

Ejercicio 10 Física del Estado Sólido

Jose Juan García Pelechá, Javier González Hernani
Xabier Mendibil Larrucea, Lucas Pérez Romero

Octubre 2024

1. Enunciado

Se dispone de una molécula con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) donde las posiciones de la red están ocupadas por átomos del tipo A. Adicionalmente, la estructura incorpora átomos del tipo B en los huecos intersticiales de dicha estructura, es decir, acomodados en los espacios interatómicos de la misma, configurando disposiciones tetraédricas y octaédricas.

a) Caracteriza los huecos intersticiales y localiza su posición en la red cristalina.

b) Determina la fórmula estequiométrica de la red cristalina considerando:

- Todos los huecos octaédricos están ocupados
- Todos los huecos tetraédricos están ocupados
- La mitad de los huecos tetraédricos están ocupados

c) Calcula el radio atómico máximo de un átomo de tipo B que se puede inscribir en un hueco tetraédrico y en un hueco octaédrico en función del radio atómico de los átomos de tipo A.

2. Planteamiento de la estructura cristalina

El enunciado nos dice que la estructura cristalina se trata de una (FCC). De manera que obtenemos la estructura siguiente:

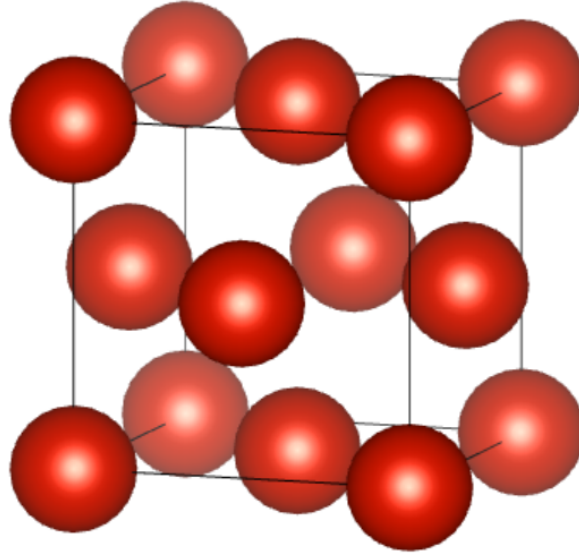


Figura 1: Estructura cristalina compuesta solamente por átomos tipo A (rojos).

Adicionalmente, también hay átomos tipo B en los huecos intersticiales, es decir, en el espacio entre los átomos tipo A. De esa manera obtenemos la estructura cristalina que hay en la figura ?? mostrada a continuación.

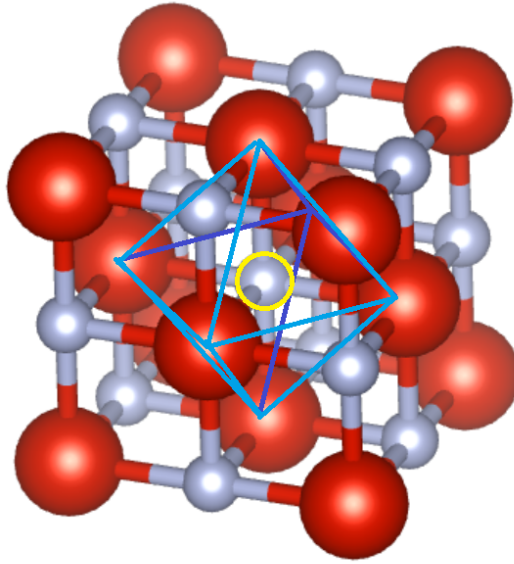


Figura 2: Estructura cristalina

Nótese que ahora, todos los átomos tipo B mostrados en gris son el centro de un octaedro cuyos vértices son átomos tipo A. Dicho octaedro está explicitado en azul en la figura 2 mientras que el centro está en amarillo.

