

CRISTAL·LOGRAFIA ESTRUCTURAL

Aquesta es la part de la Cristal·lografia que estudia les estructures cristal·lines, és a dir la disposició dels àtoms i molècules que formen l'edifici cristal·lí, les causes de la seva ordenació, les propietats que aquesta implica etc.

De fet, les propietats de qualsevol compost estan controlades, no únicament per la seva composició química, sino també per com els seus àtoms estan distribuïts i enllaçats en l'estructura cristal·lina. Un cas paradigmàtic és el carboni, que en les seves formes diamant i grafit dóna lloc a dos minerals de propietats ben diferents (entre elles el preu).

En aquests apunts sobre Cristal·loquímica es suposa que el lector està familiaritzat amb l'estructura electrònica dels àtoms, les seves propietats més significatives (potencials d'ionització, electronegativitat...), així com amb els tipus d'enllaç químic més comuns.

Enllaços químics en els cristalls

La manera com s'ordenen els àtoms en una estructura cristal·lina depen de les mides d'aquests àtoms i de les forces d'unió (d'enllaç) que mantenen les partícules estructurals juntes. Per una pressió i temperatura determinades, el conjunt d'àtoms d'un cristall en equilibri adopta una estructura que minimitza l'entalpia lliure G

$$G = U + PV - TS$$

on G és l'entalpia de Gibbs, U l'energia interna, P la pressió, T la temperatura absoluta, V el volum i S l'entropia.

D'acord amb aquesta expressió, a 0°K l'estructura més estable és la més compacte (que minimitzi V) i la que tingui menor energia interna (U té signe negatiu).

Pel que fa a l'energia interna d'un cristall (en valor absolut) és la suma de les energies d'enllaç, les quals a la vegada, depenen de les forces d'atracció i repulsió dels àtoms. La naturalesa d'aquestes forces determina el comportament físico-químic del cristall, i de fet per això, més endavant, es classificaran d'acord amb el tipus d'enllaç químic predominant.

En física es coneixen tres tipus de forces:

- a) forces gravitacionals, dèbils i que operen a grans distàncies (astronòmiques), vinculades a la massa. Són les que mantenen en equilibri el sistema planetari.
- b) forces elèctriques i magnètiques, majors que les anteriors, lligades a les càrregues elèctriques i als seus desplaçaments, operen a distàncies molt menors que les gravitacionals.
- c) forces nuclears, encara més grans, però que operen a distàncies molt petites, pràcticament a l'interior dels nuclis atòmics.

En una estructura cristal·lina, les forces gravitacionals són despreciables, i si es considera el nucli atòmic una unitat indivisible, es possible considerar que en el interior del cristall operen les forces elèctriques i magnètiques. No obstant, aquestes no es poden estudiar amb les lleis de l'electrostàtica clàssica (la llei de Coulomb, per exemple) perquè les càrregues elèctriques (els electrons) estan en moviment i són massa petites per que la mecànica newtoniana hi doni resposta.. El seu estudi requereix una aproximació a través de la mecànica quàntica.

No obstant es pot fer una aproximació simple que permeti explicar algunes de les estructures cristal·lines si es considera el nucli atòmic i les capes electròniques saturades com formant part d'un "interior" de l'àtom que no es modifica en formar part d'una estructura, i que els altres electrons (els de valència) són els únics que es reparteixen entre altres àtoms per formar una molècula o una estructura cristal·lina.

Considerat d'aquesta manera un cristall, l'energia d'aquest sistema es pot explicar amb l'electrostàtica clàssica si es coneixen les posicions dels àtoms i la repartició de la densitat electrònica entre aquests.

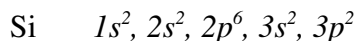
La forma dels àtoms i dels ions

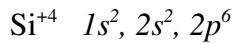
Una aproximació, suficient per un primer nivell, a les estructures dels cristalls, és considerar-les com un empaquetament d'esferes de diferents mides que representen els àtoms i els ions que les formen. Això equival a imaginar els àtoms de forma esfèrica, la qual cosa no es correspon amb les distribucions de probabilitat radial dels orbitals que els formen: excepte els s , la resta tenen una forma més o menys lobular. En general es pot afirmar que la forma d'un àtom serà la suma dels seus orbitals més exteriors ocupats

La forma dels metalls alcalins i alcalinoterris (Li, Na, K, Rb, Fr, i Ca, Mg, etc.) és esfèrica perquè ho és el seu orbital més extern (els $1s$, $2s$, $3s$, $4s$ i $5s$, respectivament). Però això és diferent per als àtoms que tenen ocupats orbitals p , com per exemple el bor ($Z=5$, configuració electrònica $1s^2, 2s^2, 2p^1$), que tindrà una forma clarament allargada. La situació és lleugerament diferent pel C ($Z=6$, que té semiplens els orbitals $2p_x$ i $2p_y$) que tindrà una forma l'esfera aplanada, o pel N ($Z=7$) que amb els tres orbitals $2p$ semiplens, s'assembla més a la simetria esfèrica.

No obstant això, en una estructura cristal·lina els àtoms no estan lliures, sino enllaçats amb d'altres àtoms. La tendència dels àtoms quan s'anllacen és apropar la seva configuració electrònica a la d'un gas noble, la qual cosa sol estar més proper a la forma esfèrica que l'àtom lliure. Els ions C^{+4} o el B^{+3} han perdut els electrons dels orbitals $2p$ i $2s$, i la seva simetria esfèrica correspon a la del nivell $1s$.

L'àtom lliure d'oxígen ($Z=8$) té una configuració electrònica $1s^2, 2s^2, 2p^4$, mentre que l'ió O^{2-} guanya dos electrons respecte de l'àtom d'oxígen lliure i com que els tres orbitals $2p$ queden saturats, adquireixi una simetria més esfèrica. Igualment passa amb el silici ($Z=14$), les configuracions electròniques del seu àtom lliure i del seu catió Si^{+4} són





És a dir, que l'aproximació a esferes dels àtoms de les estructures cristal·lines, com un primer pas per a la seva comprensió, no és descabellada, i es pot adoptar com a model simple.

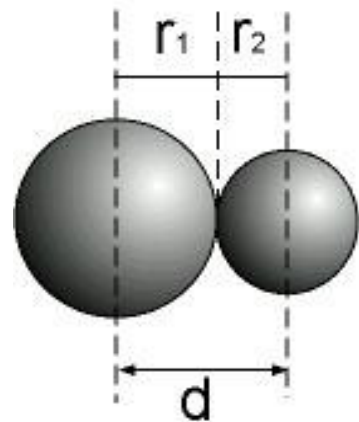
Les mides dels àtoms i dels ions

De fet, en un àtom lliure, la probabilitat radial de qualsevol orbital manté valors positius per a distàncies molt grans, i des d'aquest punt de vista, cada àtom tindria un radi infinit. Però a nivell pràctic, la posició d'un electró en un orbital es limita a la zona de major probabilitat radial. Per tant, és possible fer un càlcul de la zona de màxima probabilitat radial de cada àtom per tenir una bona aproximació a les seves mides reals.

Però en una estructura cristal·lina els àtoms no estan lliures, sino enllaçats amb d'altres, i a més a més, hi ha certa interpenetració de les capes electròniques més externes, que participen de l'enllaç. Per tant, en una estructura cristal·lina es pot definir la *distància d'enllaç* com aquella que separa els dos centres de dos àtoms propers.

En una aproximació una mica grollera es possible admetre que la distància d'enllaç és igual a la suma dels respectius radis iònics, de manera que

$$d = r_1 + r_2$$



Aquesta idea porta necessàriament a admetre que la mida dels àtoms serà diferent d'una estructura a un altre, segons siguin els enllaços amb els altres àtoms i segons quins siguin els àtoms veïns. De fet, la mida dels àtoms varia segons dos factors:

- el tipus i la polaritat de l'enllaç
- el nombre d'àtoms immediatament veïns (el número de coordinació)

Existeixen algunes fòrmules empíriques que aproximen la distància d'enllaç en funció dels radis atòmics i de la diferència d'electronegativitats (que és una mesura de la polaritat de l'enllaç). Schomaker i Stevenson proposen la següent

$$d = r_1 + r_2 - 0.09|\chi_1 - \chi_2|$$

A les taules que es poden trobar a molts llibres de Cristal·loquímica, els radis iònics estan aproximats per una coordinació 6, i si l'àtom entra en una estructura amb altres coordinacions cal aplicar certes correccions, com les que es mostren a la taula següent, on també s'indiquen les correccions per enllaços metàl·lics (el 100% correspon a la coordinació 12, la més freqüent)

