Estructura de la Materia 2

Ignacio Poggi

ignaciop.3@gmail.com

14 de octubre de 2022

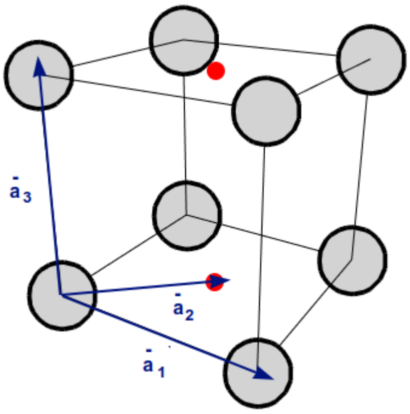
Resumen

Apuntes y ejercicios resueltos de Estructura de la Materia 2 (2º cuatrimestre 2022).

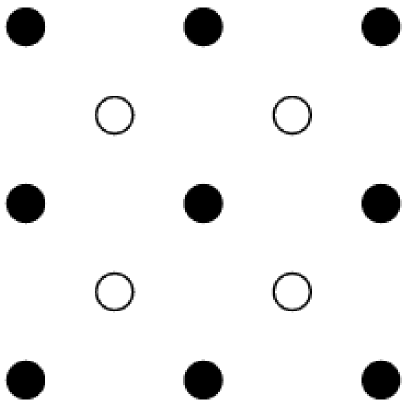
1. Guía 1: Redes Cristalinas y Espacio Recíproco

1.1.

- En este ítem nos piden describir una estructura cúbica centrada en la base (SC con puntos adicionales en las caras horizontales de la celda).



(a) Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.



(b) Vista cenital de la red periódica.

Esta red puede pensarse como suma de planos con dos redes SC en dos dimensiones superpuestas, por lo tanto, es red de Bravais (de ahora en adelante, RB).

Una posible elección de vectores primitivos es la siguiente:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

- Para la cúbica centrada en los lados (SC con puntos adicionales en las caras verticales de la celda), es análogo al caso a), describiendo a los vectores primitivos de la siguiente manera:

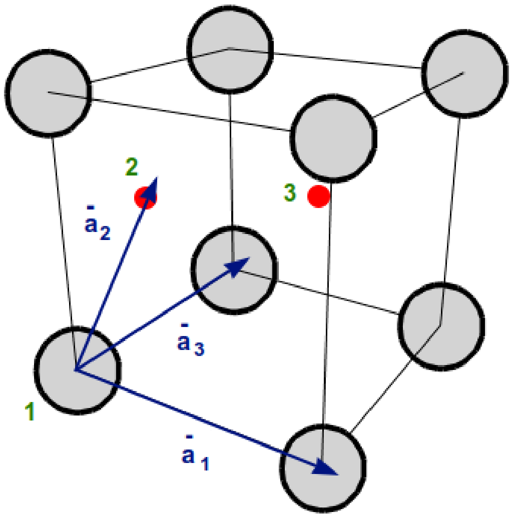


Figura 2: Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.

Observamos que no es una RB (como vemos en la figura (2) en color verde, desde el punto 2, vemos al punto 3; pero desde éste no llegamos a 1). Podemos describir la red como una *SC + base*:

$$base = \{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})\}$$

- Para la red cúbica centrada en las aristas, tenemos el mismo problema que la anterior (desde el punto 2 tengo al punto vecino 3; que no se ve desde 1 $\Rightarrow$ no es RB.

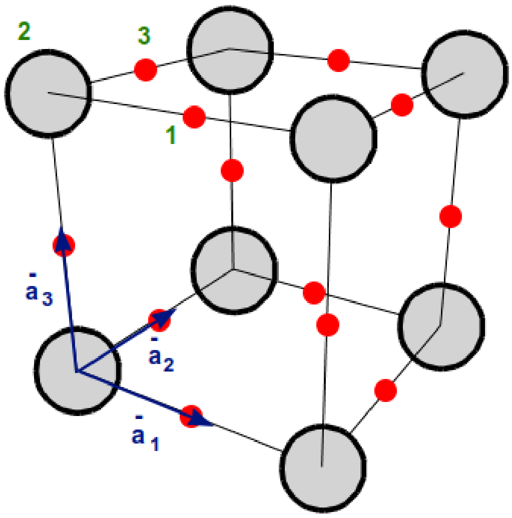


Figura 3: Red cúbica centrada en la base con una posible elección de vectores primitivos.

