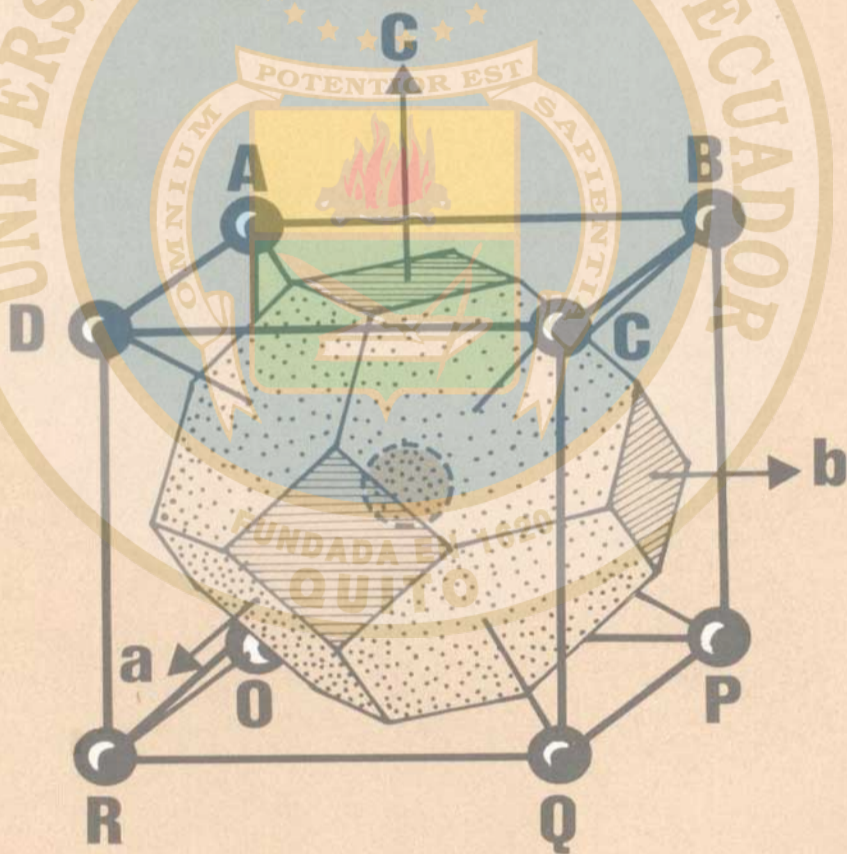
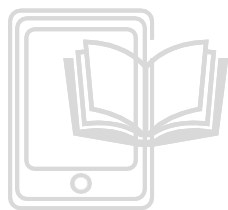


FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFIA FISICA

Secretaría General de la
Organización de los Estados Americanos
Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico





BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta del mismo.

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación Art. 212 numeral 9, Literal ii “(...) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (...) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones” y literal vii “La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad”.

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

Este libro está disponible físicamente en:

BIBLIOTECA	Sistema integrado de biblioteca	PISO	
		ESTANTE	
		BANDEJA	
CONVENIO INTERINSTITUCIONAL		UNIVERSIDAD	

FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFIA FISICA

por

Jaime Rodríguez Lara

Departamento de Física

Universidad Nacional de Colombia

Bogotá D.E., COLOMBIA



FUNDADA EN 1620
QUITO

**Secretaría General de la
Organización de los Estados Americanos
Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico
Washington, D.C. - 1986**

© Copyright 1986 by
The General Secretariat of the
Organization of American States
Washington, D.C.

Derechos Reservados, 1986
Secretaría General de la
Organización de los Estados Americanos
Washington, D.C.

Esta monografía ha sido preparada para su publicación en el Departamento de Asuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos.

Editora: Eva V. Chesneau

Asesores Técnicos: Dr. Oscar Wittke
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Chile
Santiago, Chile

Dr. José F. Sáiz del Río
División de Ciencias Básicas
Departamento de Asuntos Científicos y
Tecnológicos
Secretaría General,
Organización de los Estados Americanos
Washington, D.C., EE.UU.

A los lectores

El programa de monografías científicas es un aspecto de la vasta labor de la Organización de los Estados Americanos, a cargo del Departamento de Asuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de dicha Organización, a cuyo financiamiento contribuye en forma importante el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.

Concebido por los Jefes de Estado Americanos en su Reunión celebrada en Punta del Este, Uruguay, en 1967, y cristalizado en las deliberaciones y mandatos de la Quinta Reunión del Consejo Interamericano Cultural, llevada a cabo en Maracay, Venezuela, en 1968, el Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es la expresión de las aspiraciones preconizadas por los Jefes de Estado Americanos en el sentido de poner la ciencia y la tecnología al servicio de los pueblos latinoamericanos.

Demostrando gran visión, dichos dignatarios reconocieron que la ciencia y la tecnología están transformando la estructura económica y social de muchas naciones y que, en esta hora, por ser instrumento indispensable de progreso en América Latina, necesitan un impulso sin precedentes.

El Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico es un complemento de los esfuerzos nacionales de los países latinoamericanos y se orienta hacia la adopción de medidas que permitan el fomento de la investigación, la enseñanza y la difusión de la ciencia y la tecnología; la formación y perfeccionamiento de personal científico; el intercambio de informaciones, y la transferencia y adaptación a los países latinoamericanos del conocimiento y las tecnologías generadas en otras regiones.

