

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

**“Síntesis y caracterización de compuestos de intercalación de iones
piridinio en fases laminares FePS₃ y Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ por intercambio iónico”**

TESIS DE MAESTRÍA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

(QUÍMICA)

PRESENTA:

Q. JESÚS ANTONIO WINGARTZ PLATA

ASESORADO POR: Dra. LETICIA LOMAS R.

México, D.F.

2003

El siguiente trabajo de tesis fue evaluado por el siguiente jurado

- Dr. Rubén Arroyo Murillo
- Dra. Leticia Lomas Romero
- Dra. Lena Ruiz Azuara

Dedico el presente trabajo a:

- Mis padres Graciela y Hugo por su paciencia.
- Cecilia por estar ahí cuando más la necesitaba.
- Mis compañeros y amigos del área de Química inorgánica de la UAM-I Araceli (junto con Miriam Artemisa) Vero, Félix , Alberto, Marta, Paty y Mario (y claro hasta para Policarpo) por el apoyo que siempre me brindaron.
- Al resto de los compañeros del posgrado de la UAM-I, Lulú, Arturo, Bernardo, Albino, Griselda, Rosa, Ezequiel y los que me hayan faltado por lo que compartimos durante estos años.

Agradecimientos:

- Al Dr. Roberto Escudero del IIM de la UNAM por su asistencia en la medición de propiedades magnéticas.
- Al lic. Víctor Hugo Lara de la UAM-I por su asistencia en difracción de rayos X en polvo.
- Al personal del laboratorio de análisis instrumental por su asistencia en la espectroscopía infrarroja y análisis elemental.
- Al Dr. Sadot Pacheco del IMP por su asistencia en absorción atómica.
- Al Dr. Noel Nava Entzana por su asistencia en espectroscopía Mössbauer.
- Al personal del laboratorio central del IMP por su asistencia en ICP para la detección de fósforo.

Resumen

El fenómeno de intercalación se inicia en China hacia el año 800 A.C. cuando se elaboraba porcelana por la intercalación de iones de metales alcalinos en minerales como cuarzo feldespato y caolín. Las reacciones de intercalación han mantenido la atención de químicos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, a la fecha se han publicado mas de 5000 trabajos sobre este tema que describen la síntesis, reactividad y caracterización física de los distintos compuestos de intercalación^[1].

Una característica de las reacciones de intercalación que hace interesante su estudio es que la especie huésped y la red aceptora experimentan una serie de cambios en sus propiedades químicas, magnéticas y electrónicas, dependiendo de las características individuales de la especie huésped o de la red aceptora.

En los últimos años numerosos trabajos han estado dirigidos a la síntesis de materiales ferro-(ferri)-magnéticos, la estrategia generalmente utilizada consiste en tratar de construir apilamientos moleculares específicos (por ejemplo decametilferricinio-TCNE). Así se han obtenido un gran número de materiales, pero las temperaturas de Curie (T_c) siguen siendo bajas, del orden de 1-15 K. La principal razón es que las interacciones magnéticas en este tipo de materiales, son fuertes solamente a lo largo de la dirección de la cadena pero son muy débiles entre las cadenas adyacentes^[2].

Una alternativa para la síntesis de ferroimanes moleculares consiste en modificar materiales laminares antiferromagnéticos, para inducir una magnetización, por medio de reacciones de intercalación en compuestos MPS_3 , donde M es un catión metálico paramagnético. La bidimensionalidad de estos materiales permite esperar interacciones magnéticas más fuertes a lo largo de las dos dimensiones y, por consiguiente, una temperatura de orden mas alta que para la de las cadenas.

En reacciones de intercalación usando $FePS_3$ se han obtenido resultados interesantes, por ejemplo un compuesto de intercalación de piridinio en $FePS_3$ que se magnetiza por debajo de los 92 K^[3].

En este trabajo se llevaron a cabo reacciones de intercalación utilizando el método de intercambio de iones. Las fases laminares $FePS_3$ y $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ son las redesceptoras y los iones piridinio, 4-fenilpiridinio y 4,4'-bipiridinio son las especies huésped.

Objetivos

- Caracterizar los compuestos laminares FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, espectroscopía de Mössbauer.
- Determinar las propiedades magnéticas del compuesto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$.
- Sintetizar compuestos de intercalación de fórmula general $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{piridinas})_{2x}$ y $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PS}_3(\text{piridinas})_{2x}$.
- Caracterizar los compuestos sintetizados en ambas fases mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y espectroscopía de Mössbauer.
- Determinar las propiedades magnéticas a bajas temperaturas de los compuestos de intercalación sintetizados.

1 Introducción

Antes de describir la química de intercalación en compuestos laminares MPS_3 es importante mencionar que en general las reacciones de intercalación son reacciones reversibles en las que algunos átomos, iones o moléculas (especies huésped, G) se insertan dentro de bandas, túneles o canales que se presentan en algunos arreglos moleculares (compuesto anfitrión A) de baja dimensionalidad (figura1). Las estructuras de los compuestos anfitriones pueden ser de arreglos moleculares tridimensionales como las zeolitas^[1], bidimensionales como el grafito^[1] o en forma de cadenas^[1] como $NbSe_3$ (figura2).



Figura 1.- Intercalación^[7]

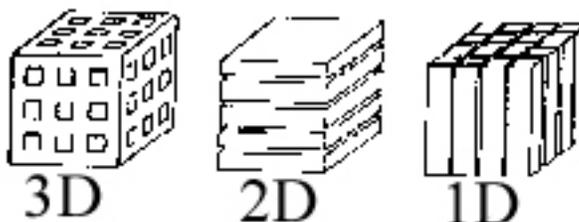


Figura 2.- Tipos de fases^[7]

Los compuestos anfitriones de este tipo presentan metaestabilidad, esto es, que sus estructuras no se descomponen a pesar de la eventual pérdida de algunos de sus componentes. En el caso de los bidimensionales se observan cambios mínimos como incrementos en las distancias interplanares con respecto a por lo menos uno de los ejes cristalográficos^[4-7] o cambios estructurales sólo en pequeñas regiones. Los cambios de distancias interplanares antes mencionados están asociados con alteraciones en los tipos de enlace entre huésped y la fase, así como con cambios en las propiedades físicas y químicas.

Los compuestos que se estudian en el presente trabajo son del tipo bidimensional (2D), donde las moléculas están agrupadas en láminas, que cristalizan en un sistema monoclinico, dejando una distancia interlaminar conocida como banda de van der Waals entre las láminas.

1.1 Generalidades

Las reacciones de intercalación en general, se representan por la ecuación 1 :



donde: A: fase

: sitio vacío en la fase

G: especie huésped

Durante las reacciones de intercalación en general aumenta la banda de van der Waals mediante un cierto gasto de energía, que se deriva de la deformación de las láminas, se ha sugerido que la intercalación de las especies huésped se da ya sea al deformarse las láminas dejando pasar a las especies huésped en determinadas zonas de reacción, o bien que al deformarse las láminas con la entrada de cada átomo, ión o molécula cerrándose detrás de ella, dando lugar a un proceso de llenado en etapas, que parece mas apropiado para la intercalación de especies moleculares, ambos procesos dan lugar a la disminución de la energía requerida para la intercalación^[4-7]. Por llenado en etapas se entiende el proceso por el cual los espacios interlaminares se van llenando progresivamente, y las especies

huésped se intercalan en algunos espacios interlaminares, mientras otras permanecen vacías, hasta que se completa el llenado de todos los espacios interlaminares (figura 3). Si bien las reacciones de intercalación pueden efectuarse a temperatura ambiente, es más frecuente que éstas se lleven a cabo a temperatura moderadamente alta, la cual permite la difusión de los huéspedes a través de la fase, cuidando que dicha temperatura no altere la estructura de la fase ni provoque la descomposición de la especie huésped^[5].

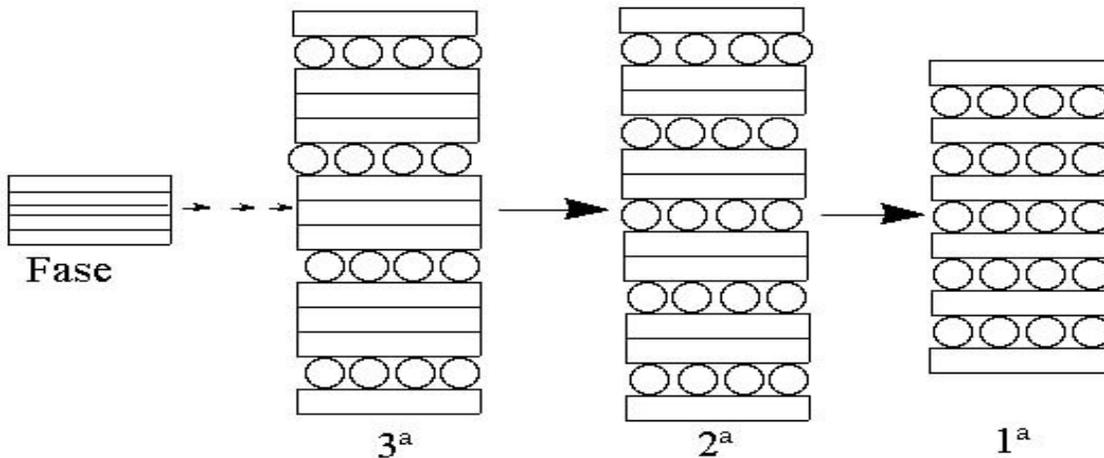


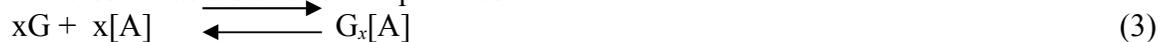
Figura 3.- Proceso de llenado en etapas

Existen tres tipos de reacciones de intercalación, :

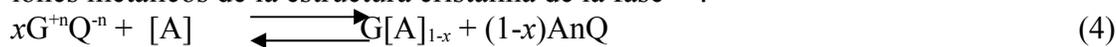
•1.1.1.- Reacciones de oxidación-reducción, la fase se reduce por transferencia de electrones de las especies huésped, lo que ocasiona desbalances de carga, dichos desbalances se equilibran con la intercalación de la especie huésped oxidada^[5,7].



•1.1.2.- Reacciones de intercalación de moléculas neutras, donde lo que se provoca son únicamente cambios en las distancias interplanares^[5,7].



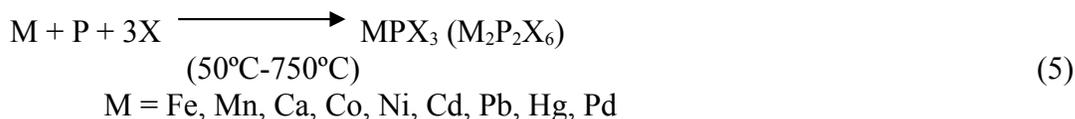
•1.1.3.- Reacciones de intercambio iónico, donde se observa la entrada de la especie huésped en la banda de van der Waals (), con el consiguiente desequilibrio de cargas y la posterior salida de algunos iones metálicos de la estructura cristalina de la fase^[5,8].



En el presente estudio se emplearon fases de tipo MPX_3 (donde M = metal de transición; X = S) que son las únicas que presentan reacciones de intercalación por intercambio iónico.

2 Síntesis de MPS₃

En 1973 Klingen y col.^[9] sintetizaron tricalcogenuros de fósforo y metales de transición usando métodos del estado sólido, que consisten en mezclar polvos finamente divididos de azufre o selenio y metales de transición en estado basal con fósforo rojo, en ampollas de cuarzo selladas al vacío, las cuales fueron posteriormente llevadas dentro de un horno a temperaturas entre 650°C a 750°C (ecuación 5) durante lapsos de tiempo que varían dependiendo del metal de transición^[9,10], al término de la reacción se obtienen cristales hexagonales y con brillo metálico cuyo color también depende del metal de transición empleado en la síntesis.



También mediante métodos del estado sólido se sintetizan los llamados compuestos mixtos, en éstos se añade un segundo metal de transición al variar la composición de ambos metales, pudiendo además mezclarse no sólo diferentes especies metálicas sino también las diferentes cargas de los respectivos cationes como se indica en la ecuación 6:



M, M' = Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Ag, Cr ; M ≠ M'

X = S, Se; x ≤ 1

n ≤ m ; n + m = 4

3 Estructura cristalina de MPS₃

Las moléculas de tricalcogenuros de fósforo y metal se organizan en láminas donde los pares fósforo-fósforo (P-P) se alternan con los cationes metálicos en una relación de 2/3 a 1/3, quedando cada par fósforo-fósforo^[8] rodeado por seis cationes metálicos divalentes como se observa en la figura 4. En la literatura se encuentran algunos ejemplos de compuestos mixtos (M_{1-x}M'_xPS₃), con iones metálicos son divalentes.^[14-16] se observan estructuras cristalinas similares a las de los compuestos MPS₃ con una distribución aleatoria de los iones, y en los casos en que las cargas de los iones son distintas de +2 se presentan arreglos con huecos en las láminas^[17,18].

En el presente estudio se observan las características físicas y químicas de FePS₃ y Fe_{0.50}Mn_{0.50}PS₃ así como de sus compuestos de intercalación.

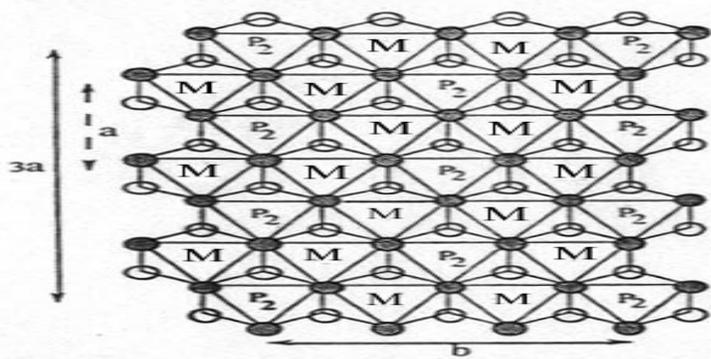


Figura 4.- Lámina de MPX₃

En los iones $P_2X_6^{-4}$ se observan dos átomos de fósforo enlazados entre sí en una estructura parecida a la del etano^[10-13], donde cada fósforo a su vez se enlaza a tres iones sulfuro como lo muestra la figura 5:

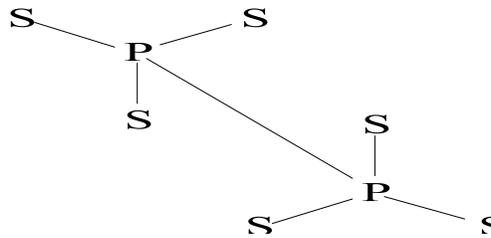


Figura 5.- Anión $P_2S_6^{-4}$

Entre las características sobresalientes de las fases se encuentra el que las distancias de enlace fósforo-azufre (P-S) o fósforo-selenio (P-Se) son muy parecidas entre las distintas moléculas, mientras que las distancias de enlace P-P son menores para las moléculas con cationes metálicos divalentes de transición que provienen de elementos de transición de mayor número atómico, pues de esa forma evita la deformación del enlace P-P^[8] según se ve en la figura 6:

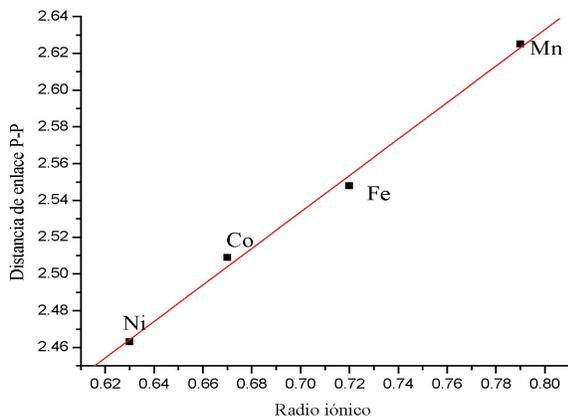


Figura 5.- Distancia del enlace P-P en función del radio iónico^[8]

Las láminas cristalizan en sistemas tanto monoclinicos con grupo espacial $C_{2/m}$ (MPS_3), como en ortorrómbicos ($MPSe_3$) con grupo espacial R_3 respectivamente. Ambos tipos de compuestos presentan empaquetamientos de tipo ABC, donde las capas A y C corresponden a los átomos de azufre y en los huecos octaédricos correspondientes se acomodan tanto los pares P-P como los cationes metálicos divalentes, como se observa en la figura 7. La distancia interlamina se ha determinado mediante difracción de rayos X, encontrándose que en todos los compuestos MPS_3 dicha distancia, conocida como banda de van der Waals^[8], es de aproximadamente 6.4Å.

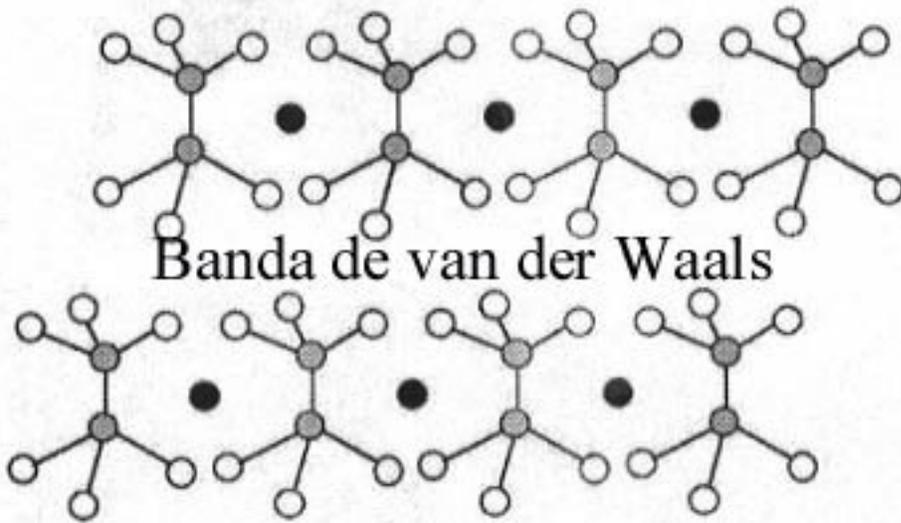


Figura 6.- Banda de van der Waals en MPX_3

4 Reactividad de los compuestos MPS_3

4.1 Mecanismo de intercalación en MPS_3

En la literatura se proponen dos mecanismos de intercalación, en ambos casos se sugiere que las láminas de las que se componen las fases anfitrionas se deforman para dar paso a la especie huésped, difiriendo en la forma en que las especies huésped se intercalan, en el primer caso conocido como llenado por zonas (figura 7A)^[20] se sugiere que las láminas se deforman una sola vez en un sitio preferente para permitir la entrada de las especies huésped hasta la ocupación completa de la banda de van der Waals. Para los compuestos MPS_3 se sugiere, como ya se mencionó anteriormente un mecanismo de llenado en etapas mediante el cual las láminas se deforman para dar paso al átomo ión o molécula huésped para recuperar su forma original detrás del huésped, deformándose nuevamente para permitir el paso de otro huésped, y así sucesivamente hasta alcanzar la intercalación completa, o sea, hasta el llenado de la banda de van der Waals (figura 7B)^[20]. Por otra parte, en la literatura se informa que una reacción de intercalación en MPS_3 , parece llevarse a cabo mediante una cinética de reacción de primer orden^[21], que sigue la ecuación 7.

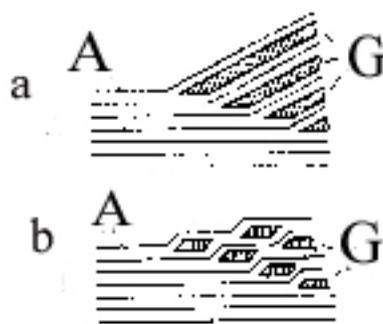


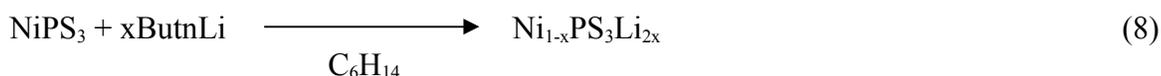
Figura 7.- a) llenado por zonas
b) llenado en etapas

$$\frac{1}{1 - \alpha} = (kT)^m \quad (7)$$

Donde: α = grado de avance de la reacción
 t = parámetro de velocidad
 k = parámetro de velocidad
 $m \approx 1$

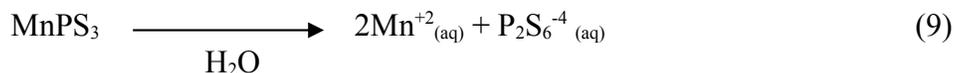
4.2 Intercalación por donación de electrones

Los compuestos MPS_3 presentan dos tipos de reacciones de intercalación, las reacciones de intercalación por donación de electrones y por intercambio de iones. Entre las reacciones del primer tipo sobresale la intercalación de litio en $NiPS_3$ (ecuación 8), cuyos productos se han estudiado exhaustivamente, pues han demostrado ser excelentes materias primas para cátodos de pilas secundarias, en el segundo caso se tiene una reacción característica^[8] de los compuestos MPS_3 :

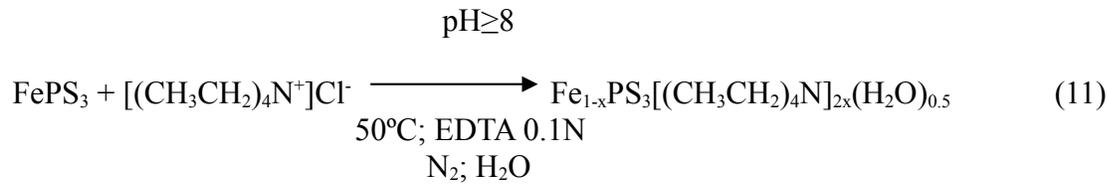


4.3 Intercalación por intercambio de iones

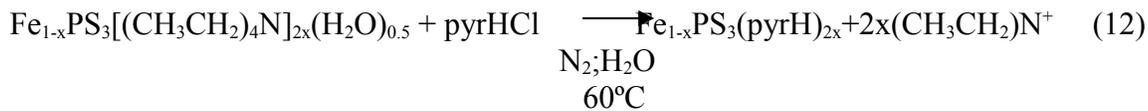
Las reacciones de intercalación por intercambio iónico son aquellas en las que los iones huésped (G^+) se intercalan después de la deformación de la lámina dentro de la banda de van der Waals, provocando una descompensación de carga, la cual se equilibra con la salida de una parte de los iones de la estructura cristalina de la fase, los cuales se incorporan a la disolución, de esta manera en la fase se originan las llamadas *lagunas metálicas*. En la literatura se sugiere que la interacción de la fase y el disolvente provoca un equilibrio de disociación desplazado hacia el compuesto sólido, llamada microdisolución, que se da después de la entrada de iones huésped a la banda van der Waals, provocando el intercambio de iones, como ocurre en el caso de la intercalación de potasio en $MnPS_3$ en medio acuoso (ecuaciones 9 y 10). Después de la salida de los iones del compuesto se da el proceso de microrescristalización de la estructura cristalina, que genera las lagunas metálicas^[8,21,41].



En los casos de los cationes divalentes de metales de la primera serie de transición, en específico, a partir del hierro se observa que las reacciones de intercalación por intercambio iónico son muy poco cuantitativas debido entre otras cosas al menor radio de los cationes, a la proximidad entre cationes metálicos, lo cual permite un mayor traslape de orbitales d ^[8,21], que a su vez hace que la microdisolución de iones Fe^{+2} se dificulte haciendo necesarias algunas condiciones de síntesis adicionales tales como un incremento moderado de la temperatura, un mayor tiempo de reacción, la presencia de una atmósfera inerte, y la presencia en disolución de un complejante en el medio adecuado (básico) para atrapar los cationes metálicos salientes (ecuación 11):



El procedimiento anterior forma parte de la técnica conocida como preintercalación mediante ésta se busca intercalar un catión de tamaño mayor al ión que se desea intercalar pues siendo la intercalación un proceso reversible el catión preintercalado se intercambia por el catión deseado dentro de la banda de van der Waals, mediante una reacción posterior (12):



5 Propiedades físicas

5.1 Propiedades electrónicas de las fases MPS_3

Las mediciones de resistencia eléctrica a temperatura ambiente en los hexatiohipodifosfatos muestran resistencias eléctricas muy altas, (ejemplo $109 \Omega\text{cm}^{-1}$ para NiPS_3 y $104 \Omega\text{cm}^{-1}$ para FePS_3), lo que indica que los compuestos MPS_3 presentan acarreadores de carga positivos, es decir, que la conducción eléctrica se lleva a cabo a través del *desplazamiento* de cargas positivas, lo que significa que los hexatiohipodifosfatos se pueden clasificar como semiconductores de tipo p de banda ancha^[23,32].

A partir de los resultados de estudios de absorción óptica^[25,30,34], reflectancia difusa en UV^[24], espectroscopía electrónica^[25], espectroscopía de fotoemisión de rayos X^[26,27], fotoemisión resonante^[23,29], absorción de rayos X^[31], estudios electroquímicos^[32], fluorescencia óptica^[33], fotoemisión inversa de UV^[34], Khumalo y Hughes y otros autores posteriormente, propusieron y mejoraron diferentes modelos de estructura electrónica para explicar los comportamientos eléctrico y óptico de los hexatiohipodifosfatos.

En la figura 8 se observa el modelo propuesto por Khumalo y Hugues^[25], en el cual se afirma que el mejor ajuste a los resultados experimentales se da en el caso de iones metálicos divalentes y de configuración de espín alto, así también se propone al nivel más alto correspondiente a una mezcla de orbitales s tanto de los iones M^{+2} como de los pares P-P, siendo la banda de mayor energía para los estados P/S de antienlace.

La siguiente es la banda de conducción principal, seguida del orbital p de antienlace del par P-P [$\text{p}^*(\text{P-P})$], que es la banda vacía más baja. Entre la banda de conducción y la de valencia se ubican las bandas del orbital e_g debajo de él la del orbital t_{2g} de los estados 3d localizados y aportados por los iones metálicos, ambos se encuentran semillenas dependiendo del número de electrones en cada ión, que parecen no intervenir en las transiciones entre bandas, Khumalo y Hughes sugieren además que el nivel de Fermi (EF) se localiza dentro del nivel de las bandas e_g y t_{2g} , pues estas bandas son los niveles ocupados más altos^[24] (figura 8).

