

Análisis Estructural del AgF

Julian L. Avila-Martinez

Programa de Física

Universidad Distrital Francisco José de Caldas

22 de octubre de 2025

El fluoruro de plata(I) (AgF) es un compuesto inorgánico binario que sirve como ejemplo canónico para el estudio de conceptos fundamentales en la física del estado sólido y la ciencia de los materiales. A diferencia de otros monohaluros de plata, el AgF cristaliza en la estructura de sal de roca (rock salt), altamente simétrica, lo que lo convierte en un sistema ideal para investigar principios cristalográficos, operaciones de simetría y la naturaleza del enlace iónico. Este informe presenta un análisis del AgF, comenzando con una descripción exhaustiva de su estructura cristalina y progresando hacia un examen de sus simetrías subyacentes. La naturaleza y la fuerza del enlace interatómico se cuantificarán mediante un análisis de la electronegatividad y la energía de red.

1 La Estructura Cristalográfica del AgF

1.1 Sistema Cristalino y el Prototipo de Sal de Roca

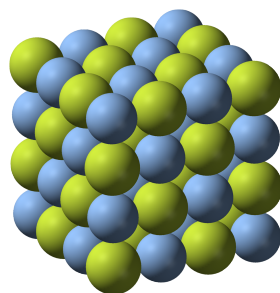


Figura 1: Estructura Cristalina del AgF usando Ovito.

A temperatura y presión ambiente, el fluoruro de plata(I) adopta un sistema cristalino cúbico, cristalizando en el tipo de estructura de sal de roca (NaCl) [1]. Esta estructura es una de las disposiciones más comunes para compuestos binarios con una relación estequiométrica 1:1. Puede ser deconstruida conceptualmente en dos componentes primarios: una red (lattice) y una base. La red, que define la disposición periódica de puntos en el espacio, es cúbica centrada en las caras (FCC). La base, que especifica los átomos asociados con cada punto de la red, consiste en dos iones: un catión de plata (Ag^+) y un anión de fluoruro (F^-). La estructura de sal de roca se describe con mayor precisión como dos subredes FCC interpenetrantes. Una subred está compuesta enteramente por cationes Ag^+ , y la otra está compuesta por aniones F^- . Estas dos

subredes están desplazadas una respecto a la otra por un vector correspondiente a la mitad de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria, tal como $(a/2, a/2, a/2)$, donde a es el parámetro de red.

1.2 Parámetros de Celda Unitaria y Posiciones Atómicas

Las dimensiones precisas de la celda unitaria del AgF han sido determinadas con alta precisión utilizando difracción de rayos X de monocristal a baja temperatura. A 100 K, el parámetro de red es $a = 4.921\,71(14)\text{ \AA}$ [2]. Este valor puede compararse con una medición más antigua a temperatura ambiente de $a = 4.936(1)\text{ \AA}$, lo que ilustra el fenómeno de contracción térmica [2]. La disminución observada en el parámetro de red a temperaturas más bajas es una manifestación macroscópica directa de la anarmonicidad del potencial interatómico. En un pozo de potencial perfectamente armónico (parabólico), los átomos oscilarían simétricamente alrededor de su posición de equilibrio, sin resultar en ningún cambio en la distancia interatómica promedio con la temperatura. Sin embargo, los potenciales interatómicos reales son asimétricos: más pronunciados en el lado compresivo y más suaves en el lado expansivo. A medida que aumenta la energía térmica, los átomos oscilan con mayor amplitud, y esta asimetría provoca que la distancia de separación promedio aumente, lo que conduce a la expansión térmica. Los datos para el AgF proporcionan un claro ejemplo experimental de este principio fundamental del estado sólido. La celda unitaria cúbica convencional del AgF contiene cuatro unidades fórmula, denotadas como $Z = 4$ [2]. Esto puede verificarse sumando las contribuciones iónicas dentro de la celda: cada una de las dos subredes FCC interpenetrantes contiene cuatro iones. Para una única red FCC, esto se calcula a partir de los 8 sitios de las esquinas (cada uno compartido por 8 celdas, contribuyendo $8 \times 1/8 = 1$ ion) y los 6 sitios centrados en las caras (cada uno compartido por 2 celdas, contribuyendo $6 \times 1/2 = 3$ iones), para un total de 4 iones por celda. Dentro del marco cristalográfico estándar para el grupo espacial $Fm\bar{3}m$, las posiciones atómicas se definen mediante coordenadas de Wyckoff. Los iones Ag^+ ocupan los sitios 4a en coordenadas fraccionarias $(0, 0, 0)$ y posiciones equivalentes generadas por las traslaciones de centrado FCC, mientras que los iones F^- ocupan los sitios 4b en $(1/2, 1/2, 1/2)$ y sus posiciones equivalentes FCC.