La describimos así:

$$SC + base = SC + \{\vec{0}, \frac{a}{2}\hat{x}, \frac{a}{2}\hat{y}, \frac{a}{2}\hat{z}\}$$

1.2.

Red BCC (Body Centered Cube):

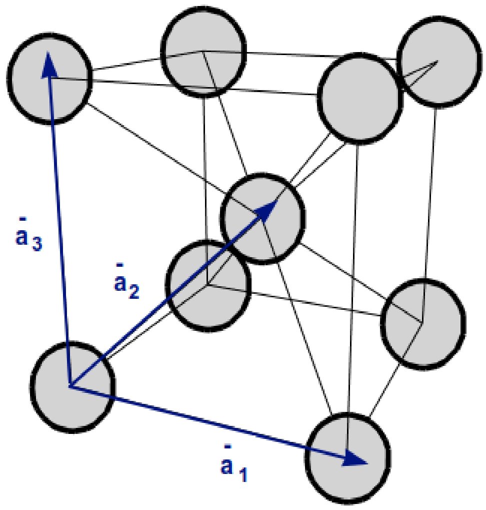


Figura 4: Red BCC con una posible elección de vectores primitivos.

Como vemos en la figura (4), uno de los posibles conjuntos de vectores primitivos para esta red es:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}) \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Otra elección:

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = a(\hat{x}+\hat{y}) \\ \vec{a}'_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}) \\ \vec{a}'_3 = a(\hat{y}+\hat{z}) \end{cases}$$

Para hallar el volumen de la celda unidad, utilizamos la relación:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \tag{1}$$

donde los $\vec{a}_i$ son los vectores primitivos. Entonces:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix} = (\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}, 0) = \frac{a^2}{2}(\hat{x}-\hat{y})$$

$$\Rightarrow \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = (a,0,0) \cdot (\frac{a^2}{2}, -\frac{a^2}{2}, 0) = \frac{a^3}{2}$$

$$\Rightarrow V_{BCC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = |\frac{a^3}{2}| = \frac{a^3}{2}$$

Con la otra elección de vectores primitivos $\vec{a}'_i$, obtenemos el mismo resultado.

Red FCC (Face Centered Cube):

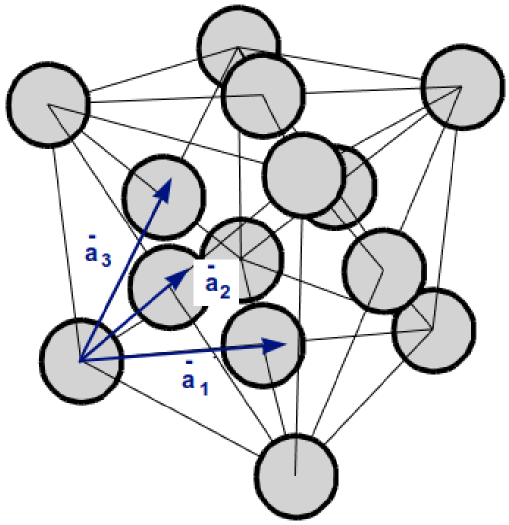


Figura 5: Red FCC con una posible elección de vectores primitivos.

Observamos en la a figura (5), los vectores primitivos para esta red:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \end{cases}$$

Una elección más turbia sería:

$$\begin{cases} \vec{a}'_1 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) - a\hat{z} \\ \vec{a}'_2 = a\hat{x} + \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \\ \vec{a}'_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Luego:

$$\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = (-\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}) = \frac{a^2}{4}(-\hat{x}-\hat{y}+\hat{z})$$

$$\Rightarrow \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0) \cdot (-\frac{a^2}{4}, -\frac{a^2}{4}, \frac{a^2}{4}) = -\frac{a^3}{4}$$

Aplicamos (1) para hallar el volumen de esta celda:

$$\Rightarrow V_{FCC} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = |-\frac{a^3}{4}| = \frac{a^3}{4}$$

1.3.

Los primeros vecinos, por definición, son todos aquellos que están a distancia mínima de un elemento de la red. Se denomina **número de coordinación** al numero total de éstos.

Los segundos y terceros vecinos son los que le siguen en distancia, respectivamente.

Red cúbica simple:

Para identificar más fácilmente a los vecinos, veámosla en 2D (teniendo en cuenta que la figura se repite en $\pm\hat{z}$, hacía afuera/dentro de la hoja):

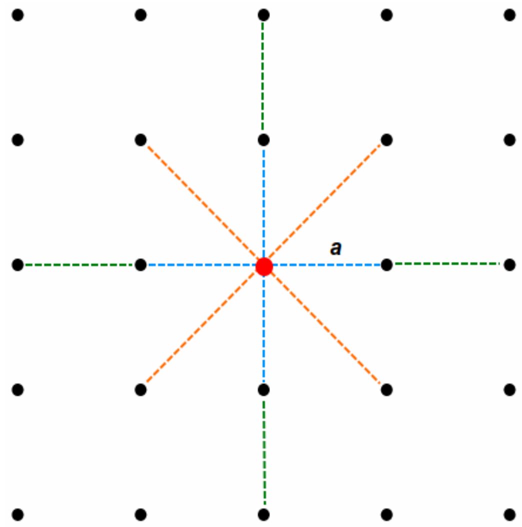
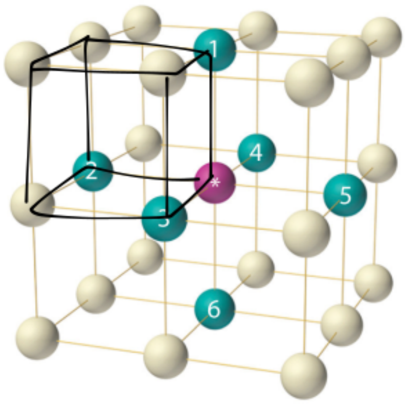


Figura 6: Plano xy de la red cúbica. Las líneas azules marcan la distancia a primeros vecinos, las naranjas a segundos vecinos; y las verdes a terceros vecinos. El parámetro de red es a.

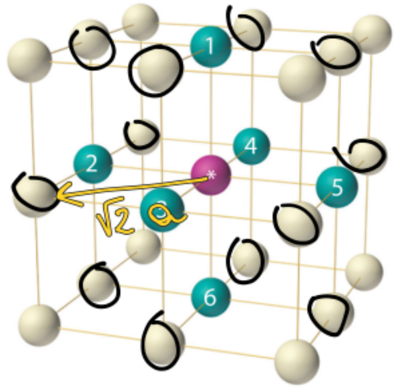
Simplemente contamos los puntos y calculamos las respectivas distancias al elemento elegido (rojo):

$$\#\text{ primeros vecinos} = 6 \text{ (4 en el plano } xy\text{, 1 en } +\hat{z} \text{ y 1 en } -\hat{z}) \Rightarrow d = a$$
$$\#\text{ segundos vecinos} = 12 \text{ (4 en el plano } xy\text{, 4 en } +\hat{z} \text{ y 4 en } -\hat{z}) \Rightarrow d = \sqrt{2}a$$
$$\#\text{ terceros vecinos} = 8 \text{ (4 en } +\hat{z} \text{ y 4 en } -\hat{z}) \Rightarrow d = \sqrt{3}a$$

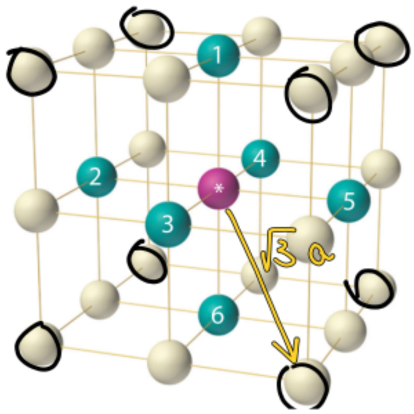
En 3D:



(a) Primeros vecinos en color verde.



(b) Segundos vecinos marcados en negro.



(c) Terceros vecinos marcados en negro.

Figura 7: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red SC tridimensional.

Red BCC:

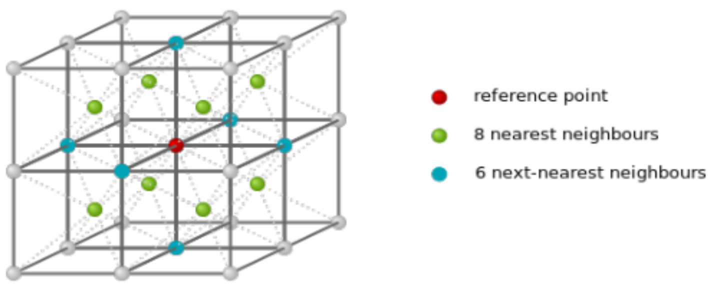


Figura 8: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red BCC tridimensional.

Red FCC:

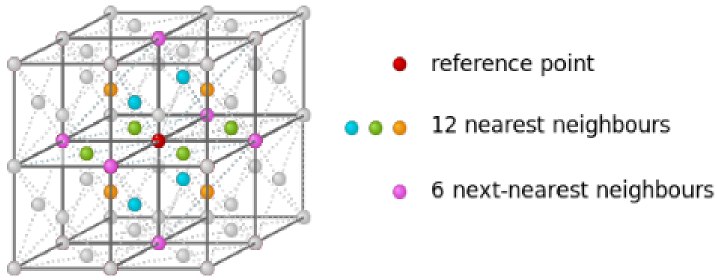


Figura 9: Primeros, segundos y terceros vecinos de una red FCC tridimensional.

1.4.

La fracción de empaquetamiento es la relaci ón entre el volumen de las esferas (átomos) y el volumen de la celda unidad:

$$\rho_X = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_X} \tag{2}$$

donde

$$r = \frac{d_{1^o vecinos}}{2}$$

En la siguiente figura se observan las distribuciones aproximadas para cada red pedida:

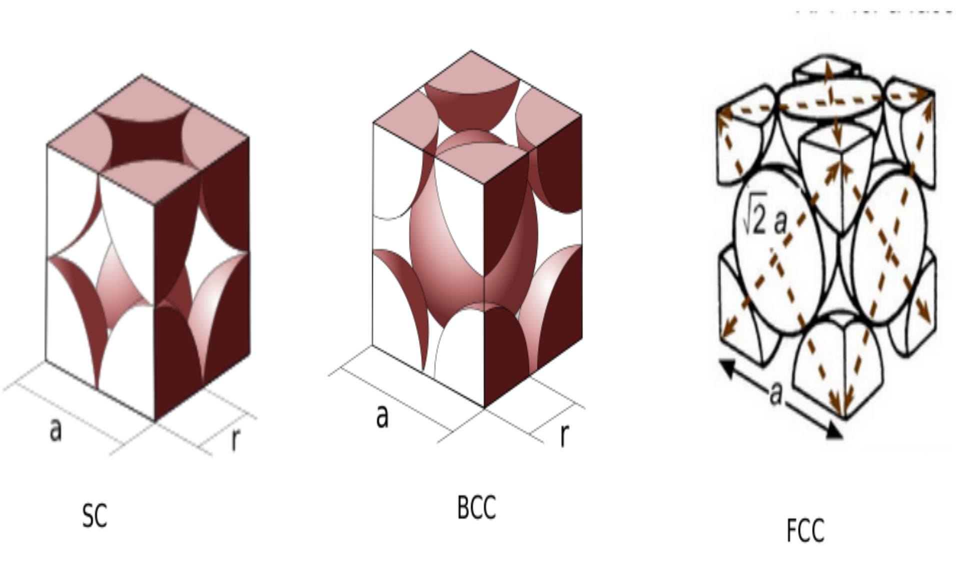


Figura 10: Empaquetamientos de las redes SC, BCC y FCC.

Aplicamos la ecuación (2) a cada red, con los datos de las distancias a primeros vecinos y volumen de cada celda unidad obtenidos en el ejercicio anterior, entonces:

$$\rho_{SC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{SC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0{,}52$$

Esto quiere decir que, aproximadamente, el 52 % de la celda unidad SC está ocupada por átomos.

$$\rho_{BCC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{BCC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{4}a)^3}{\frac{a^3}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi \approx 0{,}68$$

$$\rho_{FCC} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{FCC}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{2}a)^3}{\frac{a^3}{4}} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \approx 0{,}74$$

Para la red diamante, veamos un esquema para orientarnos un poco mejor:

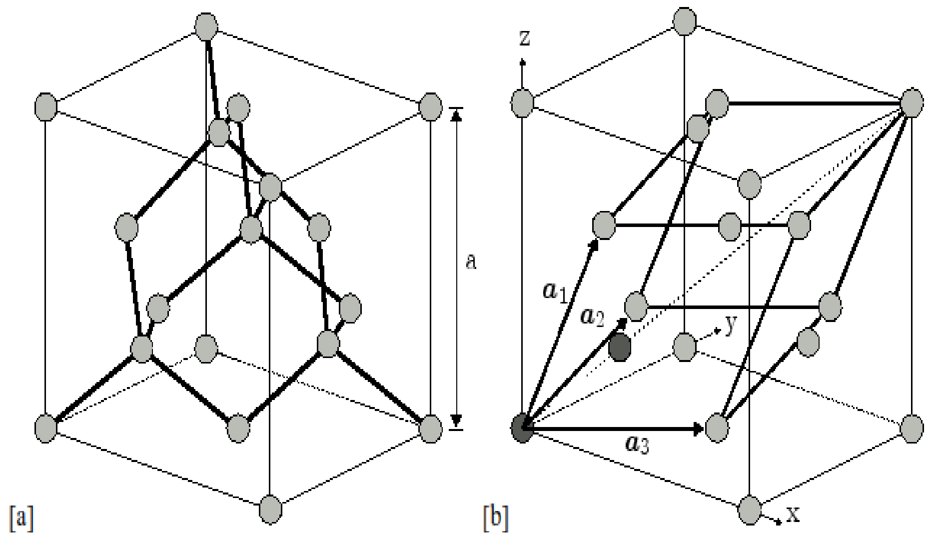


Figura 11: (a) Celda unidad de la estructura de diamante. (b) Se resaltan los vectores primitivos de una FCC, más los dos átomos que conforman la base.

Esta red puede pensarse como dos FCC intercaladas, desplazadas una de la otra sobre la diagonal en $\frac{a}{4}(1,1,1)$.

Podemos hacer la siguiente elección para los vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \end{cases}$$

Entonces:

$$Diamante = FCC + \{\vec{0}, \frac{a}{4}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\}$$

Finalmente, calculemos su fracción de empaquetamiento:

$$\rho_{DIAMANTE} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_{DIAMANTE}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{\sqrt{3}}{8}a)^3}{\frac{a^3}{4}} = \frac{\sqrt{3}^3}{96}\pi \approx 0{,}17$$

1.5.

La estructura subyacente a una HCP (Hexagonal Closed Packed) es una RB hexagonal simple; conformada por varias redes triangulares apiladas. La dirección de apilamiento (usualmente dada por el vector primitivo $\vec{a}_3$) se conoce como ***eje c***. Sus vectores primitivos son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

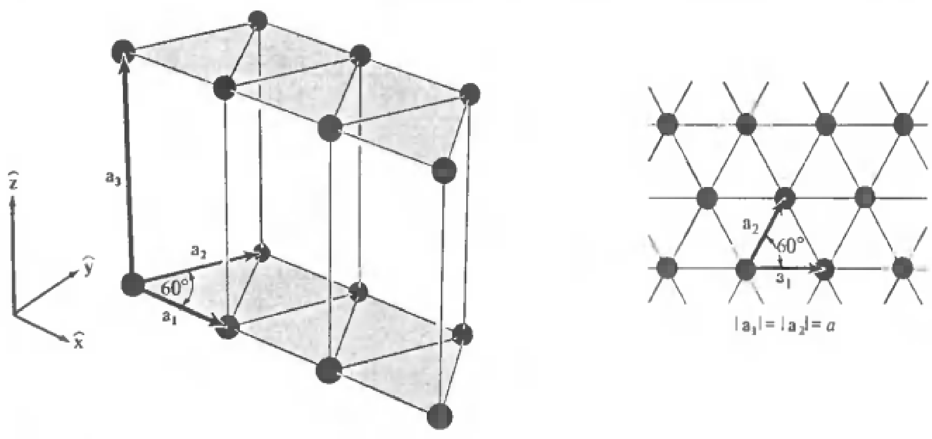


Figura 12: Red hexagonal simple. Los primeros dos vectores generan la red triangular en el plano xy, el tercero lo apila a una distancia c.

La red HCP consiste en dos redes hexagonales simples intercaladas, desplazadas una de otra por $\frac{\vec{a}_1}{3} + \frac{\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2}$, como muestra la siguiente figura:

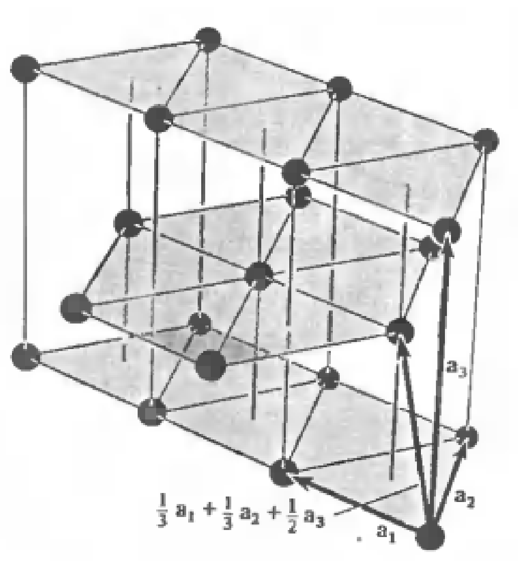


Figura 13: Red HCP

Sus vectores primitivos son:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = c\hat{z} \end{cases}$$

Finalmente, calculemos cual es el valor $\frac{c}{a}$ para una red HCP ideal. En la siguiente figura, observamos con detalle una parte de la red para facilitar el cálculo:

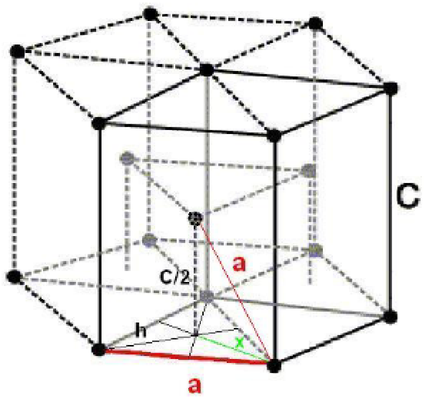


Figura 14: Detalle de una zona de la red HCP.

Aquí, h es la altura del triángulo equilatero de lado a (parámetro de red). Luego, tenemos la distancia $\frac{c}{2}$, desde el centro de dicho triángulo hasta uno de los puntos de la red triangular intercalada (detalle en figura (13)). Por último, x es la distancia entre uno de los átomos de la red triángular hasta el centro del mismo. Entonces:

$$h = \sqrt{a^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = a\sqrt{1 - \frac{1}{4}} = \sqrt{\frac{3}{4}}a$$

$$x = \frac{2}{3}h = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{3}{4}}a = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow \frac{c}{2} = \sqrt{a^2 - x^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}a$$

$$\Rightarrow \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1{,}63$$

Obtenemos un valor muy cercano a las estructuras del Mg y Nd.

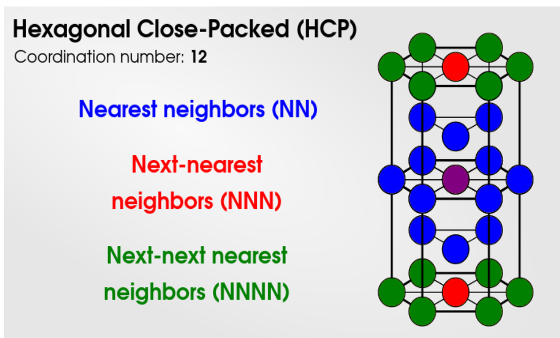


Figura 15: Esquema de la red HCP a primeros, segundos y terceros vecinos.