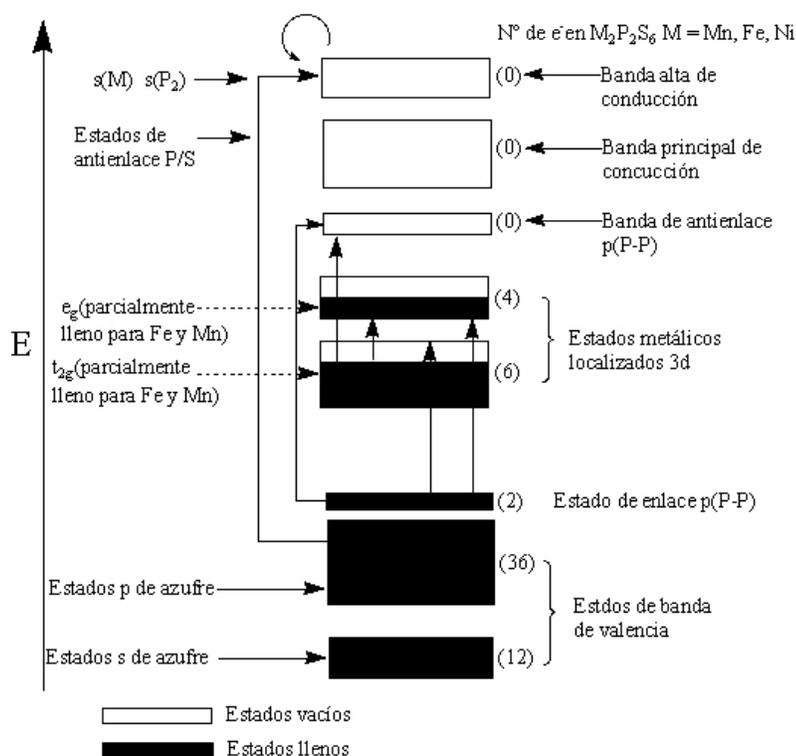


Figura 8.- Modelo propuesto por Khumalo y Hughes^[9]

Se ha encontrado que la separación entre las bandas de conducción y valencia^[28] va de 3.0 eV a 1.5eV, 1.6 eV y 3.5 eV para MnPS₃, FePS₃ (figura 9), NiPS₃ y CdPS₃^[21] respectivamente, ésta disminuye debido a que la banda semillena t_{2g} se integra dentro de la banda de valencia mientras que la banda semillena e_g forma la parte más baja de la banda de conducción, la diferencia entre ambos grupos de bandas (10 Dq) hace que la diferencia de energía entre las bandas de conducción y de valencia, como se observa en la figura 10, depende de los iones de transición de los que se forme el compuesto respectivo.

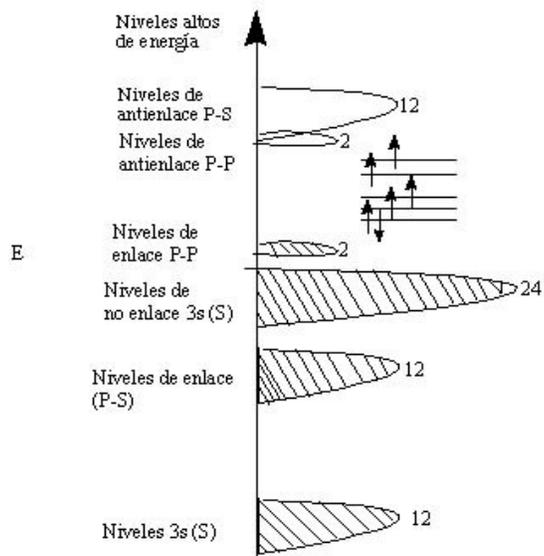


Figura9.- Modelo propuesto para FePS₃

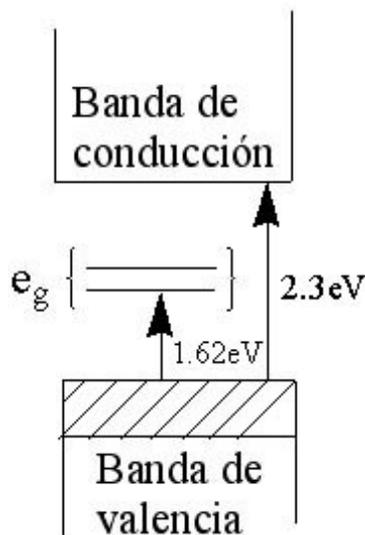


Figura10.- Separación de bandas En FePS₃

5.2 Propiedades magnéticas

Los compuestos MPX_3 presentan la característica de que tanto su estructura magnética como la cristalográfica son bidimensionales, es decir que los cationes metálicos M^{+2} que forman arreglos hexagonales planos alrededor de los pares P-P donde cada momento magnético tiene tres momentos magnéticos más cercanos o primeros vecinos dentro del plano cristalográfico ab, después se observan seis momentos menos cercanos o segundos vecinos, y finalmente tres momentos todavía más alejados o terceros vecinos a distancias d , $d\sqrt{3}$ y $2d$ respectivamente^[40] (figura 12).

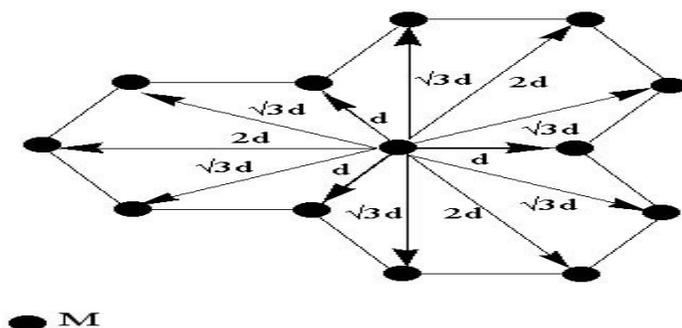


figura10.- Distancias interlaminares

Al ser compuestos de simetría monoclinica nuestros compuestos muestran dos momentos como primeros vecinos en cada plano adyacente en la dirección c. En la tabla 1 se observan las magnitudes de las distancias interlaminares e intralaminares de nuestras fases donde se advierte que las distancias interlaminares son del mismo orden de magnitud que las distancias M-M intralaminares a terceros vecinos, lo que es propicio para que las interacciones magnéticas sean de tipo bidimensional:

compuesto ^[41]	1er vecino (Å)	2do vecino (Å)	3er vecino (Å)	Distancias interlaminares(Å)
MnPS ₃	3.508	6.077	7.016	6.40
FePS ₃	3.433	5.497	6.867	6.40
NiPS ₃	3.537	5.812	6.713	6.40

Tabla 1. Distancias M-M intralaminares e interlaminares

Los resultados en los estudios de mediciones de susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura se muestran en la tabla 2. Las gráficas resultantes de los estudios de susceptibilidad magnética en función de la temperatura en cristal único correspondientes a los compuestos NiPS₃, MnPS₃ y FePS₃ se muestran en las figuras 13, 15 y 17. En la primera gráfica (figura 13) se observa un máximo muy amplio alrededor de los 270 K para la susceptibilidad magnética obtenida al aplicar un campo magnético paralelo al plano ab de un monocristal como para la obtenida con un campo magnético perpendicular al mismo monocristal, bajo dicha temperatura los momentos magnéticos se ordenan antiferromagnéticamente mediante acoplamiento de superintercambio a través de los enlaces metal-sulfuro-metal (M-S-M)^[37].

Fase	μ_{eff} (M.B.) ^[41]	θ_p (K) ^[41]	T_{max} (K) ^[41]	T_N (K) ^[41]
MnPS ₃	5.98	-217	110	82
FePS ₃	4.94	104	133	116
NiPS ₃	2.83	-712	300	155

Tabla 2. Constantes magnéticas de distintas fases MPS₃^[37]

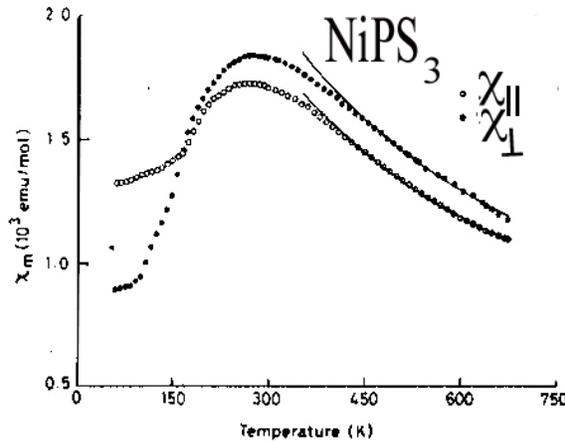


Figura 12.- Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para NiPS_3 ^[39]

El comportamiento antes mencionado se ha asociado con estructuras magnéticas de tipo I, donde los momentos de espín quedan orientados ferromagnéticamente con los primeros vecinos en el plano ab y antiferromagnéticamente con los segundos vecinos y con tercer vecino en el mismo plano intralaminar, interlaminarmente los momentos de espín muestran un comportamiento ferromagnético para cada momento de espín en cada lámina^[39] como se muestra en la figura 13.

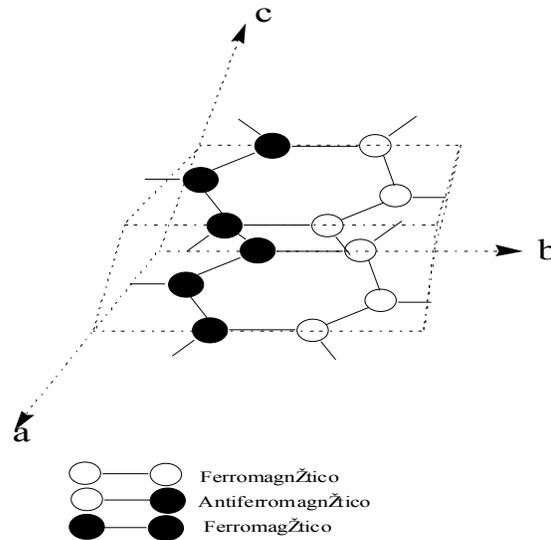


figura 13.- Estructura magnética de tipo I NiPS_3 ^[38]

Para el caso del compuesto MnPS_3 existe un máximo ancho alrededor de los 120 K, bajo los 100 K se observa un decremento en los valores de susceptibilidad magnética paralela y perpendicular (figura 14). El comportamiento de la curva a temperaturas bajas es el que presenta un sistema típicamente antiferromagnético, siendo su temperatura de Neél menor a la de la fase anterior (82 K). Arriba de los 170K se presenta un comportamiento paramagnético que se prolonga para temperaturas superiores^[39] y es típico de los sistemas magnéticos bidimensionales.

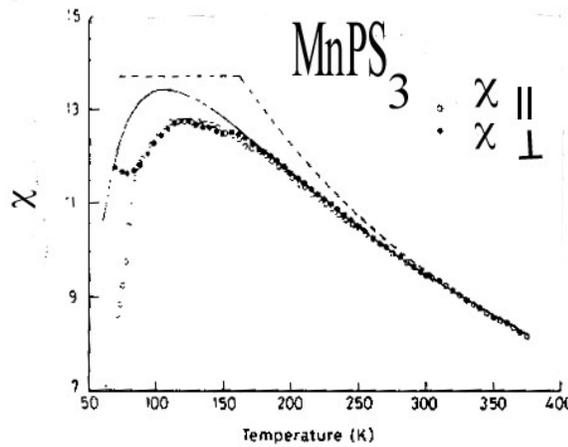


Figura 14.- Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en MnPS_3 ^[38]

La estructura magnética propuesta para MnPS_3 presenta momentos magnéticos orientados antiferromagnéticamente a primeros vecinos y terceros vecino, y ferromagnéticamente a segundos vecinos dentro del plano ab de la misma lámina, la dirección c se observa que los momentos magnéticos se orientan interlamnariamente de manera ferromagnética a primeros vecinos en todas las láminas^[39] (figura 15).

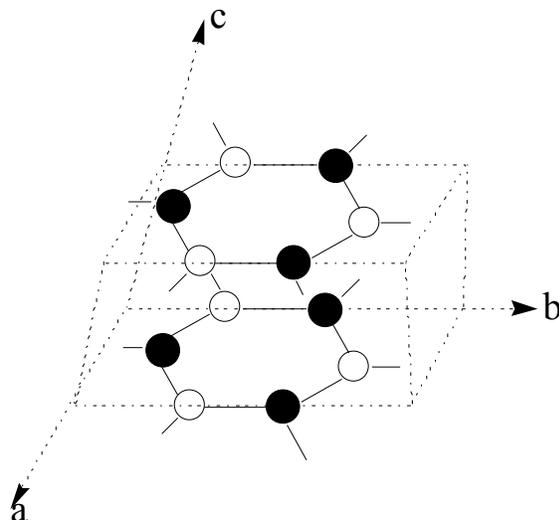


Figura 15.- Estructura magnética de tipo II MnPS_3 ^[39]

En el caso específico del compuesto FePS_3 se observa que la gráfica de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura mostrada en la figura 16, se presenta un máximo amplio alrededor de los 130 K, siendo la temperatura de Néel registrada en los 123 K, abajo de ella el comportamiento es antiferromagnético, y por encima de los 150K se observa un comportamiento paramagnético^[38], como ocurre en todos los demás casos de compuestos MPS_3 .

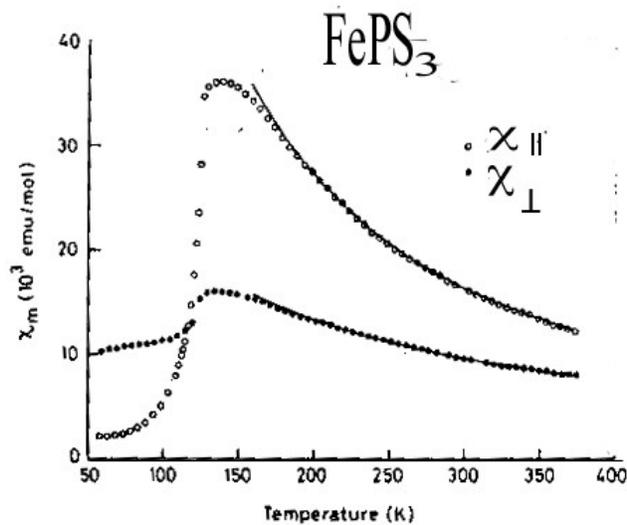


Figura 16.- Susceptibilidad magnética en función de la temperatura en FePS₃

En este caso los momentos de espín se distribuyen en acoplamientos competitivos antiferromagnéticos^[37], similares a los de estructura magnética de tipo I, sin embargo la magnitud de la constante de Weiss (θ_p) de 104 K en comparación con el mismo parámetro presentado por FePSe₃ cuyo valor es de -4 K permite, según la literatura, proponer un tercer tipo de estructura magnética el tipo III ilustrado^[39] en la figura 17. En este tercer tipo de estructura se presenta un arreglo antiferromagnético de tipo I en el mismo plano ab, observándose, contrariamente a lo que se observa en las dos estructuras anteriores un arreglo interlaminar antiferromagnético para todas entre las láminas^[39].

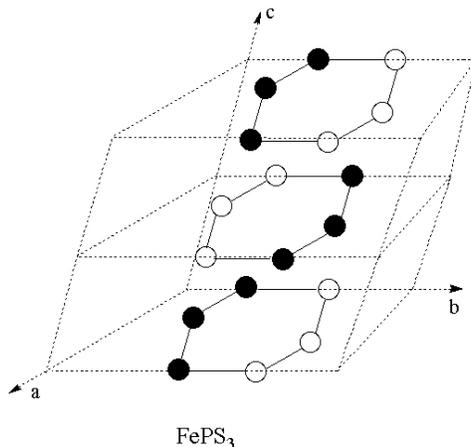


Figura 17.- Estructura magnética de tipo III FePS₃^[39]

El estudio de las propiedades magnéticas de las fases mixtas y con carga homogénea se ha efectuado en los compuestos Fe_{1-x}Ni_xPS₃, Cd_{1-x}Fe_xPS₃, son los que más interés han despertado debido a que el diamagnetismo de los iones Cd⁺² y Ni⁺² contrasta con el paramagnetismo de los iones Fe⁺² haciendo, de esta manera, que las variaciones del comportamiento magnético sean fáciles de seguir^[15,18]. Según observaron Rao y Raychaudhuri el comportamiento de los compuestos mixtos Fe_{1-x}Ni_xPS₃ aún a bajas concentraciones de hierro presentan un comportamiento magnético parecido a FePS₃ (figura 18). En cuanto a la composición de los compuestos mixtos se observa que los iones Fe⁺² y Ni⁺² se distribuyen al azar en la celda unitaria, por lo que, en los compuestos con mayor concentración de iones Fe⁺² predominan las interacciones ferromagnéticas que se dan en el plano ab^[18].

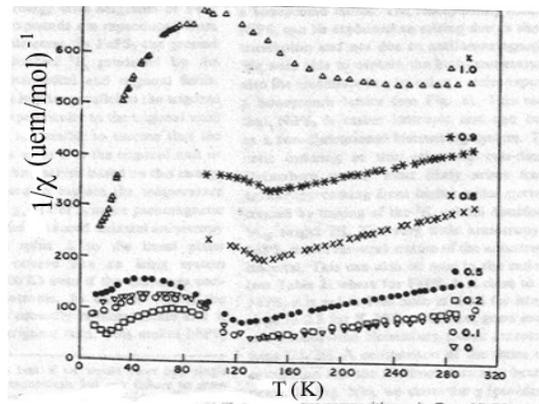


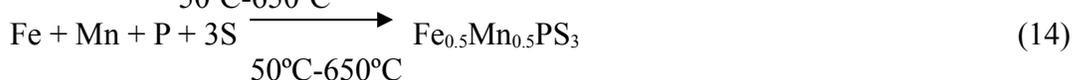
Figura 18.- inverso de la susceptibilidad magnética en la serie $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PS}_3$ ^[15]

Más recientemente se ha efectuado estudios sobre compuestos mixtos en proporción 1:1, donde se informa de la síntesis y caracterización magnética de $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PS}_3$ y $\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PS}_3$ en ellos se propone que la presencia de un segundo metal de transición no afecta el ordenamiento del compuesto, por lo que todos ellos presentan ordenamientos antiferromagnéticos^[16,18].

6 Procedimiento experimental

6.1 Síntesis de FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

Se mezclaron cantidades estequiométricas de azufre, fósforo rojo, hierro y manganeso, todos en estado basal finamente divididos, en ampollas de cuarzo, las cuales se sellaron al vacío, para posteriormente introducir las dentro de un horno, la temperatura se elevó desde 50°C hasta 650°C ^[8] durante dos semanas (ecuaciones 13 y 14), al término de las cuales se obtuvieron productos policristalinos de color negro, de brillo metálico, estables al aire y fáciles de manipular.



6.2 Síntesis de clorhidratos de 4-fenilpiridina y 4,4'-dipiridil

Se tomaron 600 mg de cada una de las especies neutras (4-fenilpiridina o 4,4'-dipiridil), cada una se disolvió en 20 ml de éter dietílico, dentro de un matraz erlenmeyer de 125 ml. En un matraz de tres bocas se depositaron^[48] 20 ml de H_2SO_4 concentrado, en una se colocó un embudo de adición con 20 ml de HCl concentrado y otra se conectó a dos trampas sucesivas con H_2SO_4 , conectadas al matraz conteniendo la disolución etérea antes mencionada, como se ilustra en la figura 20.

Se goteó el HCl en el H_2SO_4 produciéndose así cloruro de hidrógeno gaseoso, el cual se secó al pasar por dos trampas de H_2SO_4 , para burbujear directamente dentro del seno de cada disolución etérea ya fuera de 4-fenilpiridina o 4,4'-dipiridil produciendo así los clorhidratos correspondientes en forma de precipitados cristalinos blancos higroscópicos (ecuaciones 15 y 16).

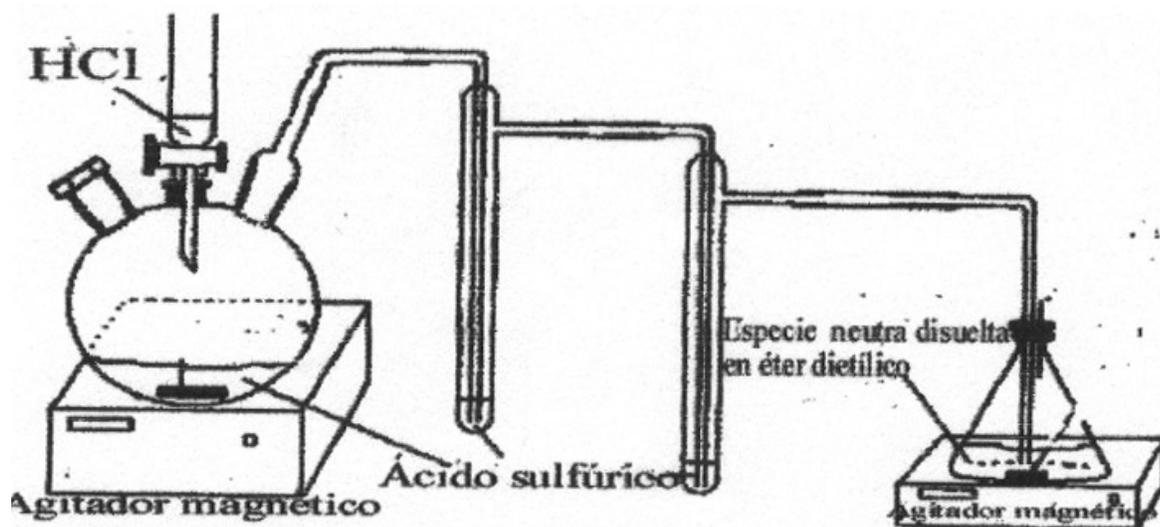
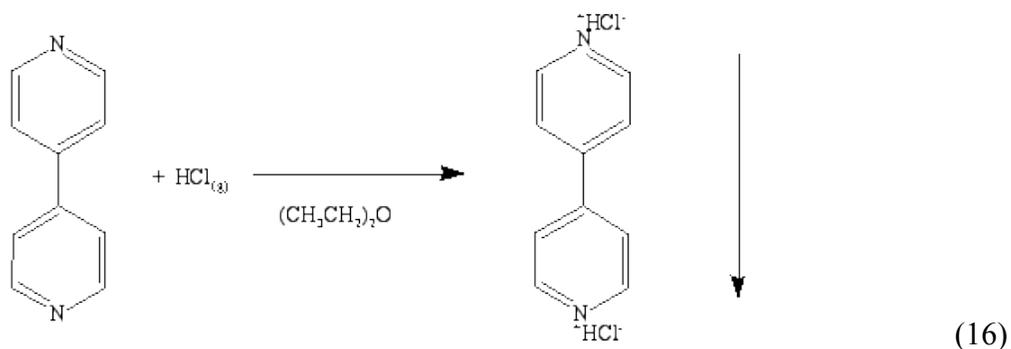
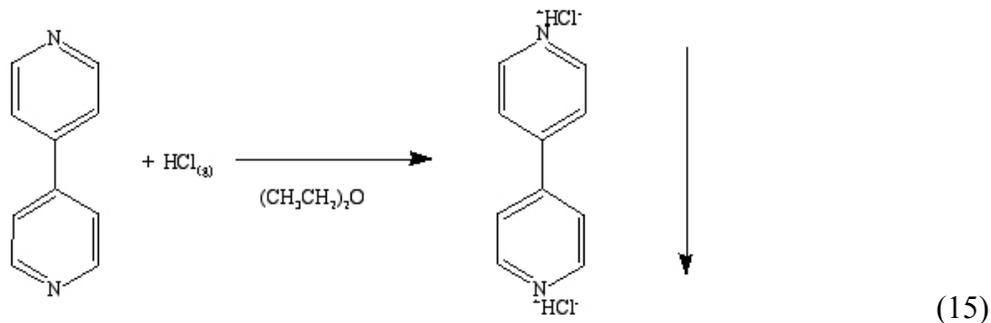


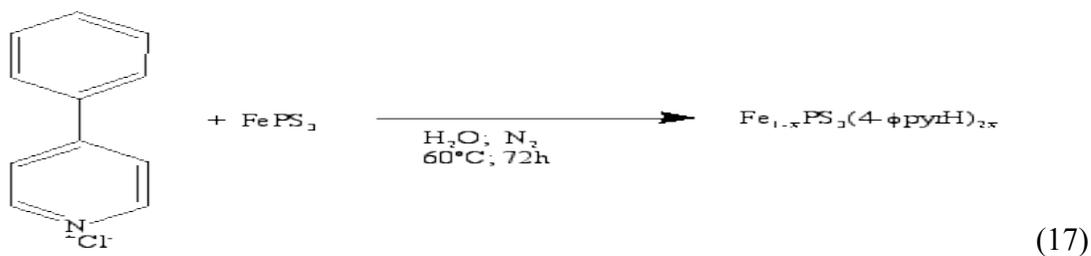
Figura 19.- Dispositivo para sintetizar clorhidratos.

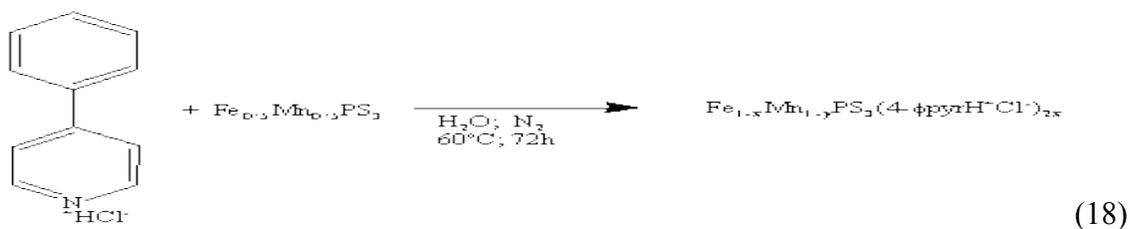
Síntesis de clorhidratos



6.3 Intercalación de 4-fenilpiridinio por intercambio iónico en FePS_3 y en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

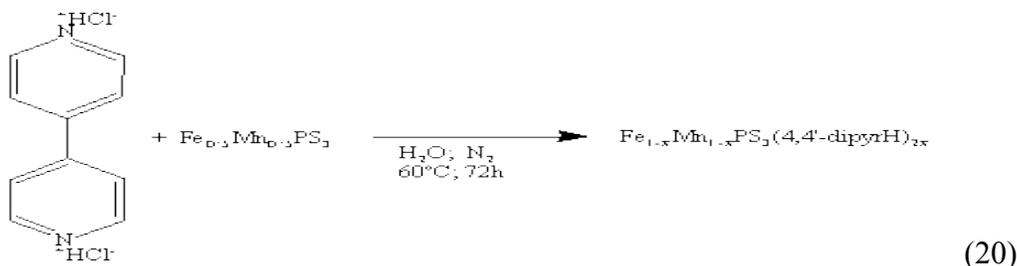
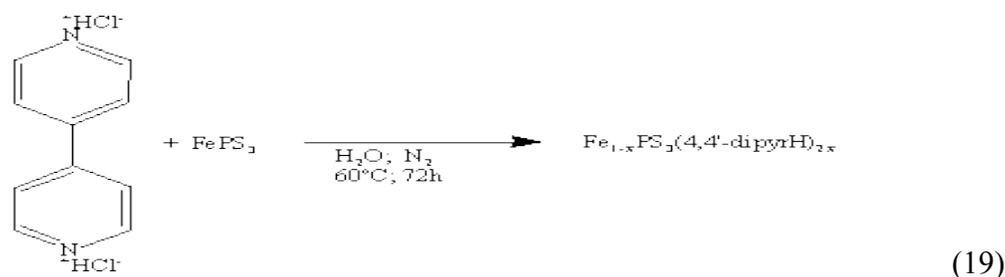
En 10 ml de agua destilada se disolvieron 200 mg de clorhidrato de 4-fenilpiridinio (1.7 milimoles), en dicha disolución se suspendieron 100 mg de FePS_3 (0.55 milimoles) en un caso y en el otro 100 mg de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ (0.55 milimoles), en cada caso se colocó la mezcla dentro de un matraz schlenk, que se llevó al vacío y se usó $\text{N}_2(\text{g})$, para lograr una atmósfera inerte, después cada uno se colocó dentro de un baño de aceite a temperatura de 60°C (333 K) durante 72h cada uno (ecuaciones 17 y 18), al final de las 72h los productos se separaron entonces mediante centrifugación con dos lavados sucesivos con agua y uno con etanol al final de los cuales se separaron los productos de intercalación mediante centrifugación obteniéndose productos microcristalinos de color negro estables al aire y fáciles de manipular.





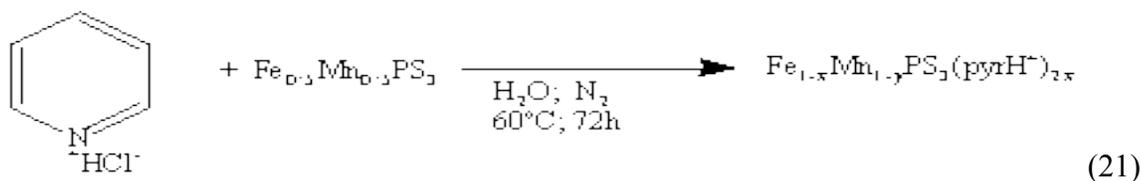
6.4 Intercalación de clorhidrato de 4,4'-dipiridinio en FePS₃ y Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃

La reacción se llevó a cabo de la misma manera, disolviendo 200 mg de clorhidrato de 4,4' dipiridinio (0.88 milimoles) en 10 ml de agua destilada, posteriormente se depositaron dentro de sus respectivos matraces schlenk a los cuales se les agregó 100mg, (0.55) milimoles de FePS₃ y Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ a cada uno, para dejarse en las condiciones de reacción antes descritas, y después proceder a lavar el sólido como se indicó en la sección anterior, se obtuvieron sólidos estables al aire y fáciles de manipular (ecuaciones 19 y 20).



6.4 Intercalación de clorhidrato de piridinio en Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃

Para la intercalación de piridinio en Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ se procedió de manera similar a la mencionada en los párrafos anteriores, es decir, disolviendo 200 mg de clorhidrato de piridinio en 10 ml de agua destilada y suspendiendo 100mg de Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃, dejándolos durante un lapso de 72 horas a 60°C en atmósfera inerte (ecuación 21), obteniendo el producto correspondiente de la manera antes descrita.



En el caso de los productos de intercalación de clorhidrato de 4,4'-dipiridinio tanto en FePS₃ como en Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ se observaron intercalaciones completas al cabo de los tres días (72 h) que duró

cada una de las reacciones, lo que no ocurrió en los casos de los productos de intercalación de los clorhidratos de piridinio y 4-fenilpiridinio en ambas fases, ya que cada uno de éstos necesitó una reacción adicional con sus respectivos clorhidratos durante otro periodo de tres días (72h) a fin de obtener intercalaciones completas (ecuaciones 17 a 21). Posteriormente los productos resultantes, sólidos microcristalinos, negros, estables al aire y fáciles de manipular se caracterizaron mediante las mismas técnicas de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, análisis elemental, espectroscopía de Mössbauer y medición de propiedades magnéticas aplicadas a las fases sin intercalar.

7 Caracterización

7.1 Análisis Elemental

Las fórmulas moleculares se dedujeron después de obtener los resultados de análisis elemental, los elementos metálicos hierro (Fe) y manganeso (Mn) se cuantificaron por absorción atómica y la cantidad de fósforo (P) se determinó por emisión de plasma, para ello se atacaron, en todos los casos, 5 mg ya fuera de los compuestos sin intercalar o de los compuestos de intercalación con 10 ml de ácido nítrico concentrado, concentrándose y aforándose posteriormente a cincuenta 50 ml.

Los porcentajes correspondientes a C, H, N y S fueron proporcionados por el analizador elemental propiedad de la UAM, donde se depositaron muestras de 2mg aproximadamente, que pasaron al horno a 900°C, obteniéndose los resultados seis minutos después de insertada la muestra.

A partir de los resultados contenidos en las tablas 3 y 4 se deducen la fórmulas moleculares de las fases, como de los compuestos de intercalación Como lo indica la ecuación 22 :

$$\frac{\%M}{PA_M} = \Phi_M ; \frac{\Phi_M}{\Phi_P} = 1-x \quad (22)$$

Donde: PA_M = Peso atómico del metal

Φ_M = fracción de metal

Φ_P = fracción de fósforo

Los análisis de espectroscopía de absorción atómica se efectuaron en un espectrómetros Perkin-Elmer Spectra AA 20 plus, empleándose una lámpara con longitud de onda $\lambda = 403$ nm para detectar manganeso, y una lámpara para longitud de onda $\lambda = 248$ nm para detección de hierro.

La detección de fósforo se llevó a cabo en un equipo de emisión de plasma Perkin-Elmer optima VV-2300 con aspersión de argón y antorcha coaxial.

7.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo tanto de los clorhidratos como de los compuestos MPS3 y los compuestos de intercalación se corrieron en un espectrómetro de IR Perkin-Elmer 1600 serie FTIR , utilizando la tecnica de pastilla de KBr al 99%, es decir, se disuelve 1mg del compuesto sólido en 99mg de KBr sólido al molerlos juntos en un mortero de ágata, después se compacta el polvo resultante para obtener una pastilla translúcida que se coloca dentro del espectrómetro de IR.

7.3 Difracción de rayos X

Los estudios de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X Siemens con radiación de lámpara de cobre ($\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), en donde se colocaron las muestras depositadas en láminas que se colocan frente al haz del difractómetro, para los estudios de cambio de distancia interlamina se cubrió un intervalo de 2θ de 4 a 20, y para los estudios de indexación se cubrió un intervalo de 4 a 65 en unidades 2θ y los datos obtenidos se procesaron en el programa TREOR.

7.4 Espectroscopía de Mössbauer

Los espectros de Mössbauer se obtuvieron al colocar en un espectrómetro de Mössbauer propiedad del Instituto mexicano del petróleo, el cual se calibra colocando una lámina de hierro α en el portamuestras que es desplazado frente a la fuente radioactiva por un motor a distintas velocidades, después se colocan aproximadamente 100mg de muestra en el mismo portamuestra frente a la fuente de ^{57}Fe en un aleación de Rh con una energía γ de 14.4 KeV, moviéndose a una velocidad máxima de 10mm/s.

7.5 Medición de propiedades magnéticas

Se midieron la magnetización y el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y la magnetización en función del campo magnético, en un dispositivo de interferencia superconductora cuántica, SQUID, Quantum design, MP MS-5S a corriente directa, propiedad del Instituto de investigaciones en materiales de la UNAM.

8 Discusión

8.1 Análisis Elementales

En la tabla 3 se muestran los resultados del análisis elemental para los compuestos sin intercalar así como las fórmulas moleculares obtenidas mediante las ecuaciones de la sección 7.1 para cada compuesto, los compuestos muestran que las fórmulas de los compuestos sin intercalar presentan las fórmulas generales MPS_3 y $M_{1-x}M'_xPS_3$.

% Fe	%Mn	%P	%S	Fórmula molecular
29.81(30.51)	-----	15.72(16.92)	50.90(52.56)	$FePS_3$
13.80(15.29)	14.57(15.05)	14.20(16.97)	50.61(52.69)	$Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$

Tabla 3.- Resultados de análisis elemental en % en peso (%teórico)

En la tabla 4 se muestran los resultados de análisis elemental para los compuestos de intercalación sintetizados en $FePS_3$ y $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$ a partir también de los resultados de las ecuaciones de la sección 7.1 se obtuvieron las fórmulas moleculares que se presentan en la tabla 5, donde se observa que las fórmulas obtenidas son de las formas $M_{1-x}PS_3(\text{piridinas})_{2x}$ y $M_{1-x}PS_3M'_yPS_3(\text{piridinas})_{2x}$.

Ión intercalado	%C	%H	%N	%Fe	%Mn	%P	%S
4- ϕ pyrH+*	20.85	1.52	3.76	15.93	-----	11.32	39.38
4,4'-dipyrH*	20.18	1.33	6.27	18.31	-----	12.01	39.58
pyrH+**	8.18	1.55	7.30	11.25	6.53	13.07	36.68
4- ϕ pyrH+**	21.19	1.55	3.47	10.22	7.07	12.01	35.86
4,4'-dipyrH**	20.77	1.48	5.61	10.14	3.87	11.72	34.90

Tabla 4.- Resultados de análisis elemental en % en peso

* Intercalado en $FePS_3$

** Intercalado en $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$

En la literatura se afirma que el bajo estado de oxidación de los iones metálicos (+2) de los compuestos laminares MPS_3 ocasiona que los enlaces M-S sean fáciles de disociar^[43], además de el anión $P_2S_6^{4-}$ contribuye con su gran volumen, pues la distancia del enlace P-P del mismo es mayor para el compuesto que presenta iones metálicos de menor número atómico y, por consiguiente, de mayor radio iónico. Un radio iónico grande da lugar a una mayor distancia de enlace P-P que provoca que la tensión aumente^[8], lo que provoca que la energía de red cristalina sea pequeña, provocando la mayor disociación metal-ligante, que a su vez facilita el intercambio iónico.

Ión intercalado	Fórmula molecular
4- ϕ pyrH+	$Fe_{0.78}PS_3(4-\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$
4,4'-dipyrH	$Fe_{0.84}PS_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$
pyrH+	$Fe_{0.48}Mn_{0.28}PS_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$
4- ϕ pyrH+	$Fe_{0.47}Mn_{0.33}PS_3(4-\phi\text{pyrH}^+)_{0.41}$
4,4'-dipyrH	$Fe_{0.48}Mn_{0.19}PS_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$

Tabla 5.- Fórmulas moleculares

Para las síntesis de compuestos de intercalación en el compuesto $FePS_3$ se requiere de ciertas condiciones de reacción como el calentamiento a 60°C y tiempos de reacción mayores a los que se

requieren para sintetizar compuestos de intercalación en el compuesto MnPS_3 , por ejemplo; según Brec ello se debe a que el compuesto MnPS_3 presenta una energía de estabilización del campo cristalino menor que la que presenta el compuesto FePS_3 , esto se evidencia en los diferentes valores de la banda óptica de van der Waals (diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción) para cada compuesto y que, como ya se mencionó anteriormente, se ha medido por absorción óptica de rayos X, etc., en experimentos encaminados a establecer las estructuras electrónicas de los compuestos laminares MPS_3 en general^[24-37]. En los compuestos MPS_3 con iones divalentes de la primera serie de transición se observa que la energía de estabilización del campo cristalino es en general mayor para los compuestos MPS_3 de mayor número atómico, lo que provoca que se requiera de más energía para el proceso de intercalación.

De lo descrito arriba se sugiere también una posible razón para explicar la diferencia de proporciones en la salida de los iones de las redes cristalinas del compuesto laminar mixto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ durante la síntesis de los compuestos de intercalación por intercambio iónico directo, es decir, que la mayor distancia del enlace P-P en los aniones $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ adyacentes a los iones Mn^{+2} ocasiona una menor energía de estabilización del campo cristalino, lo cual provoca una mejor disociación de los enlaces Mn-S que de los enlaces Fe-S ocasionando así que los iones Mn^{+2} salgan de la estructura cristalina con mayor facilidad que los iones Fe^{+2} .

En general los compuestos de intercalación muestran contenidos metálicos que concuerdan con la literatura^[8].

8.2 Espectroscopía infrarroja

En la tabla 6 y en las figuras 21 y 22 se reportan las asignaciones de bandas en los espectros de infrarrojo de FePS_3 y del compuesto mixto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, en ella se observa que las bandas se corresponden con los modos normales de vibración calculados a partir de la consideración de que el ión $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ de simetría D_{3d} , se compone de dos grupos PS_3 de simetría D_{3h} cada uno, que se conectan entre sí a través de un centro de inversión, como se informa en la literatura^[39].

En los espectros de infrarrojo de los compuestos FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ sobresalen las bandas alrededor de los 255 cm^{-1} y 254 cm^{-1} respectivamente, que se asocian al modo de deformación asimétrica de los grupos PS_3 . El modo de deformación simétrica se asocia con las bandas alrededor de los 295 cm^{-1} y los 307 cm^{-1} para los compuestos FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ respectivamente^[46-49].

Las bandas alrededor de los 445 cm^{-1} y los 446 cm^{-1} para los compuestos FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ respectivamente, se asocian en la literatura^[46-49] con el modo de elongación y estrechamiento del enlace fósforo-fósforo (vP-P).

Las bandas en la zona alrededor de los 250 cm^{-1} para los compuestos laminares MPS_3 se asocian con la deformación asimétrica de los grupos PS_3 que en los casos de los compuestos FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ confirman dicha deformación asociada primeramente con las bandas anchas e intensas alrededor de los 570 cm^{-1} y 571.66 cm^{-1} respectivamente^[46-49].

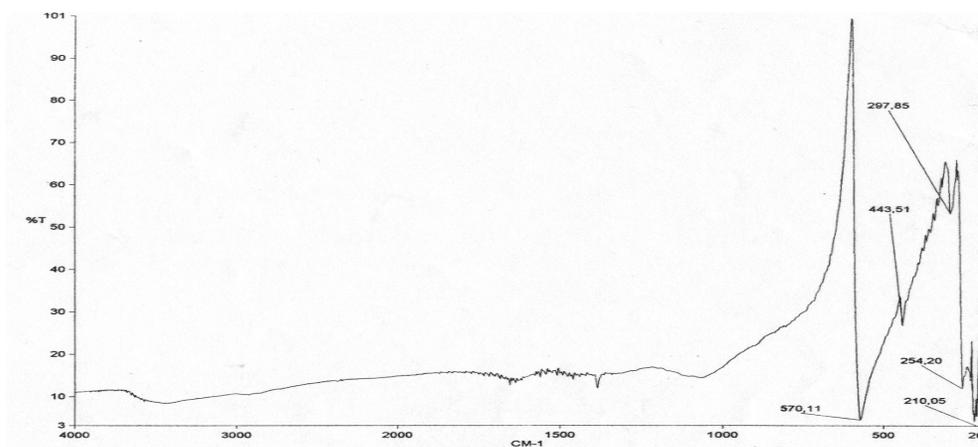


Figura 20.- Espectro de infrarrojo de FePS_3

Asignación ^[46-49]	$\text{FePS}_3 \text{cm}^{-1}$	$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3 \text{cm}^{-1}$
$\delta_{\text{as}}(\text{PS}_3)$	254f	254f
$\delta_{\text{s}}(\text{PS}_3)$	298m	307m
$\nu\text{P-P}$	443m	446m
$\delta_{\text{as}}(\text{PS}_3)$	570mf	572mf

Tabla 6.- Asignación de bandas en el espectro de infrarrojo para FePS_3 y $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media

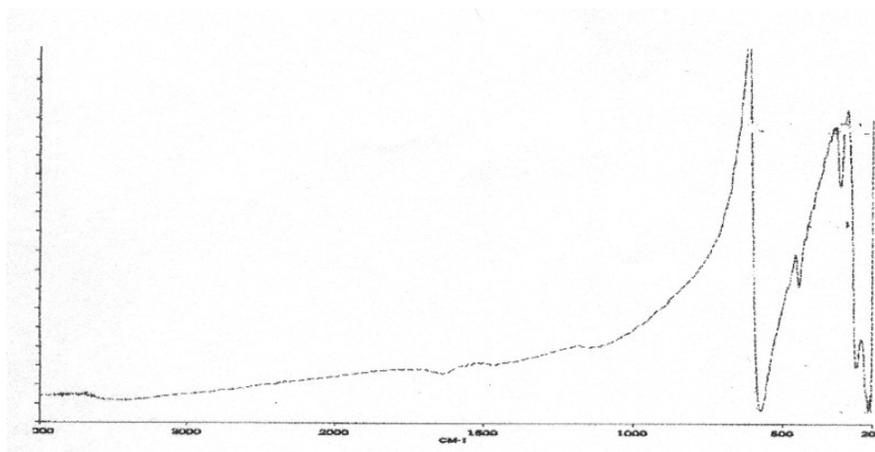


Figura 21.- Espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

En la figura 22 se muestra el espectro de infrarrojo del clorhidrato de piridinio, molécula con una simetría $\text{C}_{2v}^{[50]}$, en el espectro se destacan cuatro zonas importantes, donde se presentan algunas de las bandas más intensas del espectro, como por ejemplo la zona entre los 3500 cm^{-1} y los 1650 cm^{-1} donde se presentan las bandas asociadas con la vibración de elongación y estrechamiento del enlace hidrógeno-carbono para el ciclo aromático (C-H). También se observa que en la zona entre de los 1650 cm^{-1} y los 1400 cm^{-1} (tabla 7), aparecen dos dobletes alrededor de los 1630 cm^{-1} y los 1600 cm^{-1} uno y el otro alrededor de los 1530 cm^{-1} y los 1480 cm^{-1} el otro y que se asocian con la elongación y el estrechamiento, dentro del plano, de los enlaces carbono carbono (C-C) vecino a carbono-nitrógeno (C-N) del anillo piridínico, los movimientos asociados con dichas vibraciones se parecen a los que se describen en la figura 23 para un ciclo de seis miembros $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$.

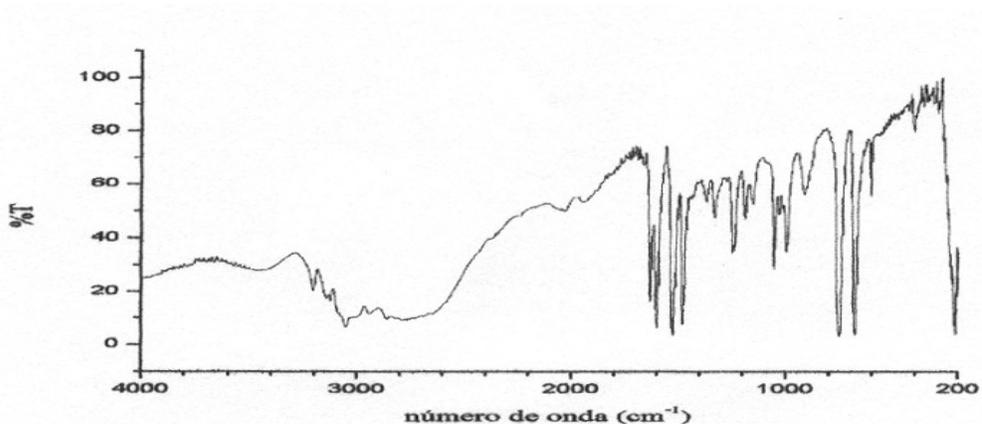


Figura 22.- Espectro de infrarrojo de clorhidrato de piridinio (C_5H_4NHCl)

En la región entre los 1400 cm^{-1} a los 1020 cm^{-1} se localizan la bandas asociadas con las frecuencias de la deformación de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) dentro del plano, al mismo tiempo se localiza también la banda asociada con la deformación dentro del plano del enlace N-H para el ión piridinio^[51].

La última de las regiones que describen el espectro de infrarrojo del clorhidrato de piridinio es la que se encuentra entre los 1020 cm^{-1} y los 640 cm^{-1} , en ella se localizan las bandas asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) del anillo piridínico, a la vez que se encuentran la bandas asociadas con la deformación dentro del plano de los mismos enlaces^[51].

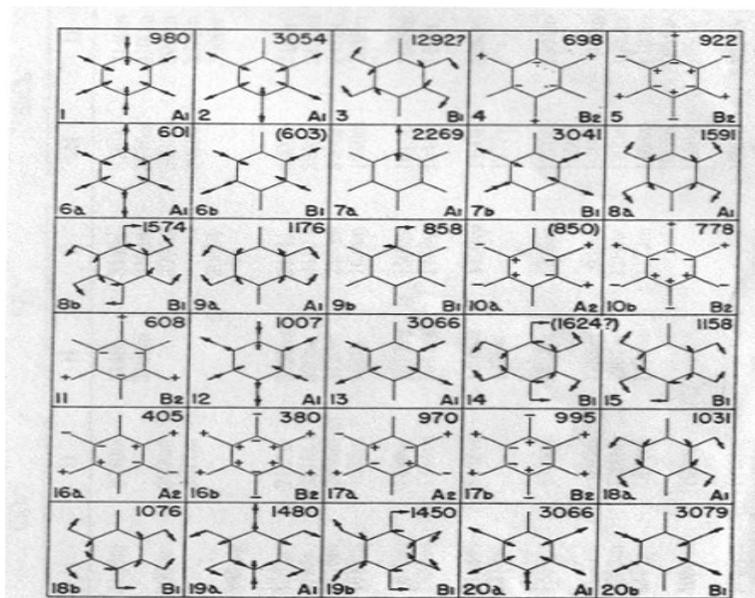


Figura 23.- Movimientos normales para C_6H_5D

Asignación ^[50,51]	cm ⁻¹	Intensidad
$\nu_{\text{arom}}(\text{C-H})$	3122	d
$\nu_{7a}(\text{A}_1)(\text{C-H})$	3050	m
$\nu_{8a}(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})$	1631	mf
$\nu_{8b}(\text{B}_1)\nu(\text{C-C})$	1601	mf
$\nu_{19b}(\text{B}_1)\nu(\text{C-C})$	1527	mf
$\nu_{19a}(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})$	1479	mf
$\nu_3(\text{B}_1)\delta(\text{C-H})$	1367	m
$\nu_3(\text{B}_1)\delta(\text{C-H})$	1332	m
$\delta\text{N-H}$	1247	m
$\nu_{9b}(\text{B}_1)\delta(\text{N-H})$	1238	m
$\nu_{9a}(\text{A}_1)\delta(\text{C-H})$	1188	m
$\nu_{15}(\text{B}_{2u})\delta(\text{C-H})$	1152	m
$\nu_{18b}(\text{B}_1)\delta(\text{C-H})$	1054	f
$\nu_{18a}(\text{A}_{1g})\delta(\text{C-H})$	1030	m
$\nu_1(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})$	995	f
$\nu_4(\text{B}_2)\delta(\text{C-C})$	752	mf

Tabla 7.- Asignaciones de bandas para clorhidrato de piridinio (pyrHCl)
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil

La figura 24 muestra el espectro de infrarrojo del clorhidrato de 4-fenilpiridinio, las asignaciones de las bandas que en él se observan se enlistan en la tabla 8, ellos pueden estudiarse de forma parecida al caso anterior, pues en la zona entre los 3500 cm⁻¹ y los 1650 cm⁻¹ se observan las bandas asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono aromático-hidrógeno (C-H), entre los 1650 cm⁻¹ y los 1400 cm⁻¹ predominan las bandas asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) del anillo aromático, entre los 1400 cm⁻¹ y los 1020 cm⁻¹ predominan las bandas asociadas con la deformación del enlace carbono-hidrógeno (C-H), así como la banda alrededor de los 1240cm⁻¹ asociada con la deformación del enlace nitrógeno hidrógeno (N-H)^[51] del ión pirididnio, finalmente también pueden observarse las bandas del intervalo de los 1020cm⁻¹ a los 640cm⁻¹ asociadas con la elongación y estrechamiento (“respiración”) de los enlaces carbono-carbono del anillo piridínico.

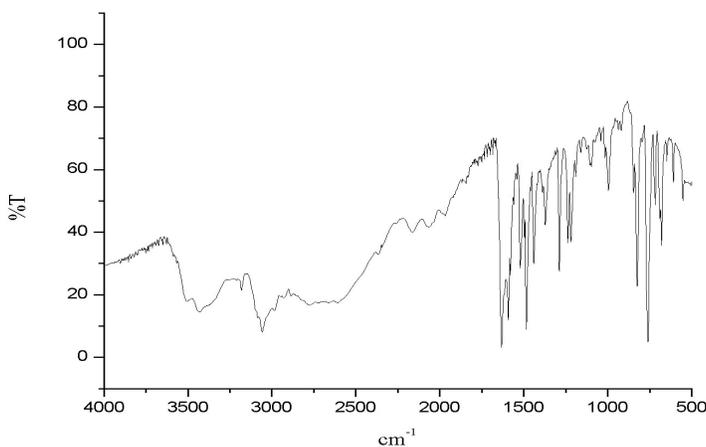


Figura 24.- Espectro de infrarrojo de clorhidrato de 4-fenilpiridinio (C₁₁H₉NHCl)

Asignación ^[51,53]	cm ⁻¹	Intensidad
varomC-H	3431	m
v (C-H) (A1)	3058	f
v (C-C) (B2)	1633	mf
v (C-C) (A1)	1592	f
v (C-C) (B2)	1523	f
v (C-C) (A1)	1485	f
v (C-H) (B2)	1441	mf
v (C-C) (B2)	1373	f
δ (C-H) (B2)	1320	d
v (C-C)+δ (C-H) (A1)	1289	f
δ (N-H)	1238	f
δ (C-H) (A1)	1220	f
δ (C-H) (B2)	1194	d
δ (C-H) (B2)	1097	f
δ (C-C) (A1)	1050	md
δ (C-C) (B2)	1030	md
v (C-H) (B2)	1016	m
v (C-C) (A1)	996	m
δ (C-C) (A1)	825	m
δ (C-C)+ v (C-C) (A1)	761	mf
γ(C-H) (B1)	690	f

Tabla 8.- Asignación de bandas para el clorhidrato de 4-fenilpiridinio (4-φpyrHCl)

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil

En el espectro de infrarrojo correspondiente al clorhidrato de 4,4'-dipiridinio aparecen las bandas alrededor de los 3180 cm⁻¹ y los 3050 cm⁻¹ asociadas con la elongación y estrechamiento del enlace hidrógeno-carbono aromático, posteriormente se observa el intervalo de los 1650 cm⁻¹ a los 1400cm⁻¹, donde aparecen las bandas asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) para el anillo piridínico^[53] (figura 25), entre los 1400 cm⁻¹ y los 1020 cm⁻¹ se observan las bandas asociadas con la deformación del enlace carbono-hidrógeno (C H), así como la banda alrededor de los 1250 cm⁻¹ asociada con la deformación dentro del plano del enlace nitrógeno-hidrógeno^[51] (N-H), la cual puede ocultarse entre las bandas asociadas con la deformación del enlace carbono-hidrógeno (C-H) y con las bandas asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) del anillo aromático.

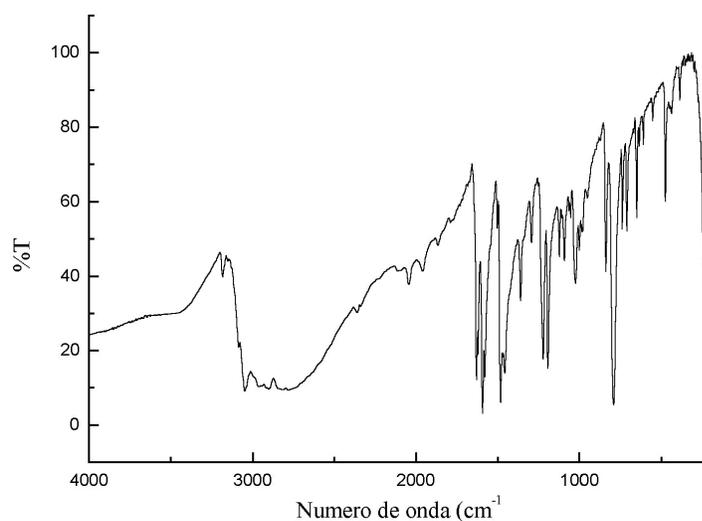


Figura 25.- Espectro de infrarrojo de clorhidrato de 4,4'-dipiridinio ($C_{10}H_8NHCl$)

Asignación ^[51,53]	cm^{-1}	Intensidad
$\nu_{arom} (C-H)$	3184	m
$\nu (C-H) (A_g)$	3048	mf
$\nu (C-C) (A_g)$	1630	mf
$\nu (C-C) (A_g)$	1620	f
$\nu (C-C) (B_{3u})$	1593	mf
$\nu (C-C) (B_{1g})$	1579	mf
$\nu (C-C) + \delta (C-H) (B_{3u})$	1483	mf
$\nu (C-C) (B_{2u})$	1457	mf
$\delta (C-H) (B_{1g})$	1360	m
$\nu (N-H) + \delta(C-H) + \nu(C-C) (A_g)$	1293	m
$\nu (C-H) (A_g)$	1223	f
$\delta (C-H) (A_g)$	1194	f
$\nu (C-C) + \delta (C-H) (B_{1g})$	1122	m
$\nu (C-H) + \delta(C-H) (B_{1g})$	1092	m
$\delta (C-C) (B_{3u})$	1054	m
$\nu (C-H) + \delta(C-H) (A_g)$	1024	f
$\nu (C-C) (A_g)$	1000	f
$\gamma(C-H) (B_{1u})$	840	f
$\gamma(C-H) (B_{2g})$	794	mf
$\gamma(C-C) (B_{1u})$	740	m

Tabla 8 Asignación de bandas para el clorhidrato de 4,4'-dipiridinio (4,4'-dipyrHCl)

La figura 26 muestra el espectro de infrarrojo del compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4-\Phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ en el se observan dos zonas importantes, la primera de los 1613 cm^{-1} a los 690 cm^{-1} donde sobresalen las bandas situadas alrededor de los 1613 cm^{-1} y los 1384 cm^{-1} , asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) de los anillos aromáticos (tabla 9), en la banda alrededor de los 1284 cm^{-1} se sugiere la participación de la vibración debida a la deformación dentro del plano del enlace nitrógeno-hidrógeno (N-H) además de la banda asociada con las vibraciones de elongación y estrechamiento del enlace C-C de los anillos aromáticos, y aquella asociada con la deformación del enlace carbono-hidrógeno (C-H) de los mismos anillos. Las bandas alrededor de los 762 cm^{-1} , los 719 cm^{-1} y los 690 cm^{-1} son bandas características de la intercalación de 4-fenilpiridinio en compuestos laminares MPS_3 .

La segunda zona de bandas en el espectro de infrarrojo es la situada entre los 606 cm^{-1} y los 445 cm^{-1} , en ella se destacan las bandas alrededor de los 606 cm^{-1} , los 581 cm^{-1} y los 555 cm^{-1} , mismas que resultan del desdoblamiento de la banda que en el compuesto sin intercalar se localiza alrededor de los 570 cm^{-1} , y que se asocia con las vibraciones de elongación y estrechamiento asimétricos de los grupos PS_3 , en la literatura el desdoblamiento se asocia con la presencia de lagunas metálicas^[46-49].

La banda localizada alrededor de los 445 cm^{-1} esta asociada con la elongación y el estrechamiento del enlace fósforo-fósforo (P-P) del ión hexatiodifosfato ($\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$)^[46-49].

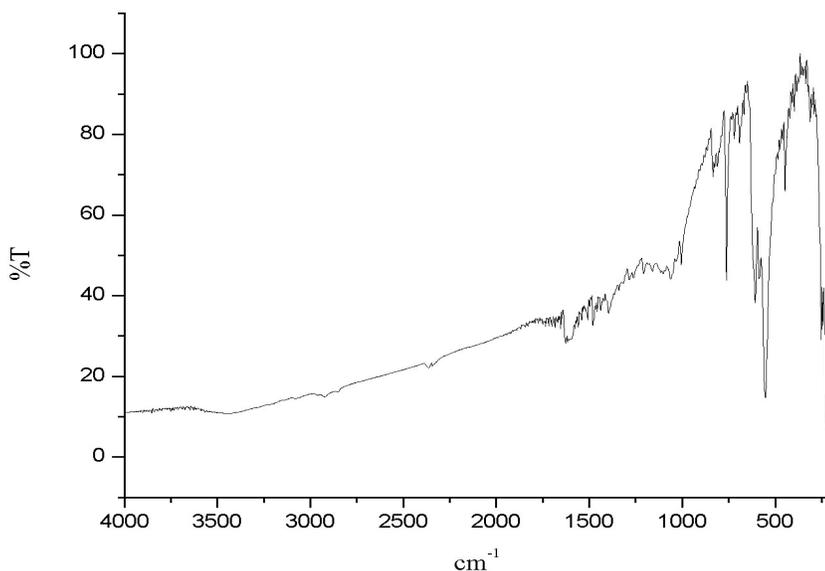


Figura 26.- Espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4-\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

Asignación	cm^{-1}	Intensidad
$\nu(\text{C-C})(A_1)^{[52]}$	1613	f
$\nu(\text{C-C})(A_1)^{[52]}$	1514	d
$\nu(\text{C-C})(A_1)^{[52]}$	1481	m

$\nu(\text{C-C})(\text{B}_2)^{[52]}$	1441	d
$\nu(\text{C-C})(\text{B}_2)^{[52]}$	1384	m
$\nu(\text{C-C})+\delta(\text{C-H})(\text{A}_1)^{[52]}+\delta(\text{N-H})^{[51]}$	1284	d
$\delta(\text{C-H})(\text{B}_2)^{[52]}$	1208	d
$\delta(\text{C-C})(\text{A}_1)^{[52]}$	1063	m
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)^{[52]}$	1006	m
$\delta(\text{C-C})^{[52]}$	834	f
$\delta(\text{C-C})^{[52]}$	810	d
$\delta(\text{C-H})+\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)^{[52]}$	762	mf
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_1)^{[52]}$	719	m
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_1)^{[52]}$	690	m
$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3^{[46-49]}$	606	mf
$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3^{[46-49]}$	581	mf
$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3^{[46-49]}$	555	mf
$\nu\text{P-P}^{[46-49]}$	445	m

Tabla 9. Asignación de bandas en el infrarrojo para $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; md = muy débil

El espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$ muestra las mismas dos zonas que el espectro antes descrito, en la primera se observan las bandas entre los (figura 28 y tabla 10) 1597 cm^{-1} y los 1482 cm^{-1} asociadas con la elongación y el estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C)^[53] de los anillos piridínicos, las bandas alrededor de los 1385 cm^{-1} y los 805 cm^{-1} se asocian con las deformaciones de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H)^[53].

Las bandas restantes alrededor de los 1059 cm^{-1} , los 1002 cm^{-1} , los 722 cm^{-1} se asocian con la deformación, la elongación y estrechamiento, así como la deformación dentro del plano, respectivamente, de los enlaces carbono-carbono de los anillos piridínicos^[53].

Las bandas alrededor de los 805 cm^{-1} y los 722 cm^{-1} son las bandas características de la intercalación de 4,4'-dipiridinio en compuestos laminares MPS_3 .

La segunda zona corresponde a las bandas alrededor de los 602 cm^{-1} y los 551 cm^{-1} que se asocian con la elongación y estrechamiento asimétricos de los grupos PS_3 , en presencia de lagunas metálicas^[46-49]. La banda alrededor de los 446 cm^{-1} se asocia con la elongación y estrechamiento del enlace $\text{P-P}^{[46-49]}$.

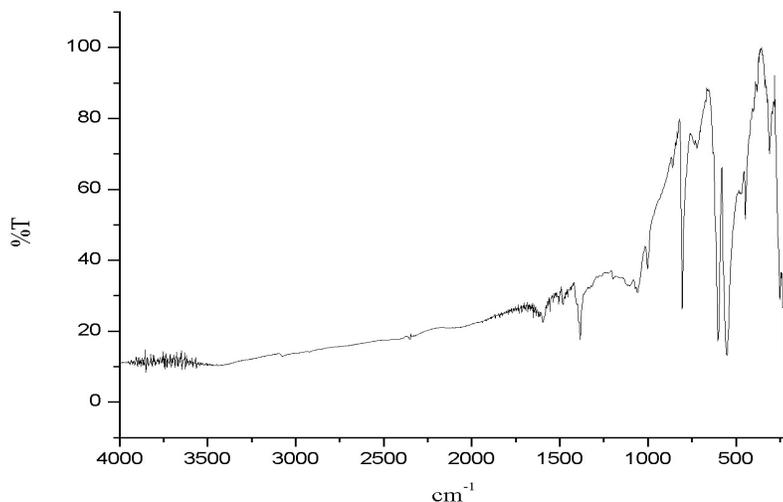


Figura 27.- Espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$

Asignación	cm^{-1}	Intensidad
$\nu(\text{C-C})(\text{B}_{3u})^{[53]}$	1597	m
$\nu(\text{C-C})+\delta(\text{C-H})(\text{B}_{3u})^{[53]}$	1482	d
$\delta(\text{C-H})(\text{B}_{1g})^{[53]}$	1385	m
$\delta(\text{C-C})(\text{B}_{3u})^{[53]}$	1059	m
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_g)^{[53]}$	1002	m
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_{2g})^{[53]}$	805	mf
$\gamma(\text{C-C})(\text{B}_{2g})^{[53]}$	722	m
$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_3)^{[46-49]}$	602	mf
$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_3)^{[46-49]}$	551	mf
$\nu\text{P-P}^{[46-49]}$	446	m

Tabla 10. Asignación de bandas de infrarrojo para $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil;

La figura 28 (tabla 11) muestra el espectro del compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$ en él se observan bandas asociadas la elongación y el estrechamiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) del anillo piridínico, alrededor de los 1615 cm^{-1} , los 1546 , los 1487 cm^{-1} y los 1003 cm^{-1} las bandas restantes alrededor de los 1399 cm^{-1} , los 808 cm^{-1} , los 748 cm^{-1} y los 670 cm^{-1} se asocian con la deformación de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H) la primera y del enlace carbono-carbono (C-C) las restantes^[50].

Las bandas alrededor de los 808 cm^{-1} , los 748 cm^{-1} y los 670 cm^{-1} son las bandas características de la intercalación de piridinio en compuestos laminares MPS_3 .

Las bandas alrededor de los 607 cm^{-1} y los 556 cm^{-1} se asocian con las vibraciones de elongación y estrechamiento asimétricos de los grupos PS_3 en presencia de lagunas metálicas debidas al intercambio iónico, mientras la banda alrededor de los 447 cm^{-1} se asocian con la elongación y estrechamiento del enlace fósforo-fósforo (P-P).

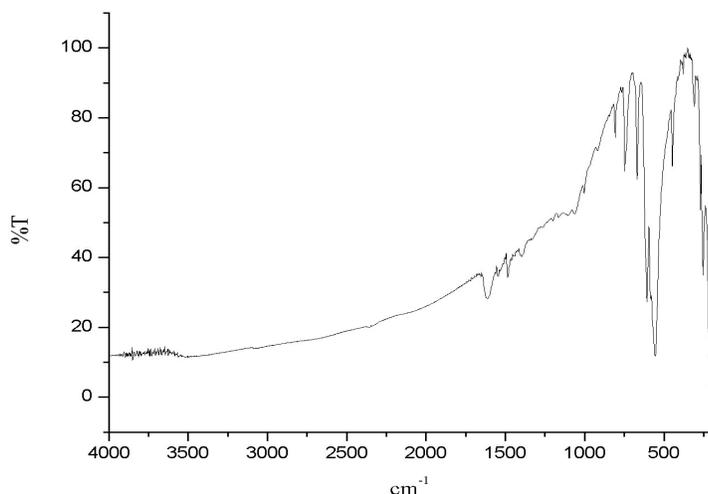


Figura 28.- Espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$

Asignación	cm^{-1}	Intensidad
$\nu_{8a}(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})^{[50]}$	1615	m
$\nu_{19b}(\text{B}_1)\nu(\text{C-C})^{[50]}$	1546	d
$\nu_{19a}(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})^{[50]}$	1487	m
$\nu_3(\text{B}_1)\delta(\text{C-H})^{[50]}$	1399	d
$\nu_1(\text{A}_1)\nu(\text{C-C})^{[50]}$	1003	d
$\nu_4(\text{B}_2)\delta(\text{C-C})^{[50]}$	808	m
$\nu_4(\text{B}_2)\delta(\text{C-C})^{[50]}$	748	f
$\nu_{11}(\text{A}_{2u})\delta(\text{C-C})^{[50]}$	670	f
$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_3)^{[46-49]}$	607	mf
$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_3)^{[46-49]}$	556	mf
$\nu_{\text{P-P}}^{[46-49]}$	447	m

Tabla 11 asignación de bandas en el infrarrojo para $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil

En la figura 29 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.41}$ donde se observa que las bandas asociadas con elongación y estrechamiento de los enlaces carbono-carbono^[52] (C-C) de los anillos aromáticos se localizan entre los 1628 cm^{-1} y los 1386 cm^{-1} , las bandas localizadas alrededor de los 1063 cm^{-1} , los 1006 cm^{-1} , los 835 cm^{-1} , los 811 cm^{-1} y los 762 cm^{-1} (tabla 12) se asocian en su mayor parte con la deformación del enlace carbono-carbono (C-C), aunque se observa que algunas bandas se asocian con la elongación y estrechamiento del enlace carbono-carbono (C-C), así como la combinación de ambas.

Las bandas localizadas alrededor de los 719 cm^{-1} y 692 cm^{-1} se asocian con la deformación dentro del plano del enlace carbono-hidrógeno^[52] (C-H).

Se observa, como en el caso del compuesto de intercalación de 4-fenilpiridinio en FePS_3 que las bandas alrededor de los 762 cm^{-1} , los 719 cm^{-1} y los 692 cm^{-1} son las bandas características de la intercalación de 4-fenilpiridinio en MPS_3 .

Las bandas alrededor de los 608 cm^{-1} , 587 cm^{-1} y los 553 cm^{-1} se asocian con la elongación y el estrechamiento asimétricos de los grupos PS^3 en presencia de lagunas metálicas, y la banda alrededor

de los 447 cm^{-1} se asocia con la elongación y estrechamiento del enlace fósforo fósforo (P-P).

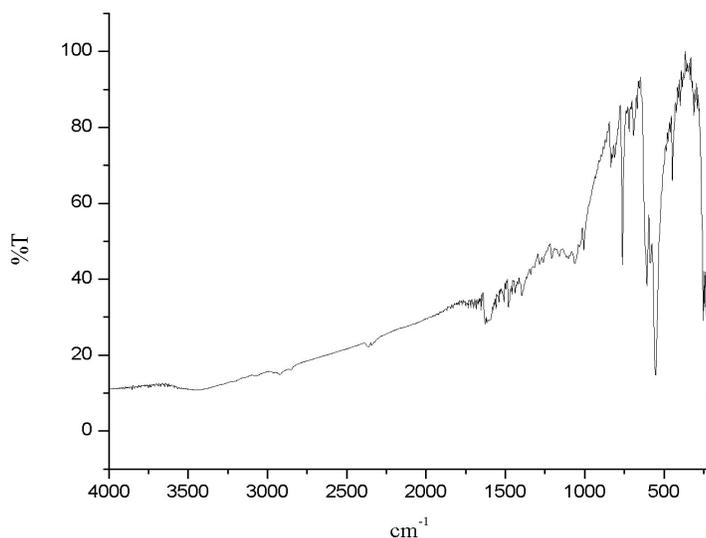


Figura 29.- Espectro de infrarrojo de $\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.41}$

Asignación	cm^{-1}	Intensidad
$\nu(\text{C-C})(\text{B}_2)$ ^[52]	1628	m
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	1508	m
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	1481	m
$\nu(\text{C-C})(\text{B}_2)$ ^[52]	1386	m
$\delta(\text{C-C})(\text{B}_2)$ ^[52]	1063	m
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	1006	m
$\delta(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	835	m
$\delta(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	811	m
$\delta(\text{C-C})+\nu(\text{C-C})(\text{A}_1)$ ^[52]	762	f
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_1)$ ^[52]	719	d
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_1)$ ^[52]	692	d
vas PS_3 ^[46-49]	608	mf
vas PS_3 ^[46-49]	587	mf
vas PS_3 ^[46-49]	553	mf

Tabla 14. Asignación de bandas de infrarrojo para $\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH})_{0.41}$
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil

En la figura 30 muestra el espectro de infrarrojo del compuesto de intercaclación $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$ en la zona entre los 1599 cm^{-1} y los 722 cm^{-1} (Tabla 15) destacan las vibraciones asociadas con la elongación y estrechamiento de los enlaces carbono carbono^[53] (C-C) de los anillos piridínicos alrededor de los 1599 cm^{-1} , los 1483 cm^{-1} y los 1003 cm^{-1} , mientras que las bandas alrededor de los 1393 cm^{-1} y los 1071 cm^{-1} se asocian con la vibración deformación de los enlaces carbono-hidrógeno^[53] (C-H) y carbono-carbono^[53] (C-C), respectivamente.

Las bandas alrededor de los 861 cm^{-1} , los 807 cm^{-1} y los 722 cm^{-1} que se asocian con las

deformaciones de los enlaces carbono-hidrógeno (C-H), las dos primeras y con la deformación dentro del plano^[53] de los enlaces carbono-carbono (C-C) de los anillos piridínicos.

Las bandas alrededor de los 603 cm⁻¹ y los 548 cm⁻¹ están asociados con la elongación y el estrechamiento asimétricos de los enlaces PS₃ en presencia de lagunas metálicas^[46-49], la banda alrededor de los 447 cm⁻¹ se asocia con la elongación y el estrechamiento del enlace fósforo fósforo^[46-49] (P-P).

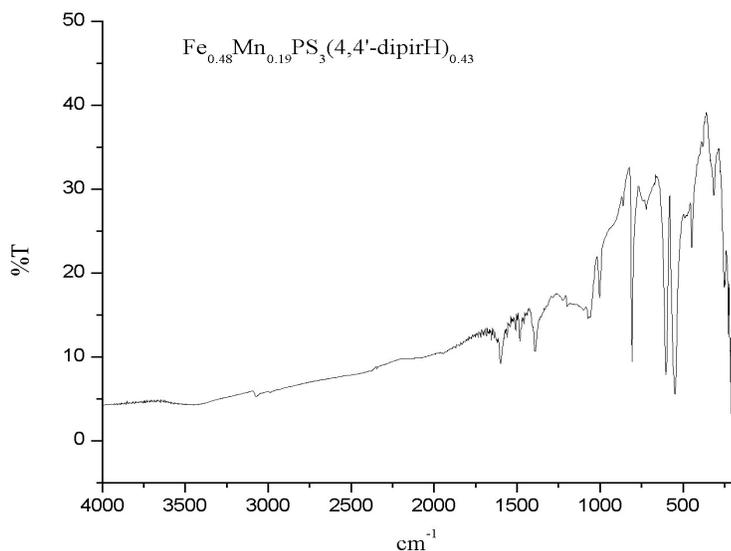


Figura 30.- Espectro de infrarrojo de Fe_{0.48}Mn_{0.19}PS₃(4,4'-dipyrH)_{0.46}

Asignación	cm ⁻¹	Intensidad
$\nu(\text{C-C})(\text{B}_{3u})$ ^[53]	1599	m
$\nu(\text{C-C})+\delta(\text{C-H})(\text{B}_{3u})$ ^[53]	1483	m
$\delta(\text{C-H})(\text{B}_{1g})$ ^[53]	1393	m
$\delta(\text{C-C})(\text{B}_{3u})$ ^[53]	1071	d
$\nu(\text{C-C})(\text{A}_g)$ ^[53]	1003	m
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_{1u})$ ^[53]	861	d
$\gamma(\text{C-H})(\text{B}_{2g})$ ^[53]	807	mf
$\gamma(\text{C-C})(\text{B}_{1g})$	722	m
$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3$ ^[46-49]	603	mf
$\nu_{\text{as}} \text{PS}_3$ ^[46-49]	548	mf
$\nu_{\text{P-P}}$ ^[46-49]	447	m

Tabla 15 Asignación de bandas en el infrarrojo para Fe_{0.48}Mn_{0.19}PS₃(dipyrH)_{0.46}

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil

Las bandas alrededor de los 807 cm⁻¹ y los 722 cm⁻¹ son bandas características de la intercalación del ión 4,4'-dipiridinio en compuestos laminares MPS₃.

El hecho de que se pueda dividir cualquiera de los espectros de infrarrojo en dos zonas, la zona de bandas asociadas con los grupos orgánicos de las especies huésped, y la zona de bandas asociadas con las vibraciones de los grupos PS₃, así como el desdoblamiento de la banda que en las fases MPS₃ se localiza alrededor de los 570 cm⁻¹ muestra que en ninguno de los compuestos se observa que la especie huésped haya cambiado de manera significativa, por lo que se sugiere que no hay reacción de ningún

tipo entre las fases MPS_3 y las mismas especies huésped, más que la reacción de intercalación por intercambio de iones.

La baja intensidad de las bandas correspondientes a los grupos orgánicos de las especies huésped se deben a la baja concentración de las mismas.

8.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X de polvos se empleó para medir las distancias interlaminares tanto en los compuestos sin intercalar como en los compuestos de intercalación, las distancias se dedujeron a partir de la ecuación de la ley de Bragg, obteniéndose, como se ve en las figuras 31 y 32, un resultado aproximado a los 6.4\AA para ambos compuestos sin intercalar (tabla 16), lo que coincide con lo registrado en la literatura^[4].

Compuesto	Distancia interlaminar d (\AA)
FePS_3	6.4
$\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$	12.18
$\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-diipyrH})_{0.43}$	12.04
$\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$	6.4
$\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$	9.65
$\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.41}$	12.37
$\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$	11.90

Tabla 16 Distancias interlaminares

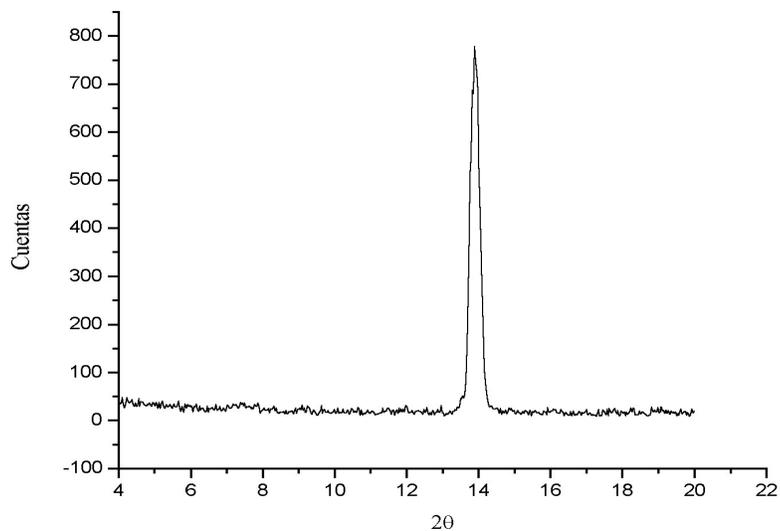


Figura 31.- Difractograma de rasyos X de polvos para FePS_3

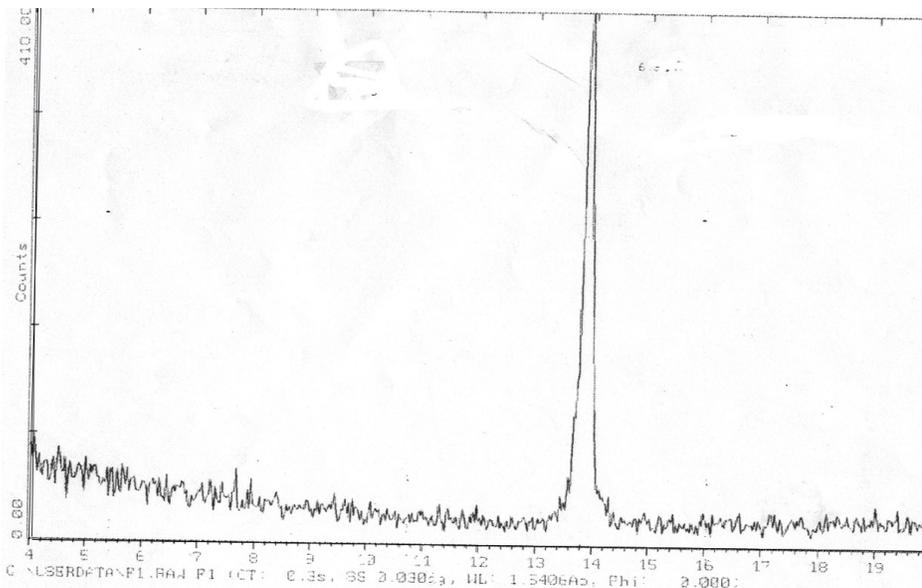


Figura 32.- Difractograma de rayos X de polvo de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

Las figuras 33 y 34 muestran los difractogramas de polvos de los compuestos $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ y $\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ en ellos se observa que la intercalación del ión 4-fenilpiridinio provoca cambios interlaminares de 5.78\AA y 5.97\AA respectivamente, ello puede deberse a que un anillo de ión orgánico se intercale con sus planos perpendiculares a los planos de la fase (figuras 35 y 36) como lo sugieren Whittingham^[64], y Vasudevan y Joy^[66] para los casos de intercalación de piridina neutra.