1.3 Distancias Interatómicas y Coordinación

La disposición geométrica de la estructura de sal de roca dicta una relación simple entre el parámetro de red y la distancia al vecino más cercano, que corresponde a la longitud del enlace Ag-F (r_0). Esta distancia es exactamente la mitad del parámetro de red: $r_0 = a/2$. Usando la constante de red precisa a baja temperatura, la longitud de enlace calculada es:

$$r_0 = \frac{4.921\,71\text{ \AA}}{2} = 2.460\,855\text{ \AA}$$

Este valor calculado muestra una concordancia excepcional con la longitud de enlace Ag-F medida experimentalmente de $2.460\,85(7)\text{ \AA}$ del mismo estudio a baja temperatura [2]. Esta consistencia interna proporciona una validación poderosa para el modelo estructural de sal de roca, demostrando que la dimensión macroscópica de la celda unitaria está directa y predeciblemente vinculada a la disposición atómica microscópica. El entorno de coordinación es una característica definitoria de la estructura. Cada ion Ag^+ está rodeado por seis iones F^- vecinos más cercanos ubicados en los vértices de un octaedro regular y, recíprocamente, cada ion F^- está coordinado octaédricamente por seis iones Ag^+ [3]. Esto da como resultado una coordinación 6:6 para el compuesto. La distancia al segundo vecino más cercano, que es la separación entre iones del mismo tipo (p. ej., Ag-Ag o F-F), viene dada por $a/\sqrt{2}$, que se calcula en aproximadamente 3.480 \AA a 100 K. Los parámetros cristalográficos clave para el AgF se resumen en la Tabla 1.

Cuadro 1: Resumen de Datos Cristalográficos del AgF (a 100 K). Datos obtenidos de [2].

Propiedad	Valor
Sistema Cristalino	Cúbico
Estructura Prototípica	Sal de Roca (NaCl)
Grupo Espacial (Hermann-Mauguin)	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
Parámetro de Red, a	4.921 71(14) Å
Volumen de Celda Unitaria, V	119.22(1) Å ³
Unidades Fórmula por Celda, Z	4
Longitud de Enlace Ag-F, r_0	2.460 85(7) Å
Número de Coordinación (Ag y F)	6 (Octaédrica)

2 Análisis de Simetría del Cristal de AgF

2.1 La Red de Bravais Cúbica Centrada en las Caras

La estructura cristalina del AgF se construye sobre una Red de Bravais Cúbica Centrada en las Caras (FCC), una de las 14 posibles redes de Bravais tridimensionales [4]. Una red de Bravais es un arreglo infinito de puntos discretos donde la disposición y orientación parecen idénticas desde cualquier punto del arreglo [5]. La elección de una red FCC se indica explícitamente por la letra inicial 'F' en el símbolo del grupo espacial de Hermann-Mauguin, $Fm\bar{3}m$ [5]. Mientras que la celda unitaria convencional de una red FCC es un cubo con puntos de red en cada esquina y en el centro de cada cara, una celda unitaria primitiva más fundamental, que contiene solo un punto de red, también puede definirse como un romboedro.

2.2 Grupo Puntual y Grupo Espacial $Fm\bar{3}m$

La simetría completa de un cristal se describe por su grupo espacial, que abarca tanto la simetría traslacional de la red de Bravais como las operaciones del grupo puntual (rotaciones, reflexiones, inversiones) que dejan al menos un punto fijo [4]. Para el AgF, el grupo espacial es $Fm\bar{3}m$ (No. 225 en las Tablas Internacionales de Cristalografía), que es el grupo espacial de mayor simetría para un sistema cúbico [1]. Una deconstrucción sistemática de la notación de Hermann-Mauguin proporciona una descripción completa de la simetría:

F: Denota una red de Bravais Centrada en las Caras (Face-centered).

$m\bar{3}m$: Este es el símbolo del grupo puntual del cristal, también conocido como clase cristalina. Pertenece al sistema cúbico y se lee como "m-barra-3-m".

- El primer símbolo, **m**, se refiere a planos especulares perpendiculares a los ejes cristalográficos primarios, las direcciones $\langle 100 \rangle$ (es decir, planos paralelos a las caras del cubo).
- El segundo símbolo, $\bar{3}$, indica la presencia de cuatro ejes de rotoinversión de orden 3 (three-fold) a lo largo de las diagonales espaciales del cubo, las direcciones $\langle 111 \rangle$.
- El tercer símbolo, **m**, se refiere a planos especulares perpendiculares a las direcciones de las diagonales de las caras, las direcciones $\langle 110 \rangle$.

El grupo puntual $m\bar{3}m$ (o O_h en notación de Schönflies) es la clase holoédrica (de más alta simetría) del sistema cúbico y contiene un total de 48 operaciones de simetría distintas.

