Capítulo 11

Estructura cristalina.

El paso de un conjunto de átomos que forman una molécula a un sólido formado por un gran número de átomos es posible gracias a que en el sólido los átomos ocupan sitios específicos, dentro de una red cristalina. En este capítulo estudiaremos los conceptos básicos de la estructura cristalina de los sólidos. Como en el resto de los temas que se discuten en estas notas, resultaría ilusorio pensar que se da una cobertura detallada de los temas. Por falta de espacio sólo se dicuten conceptos básicos, y cuando es posible se ilustran con ejemplos en una o dos dimensiones.

La forma de determinar de manera experimental una estructura cristalina es mediante difracción. Recordemos que estamos hablando de distancias interatómicas del orden del radio de Bohr (0.05 nm) y que por tanto la longitud de onda de la radiación debe ser comparable. Para radiación electromagnética la región del espectro corresponde a rayos x duros. Bragg fue el primero en utilizar difracción de rayos x para obtener la estructura cristalina. Para explicar la difracción de Bragg consideremos un cristal en el que los átomos ocupan planos separados una distancia d, como se muestra en la figura 11.1. Los rayos x inciden sobre el cristal formando un ángulo θ respecto *a los planos*. La diferencia en caminos ópticos de rayos reflejados por planos consecutivos es $2dsen\theta$. La condición de interferencia constructiva es que esta diferencia de caminos ópticos sea igual a un número entero de longitudes de onda, que es la condición de Bragg:

$$2dsen\theta = n\lambda \tag{11.1}$$

Del estudio de las direcciónes en las que se dan estos máximos de difracción es posible determinar de manera muy precisa la estructura del cristal. Es



Figura 11.1: Difracción de Bragg de rayos x.

importante recalcar que no hay nada que obligue a emplear rayos x para difracción cristalina. Cualquier otra radiación con longitudes de onda del orden de a_0 puede ser empleada. En este sentido los neutrones son particularmente útiles. Entre otras ventajas, los neutrones interactúan con todos los núcleos atómicos con más o menos la misma intensidad, a diferencia de los rayos x, que interactúan preferentemente con átomos con Z grande.

11.1. Red cristalina.

Una característica central de cualquier cristal es su invariancia ante traslaciones. Se define una red (algunos textos la llaman red de Bravais¹) como

¹El concepto de red de Bravais requiere una discusión detallada, que está fuera del alcance de estas notas. El lector interesado puede consultar información mucho más completa

un conjunto de puntos tales que el entorno desde uno de los puntos es idéntico al entorno que se observa desde cualquier otro punto en la red. Además, se puede definir un vector de traslación como aquél que une dos puntos de la red. En una red en tres dimensiones se pueden encontrar tres vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 no necesariamente unitarios u ortogonales, de tal manera que todos los sitios de la red, y por tanto todos los vectores de traslación, se pueden escribir como una combinación lineal $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ con n_1 , n_2 y n_3 enteros. Un punto en la red descrito por el vector \vec{r} es totalmente equivalente al punto trasladado $\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. Esto implica no solo que se trata del mismo tipo de átomo, sino que desde ese sitio la red se "ve" igual que en cualquier punto trasladado. En la Figura 11.2 se muestra una red en dos dimensiones y se indican dos vectores de una base. Las red se ve idéntica desde los puntos P y Q, que a su vez están unidos por una traslación T.

Debe notarse que para una red en particular hay más de una posibilidad para los vectores de la base. En una red cristalina en cada punto de la red se coloca un átomo o un conjunto de átomos que forman una base. La cristalografía se encarga del estudio de las redes cristalinas. Hay textos especializados en cristalografía, y la mayor parte de los libros de estado sólido tienen una sección dedicada a la clasificación de redes cristalinas (por ejemplo [3]). Aquí sólamente se darán algunos ejemplos de redes cristalinas.

Se puede definir una celda unitaria como una región del espacio (que contiene uno o más puntos de la red) y que al ser repetida cubre el espacio completo sin que haya traslape entre celdas. Cuando una celda unitaria sólo contiene un punto de la red se llama celda primitiva. Se habla de una celda convencional cuando se tiene una celda unitaria que sirve para ilustrar algunos aspectos de simetría de la red. Algunos ejemplos de celdas unitarias en dos dimensiones se encuentran en la Figura 11.3.