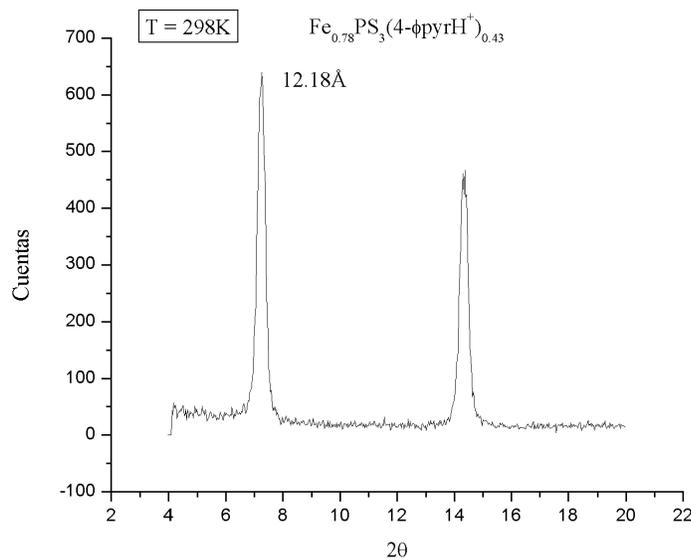


Figura 33.- Difractograma de rayos X de polvo de $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

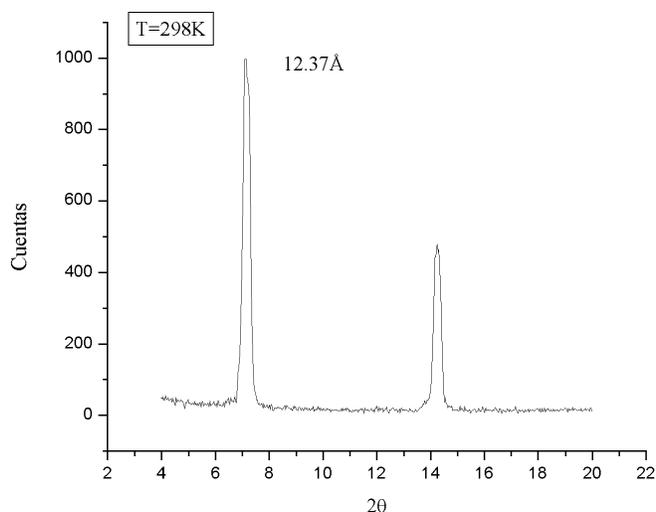


Figura 34.- difractograma de rayos X de polvo de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.46}$

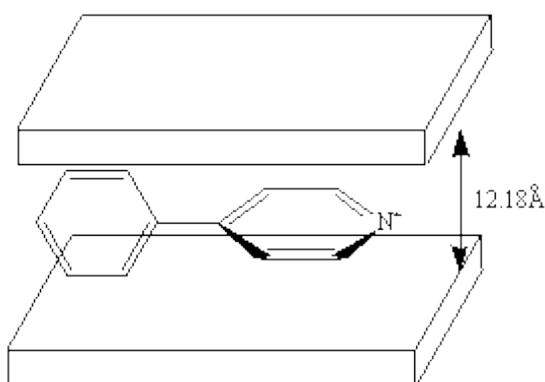


Figura 35.- Probable orientación de de $4\text{-}\phi\text{pyrH}^+$ en FePS_3

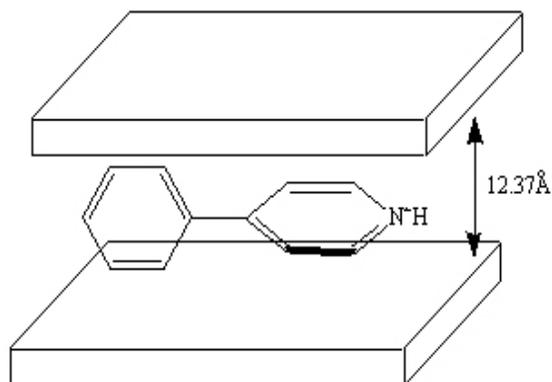


Figura 36.- Probable orientación de de $4\text{-}\phi\text{pyrH}^+$ en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

Los difractogramas de rayos X de polvo para los compuestos de intercalación en $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$ y $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(\text{dipyrH})_{0.46}$ que se observan en las figuras 37 y 38 muestran cambios en la distancia interlaminar de 5.64\AA y 5.5\AA que pueden explicarse con el modelo anterior, en los casos de los compuestos de intercalación de 4-fenilpiridinio y 4,4' bipiridinio parece influir el hecho de que las moléculas tienen un ángulo diedro de 40° entre el anillo aromático y el heterocíclico para el caso del 4-fenilpiridinio^[69] y un ángulo diedro de 39° entre los anillos heterocíclicos para el caso del 4,4'-dipiridinio^[70].

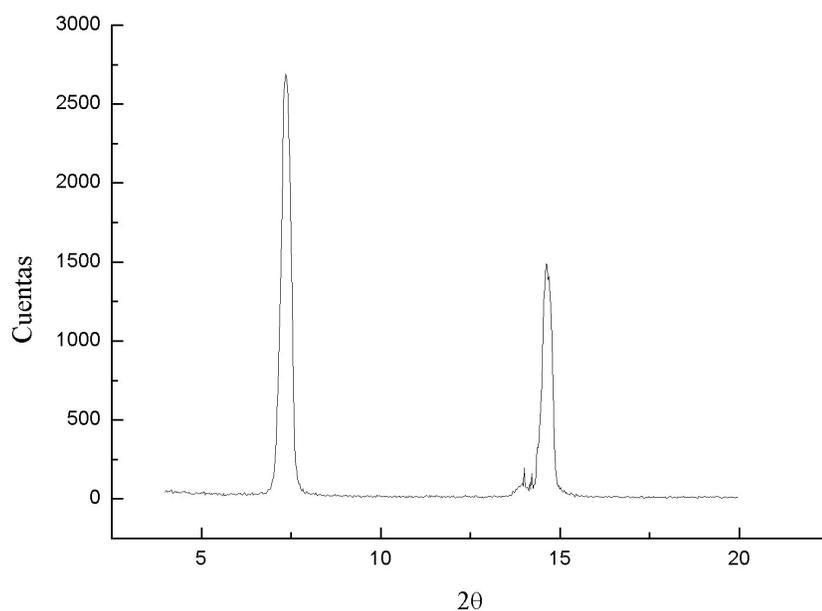


Figura37.- Difractograma de rayos X de polvo de $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$

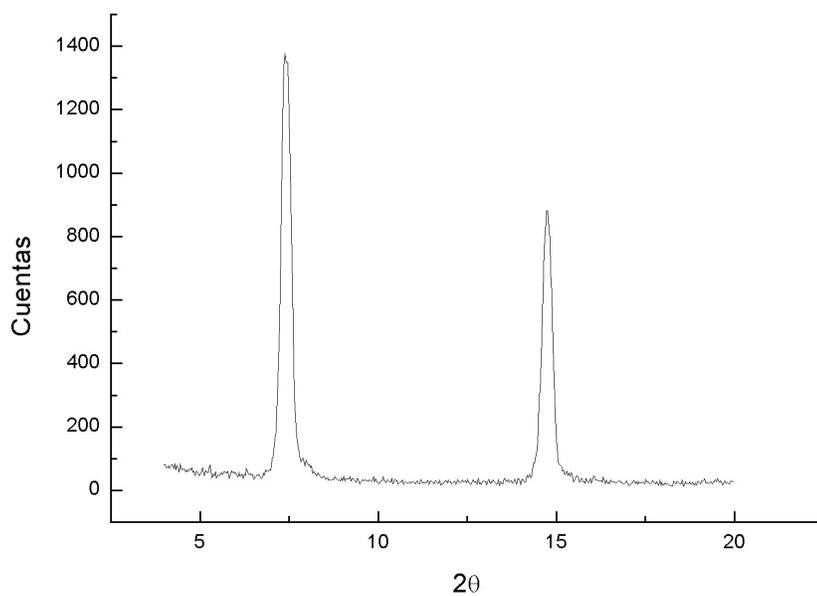


Figura 38.- Difractograma de rayos X de polvo de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$

Las figuras 39 y 40 muestran las posibles orientaciones de los iones 4,4'-dipiridinio con respecto a los planos de las fases.

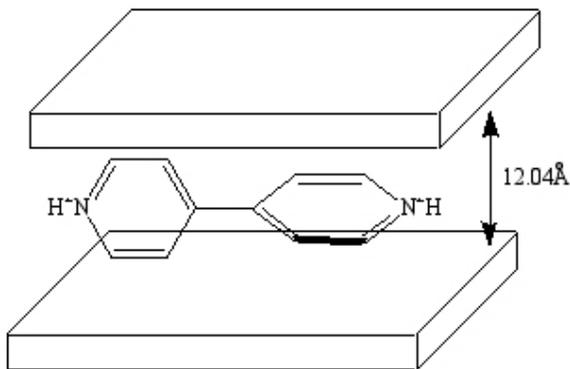


Figura 39.- Probable orientación de 4, 4'-dipiridinio en FePS₃

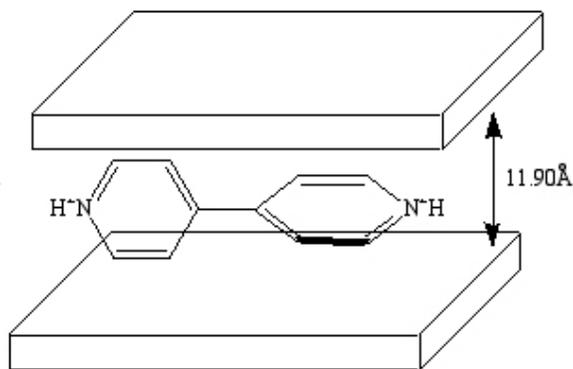


Figura 40.- Probable orientación de 4,4'-dipiridinio en Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃

En la figura 41 muestra el caso del compuesto Fe_{0.48}Mn_{0.28}PS₃(pyrH)_{0.32} se observa un incremento de 6.4 Å a 9.65 Å, cambio similar al observado en el producto de intercalación de clorhidrato de piridinio en FePS₃, lo cual también coincide con lo registrado en la literatura por Whittingham^[64], así como por Vasudevan y Joy^[66], que al intercalarse piridina neutra tanto en dicalcogenuros de metales de transición (MX₂) como en hexatiohipodifosfatos de metales de transición (MPS₃), el cambio en la distancia interlamina^[64-66] es de aproximadamente 6.2 Å, mientras que, si lo que se intercala es clorhidrato de piridinio el cambio de la distancia es de aproximadamente 3.3 Å^[64-66], lo cual fué interpretado como un efecto de la orientación de la especie huésped en el cambio de distancias interlaminares, es decir, que en el caso de la intercalación de piridina neutra, si bien existe la protonación de algunas moléculas de piridina generando así iones piridinio que rodean a la molécula de piridina neutra, ésta se intercala con sus planos moleculares perpendiculares a los planos de la fase, en cambio para los iones piridinio se sugiere una intercalación con los planos moleculares orientados paralelamente a los planos de la fase (figura 42) como ocurre también en los MX₂ ya antes mencionados^[64,66].

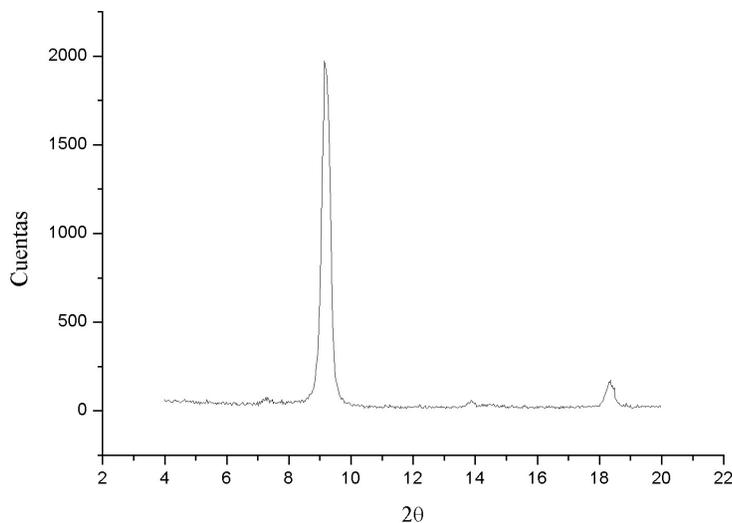


Figura 41.- Difractograma de rayosX de polvo de Fe_{0.48}Mn_{0.28}PS₃(pyrH⁺)_{0.32}

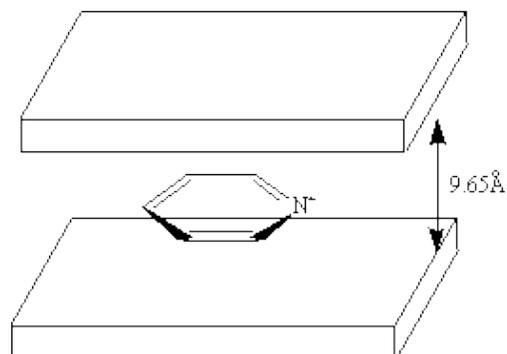


Figura 42.- Probable orientación de piridinio en Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃

En general se observa que en ninguno de los difractogramas aparecen señales alrededor de 13.8 unidades de 2θ , lo que evidencia que en todos los compuestos estudiados ha habido una intercalación completa, es decir que todos los espacios interlaminares están ocupados por las especies huésped, además se observa que la cristalinidad de los compuestos es buena.

En la tabla 17 se observan los resultados de la medición de parámetros de red a partir de los estudios por indexación realizados a los compuestos sin intercalar, así como a dos compuestos de intercalación, se nota que la diferencia más pronunciada entre cada fase y su compuesto de intercalación correspondientes es la magnitud del parámetro c.

El estudio por indexación de FePS₃ (tabla 18 y figura 44) muestra todas las señales que se encuentran registradas para el mismo compuesto en la literatura^[54] en el caso de Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ que se muestra en la tabla 19 (figura 45) coincide con un número importante de índices mostrados en la literatura^[16], el estudio podría mejorar probablemente al aplicarse un programa con mayor capacidad de cálculo y una base de datos más amplia, sin embargo ambos compuestos se ajustan a sistemas monoclinicos, por lo que concuerdan con lo registrado en la literatura^[8-16,54].

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)
FePS ₃	5.93	10.29	6.75	107.24
Fe _{0.78} PS ₃ (4- ϕ pyrH ⁺) _{0.43}	6.09	10.49	12.54	107.00
Fe _{0.5} Mn _{0.5} PS ₃	5.98	10.28	6.72	106.89
Fe _{0.48} Mn _{0.19} PS ₃ (4,4'-dipyrH) _{0.46}	5.97	10.32	12.57	106.86

Tabla 17.- Parámetros de red obtenidos por estudios de indexación

Figura 43.- Difractograma de rayos X para el estudio de indexación de FePS₃

d(Å)	h	k	l
6.41	0	0	1
3.21	0	0	2
2.94	-2	0	1
2.52	1	3	1
2.34	-1	3	2
2.13	0	0	3
1.86	3	1	0
1.71	0	6	0
1.60	0	0	4
1.42	-2	6	2
1.28	-4	4	2
1.17	2	8	0
1.11	-3	7	3

Tabla 18.- índices de Miller para FePS₃

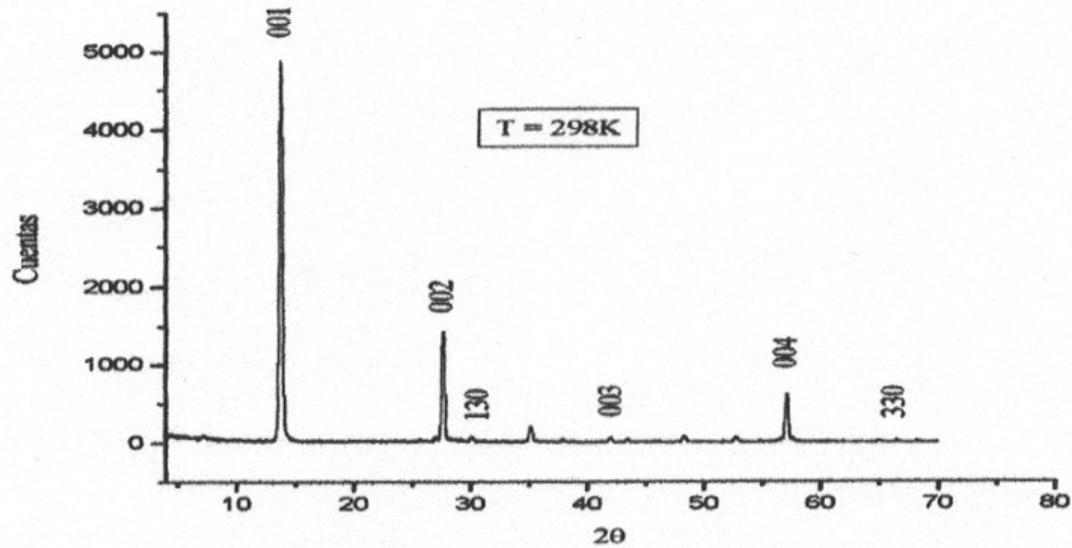


Figura 44.- Difractograma de rayos X para el estudio de indexación de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

d(Å)	h	k	l
6.44	0	0	1
3.22	0	0	2
2.96	1	3	0
2.15	0	0	3
1.61	0	0	4
1.43	3	3	0

Tabla 19.- Índices de Miller para $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

En el caso de los compuestos de intercalación $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ (figura 44 y tabla 20) y $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4\text{-dipyrH})_{0.46}$ (tabla 21 y figura 46) se observa que ambos compuestos presentan estructuras que ajustan dentro de sistemas monoclinicos, cuyos parámetros de red son parecidos a los de los compuestos sin intercalar, con la excepción del parámetro c, el cual es casi dos veces mayor, lo que coincide con lo ya detectado, que la distancia interlamina se incrementó debido a la intercalación de las especies huésped con radio de van der Waals entre los 5.78Å y los 5.97Å. Además los estudios por indexación de ambas estructuras coinciden en algunos de los índices obtenidos para el compuestos $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(2,2'\text{-dipyrH})_{0.56}$ obtenido por Qin y col^[67].

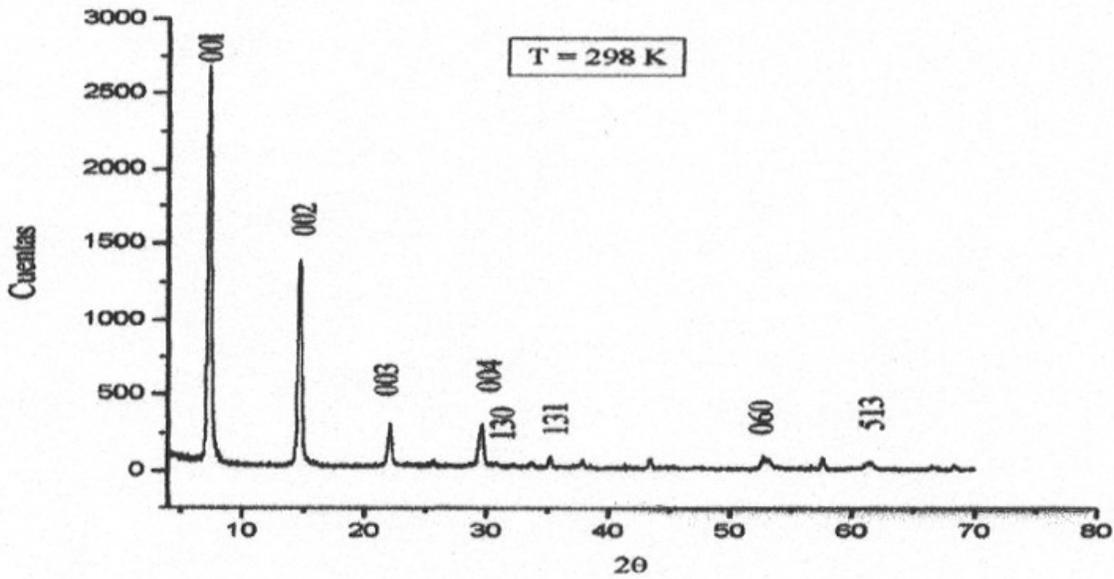


Figura 45.- Difractograma de rayos X para el estudio de indexación de $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

d(Å)	h	k	l
12.69	0	0	1
6.28	0	0	2
4.18	0	0	3
3.33	1	3	0
3.22	0	2	1
3.12	0	0	4
2.49	1	3	1
1.56	5	1	3

Tabla 20.- Índices de Miller para $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

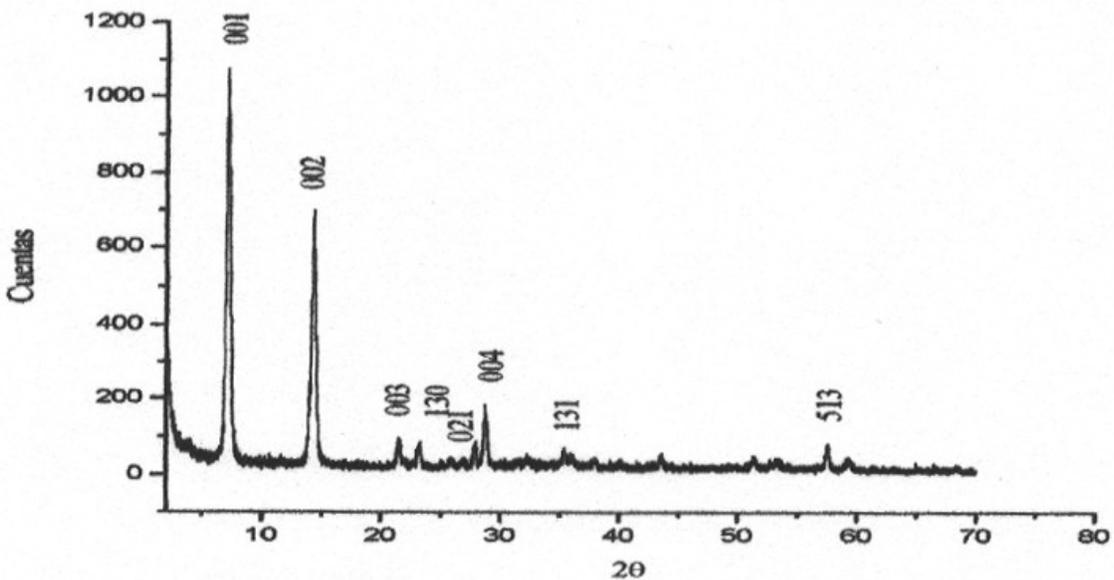


Figura 46.- Difractograma de rayos X para el estudio de indexación de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-})$

dipyrH)_{0.46}

d(Å)	h	k	l
12.32	0	0	1
6.10	0	0	2
4.05	0	0	3
3.03	0	0	4
2.91	1	3	0
2.79	1	3	0
2.66	1	3	1
1.72	0	6	0
1.51	5	1	3

Tabla 21.- Índices de Miller para Fe_{0.48}Mn_{0.19}PS₃(4,4'-dipyrH)_{0.46}

8.4 Espectroscopía Mössbauer

Los compuestos laminares FePS₃ y Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ presentan cada uno un doblete fino con desplazamientos isoméricos (Tabla22 y figura 48) que, según se informa en la literatura, se encuentran dentro del intervalo que Goodenough y Fatseas mencionan como de carácter ferroso, es decir, como propio de los iones Fe⁺²[60], así también el diagrama de Walker^[59] muestra relación existente entre el porcentaje de carácter s y la densidad electrónica, a partir de ella es posible establecer una relación directa entre los desplazamientos isoméricos y las cargas de los iones Fe, de tal forma que se puede deducir el valor del desplazamiento isomérico para distintos compuestos de Fe⁺², Fe⁺³ y Fe⁺⁴ en función del carácter s, así como con las posibles configuraciones electrónicas de los iones y la naturaleza de los ligantes.

Compuesto/parámetro	D. Isomérico	D. Cuadrupolar	A. Línea	% de área
FePS ₃ ^[63]	0.87	1.53	0.29	100
Fe _{0.78} PS ₃ (4-φpyrH ⁺) _{0.43}	0.74 (A) ± 0.008	1.60 ± 0.02	0.24	59.4 (A)
	0.76 (B) ± 0.01	2.13 ± 0.04	±0.05	40.6 (B)
Fe _{0.84} PS ₃ (4,4'-dipyrH) _{0.43}	0.74 (A) ± 0.005	2.19 (A) ± 0.02	0.25	55.3 (A)
	0.745(B) ± 0.007	1.64 (B) ± 0.02	±0.03	44.7 (B)
Fe _{0.5} Mn _{0.5} PS ₃	0.78 ± 0.02	1.57 ± 0.06	0.27	100
			±0.06	
Fe _{0.48} Mn _{0.28} PS ₃ (pyrH ⁺) _{0.32}	0.77 ± 0.02	1.49 ± 0.02	0.28	100
			±0.05	
Fe _{0.48} Mn _{0.19} PS ₃ (4,4'-dipyrH ⁺) _{0.46}	0.81 ± 0.02	1.96 ± 0.02	0.24	100
			±0.07	

Tabla 22 Resultados de espectroscopía de Mössbauer en mm/s

En el compuesto mixto Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS₃ se observa, como ya se mencionó, un solo doblete similar al que se presenta en el espectro de FePS₃, y un solo tipo de estructura de iones Fe⁺², con un desplazamiento isomérico desplazado hacia velocidades menos positivas, aunque sin dejar el intervalo asociado con los iones Fe⁺² en ambiente octaédrico.

El desplazamiento isomérico menor probablemente se deba a la misma composición de la fase, esto es, a que cada uno de los iones Fe^{+2} del compuesto mixto puede tener el mismo número de iones Mn^{+2} o Fe^{+2} como primeros vecinos, lo cual distorsiona la estructura cristalina con respecto a la de FePS_3 , lo que da por resultado que el estudio por deconvolución observe el mismo tipo de estructura de iones Fe^{+2} .

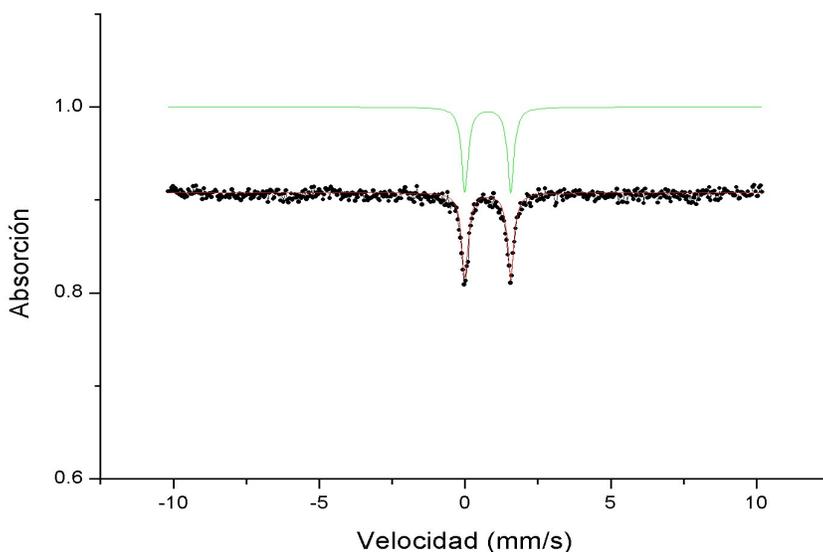


Figura 47 Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

La figura 48 muestra el espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$, se observa la presencia de dos dobletes traslapados (AyB), con desplazamientos isoméricos muy similares, dentro del intervalo definido por Fatseas y Goodenough para iones Fe^{+2} en ambiente octaédrico. La presencia de los dos dobletes puede deberse a la intercalación por intercambio de iones, pues los iones Fe^{+2} pueden ahora tener como primeros vecinos a otros iones Fe^{+2} , así como pueden tener lagunas metálicas como primeros vecinos, lo cual daría como resultado señales con desplazamientos isoméricos muy similares, pero no iguales, en cambio sus desdoblamientos cuadrupolares difieren lo suficiente para deducir diferencias de simetría en los ambientes alrededor de los iones Fe^{+2} , es decir, el ambiente octaédrico está distorsionado por la presencia de una laguna metálica al grado de poder ser detectado mediante el desplazamiento cuadrupolar.

Por otra parte el espectro Mössbauer confirma la información que proporcionan los otros procedimientos de caracterización, se confirma el intercambio de iones al mostrar que los iones Fe son iones Fe^{+2} , el desplazamiento isomérico corresponde a iones Fe^{+2} en ambientes octaédricos sin señal alguna de otra especie de iones Fe, la probabilidad de una intercalación por intercambio de electrones. Al mismo tiempo, como ya se indicó, la presencia de dos tipos de estructura de iones Fe^{+2} puede atribuirse a las lagunas metálicas cuya presencia se puede deducir a partir del desdoblamiento de la banda alrededor de los 671 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo, y confirmada por el cambio de distancias interlaminares detectado por la difracción de rayos X.

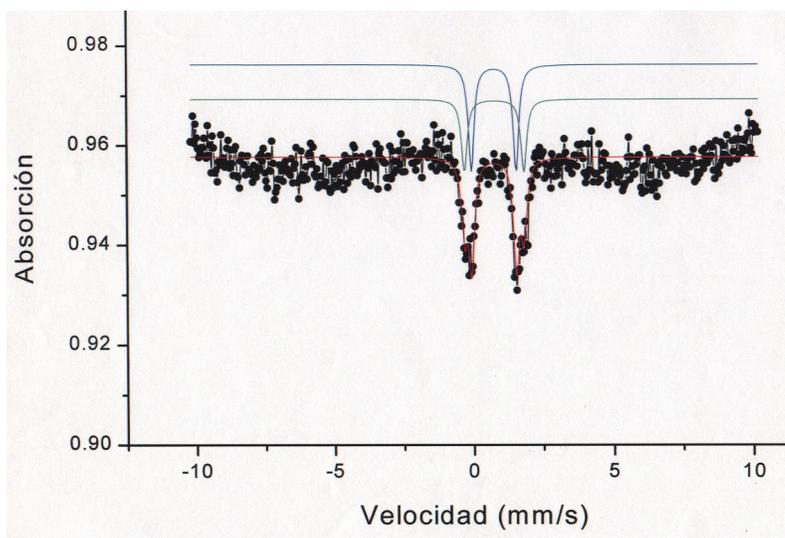


Figura 48.- Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

En el espectro de $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$ (Figura 49) se observan características similares a las registradas en el espectro anterior en cuanto a presencia de dos dobletes (A y B), con desplazamientos isoméricos muy cercanos que sugieren dos tipos de estructura de iones Fe^{+2} en ambientes octaédricos, los desdoblamientos cuadrupolares también sugieren diferentes simetrías para los ambientes alrededor de los iones Fe^{+2} , lo que confirmaría la información obtenida por los demás métodos de caracterización utilizados.

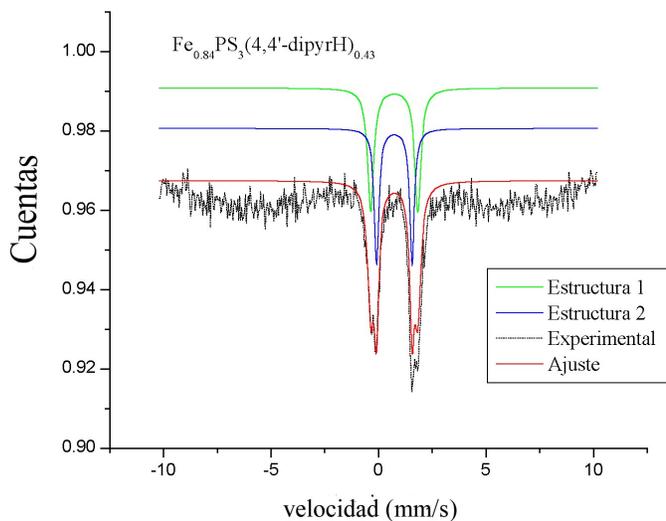


Figura 49.- Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$

En la figura 50 aparece el espectro de Mössbauer de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$ en él se observa un solo doblete dentro del intervalo propio de iones Fe^{+2} en ambiente octaédrico, que sugiere

una sola estructura de iones Fe^{+2} , lo que puede deberse a la salida de iones Mn^{+2} de la estructura cristalina durante la reacción de intercalación, como ya se indicó en el resultado de análisis elemental. El desdoblamiento cuadrupolar sugiere que no hay alteración de la simetría del entorno químico alrededor de los iones Fe^{+2} , lo cual puede ser resultado del evento antes expuesto, es decir, la salida de iones Mn^{+2} de la estructura cristalina del compuesto mixto.

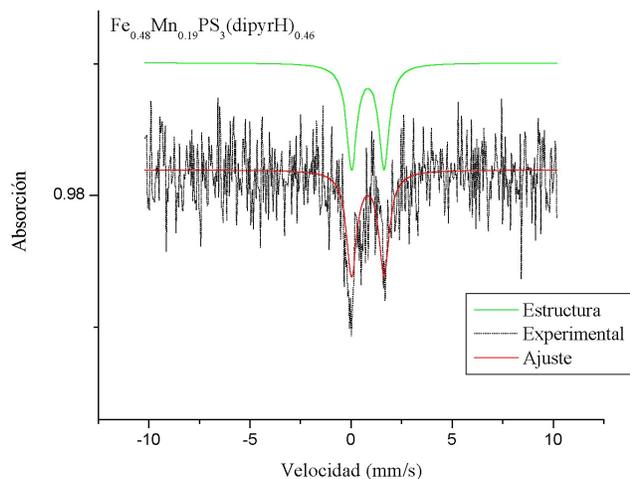


Figura 50.- Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$

El espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.46}$ (figura 51) muestra aspectos similares a los del compuesto anterior, es decir, muestra solo un doblete con desplazamientos isomérico dentro del intervalo propio de los iones Fe^{+2} en ambiente octaédrico, que puede deberse a la salida en mayor proporción de los iones Mn^{+2} de la estructura cristalina del compuesto mixto, y un desdoblamiento cuadrupolar muy parecido a los desdoblamientos cuadrupolares de los compuestos sin intercalar, que también puede deberse a la mayor cantidad de iones Fe^{+2} presentes en el compuesto, estos hechos (la magnitud de los desplazamientos isoméricos, y de los desdoblamientos cuadrupolares) parecen sugerir la homogeneidad en la distribución de iones M^{+2} en toda la estructura cristalina del compuesto mixto, pues la pequeña variación de los valores de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar entre el compuesto mixto y sus respectivos compuestos de intercalación parece deberse a que al entrar los iones Fe^{+2} del compuesto mixto en resonancia debido a la radiación γ , éstos ya se encuentran en un ambiente octaédrico deformado debido a la presencia de los iones Mn^{+2} , lo cual no presenta grandes diferencias posteriores con los compuestos de intercalación pues los iones Mn^{+2} actúan ya en el compuesto mixto como lagunas metálicas.

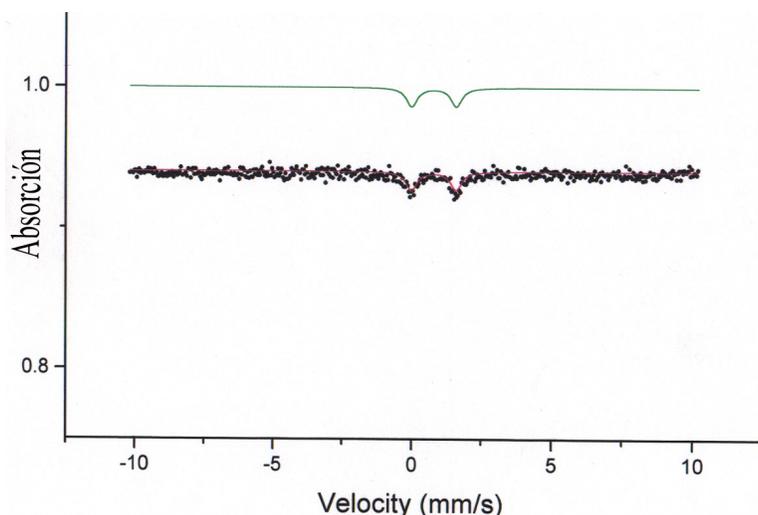


Figura 51.- Espectro Mössbauer de $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{pyrH}^+)_{0.32}$

En la literatura se informa^[61,62] de la presencia de tres dobletes en los espectros de Mössbauer de compuestos de intercalación de piridina neutra, este doblete se asocia con un cambio de configuración de bajo a alto espín debido a la influencia de los electrones de las capas no enlazantes de los iones sulfuro del compuesto FePS_3 que se presenta debido a la presencia del par electrónico libre del átomo de nitrógeno del anillo piridínico, así dos dobletes resultarían de la presencia de iones Fe^{+2} en ambiente octaédrico con configuración de bajo espín y el tercero resulta de la presencia de iones Fe^{+2} de alto espín. Los espectros de Mössbauer de los compuestos presentados en este trabajo pudieran confirmar la afirmación anterior al mismo tiempo que confirmarían el intercambio de iones durante la reacción de intercalación, pues al ser la especie huésped la especie protonada, no se da la influencia del par electrónico libre de la especie neutra, por consiguiente no se da tampoco cambio alguno en la configuración y, por lo tanto no aparece el tercer doblete en los espectros Mössbauer.

8.5 Medición de propiedades magnéticas

En la figura 52 se muestra la variación del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto FePS_3 en presencia de un campo magnético de 500 G, en ella se advierte un comportamiento parecido al descrito en la literatura^[14,38,40] para este compuesto, es decir, el comportamiento de un sistema bidimensional en el cual se distinguen tres zonas, la primera una zona de ordenamiento magnético situada a temperaturas menores a los 80K, donde la curva comienza a descender, lo que se ha interpretado como un comportamiento debido a la presencia de impurezas paramagnéticas aunque ello tal vez no sea la única explicación posible^[14]. En la región entre los 80K y la temperatura de Néel (T_N) el comportamiento alcanza un máximo, que en un sistema tridimensional correspondería a la T_N , con la limitante de que en un sistema de dimensión menor, como es el caso, un máximo no necesariamente implica la presencia de un ordenamiento antiferromagnético de intervalo largo.

La última zona presente es de temperaturas mayores a la T_N donde pese a observarse un comportamiento muy cercano a la linealidad, y que los datos son susceptibles de ajustarse a la ecuación de la ley de Curie-Weiss, el intervalo de temperaturas es realmente corto para considerarse confiable en la determinación de parámetros como el momento magnético efectivo (μ_{eff}) o la constante de Weiss^[14](θ).

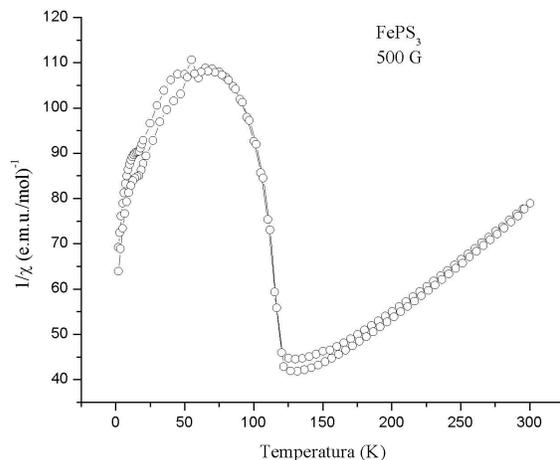


Figura 52.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura a 500G para FePS₃.

Compuesto	T _N (K)
FePS ₃	125.66
Fe _{0.84} PS ₃ (4-φpyrH ⁺) _{0.43}	75.44
Fe _{0.76} PS ₃ (4,4'-dipyrH) _{0.43}	74.23

Tabla 23 Constantes magnéticas

En la figura 53 se muestra el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético, en ella se observa que la magnetización tiende a la linealidad cuando se comienza de un valor cero de campo, es decir que el compuesto no presenta magnetización al retirar el campo magnético.

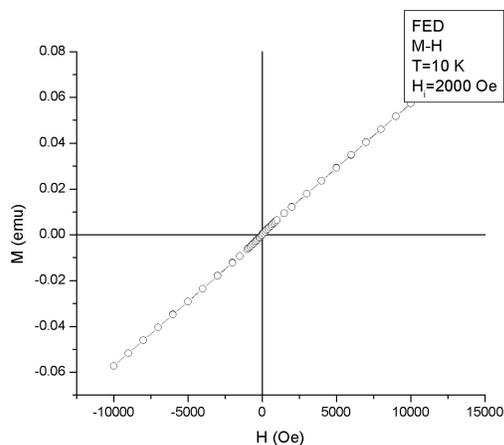


Figura 53.- Gráfica de magnetización en función del campo magnético aplicado a 10K para FePS₃

En la figura 54 se observa el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto Fe_{0.84}PS₃(4,4'-dipyrH)_{0.43}, donde se aprecia el comportamiento de un sistema bidimensional antiferromagnético muy parecido al de FePS₃, con dos

diferencias, la primera es que el máximo es más afilado que el que presenta FePS_3 , y la otra es que la TN es menor que la de FePS_3 , por lo demás se observan las mismas zonas antes mencionadas^[14].

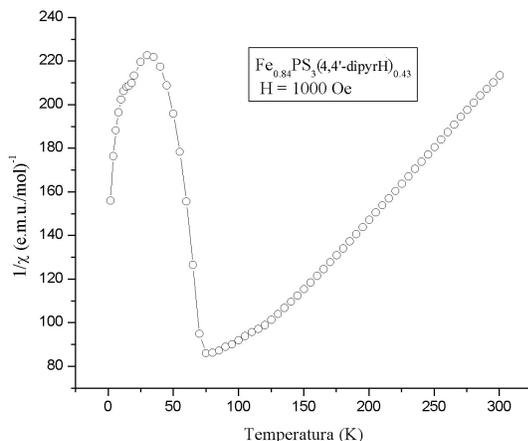


Figura 54.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 500G para $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4.4'\text{-dipyrH})_{0.43}$

La figura 55 muestra el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético inducido a 70K, en ella se observa que la magnetización se comporta de manera casi lineal, lo que corresponde a un paramagneto simple.

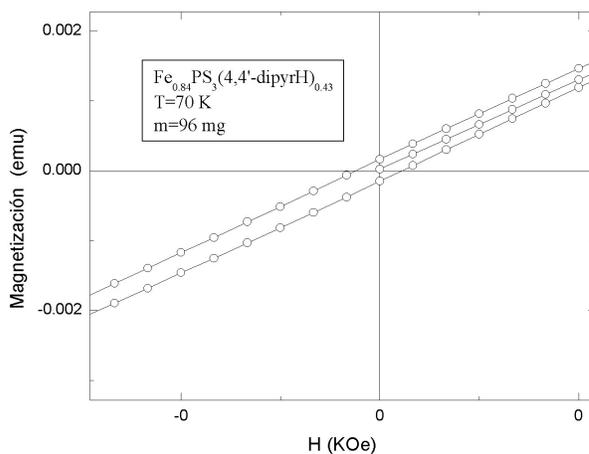


Figura 55.- Gráfica de magnetización en función de campo magnético en función del campo magnético aplicado a 70K para $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$

En la figura 56 se observa que las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ se comportan de manera parecida a lo observado en los compuestos anteriores, es decir, a partir de la temperatura de Néel, donde ambas curvas confluyen, el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética es paramagnético simple, sin embargo se aprecian diferencias entre las técnicas de enfriamiento en ausencia de campo (ZFC; cuando se enfría la muestra y se aplica el campo magnético dejándola calentar progresivamente)

y enfriamiento en presencia de campo (FC; cuando se aplica primero el campo magnético para después enfriar la muestra progresivamente), en el primer caso se observa una zona de comportamiento antiferromagnético parecido a las que presentan tanto el compuesto FePS_3 como el compuesto $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$, en cambio los datos obtenidos mediante el otro procedimiento no muestran el mismo carácter antiferromagnético sino un comportamiento ligeramente ferromagnético. Esta gráfica sugiere la coexistencia de dos fases magnéticas en el mismo compuesto, una fase ferromagnética y una antiferromagnética^[69-72], dicha coexistencia pudiera deberse al intercambio iónico, pues la intercalación del ión orgánico cambia las distancias interlaminares alterando las interacciones magnéticas interlaminares, y al abandonar la estructura cristalina los iones metálicos se alteran también las interacciones magnéticas intralaminares, de tal manera pueden encontrarse secciones de las láminas predominantemente antiferromagnéticas interactuando con otras secciones ferromagnéticas.

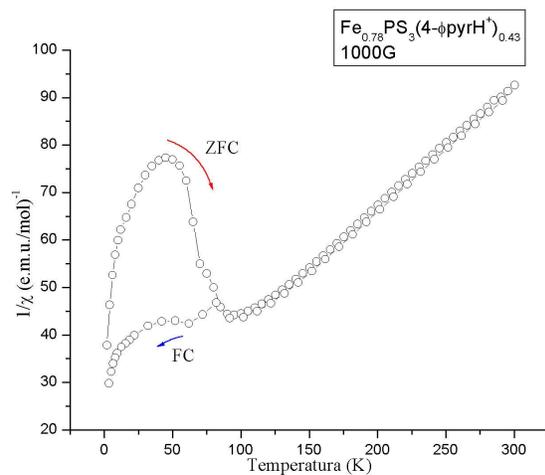


Figura 56.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 1000G para $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

En la figura 57 se observa el comportamiento de la magnetización con respecto al campo magnético aplicado con un valor cero de campo magnético inicial, en ella se advierte que, después de alcanzar la magnetización de saturación, el compuesto queda magnetizado, disminuyendo su magnetización de manera no lineal y sin pasar por el origen, dando lugar a una curva simétrica de histéresis magnética.

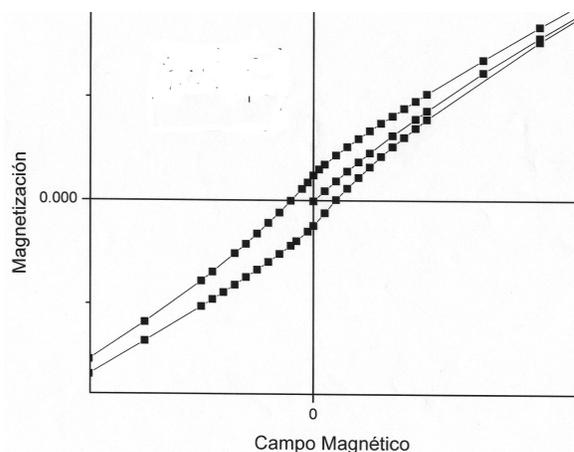


Figura 57.- Gráfica de magnetización en función del campo magnético para $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ a $H_i=0\text{G}$ y $T=70\text{K}$

Al enfriar la muestra a 70K y partiendo de un valor de campo magnético inicial de cero se observa, como ya se indicó anteriormente, un lazo de histéresis (figura 57), al aplicar valores mayores de campo magnético inicial se observa lazos de histéresis desplazados a valores menores de campo magnético según se aumenta el valor del mismo, es decir que a valores mayores de campo magnético se observan valores menores de campo coercitivo (figura 58), este fenómeno se conoce como intercambio bias^[75], y es uno de los fenómenos asociados con la anisotropía magnética de intercambio^[71-74], la cual tiene aplicaciones en terrenos tan diversos como la fabricación de dispositivos de grabación^[76] o de almacenamiento de memoria^[77].

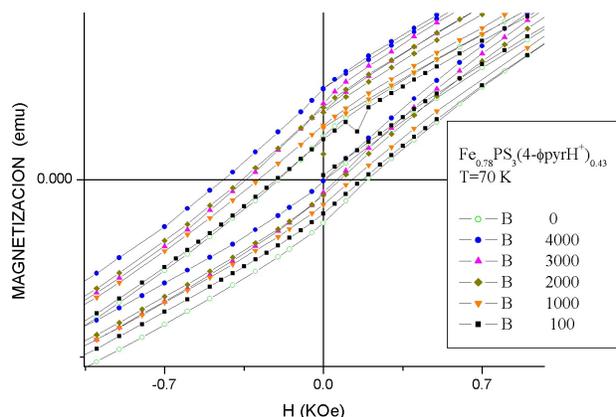


Figura 58.- Curvas de histéresis magnéticas para $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$

El “intercambio bias” se da cuando coexisten dos fases magnéticas con distintos ordenamientos magnéticos que pueden ser ferromagnético-antiferromagnético o bien antiferromagnético-ferrimagnético. En el compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.76}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ se presenta un acoplamiento de las fases antiferromagnéticas y ferromagnéticas que interactúan a niveles intralaminar e interlaminar.

En la figura 59 se observa el comportamiento del momento magnético en función de la temperatura a 1000G para una lámina de FePS_3 después de 3 reacciones de intercalación con clorhidrato de 4-fenilpiridinio, en ella se observa que la intercalación del ión es apenas incipiente, por

lo que el comportamiento magnético es muy parecido al del compuesto FePS_3 sin intercalar.

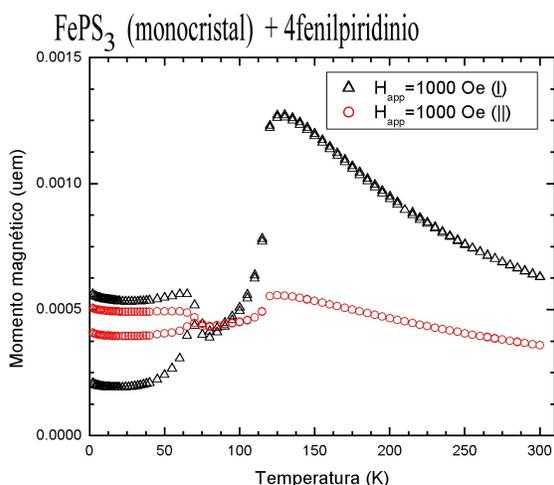


Figura59.- Gráfica de momento magnético en función de la temperatura para una lámina de FePS_3 después de tres reacciones de intercalación con 4-fenilpiridinio

En la figura 60 se presenta la gráfica de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la misma lámina de FePS_3 después de 8 reacciones de intercalación de clorhidrato de 4-fenilpiridinio, con el campo magnético paralelo al plano de la lámina, en ella se observa cómo el comportamiento de la susceptibilidad magnética va pareciéndose al comportamiento que se observa para la muestra en polvo, en esta etapa ya se nota la influencia de las lagunas metálicas presentes después del intercambio iónico, es decir que debido a lo azaroso de la aparición de las lagunas metálicas, se tienen secciones de láminas con arreglos de momentos de espín donde todavía predomina el arreglo antiferromagnético y secciones donde el arreglo ferromagnético está presente provocando así que la susceptibilidad magnética que se observa en enfriamiento en ausencia de campo (ZFC) sea de tipo antiferromagnético y que, en cambio, para el caso del enfriamiento en presencia de campo (FC) el comportamiento de la susceptibilidad magnética tienda a ser de tipo ferromagnético como se afirma en la literatura^[71].

