esto usualmente no es problema. Por último si el fondo (background) medido experimentalmente se modela correctamente (no se sobreestima) el método de LeBail nunca produce valores negativos de las intensidades.

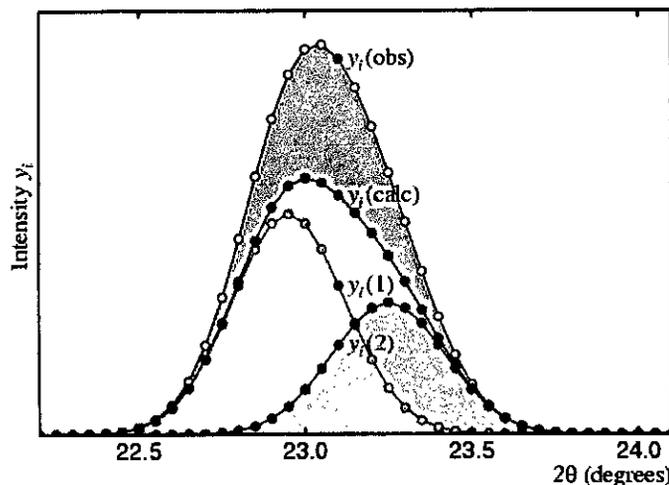


Figura 7: Esquema del perfil observado y calculado.

2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido

2.5.1 Fundamento Teórico

La técnica conocida como DSC, por su denominación en inglés Differential Scanning Calorimetry, fue desarrollada por E.S. Watson y MJ O'Neill, en 1960[12], y se introdujo comercialmente en la Conferencia de Química Analítica y Espectroscopía Aplicada realizada en Pittsburgh, EUA, en 1963. El término DSC fue acuñado para describir este instrumento que mide la energía directamente y permite mediciones precisas de la capacidad de calor.

Calorimetría diferencial de barrido o DSC es una técnica termoanalítica en la que se determina la diferencia entre la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de la muestra objeto de estudio y un patrón de referencia en función de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a casi la misma temperatura durante todo el experimento. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el rango de temperaturas que se va a estudiar. La principal aplicación del DSC es en el estudio de transiciones de fase, como la fusión, las transiciones de fases cristalinas, o la descomposición exotérmica. Estas transiciones implican cambios de energía o el cambio del calor específico que puede ser detectado por DSC con gran sensibilidad.

2.5.2 Sistema de Medida

Las muestras se colocan sobre dos recipientes, en uno de ellos se coloca la muestra de referencia (de la cual se conoce la capacidad calorífica) y en el otro se coloca la muestra a ser estudiada. Cada recipiente es colocado sobre calentadores (simétricamente separados) los cuales están conectados a sensores de temperatura que cubren más o menos el área del recipiente, dichos sensores son controlados mediante una computadora que también controla el flujo de calor que llega al sistema[13].(Figura 8)

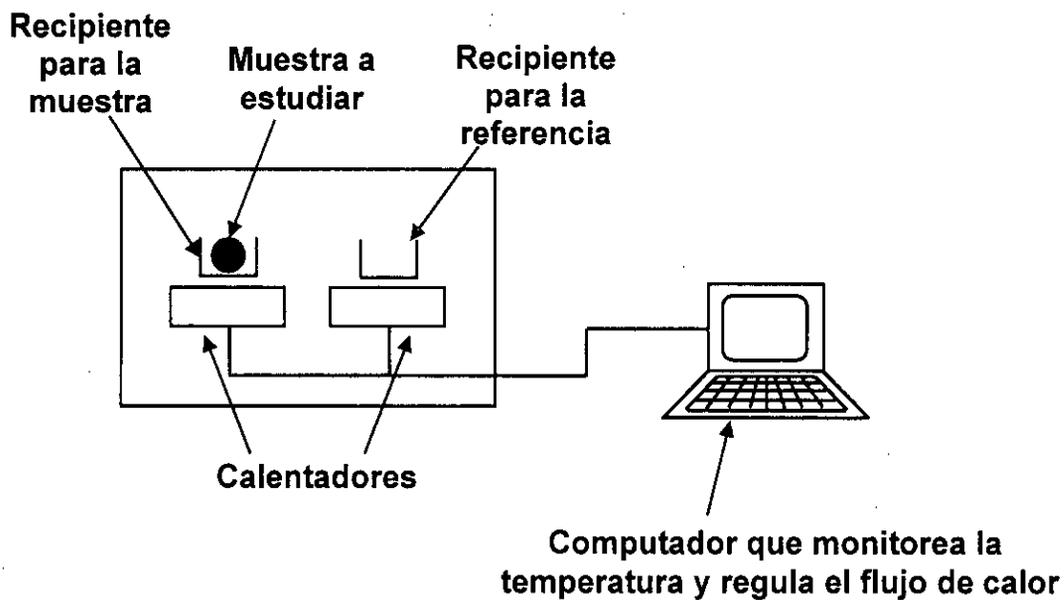


Figura 8: Esquema de un equipo de DSC

2.5.3 Graficas de DSC

Las gráficas de las curvas de DSC proporcionan una rápida información sobre el proceso total de la medida realizada.

Para describir la curva medida se usan algunos términos característicos como son[12]:

Línea Cero: Es la que se obtiene cuando se hace la medida con el instrumento vacío es decir sin muestra ni recipiente ó una medida solo con los recipientes.

Línea Base: Es aquella que esta en el rango del pico construido, esta línea conecta la curva medida antes y después del pico, como si no hubiera intercambio de calor.

Picos: Aparece cuando el estado estacionario es desordenado por la actividad térmica, la muestra recibe o entrega energía en forma de calor.

Si se requiere entregar más energía a la muestra que a la referencia para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de la referencia, esto indica la existencia de una transición de fase endotérmica cuya gráfica da un pico en el sentido negativo. De igual forma un proceso exotérmico ocurre cuando la muestra requiere

menos energía en forma de calor que la referencia para elevar su temperatura y el pico sería en el sentido positivo, la forma de los picos se muestra en la Figura 9.

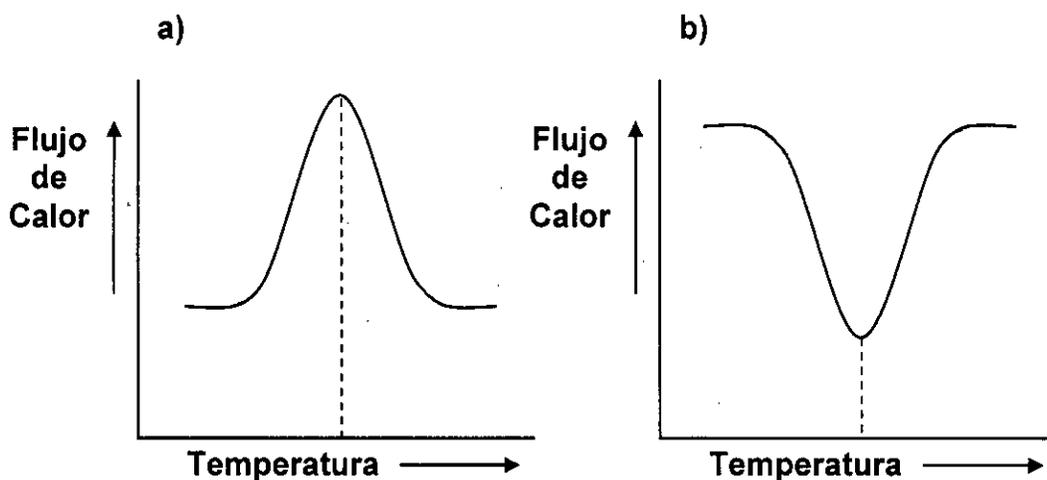


Figura 9: a) Proceso Exotérmico. b) Proceso Endotérmico

2.6 Híbridos orgánico-inorgánicos

Los híbridos metal-fragmento orgánico generalmente consisten en centros metálicos unidos mediante conectores orgánicos multifuncionales. En particular los carboxilatos alifáticos, $-\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2-$, aparecen como especialmente convenientes para este fin, no sólo por su capacidad de coordinarse de distintas formas con el catión metálico (distintos modos de quelación, de formación de puentes o quelato-puentes) sino también por su capacidad para funcionar como donores o aceptores en las interacciones puente de hidrógeno, lo que hace que su presencia favorezca la formación de agregados y arreglos supramoleculares de distinta dimensión. Por este motivo los primeros ejemplos que se encuentran en la literatura de este tipo de compuestos estuvieron basados en este tipo de ligandos orgánicos y fueron sintetizados a partir de sus precursores en solución acuosa a temperatura ambiente. Entre ellos, los más estudiados desde el punto de vista estructural han sido los malonatos ($n=1$), succinatos ($n=2$), glutaratos ($n=3$) y adipatos ($n=4$) de metales de transición y de tierras raras.

Dichos compuestos fueron llamados Polímeros de Coordinación (PC) por su similitud tanto en la forma de obtención como en los tipos de enlaces involucrados, con los complejos o compuestos de coordinación.

Enlaces covalentes coordinados entre el ligando y el ión central forman el PC cuya dimensionalidad puede variar entre 0D (compuestos de coordinación típicos), 1D (cadenas), 2D (láminas o capas) y finalmente 3D (redes tridimensionales). En esta metodología de síntesis además de las uniones covalentes entre el metal y el ligando, las interacciones más débiles suelen jugar un papel muy importante en el desarrollo de las redes y la estabilización del empaquetamiento. Ejemplos de estas interacciones no covalentes que generan estructuras supramoleculares son los típicos puentes de H, las de apilamiento $\pi \cdots \pi$, y algunas más llamativas como aquellas entre anillos aromáticos o enlaces π y grupos dadores de H tales como aminas, sulfhidrilos, oxhidrilos e incluso grupos alquilos.

En relación al desarrollo de los híbridos orgánico-inorgánicos, la técnica de síntesis que permitió incrementar la variedad de estructuras obtenidas es la denominada síntesis *hidro/solvo-térmica*, dado que en ella se puede variar la temperatura de reacción generándose de esta manera diferentes presiones autógenas, constituyendo las mismas (temperatura y presión), un par de variables muy interesantes para el estudio de su influencia en la obtención de diferentes arquitecturas de red supramolecular.

En el caso de la síntesis hidrotérmica, que es la más ampliamente utilizada, la variación de la constante dieléctrica del agua al aumentar la temperatura, por un lado favorece la obtención de redes con menor contenido de agua en la estructura y por otro aumenta la habilidad de coordinación de los ligandos aniónicos, tales como los que poseen grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato, ya que en estas condiciones se favorecen las interacciones entre especies de carga opuesta (catión metálico y ligando). El resultado de estos dos factores conduce a la obtención de redes de mayor dimensionalidad y con mayor relación Metal/Ligando, lo cual incrementa la estabilidad de los compuestos, propiciando la formación de arreglos extendidos M-O-M los que según la literatura [2,3], serían los responsables de una mayor estabilidad térmica.

Los succinatos de cobalto han sido sujeto de estudios sistemáticos (que incluyeron la síntesis en solución a temperatura ambiente, a reflujo a 60°C e hidrotérmica a 100°C, 150°C, 190°C y 250°C)[4] los cuales contribuyeron a incrementar el conocimiento acerca de la influencia que tiene la temperatura y presión de síntesis en la obtención de este tipo de compuestos. Como resultado se logró establecer una serie de tendencias que tienen que ver con mayores densidades, dimensionalidad (tanto de la red híbrida como de las unidades estructurales secundarias), dentación o habilidad de coordinación de los grupos carboxilato y estabilidad térmica de las fases a medida que aumenta la temperatura por la vía hidrotérmica. La figura 10 muestra las distintas formas de interacción entre los aniones orgánicos y el metal.