11.2. Empaquetamiento compacto.

Algunos de estos conceptos se pueden ejemplificar de manera directa para una red específica a partir de la siguiente discusión, que aparentemente tiene poco que ver con la estructura de un cristal. Supongamos que nos preguntamos cómo apilar (o empaquetar) esferas de la manera más compacta posible. La respuesta depende del número de dimensiones del espacio en que queremos apilar las "esferas". En una dimensión se trata de segmentos de

en el texto (avanzado) de Ashcroft y Mermin [3].





Figura 11.3: Celda unitaria, celda primitiva y celda convencional de una red en dos dimensiones.

longitud 2R, y podemos cubrir la recta entera si dejar espacios libres con estas "esferas". En dos dimensiones estamos considerando círculos de radio R y podemos hacer la siguientes construcción geométrica (figura 11.4) para obtener la geometría de máximo empaquetamiento. En el origen se traza un círculo de radio R y a una distancia 2R de su centro, digamos sobre el eje x, se coloca el centro de un segundo círculo, también de radio R. Se puede ahora trazar un tercer círculo de radio R tangente a los dos anteriores. Las coordenadas de los centros de cada círculo son $\vec{o} = (0,0), \vec{a}_1 = (2R,0)$ y $\vec{a}_2 = (R, \sqrt{3}R)$. Si ahora se colocan círculos con centro en $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ habremos empaquetado círculos de una manera eficiente en el plano. Podemos dar un significado cuantitativo a este concepto de empaquetamiento si calculamos la razón de llenado, que es el cociente del área cubierta por los círculos entre el área total del plano. Para calcularla consideramos una celda unitaria formada por los puntos \vec{o} , \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ (Fig. 11.4). En este paralelogramo cabe un círculo de radio R, y el resto es el espacio no cubierto por ningún círculo. El área del paralelogramo es $2\sqrt{3}R^2$ y el área cubierta por el círculo es πR^2 . La razón de llenado en el plano es entonces $\pi/(2\sqrt{3}) \approx 0.9069$.

Si queremos extender estos conceptos a tres dimensiones podemos pensar que tenemos un plano (el x - y) cubierto de manera compacta por una capa esferas de radio R tangentes entre sí tal y como colocamos círculoes en el plano. Podemos colocar una segunda capa de esferas haciendo que cada una de la segunda capa está en el hueco que se forma entre tres esferas de la capa inferior, por decir en el punto B de la figura 11.5. Se puede demostrar directamente que si se hace de esta manera se cubre la segunda superficie siempre y cuando se coloque el origen del nuevo plano en el punto $(R, R/\sqrt{3}, 2\sqrt{2/3R})$. Esto da lugar a dos capas (planos) con empaquetamiento óptimo. La pregunta ahora es cómo poner una tercera capa. Tenemos dos opciones: colocar una esfera directamente encima de cada esfera de la primera capa sobre el punto A, o colocarla encima del hueco que se tiene en la primera capa y en la segunda capa, sobre el punto C. Si llamamos A a la posición en el primer plano de cada esfera en la primera capa, B a la posición en el segundo plano de cada esfera en la segunda capa y C a la posición de los huecos comunes de las dos primeras capas en el tercer plano tenemos entonces que una secuencia ABAB... y otra secuencia ABCABCA...



Figura 11.4: Empaquetamiento de círculos en dos dimensiones.



Figura 11.5: Vista superior de las posiciones de esferas empaquetadas en dos planos.