NC	enllaç iònic	enllaç metàl·lic
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Forces d'enllaç

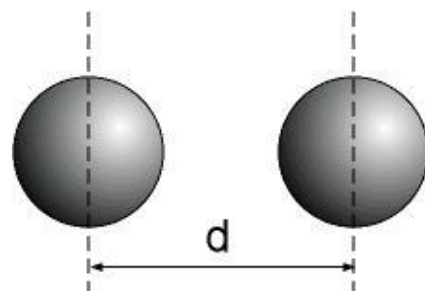
Els àtoms tenen certa tendència a unir-se amb altres àtoms. L'experiència diària d'observació de compostos químics de tota mane així ho suggereix, per tant, imaginant un sistema molt simple format per dos àtoms aïllats, es possible suposar que la interacció entre els dos és inversament proporcional a la distància d que els separa. L'energia d'atracció del sistema és

$$E_{at} = -\frac{A}{d^m}$$

on A és una constant que depen del tipus d'àtoms i m una que depen del tipus d'enllaç.

Per tant, la força amb que s'atrauen és la derivada d'aquesta expressió:

$$F_{at} = \frac{mA}{d^{m+1}}$$



Però si només existís aquesta força, que és més gran per distàncies petites, el sistema arribaria a colapsar perquè els dos àtoms acabarien interpenetrats, i l'experiència demostra que no és així, que els àtoms tenen certa mida i que els sistemes no colapsen. Deu existir, per tant, una energia de repulsió que, a certa distància, contrarresti la d'atracció. Per tant, l'energia del sistema deu ser

$$E_T = E_{rep} + E_{at} = \frac{A}{d^n} - \frac{A}{d^m}$$

i de la mateixa forma, la força total s'obté derivant les dues energies

$$F_T = \frac{mA}{d^{m+1}} - \frac{nA}{d^{n+1}}$$

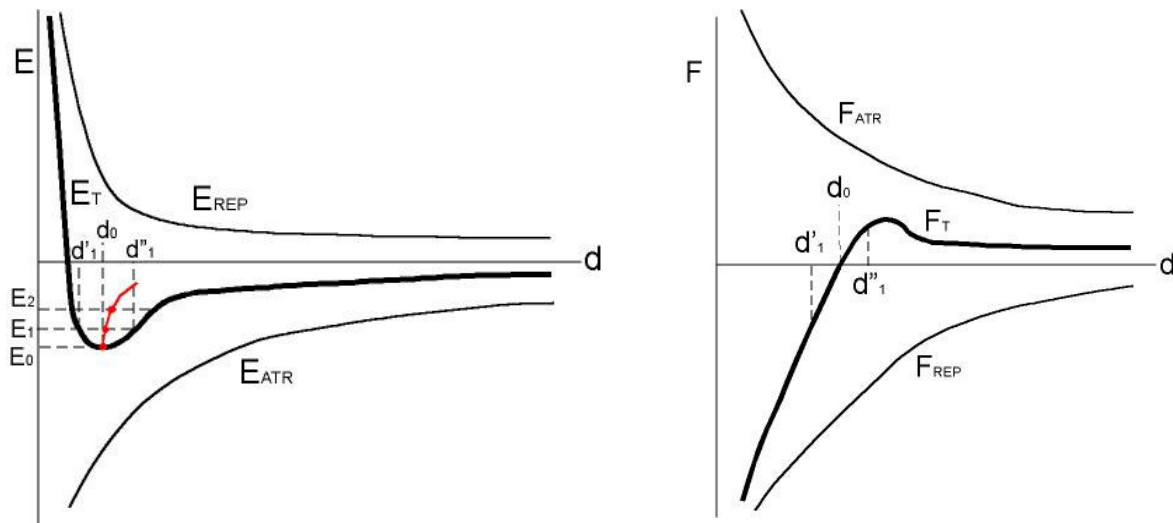
respecte de les constants m i n , depenents de la mena d'atracció i repulsió que tinguin lloc, es poden considerar tres possibilitats $m > n$, $m = n$, i $m < n$

Si $m > n$, la força repulsiva és major a qualsevol distància, i per tant els àtoms no estarien units.

Si $m = n$, les dues forces són iguals a qualsevol distància, i com abans, els àtoms no estarien units.

