

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 con dicha condición.

Supuesto básico del modelo

Bajo el supuesto de que la simetría es suficientemente esférica, los iones metálicos se modelan como esferas duras. Como se trata de cristales puros, todas las esferas asociadas a un metal tendrán igual radio iónico. El empleo de esferas duras simula el hecho de que los átomos no se pueden interpenetrar (por la repulsión iónica 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 los iones estén en contacto se debe a la existencia de los enlaces y a que a través del radio consideramos el volumen exclusivo de un ión respecto de otro vecino.

Desarrollo del modelo

Un cristal 3D siempre se puede describir geoméricamente considerando cualquiera de sus planos cristalinos, y luego apilando en forma paralela muchos de esos planos. Así, antes de pasar al cristal 3D, consideraremos primero un cristal 2D (plano cristalino) particular. Y luego apilaremos estos planos unos sobre otros, en forma regular y compacta para formar el cristal 3D. 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, ver Figura 1a. Nótese que en este plano cristalino, siempre un átomo está en contacto con 6 átomos que le rodean. Efectivamente, se ha verificado que estos planos existen en muchos cristales metálicos puros.

En cualquier plano hexagonal se pueden distinguir dos tipos de valles o pozos “triangulares”, denominado *a* y *b* en la Figura 1a. En esa figura, los sitios *a* son pozos triangulares con punta hacia arriba, y los *b* con punta hacia abajo. (Basta rotar la figura en 180° para observar que los triángulos con punta hacia arriba se transforman en triángulos con punta hacia abajo, y viceversa). Cabe observar que las redes de puntos *a* y *b* son equivalentes y hexagonales, solo que desplazadas.

Para formar un cristal 3D consideremos el apilamiento de estos planos hexagonales. Primero visualicemos el apilamiento de dos planos sucesivos, luego de tres y veremos que con eso basta para modelar la situación.

Como cada pozo triangular con punta hacia arriba tiene muy cerca un pozo triangular con punta hacia abajo, ver Figura 1a, en un cristal perfecto, por un mismo lado de un plano 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 otro plano, los átomos del segundo plano ocuparán o bien los triángulos con punta hacia arriba o bien los con punta hacia abajo del plano sustrato.

Pongamos entonces un segundo plano hexagonal compacto *B* sobre uno que llamaremos *A*, ver Figura 1b, disponiendo estos planos de la forma más compacta posible. Ello se logra encajando los átomos del plano *B* sobre los pozos *a* o *b* del plano *A*, ver Figura 1b. Nótese que el plano *B* también presenta sus propios pozos tipo *a* o *b*. Otra observación de interés es que siempre un átomo de un plano estará en contacto con 3 átomos del otro plano paralelo.

Consideremos 3 planos apilados y la perpendicular a ellos. Para facilitar la descripción y sin pérdida de generalidad, hagamos referencia a un plano central horizontal, 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 central lo harán en los mencionados pozos del plano central.

Cuando se apilan tres planos hay dos situaciones distinguibles de apilamiento, las que llamaremos *ABA* y *ABC*, ver Figura 2 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 del plano *B* que aquellos ya 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 *ABABAB ...* (caso *Zn*) o bien uno *ABCABCABC ...* (caso *Cu*). Esto está controlado por la simetría electrónica, la cual realmente nunca es perfectamente esférica. Para lo que sigue seguimos suponiendo que los planos hexagonales están según la horizontal. Un elemento que cristaliza con un arreglo *ABABAB...*, como el *Zn*, lo hace porque cada uno de sus átomos prefiere tener siempre sus tres vecinos en contacto de arriba, en la exacta 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 pozos triangulares del plano central. Por el contrario, en el caso *ABC*, tipo *Cu*, 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 diferente tipo de pozos 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...*

Resultados del modelo

Un apilamiento *ABABAB...*, corresponde a un cristal 3D denominado cristal hexagonal compacto (cristal HC). En tanto que un apilamiento *ABCABC...*, corresponde a un cristal 3D denominado cúbico centrado en las caras (cristal CCC).

Los únicos cristales que presentan planos hexagonales compactos son los aludidos cristales HC y CCC.

Resultados experimentales

Cuando se revisan las estructuras cristalinas de los metales puros, ver Tabla 1, se observa que éstas se pueden clasificar en 4 categorías principales:

- cristales CCC (FCC), cúbicos centrados en las caras, explicados por el modelo de esferas duras en contacto
- cristales HC, hexagonales compactos, también explicados por el modelo de esferas duras en contacto
- cristales CC (BC), cúbicos centrados en el cuerpo, donde está el importante Fe alfa.
- varias otras

También se constata que la mayoría de los cristales de metales puros efectivamente satisfacen lo predicho por el modelo, ver Tabla 1. Ello revela que la mayoría de los metales cumplen con tener una simetría suficientemente esférica como para satisfacer la condición básica del modelo.

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 también satisfacen la condición básica del modelo de esferas duras en contacto. Como es dable esperar, los cristales de He son CCC, y los cristales de Ne, Ar, Kr y Xe son HC.

Número de coordinación

En el apilamiento de planos hexagonales compactos, un átomo cualquiera del cristal tendrá 12 vecinos en contacto. En efecto, en el mismo plano 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, el número de coordinación de cada átomo (número de primeros vecinos) será entonces de 12.