11.3. Redes cristalinas.

La secuencia ABCABC... da lugar a una estructura conocida como cúbica centrada en la cara o cúbica de empaquetamiento compacto (ccp). La estudiaremos ahora con un poco más de detalle. En unidades de R los vectores (en tres dimensiones) que nos permiten generar la red son:

$$\vec{a}'_{1} = (2,0,0)$$

$$\vec{a}'_{2} = (1,\sqrt{3},0)$$

$$\vec{a}'_{3} = (1,\frac{1}{\sqrt{3}},2\sqrt{\frac{2}{3}})$$
(11.2)

Supongamos ahora que rotamos el sistema de ejes mediante la matriz

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$
(11.3)

Los vectores de la base rotada resultan

$$\vec{a}_1 = (0, \sqrt{2}, \sqrt{2})
\vec{a}_2 = (\sqrt{2}, 0, \sqrt{2})
\vec{a}_3 = (\sqrt{2}, \sqrt{2}, 0)$$
(11.4)

Ahora calculemos los puntos en la red que quedan en el primer octante (eso es, con coordenadas $x, y \neq z$ mayores o iguales que 0, y a una distancia menor o igual que $2\sqrt{6R}$. En la tabla 11.1 se presentan las coordenadas de los los puntos, los valores de los enteros $n_1, n_2 \neq n_3$ que se utilizaron para generarlos y sus distancias al origen en términos de la separación de dos esferas 2R. En la figura 11.6 se muestra las posiciones de los puntos en un cubo de lado $2\sqrt{2R}$. Los centros de las esferas en este arreglo se encuentran en los vértices del cubo y en los centros de cada una de las caras. De aquí el nombre cúbico centrado en las caras (fcc).

La secuencia de apilamiento ABABA... da lugar a una estructura periódica espacial que se conoce como hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp). El nombre es más o menos obvio al tomar en cuenta que una esfera tiene en el plano como primeros vecinos a 6 esferas (ver figura 11.7). Para



Figura 11.6: Celda convencional de red cúbica centrada en las caras.

coordenadas	n_1	n_2	n_3	d/2R	
(0, 0, 0)	0	0	0	0	
$(0,\sqrt{2},\sqrt{2})$	1	0	0	1	
$(\sqrt{2}, 0, \sqrt{2})$	0	1	0	1	
$(\sqrt{2}, \sqrt{2}, 0)$	0	0	1	1	
$(2\sqrt{2}, 0, 0)$	-1	1	1	$\sqrt{2}$	
$(0, 2\sqrt{2}, 0)$	1	-1	1	$\sqrt{2}$	
$(0, 0, 2\sqrt{2})$	1	1	-1	$\sqrt{2}$	
$(2\sqrt{2},\sqrt{2},\sqrt{2})$	0	1	1	$\sqrt{3}$	
$(\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, \sqrt{2})$	1	0	1	$\sqrt{3}$	
$(\sqrt{2},\sqrt{2},2\sqrt{2})$	1	1	0	$\sqrt{3}$	
$(0, 2\sqrt{2}, 2\sqrt{2})$	2	0	0	2	
$(2\sqrt{2}, 0, 2\sqrt{2})$	0	2	0	2	
$(2\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, 0)$	0	0	2	2	
$(2\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, 2\sqrt{2})$	1	1	1	$\sqrt{6}$	

Tabla 11.1: Coordenadas de los puntos en la red rotada de empaquetamiento cúbico compacto.

describirla como una red cristalina empleamos los vectores (nuevamente, en unidades de R)

$$\vec{a}_{1} = (2, 0, 0)$$

$$\vec{a}_{2} = (1, \sqrt{3}, 0)$$

$$\vec{a}_{3} = (0, 0, 4\sqrt{\frac{2}{3}})$$
(11.5)

y colocamos en cada punto de la red una base de *dos esferas* colocadas en los puntos

$$\vec{P} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \tag{11.6}$$

 $\vec{P} + \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 2\sqrt{\frac{2}{3}}\right)$ (11.7)

Por ejemplo, al tomar los enteros con $n_3 = 0$ se generan juntas las capas A y B, y al desplazarlas verticalmente se genera la red cristalina.

Una buena pregunta ahora es qué tiene que ver el apilamiento de esferas minimizando el espacio libre con la estructura de un sólido. La respuesta es



Figura 11.7: Celda convencional de red hexagonal y red hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp).

que la naturaleza al formar sólidos parece preferir este empaquetamiento. Por ejemplo, la mayor parte de los sólido elementales (esto es, formados por un solo tipo de átomos) lo hacen en alguna de estas dos estructuras (hcp o ccc).

Es importante señalar que como consecuencia de la simetría ante traslaciones también se introducen como elementos de simetría ejes de rotación, planos de reflexión o puntos de inversión. Así por ejemplo, un eje perpendicular a los planos y que pasa por el centro de cualquier esfera es un eje de simetría bajo rotaciones de $2\pi/3$. Una red de Bravais entonces es invariante ante traslaciones y ante operaciones de simetría puntuales (rotaciones, reflexiones o inversiones). Esto limita el número posible de redes de Bravais a catorce. No las discutiremos aquí. Alguien interesado las puede estudiar en, por ejemplo, el texto de Ashcroft y Mermin [3]. Sólo mencionaremos dos estructuras más, de gran utilidad.

La primera es la cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En este caso tomamos un cubo de arista a y colocamos puntos de la red en los vértices y en el centro del cubo, como se muestra en la figura 11.8. Los vectores de la base en este caso son, en términos de la longitud de la arista del cubo a

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ (11.8) \end{pmatrix}$$

Se puede demostrar que con estos vectores se pueden generar mediante traslaciones enteras todos los demás puntos de la red cristalina. En uno de los ejercicios se demuestra que el empaquetamiento en esta red no es tan eficiente como en la red fcc.

La última estructura que describiremos aquí es la del diamante. Consideremos la estructura fcc a la que agregamos un punto sobre la diagonal, a una cuarta parte de la distancia al vértice opuesto (figura 11.9). Este punto tiene cuatro primeros vecinos (en el origen y en las tres caras adyacentes del cubo) en los vértices de un tetraedro regular. Recordamos que la hibridización sp^3 orienta los orbitales en las direcciones de estos vértices. Por consiguiente la estructura de diamante favorece la formación de estos enlaces dirigidos.







Figura 11.9: Red de diamante.



Figura 11.10: Celda de Wigner-Seitz en dos dimensiones.

11.4. Celda de Wigner-Seitz.

Consideremos un punto \vec{P} en una red cristalina. Se define la celda de Wigner-Seitz como el conjunto de puntos en el espacio que quedan más cerca de \vec{P} que de cualquier otro punto en la red. Su construcción puede ser ilustrada en dos dimensiones, como se muestra en la figura 11.10. Desde el punto \vec{P} trazamos segmentos de rectas a todos sus vecinos cercanos (líneas punteadas azules). Trazamos luego rectas perpendiculares a las anteriores que pasen por el punto medio de cada segmento (líneas de guiones rojas). La celda de Wigner-Seitz es entonces la región encerrada por el polígono mostrado en segmentos sólidos en negro.

La construcción de la celda de Wigner-Seitz en tres dimensiones es similar. En este caso se trazan desde un punto de la red (por decir el origen) segmentos de recta a sus primeros vecinos, a sus segundos vecinos, etc. Se trazan luego los planos perpendiculares a estos segmentos y que pasan por sus puntos medios. La celda de Wigner-Seitz está encerrada por el poliedro formado por la intersección de los planos más cercanos al punto original. En la figura 11.11 se muestra una parte del proceso de construcción para una red cúbica centrada en el cuerpo. Se muestran dos de los segmentos y los dos planos bisectores.

En la figura 11.12 se muestra la celda de Wigner-Seitz para la red cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Los planos bisectores de los segmentos a los seis vértices del cubo (primeros vecinos) dan lugar a caras hexagonales. Los planos bisectores a los centros de los cubos contiguos (segundos vecinos) resultan en las caras cuadradas.

La celda de Wigner-Seitz para la red cúbica centrada en la cara (fcc) se muestra en la figura 11.13. Se muestran los planos xy, yz y zx, cada uno con cuatro puntos de la red que corresponden a los centros de las caras del cubo, dando un total de doce primeros vecinos del punto en el origen. Para la celda de Wigner-Seitz sólo contribuyen los planos bisectores de los segmentos a cada uno de estos doce primeros vecinos El poliedro resultante tiene doce caras en forma de rombo.

11.5. Espacio Recíproco.

Un concepto de gran utilidad en el estudio de los sólidos es el del espacio recíproco. Para introducirlo nos planteamos la siguiente pregunta: ¿dados los vectores de base para una red cristalina $\vec{a}_1, \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$ cómo construimos vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2 \neq \vec{b}_3$ de tal manera que se satisfagan las relaciones $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$? La construcción de estos vectores es directa. Están dados por



Estos vectores se encuentran ahora en un espacio que se conoce como el espacio recíproco. Recordemos que cada vector base del espacio original tiene unidades de longitud. Por tanto los vectores \vec{b}_i en el espacio recíproco tienen

r







Figura 11.12: Celda de Wigner-Seitz para la red bcc.







11.5. ESPACIO RECÍPROCO.

unidades de inverso de longitud. Se puede demostrar que los vectores de la forma

$$m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \tag{11.10}$$

con m_1 , m_2 y m_3 enteros forman una red cristalina que se conoce como red recíproca. A cada estructura cristalina se le asocian dos redes: la red cristalina y la red recíproca. De las expresiones 11.9 los vectores de la base recíproca de una red fcc están dados por

$$\vec{b}_{1} = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)$$

$$\vec{b}_{2} = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)$$

$$\vec{b}_{3} = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$$
(11.11)

y son proporcionales a los vectores base de la red bcc. Por tanto las redes bcc y fcc son mutuamente recíprocas.

La utilidad de la red recíproca se pone en evidencia cuando evaluamos una propiedad del cristal. Supongamos que tenemos una función escalar $f(\vec{r})$ que depende de la posición del punto \vec{r} en la red. La función debe ser invariante ante traslaciones en la red cristalina. Esto es, se debe satisfacer:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) = f(\vec{r} + \vec{T})$$
(11.12)

Sabemos que en una dimensión una función periódica de período a se puede escribir como un desarrollo en serie de Fourier

$$f(x) = \sum_{m} A_m \exp(i2m\pi \frac{x}{a})$$
(11.13)

donde para que la función sea real los coeficientes deben satisfacer $A_{-m}^* = A_m$. En tres dimensiones nos preguntamos cómo hacer la expansión en serie de Fourier, esto es, para qué vectores \vec{K} la función

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$$
(11.14)

es periódica con el período de la red cristalina. Calculamos

$$f(\vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{T})]$$

=
$$\sum_{\vec{K}} A_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{T}) (11.15)$$

y para que el miembro derecho sea $f(\vec{r})$ se necesita que

$$\exp(i\vec{K}\cdot\vec{T}) = \exp[i\vec{K}\cdot(n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3)] = 1$$
(11.16)

Si $\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ es un vector en el espacio recíproco se satisface esta relación. Por tanto los vectores que aparecen en el análisis de Fourier de una función periódica son vectores de la red recíproca.

Como veremos más adelante la celda de Wigner-Seitz en la red recíproca es de gran utilidad y recibe el nombre de primera zona de Brillouin. De la discusión anterior es claro que el volumen de la primera zona de Brillouin es

$$V_{\vec{k}} = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 \tag{11.17}$$

La red recíproca también es de gran utilidad para describir planos en un cristal. Para empezar, sabemos que tres puntos no colineales en la red directa determinan un plano. Este plano, además, contiene un número infinito de puntos de la red directa. También se puede demostrar que la normal a este plano es paralela a un conjunto de vectores en la red recíproca. De este conjunto de vectores se escoge el de norma mínima \vec{k}_{min} , y se calcula la distancia

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{k}_{min}|} \tag{11.18}$$

y entonces la familia de planos paralelos, separados uno de otro por la distancia d contiene a toda la red directa. Además, si se escribe el vector $\vec{k}_{min} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ en términos de los vectores de la base recíproca, con n_1 , n_2 y n_3 enteros que no tienen factor común (¿por qué?) entonces los enteros ordenados ($n_1n_2n_3$) se llaman los *índices de Miller* del plano.

11.6. Enlaces.

Sabemos que los átomos en un sólido ocupan sitios específicos en una red cristalina, pero no hemos discutido por qué ocupan esos sitios. Esto es, no hemos discutido los mecanismos de enlace de los átomos en un cristal. En esta sección discutiremos distintos tipos de enlaces que permiten la formación de sólidos.

11.6.1. Enlace iónico

Aquí presentamos un modelo simple que explica la formación de sólidos con dos átomos componentes, uno de potencial de ionización bajo (un metal alcalino, por ejemplo) y el otro con una afinidad electrónica alta (un halógeno). Entonces se gana energía cuando el electrón migra del metal al halógeno. El sólido se componen entonces de pares de iones, uno positivo y uno negativo, dando lugar a un cristal iónico. Consideremos el siguiente modelo para la descripción de un cristal iónico. Tomemos como ejemplo el cloruro de sodio Na^+Cl^- . Veamos si la interacción electrostática entre los iones componentes es suficiente como para unir a los átomos en el sólido. La estructura espacial del compuesto es cúbica centrada en la cara (fcc) con un ion Na^+ en el origen y el Cl^- en el punto (1/2, 1/2, 1/2) como se muestra en la figura 11.14.

El ión Na^+ en el origen tiene seis primeros vecinos Cl^- a una distancia r, ocupando los vértices de un octaedro con centro en el ión Na^+ . La atracción Coulombiana entre el ion central y los primeros vecinos es

$$E_1 = 6\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \tag{11.19}$$

Los segundos vecinos son 12 iones Na^+ a una distancia $\sqrt{2}r$ que ejercen una energía de repulsión sobre el ión central igual a

$$E_2 = 12 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r} \tag{11.20}$$

Los terceros vecinos son 8 iones Cl^- a una distancia de $\sqrt{3}r$ y dan lugar a una energía atractiva

$$E_3 = 8\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{3}r}\right) \tag{11.21}$$

Los cuartos vecinos son 6 iones Na^+ a 2r con una energía de repulsión

$$E_4 = 6 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2r} \tag{11.22}$$

Este análisis puede seguir con los quintos, sextos, séptimos, etc., vecinos. Madelung se encargó de hacerlo para obtener el valor de la suma

$$U_M = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots \right) = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
(11.23)



Figura 11.14: Cristal de cloruro de sodio.

11.6. ENLACES.

donde a α se le conoce como la constante de Madelung. Para el caso de un cristal con la estructura fcc del NaCl su valor es $\alpha = 1.7476$. El potencial que se obtiene es entonces atractivo. Esto implicaría que la distancia r debería decrecer y por tanto el cristal debería de colapsarse. Sabemos que no hay colapso del cristal porque cuando r disminuye hay una repulsión entre los iones. Born propone una forma para el potencial de repulsión a distancias cortas que es

$$U_B = \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r^n} \tag{11.24}$$

con n > 1. La energía del ión central es entonces

$$U = U_M + U_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{r} - \frac{\beta}{r^n}\right) \tag{11.25}$$

Para obtener el valor de β imponemos la condición de que r_0 debe ser la separación de equilibrio entre los iones. Esto es

$$\frac{dU}{dr}|_{r_0} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{\alpha}{r_0^2} + \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} \right) = 0$$
(11.26)

lo que da por resultado $\beta = \alpha r_0^{n-1}/n$. Sustituyendo este valor de β en la energía del ión central da

$$U = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right]$$
(11.27)

y en equilibrio ésto es igual a

$$U_{eq} = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{11.28}$$

Si N es el número de moléculas en el cristal entonces

$$NU = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{11.29}$$

es la energía de formación del cristal. Comparando con el experimento, se tiene que para NaCl la energía de formación del cristal es $NU = -7.77 \times 10^5 J/mol$ y la separación de equilibrio es de $r_0 = 2.81 \times 10^{-10} m$, lo que da un valor para n = 9.4.

La expresión para la parte repulsiva del potencial 11.24 nos permitió de manera directa obtener el valor de los parámetros $n \ge \beta$. Sin embargo, no es la más conveniente. Por ejemplo Born y Mayer proponen la siguiente expresión para la parte repulsiva del potencial

$$U_{repulsiva} = \beta \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \tag{11.30}$$

Donde β y ρ son ahora las constantes por determinar. Para hacerlo necesitamos nuevamente la energía del cristal y además su módulo elástico, dado por

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V} = V\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \tag{11.31}$$

La comparación con los valores experimentales permite obtener valores únicos para los parámetros β y ρ .

El modelo de enlace iónico funciona muy bien para sólidos formados por dos tipos de átomos con afinidades electrónicas muy diferentes. Las sales de los metales alcalinos NaCl, KCl, LiI, por mencionar algunas, son excelentes ejemplos

11.6.2. Enlace covalente.

Cuando los átomos que forman un compuesto no difieren mucho en su electronegatividad no podemos explicar la formación del sólido en términos de interacciones electrostáticas. En este caso el enlace se da, como en las diatómicas covalentes, cuando los electrones de valencia ocupan orbitales moleculares (de preferencia ligantes). En el enlace covalente no hay una separación neta de carga, sino que los electrones de enlace se comparten. En este caso la estructura espacial no se determina buscando el empaquetamiento compacto, sino considerando el tipo de orbitales que se pueden formar. En muy buen ejemplo de ello es el diamante. recordemos aquí que en los átomos de carbón se pueden formar orbitales híbridos sp^3 que apuntan en dirección de los vértices de un tetraedro. El arreglo espacial de diamante favorece enlaces en estas direcciones. En la figura 11.9 se muestra la estructura espacial de diamante (y de otros sólidos covalentes, como el silicio o el ZnS). Se tiene un átomo de carbón en el origen y otro más desplazado 1/4 de la diagonal del cubo. Esta unidad básica de dos átomos se coloca ahora en la red cúbica centrada en la cara y se obtiene un arreglo en el que cada átomo de carbón está rodeado de cuatro átomos en la dirección de los vértices del tetraedro. En el caso de ZnS y otros sólidos covalentes diatómicos cada átomo ocupa uno de los sitios de carbón.

11.6.3. Enlace metálico.

Los elementos metálicos (usualmente mono o di-valentes) de la tabla periódica se caracterizan por las más bajas energías de ionización para los electrones de valencia. Cuando estos átomos se unen en un sólido los electrones de valencia dejan de estar localizados en los iones y tienen gran movilidad. Estos electrones son los encargados de mantener unido al sólido. Como veremos en el siguiente capítulo en una primera aproximación estos electrones se comportan como partículas libres en un gas. También describiremos más adelante cómo los niveles de energía discretos de un átomo se convierten en bandas en el sólido, separadas por brechas en las que no existen estados que puedan ser ocupados por electrones. En los metales la banda ocupada de mayor energía no está totalmente llena. Por tanto, electrones en esta banda de conducción pueden ser excitados térmicamente, lo que explica su movilidad dentro del sólido. El empaquetamiento compacto es favorecido en los sólidos metálicos, como se puede comprobar al revisar la estructura cristalina de los sólidos metálicos elementales: de los 77 metales en la tabla periódica 18 cristalizan en la estructura fcc y 25 en la hcp.

11.6.4. Enlace molecular.

Se pueden formar sólidos con átomos inertes, como los gases nobles, o también con moléculas inertes como N₂. La interacción de van der Waals es la responsable de este tipo de enlace. Supongamos que tenemos dos átomos o moléculas con potencial de ionización alto o lo suficientemente separadas, de tal manera que no es posible producir orbitales moleculares que sean ocupados por electrones en común. En este caso hay una interacción entre los dos átomos que se puede explicar de manera cualitativa de la siguiente manera. A una distancia finita de separación R cada átomo induce en el otro un momento dipolar eléctrico, y estos dipolos interactuantes dan lugar a un potencial atractivo inversamente proporcional a R^6 . Esto se puede ilustrar si se calcula la interacción entre dos átomos de hidrógeno separados una distancia $R >> a_0$ fija, como se muestra en la figura 11.15. Escribimos el Hamiltoniano del sistema como:

$$H = H_0 + V_p \tag{11.32}$$

donde H_0 es la suma de Hamiltonianos de los átomos individuales

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$
(11.33)

y H_1 es la energía de interacción entre los dos átomos

$$V_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\vec{r_1} - \vec{R}} + \frac{1}{\vec{r_2} + \vec{R}} - \frac{1}{R} - \frac{1}{\vec{r_2} - \vec{r_1} + \vec{R}} \right]$$
(11.34)

Si se hace la expansión de esta energía en potencias de 1/R se puede demostrar que el primer término distinto de cero es proporcional a $1/R^3$ y está dado por

$$V_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{\wp}_1 \cdot \vec{\wp}_2}{R^3} - \frac{\left(\vec{\wp}_1 \cdot \vec{R}\right) \left(\vec{\wp}_2 \cdot \vec{R}\right)}{R^5} \right] + O\left(\frac{1}{R^4}\right)$$
(11.35)

donde $\vec{\wp}_1 = -e\vec{r}_1$ y $\vec{\wp}_2 = -e\vec{r}_2$ son los dipolos de cada átomo. Se puede evaluar el efecto de este potencial de interacción empleando teoría de perturbaciones, tomando como función a orden cero el producto de dos funciones del átomo de hidrógeno en el estado base

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_{1s}(\vec{r}_1)u_{1s}(\vec{r}_2) \tag{11.36}$$

A primer orden de perturbación hay que evaluar el valor esperado de la perturbación V_p , que tiene los valores esperados de los dipolos atómicos $\vec{\wp_1}$ y $\vec{\wp_2}$ en el estado base. Estos valores esperados son cero (¿por qué?), y por tanto hay que emplear teoría de perturbaciones a segundo orden. Entonces hay que calcular

$$V_p^{(2)} = \sum_{n,\ell,m_\ell} \frac{\left|\int u_{1s}^*(1)u_{1s}^*(2)V_p u(n_1,\ell_1,m_{\ell_1})u(n_2,\ell_2,m_{\ell_2})dV_1dV_2\right|^2}{E_{1s,1s} - E_{n_1,n_2}} \quad (11.37)$$

Esta energía de interacción es proporcional a $1/R^6$ y también a la polarizabilidad del átomo de hidrógeno en el estado base. Esta expresión nos dice que por la presencia del otro átomo hay fluctuaciones en la función de onda de

280



Figura 11.15: Geometría que se emplea para calcular la energía de interacción entre dos átomos de hidrógeno.

cada hidrógen, que inducen un dipolo fluctuante con promedio temporal cero. La energía del sistema es la energía de interacción entre estos dos dipolos. Se puede observar directamente que la energía es negativa (¿por qué?) y por tanto la interacción es atractiva. A esta interacción se le conoce como de van der Waals.

Como en el caso del cristal iónico, un potencial puramente atractivo no tiene sentido pues predice el colapso del cristal. A distancias pequeñas debe haber un potencial repulsivo. La combinación de las partes atractiva y repulsiva del potencial da lugar a una separación de equilibrio. Una muy buena aproximación para el potencial interartómico entre átomos inertes es el potencial de Lennard-Jones, que contiene la dependencia atractiva en $1/R^6$:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] + \epsilon$$
(11.38)

donde las constantes σ y ϵ dependen del átomo.

La interacción de van der Waals es la responsable de la formación de sólidos de gase inertes (Ar, Kr, Xe) o de moléculas inertes y poco polarizables (N_2, O_2) . En general es muy débil, por lo que los cristales moleculares tienen puntos de fusión bajos.

11.6.5. Enlace de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno tiene un papel especial en la formación de enlaces. Es pequeño, y cuando se enlaza (de forma covalente o iónica) con otro átomo se tiene casi un protón en la superficie de la molécula. Esta carga positiva es atraida por nubes electrónicas presentes en otras moléculas. Por ejemplo, el enlace de hidróigeno es responsable de la interacción entre moléculas de agua para la formación de hielo. Los átomos de hidrógeno (o los protones) sienten la atracción de las nubes electrónicas centradas en los oxígenos de otras moléculas. En el hielo esta atracción es la que forma el cristal. El enlace de hidrógeno es muy importante en moléculas biológicas.