Cal admetre que $m < n$, la qual cosa implica que l'atracció es manifesta a majors distàncies que la repulsió, i que aquesta no actua significativament fins distàncies molt petites (qual els àtoms estan molt aprop els nuclis també ho estan i aleshores actua la repulsió electrostàtica).

Si les dues anteriors expressions es dibuixen sobre un gràfic, donant valors arbitraris a les constants, queda un esquema com el de la figura següent



A la figura que mostra la gràfica de l'energia hi ha un mínim de la curva E_T , que serà l'energia d'estabilitat del sistema (la mínima possible, d'acord amb les previsions de la Termodinàmica) a 0°K , en que els àtoms estaran estabilitzats a una distància d_0 . La derivada d'un mínim val zero, per tant, a la curva de la força total la F_T s'anula per aquesta distància d_0 . Sobre el sistema dels dos àtoms no s'exerceix cap mena de força, i els àtoms estan quiets.

Si es calenta el sistema (que equival a subministrar energia), el sistema es situa en un nivell d'energia E_1 . Per aquesta energia hi ha un interval de distàncies (entre d'_1 i d''_1) per a les quals els dos àtoms són estables. Si s'observa la curva de forces entre aquestes distàncies es veu que per a una distància $d'_1 < d_0$ hi ha una força d'atracció, mentre que per $d''_1 > d_0$ la força entre els dos àtoms és repulsiva. El que succeeix és que els dos àtoms estan vibrant entre aquestes distàncies. I si es calcula la distància promig entre ells dos, com que el pou de la curva de E_T és de parets asimètriques, es troba una distància $d_1 > d_0$: és a dir, calentant el sistema es dilata.

Si s'augmenta l'energia del sistema a E_2 , les distàncies a les quals el sistema és estable estan més separades (els àtoms vibren més, la vibració tèrmica augmenta), i la seva distància promig augmenta també.

Aquest esquema tant simple dona una imatge dinàmica del cristall més propera a la realitat que la d'un cristall estàtic, amb els àtoms estables (i quiets) en posicions concretes. La realitat és que els àtoms vibren al voltant de les posicions d'equilibri, i existeixen unes forces alternants de repulsió i atracció que el mantenen vibrant al voltant d'una posició concreta.

Si es continua augmentant l'energia del sistema, arriba un moment en que la força d'atracció que recupera l'equilibri entre els dos àtoms no es suficient, i el sistema ja no torna a l'equilibri. En termes d'estructura, aquesta col·lapsa (el cristall fon) o es transforma en un altre disposició estructural estable a les noves condicions.

Tipus d'enllaç

Aquests apunts no tenen voluntat de curs de Química, i per tant, hom assumeix que el lector disposa d'uns mínims coneixement d'aquesta matèria. Per tant, en aquest apartat no es preten explicar els enllaços químics, sino fer-ne un molt breu resum i remarcar les seves característiques importants per l'estudi elemental de la Cristal·loquímica.

Enllaç iònic

Té lloc entre dos àtoms d'electronegativitat molt diferent, de manera que és relativament fàcil que l'àtom més electronegatiu adquireixi un electró de l'altre, i tots dos quedin elèctricament carregats i es pugui considerar una força d'atracció electrostàtica entre els dos ions.

En aquestes condicions, l'atracció electrostàtica no és direccional, i per tan en una estructura cristal·lina amb enllaç preferentment iònic, cada catió es volta de tants anions com sigui possible en funció de les mides relatives d'ambdós i conservant la neutralitat elèctrica del conjunt.

Enllaç covalent

Té lloc entre àtoms d'elevada electronegativitat. Aquests àtoms no poden captar un electró de l'altre, però si en canvi compartir electrons d'orbitals no saturats, especialment els orbitals p, d o f, de distribució radial en forma lobular i per tant, amb una direcció de màxima probabilitat electrònica.

La compartició d'electrons dels orbitals no saturats per solapament d'aquest orbitals no altera la direcció dels mateixos, i per tant l'enllaç s'estableix sobre les direccions en les quals es colapen els orbitals d'enllaç. Per tant, a les estructures amb enllaç predominantment covalent, el nombre y la posició dels àtoms enllaçats amb un àtom determinat depen del nombre i direcció dels orbitals d'enllaç.

Obviament, si l'enllaç covalent no té lloc entre àtoms del mateix element, la diferència d'electronegativitats donarà lloc a enllaços més o menys polars, de tal forma que es pot imaginar una variació contínua d'enllaços polars des d'un covalent pur fins un enllaç típicament iònic.

