

Capítulo 2

Metales Simples de Lantánidos

En 1978, el químico finlandés Johan Gadolin, al investigar un mineral raro encontrado en Suecia, descubre lo que posteriormente se le conocería como uno de los elementos denominados *Tierras Raras*. Hoy en día se conocen catorce *tierras raras* las cuales incluyen al Escandio (Sc), el Itrio (Y) y los elementos de la serie del Lantano (La). Es muy común considerar a los lantánidos como un grupo especial dentro de dicha clasificación debido a aquellas propiedades que dependen de sus electrones en la capa $4f$. Por ejemplo, la estructura magnética de algunas aleaciones o compuestos que contienen lantánidos se encuentran fuertemente ligadas a los electrones $4f$ de estos elementos.

Los metales lantánidos se encuentran actualmente en constante investigación, pero se pueden encontrar algunas aplicaciones de estos elementos dentro de la industria. Uno de los principales usos industriales de los lantánidos es la producción de catalizadores para quebrar el petróleo crudo y otras reacciones orgánicas. La industria de la televisión y de vidrio también ha utilizado en gran medida las tierras raras puras. Por ejemplo, al dopar un vidrio con alguna tierra rara se modifican sus características de absorción, o la creación de lentes de baja dispersión e índices de refracción altos. También se utilizan en la industria de la cerámica, la fotografía y de textiles como óxidos. Como metales, la comunidad científica se vio sorprendida por el descubrimiento de superconductores de altas temperaturas en compuestos de tierras raras, cobre y otros metales de transición. En el siglo veinte, la industria metalúrgica utilizó una aleación de 50 % Cerio, 25 % Lantano, 15 % Neodimio, 10 % otros metales raros e hierro, para mejorar la fuerza, maleabilidad, la resistencia a la corrosión y la oxidación de ciertas aleaciones basadas en acero. Los isótopos radioactivos de algunos lantánidos se usan en diversas disciplinas. Por ejemplo, la radiación de Tulio produce rayos X que utilizan médicos y arqueólogos para investigar metales; Itrio es utilizado en terapias contra el cáncer; la abundancia relativa de isótopos de Lutecio se utiliza para aproximar la edad de meteoritos, entre otros.

2.1. Propiedades de los Lantánidos

Muchos de estos elementos tienen propiedades similares como resultado de su estructura atómica y configuración electrónica. En el Cuadro 2.1 se enlistan ciertas características de dichos metales (incluyendo Sc e Y). A continuación se exponen brevemente algunas de estas propiedades.

2.1.1. Estructura Cristalina

Como se puede observar en el Cuadro 2.1 los lantánidos se pueden clasificar según su estructura cristalina en cinco grupos: con estructura hexagonal cerrada *hcp*¹, hexagonal doble cerrada *dhcp*, cúbica centrada en las caras *fcc*, cúbica centrada en el cuerpo *bcc* y una estructura única para el Samario tipo romboide *rom* (Fig. 2.1). Las estructuras cerradas ideales se caracterizan por tener una razón entre sus parámetros de celda de $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$, por lo que se puede ver que los lantánidos se encuentran dilatados aproximadamente 3% con respecto a estructuras cerradas ideales. Al haber un cambio en la temperatura del metal, éste puede sufrir una transformación en su estructura; gradualmente pasa de una estructura hexagonal a una cúbica centrada en las caras.

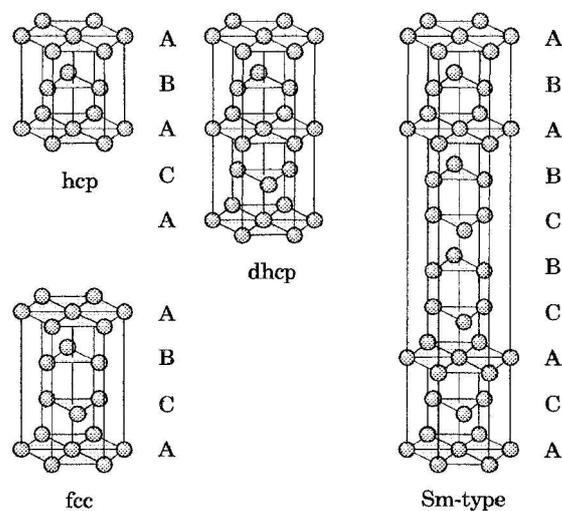


Figura 2.1: Celdas unitarias para estructuras cristalinas basadas en red hexagonal

En 1982, Skriver intentó explicar este fenómeno atribuyendo su comportamiento a la variación en el número de ocupación de la banda *d* en la serie. A través de cálculos de estructura de bandas, mostró que existe un decremento en el número de ocupación de

¹ hexagonal close-packed. El término close-packed significa que el máximo número de vecinos cercanos posibles es 12

la banda d en lantánidos trivalentes. Otros científicos intentaron explicarlo por medio de los cambios de ocupación del nivel f , sin embargo se demostró que ésta no podía ser la causa de las transformaciones de estructura (Dhesi, [12]).