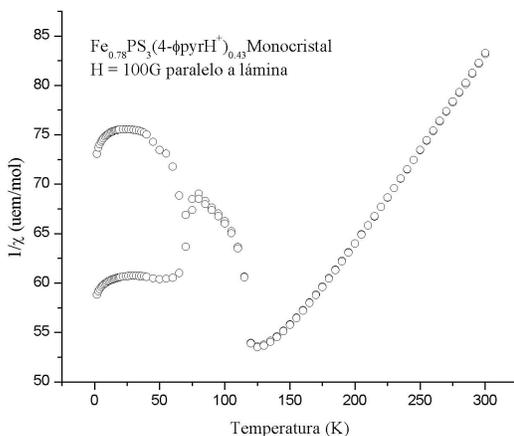


Figura 60.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura con el campo magnético paralelo a la lámina de FePS_3 después de ocho reacciones de intercalación

de clorhidrato de 4-fenilpiridinio.

En la siguiente gráfica (figura61) se observa el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la misma lámina de FePS₃ intercalada 4-fenilpiridinio, ahora con el campo magnético perpendicular a la lámina, se observa la misma tendencia anterior.

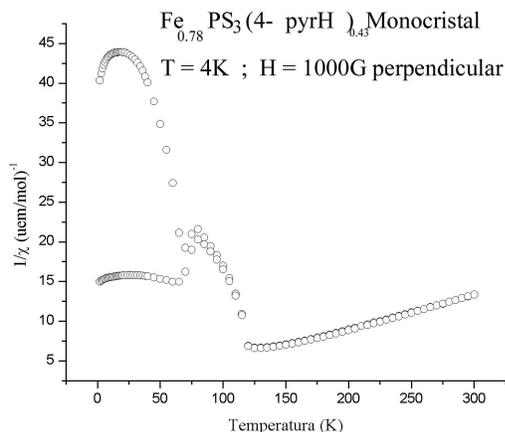


Figura 61.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura con el campo magnético perpendicular a la lámina de FePS₃ después de ocho reacciones de intercalación de clorhidrato de 4-fenilpiridinio.

En la figura 62 se observa el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético para la misma lámina a temperatura constante de 4K y con un campo inicial de 0Oe, ahí se muestra un lazo asimétrico de histéresis magnética.

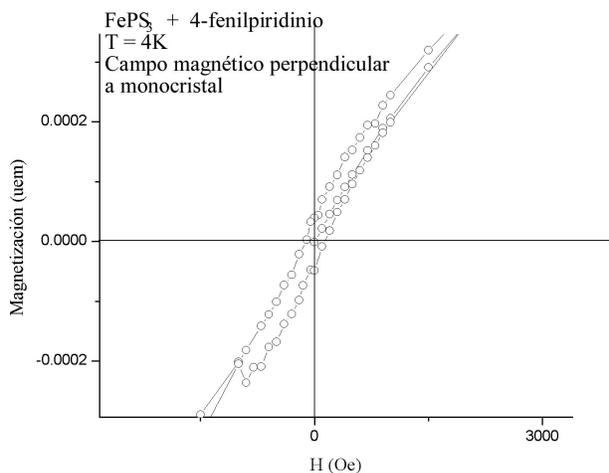


Figura 62.- Gráfica de magnetización en función del campo magnético a 4K $H_i = 0$ Oe perpendicular a la lámina

En la figura 63 se muestra el lazo asimétrico de histéresis para la lámina de FePS₃ intercalada con 4-fenilpiridinio con un campo inicial de 600Oe.

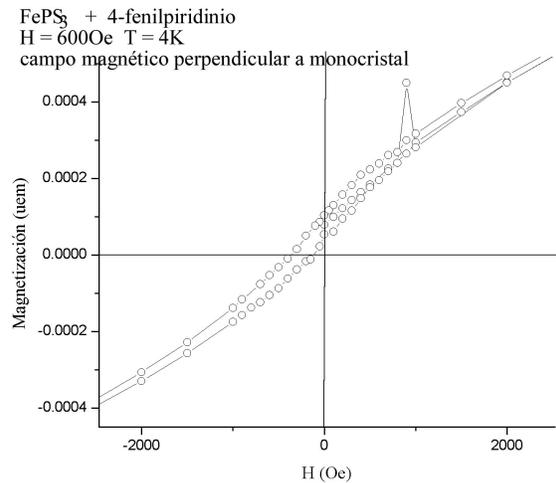


Figura 63.- Gráfica de magnetización en función del campo magnético perpendicular a la lámina a 4K $H_i = 600\text{Oe}$

La figura 65 muestra el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético para la lámina de FePS₃ intercalada con 4-fenilpiridinio a 4K con un campo magnético aplicado inicial de 1000Oe.

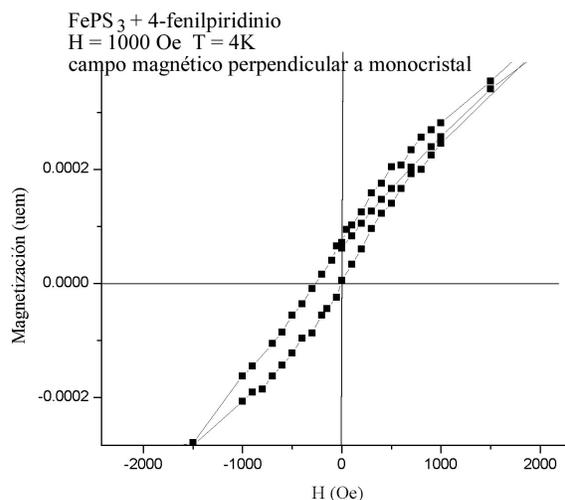


Figura 64.- Gráfica de magnetización en función del campo magnético perpendicular a 4 K $H_i = 1000\text{ Oe}$

En las gráficas anteriores observamos que si bien se presenta el mismo tipo de lazo asimétrico de histéresis que se observa para la muestra en polvo, con la limitante de que los valores de campo coercitivo son muy cercanos, así mismo las curvas de histéresis no incrementan su ancho al incrementarse el valor del campo inicial, y el intercambio bias no está todavía presente, lo anterior se debe a que el intercambio iónico no ha alcanzado el grado de avance de reacción necesario para que este efecto se evidencie.

En la curva de histéresis magnética pueden, intuitivamente, interpretarse las distintas etapas del “intercambio bias”. En una primera etapa previa a la histéresis magnética al aplicar el campo magnético (H) con el sistema a una temperatura intermedia entre la temperatura de Néel (T_N) de la fase antiferromagnética y la temperatura de Curie de la fase ferromagnética (T_C), se sugiere que los momentos de espín de la fase ferromagnética se alinean a favor del campo magnético mientras los momentos de espín de la fase antiferromagnética se encuentran en desorden (figura 68).

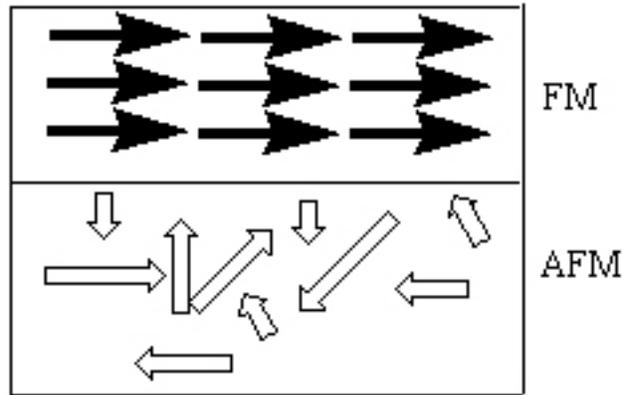


Figura 66.- Etapa inicial $T_N < T < T_c$

A una temperatura menor a la T_N se deja que el sistema alcance la magnetización de saturación y que el campo se invierta, en esta etapa se sugiere que los momentos de espín de la fase antiferromagnética, como se observa en la figura 67, se alinean de forma antiparalela (antiferromagnéticamente), pero los momentos de espín de esta fase cercanos a la interfase se alinean ferromagnéticamente con respecto a los de la fase ferromagnéticamente.

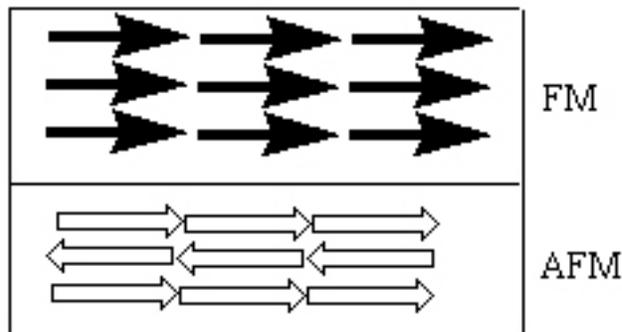


Figura 67.- Ordenamiento de momentos de espín a $T < T_N$

Al invertirse el campo y estando cerca del valor de remanencia magnética, a partir del inicio de la caída en el valor de la magnetización, Nogués y Schuller^[70] sugieren que debido a la magnitud de la anisotropía de intercambio magnético, los momentos de espín de la fase antiferromagnética comienzan (figura 68) a ejercer una torca microscópica sobre los momentos de espín de la fase ferromagnética a manera de no perder la orientación ferromagnética inicial en la interfase, por consiguiente los momentos de espín de la fase ferromagnética tienen una configuración estable posible, lo que sugiere que la anisotropía de intercambio magnético de la fase antiferromagnética es unidireccional, así pues el campo magnético que se necesita para invertir la orientación de la fase completamente los momentos de espín de una lámina ferromagnética es mayor si la misma está en contacto con una lámina

antiferromagnética, porque se necesita una cantidad adicional de campo magnético para vencer la torca microscópica antes mencionada .

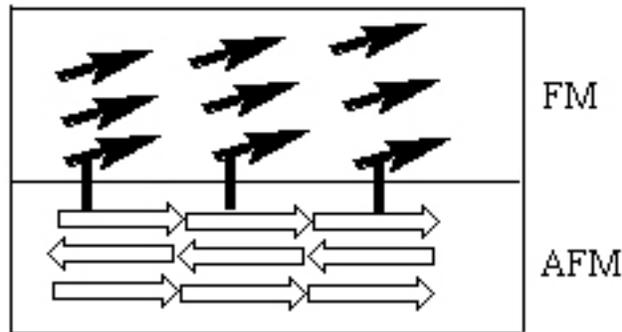


Figura 68.- Transición de la fase ferromagnética al invertir H

En la figura 69 se observa el cambio de ordenamiento magnético al revertirse completamente el campo, para lo cual se sugiere que la torca microscópica que ejercen los momentos de espín de la fase antiferromagnética en los espines de la fase ferromagnética ha sido superada por lo cual el ordenamiento interfacial se invierte pasando de ferromagnético a antiferromagnético.

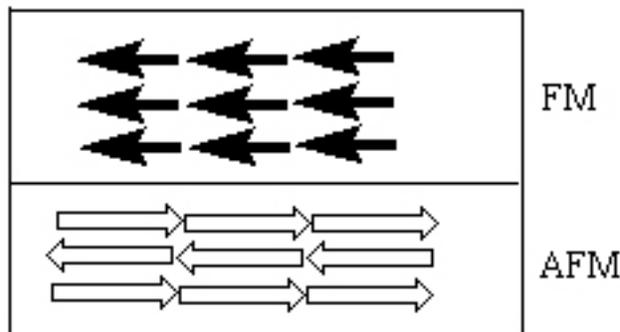


Figura 69.- Ordenamiento interfacial invertido

Una vez que el campo magnético se vuelve a invertir los momentos de espín comienzan a reintegrarse a su ordenamiento inicial, sólo que a un valor menor de campo pues ahora la torca se ejerce en el mismo sentido que el campo magnético^[71](figura 70), lo cual actúa como un campo adicional interno, que permite iniciar a campos magnéticos menores por lo que la curva de histéresis magnética se desplaza sobre el eje del campo magnético.

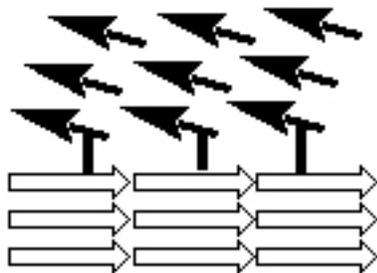


Figura 70.- Transición antiferromagnética al regresar el campo magnético

A partir de los resultados aportados por las técnicas de caracterización utilizadas en las secciones anteriores, se puede sugerir que las diferencias en los comportamientos magnéticos de los compuestos de intercalación de clorhidratos de 4,4'-dipiridinio y 4-fenilpiridinio en FePS_3 por intercambio iónico se deben no sólo a la menor viabilidad de disociación del enlace Fe-S debida al menor radio del ión Fe^{+2} , que ocasiona un mayor traslape de los orbitales d, sino también al tamaño y carga de la especie huésped de que se trate. En el caso del clorhidrato de 4,4'-dipiridinio cuando éste se intercala en el compuesto FePS_3 el intercambio iónico se logra a pesar del tamaño del ión dipiridinio debido a la carga divalente (+2) del mismo, pues el desequilibrio de cargas se compensaría con la entrada de un sólo ión en la cercanía de una laguna metálica, lo que ocasiona que el intercambio fuera en relación 1:1, es decir, un ión saliente Fe^{+2} por cada ión orgánico intercalado.

En el caso de la intercalación del clorhidrato de 4-fenilpiridinio en FePS_3 , a pesar de que el tamaño del ión 4-fenilpiridinio es parecido al del ión 4,4'-dipiridinio, la carga del ión 4 fenilpiridinio es monovalente (+1), lo cual provocaría que la relación entre el ión saliente Fe^{+2} y el ión huésped sea 2:1, el desequilibrio de cargas que provocaría la intercalación de un solo ión monovalente no se compensaría en un solo paso (la intercalación de un solo ión) sino que debiera esperar hasta la intercalación de un segundo ión en la cercanía de un ión Fe^{+2} con el que pudieran intercambiarse, lo que explicaría la necesidad de una segunda reacción de a fin obtener una intercalación completa y también la menor presencia de Fe en los análisis elementales del compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.76}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ en relación con el compuesto $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$.

De lo anterior se desprendería que, a pesar de que la salida de los iones Fe^{+2} de la estructura cristalina del compuesto FePS_3 es al azar, la intercalación del ión 4,4'-dipiridinio provocaría una distribución homogénea de lagunas metálicas en FePS_3 , lo que no ocurriría en el caso de la intercalación iones 4-fenilpiridinio, donde la distribución de lagunas metálicas sería menos homogénea, por lo cual se favorecería la presencia de secciones de la estructura cristalina con ordenamiento antiferromagnético cercanas a secciones con ordenamiento ferromagnético.

Las medición de propiedades magnéticas tanto en el compuesto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ como en sus respectivos compuestos de intercalación con iones piridinio se encuentra en proceso.

En la figura 71 se muestra la gráfica del comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto mixto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, donde se observa un comportamiento propio de un material antiferromagnético bidimensional^[16], con una zona para antiferromagnética alrededor de los K y una zona paramagnética a que se extiende hasta llegar a temperaturas relativamente altas.

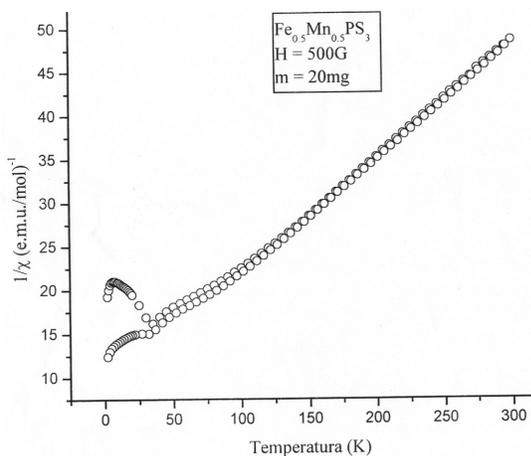


Figura 71.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para

el compuesto mixto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$

En la figura 72 se muestra la comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 500G para el compuesto $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$, que muestra un comportamiento antiferromagnético similar al de la compuesto mixto $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ sin intercalar, sólo con alguna pequeña diferencia entre la gráfica resultante del enfriamiento en ausencia decampo y el enfriamiento en presencia de campo, este comportamiento se debe en parte a la carga electrostática de la especie huésped, pues ésta permite que la intercalación sea un proceso más homogéneo, provocando que las lagunas se distribuyan homogéneamente, dando lugar así a la formación de secciones donde el arreglo de los momentos de espín sea parecido al inicial en el compuesto mixto.

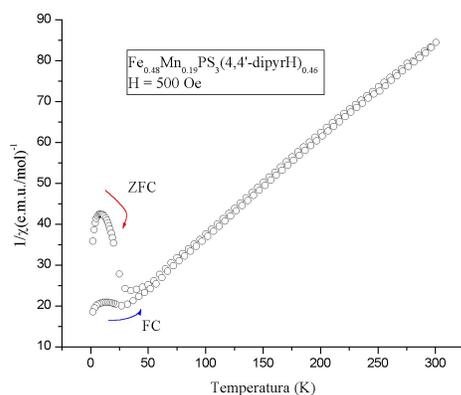


Figura 72.- Gráfica de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.4}$

En la figura 73 se observa el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético para el mismo compuesto, en ella se muestra un comportamiento paramagnético simple, lo cual confirma su ordenamiento antiferromagnético.

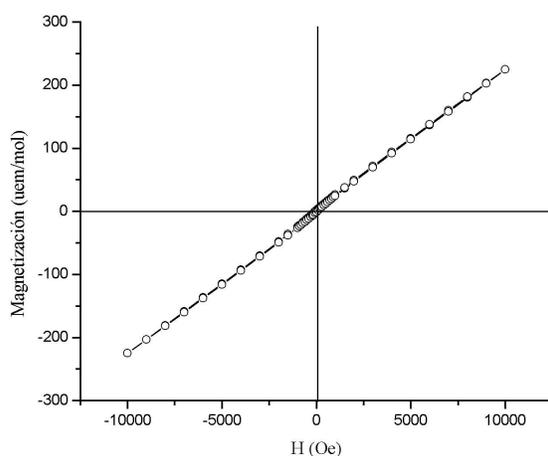


Figura 73.- Gráfica magnetización en función del campo magnético para $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$

9 Conclusiones

- A partir de los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, análisis elemental y difracción de rayos X, se puede concluir que se sintetizaron los compuestos de intercalación $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.43}$, $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipiridinio})_{0.43}$, $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.28}\text{PS}_3(\text{piridinio})_{0.32}$, $\text{Fe}_{0.47}\text{Mn}_{0.33}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}$ y $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipiridinio})_{0.46}$.
- Las espectroscopías infrarroja y de Mössbauer muestran que los compuestos de intercalación obtenidos presentan *lagunas metálicas* como producto del intercambio de iones.
- Al presentar los compuestos de intercalación en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ espectros de Mössbauer muy parecidos entre sí y con $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ se observa que la distribución de iones Fe^{+2} y Mn^{+2} en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$ es homogénea, lo cual aunado a la mayor facilidad de los iones Mn^{+2} para abandonar la estructura cristalina provocan que el ambiente químico alrededor de los iones Fe^{+2} en los compuestos de intercalación sea muy parecido al de $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$.
- Los estudios de mediciones de propiedades magnéticas muestran que FePS_3 , $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PS}_3$, $\text{Fe}_{0.84}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.43}$ $\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.19}\text{PS}_3(4,4'\text{-dipyrH})_{0.46}$ presentan ordenamiento antiferromagnético.
 - En el caso del compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.78}\text{PS}_3(4\text{-}\phi\text{pyrH}^+)_{0.43}$ el intercambio iónico provocó la aparición de secciones de las láminas cuyos momentos de espín magnético muestran un ordenamiento ligeramente ferromagnético, que interactúan con secciones vecinas cuyos momentos de espín presentan ordenamiento antiferromagnético, lo que provoca que a temperaturas menores a la T_N aparezca el fenómeno de “intercambio bias”.

10.-Apéndice Técnicas empleadas

10.1 Espectroscopia Infrarroja

En la espectroscopia infrarroja se identifican las bandas asociadas con los modos normales de vibración de los grupos funcionales que presentan momentos dipolo. La muestra se coloca frente a un haz de luz infrarroja que ha pasado por un monocromador para ser desdoblado haciendo pasar una parte del haz por la muestra y la otra por aire a fin de tomar el aire circundante como referencia, un termopar sirve como detector, que está conectado a un registrador, que genera un espectro^[46] como se observa en la figura 10.1 :

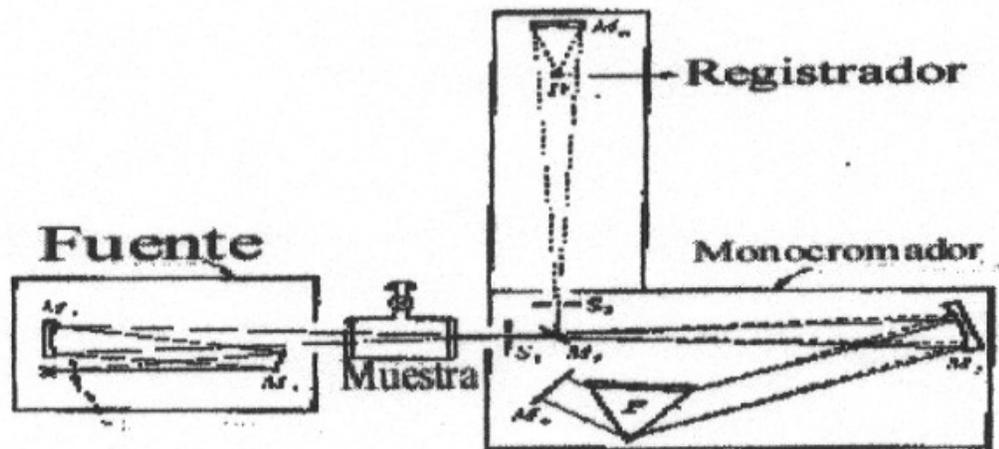


Figura 10.1 Espectrometro de infrarrojo^[45]

10.2 Difracción de rayos X

Un haz de rayos X incide sobre una muestra sólida, como ocurre con toda irradiación de luz, ésta atraviesa la muestra o se refleja, pero una parte de la radiación no se refleja, sino que se difracta, es decir que chocan contra componentes de la superficie modificando su trayectoria. Laue propuso en 1912 que, al tener los rayos X longitudes de onda muy pequeñas, los rayos X podrían ser difractados por átomos puesto que las longitudes de onda serían similares a las distancias interatómicas. Mediante la difracción de rayos X se identifican las distancias interplanares mediante la ley de Bragg (ecuación 10.2.1). En el método de polvos la muestra se coloca frente a una fuente de rayos X, ésta misma se mueve en intervalos controlados, que se pueden registrar en una gráfica de intensidad en función del cambio de posición angular ^[54] (2θ).

$$\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (10.2.1)$$

10.3 Absorción atómica

El método de la absorción atómica se basa en la irradiación de luz a una frecuencia característica sobre una muestra de átomos en estado basal y fase vapor; los átomos en estado basal pueden absorber una frecuencia resonante llegando así a un nivel excitado, al regresar a su nivel original reemiten energía a la misma frecuencia, la cual es detectada como se muestra en la figura 10.2:

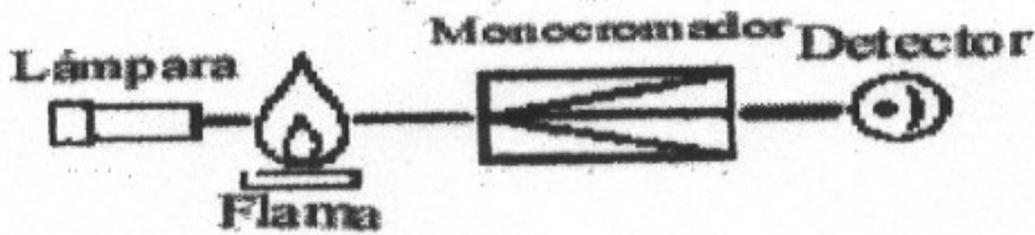
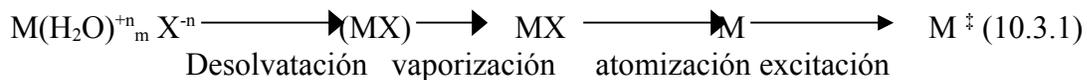


Figura 10.2.- Diagrama de absorción atómica^[57]

De manera general la muestra a analizar se alimenta ya disuelta en el aspersor que coloca en contacto la disolución con la flama, provocando primero la evaporación del disolvente y la reducción o la oxidación de los iones presentes en la muestra a fin de obtener átomos en estado basal (ecuación 10.3.1). Simultáneamente la lámpara irradia luz a la frecuencia característica necesaria para alcanzar un máximo de absorbancia del elemento que se necesita cuantificar, posteriormente la emisión se hace pasar por un monocromador, que sirve para amplificar la señal y eliminar interferencias, finalmente la señal pasa por el detector y de ahí se obtiene una lectura que se puede asociar con la concentración según la ley de Lambert-Beer.



A nivel cuantitativo se procede a construir una curva patrón tomando la absorbancia en función de la concentración, para ello se emplean disoluciones patrón de concentraciones conocidas a fin de establecer una función lineal que comience en el origen ($A = mC$), una vez establecida la curva patrón se procede a medir las absorbancias de las muestras, a fin de establecer sus concentraciones mediante interpolación con respecto a las disoluciones patrón^[57].

10.4 Emisión de plasma

El caso inverso de la absorción atómica es el de la emisión de plasma, en él la muestra en disolución se asperja nebulizándola dentro de una flama de plasma, la que se encuentra a temperaturas extremadamente altas, de tal manera que las especies cuyas concentraciones se quieren determinar se desolvatan, se reducen u oxidan según el caso, y se vuelven a ionizar ya en estados excitados, cuando vuelven a sus estados iniciales los átomos o iones emiten radiaciones que pasan por monocromadores como se muestra en la figura 10.3, para posteriormente ser registrados en función de sus concentraciones mediante la ley de Lambert-Beer. Para la determinación cuantitativa se procede de manera similar a como se hace para la determinación por absorción atómica, mediante el uso de disoluciones patrón de concentraciones conocidas, cuyas intensidades permitan conocer las concentraciones por interpolación^[57,58].