Enllaç metàl·lic

Els elements que mantenen aquest tipus d'enllaç són d'electronegativitat baixa i similar entre ells, i es corresponen amb els elements metàl·lics de la taula periòdica. En aquest enllaç es comparteixen electrons, com en l'enllaç covalent, però en aquest cas els electrons no queden confinats en una regió entre els dos nuclis, sino que poden adquirir un ventall continu d'energies i, per tant, moure's lliurement: són els denominats electrons lliures.

Es pot assolir una millor comprensió de l'enllaç metàl·lic si s'imagina que passa quan diversos àtoms metàl·lics del mateix element, en repòs, s'aproximen i interaccionen els seus orbitals semiplens. Si dos àtoms estan separats a una distància molt gran respecte dels seus radis atòmics, les energies dels electrons dels seus orbitals són idèntiques. Quan s'acosten prou, té lloc una pertorbació de les energies dels orbitals i, d'acord amb el principi d'exclusió de Pauli, es formen orbitals amb energies lleugerament diferents.

Imaginem l'exemple del sodi, de configuració electrònica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$. Quan estan molt aprop un nombre important (N) d'àtoms de Na, es formen N subnivells perquè el principi d'exclusió de Pauli preveu energies diferents pels diferents electrons que els ocupen. Els nivells electrònics més allunyats del nucli formaran bandes d'energies tant properes que poden ser considerades com una variació contínua: aquest és el concepte de "banda d'energia".

En el sodi, la banda $3s$ està parcialment plena d'electrons, però encara queden energies disponibles no ocupades. Això vol dir que els electrons poden adquirir nivells energètics superiors als de repòs de manera pràcticament contínua: en aquest cas aquesta banda és *de conducció*, ja que permet la lliure circulació dels electrons amb canvis energètics molt petits respecte de l'estat de repòs.

Coordinació

S'enten per *número de coordinació* el nombre de veïns immediats d'un àtom, i per *poliedre de coordinació*, el poliedre resultant de la unió dels centres dels àtoms de coordinació. Així, si un àtom està voltat de tres àtoms veïns formant un triangle pla, el número de coordinació és tres, i el poliedre (en aquest cas pla) un triangle.

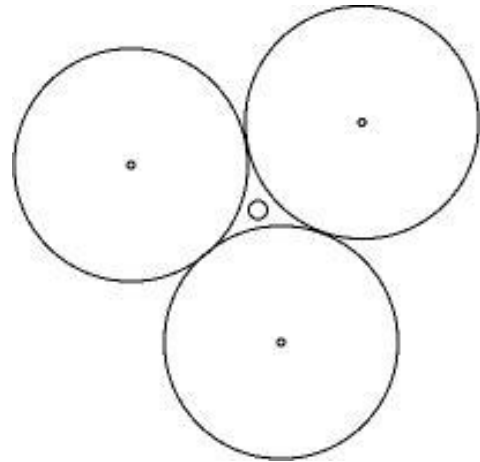
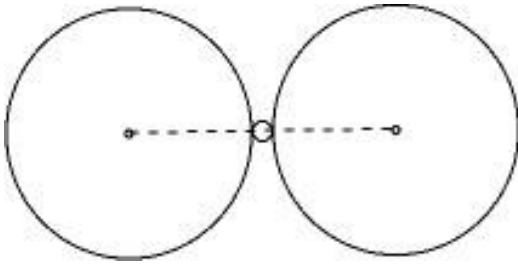
La coordinació en una estructura en que les partícules estructurals (les que s'enllacen per formar l'estructura cristal·lina) són àtoms, depen de si l'enllaç és direccional o no.

En el cas dels enllaços direccionals (covalent), el nombre de veïns d'un àtom depen del nombre d'orbitals d'enllaç, i el poliedre de coordinació, de les direccions d'aquests orbitals. Pel contrari, en els casos dels enllaços no direccionals (metàl·lic i iònic), com que l'estructura més estable és la més compacte, el número i el poliedre de coordinació depen de les mides relatives dels àtoms de l'estructura: cada catió es volta de tants anions com sigui possible en funció de les seves mides relatives.

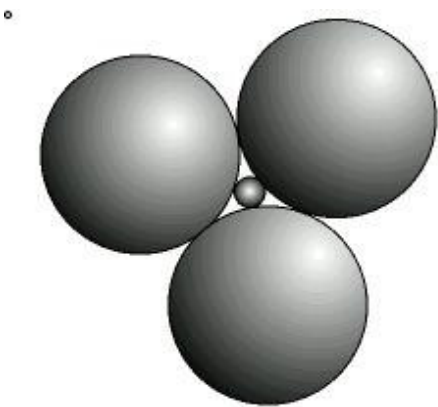
A continuació es fa una anàlisi dels possibles casos de coordinació en els enllaços NO direccionals:

a) si la diferència de mides és molt gran, al voltant d'un catió no hi ha lloc per tres anions, i per tant, només n'hi haurà dos. En aquest cas la coordinació és linial, i el número de coordinació dos.

A la figura es mostra aquest cas en una diagrama esquemàtic:

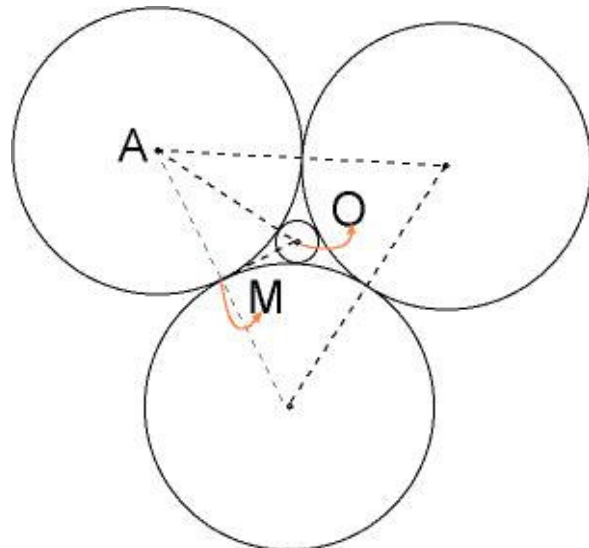


L'estructura estable és de coordinació linial perquè si fos una coordinació major, per exemple 3, l'àtom central "ballaria" a l'espai intersticial entre els anions i l'entropia de la disposició estructural potser seria massa gran.



com es mostra a la següent figura

- b) per tal que el catió tingui coordinació 3, cal que sigui tangent simultàniament als tres
- anions,



En l'esquema de la dreta es pot comprovar que es compleix

$$\frac{AM}{AO} = \frac{R}{R+r} = \cos 30^\circ$$

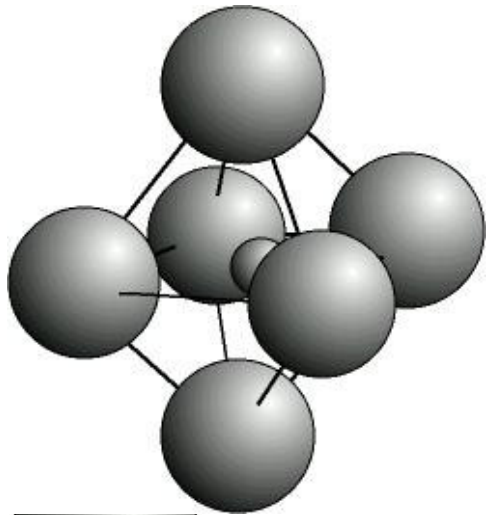
on R i r són els radis de l'anió i del catió, respectivament.

D'aquí es dedueix que $r = 0.155R$.

Aquesta relació és el límit inferior per tal que tingui lloc la coordinació triangular. Per sota d'aquesta mida relativa hi haurà coordinació linial, i per sobre triangular, per be que amb mides lleugerament superiors, els tres anions no seran tenagents entre ells, i només ho seran amb el catió.