Estructuras cristalinas derivadas del modelo, en el contexto de la red de Bravais

Desde una perspectiva de descripción geométrica ¿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 (P).

Por otra parte, ¿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.

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. **La única variedad de planos hexagonales**

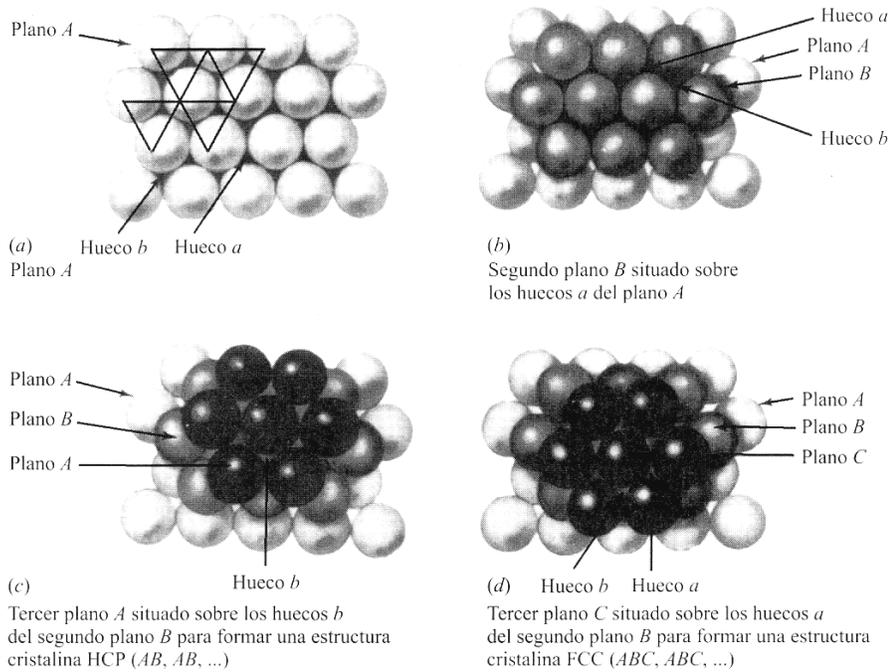
compactos de un cristal hexagonal compacto es la correspondiente a los infinitos planos cristalográficos paralelos a los planos basales, ver Figura 3b.

Visualicemos 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, ver Figura 3a. 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.

Problemas de geometría de cristales sencillos

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 ρ^{1D} [átomos /R], ρ^{2D} [átomos /R²] y ρ^{3D} [átomos /R³], 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 algebraicos, considerando los planos hexagonales y su comprensión de la materia.



(Figuras del texto de Smith)

Figura 1. Modelo de esferas duras en contacto:
 a) Un plano hexagonal compacto y sus pozos (huecos) “triangulares”.
 b) Encajamiento de dos planos hexagonales compactos
 c y d) Dos formas netamente distinguibles de apilar tres planos hexagonales compactos: c) ABA y d) ABC.

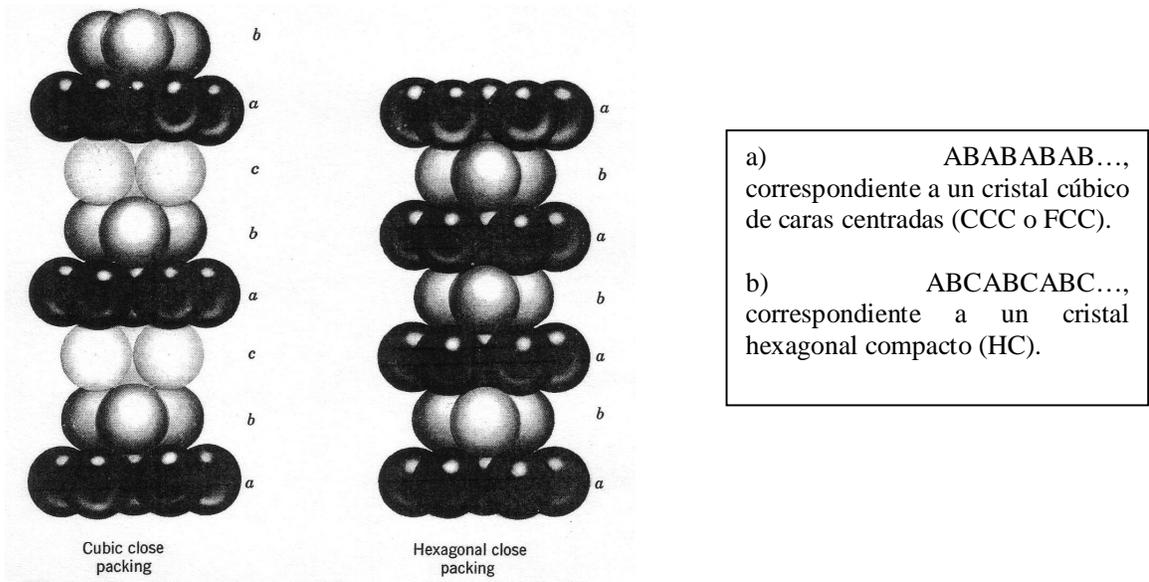


Fig. 1.6 Perspective of FCC and HCP structures viewed parallel to close-packed layers.

Figura 2 Dos formas de apilamiento de planos hexagonales compactos resultantes del análisis del modelo de esferas duras en contacto:

