

Estructura de la Materia 2

Primer Cuatrimestre - 2020

Guía 1 - Parte 1

En esta clase vamos a resolver (parcialmente) los **ejercicios 2, 3 y 4** de la guía 1, tomando una red en particular (la BCC). Esto les servirá de ejemplo para completar dichos ejercicios (resolviendo las otras redes) y para ver en concreto las herramientas básicas con las que se describen los sistemas cristalinos. Luego, proponemos una variante del **ejercicio 5** en el que se verá el concepto de *fracción de empaquetamiento* y de qué manera puede utilizarse como criterio de optimización de una estructura (esto será útil en la guía 2).

- (fragmento) Encuentre dos conjuntos de vectores primitivos diferentes para la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Calcule el volumen de la celda unidad generada en cada caso.

Antes de comenzar con la resolución del ejercicio es útil recordar las definiciones equivalentes de una red de Bravais:

Definición 1 (Red de Bravais) *Arreglo infinito de puntos discretos que se ve exactamente igual (orientación y coordinación) desde cualquiera de los puntos de la red.*

Definición 2 (Red de Bravais) *Todos los puntos \vec{R} tal que $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, donde n_1, n_2, n_3 son números enteros y \vec{a}_1, \vec{a}_2 y \vec{a}_3 son vectores linealmente independientes, llamados vectores primitivos, que generan la red.*

La base de los vectores primitivos no es única, existen infinitos conjuntos posibles de vectores que describen una red de Bravais. Como vimos en la clase teórica, la red BCC que nos pide analizar el ejercicio es una red de Bravais. Por lo tanto, existen infinitos conjuntos de VP. Escribimos dos:

$$\text{VP1 :} \quad \vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = a\hat{y} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (1)$$

$$\text{VP2 :} \quad \vec{c}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad \vec{c}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \quad \vec{c}_3 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \quad (2)$$

Podemos verificar que ambos conjuntos construyen el mismo arreglo. Si $m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}$

$$\begin{aligned} \vec{R} &= m_1\vec{c}_1 + m_2\vec{c}_2 + m_3\vec{c}_3 = m_1(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3) + m_2(-\vec{a}_2 + \vec{a}_3) + m_3(-\vec{a}_1 + \vec{a}_3) \\ &= (m_1 - m_3)\vec{a}_1 + (m_1 - m_2)\vec{a}_2 + (-m_1 + m_2 + m_3)\vec{a}_3 \\ &= n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 = \vec{R} \end{aligned} \quad (3)$$

donde en el último paso usamos que las combinaciones de los m_i generan todos los enteros. Por otro lado, se nos pide calcular el volumen de la celda unidad generada por cada conjunto de vectores. Al estar generadas por los vectores primitivos, estas celdas serán celdas primitivas, y ambas tendrán el mismo volumen. Dado un conjunto de vectores primitivos, una elección de la celda primitiva es el paralelepípedo definido por $\vec{r} = x_1\vec{a}_1 + x_2\vec{a}_2 + x_3\vec{a}_3$, con $x_i \in [0, 1)$. El volumen de este paralelepípedo es $V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$. Para el conjunto VP1 (VP2) el volumen de la celda primitiva es V_1 (V_2):

$$V_1 = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{2} |\hat{x} \cdot [\hat{y} \times (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})]| = \frac{a^3}{2} |\hat{x} \cdot [-\hat{z} + \hat{x}]| = \frac{a^3}{2} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V_2 &= |\vec{c}_1 \cdot (\vec{c}_2 \times \vec{c}_3)| = \frac{a^3}{8} |(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \cdot [(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \times (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})]| \\ &= \frac{a^3}{8} |(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \cdot [-2\hat{x} - 2\hat{y}]| = \frac{a^3}{2} = V_1 \end{aligned} \quad (5)$$

como habíamos enunciado anteriormente. Las celdas primitivas para VP1 y VP2 se muestran en las Figuras 1(a) y 1(b), respectivamente.

- (fragmento) Encuentre el número de primeros vecinos (número de coordinación), segundos y terceros vecinos para la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Indique a qué distancia se encuentran en función del parámetro de red a .

Los primeros vecinos en una red BCC son los ocho puntos que están en la mitad de la diagonal principal de la celda cúbica convencional. Los segundos vecinos de esta red son los primeros vecinos de una cúbica simple, mientras que los terceros vecinos son los que están sobre las diagonales en los planos xy , xz e yz . En la Tabla 2 y en la Figura 4 se muestran los resultados.

Vecinos	Número	Distancia	Posiciones
Primeros	8	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}00, 0\bar{1}0, 00\bar{1}, 001, 010, 100, 111$
Segundos	6	a	$\bar{1}\bar{1}0, \bar{1}0\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}, 011, 101, 110$
Terceros	12	$\sqrt{2}a$	$\bar{2}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{2}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{2}, \bar{1}01, \bar{1}10, 0\bar{1}\bar{1}, 01\bar{1}, 1\bar{1}0, 10\bar{1}, 112, 121, 211$

Tabla 1: Primeros, segundos y terceros vecinos para la red BCC. Para las posiciones se utiliza la siguiente notación compacta. Si el vector posición es $\vec{R} = n_1\vec{c}_1 + n_2\vec{c}_2 + n_3\vec{c}_3$, la posición queda determinada por la terna (n_1, n_2, n_3) . Escribimos esta terna como $n_1n_2n_3$ y, si n_i es negativo, cambiamos el menos por una barra superior. Por ejemplo, la terna $(-1, 1, 0) \equiv \bar{1}10$.

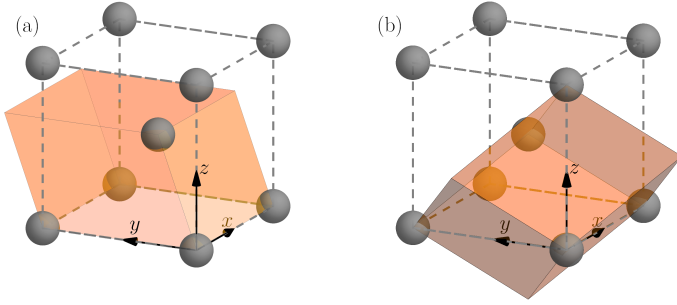


Figura 1: Celdas primitivas para los dos conjuntos de vectores primitivos elegidos. En el panel (a) la celda primitiva para los VP1, en el panel (b) para VP2.

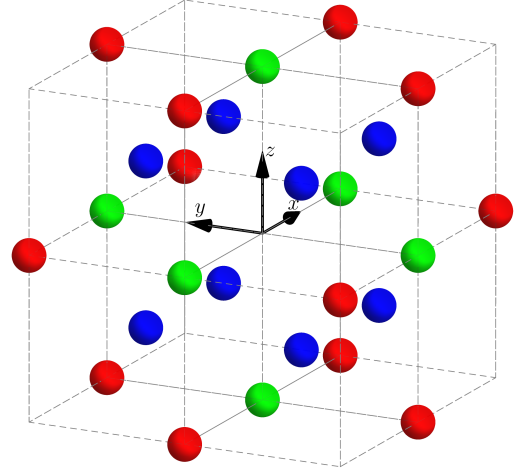


Figura 2: Primeros, segundos y terceros vecinos para la red BCC. En azul, verde y rojo los primeros, segundos y terceros vecinos, respectivamente.

- (fragmento) Calcule la fracción de empaquetamiento de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Suponga para esto que los átomos que forman el sólidos son esferas rígidas de radio r , centradas en los puntos de la red y que se tocan sin superponerse.

La fracción de empaquetamiento f de una estructura cristalina se define como la máxima fracción de volumen de la estructura que puede ser ocupada por esferas rígidas del mismo radio ubicadas en los sitios de la red sin superponerse. Es decir, si V_s es el volumen de las esferas que entran en una celda unidad y V_c el volumen de la celda unidad, $f = V_s/V_c$. Consideremos como ejemplo una BCC con parámetro de red a . El volumen de la celda convencional es $V_c = a^3$. La celda convencional contiene nueve puntos de la red, los ocho de los vértices y el del centro. Como se observa en la Figura 3(b), los vértices aportan un octavo de esfera cada uno, mientras que el centro contribuye con una esfera completa. Como todas las esferas tienen el mismo radio r , el volumen ocupado es $V_s = (8 \cdot 1/8 + 1) \cdot 4\pi r^3/3 = 8\pi r^3/3$. En cualquier estructura cristalina el radio máximo para las esferas queda determinado por la distancia más corta entre sitios de la red, es decir, la distancia a primeros vecinos. Si llamamos d a la distancia a primeros vecinos, entonces $r = d/2$. Para una red BCC la distancia a primeros vecinos (centro de la celda convencional) es $d = \sqrt{3}/2a$. Podemos calcular la fracción de empaquetamiento de una BCC:

$$f_{\text{BCC}} = \frac{V_s}{V_c} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \simeq 0.680 \quad (6)$$

- (variación) Usando la misma aproximación del problema anterior, halle valor de c/a para una red tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) que maximice la fracción de empaquetamiento. ¿Cuántos primeros, segundos y terceros vecinos tiene la BCT ideal?

La celda convencional de una red tetragonal es un prisma cuadrado regular, con base de lado a y altura c . La estructura BCT tiene, además de los sitios en los vértices de la celda convencional, un sitio en el centro del

prisma, como se observa en la Figura 3(a). Es una red de Bravais cuya estructura puede ser descrita por el siguiente conjunto de vectores primitivos

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = a\hat{y} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) + \frac{c}{2}\hat{z} \quad (7)$$

Calculemos la fracción de empaquetamiento para la red BCT. El volumen de la celda convencional es $V_c = a^2c$ y, como la cantidad de puntos dentro de la celda es la misma que una BCC, $V_s = (8 \cdot 1/8 + 1) \cdot 4\pi r^3/3 = 8\pi r^3/3$. El último paso es determinar el radio de las esferas r que, como dijimos anteriormente, es la distancia a primeros vecinos. ¿Cuáles son los primeros vecinos? Eso depende de la relación entre los parámetros c y a de la celda tetragonal. Analicemos unos casos límites: Si $c \ll a$, los primeros vecinos van a ser los dos puntos de los planos superior e inferior, en posiciones $\pm c\hat{z}$, mientras que si $a \ll c$, son los cuatro del plano xy en posiciones $\pm a\hat{x}$ y $\pm a\hat{y}$. Ninguno de estos casos límite proporciona una buena fracción de empaquetamiento, hay mucho “espacio vacío” entre esferas, como se ve en la Figura 3(c). Tiene que existir un régimen intermedio donde el empaquetamiento sea más compacto. Para hallarlo debemos estudiar a los candidatos a primeros vecinos y sus distancias. Ellos son: (1) Los dos sitios del plano superior e inferior a distancia $d_z = c$, (2) Los cuatro puntos del plano xy a distancia $d_{xy} = a$, (3) Los ocho sitios del centro de la celda convencional, $d_m = \sqrt{a^2/2 + c^2/4}$. Para maximizar la fracción de empaquetamiento debemos lograr que la mayor cantidad de esferas se toquen. Esto se logra igualando las distancias d_i y maximizando el número de primeros vecinos. Como d_m, d_{xy}, d_z no pueden ser todas iguales, elegimos de a pares: (a) Si $d_{xy} = d_z$, tengo una BCC, con ocho primeros vecinos (las diagonales), (b) Si $d_z = d_m$, tengo diez primeros vecinos (diagonales y eje z), (c) Si $d_{xy} = d_m$ hay doce primeros vecinos (diagonales y plano xy). Ya analizamos el caso (a) en la Ec. (6):

$$d_z = d_m \Rightarrow c = a \Rightarrow r = \frac{\sqrt{3}a}{4} \Rightarrow f_{(a)} = f_{\text{BCC}} \quad (3a)$$

Para (b), obtenemos

$$d_z = d_m \Rightarrow c = \sqrt{a^2/2 + c^2/4} \Rightarrow c = \sqrt{\frac{2}{3}}a \quad (3b.1)$$

$$f_{(b)} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^2c} = \frac{\frac{8}{3}\pi \left(\frac{c}{2}\right)^3}{a^2c} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 = \frac{2\pi}{9} \simeq 0.698 \quad (3b.2)$$

Para (c)

$$d_{xy} = d_m \Rightarrow a = \sqrt{a^2/2 + c^2/4} \Rightarrow c = \sqrt{2}a \quad (3c.1)$$

$$f_{(c)} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3}{a^2c} = \frac{\frac{8}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^2c} = \frac{\pi a}{3c} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.741 \quad (3c.2)$$

Como podíamos esperar $f_{(c)} > f_{(b)} > f_{(a)}$ y la estructura de empaquetamiento máximo corresponde a la opción (c). (Este factor de empaquetamiento se parece mucho al de otra estructura conocida. ¿Cuál?)

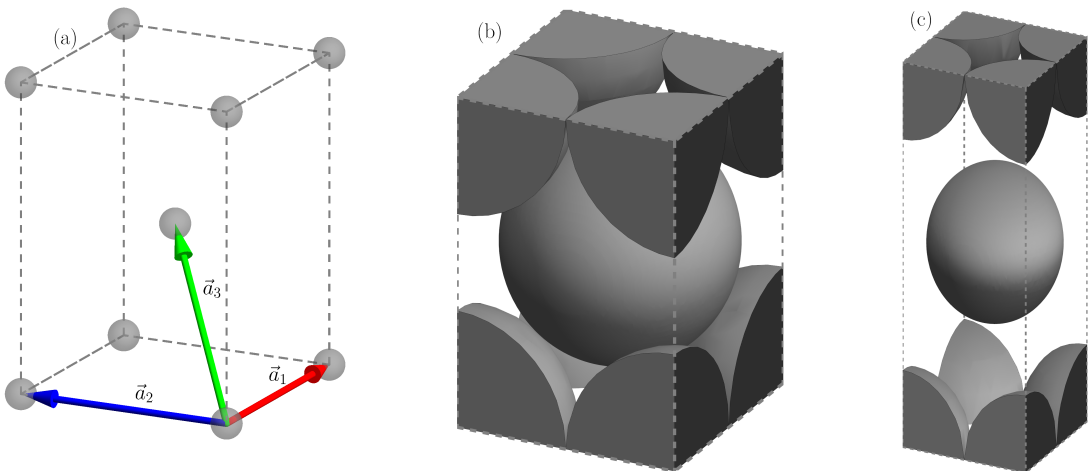


Figura 3: En el panel (a) celda convencional y vectores primitivos para una estructura tetragonal centrada. En la figura (b) volumen ocupado suponiendo que los átomos son esferas rígidas. En (c) un caso de empaquetamiento no compacto.