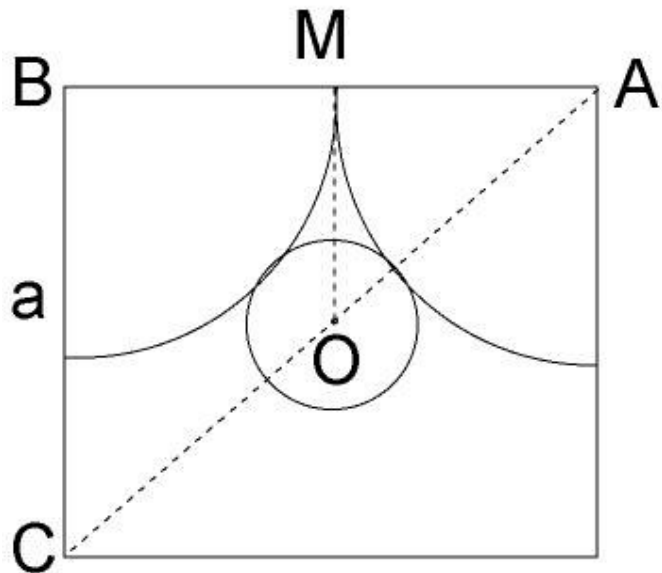
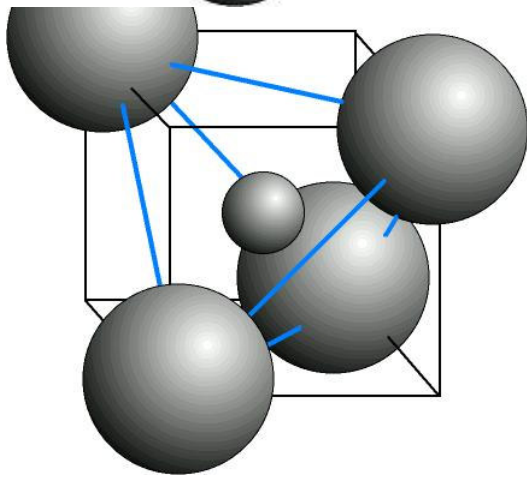
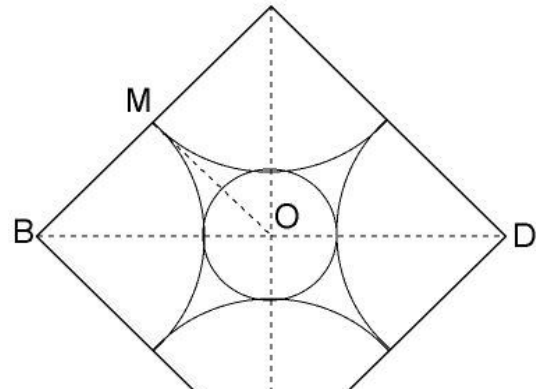
c) Si el catió és més gran, pot arribar una mida tal que hi càpiguen quatre anions al seu voltant, i per tant s'assoleixi la coordinació quatre. En aquestes circumstàncies, la disposició que tindrà lloc és aquella que mantingui els anions el més separats possible per tal que es minimitzi la repulsió electrostàtica entre ells: aquesta forma és un tetraedre, de manera que els centres dels anions ocupen els vèrtex d'un tetraedre, al centre del qual hi ha el catió.

Si es fa una secció per un dels plans diagonals del cub de la figura de l'esquerra, s'obté l'esquema de la dreta, en el qual



$$\frac{AM}{AO} = \frac{AB}{AC} = \frac{R}{R+r} = \frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{3}}$$

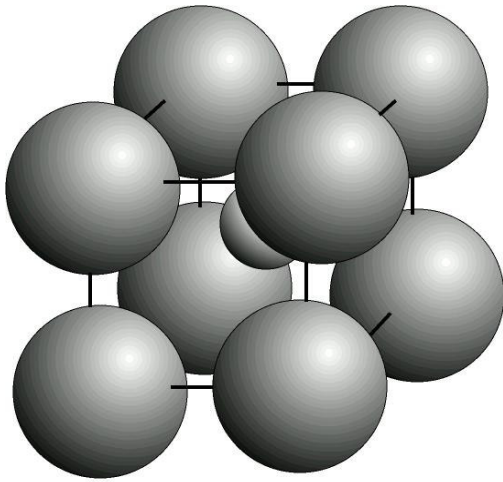
d'on es dedueix que $r = 0.225R$, que representa el límit inferior per la coordinació tetraèdrica, i