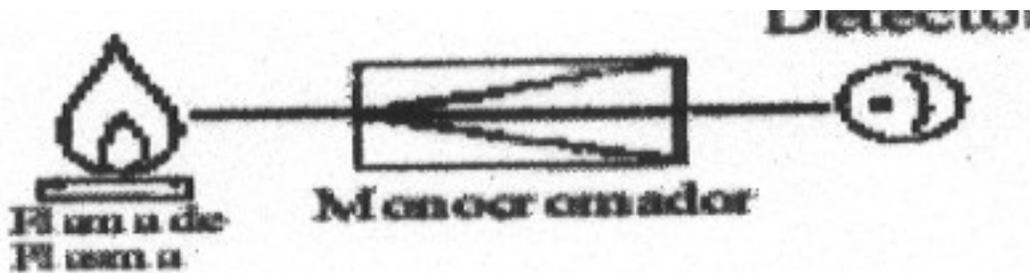
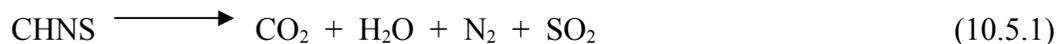


Figura 10.3.- Emisión de plasma^[57]

10.5 Determinación CHNS

Para determinar se utilizó un analizador Perkin-Elmer PE 2400 serie II las cantidades de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se oxida la materia orgánica al llevarse la muestra a un horno a 975°C en una atmósfera de oxígeno haciendo pasar los gases resultantes de la combustión (ec.12)^[55] a través de distintos reactivos dispuestos en la columna por la que se despresurizan al ser arrastrados por helio, para determinarse como función de sus respectivas conductividades térmicas. La columna está compuesta por capas sucesivas de platino soportado en carbón activado, una mezcla de óxidos de tungsteno y titanio y una capa de cobre en estado basal, cada una de ellas separadas por fibra de cuarzo.



En un principio el analizador elemental se lleva a su temperatura de operación (975°C para el horno de combustión), al estabilizarse se permite pasar un flujo de aire a fin de que se determinen las lecturas de helio (ZR), carbono (CR), hidrógeno (HR), nitrógeno (NR) y azufre (SR) presentes en el aire circundante, repitiéndose el proceso algunas veces más, a fin de que de las lecturas resultantes se obtengan los llamados blancos de cada elemento, que se definen como[61]:

Blanco de Nitrógeno NB = NR - ZR
 Blanco de Carbono CB = CR - ZR
 Blanco de Hidrógeno HB = HR - CR
 Blanco de Azufre SB = SR - HR

Una vez establecidos los blancos por elemento se añaden muestras de peso conocido de cistina, que se emplea para calibrar el analizador, a fin de establecer los factores de corrección o factores K de cada elemento como se muestra en las ecuaciones 10.5.2 a 10.5.5:

$$\text{NKF} = \frac{[(\text{NR}-\text{ZR})-\text{NB}] * 100}{\text{sw} * \text{VT}_n\%} \quad (10.5.2)$$

Donde :

NKF = factor K de nitrógeno
 NB = Blanco de nitrógeno
 sw = peso de la muestra en microgramos
 VT_N% = valor teórico porcentual de nitrógeno en cistina

Posteriormente se procesa la información para obtener el siguiente valor de factor de corrección o factor K:

$$\text{CKF} = \frac{[(\text{CR}-\text{NR})] - \text{CB} * 100}{\text{sw} * \text{VT}_c\%} \quad (10.5.3)$$

Donde:

CKF = factor K de carbono
 VT_c% = valor teórico porcentual de carbono en cistina

$$\text{HKF} = \frac{[(\text{HR}) - \text{CR}] - \text{HB}] * 100}{\text{sw} * \text{VT}_H\%} \quad (10.5.4)$$

Donde:

HKF = factor K de hidrógeno
 VT_H% = valor teórico porcentual en cistina

$$\text{SKF} = \frac{[(\text{SR} - \text{HR}) - \text{SB}] * 100}{\text{sw} * \text{VT}_S\%} \quad (10.5.5)$$

Donde:

SKF = factor K de azufre
 VT_S% = valor teórico porcentual de azufre en cistina

Una vez obtenidos los factores de corrección los porcentajes de cada elemento en las muestras problema se obtiene a partir de las ecuaciones 10.5.6 a 10.5.9:

$$\%N = \frac{[(\text{NR} - \text{ZR}) - \text{NB}] * 100}{\text{sw} * \text{NKF}} \quad (10.5.6)$$

$$\%C = \frac{[(\text{CR} - \text{NR}) - \text{CB}] * 100}{\text{sw} * \text{CKF}} \quad (10.5.7)$$

$$\%H = \frac{[(\text{HR} - \text{NR}) - \text{HB}] * 100}{\text{sw} * \text{HKF}} \quad (10.5.8)$$

$$\%S = \frac{[(\text{SR} - \text{HR}) - \text{SB}] * 100}{\text{sw} * \text{SKF}} \quad (10.5.9)$$

10.6 Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia de Mössbauer se basa en la absorción resonante de radiación γ libre de retroceso proveniente de un núcleo radiactivo, que es absorbida por otro núcleo similar, el que a su vez se excita, produciendo radiación γ , cuya intensidad se mide en función de la velocidad con la que la fuente se aleja y se acerca. Las especies que se utilizan para la espectroscopia de Mössbauer son el estaño (^{119}Sn) y el hierro (^{57}Fe)(figura 10.4)^[59,60].

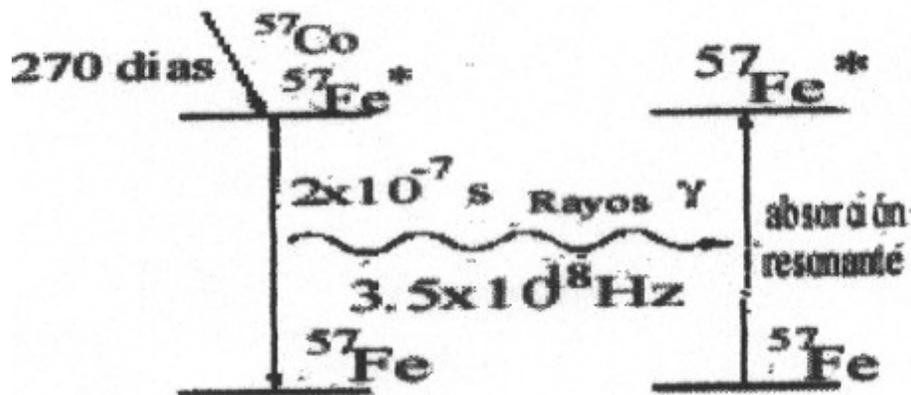


Figura 10.4 Efecto Mössbauer^[58]

Los fotones procedentes del decaimiento del radionuclido llevan una magnitud de momento lineal significativo ($h\nu/c$), al emitirse los fotones que poseen energía muy elevada, lo cual provoca un retroceso que puede afectar la frecuencia de los fotones absorbidos como consecuencia del desplazamiento Doppler, para evitar que el desplazamiento Doppler produzca señales traslapadas en el espectro de Mössbauer se recurre en primero lugar al desplazamiento de la fuente radioactiva a fin de controlar el efecto Doppler, y en segundo lugar la radiación es emitida desde una fuente sólida a una muestra también sólida, o bien una disolución congelada, pues las estructuras cristalinas absorben el momento lineal distribuyéndolo en toda su estructura cristalina produciendo así el llamado efecto Mössbauer^[59,60] (figura 10.4).

La fuente de rayos γ es una película delgada de aleación de rodio que contiene ^{57}Co , frente a ella la muestra se coloca en forma de película, detrás de la que se coloca un contador. La absorción resonante se produce cuando los niveles de energía nuclear de la fuente y los de la muestra coinciden (resonancia).

El espectro de Mössbauer presenta básicamente las zonas resonantes y no resonantes que se muestran en la figura 10.5, en ella se observa que el espectro se forma al medirse la absorción resonante en función de la velocidad con la que se desplaza la fuente.

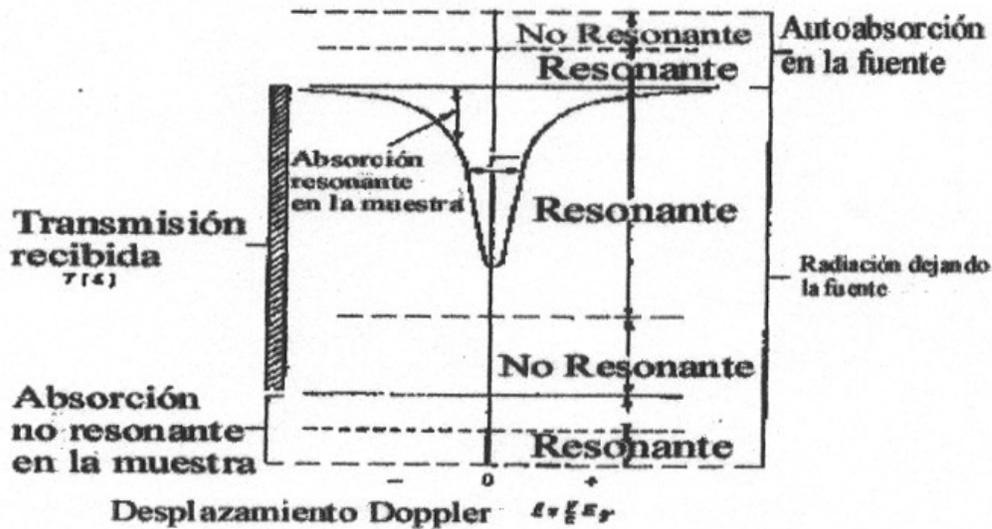


Figura 10.5 Espectro Mössbauer característico^[58]

Se observa que la magnitud de la velocidad puede ser positiva o negativa, esto se debe a que las velocidades negativas son aquellas a las que se aleja la fuente de la muestra, las positivas indican, en cambio, que las absorciones resonantes que ocurren al acercarse la fuente. La absorción resonante a velocidades positivas indica que la separación de niveles de $^{57}\text{Fe}^* - ^{57}\text{Fe}$ es mayor en la muestra que en la fuente.

En la espectroscopia de Mössbauer se consideran importantes dos parámetros: el desplazamiento isómero y el desdoblamiento cuadrupolar (fig 10.6). El cambio en la posición de la resonancia se conoce como desplazamiento isómero. Entre el estado basal ^{57}Fe y el $^{57}\text{Fe}^*$ existe una pequeña, pero significativa diferencia de radio nuclear, esto afecta la interacción electrostática con los electrones alrededor. El núcleo $^{57}\text{Fe}^*$ es menor que el núcleo en estado basal ^{57}Fe , esto afecta a los electrones s cambiando la energía en el núcleo en una cantidad proporcional a la diferencia de radios y a la densidad electrónica en los núcleos de la fuente y de la muestra, que pueden estar en ambientes químicos distintos, por lo que el desplazamiento isómero proporciona información acerca de la contribución de los orbitales s a la densidad electrónica del núcleo, sirviendo principalmente para determinar la valencia del ión o el elemento presente.

El desdoblamiento cuadrupolar se da en aquellos casos (como el de ^{57}Fe) en los que los espines nucleares cambian entre el estado basal y el excitado, por ejemplo $^{57}\text{Fe} = 1/2$ y $^{57}\text{Fe}^* = 3/2$, esto indica un cambio en la distribución de carga en el núcleo, pues en el ^{57}Fe presenta una distribución esférica de carga, mientras el $^{57}\text{Fe}^*$ muestra una distribución concentrada en sus polos, así el desplazamiento cuadrupolar proporciona información acerca de la simetría en la distribución electrónica alrededor del núcleo activo, dando información acerca del ambiente químico alrededor de los núcleos de hierro^[55].

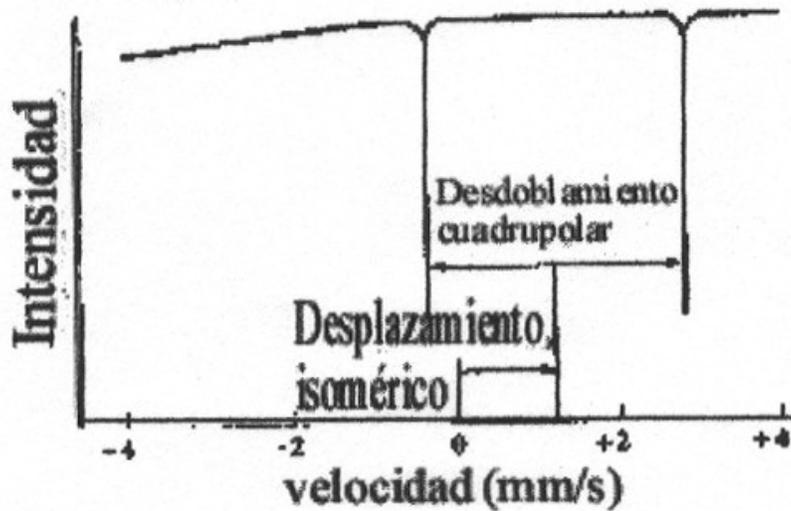


Figura 10.6.- Espectro Mössbauer del FeSO_4 ^[54]

10.7 Mediciones magnéticas

Las propiedades magnéticas se midieron en un Dispositivo de Interferencia Superconductor Cuántica (SQUID por sus siglas en inglés), el cual consta esencialmente de un sistema de detección superconductor, que consiste de dos solenoides detectores, uno inferior y otro superior (figura 10.7), la muestra se suspende para introducirse en una cámara con un campo magnético inducido de magnitud conocida paralelo al eje de los detectores.

El funcionamiento del SQUID depende de los cambios en el flujo magnético, que se detectan en el sistema de detección superconductor, el flujo que pasa a través del sistema de detección se cuantiza y se conserva. El cambio de flujo causado por la inserción de la muestra en el detector superior induce una corriente persistente cuyo flujo asociado cancela el cambio. El resultado es un cambio nulo del flujo a través de todo el circuito con un cambio asociado en el flujo local del detector SQUID, que consta de un anillo superconductor que cierra mediante una junta débil llamada junta de Josephson para mantener el estado de superconducción.

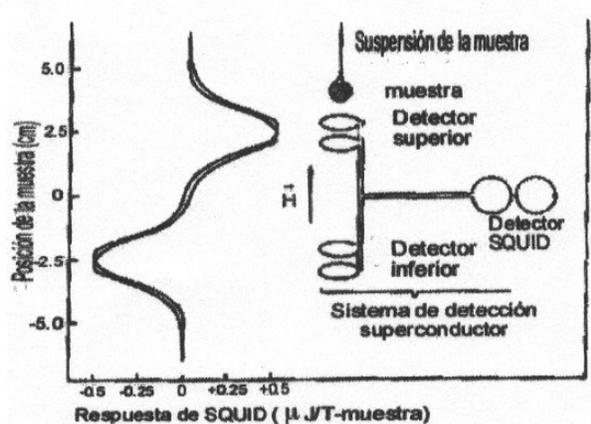


Figura 10.- Diagrama de SQUID^[62]

El cambio de flujo magnético local es directamente proporcional a la imantación de la muestra. El dispositivo puede medir la imantación de muestras a diferentes temperaturas, pues puede enfriarse mediante el flujo de helio líquido, con lo que pueden observarse los comportamientos magnéticos a bajas temperaturas^[63].

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Inorganic Materials, Bruce, D. W., O'Hare, D., (Ed), 2nd Ed. John Wiley & Sons, Chichester, (1997): Inorganic intercalation compounds, O'Hare, D., cap. 4 [172-254].
- 2.- Manriquez, J.M., Yee, G.T., McLean, R.S., Epstein, A.J., Miller, J.S., *Science*, 252, [1415-7], (1991).
- 3.- Clement, R., Lomas, L., Audiere, J.P., *Chem. Mater.*, **2**, 6, [641-3], (1990).
- 4.- Intercalation Chemistry, Whittingham, M.S., Jacobson, A.J., (Ed.), Academic Press, New York, (1982):(1) Intercalation Chemistry: An introduction, Whittingham, M.S., cap. 1 [1 18]; (2) Intercalation Chemistry of metal phosphorus trichalcogenides, Johnson, J.W., cap. 8 [267-83].
- 5.- Solid State Chemistry, Cheetham, A.K., Day, P., (Ed), **2** Compunds, Clarendon Press, Oxford, (1992): (1) Intercalation reactions of layered compounds, Jacobson, A.J., cap. 6 [182-233].
- 6.- Selig, H., Ebert, B.L., *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.*, **23**, [281-327], (1980).
- 7.- Schöllhorn, R., *Physica*, **99B**, [89-99], (1980).
- 8.- Brec, R., *Solid State Ionics*, **22**, [3-30], (1986).
- 9.- Klingen, W., Ott, R., Hahn, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396**, [271-8], (1973).
- 10.- Klingen, W., Eulenberger, G., Hahn, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **401**, [97- 112], (1973).
- 11.- Taylor, B., Steger, J., Wold, A., Kostiner, E., *Inorg. Chem.*, **13**, 11 [2719- 21], (1974).
- 12.- Nitsche, R., Wild, P., *Mater. Res. Bull.*, **5**, 6, [419], (1970).
- 13.- Ouvrard, G., Brec, R., Rouxel, J., *Mater. Res. Bull.*, **20**, [1181-9], (1985).
- 14.- Rao, R.R., Raychaudhuri, A.K., *J. Phys. Chem. Solids* , **53**, 4, [577-83], (1992).
- 15.- Odile, J.P., Steger, J.J., Wold, A., *Inorg. Chem.*, **14**, 10, (1975)
- 16.- Manriquez, V., Barahona, P., Peña, O., *Mat. Res. Bull.*, **35**, [1889-95], (2000).
- 17.- Bhowmick, A., Bal, B., Ganguly, S., Bhattacharya, M., Kundu, M.L., *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 10, [1279-84], (1992).
- 18.- Rao, R.R., Raychaudhuri, A.K., *J. Phys. Chem. Solids* , **53**, 7, [949-58], (1992).
- 19.- Joy, P.A., Vasudevan, S., *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 3, [343-8], (1993).
- 20.- Votinsky, J., Benes, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **56**, [2859-2869], (1991).
- 21.- Evans, J.S.O., O'Hare, D., *Adv. Mater.*, **6**, 9, [646-8], (1994).

- 22.- Lerf, A., Schöllhorn, R., *Inorg. Chem.*, **16**, 11, [2950-6], (1977).
- 23.- Brec, R., Schleich, D.M., Ouvrard, G., Louisy, A., Rouxel, J., *Inorg. Chem.*, **18**, 7, [1814-18], (1979).
- 24.- Khumalo, F.S., Hughes, H.P., *Phys. Rev. B*, **23**, 10, [5375-83], (1981).
- 25.- Goates, J.B., Lifshitz, E., Francis, A.H., *Inorg. Chem.*, **20**, 9, [3019-23], (1981).
- 26.- Piacentini, M., Khumalo, F.S., Olson, C.G., Anderegg, J.W., Lynch, D.W., *Chem. Phys.*, **65**, [289-304], (1982).
- 27.- Piacentini, M., Khumalo, F.S., Olson, C.G., Anderegg, J.W., Lynch, D.W., *Chem. Phys.*, **72**, [61-71], (1982).
- 28.- Piacentini, M., Grasso, V., Santangelo, S., Fanfoni, M., Modesti, Savoia, A., *Nuovo Cim.*, **4**, 5, [444-52], (1984).
- 29.- Whangbo, M.H., Brec, R., Rouxel, J., *Inorg. Chem.*, **24**, 15, [2459-61], (1985).
- 30.- Grasso, V., Santangelo, S., Piacentini, M., *Solid State Ionics*, **20**, [9-15], (1986).
- 31.- Ohno, Y., Hiramata, K., *J. Solid State Chem.*, **63**, [258-66], (1986).
- 32.- Aruchamy, A., Berger, H., Levy, F., *J. Solid State Chem.*, **72**, [316-23], (1988).
- 33.- Grasso, V., Neri, F., Silipigni, L., Piacentini, M., *Phys. Rev. B*, **40**, 8, [5529-34], (1989).
- 34.- Puppini, E., Scagliotti, M., Chemelli, C., *Solid State Comm.*, **78**, 10, [905-8], (1991).
- 35.- Joy, P.A., Vasudevan, S., *Phys. Rev. B*, **46**, 9, [5134-41], (1992).
- 36.- Won-Kook, C., Kneedler, E., Kevan, S.D., *Phys. Rev. B*, **50**, [15276-86], (1994).
- 37.- Le Flem, G., Brec, R., Ouvrard, G., Louisy, A., Segransan, P., *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 5, [455-61], (1982).
- 38.- Kurosawa, K., Saito, S., Yamauchi, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 11, [3919-26], (1983).
- 39.- Joy, P.A.; Vasudevan, S., *Phys. Rev. B*, **46**, 9, [5425-33], (1992).
- 40.- Le Méhauté, A., Ouvrard, G., Brec, R., Rouxel, J., *Mat. Res. Bull.*, **12**, 12, [1191-7], (1977).
- 41.- Clément, R., Green, M.L.H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **10**, [1566-8], (1979).
- 42.- Clément, R., Doeuff, M., Gledel, C., *J. Chim. Phys. Biol.*, **85**, 11/12, [1053-6], (1985).
- 43.- Léaustic, A., Rivière, E., Clément, R., Manova, E., Mitov, I., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 23, [4833-

8], (1999).

44.- Joy, P.A., Vasudevan, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 20, [7792-7801], (1992).

45.- Principios básicos de espectroscopia, Chang, R., Editorial AC, Madrid (1973) Cap 5 Espectroscopia de Mössbauer [95-108]; cap 8 Espectroscopia infrarroja y Raman [156-95].

46.- Mathey, Y., Clement, R., Sourisseau, C., Lucazeau, G., *Inorg. Chem.*, **19**, 9, [2773-9], (1980).

47.- Sourisseau, C., Forgerit, J.P., Mathey, Y., *J. Solid State Chem.*, **49**, [134-49], (1983).

48.- Kliche, G., *J. Solid State Chem.*, **51**, [118-26], (1984).

49.- Cook, D., *Can. J. Chem.*, **39**, [2009-24], (1961).

50.- Iogansen, A.V., Kiselev, S.A., Rassadin, B.V., Samoilenko, A.A., *J. Struc. Chem*, **17**, [546-52], (1976)

51.- Bayari, S., Topaçlı, A., Aydinli, A., *Spectroscopy Letters*, **27**, 9, [1083-96], (1994).

52.- Topaçlı, A., Akyüz, S., *Spectrochim Acta*, **51**, 4, [633-41], (1995).

53.- Taylor, B.E., Steger, J., Wold, A., *J. Solid State Chem.* **7**, [461-7], (1973).

54.- Fisicoquímica, Atkins, P.W., Addison-Wesley Iberoamericana, (1986), Cap 23 Determinación de la estructura molecular: Técnicas de difracción, [639-71].

55.- PE 2400 series II CHNS/O analyzer, user's manual, Perkin Elmer Inc., (1996), cap 11 Calculations [11.1-11.10]

56.- Atomic-absorption spectroscopy, Ramírez-Muñoz, J., Elsevier, (1968), Cap 5 Theory, [29-46].

57.- Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Boss, C.B., Fredeen, K.J., Perkin Elmer (1989), cap1 An overview of elemental analysis via atomic spectroscopy techniques.

58.- Mössbauer Spectroscopy, Vértes, A., Korecz, L., Burger, K., Elsevier, Budapest, (1979), Cap I, The physical bases of Mössbauer spectroscopy [13-106]

59.- Fatseas, G.A., Goodenough, J.B., *J. Solid State Chem*, **33**, [219-32], (1980)

60.- Sakai, H., Ukita, R., Machida, N., Shigematsu, T., *Bull. Chem. Soc.*, **72**, 10, [2249-52], (1999).

61.- Sakai, H., Yamazaki, T., Shigematsu, T., Nakashima, S., Hinomura, T., Nasu, S., *Chem. Lett.*, [1101-2], (1997).

62.- Day, E.P., Kent, T.A., Lindahl, P.A., Münck, E., Orme-Johnson, W.H., Roder, H., Roy, A., *Biophys. J.*, **52**, [837-53], (1987).

- 63.- Whittingham, M.S., *Mat. Res. Bull.*, **13**, 8, [775-82], (1978).
- 64.- Léaustic, A., Audiere, J.P., Cointereau, D., Clément, R., Lomas, L., Varret, F., Constant Machado, H., *Chem. Mater.*, **8**, 8, [1954-61], (1996).
- 65.- Joy, P.A., Vasudevan, S., *Chem. Mater.*, **5**, 8, [1182-91], (1993).
- 66.- Qin, J., Yang, C., Yakushi, K., Nakazawa, Y., Ichimura, K., *Solid State Commun.*, **100**, 6, [427-31], (1996).
- 67.- Fatseas, G.A., Evain, G., Ouvrard, G., Brec, R., Whangbo, M.H., *Phys. Rev.*, **35**, 7, [3082-86], (1987).
- 68.- Colombet, P., Ouvrard, G., Antson, O., Brec, R., *J. Magn. & Magn. Mat.*, **71**, [100-10], (1987).
- 69.- Karitzki, A.R., Ambler, A.P., *Physical methods in heterocyclic Chemistry*, 1, [274-83], (1963).
- 70.- *Elementos de estereoquímica*, Eliel, E.L., Ed. Limusa, México, (1975), [53-6].
- 71.- Nogués, J., Schuller, I.K., *J. Magn. & Magn. Mat.*, **192**, [203-232], (1999).
- 72.- Meiklejohn, W.H., Beas, C.P., *Phys. Rev.*, **102**, 5, [1413], (1956).
- 73.- Meiklejohn, W.H., Beas, C.P., *Phys. Rev.*, **105**, 3, [904-13], (1957).
- 74.- Meiklejohn, W.H., *J. Appl. Phys.*, **33**, 3, [1328-35], (1962).
- 75.- Glazer, A.A., Potapov, A.P., Tagirov, R.I., *Sov. Phys. JETP. Lett.*, **15**, [259-60], (1972).
- 76.- Tsang, C., *J. Appl. Phys.*, **55**, 6, [2226-31], (1984).
- 77.- Kools, J.C.S., *IEEE Trans. Mag.*, **32**, 4, [3165-84], (1996).



Casa abierta al tiempo

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS DE INTERCALACION DE IONES PIRIDINIO EN $FePS_3$ y $Fe_{0.5}Mn_{0.5}PS_3$

En México, D.F. se presentaron a las 10:00 horas del día 21 del mes de OCTUBRE del año 2003 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DRA. LENA RUIZ AZUARA;
DRA. LETICIA LOMAS ROMERO Y
DR. RUBEN ARROYO MURILLO

bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de Maestro en:

CIENCIAS (QUIMICA)

JESUS ANTONIO WINGARTZ PLATA



quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

APROBAR

JESUS ANTONIO WINGARTZ PLATA
FIRMA DEL INTERESADO

REVISO

LIC. CARMEN FLORENS FABREGA T
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la Presidenta del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTA

DRA. LENA RUIZ AZUARA

VOCAL

DRA. LETICIA LOMAS ROMERO

SECRETARIO

DR. RUBEN ARROYO MURILLO