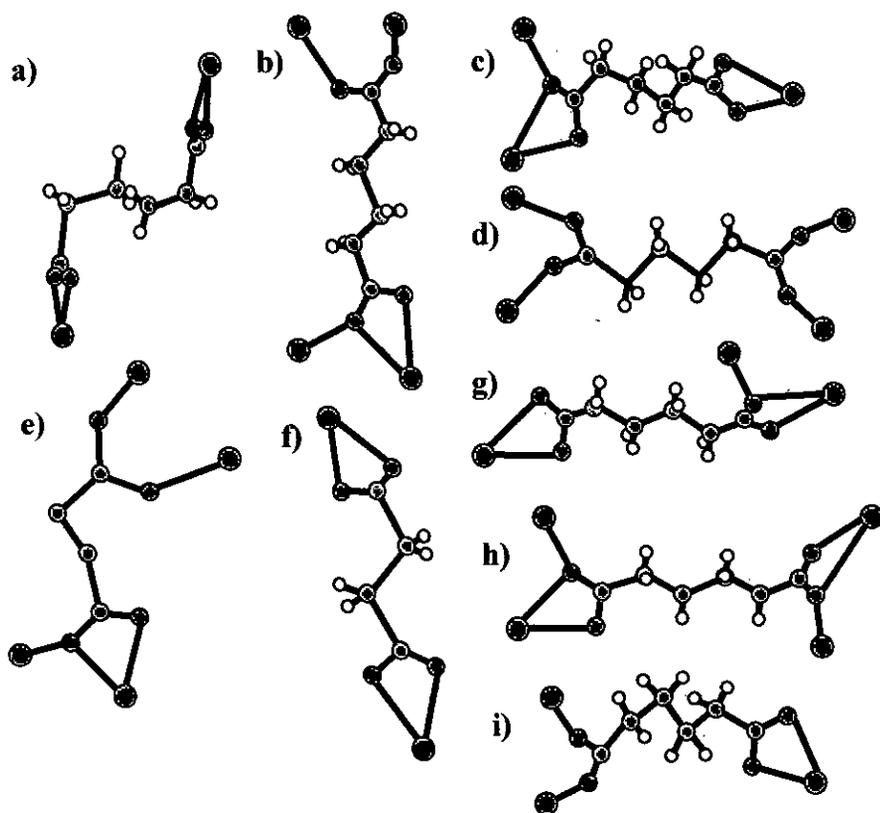


Figura 10: Formas de interacción entre los aniones orgánicos y el metal

Los succinatos de tierras raras han sido ampliamente estudiados, conociéndose en la literatura hasta el 2008 cuatro tipos estructurales diferentes, los cuales fueron caracterizados por técnicas de espectroscopia FTIR, Análisis Térmico y Difracción de rayos X de polvos, entre otras. Los succinatos de Dy, Ho, Er, Tm e Yb forman estructuras del **Tipo I** (MOFs), estos sistemas cristalizan en el grupo espacial triclinico centrosimétrico $P\bar{1}$ y no poseen aguas de hidratación. Por otro lado, las

estructuras del **Tipo II**, las cuales cristalizan en el sistema monoclinico (grupo espacial $C2/c$) y poseen aguas de hidratación (localizadas en los canales que forma) presentan grandes similitudes con las del Tipo I. Estas estructuras forman arreglos infinitos 1D (a lo largo del eje cristalográfico a) formado por poliedros $LnO_8(H_2O)$ los cuales comparten una arista a través de oxígenos provenientes de los dianiones succinatos. Estas cadenas infinitas, forman canales paralelos a ella sobre los cuales se localiza las aguas de hidratación. El succinato de Lu es el único sistema, medido hasta el momento, que cristaliza en el grupo espacial $P21/c$ centrosimétrico y posee una estructura, identificada como **Tipo III**, formada por arreglos de poliedros $LuO_6(H_2O)_2$ irregulares aislados unidos por fragmentos orgánicos, la cual forma una red tridimensional. Por último las estructuras del **Tipo IV** corresponden a sistemas sintetizados en condiciones hidrotérmicas o a temperatura ambiente y cristalizan en el sistema triclinico (grupo espacial $P\bar{1}$). La estructura de estos sistemas consiste en arreglos bidimensionales híbridos formado por dímeros centrosimétricos de poliedros $LnO_7(H_2O)_2$ los cuales comparten una arista y se conectan a través de aniones succinatos dispuestos en la dirección $[100]$ y $[101]$. Las aguas de hidratación conectan estas capas por medio de interacciones puente de hidrógeno estabilizando la estructura tridimensional.

3. Desarrollo Experimental

3.1 Síntesis

La síntesis para la obtención del succinato de Lutecio consistió en disolver 1 mmoles $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 5 mL de agua destilada; además, se disolvieron 1,5 mmoles de ácido succínico $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$ en 5 mL de agua destilada. Luego, se ajustó el PH de ambas soluciones a un valor de 3,5 con trietilamina.

Finalmente, la mezcla resultante se colocó en la bomba digestora a 180°C durante 4 días, al cabo de los cuales se dejó enfriar el reactor y se filtró el precipitado cristalino obtenido, el mismo que se lavó con agua destilada y etanol o acetona y se dejó secar a temperatura ambiente.

3.2 Medidas de Difracción de Rayos X en polvo

Las medidas de difracción de rayos X en polvo fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI) de La Universidad Nacional de La Plata.

Los difractogramas fueron registrados usando un difractómetro marca Philips, modelo PW 1710 provisto de un monocromador de grafito en el haz difractado con radiación $\text{CuK}\alpha$. Se empleó una longitud de onda de $1,54056 \text{ \AA}$, con parámetros de operación de 40kV y 30 mA.

Todos los patrones de difracción fueron medidos en el modo simétrico θ - 2θ con un barrido máximo en 2θ en el rango de 5° a 60° y un tamaño por paso de $0,02^\circ$. El rango de temperaturas medidas fue desde 200K hasta 403K (200K, 233K, 253K, 285K, 300K, 323K, 343K, 363K y 403K).

Se obtuvieron tres conjuntos de datos en función de la temperatura, los cuales mostraron cambios en los picos de difracción de rayos X compatibles con cambios estructurales. El primer conjunto de datos se obtuvo para las temperaturas en

aumento 285K, 323K, 343K, 363K y 403K y un tiempo de medida por paso de 2s. Luego durante el proceso de enfriado de la muestra, bajando la temperatura desde los 403K hasta llegar a la temperatura de 200K se obtuvieron los dos restantes. Uno de ellos se obtuvo para 403K, 363K, 323K y 285K con tiempos de medida por paso de 15s, y el último para 403K, 363K, 323K, 300K, 285K, 253K, 233K y 200K con 2s por paso.

Para realizar las medidas en función de la temperatura la muestra se montó sobre un portamuestra dotado con un sistema calefactor (resistencia eléctrica) y un sistema criogénico.

El controlador de alta temperatura, de marca Anton Paar, modelo TTK2-HC, permitía alcanzar temperaturas de hasta 999.9K, aunque en este trabajo nunca superamos los 403K, debido a restricciones en la construcción del goniómetro del difractómetro el cual no permitía operarlo en forma segura más allá de esta temperatura.

El sistema criogénico, que opera con nitrógeno líquido, es controlado por una unidad marca Anton Paar, modelo LNC, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 110K.

3.3 Medidas de Difracción de Rayos X en monocristal

Los datos de difracción de rayos X de monocristales a temperatura ambiente fueron obtenidos en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI) de La Universidad Nacional de La Plata empleando un difractómetro CAD-4 equipado con un generador de ánodo rotatorio que utilizó una longitud de onda $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada con un monocromador de grafito. Para la colección, refinamiento de la celda unidad, y reducción de los datos se utilizaron los programas CAD-4 [23] y XCAD-4 [24] respectivamente.

La estructura fue resuelta a partir de métodos directos con el programa SHELXS-97 [17], y se refinó por el método de mínimos cuadrados basados en F^2 con el programa SHELXL-97 [18]. Todos los átomos de hidrógeno fueron posicionados estereoquímicamente y refinados "montados a caballo" sobre el átomo enlazado.

Los parámetros térmicos de todos los átomos de hidrógenos fueron refinados isotrópicamente con un valor 20% más grande que el desplazamiento isotrópico equivalente del átomo al cual se encuentra enlazado.

El análisis de la estructura y la preparación del material presentado en este trabajo fueron realizados con los programas SHELXL-97 [18], PLATON [19], PARST [20] y ORTEP-3 [21] disponibles dentro del paquete de programas WinGX [22]. Un resumen de los parámetros experimentales más relevantes se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos relevantes en la determinación y refinamiento de la estructura del succinato de Lu.

Formula Empírica	[Lu (C ₄ H ₄ O ₄) _{1.5}]
Radiación	K α Cu
Longitud de onda	1.540560
Monocromador	Grafito
Número de reflexiones por celda medida	1766
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	26.126
F(000)	322
Método de medida	θ -2 θ
Rango de medida	5.46° a 69.83°
Rango de índices	-1 \leq h \leq 7
	-9 \leq k \leq 9
	-10 \leq l \leq 10
Numero de reflexiones	1364
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados sobre F^2
Bondad de ajuste	1.186
Indices R Final [$I \leq 2 \sigma(I)$]	R1=0.0420 , wR2=0.1078
Indices R (todos los datos)	R1=0.0424 , wR2=0.1082

3.4 Medidas de DSC

Los datos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) fueron obtenidos, en el rango de temperaturas entre 223 K y 393 K, en un equipo Perkin-Elmer DSC-2 del Centro Atómico Constituyentes – CNEA, Argentina.

Las medidas se realizaron en atmosfera de aire a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y se utilizaron aproximadamente 25 mg de muestra.

Inicialmente se calentó la muestra a partir de la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de 393 K y luego se enfrió hasta los 223 K.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 Descripción de la Estructura del Succinato de Lu a temperatura ambiente (TA):

Como vimos el succinato de Lutecio $[\text{Lu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]$ puede clasificarse como un óxido híbrido metálico. De los datos de difracción de rayos X en monocristales obtenidos a temperatura ambiente se desprende que cristaliza en el grupo espacial triclinico centrosimétrico $P\bar{1}$. Este sistema es isoestructural a la fase α del succinato de Yb, reportada por María C. Bernini y colaboradores [2] sintetizada en condiciones similares (hidrotérmicas) y medida a temperatura ambiente.

Con el fin de facilitar la comparación entre las dos estructuras, en la Tabla 2 se muestran los parámetros estructurales más relevantes de ambos sistemas.

Tabla 2: Parámetros estructurales del succinato de Lu e Yb

Fórmula	$[\text{Lu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]$	$[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{1.5}]^{(a)}$
Peso Molecular (g mol^{-1})	349.08	347.15
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	5.9305(2)	5.9289(1)
b (Å)	8.0628(2)	8.0629(2)
c (Å)	8.653(2)	8.652(2)
α (°)	72.99(2)	72.99(3)
β (°)	73.270(3)	72.959(3)
γ (°)	69.510(2)	69.464(3)
Volumen (Å ³)	362.65(2)	361.89(1)
Z	2	2
Densidad calculada (g/cm^3)	3.197	3.186

a) Ref. [2].

En el succinato de Lutecio, a temperatura ambiente (polimorfo α), cada átomo de Lutecio está rodeado por ocho átomos de oxígeno. Las distancias de enlace Lu-O están en el rango de 2.203(6) Å a 2.499(6) Å (estas distancias son referidas a una distancia mínima y una máxima respectivamente), dichas distancias son similares a las del compuesto isoestructural de Yb, cuyas distancias de enlace de Yb-O están en el rango de 2.206(6) Å a 2.530(6) Å (estas distancias son referidas a una distancia mínima y una máxima respectivamente), (ver Tabla 3).

Tabla 3: Longitudes de enlace correspondientes a la primera esfera de coordinación del succinato de Lu e Yb a temperatura ambiente.

Enlace ^(a)	[Lu (C ₄ H ₄ O ₄) _{1.5}] [Å]	[Yb (C ₄ H ₄ O ₄) _{1.5}] ^(b) [Å]
M-O1	2.203(6)	2.206(6)
M-O2	2.282(6)	2.287(6)
M-O2	2.499(6)	2.530(6)
M-O3	2.357(6)	2.366(6)
M-O4	2.253(5)	2.260(6)
M-O4	2.423(6)	2.425(6)
M-O5	2.445(6)	2.433(7)
M-O6	2.215(8)	2.215(6)

a) Donde M se refiere al ión Lu o Yb

b) Obtenido a partir de ref. [2].

Al igual que en el succinato de Yb, los cationes Lu se empaquetan formando cadenas infinitas en zig-zag paralelas al eje a . A lo largo de la cadena los cationes Lu se unen a través de interacciones con oxígenos de dos grupos carboxilatos, arreglados en un doble modo quelato-puente centrosimétrico, provenientes de aniones succinato *gauche* o *trans* (figura 11), dispuestos alternadamente a lo largo de la cadena infinita.

La distancia entre el oxígeno O4 del carboxilato proveniente del anión *trans* y los dos cationes Lu que conecta es 2.253(5) Å y 2.423(6) Å, respectivamente. El ángulo Lu-O-Lu es 112.0(2)°, resultando en una distancia Lu...Lu de 3.878(1) Å.

Por otro lado, las distancias entre el átomo de oxígeno O2 de carboxilatos pertenecientes a aniones *gauche* y los dos cationes Lu que conecta son: 2.282(6) Å y 2.499(6) Å, el ángulo Lu-O-Lu es 113.9(2)°, resultando en una distancia Lu...Lu, 4.006(1) Å, mayor que la anterior. Esta diferencia en la geometría de los enlaces Lu-

O da como resultado que las interacciones entre pares sucesivos de cationes Lu, a lo largo de la cadena infinita, sean diferentes y como consecuencia tengan diferentes comportamientos frente a cambios térmicos.

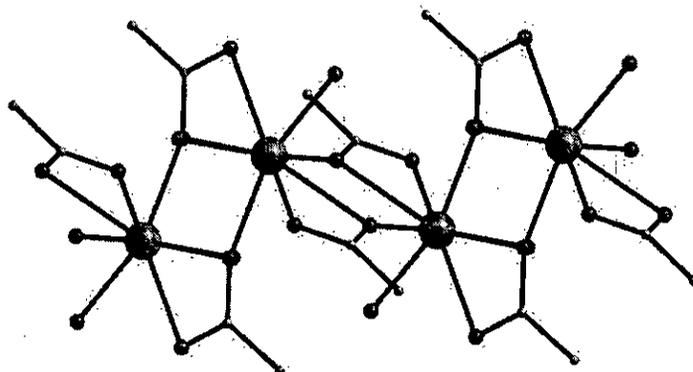


Figura 11: Arreglo de los cationes Lu en la dirección del eje a , donde se observa la doble interacción quelato puente entre dos carboxilatos con dos Lu vecinos, formando una cadena infinita.

Por último, si comparamos estos resultados con los encontrados en el succinato de Yb (Tabla 3), observamos pequeños cambios en los parámetros geométricos asociadas a estas interacciones y por ende se puede esperar que ambos sistemas se comporten de manera diferente frente a cambios térmicos.

En la dirección del eje b estas cadenas infinitas se empaquetan a través de la participación del otro carboxilato perteneciente al succinato *gauche*, que coordina a través de un modo O-C-O puente-bidentado con dos cationes Lu pertenecientes a distintas cadenas, resultando en la formación de un arreglo polimérico extendido orgánico-inorgánico 2D (figura 12 a).