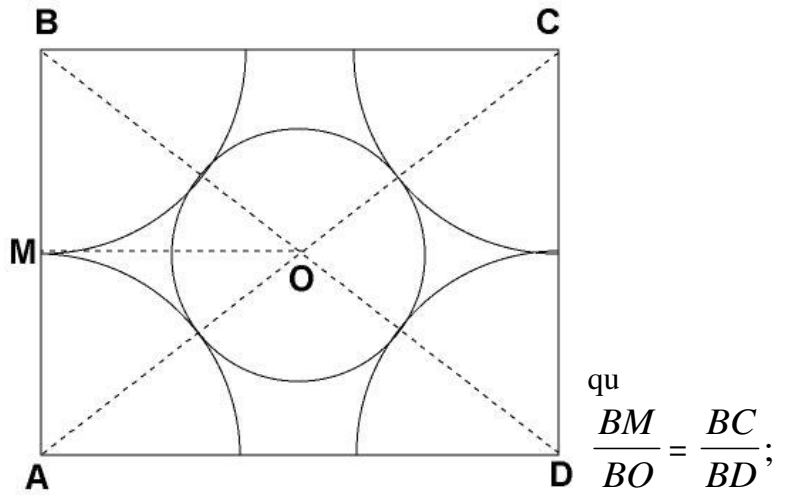
per tant es pot afirmar que entre les relacions $0.155R$ i $0.225R$ existirà coordinació triangular, mentre que per sobre de $0.225R$ la coordinació serà tetraèdrica.

d) Per cations de mides relatives respecte dels anions més grans pot arribar a donar-se coordinació octaèdrica, és a dir sis anions al voltant del catió, els centres dels quals dibuixen un octaedre de coordinació al voltant del catió central.

Fent una secció que passi pel centre d'aquest octaedre queda un esquema com el de la figura següent:



En el
al



qu

$$\frac{BM}{BO} = \frac{BC}{BD}$$

on a és la resta de l'ocatedre, i d'on es dedueix

$$r = 0,414R$$

que és el límit inferior per la coordinació ocatèdrica, de manera que entre aquesta relació i l'anteriorment determinada hi haurà coordinació tetraèdrica.

e) La següent coordinació possible és cúbica, amb número de coordinació 8, com es mostra a la figura, una secció diagonal de la qual permet establir la relació de mides de radis necessària per que es doni aquesta coordinació

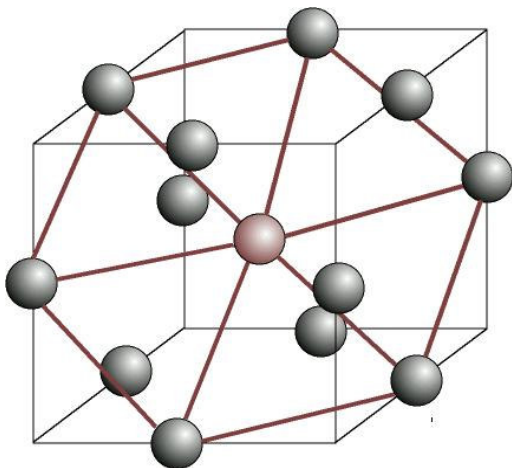
A la figura de la dreta es pot deduir: $\frac{AM}{AO} = \frac{AB}{AC}$; $\frac{R}{R+r} = \frac{a}{a\sqrt{3}}$

i d'aquí $r = 0.732R$

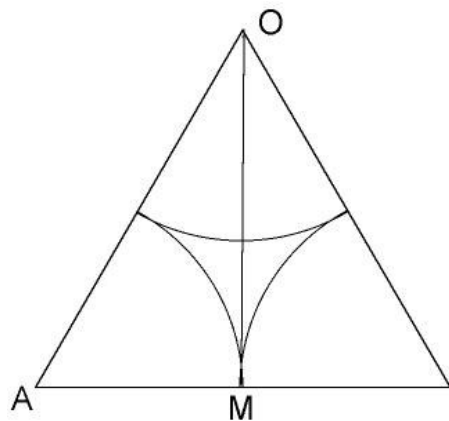
que, com en els altres casos, és el límit inferior per la coordinació cúbica.

f) Si les mides dels àtoms són iguals, la coordinació que es dona és 12, amb un poliedre de coordinació, la forma del qual es pot veure a la següent figura, en que els àtoms que envolten el central ocupen les posicions dels centres de les arestes d'un cub:

I considerant un dels triangles en que es divideix l'hexàgon dibuixat a la figura amb línies marrons:



I com $\sin 30^\circ = 0.5$,
concloure
 $r = R$



$$\frac{AM}{AO} = \frac{R}{R+r} = \sin 30^\circ = 0.5$$

que
5, cal
que

És a dir que per tal que es doni coordinació 12 cal que totes les esferes a empaquetar siguin de la mateixa mida.