2.1.2. Estructura y Configuración Electrónica

Los lantánidos son elementos que se comparan con los metales de transición a través de su estructura electrónica. Las celdas electrónicas se deben llenar progresivamente en ambos casos al aumentar el número de electrones por átomo. En el caso de los metales de transición se llenan los orbitales $3d$, $4d$ o $5d$, mientras que en los lantánidos se deben de llenar la capa $4f$. Dicha configuración en los lantánidos hace que los electrones de las últimas capas se localicen dentro del orbital $4f$ y sus tres electrones de valencia provengan de los niveles $5d$ y $6s$, mientras que para el Escandio y el Itrio se encuentren en los niveles $(3d4s)$ y $(4d5s)$, respectivamente.

Esta configuración puede variar en ciertos elementos al unirse dos o más átomos para formar metales simples. Por ejemplo, el Cerio en lugar de ser trivalente, como normalmente se encuentra, se toma como tetravalente para algunos compuestos. En algunos otros la configuración de sus electrones exteriores cambia de ser divalente $4f^{n+1}6s^2$ en un estado atómico a trivalente $4f^n(5d6s)^3$ en un estado sólido.

El potencial que experimentan los electrones en la capa $4f$ se determina mediante la densidad de carga del total de electrones del metal. El problema de muchos cuerpos se debe tratar, por una aproximación obligada por la complejidad del problema, como un conjunto de sistemas solubles de un electrón tomando en cuenta ciertas aproximaciones. Se resuelve la ecuación de Schrödinger con dicho potencial para hallar la función de onda de los electrones y con ello recalculan la densidad de carga y el potencial. Así, partiendo de un potencial para átomos libres se tiene un ciclo autoconsistente y se obtiene la función de onda y la densidad de carga del metal bajo cierta tolerancia. Dicho proceso es bueno para sistemas con electrones localizados en el *core*, fuertemente ligados al núcleo. Sin embargo, los electrones $4f$ de los lantánidos tienen características muy diferentes a aquellos electrones de valencia en niveles s , p y d de otros átomos. Espacialmente, la función de onda de los electrones $4f$ asemejan más a las de los electrones del core en comparación de la función de onda de los electrones de valencia.

Para definir la forma en que se van a realizar los cálculos en estos metales es necesario tomar en cuenta dos consideraciones. Si se realizan cálculos de estructura electrónica tratando a los electrones $4f$ como electrones de valencia, no se toma en cuenta su limitada extensión espacial; mientras que, si se tratan como electrones del core, no se toman en cuenta las interacciones con otros electrones de valencia.

Elemento	Z	A	Configuración Electrónica	Radio/pm		Estruct. Cristal.	Parámetros de Red		
				Ión	Metal		a/pm	c/pm	c/a
Escandio	Sc	21	$(3d4s)^3$	78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Itrio	Y	39	$(4d5s)^3$	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lantano	La	57	$4f^0(3d4s)^3$	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerio	Ce	58	$4f^1(4d5s)^3$	103.4	182.5	fcc	516.1	-	-
Praseodimio	Pr	59	$4f^2(5d6s)^3$	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodimio	Nd	60	$4f^3(5d6s)^3$	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Prometio	Pm	61	$4f^4(5d6s)^3$	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samario	Sm	62	$4f^5(5d6s)^3$	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
Europio	Eu	63	$4f^7(5d6s)^2$	95.0	204.2	bcc	458.3	-	-
Gadolinio	Gd	64	$4f^7(5d6s)^3$	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbio	Tb	65	$4f^8(5d6s)^3$	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Disprobio	Dy	66	$4f^9(5d6s)^3$	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmio	Ho	67	$4f^{10}(5d6s)^3$	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbio	Er	68	$4f^{11}(5d6s)^3$	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Tulio	Tm	69	$4f^{12}(5d6s)^3$	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
Iterbio	Yb	70	$4f^{14}(5d6s)^2$	85.8	193.9	fcc	548.5	-	-
Lutecio	Lu	71	$4f^{14}(5d6s)^3$	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

Tabla 2.1: Propiedades electrónicas y de estructura [12]

2.1.3. Estructura Magnética

El momento magnético de los metales lantánidos depende de la contribución del espín de los electrones $4f$ que se encuentran muy localizados en el átomo. Tomando como ejemplo el Gadolinio ($4f^7(5d6s)^3$), se puede observar que los siete electrones que se encuentran en su nivel $4f$ tienen spin paralelo siguiendo el principio de Hund. Dada la ecuación

$$\mathbf{m} = \mu_B g_0 \sum_i \mathbf{s}^i = \mu_B g_0 \mathbf{S} \quad (2.1)$$

se obtiene que éstos contribuyen con $7\mu_B$ del total del momento magnético, mientras que los electrones de valencia contribuyen con una fracción menor del momento magnético total por átomo, es decir, $0.6\mu_B$

La estructura magnética de los lantánidos también se encuentra en función de la temperatura a la cual se encuentre el sólido. Algunos, como el Gadolinio, mantienen su estructura magnética constante de 0 a 300 K, mientras que otros como el Erblio tienen tres fases dentro de un rango menor de temperatura.