Por otro lado, los succinatos *trans* se disponen aproximadamente orientados con su eje principal a lo largo del eje cristalográfico c . Esta disposición favorece que ambos carboxilatos, ubicados en los extremos del succinato *trans*, coordinen a través de modos quelato-puente a los cationes Lu localizados en distintos arreglos 2D. De donde se desprende que la estructura 3D del succinato de Lu puede ser descrita, utilizando una convención algo diferente a la de Feréy G. [16], como una estructura abierta formada por el empaquetamiento de capas orgánica-inorgánica unidas por los aniones *trans* (figura 12 b). De esta manera, podemos imaginar que los succinatos *trans* actúan como una suerte de pilares o columnas que "sostienen"

estos arreglos extendidos 2D, resultando en una estructura que presenta cavidades o poros, pero que es fácilmente deformable debido a la flexibilidad de los aniones.

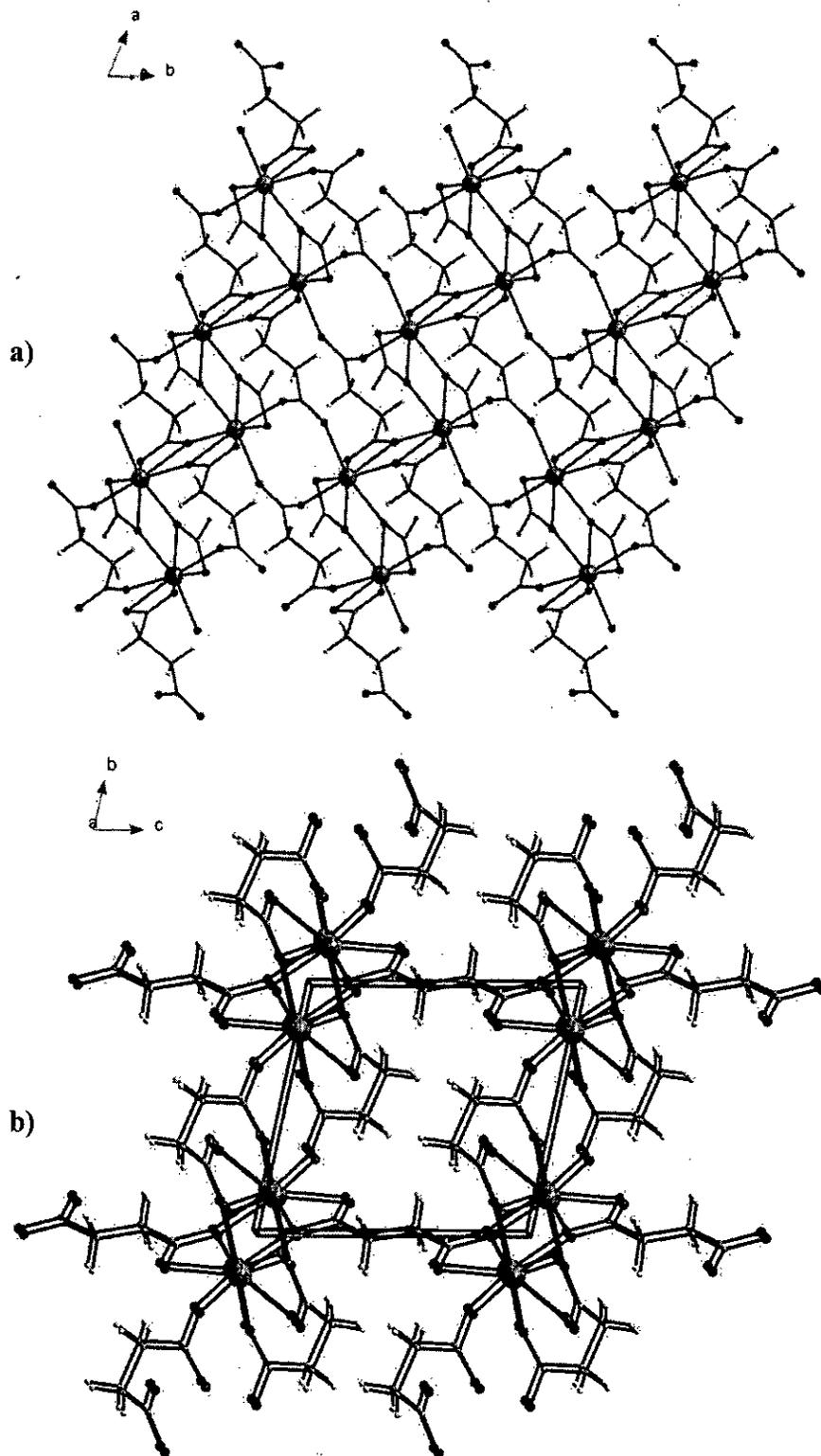


Figura 12: Proyección de la cadena de la estructura de succinato de Lu a temperatura ambiente. a) Vista del plano ab . b) Vista de la estructura en los tres ejes.

Por otro lado resulta útil realizar un análisis comparativo de la conformación de los aniones en el succinato de Lu y de Yb. En el sistema con Lu la distancia entre los átomos de carbono α y ω del anión *trans* es de 3.9033(1) Å, mientras que en el anión *gauche* la distancia entre dichos átomos es menor, 3.2382(2) Å, debido a que adopta un ángulo de torsión de $-75.75(2)^\circ$. En el compuesto isoestructural de Yb la distancia entre los átomos de carbono α y ω del anión *trans* es un poco menor, 3.875(12) Å, como así también en el anión *gauche* que adopta un ángulo de torsión de -75.5° y una distancias entre átomos de carbono α y ω de 3.208(12) Å.

Por último, un estudio comparativo realizado sobre una serie de succinatos lantánidos isoestructurales obtenidos por síntesis hidrotérmica, revela una tendencia decreciente del volumen de la celda con una disminución del radio iónico, lo cual es esperado por el efecto de contracción de los lantánidos. A pesar de que el ión de Lu tiene un radio iónico menor y es más pesado que el catión Yb, su correspondiente estructura híbrida muestra un volumen ligeramente superior y una densidad menor que el Yb. Esto podría deberse a la interacción que existe entre los ligandos en la esfera de coordinación y los tamaños más pequeños de cationes, el cual es reflejado en el promedio de las distancias casi idénticas de Ln-O y un mayor alargamiento de los dos confórmeros en el compuesto del succinato de Lu, de acuerdo a las distancias entre átomos de carbono α y ω .

4.2 Análisis del DSC

En la figura 13 se muestran las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra policristalina del succinato de Lutecio. Estas fueron obtenidas aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta los 393K, y luego disminuyendo la temperatura desde los 393K hasta los 223K. De manera similar a lo observado en el succinato de Yb, cuando la temperatura de la muestra aumenta aparece un pico endotérmico cuyo mínimo se encuentra centrado aproximadamente en 337K. En cambio cuando la temperatura de la muestra disminuye se observa un pico exotérmico bastante ancho y asimétrico cuyo máximo se encuentra centrado aproximadamente en 306K y se extiende desde los 282K hasta los 317K.

La existencia de estos picos en las curvas de DSC fue atribuida en el succinato de Yb [2] a una transición de fase reversible de primer orden entre dos fases cristalinas. El calor latente o la histéresis observados fueron asociadas a que la fase de mayor temperatura posee mayor energía interna y entropía.

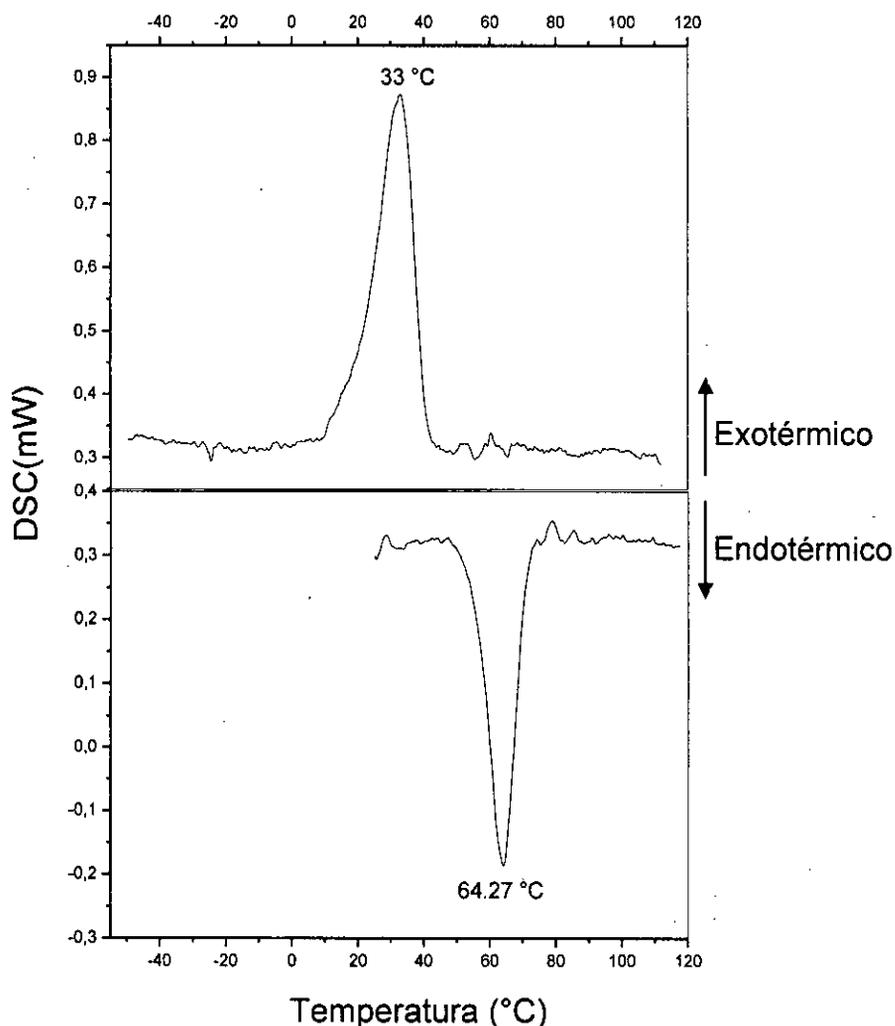


Figura 13: Curvas de DSC de la muestra de Succinato de Lutecio durante el proceso de calentamiento y el enfriamiento. El pico endotérmico durante el calentamiento y el pico exotérmico durante el enfriamiento están representados por flechas dirigidas hacia abajo y hacia arriba respectivamente.

Como consecuencia de la histéresis observada con la temperatura, en el presente trabajo se decidió realizar medidas de DRX aumentando y disminuyendo la temperatura.

4.3 Análisis de resultados de DRX en función de la temperatura

Debido a que la estructura cristalina del succinato de Lu a temperatura ambiente es isoestructural con la fase α del succinato de Yb, medida también a temperatura ambiente, es esperable que a temperaturas mayores presente un comportamiento similar con la temperatura que el succinato de Yb. Sin embargo, en el presente sistema, como consecuencia de las pequeñas (pero no despreciables) diferencias geométricas observadas en la estructura cristalina (discutidas anteriormente), como así también en la estructura electrónica de los centros metálicos, es esperable que la magnitud de las interacciones interatómicas que el ión Lu(III) establece con los oxígenos de la primera esfera de coordinación sea diferente a la del ión Yb(III). Estas diferencias pueden alterar el comportamiento esperable con la temperatura de este sistema respecto del succinato de Yb. Así el estudio de las posibles diferencias en la estabilidad de estos sistemas con la temperatura, puede ayudarnos a comprender más detalladamente la relación entre la estructura cristalina y las propiedades electrónicas presentes en estos sistemas.

Por otro lado, como consecuencia de las dificultades encontradas en la obtención de buenos monocristales se decidió realizar este estudio en polvos cristalinos.

4.3.1 Aumentando la Temperatura

En la figura 14 se muestran los difractogramas del succinato de lutecio [$\text{Lu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$], obtenidos cuando la temperatura del sistema aumenta desde 293K hasta 403K cada 20 K. Para cada temperatura se dejó estabilizar al sistema media hora antes de comenzar la medida correspondiente. Los datos de difracción fueron obtenidos en el rango de (2θ) comprendido entre 5° y 60° , con un paso de 0.02° y un tiempo de medida por paso de 2s. Si bien se observan cambios en la posición e intensidad de los picos de difracción en todo el rango de temperaturas medido, los cambios más significativos ocurren en el intervalo de temperaturas comprendido entre 323K y 343K, los cuales pueden ser asociados a una transición de fase del sistema. Estos cambios pueden apreciarse mejor en la región de bajo ángulo,

comprendida en el rango de 10° a 11.40° , donde existe menor superposición de picos.