Por último, analizamos los vecinos. Hasta ahora estudiamos los primeros vecinos. Para la estructura “ideal” (caso (c)), son doce, los que están sobre diagonales principales y vértices más cercanos sobre el plano xy . Los segundos corresponden a los dos de los planos superior e inferior y las cuatro diagonales sobre el plano xy (seis en total). Los terceros son 24, corresponden a las diagonales sobre los planos xz e yz (ocho) y a los centros de los segundos tetraédros más cercanos (dieciséis). En la Tabla 2 y en la Figura 4 se muestran los resultados. Estos resultados son sospechosamente parecidos a los de otra estructura (ver ejercicio 3 de la guía 1). ¿Por qué?

Vecinos	Número	Distancia	Posiciones
Primeros	12	a	$\bar{1}\bar{1}1, \bar{1}00, \bar{1}01, 0\bar{1}0, 0\bar{1}1, 00\bar{1}, 001, 01\bar{1}, 010, 10\bar{1}, 100, 11\bar{1}$
Segundos	6	$\sqrt{2}a$	$\bar{1}\bar{1}0, \bar{1}\bar{1}2, \bar{1}\bar{1}0, 1\bar{1}0, 11\bar{2}, 110$
Terceros	24	$\sqrt{3}a$	$\bar{2}\bar{1}1, \bar{2}\bar{1}2, \bar{2}01, \bar{1}\bar{2}1, \bar{1}\bar{2}2, \bar{1}0\bar{1}, \bar{1}02, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, 0\bar{2}\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}, 0\bar{1}\bar{2}, 01\bar{2}, 011, 02\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}1, 10\bar{2}, 101, 12\bar{2}, 12\bar{1}, 20\bar{1}, 21\bar{2}, 21\bar{1}$

Tabla 2: Primeros, segundos y terceros vecinos para la red BCT ideal. Para las posiciones se utiliza la siguiente notación compacta. Si el vector posición es $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, la posición queda determinada por la terna (n_1, n_2, n_3) . Escribimos esta terna como $n_1n_2n_3$ y, si n_i es negativo, cambiamos el menos por una barra superior. Por ejemplo, la terna $(-1, 1, 0) \equiv \bar{1}10$.

El misterio se devela en el problema 7... (o tal vez antes).

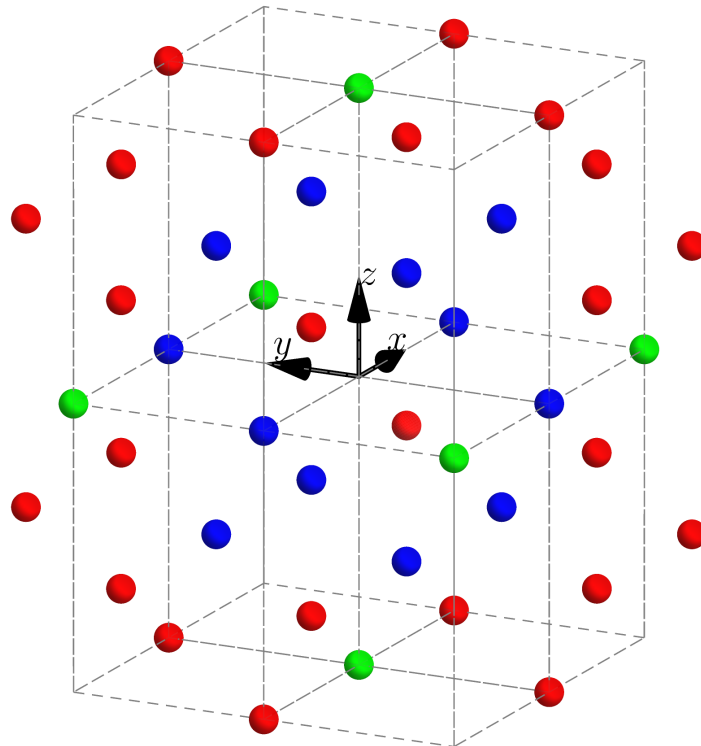


Figura 4: Primeros, segundos y terceros vecinos para la red BCT ideal. En azul, verde y rojo los primeros, segundos y terceros vecinos, respectivamente.