No obstante, todavía faltan los átomos tipo B correspondientes a los centros de tetraedros cuyos vértices son, de nuevo, átomos del tipo A. Por lo que añadimos, átomos tipo B adicionales, esta vez marcados en color canela, de manera que se formen dichos tetraedros y lo mostramos en la figura 3

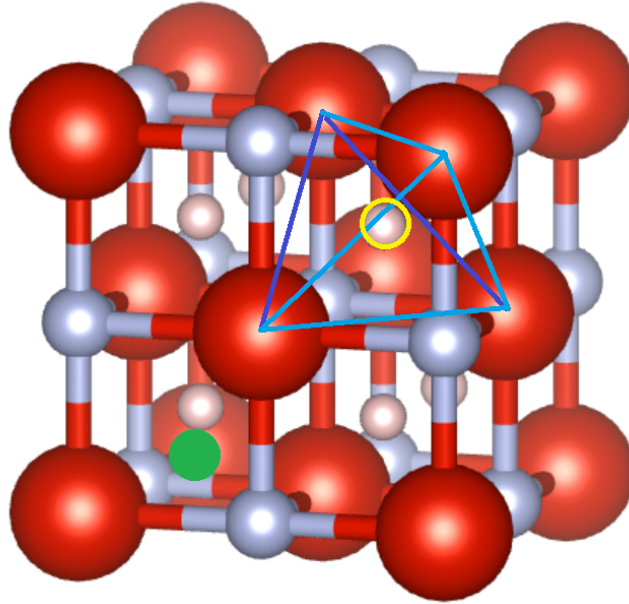


Figura 3: Estructura cristalina final.

Nótese que los átomos grises y canela son ambos de tipo B. Se ha diferenciado su color para facilitar el visualizado. También se ha indicado con un círculo verde la elección del origen.

Con tal de determinar los vectores primitivos que serán requeridos después, hacemos uso de la siguiente elección de ejes coordenados.

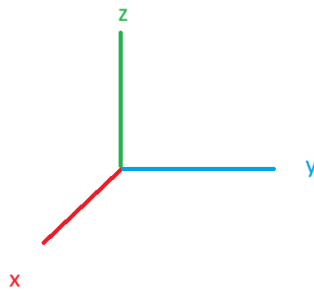


Figura 4: Elección de ejes coordenados.

A continuación determinaremos la celda primitiva con los vectores primitivos.

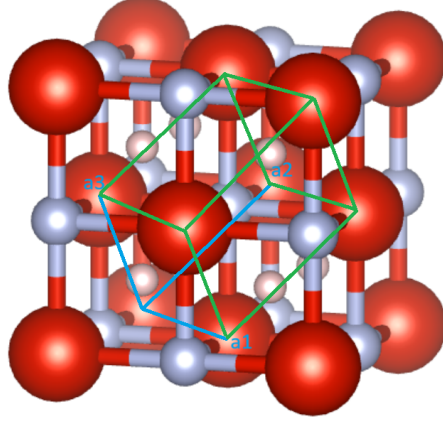


Figura 5: Elección de vectores primitivos y determinación de la celda.

Donde:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right), \vec{a}_2 = \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right), \vec{a}_3 = \left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right) \quad (1)$$

3. Apartado a)

Para caracterizar los huecos intersticiales bastaría con obtener los vectores posición de las partículas tipo B puesto que son las partículas que ocupan dichos espacios.

Teniendo en cuenta el sistema de referencia mostrado en la figura 4, y el origen escogido de la figura 3, podemos concluir que los vectores posición de los huecos intersticiales que forman octaedros en coordenadas absolutas son:

$$\begin{aligned}
\vec{v}_1 &= \left(\frac{a}{2}, 0, a\right) \\
\vec{v}_2 &= \left(0, \frac{a}{2}, 0\right) \\
\vec{v}_3 &= \left(a, \frac{a}{2}, 0\right) \\
\vec{v}_4 &= \left(\frac{a}{2}, a, 0\right) \\
&\dots
\end{aligned} \tag{2}$$

Los vectores restantes se obtienen de manera análoga. A esto le sumamos los vectores de los huecos tetraédricos que son:

$$\begin{aligned}
\vec{w}_1 &= \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\
\vec{w}_2 &= \left(\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\
\vec{w}_3 &= \left(\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\
\vec{w}_4 &= \left(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4}\right) \\
&\dots
\end{aligned} \tag{3}$$

Donde los vectores restantes, también pueden obtenerse de manera análoga.

4. Apartado b)

4.1. Todos los huecos octaédricos ocupados

La estructura con solo huecos octaédricos ocupados tiene la forma de la figura 2 mostrada anteriormente.

Si dibujamos la celda primitiva quedará como:

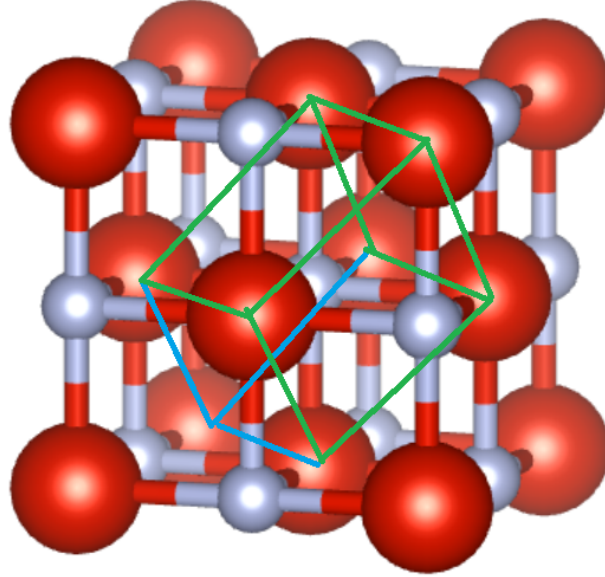


Figura 6: Celda primitiva en este caso.

Recurrimos a la fórmula del número de partículas del tipo I, dividido el número celdas que comparte cada partícula. Tal que, en este caso y para átomos tipo A:

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \quad (4)$$

Por lo que solo hay un átomo tipo A por celda primitiva. Y para los átomos tipo B:

$$1 \cdot \frac{1}{1} = 1 \quad (5)$$

Por lo que la fórmula estequiométrica en este caso sería:

$$AB \quad (6)$$

4.2. Todos los huecos tetraédricos ocupados

En este caso, solo existen átomos tipo A, y tipo B que solo se encuentren en los huecos tetraédricos, por lo que tenemos la figura siguiente.

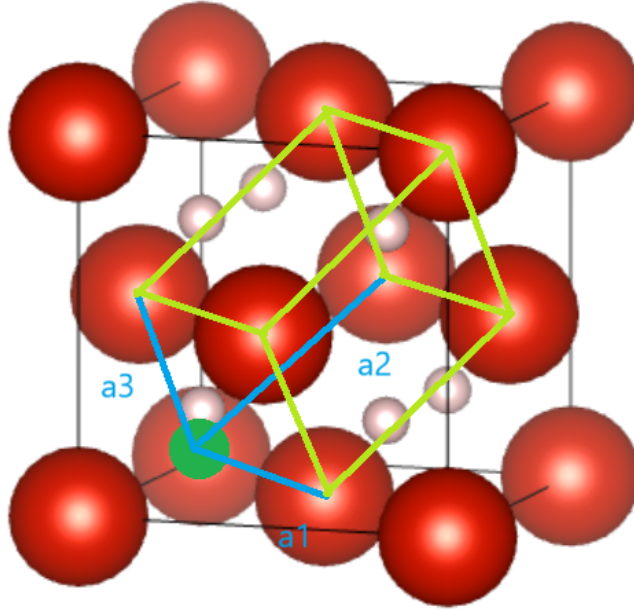


Figura 7: Elección de vectores primitivos y su correspondiente celda primitiva.

Vemos que hay 8 partículas de tipo A, cada una de ellas compartida por 8 celdas primitivas, por ende:

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \quad (7)$$

Por tanto, hay una partícula de tipo A por celda primitiva.

Por otro lado, hay dos partículas de tipo B totalmente inmersas en la celda primitiva, por lo que:

$$2 \cdot 1 = 2 \quad (8)$$

Por tanto, la fórmula estequiométrica es:

$$AB_2 \quad (9)$$

4.3. La mitad de los huecos tetraédricos están ocupados.

En este caso la estructura y la celda lucen como:

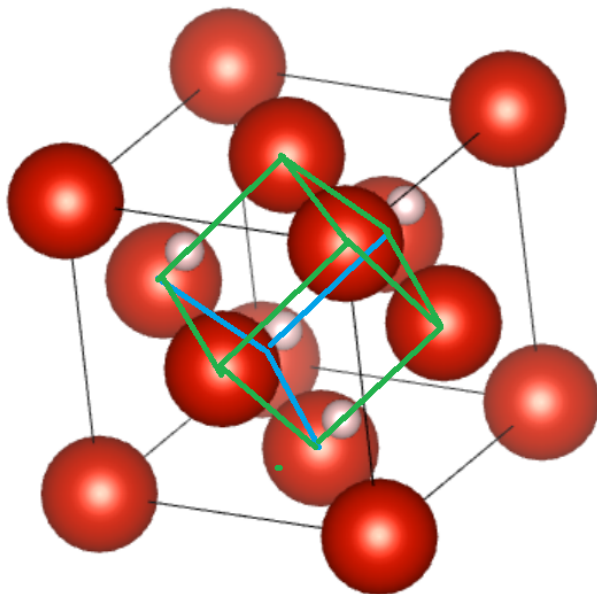


Figura 8: Última estructura con su celda.

Donde los átomos tipo A:

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \quad (10)$$

Y los átomos tipo B:

$$1 \cdot \frac{1}{1} = 1 \quad (11)$$

Por lo que la ecuación estequiométrica quedaría como:

$$AB \quad (12)$$

5. Apartado C)

Ha continuación calcularemos el radio máximo que puede ocupar una partícula de tipo B en un hueco de tipo tetraédrico y en un hueco octaédrico dejándolo en función de R, radio atómico de A.

5.1. Hueco Tetraédrico

Centremos nuestra atención en los átomos B que son el centro de tetraedros de vértices A. Los átomos más grandes y, por tanto, los limitantes, serán los átomos A.

El radio máximo del átomo B como centro del tetraedro será el mismo aunque los átomos A del tetraedro se reorganicen para ser coplanares.

Una vez sean coplanares, veremos que los átomos tipo A formarán un cuadrado donde el átomo tipo B será el centro.

El lado a de dicho cuadrado será $2R$ puesto que los átomos tipo A son los limitantes. Dicho cuadrado estará partido en dos triángulos rectángulos cuya hipotenusa se puede obtener por trigonometría tal que:

$$\begin{aligned}\cos(45) &= \frac{a}{h} \\ h &= \frac{a}{\cos(45)} \\ h &= 2\sqrt{2}R\end{aligned}\tag{13}$$

Ya que $a = 2R$. Una vez obtenido el resultado final de 13, y basándonos en que $h = 2R + 2r$, podemos deducir que el diámetro del átomo B que funciona como centro viene dado por:

$$\begin{aligned}
D &= h - 2R \\
D &= R2\sqrt{2} - 2R \\
D &= (2\sqrt{2} - 2)R \\
2r &= (2\sqrt{2} - 2)R \\
r(R) &= \frac{1}{2}(2\sqrt{2} - 2)R \\
r(R) &= 0,414R
\end{aligned} \tag{14}$$

5.2. Hueco Octoédrico

Para el caso octoédrico será más fácil visualmente. Debemos basarnos en la siguiente figura:

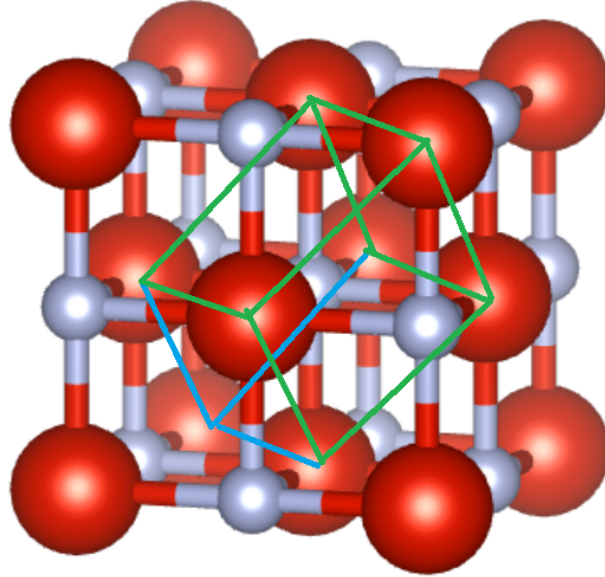


Figura 9: FCC con átomos B ocupando los huecos octoédricos.

Vemos claramente que la diagonal del cubo mide $4R$ y que un lado del cubo es igual a:

$$a = 2r + 2R \tag{15}$$

Usando el teorema de Pitágoras podemos relacionar la diagonal con el lado a:

$$4R = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2}a \quad (16)$$

$$a = 2\sqrt{2}R \quad (17)$$

Si sustituimos a en (19) y despejamos r obtendremos el radio máximo del átomo B en función de R:

$$2\sqrt{2}R = 2r + 2R \quad (18)$$

$$r = \frac{2\sqrt{2} - 2}{2}R = (\sqrt{2} - 1)R \quad (19)$$

Resolviendo obtendremos de radio máximo $r = 0,41R$.