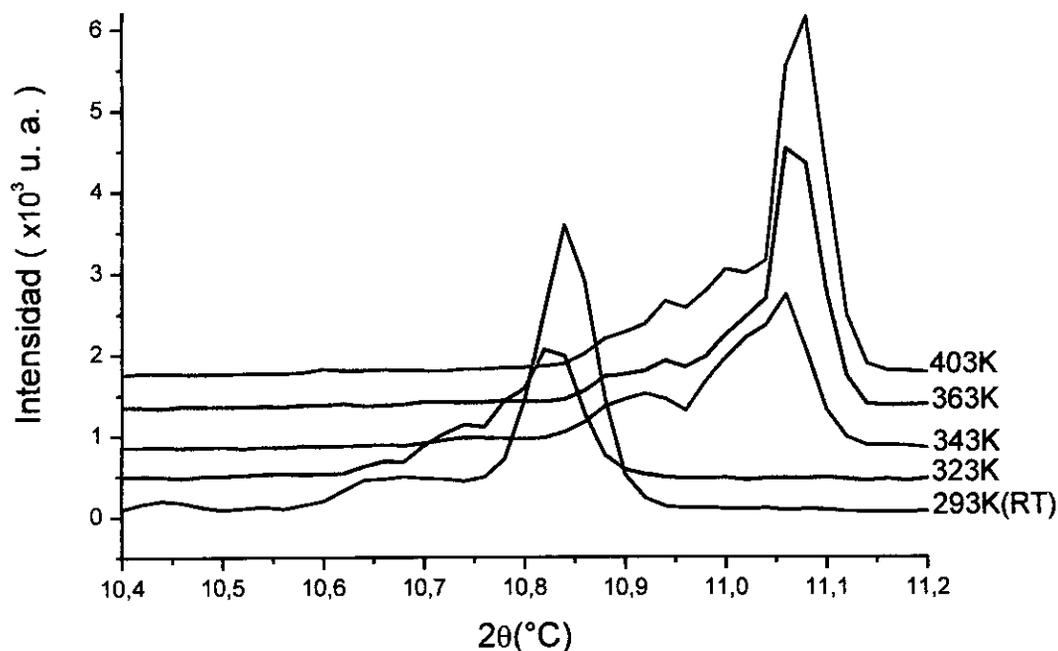


Figura 14: Diffractogramas del succinato de Lu aumentando la temperatura desde 293K a 403K , en el rango de 10° a 11.4° . La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

A partir del ajuste del perfil de picos de los patrones de difracción, explicado más adelante, pudo determinarse que estos picos provienen del haz de rayos X difractado en la familia de planos de Bragg correspondiente a los índices de Miller (001) provenientes de las fases α ó β desordenadas. Inicialmente, el difractograma a temperatura ambiente muestra un pico intenso situado en la posición $2\theta=10.84^\circ$ asociado, a la reflexión (001), junto con un pico menos intenso pero más ancho comprendido entre los 10.60° y 10.75° (asociado a fases α desordenadas).

Al incrementar la temperatura del sistema a 323K se observa que el pico más intenso se desplaza hacia bajo ángulo, compatible con una dilatación térmica de los parámetros de celda, mientras que el pico ancho y de menor intensidad se resuelve en por lo menos tres picos. Al alcanzar la temperatura de 343K estos picos desaparecen y aparecen otros picos anchos con sus máximos de intensidad aproximadamente centrados en 10.92° y 11.06° . Este último además es de mayor intensidad y presenta una asimetría bastante pronunciada del lado de bajo ángulo.

Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos de la medida de calorimetría diferencial de barrido (DSC), graficado en la figura 13, el cual muestra un pico endotérmico centrado en $64,27^{\circ}\text{C}$ ($337,15\text{K}$) que indica la absorción de energía por el sistema. A pesar de que el valor medido de la temperatura es mucho menor que el observado en el succinato de Yb, aproximadamente 130°C (403K), el comportamiento de la curva DSC es similar y puede ser atribuido, en principio, a la transición estructural de la fase α a la β observada en el succinato de Yb.

Para temperaturas mayores (363K y 403K) se observa que la intensidad del pico de mayor intensidad aumenta, al mismo tiempo que su posición se desplaza en 2θ hacia mayor ángulo (aproximadamente en $0,02^{\circ}$). Al mismo tiempo, en la región entre los $10,86^{\circ}$ y $11,04^{\circ}$, que comprende el pico a $10,92^{\circ}$ y el flanco izquierdo del pico de mayor intensidad, se observa que surge una estructura muy ancha la cual puede atribuirse a la aparición de varios picos no resueltos.

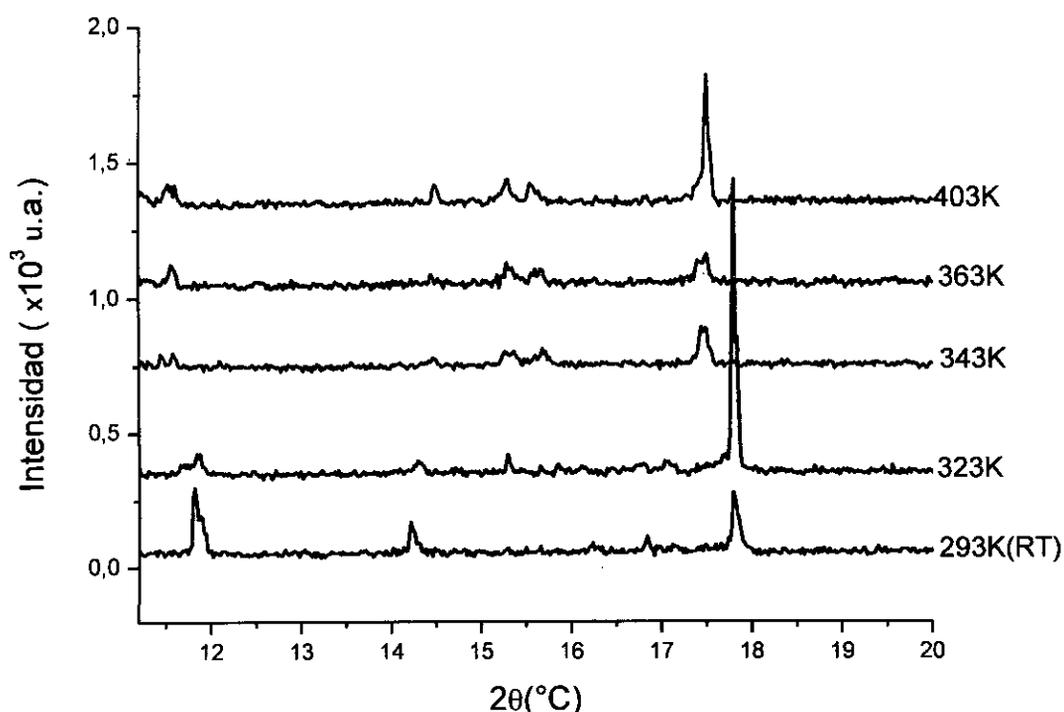


Figura 15: Diffractogramas del succinato de Lu aumentando la temperatura desde 293K a 403K , en el rango de $11,2^{\circ}$ a 20° . La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

En la región comprendida entre los 11.40° y 20° (figura 15) se observa, en las posiciones de los picos con la variación de temperatura, comportamientos similares a los descritos previamente.

Por último, para ángulos mayores en 2θ se observan cambios en los difractogramas los cuales también son consistentes con los encontrados en la región de bajo ángulo, aunque su análisis resulta más complicado debido a la gran superposición de picos existente en esta región.

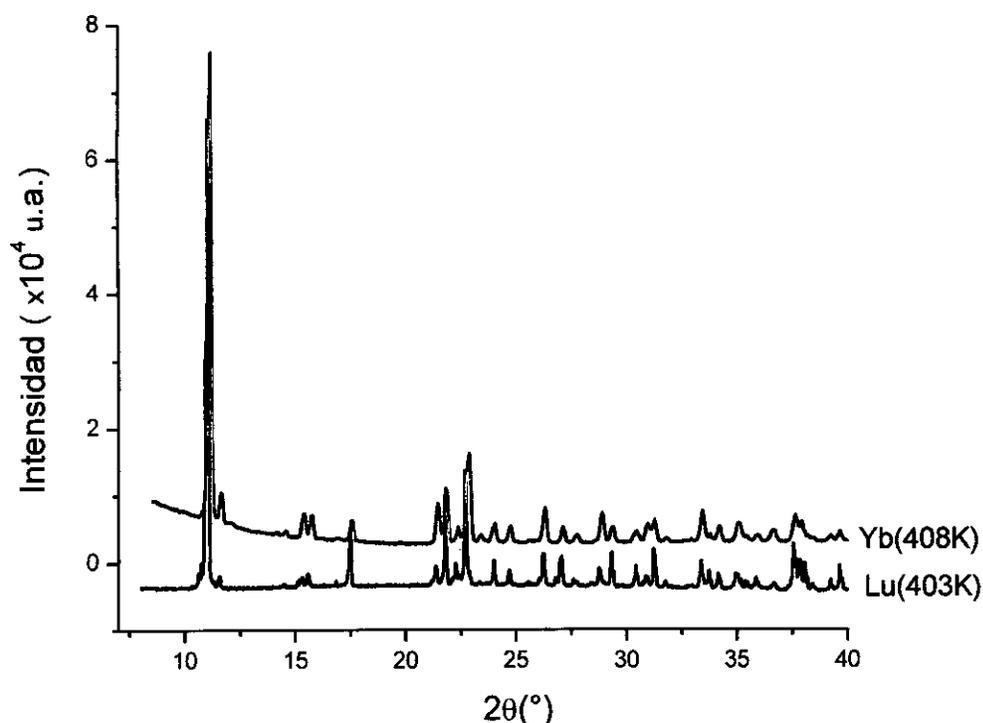


Figura 16: Comparación de los difractogramas de succinato de Lu (línea negra) y succinato de Yb (línea roja) tomados a alta temperatura.

Al comparar los difractogramas de la fase de alta temperatura del succinato de Lu con la fase β (alta temperatura) del Yb se encuentra que ambos son esencialmente iguales (ver figura 16). De esto se desprende que el succinato de Lu posee la misma transición estructural de fase, desde la fase α a la fase β , observada en el succinato de Yb, aunque la transición ocurre a una temperatura mucho menor. Esto último puede ser asociado a las diferencias existentes entre las interacciones interatómicas que operan en estos sistemas.

La existencia de cierta cantidad de calor latente asociada a esta transición junto con el hecho que, como se discutirá más adelante, la transición de la fase α a la β involucra una discontinuidad en el volumen de la celda unidad nos indica que puede ser asociada a una transición de fase de primer orden. Veremos mas adelante también que durante esta transición de fase, un enlace perteneciente a la primera esfera de coordinación del anión Lu se rompe. Por lo que desde un punto de vista estructural, de acuerdo a la clasificación sugerida por Buerger, también puede clasificarse como una transformación reconstructiva.

4.3.2 Disminuyendo la Temperatura

Al disminuir la temperatura de la muestra desde 403K hasta temperatura ambiente se observa en los difractogramas que el pico más intenso centrado en la posición (001) con $2\theta=11.08^\circ$ se desplaza en forma opuesta, hacia ángulos menores, que cuando la temperatura aumenta; al mismo tiempo que su intensidad disminuye, ver figura 17.

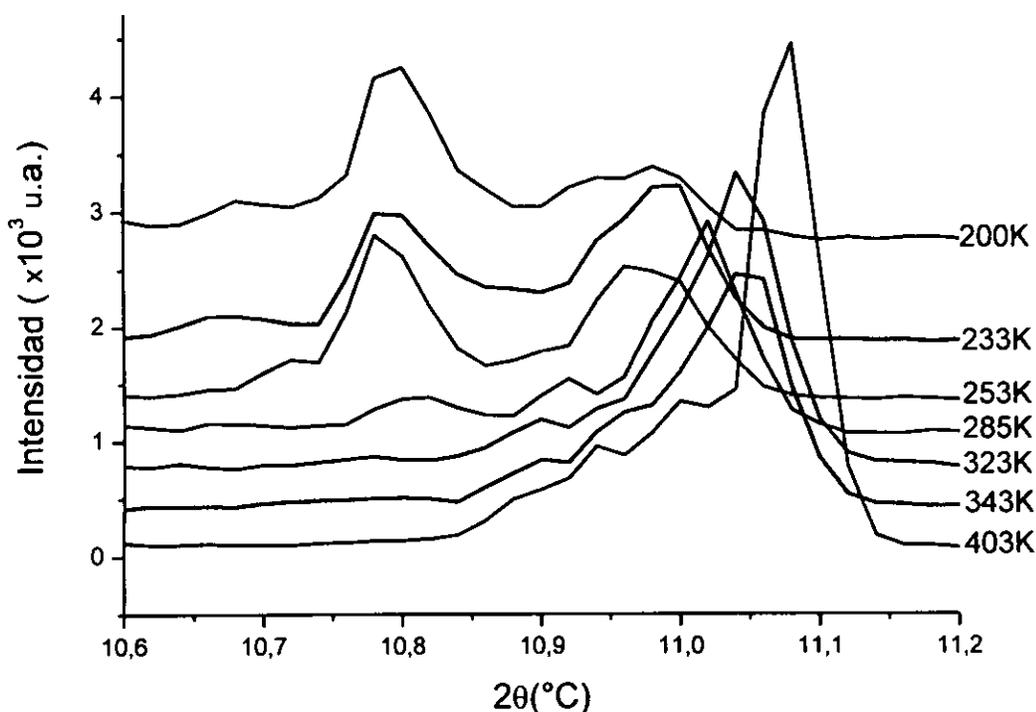


Figura 17: Difractogramas de succinato de Lu disminuyendo la temperatura desde 403K a 200K, en el rango de $10,7^\circ$ a $11,2^\circ$. La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

Por otro lado, la estructura de baja intensidad y muy ancha, que se extiende entre los 10.86° y 11.04° en 2θ y puede asociarse a varios picos no resueltos, persiste. Si bien estos comportamientos están de acuerdo a lo esperado, entre los 343K y 323K no se observa un cambio compatible con alguna transición de fase del sistema. Recién cuando el sistema ha alcanzado la temperatura ambiente, aparece un pequeño pico centrado en 10.82° que puede ser identificado con el pico (001), el más intenso de la fase de temperatura ambiente. Con el fin de verificar si el sistema puede transformarse de manera reversible o no al disminuir la temperatura de la muestra desde la fase β a la fase α , se disminuyó T desde temperatura ambiente hasta 200K.