En el esquema anterior, se muestran los primeros vecinos de la red HCP. En el plano del átomo de referencia (violeta), tenemos 6 primeros vecinos. Los átomos azules también son primeros vecinos, que pertenecen a las redes hexagonales intercaladas en $\pm\frac{c}{2}$, dándonos un total de **12 primeros vecinos**. Luego, hay **2 segundos vecinos**, marcados en rojo; y **12 terceros vecinos** en verde.

1.6.

- La red del Cloruro de Sodio (NaCl) puede describirse como dos FCC con una base en un ion Sodio en $\vec{0}$ y un ion Cloro en $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$ (centro de la celda cúbica):

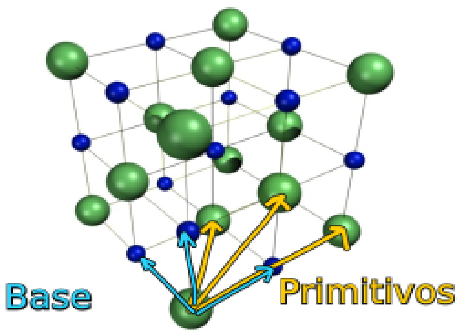


Figura 16: Cloruro de Sodio como dos FCC intercaladas.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{x}+\hat{y}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{2}}(\hat{x}+\hat{z}) \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\}$$

- Para el Cloruro de Cesio (CsCl), tenemos:

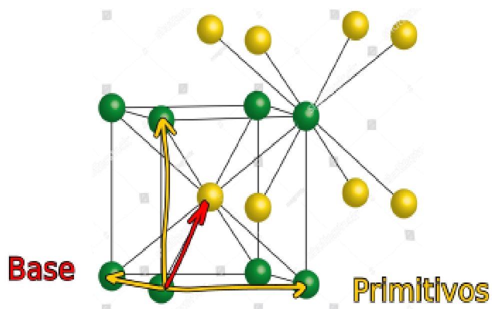


Figura 17: Cloruro de Cesio como dos SC intercaladas.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = a\hat{y} \\ \vec{a}_3 = a\hat{z} \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{2\sqrt{3}}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\}$$

- Por último, la zincblenda (ZnS) está conformada por una estructura en diamante:

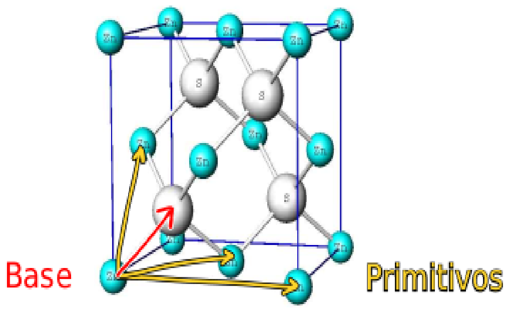


Figura 18: Esquema de la zincblenda.

Vectores primitivos:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \end{cases}$$

Base:

$$\{\vec{0}, \frac{a}{4}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})\}$$

1.7. -

1.8. -

1.9.

Antes de hacer este ejercicio, repasemos algunas definiciones:

La **red directa** (RD) o red de Bravais se describe como:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \tag{3}$$

donde $n_i \in \mathbb{Z}$ y $\vec{a}_i$ son los vectores primitivos.

Por otro lado, la **red recíproca** (RR) se describe como los vectores $\vec{K}$ que cumplen la relación:

$$e^{\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \tag{4}$$

donde $\vec{R}$ es la red de Bravais correspondiente. Una manera más sencilla de definirlos es la siguiente:

$$\vec{K} = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3 \tag{5}$$

Nuevamente, $l_i \in \mathbb{Z}$ y para $\vec{b}_i$ se utiliza esta definición:

$$\vec{b}_1 = 2\pi\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi\frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi\frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

satisfaciendo que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

2. Referencias