2.3 Elementos Principales de Simetría

La alta simetría del cristal de AgF se manifiesta en una rica colección de elementos de simetría dentro de su celda unitaria. La estructura es centrosimétrica, lo que significa que posee un centro de inversión. Otros elementos de simetría clave incluyen:

- **Ejes de Rotación:** Tres ejes de rotación de orden 4 (4-fold) que pasan por los centros de las caras opuestas, cuatro ejes de rotación de orden 3 (3-fold) a lo largo de las diagonales del cuerpo, y seis ejes de rotación de orden 2 (2-fold) que pasan por los centros de las aristas opuestas.
- **Planos Especulares:** Nueve planos especulares en total, consistentes en tres planos paralelos a las caras del cubo y seis planos diagonales que bisecan los ángulos entre las caras.

Este grado excepcionalmente alto de simetría tiene profundas consecuencias para las propiedades físicas del material. Según el Principio de Neumann, los elementos de simetría de cualquier propiedad física de un cristal deben incluir los elementos de simetría del grupo puntual del cristal. Para un cristal cúbico perteneciente al grupo puntual $m\bar{3}m$, esto requiere que todas las propiedades tensoriales de segundo rango (como la conductividad eléctrica, la expansión térmica y la constante dieléctrica) deban ser isotrópicas. Esto significa que la respuesta del material es independiente de la dirección. Por lo tanto, la clasificación cristalográfica abstracta $Fm\bar{3}m$ conduce directamente a la predicción física poderosa y comprobable de que el AgF debe exhibir un comportamiento isotrópico para estas propiedades.

3 Naturaleza y Fuerza del Enlace Ag–F

3.1 Electronegatividad y Carácter Iónico

La naturaleza del enlace químico entre la plata y el flúor puede evaluarse utilizando el concepto de electronegatividad, que mide la tendencia de un átomo a atraer electrones compartidos. Según la escala de Pauling, el flúor es el elemento más electronegativo con un valor de $\chi_F = 3.98$, mientras que la plata tiene un valor de $\chi_{Ag} = 1.93$ [3]. La diferencia de electronegatividad, $\Delta\chi$, proporciona un indicador confiable del tipo de enlace:

$$\Delta\chi = \chi_F - \chi_{Ag} = 3.98 - 1.93 = 2.05$$

Una diferencia de esta magnitud ($\Delta\chi > 2.0$) indica fuertemente que el enlace es predominantemente iónico [3]. Esto implica una transferencia significativa de un electrón desde el átomo de plata menos electronegativo al átomo de flúor altamente electronegativo, resultando en la formación de iones estables Ag^+ y F^- unidos por atracción electrostática. Sin embargo, es necesaria una visión más matizada. Se ha observado que la mayoría de los compuestos de plata, debido a la polarizabilidad del catión Ag^+ , retienen un grado de carácter covalente [4]. Por lo tanto, aunque el modelo iónico puro (Ag^+F^-) es una aproximación altamente efectiva para describir las propiedades de estado sólido del AgF, el enlace se describe con mayor precisión como un enlace covalente altamente polar.

3.2 Energía de Red como Medida de Cohesión

Para un sólido iónico, la energía cohesiva (la energía que mantiene unido al cristal) se cuantifica mejor mediante la energía de red (U_L). La energía de red se define formalmente como el cambio de entalpía requerido para separar un mol del compuesto iónico sólido en sus iones gaseosos constituyentes a una separación infinita (p. ej., $AgF(s) \longrightarrow Ag^+(g) + F^-(g)$). Una energía de red grande y positiva significa fuerzas electrostáticas fuertes y un cristal altamente estable.

Referencias

- [1] Atherton Seidell. «Solubilities Of Inorganic And Metal Organic Compounds : A Compilation Of Quantitative Solubility Data From The Periodical Literature». En: 2015. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93677616>.
- [2] Matic Lozinšek, Matic Belak Vivod y Mirela Dragomir. «Crystal Structure Reinvestigation Of Silver(i) Fluoride, Agf». En: *IUCrData* 8.1 (ene. de 2023). ISSN: 2414-3146. DOI: [10.1107/s2414314623000184](https://doi.org/10.1107/s2414314623000184).
- [3] R.T. Sanderson. *Chemical Periodicity*. Reinhold physical and inorganic chemistry textbook series. Reinhold Publishing Corporation, 1960. ISBN: 9781258680626. URL: <https://books.google.com.co/books?id=dx06ts8cIQC>.
- [4] ITC. *International Tables For Crystallography: Space-Group Symmetry*. Dic. de 2016. DOI: [10.1107/97809553602060000114](https://doi.org/10.1107/97809553602060000114).
- [5] Mark Ladd y Rex Palmer. «Lattices And Space-Group Theory». En: *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Springer US, ago. de 2012, págs. 51-110. ISBN: 9781461439547. DOI: [10.1007/978-1-4614-3954-7_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3954-7_2).