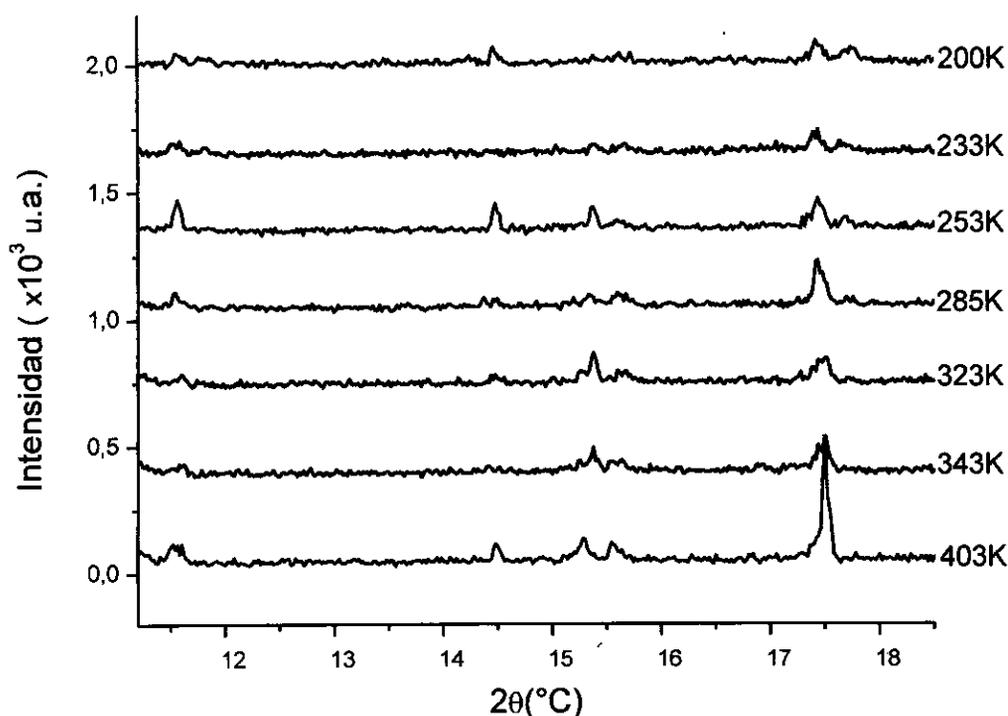


Figura 18: Difractogramas de succinato de Lu disminuyendo la temperatura desde 403K a 200K, en el rango de $11,2^\circ$ a 20° . La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

En este rango de temperaturas se realizaron tres medidas de DRX, en las mismas condiciones anteriores, a 253K, 233K, y 200K. Se encontró que el pico centrado aproximadamente en 10.82° en 2θ aumenta su intensidad al mismo tiempo que la intensidad del pico intenso centrado en 11.02° a 285K disminuye sin llegar a desaparecer. Además se observa que en el rango de 10.55° a 10.75° aparece otra estructura de baja intensidad y muy ancha la cual también puede asociarse a la

aparición de diversos picos de la fase de temperatura ambiente. En el rango comprendido entre los 11.2° y 20° (figura 18) se observan comportamientos similares a los descritos previamente.

De la comparación de los difractogramas obtenidos a 200K y a temperatura ambiente inicial, se observa que estos nuevos picos coinciden con los picos de la fase α de la estructura inicial. De esto puede concluirse que el succinato de Lu, de manera similar que el del Yb, realiza una transformación reversible de la fase β a la fase α .

De lo discutido anteriormente, se desprende que la temperatura de transición de la fase β a la fase α se encuentra por debajo de la temperatura ambiente, ya que el difractograma de menor temperatura obtenido corresponde a una combinación de la fase α y la fase β . Si bien la temperatura a la cual el pico exotérmico de la curva de DSC cuando la muestra se enfría presenta su máximo en alrededor de 306K, se observa que la transición de fase no se completa hasta aproximadamente 282K, indicando que éste es mucho más ancho y asimétrico que el pico endotérmico observado cuando se eleva la temperatura. Este resultado es consistente con el comportamiento observado en los difractogramas cuando la temperatura de la muestra disminuye a partir de la temperatura ambiente. A temperatura ambiente se observa que la transición de fase de la fase β a la fase α comienza pero a 200K todavía no ha concluido.

4.4 Ajuste de los Difractogramas

Con el fin de entender mejor los cambios estructurales que tienen lugar en el succinato de Lu, durante el proceso de enfriado de la muestra a partir de la mayor temperatura alcanzada (403K) hasta la temperatura ambiente, se obtuvo para cada temperatura medida, además del difractograma de 2s por paso discutido anteriormente, otro en las mismas condiciones anteriores pero ahora medido en el rango entre 8° - 60° en 2θ con 15 s por paso.

En las figuras 19 y 20 se muestran los difractogramas con mayor estadística del $[\text{Lu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3]$ obtenidos disminuyendo la temperatura de la muestra para 403K, 363K, 323K, y 285K. Debido a que el tiempo de medida de estos difractogramas puede ser grande (alrededor de 11hs) éstos siempre se realizaron durante la noche, luego de obtener las medidas con 2 s por paso (duración aproximadamente 1.5hs), las cuales previamente se habían dejado estabilizar al sistema durante media hora. Por lo que el sistema al momento de comenzar la segunda medida (15s por paso) siempre se estabilizó durante 2hs (0.5hs+1.5hs).

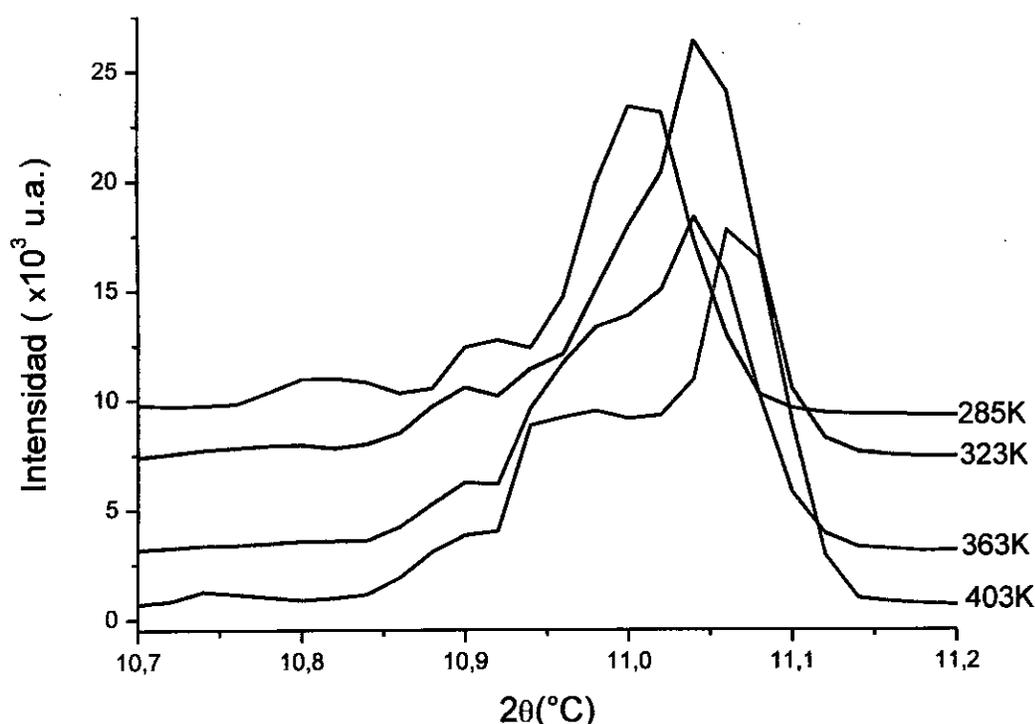


Figura 19: Difractogramas de succinato de Lu disminuyendo la temperatura desde 403K hasta temperatura ambiente, en el rango de $10,7^\circ$ a $11,2^\circ$ y un tiempo por paso de 15s. La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

Todos los ajustes de los difractogramas se realizaron en el rango de 2θ entre 8° a 40° , debido a que para ángulos mayores se observaba contribuciones provenientes del portamuestras el cual dificultaba el ajuste. Además, como se discutió anteriormente, hay mayor superposición de picos. Debido a que estos difractogramas poseen mayor estadística, la relación señal a ruido de los datos es mejor permitiendo que ciertas estructuras de rayos X no resueltas en los primeros difractogramas estén mejor definidas. Por ejemplo para la fase β (alta temperatura)

en el rango entre 10.85° y 11° se observa claramente la presencia de por lo menos dos picos mientras que en el rango entre 15° y 15.8° tres picos, no resueltos previamente en los difractogramas de 2s por paso. Para la fase α (temperatura

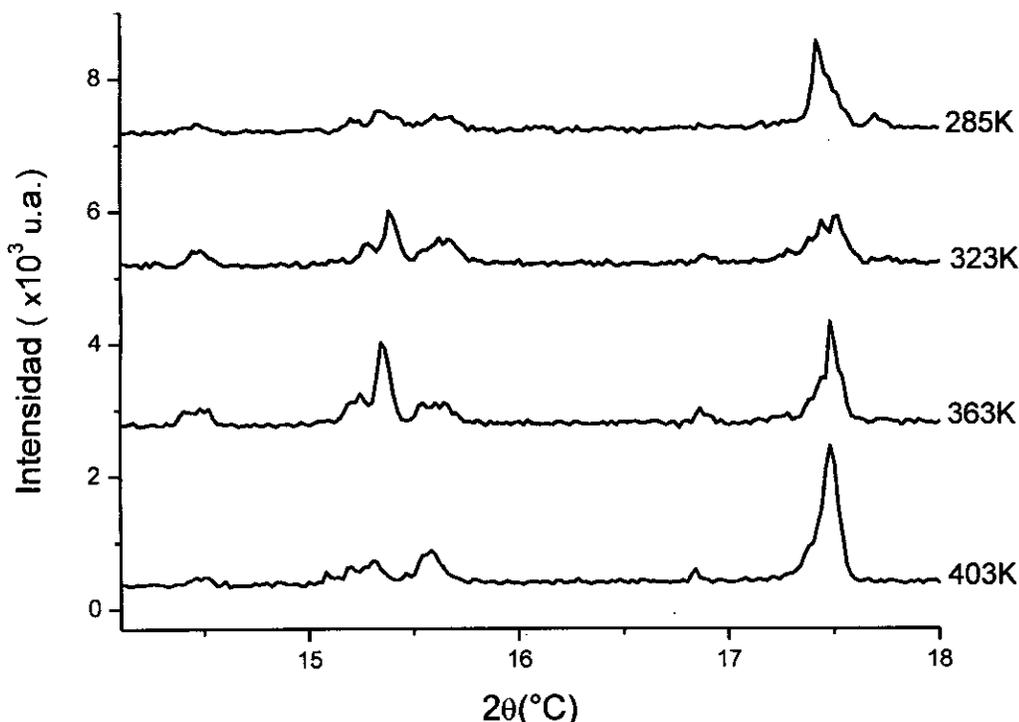


Figura 20: Difractogramas de succinato de Lu disminuyendo la temperatura desde 403K hasta temperatura ambiente, en el rango de 14° a 18° y un tiempo por paso de 15s. La escala fue variada con el fin de evitar la superposición de las gráficas y poder apreciar mejor el gráfico.

ambiente) en la región entre 10.55° y 10.94° se observan cuatro picos no resueltos anteriormente. Los picos localizados aproximadamente en 10.59° , 10.67° , y 10.82° pueden atribuirse a la presencia de la fase α , mientras que el pico centrado aproximadamente en 10.92° a la fase β .

En todos los casos los ajustes de los difractogramas pudieron realizarse suponiendo solamente la presencia de la fase α , la fase β o una combinación de ambas.

Debido a que no disponíamos de los datos estructurales correspondientes a la fase β (alta temperatura) del succinato de Lu se tomaron como parámetros iniciales los del succinato de Yb. Sin embargo, a fin de comparar la estructura de la fase α con la de la fase β se encontró conveniente realizar la siguiente transformación de celda:

$$\begin{pmatrix} \bar{a}'_{\beta} \\ \bar{b}'_{\beta} \\ \bar{c}'_{\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_{\beta} \\ \bar{b}_{\beta} \\ \bar{c}_{\beta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

que transforma la celda original de la fase β a otra con la misma orientación que la fase α .

En la tabla 4 se listan los parámetros originales y transformados correspondientes a la celda unidad de la fase β del succinato de Yb.

Tabla 4: Parámetros de celda de las fases α y β del succinato de Yb originales y transformados.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
Fase α	5.9289(13)	8.0629(17)	8.6516(19)	72.994(3)	72.959(3)	69.464(3)
Fase β (Celda transf.)	6.4334(13)	8.1428(16)	8.5979(17)	92.87(3)	69.80(3)	71.02(3)
Fase β (Celda orig.)*	6.4334(13)	8.1428(16)	8.5979(17)	92.87(3)	110.20(3)	108.98(3)

* reportada por María C. Bernini y colaboradores [2].

Se puede apreciar que si bien durante la transición de la fase α a la β todos los parámetros de celda varían, el ángulo α experimenta la mayor variación con un valor de $\Delta\alpha=19.88(3)^\circ$.

De la comparación de las dos estructuras, α y β , resulta que esta variación consiste esencialmente en un desplazamiento relativo de los planos (001) formados por la interacción, a lo largo del eje *b*, de las cadenas infinitas del tipo $\cdots\text{-Lu-O-Lu-}\cdots$ (fase α) o $\cdots\text{-Lu-O-Lu-O-C-O-Lu-O-Lu-}\cdots$ (fase β) dirigidas a lo largo del eje *a*. Estos planos se conectan por succinatos en la conformación *trans* dispuestos a lo largo del eje *c* (ver figura 12 y figura 21).

En la figura 22 se gráfica los resultados del ajuste (profile matching) de los datos medidos a 403K partiendo de la fase β del succinato de Yb. El fondo (background)

se modeló utilizando un polinomio de grado 5. El perfil del pico se ajustó con una función pseudo-Voigtiana (pV). Por último, se permitió que todos los parámetros de celda puedan variar.

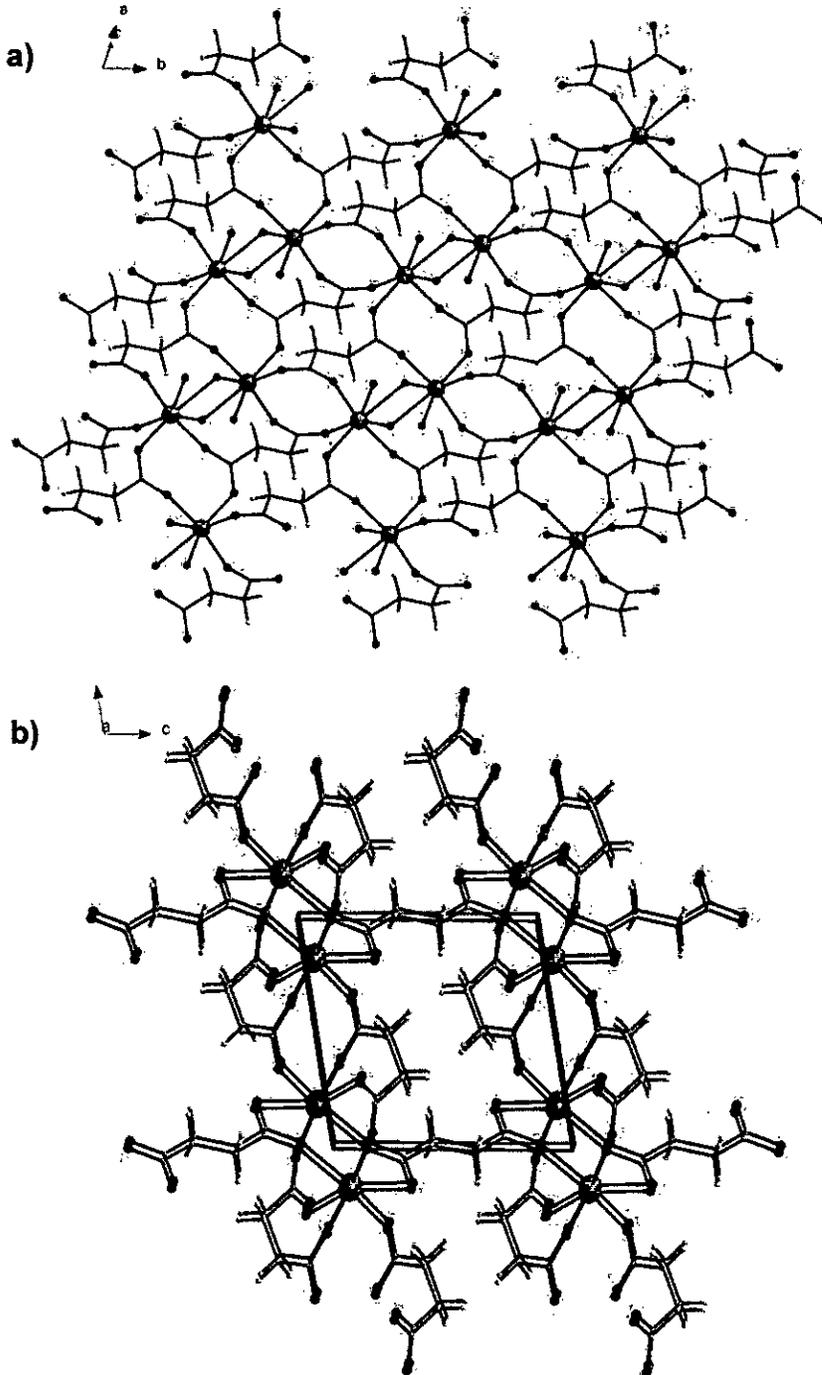


Figura 21: Proyección de la cadena de la estructura del succinato de Lu (fase β) a) Vista del plano ab . b) Vista de la estructura en los tres ejes.

Del ajuste se observa que si bien la mayoría de los picos del difractograma pudieron ser correctamente explicados con una única fase β , quedan algunos sin poder ser identificados. Principalmente, los correspondientes al intervalo $[10.85^\circ, 11^\circ]$ y $[15^\circ,$

15.8°] en 2θ . Por tal motivo se propuso incluir dos nuevas fases β en las que solamente se refinó (a partir del resultado anterior): a) el ángulo de celda α

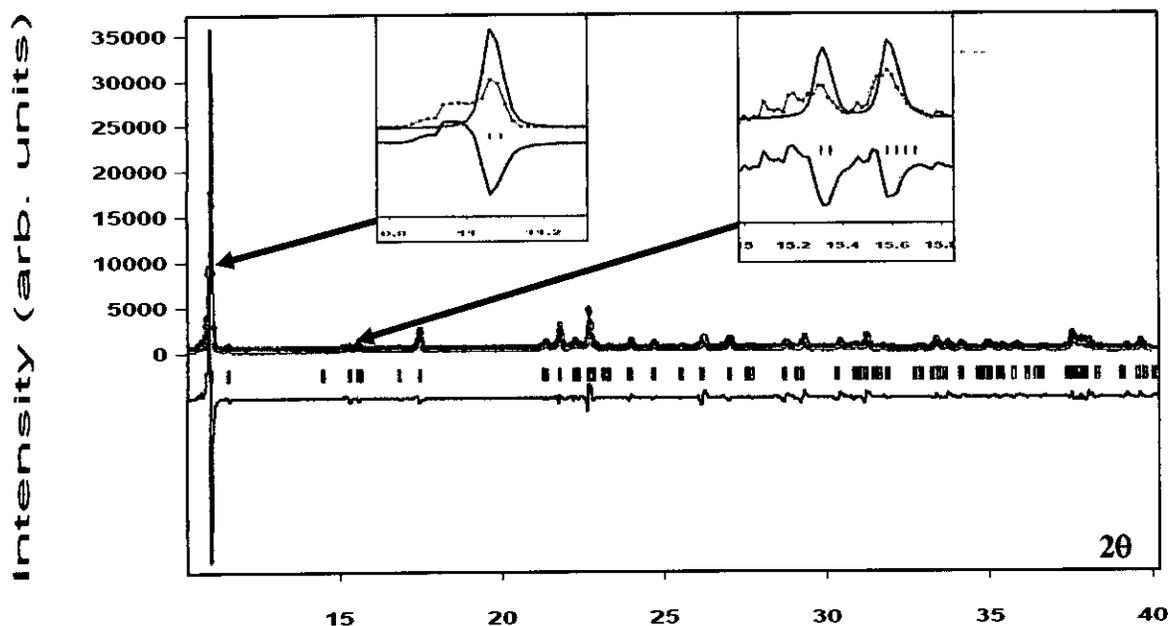


Figura 22: Ajuste del difractograma usando el profile matching del succinato de Lu de los datos de 403K, sólo con una fase

(desplazamientos relativos de los planos (001)), b) el parámetro de celda a (paralelo a la cadena de iones Lu), c) los parámetros a y c (distancia entre planos de Lu). Todos los demás parámetros se mantuvieron fijos durante la segunda etapa del refinamiento.

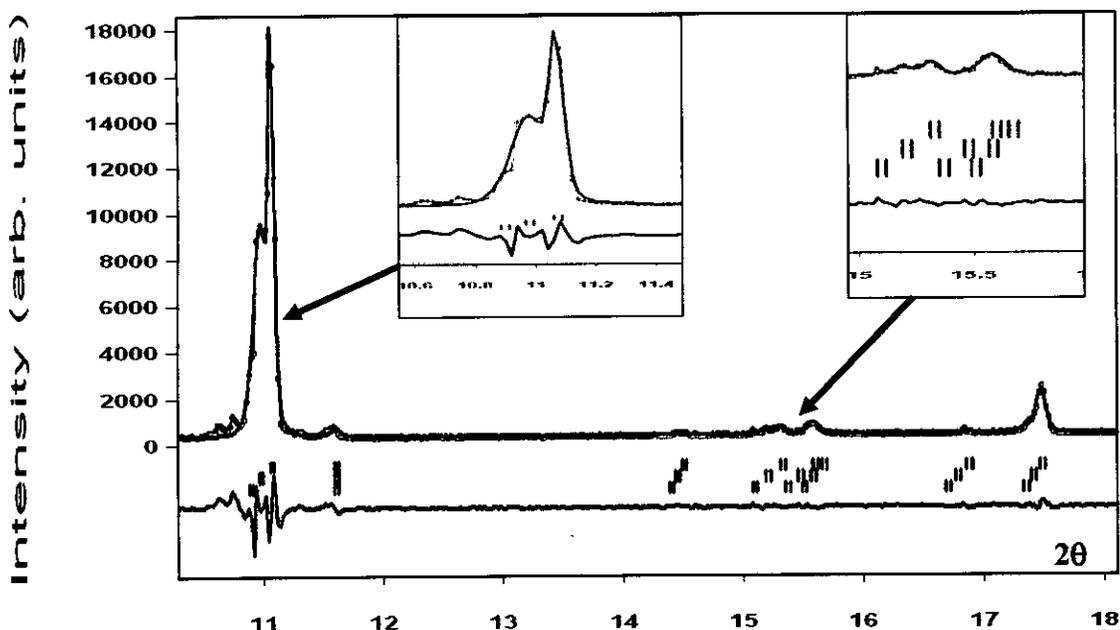


Figura 23: Ajuste del difractograma usando el profile matching del succinato de Lu de los datos de 403K, con 3 fases.

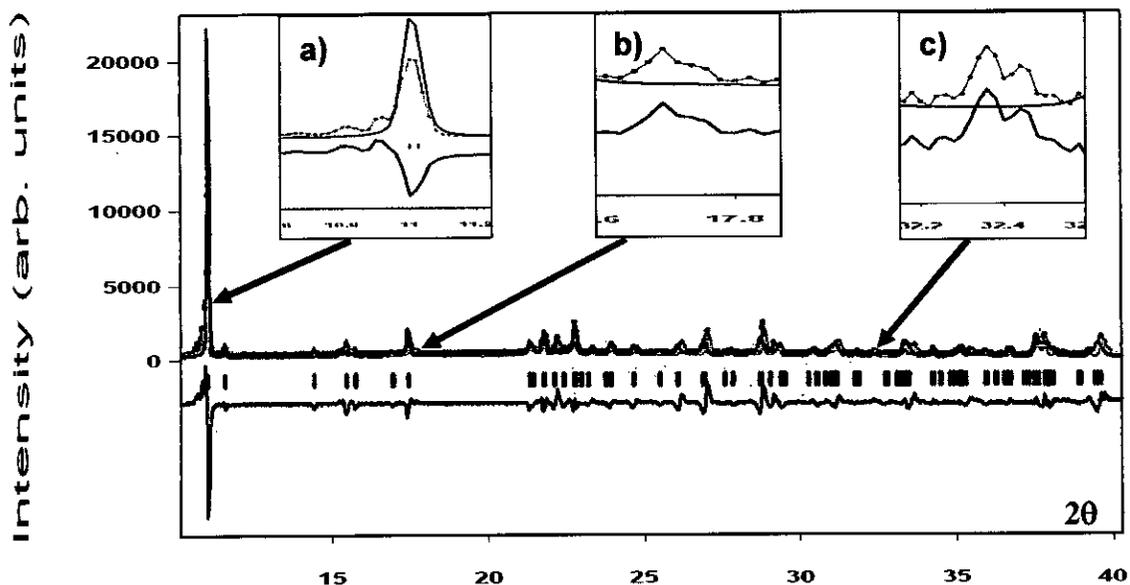


Figura 24: Ajuste del difractograma usando el profile matching del succinato de Lu de los datos de 285K, solo con una fase. En a), b) y c) se muestran los picos que no pertenecen a esta fase y que pertenecen a la fase de RT inicial.

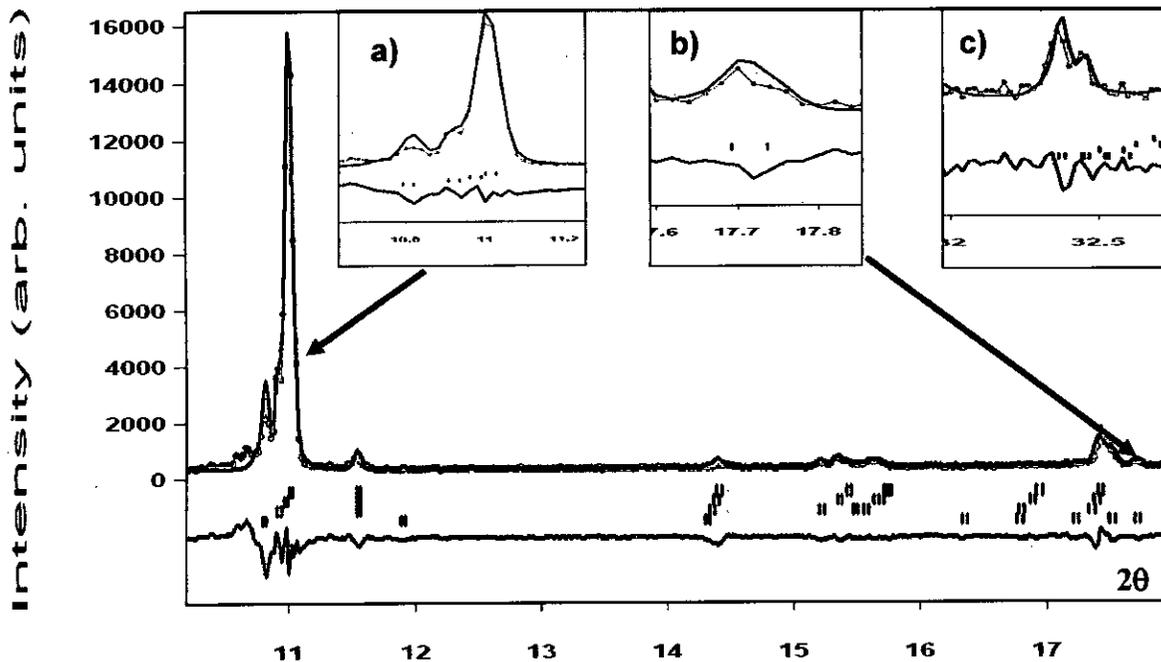


Figura 25: Ajuste del difractograma usando el profile matching del succinato de Lu de los datos de 285K, con 4 fases. a) y b) muestra la parte ampliada ajustada con la fase de RT inicial y c) muestra el pico ubicado en 32.3° el cual se ajustó con la cuarta fase, perteneciente a RT inicial.

Se encontró que al refinar solamente el ángulo α las posiciones de los picos que queríamos identificar se desplazaban en sentido contrario al esperado por lo cual se descarto esta posibilidad. Por otro lado, variando solamente el parámetro de celda a las posiciones de los picos no pudieron ser adecuadamente descritas. Por último, se propuso realizar el ajuste de las dos nuevas fases β liberando solamente los parámetros a y c .

En la figura 23 puede observarse que a partir del modelo propuesto todos los picos pudieron ser adecuadamente explicados. Utilizando el mismo criterio se ajustaron los difractogramas medidos a 363K, 343K, y 285K. En el último caso se incluyó una cuarta fase α (temperatura ambiente), para considerar el pico de poca intensidad que aparece en 285K (ver figuras 24 y 25) y fue atribuido a la fase de temperatura ambiente. Las celdas unidades correspondientes a las tres fases β consideradas en el ajuste de los difractogramas medido a cada temperatura se listan en la tabla 5.

Tabla 5: Parámetros de celdas de las 3 fases usadas para el ajuste de los diferentes difractogramas.

TEMPERATURA DE 403K				
	PRIMERA FASE AT	SEGUNDA FASE AT	TERCERA FASE AT	CUARTA FASE RT
$a(\text{Å})$	6.4975(6)	6.5485(2)	6.5940(5)	
$b(\text{Å})$	8.2087(4)	8.2087(4)	8.2087(4)	
$c(\text{Å})$	8.6509(3)	8.7242(7)	8.7902(1)	
$\alpha(^{\circ})$	92.97(5)	92.97(5)	92.97(5)	
$\beta(^{\circ})$	70.04(5)	70.04(5)	70.04(5)	
$\gamma(^{\circ})$	70.97(4)	70.97(4)	70.97(4)	
$V(\text{Å}^3)$	403.0(4)	409.6(1)	415.6(8)	
TEMPERATURA DE 363K				
	PRIMERA FASE AT	SEGUNDA FASE AT	TERCERA FASE AT	CUARTA FASE RT
$a(\text{Å})$	6.4769(5)	6.4989(1)	6.5269(8)	
$b(\text{Å})$	8.2091(7)	8.2091(7)	8.2091(7)	
$c(\text{Å})$	8.6582(5)	8.7107(9)	8.7807(2)	
$\alpha(^{\circ})$	93.16(9)	93.16(9)	93.16(9)	
$\beta(^{\circ})$	70.23(7)	70.23(7)	70.23(7)	
$\gamma(^{\circ})$	71.01(7)	71.01(7)	71.01(7)	
$V(\text{Å}^3)$	401.7(6)	406.3(1)	411.4(1)	

Tabla 5: Parámetros de celdas de las 3 fases usadas para el ajuste de los diferentes difractogramas (Continuación).

TEMPERATURA DE 323K				
	PRIMERA FASE AT	SEGUNDA FASE AT	TERCERA FASE AT	CUARTA FASE RT
$a(\text{Å})$	6.4582(7)	6.4872(2)	6.5012(2)	
$b(\text{Å})$	8.2081(7)	8.2081(7)	8.2081(7)	
$c(\text{Å})$	8.6590(4)	8.6989(1)	8.7689(1)	
$\alpha(^{\circ})$	93.17(8)	93.17(8)	93.17(8)	
$\beta(^{\circ})$	70.24(1)	70.24(1)	70.24(1)	
$\gamma(^{\circ})$	71.03(9)	71.03(9)	71.03(9)	
$V(\text{Å}^3)$	401.4(6)	405.1(1)	409.1(2)	
TEMPERATURA DE 285K				
	PRIMERA FASE AT	SEGUNDA FASE AT	TERCERA FASE AT	CUARTA FASE RT
$a(\text{Å})$	6.4329(9)	6.4659(1)	6.5335(1)	5.9405(5)
$b(\text{Å})$	8.2482(8)	8.2482(8)	8.2482(8)	8.1265(9)
$c(\text{Å})$	8.6892(4)	8.7199(2)	8.7629(8)	8.7824(6)
$\alpha(^{\circ})$	93.24(1)	93.24(1)	93.24(1)	72.98(6)
$\beta(^{\circ})$	70.28(7)	70.28(7)	70.28(7)	72.52(6)
$\gamma(^{\circ})$	71.05(1)	71.05(1)	71.05(1)	69.38(8)
$V(\text{Å}^3)$	403.3(7)	406.1(1)	413.1(8)	370.1(6)

Del ajuste se desprende que si bien la fase β se encuentra presente en todos los difractogramas ajustados, existen además contribuciones provenientes de otras fases β que poseen diferentes valores en los parámetros de celda a y c .

En términos estructurales, los distintos valores de los parámetros a y c obtenidos del ajuste, pueden interpretarse suponiendo que si bien cuando se supera la temperatura de la transición de fase, producto del rompimiento/formación de los enlaces del tipo Lu-O (explicado en [2]), existen regiones donde el rompimiento de estos enlaces no es completo y en vez de formarse cadenas infinitas de dímeros de Lu paralelas al eje a , se forman cadenas de Lu de longitudes finitas (paralelas al eje a) resultando en un menor valor de dicho parámetro y por consiguiente mayor valor en c .

Por otro lado, es de destacar que si bien se detectó que existe un gradiente de temperaturas entre la superficie de la muestra y la base que varía proporcionalmente con el aumento de temperatura (la temperatura utilizada en este trabajo corresponde a la medida en la base del portamuestra) la influencia de este gradiente en los difractogramas resulta despreciable.

CONCLUSIONES

El estudio calorimétrico y estructural como función de la temperatura del succinato de Lu sintetizado en condiciones hidrotérmicas mostró que el mismo es isoestructural con el succinato de Yb sintetizado en las mismas condiciones.

Al aumentar la temperatura por encima de 337K se produce una transición de fase de primer orden de la fase α a la β (similar a la que se produce en el succinato de Yb). El aumento de temperatura favorece la ruptura de uno de los enlaces de coordinación (Lu-O) que origina un desplazamiento relativo de los planos (001) formados por la interacción, a lo largo del eje b , de las cadenas infinitas del tipo $\cdots\text{-Lu-O-Lu}\cdots$ (fase α) o de cadenas $\cdots\text{-Lu-O-Lu-O-C-O-Lu-O-Lu}\cdots$ (fase β) dirigidas a lo largo del eje a .

La coexistencia de las fases α y β por encima de la temperatura de la transición endotérmica al aumentar la temperatura de TA hasta 403K y por debajo de la temperatura de la transición exotérmica al disminuir la temperatura desde 403K hasta 200K pudo modelarse mediante la coexistencia de fases desordenadas en las que la ruptura (o recomposición) de la cadena infinita Lu-O-Lu se produce en forma parcial dando lugar a la coexistencia de agregados $(\text{Lu-O-Lu})_n$ de distinta longitud.

La existencia de cierta cantidad de calor latente asociada a esta transición de fase junto con el hecho que, la transición de la fase α a la β involucra una discontinuidad en el volumen de la celda unidad nos indica que puede ser asociada a una transición de fase de primer orden en la que, como es común en este tipo de transiciones existe un rango de temperatura en el que existe coexistencia de fases. Asimismo, durante esta transición de fase, un enlace perteneciente a la primera esfera de coordinación del anión Lu se rompe. Por lo que desde un punto de vista estructural, de acuerdo a la clasificación sugerida por Buerger, también puede clasificarse como una transformación reconstructiva.

REFERENCIAS

- [1] RAO R., CHEETHAM A K Y THIRUMURUGAN A. Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics. Topical Review. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20, 083202-083223.
- [2] BERNINI M.C., GÁNDARA F., IGLESIAS M., SNEJKO N., GUTIERREZ PUEBLA E., BRUSAU E.V., NARDA G.E. Y MONGE M.A., Reversible breaking and forming of metal-ligand coordination bonds: temperature triggered single-crystal-to-single-crystal transformation in a Metal-Organic Framework. Chemistry A European Journal, 2009, 15(19), 924-935.
- [3] BERNINI M. C., BRUSAU E. V., NARDA G. E., ECHEVERRÍA G. A., POZZI C. G., PUNTE G. Y LEHMANN C. W., The effect of Hydrothermal and Non-Hydrothermal Synthesis on the Formation of Holmium(III) Succinate Hydrate Frameworks. European Journal-Inorganic Chemistry, 2007, 684–693.
- [4] BERNINI MARÍA CELESTE, Redes Híbridas Orgánico-Inorgánicas basadas en succinatos y Ln(III): Síntesis, estructura, comportamiento vibracional, térmico y aplicación en catálisis, tesis doctoral, 2009.
- [5] RAO C.N.R.; RAO, K.J., Phase transitions in solids: an approach to the study of the solids, Editorial McGraw-Hill, U.S.A, 1978.
- [6] CHARLES KITTEL, Introduction to Solid State Physics, octava edición, editorial John Wiley & Sons, U.S.A., 2005.
- [7] ASHCROFT N. W., MERMIN N. D, Solid State Physics, editorial Harcourt College Publishers, U.S.A., 1976.
- [8] CHRISTOPHER HAMMOND, The Basics of Crystallography and Diffraction, tercera edición, editorial Oxford University Press, U.S.A., 2009.

- [9] GARCÍA ARANDA M. A, Difracción de Polvo de Rayos X-Sincrotrón, Anales de la Real Sociedad Española de Química, 1999, 13-21.
- [10] YOUNG R. A., The Rietveld Method, editorial Oxford University Press, U.S.A., 2002.
- [11] ESTEVE CANO VICENTE JOSÉ, El Método de Rietveld, Universitat Jaume I, vol 9, 2006.
- [12] G.W.H. HÖHNE, W. HEMMINGER, H.J. FLAMMERSHEIM, "Differential Scanning Calorimetry an Introduction for practitioners".
- [13] FORSTER P. M. AND CHEETHAM A. K., Open-Framework Nickel Succinate: A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni-O-Ni Connectivity, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 457.
- [14] RONS JENKINS AND ROBERT L. SNYDER, "Chemical Analysis- Introducción to X-ray Powder Diffractometry", vol 138, editorial John Wiley & Sons.Inc.
- [15] CULLITY B. D., Elements of x-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc, U.S.A.
- [16] FÉREY G., Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. Review Chem. Mater, 2001, 13.
- [17] SHELDRIK G.M., SHELXS-97; Program for Crystal Structure Resolution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [18] SHELDRIK G.M., SHELXL-97; Program for Crystal Structures Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

- [19] SPEK A.L., Platon, Acta Crystallographica, 1990, A46, C34.
- [20] NARDELLI M., PARST95 - an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses. Journal of Applied Crystallography, 1995, 28, 659.
- [21] FARRUGIA L.J., Ortep 3 for Windows. Journal of Applied Crystallography, 1997, 30, 565.
- [22] FARRUGIA L.J., WinGX, An Integrate System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Department of Chemistry, University of Glasgow, 1997–2003.
- [23] CAD4 Express Software, Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands, 1994.
- [24] K. HARMS, S. WOCADLO, XCAD-4, Program for Processing CAD-4 Diffractometer Data, University of Marburg, Germany, 1995.
- [25] RODRIGUEZ CARVAJAL J., Fullprof. Physica B (Amsterdam), 1993, 55, 192.
- [26] SUN J., ZHENG Y. Q. AND LIN J. L., Crystal structure of tetraaquatris succinatos dierbium hexahydrate, $\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Z. Kristallogr. NCS, 2004, 219, 99–100.
- [27] MARC DE GRAEF AND MCHENRY M. E., Structure of Materials and Introduction to Crystallography, Diffraction and Symetry. Editorial Cambridge University Press, U.S.A., 2007
- [28] PAWLEY G. S., Unit-cell refinement from powder diffraction scans. Journal of Applied Crystallography, 1981, 14, 357-361.

- [29] LEBAIL A., DUROY H. Y FOURQUET J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-Ray powder diffraction. Mat. Res. Bull., 1988, 23, 447-452

ANEXO

Tabla A1: Distancias

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Lu-Lu	3.879(2)	O5-C5	1.235(1)
Lu-C1	2.783(9)	O6-C3	1.265(1)
Lu-C5	2.805(8)	C1-C2	1.520(1)
O1-C3	1.230(1)	C2-C4	1.535(1)
O2-C1	1.272(1)	C3-C4	1.506(1)
O3-C1	1.230(1)	C5-C6	1.522(1)
O4-C5	1.284(1)	C6-C6	1.498(2)

Tabla A2: Coordenadas atómicas de la estructura de succinato de Lu a temperatura ambiente.

