

### **Modelo de esferas duras en contacto.**

Este modelo explica las estructuras cristalinas que forman los metales puros, cuando estos metales presentan una simetría electrónica suficientemente esférica. Se ha constatado experimentalmente que el modelo predice bien las estructuras cristalinas de los metales que cumplen efectivamente dicha condición.

Así, bajo el supuesto de que la simetría es suficientemente esférica, los átomos metálicos los modelamos como esferas duras. Como se trata de cristales puros, todas las esferas asociadas a un metal tendrán igual diámetro. El empleo de esferas duras simula el hecho de que los átomos no se pueden interpenetrar (por la repulsión ión-ión de corto alcance). De acuerdo a consideraciones físicas generales, en un cristal los átomos de éste se dispondrán de manera regular y en la forma más compacta posible; por lo tanto, los primeros vecinos deberán estar en contacto, respetando los radios iónicos, debido a la fuerza de los enlaces. El que estén en contacto se debe a la existencia de los enlaces y a que a través del radio consideramos el volumen exclusivo de cada átomo.

Antes de pasar al cristal 3D, formemos primero un cristal 2D, que corresponde a un plano cristalino. Y luego apilemos estos planos unos sobre otros, en forma regular y compacta para formar el cristal 3D. Por lo demás, un cristal 3D se puede describir geométricamente considerando cualquiera de sus planos cristalinos, y luego apilando muchos de esos planos. En el análisis que sigue consideraremos un plano en particular, uno que debe existir por razones físicas: el plano más compacto posible, formado por iones de simetría esférica.

Es fácil demostrar que en 2D, la forma más compacta de ordenar esferas de igual tamaño es en un arreglo plano hexagonal compacto. Efectivamente, estos planos existen en muchos cristales metálicos puros.

Ahora pongamos un plano hexagonal compacto sobre otro igual, disponiendo

estos planos de la forma más compacta posible. Ello se logra encajando los átomos de un plano sobre los espacios superficiales del otro plano. Esto significa que siempre un átomo de un plano estará en contacto con tres átomos del otro plano.

Consideremos ahora tres planos hexagonales compactos apilados verticalmente como se indicó. Entonces un átomo cualquiera del plano intermedio tendrá 12 vecinos en contacto. En efecto, en el mismo plano, que es hexagonal, ese átomo tendrá 6 vecinos, en el plano de arriba tendrá otros 3 y en el plano de abajo otros 3 más. Así, en el cristal 3D formado por el apilamiento de muchísimos de estos planos, el número de coordinación de cada átomo (número de próximos vecinos) será entonces de 12.

Consideremos siempre 3 planos apilados y la perpendicular a ellos. Para facilitar la descripción y sin pérdida de generalidad, hagamos referencia a un plano central, a otro por arriba del primero y a otro por abajo del primero.

Nótese que en cualquier plano hexagonal, los átomos que se pongan por arriba o por debajo de tal plano lo harán en valles que son como espacios triangulares sobre dicho plano. En todo plano hexagonal habrá un conjunto de triángulos con la punta hacia arriba y otro conjunto de triángulos con la punta hacia abajo. Cada uno de esos conjuntos tiene la misma red de aquella del plano hexagonal respectivo, aunque desplazada sobre el plano. Como cada triángulo con punta hacia arriba tiene muy cerca un triángulo con punta hacia abajo, en un cristal perfecto, por el mismo lado de un plano “central” de referencia, no podrá haber átomos ocupando los dos tipos de sitios (triángulos) sino que sólo uno de ellos. De esta manera, cuando un plano hexagonal se apila encajadamente sobre un plano central, los átomos del segundo plano ocuparán o bien los triángulos con punta hacia arriba o bien los planos con punta hacia abajo del plano central.

Nótese que por una simple rotación de  $180^\circ$  en torno a la perpendicular de un plano hexagonal, los triángulos de tal plano que

tenían sus puntas hacia arriba ahora quedarán con sus puntas hacia abajo y viceversa. Pero lo importante es que hay dos conjuntos que podemos denominar, para distinguirlos, de la forma que queramos.

Cuando se apilan tres planos hay dos situaciones distinguibles de apilamiento, las que llamaremos ABA y ABC. Sea B el plano central y A el plano que ponemos por debajo de ese plano central. Nótese que el tercer plano, el que irá por arriba, puede ponerse de dos maneras. El tercer plano puede ubicarse en los mismos sitios triangulares que aquellos ocupados por los átomos del plano A (aunque por el otro lado del plano central B); en tal caso diremos que tenemos un arreglo ABA. Pero el tercer plano también podría ocupar diferentes sitios triangulares de aquellos ocupados por los átomos del plano de abajo A; en tal caso diremos que el plano de arriba está en posición C, y el arreglo será ABC.

¿Qué hace que los átomos de un metal dado prefieran siempre un arreglo ABA (caso Zn) o bien uno ABC (caso Cu)? Esto está controlado por la simetría electrónica, la cual realmente nunca es perfectamente esférica. Para lo que sigue supongamos que los planos hexagonales están según la horizontal. Un elemento que cristaliza con un arreglo ABA lo hace porque cada uno de sus átomos prefiere tener siempre sus tres vecinos en contacto de arriba en la vertical de sus tres vecinos en contacto de abajo; esto es, los átomos del plano de abajo y los planos del plano de arriba ocupan el mismo tipo de valles triangulares del plano central. Por el contrario, en el caso ABC, cada átomo prefiere que sus tres vecinos de arriba no estén en la vertical de sus tres vecinos de abajo; esto es, los átomos del plano de abajo y del plano de arriba, ocupan cada uno un tipo de valles triangulares del plano central. En consecuencia, ya apilando muchos planos, en el primer caso de tendrá un apilamiento periódico ABABAC... y en el otro uno ABCABC...

Un apilamiento ABABAB..., corresponde a un cristal 3D que llamaremos cristal hexagonal compacto (cristal HC). En tanto

que un apilamiento ABCABC..., corresponde a un cristal 3D que llamaremos cúbico centrado en las caras (cristal CCC). Los únicos cristales que presentan planos hexagonales compactos son los aludidos cristales HC y CCC.

Cuando se revisan las estructuras cristalinas de los metales puros, ver Tabla Periódica con esta información, se observa que éstas se pueden clasificar en 4 categorías:

- cristales CCC, predicha por el modelo de esferas duras en contacto
- cristales HC, también predicha por el modelo de esferas duras en contacto
- cristales CC (cristales cúbicos centrados en el cuerpo), donde está el importante Fe alfa.
- Otras

También se constata que la mayoría de los cristales de metales puros efectivamente satisfacen lo predicho por el modelo. Ello se interpreta como que la mayoría de los metales cumplen con tener una simetría suficientemente esférica como para satisfacer la condición básica del modelo considerado. Sin embargo, son numerosos los metales puros que presentan cristales que no son ni HC ni CCC; ello se relaciona con que su simetría no es suficientemente esférica. En particular el Fe, un importante metal de transición, presenta dos formas cristalinas, dependiendo de la temperatura: Fe alfa (CC) y Fe gamma (CCC).

Recuérdese que los cristales de gases inertes también exhiben un enlace con simetría esférica, de tipo dipolo fluctuante. De manera que estos cristales satisfacen la condición básica del modelo de esferas duras en contacto. Como consecuencia, efectivamente los cristales de He son CCC, y los cristales de Ne, Ar, Kr y Xe son HC.

Desde una perspectiva de descripción geométrica: ¿qué es un cristal CCC?. Por definición, es un cristal cuya red de Bravais es CCC y que tiene por motivo un átomo por nodo. Similar es la definición de un cristal CC.

Por otra parte, ¿qué es un cristal HC?: es un cristal cuya red de Bravais es hexagonal P (no existe la red hexagonal compacta) y que tiene dos átomos por nodo, ubicados en posiciones que especificaremos más adelante. Recuérdese que la celda de la red hexagonal es primitiva.

algebraicos, considerando los planos hexagonales.

Veamos dónde están los planos hexagonales compactos de un cristal CCC. Consideremos un plano que pasa por  $X=1$ ,  $Y=1$  y  $Z=1$ ; se entiende que a esta celda le asignamos aristas unitarias. Ese es un plano hexagonal compacto. Téngase presente que en los cristales cúbicos, las aristas de la celda son ejes de simetría en rotación de orden cuatro; es decir, las rotaciones en un cuarto de vuelta son operaciones de invariancia, lo cual se deduce de las propiedades de simetría propias de un cubo. Rotando entonces en torno al eje OZ, por ejemplo, podemos demostrar que, en un cristal CCC, hay cuatro variedades de planos hexagonales compactos no paralelos. Si seguimos rotando en torno a las distintas aristas o aplicando otras operaciones de simetría del cubo (planos espejo, por ejemplo), reencontraremos los mismos cuatro planos.

Muchas veces es útil describir un cristal HC (hexagonal compacto) con la ayuda de una figura auxiliar basada en un hexágono; tal hexágono no es una celda. Ese hexágono tiene la forma de un prisma, con tapas arriba y abajo. Esas tapas corresponden a los denominados planos basales. Los únicos planos hexagonales compactos de un cristal hexagonal compacto son los infinitos planos cristalográficos paralelos a los planos basales.

En lo que sigue haremos cálculos, para cristales metálicos sencillos de densidades lineales, planares y volumétricas. Para independizarnos del valor específico de R, (R: radio iónico), tales densidades las expresaremos en términos de  $\rho^{1D}$  [átomos /R],  $\rho^{2D}$  [átomos /R<sup>2</sup>] y  $\rho^{3D}$  [átomos /R<sup>3</sup>], respectivamente.

Los cristales HC y CCC tienen la misma densidad 3D, en términos de átomos por unidad de volumen, ¿por qué? Dé una respuesta sin necesidad de hacer cálculos