Átomos	x (Å)	y (Å)	z (Å)
Lu1	0.3316(5)	0.3364(4)	0.4738(3)
C1	0.5926(2)	0.2369(1)	0.7233(1)
C2	0.7747(2)	0.1511(1)	0.8374(1)
C3	0.1472(1)	-0.0296(1)	0.6500(1)
C4	-0.0549(1)	-0.0332(1)	0.8024(1)
C5	-0.0755(2)	0.5457(1)	0.7836(1)
C6	0.0741(2)	0.4815(1)	0.9174(1)
O1	0.6990(1)	0.1759(9)	0.3660(8)
O2	0.4230(1)	0.6052(8)	0.3672(7)
O3	0.4588(1)	0.1522(8)	0.7185(7)
O4	0.0297(1)	0.4994(8)	0.6443(6)
O5	0.2937(1)	0.3632(8)	0.1928(7)
O6	0.1492(1)	0.1194(1)	0.5486(8)
H2A	0.6861	0.1356	0.9515
H2B	0.8743	0.2304	0.8214
H4A	0.0180	-0.1010	0.8976
H4B	-0.1559	-0.0994	0.7909
H6A	0.1514	0.3519	0.9296
H6B	0.2040	0.5399	0.8820

Tabla A3: Parámetros de desplazamiento

Átomos	$U_{11} (\text{Å}^2)$	$U_{22} (\text{Å}^2)$	$U_{33} (\text{Å}^2)$	$U_{23} (\text{Å}^2)$	$U_{13} (\text{Å}^2)$	$U_{12} (\text{Å}^2)$
Lu1	0.0103(4)	0.0124(4)	0.0125(4)	-0.0035(2)	-0.0006(2)	-0.0054(2)
C1	0.016(4)	0.012(4)	0.006(4)	-0.002(3)	0.004(3)	-0.008(3)
C2	0.017(4)	0.016(4)	0.017(4)	-0.007(3)	-0.004(3)	-0.004(3)
C3	0.009(3)	0.019(4)	0.018(4)	-0.007(3)	0.000(3)	-0.011(3)
C4	0.011(3)	0.014(4)	0.023(4)	-0.001(3)	-0.003(3)	-0.002(3)
C5	0.013(4)	0.012(4)	0.010(4)	-0.003(3)	0.000(3)	-0.012(3)
C6	0.015(4)	0.021(4)	0.013(4)	-0.005(3)	-0.004(3)	-0.006(3)
O1	0.013(3)	0.022(3)	0.028(3)	-0.005(3)	0.001(2)	-0.005(2)
O2	0.016(3)	0.020(3)	0.021(3)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.009(2)
O3	0.022(3)	0.020(3)	0.026(3)	0.004(2)	-0.011(2)	-0.015(2)
O4	0.015(3)	0.023(3)	0.010(2)	-0.006(2)	-0.001(2)	-0.006(2)
O5	0.015(3)	0.026(3)	0.019(3)	-0.009(2)	-0.003(2)	-0.004(2)
O6	0.019(3)	0.023(3)	0.018(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.005(2)

Tabla A4: Ángulos entre los enlaces

Enlace	Angulo	Enlace	Angulo
C5-O4-Lu1	154.2(5)	O4-Lu1-O5	120.8(2)
C5-O4-Lu1	93.2(5)	O2-Lu1-O5	84.4(2)
Lu1-O4-Lu1	112.0(2)	O3-Lu1-O5	149.0(2)
C5-O5-Lu1	93.4(5)	O4-Lu1-O5	53.3(2)
C1-O3-Lu1	96.7(5)	O1-Lu1-O2	81.6(2)
C1-O2-Lu1	156.6(6)	O6-Lu1-O2	127.2(2)
C1-O2-Lu1	88.9(5)	O4-Lu1-O2	79.1(2)
Lu1-O2-Lu1	113.9(2)	O2-Lu1-O2	66.1(2)
C3-O1-Lu1	151.2(5)	O3-Lu1-O2	52.8(2)
O1-Lu1-O6	97.2(2)	O4-Lu1-O2	137.5(2)
O1-Lu1-O4	160.4(3)	O5-Lu1-O2	142.6(2)
O6-Lu1-O4	91.2(2)	O1-Lu1-C1	76.6(2)
O1-Lu1-O2	93.7(2)	O6-Lu1-C1	100.8(2)
O6-Lu1-O2	163.9(3)	O4-Lu1-C1	84.5(2)
O4-Lu1-O2	82.2(2)	O2-Lu1-C1	93.2(2)
O1-Lu1-O3	80.6(2)	O3-Lu1-C1	26.0(2)
O6-Lu1-O3	74.8(2)	O4-Lu1-C1	152.4(2)
O4-Lu1-O3	84.6(2)	O5-Lu1-C1	153.8(2)
O2-Lu1-O3	118.9(2)	O2-Lu1-C1	27.2(2)
O1-Lu1-O4	130.8(2)	O1-Lu1-C5	103.6(2)
O6-Lu1-O4	81.0(2)	O6-Lu1-C5	82.3(2)
O4-Lu1-O4	68.0(2)	O4-Lu1-C5	95.0(2)
O2-Lu1-O4	82.9(2)	O2-Lu1-C5	83.7(2)
O3-Lu1-O4	142.8(2)	O3-Lu1-C5	157.0(2)
O1-Lu1-O5	77.5(2)	O4-Lu1-C5	27.2(2)
O6-Lu1-O5	86.3(2)	O5-Lu1-C5	26.1(2)

Tabla A4: Ángulos entre los enlaces (continuación)

Enlace	Angulo	Enlace	Angulo
O2-Lu1-C5	149.7(2)	O3-C1-O2	119.6(8)
C1-Lu1-C5	176.9(2)	O3-C1-C2	119.4(8)
O1-Lu1-Lu1	162.8(2)	O2-C1-C2	120.9(8)
O6-Lu1-Lu1	85.1(2)	O3-C1-Lu1	57.3(4)
O4-Lu1-Lu1	35.4(1)	O2-C1-Lu1	63.9(5)
O2-Lu1-Lu1	81.1(2)	C2-C1-Lu1	167.1(6)
O3-Lu1-Lu1	116.3(2)	C1-C2-C4	111.1(7)
O4-Lu1-Lu1	32.6(1)	C3-C4-C2	116.6(7)
O5-Lu1-Lu1	85.6(1)	O5-C5-O4	120.0(7)
O2-Lu1-Lu1	110.6(1)	O5-C5-C6	121.8(8)
C1-Lu1-Lu1	119.8(2)	O4-C5-C6	118.2(8)
C5-Lu1-Lu1	59.7(2)	O5-C5-Lu1	60.5(4)
C3-O6-Lu1	141.5(5)	O4-C5-Lu1	59.6(4)
O1-C3-O6	124.6(7)	C6-C5-Lu1	177.4(6)
O1-C3-C4	116.1(7)	C6-C6-C5	114.0(9)
O6-C3-C4	119.3(7)		

Tabla A5: Ángulos de torsión

Enlace	Ángulo de torsión	Enlace	Ángulo de torsión
C3-O1-Lu1-O6	-18.8(1)	C5-O4-Lu1-O2	-40.5(1)
C3-O1-Lu1-O4	96.0(1)	Lu1-O4-Lu1-O2	152.5(3)
C3-O1-Lu1-O2	173.1(1)	C5-O4-Lu1-C1	-13.5(1)
C3-O1-Lu1-O3	54.4(1)	Lu1-O4-Lu1-C1	179.5(3)
C3-O1-Lu1-O4	-103.1(1)	C5-O4-Lu1-C5	169.6(1)
C3-O1-Lu1-O5	-103.4(1)	Lu1-O4-Lu1-C5	2.6(3)
C3-O1-Lu1-O2	107.9(1)	C5-O4-Lu1-Lu1	167.0(1)
C3-O1-Lu1-C1	80.6(1)	C1-O2-Lu1-O1	114.3(1)
C3-O1-Lu1-C5	-102.6(1)	Lu1-O2-Lu1-O1	-79.2(3)
C3-O1-Lu1-Lu1	-115.5(1)	C1-O2-Lu1-O6	-18.2(2)
C5-O4-Lu1-O1	-28.5(2)	Lu1-O2-Lu1-O6	148.3(6)
Lu1-O4-Lu1-O1	164.5(5)	C1-O2-Lu1-O4	-85.0(1)
C5-O4-Lu1-O6	87.2(1)	Lu1-O2-Lu1-O4	81.5(3)
Lu1-O4-Lu1-O6	-79.8(3)	C1-O2-Lu1-O3	-164.3(1)
C5-O4-Lu1-O2	-107.5(1)	Lu1-O2-Lu1-O3	2.2(3)
Lu1-O4-Lu1-O2	85.5(2)	C1-O2-Lu1-O4	-16.3(1)
C5-O4-Lu1-O3	12.6(1)	Lu1-O2-Lu1-O4	150.1(3)
Lu1-O4-Lu1-O3	-154.4(2)	C1-O2-Lu1-O5	37.2(1)
C5-O4-Lu1-O4	167.0(1)	Lu1-O2-Lu1-O5	-156.3(3)
Lu1-O4-Lu1-O4	0.0	C1-O2-Lu1-O2	-166.5(2)
C5-O4-Lu1-O5	173.7(1)	Lu1-O2-Lu1-O2	0.0
Lu1-O4-Lu1-O5	6.7(3)	C1-O2-Lu1-C1	-168.9(1)

Tabla A5: Ángulos de torsión (continuación)

Enlace	Ángulo de torsión	Enlace	Ángulo de torsión
Lu1-O2-Lu1-C1	-2.4(3)	O4-Lu1-C1-O3	88.9(5)
C1-O2-Lu1-C5	11.0(1)	O2-Lu1-C1-O3	170.8(5)
Lu1-O2-Lu1-C5	177.5(3)	O4-Lu1-C1-O3	90.0(7)
C1-O2-Lu1-Lu1	-49.2(1)	O5-Lu1-C1-O3	-105.2(7)
Lu1-O2-Lu1-Lu1	117.3(2)	O2-Lu1-C1-O3	165.9(9)
C1-O3-Lu1-O1	78.6(5)	C5-Lu1-C1-O3	170(3)
C1-O3-Lu1-O6	178.7(6)	O1-Lu1-C1-O2	97.9(5)
C1-O3-Lu1-O4	-88.5(6)	O6-Lu1-C1-O2	-167.2(5)
C1-O3-Lu1-O2	-10.5(6)	O4-Lu1-C1-O2	-77.0(5)
C1-O3-Lu1-O4	-130.0(5)	O2-Lu1-C1-O2	4.9(6)
C1-O3-Lu1-O5	124.2(6)	O3-Lu1-C1-O2	-165.9(9)
C1-O3-Lu1-O2	-8.0(5)	O4-Lu1-C1-O2	-76.0(7)
C1-O3-Lu1-C5	-178.6(5)	O5-Lu1-C1-O2	88.8(7)
C1-O3-Lu1-Lu1	-104.7(5)	C5-Lu1-C1-O2	4(4)
C5-O5-Lu1-O1	178.1(5)	Lu1-Lu1-C1-O2	-76.7(5)
C5-O5-Lu1-O6	79.8(5)	O1-Lu1-C1-C2	-17(3)
C5-O5-Lu1-O4	-9.4(6)	O6-Lu1-C1-C2	78(3)
C5-O5-Lu1-O2	-86.9(5)	O4-Lu1-C1-C2	168(3)
C5-O5-Lu1-O3	131.8(5)	O2-Lu1-C1-C2	-110(3)
C5-O5-Lu1-O4	-1.6(5)	O3-Lu1-C1-C2	79(3)
C5-O5-Lu1-O2	-124.2(5)	O4-Lu1-C1-C2	169(2)
C5-O5-Lu1-C1	-172.9(4)	O5-Lu1-C1-C2	-26(3)
C5-O5-Lu1-Lu1	-5.5(5)	O2-Lu1-C1-C2	-115(3)
O1-Lu1-O6-C3	68.8(9)	C5-Lu1-C1-C2	-111(4)
O4-Lu1-O6-C3	-93.4(8)	Lu1-Lu1-C1-C2	168(3)
O2-Lu1-O6-C3	-159.0(8)	O3-C1-C2-C4	55.6(1)
O3-Lu1-O6-C3	-9.4(8)	O2-C1-C2-C4	-124.3(9)
O4-Lu1-O6-C3	-160.9(9)	Lu1-C1-C2-C4	-16(3)
O5-Lu1-O6-C3	145.8(8)	O1-C3-C4-C2	171.1(7)
O2-Lu1-O6-C3	-16.2(9)	O6-C3-C4-C2	-8.9(1)
C1-Lu1-O6-C3	-8.8(9)	Lu1-O4-C5-O5	-165.1(8)
C5-Lu1-O6-C3	171.6(9)	Lu1-O4-C5-O5	2.9(8)
Lu1-Lu1-O6-C3	-128.3(8)	Lu1-O4-C5-C6	13.5(2)
Lu1-O6-C3-O1	-78.7(1)	Lu1-O4-C5-C6	-178.6(7)
Lu1-O6-C3-C4	101.3(9)	Lu1-O4-C5-Lu1	-167.9(1)
Lu1-O3-C1-O2	14.5(9)	O5-C5-C6-C6	7.2(2)
Lu1-O3-C1-C2	-165.4(7)	O4-C5-C6-C6	-171.3(9)
O1-Lu1-C1-O3	-96.2(5)	Lu1-C5-C6-C6	160(1)
O6-Lu1-C1-O3	-1.2(6)	Lu1-Lu1-C1-O3	89.3(5)