En el cumplimiento de estas premisas fundamentales, el programa de monografías representa una contribución directa a la enseñanza de las ciencias en niveles educativos que abarcan importantísimos sectores de la población y, al mismo tiempo, propugna la difusión del saber científico.

La colección de monografías científicas consta de cuatro series, en español y portugués, sobre temas de física, química, biología y matemática. Desde sus comienzos, estas obras se destinaron a profesores y alumnos de ciencias de los primeros años de la universidad; de éstos se tiene testimonio de su buena acogida.

Este prefacio brinda al Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos la ocasión de agradecer al doctor Jaime Rodríguez Lara, autor de esta monografía, y a quienes tengan el interés y buena voluntad de contribuir a su divulgación.

INDICE

Página

A los Lectores	iii
Introducción	1
CAPITULO 1. ORDENAMIENTO ATOMICO EN LOS SOLIDOS CRISTALINOS ...	3
Radios Atómicos y Radios Iónicos	3
Celda Unitaria	4
Número de Coordinación	5
Enlaces Atómicos en los Cristales	7
Enlaces Covalentes	8
Enlaces Metálicos	10
Enlaces Iónicos	12
Enlaces por Fuerzas de Van der Waals-London	15
Enlaces por Puente Hidrógeno	16
CAPITULO 2. SIMETRIAS EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS	19
Sistemas Cristalinos	19
Espacios Reticulares. Redes de Bravais	20
Subredes	21
Celda Primitiva	21
Celda Primitiva de Wigner-Seitz	24
Transiciones de Fase	25
Planos Reticulares. Indices de Miller	25
Formas y Hábitos	28
Estructura Cristalina Ideal	30
Operaciones de Simetría en Estructuras Cristalinas	30
Operaciones Fundamentales de Simetría	32
Rotaciones	33
Reflexiones	34
Inversiones	34
Operaciones Compuestas	34
Ejes de Rotación Helicoidal	35
Planos de Deslizamiento	36
Grupos de Simetría	36
Nomenclaturas para los Elementos de Simetría Cristalina	38
Notaciones de Schoenflies	38
Nomenclatura de Mauguin-Hermann	39
Clases Cristalinas o Grupos Puntuales	41
Grupos Espaciales	41
Representación de los Grupos Puntuales Mediante	
Estereogramas	44
CAPITULO 3. SIMETRIAS CRISTALINAS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS	
SOLIDOS	49
Anisotropía Cristalina	49
Tensiones Mecánicas y Deformaciones Elásticas	51
Efecto Piezoeléctrico	52
Espacios Recíprocos	56
Difracción Cristalina	59

CAPITULO 4. LA DINAMICA DE LAS REDES CRISTALINAS	67
El Concepto de Fonón	71
Interacción Fotón-Fonón	72
Interacción Fonón-Fonón	74
Vibraciones de Cristales con Impurezas	75
Bibliografía.....	77



INTRODUCCION

La ciencia de materiales sólidos abarca un amplio conjunto de temas debido a la gran variedad de compuestos naturales o sintéticos de los cuales podemos disponer, como asimismo a las múltiples propiedades que pueden exhibir en los dominios de la óptica, el electromagnetismo, la mecánica, la termodinámica, la acústica, etc. Los científicos se han ocupado de todos los aspectos en general, pero han dedicado especial atención a aquellos materiales sólidos en que los átomos, iones o moléculas que los constituyen presentan un ordenamiento periódico tridimensional, o sea de los materiales cristalinos. Trabajos destacados de Steno (1669), Bermann (1773), Romé de Lisle (1777), Haüy (1784, 1801), Seeber (1824), Bravais (1848), Sohnke (1875), Barlow (1883), Schoenflies (1888), Fedorov (1890), von Laue, Friedrich y Knipping (1912), W. L. Bragg (1913) y otros contribuyeron a estructurar una nueva rama de la ciencia: *la cristalografía*.

Considerada en sus comienzos como un capítulo importante de la mineralogía, la cristalografía trata no solamente de los minerales, sino también de todos los materiales cristalinos. Los primeros estudios cristalográficos versaron básicamente sobre la forma geométrica externa de los minerales, es decir su morfología. La formulación de la teoría atómica aportó un nuevo elemento: el ordenamiento de los átomos en los cristales, comprobado experimentalmente en forma contundente mediante la difracción de los rayos X; los primeros resultados en este campo se deben, por una parte, a von Laue, Friedrich y Knipping (1912) y, por otra, a W. H. y W. L. Bragg (1913).

Ya en 1801 Haüy había formulado una hipótesis interesante: cualquiera que sea la forma cristalina de la calcita, se puede romper un espécimen siguiendo los planos de clivaje y obtener paralelepípedos o romboedros cada vez más pequeños hasta llegar a uno de tamaño límite que Haüy llamó "molécula integral", el cual constituiría la unidad fundamental del edificio cristalino. Hoy en día se sabe que la dimensión de esa unidad fundamental es del orden del angström ($\text{\AA}$)* y contiene unos cuantos átomos. Así se inició la teoría de la estructura de los cristales, la cual se proyecta en las formas externas geométricamente regulares de los mismos y en sus propiedades físicas y químicas.

La cristalografía no sólo ha servido como fundamento de la geología, la física, la química y la metalurgia, sino que ocupa un lugar importante en la investigación aplicada. Industrialmente, se producen cristales para usos diversos: de cuarzo para transductores y osciladores patrones; de fluoruros de calcio y de litio, cuarzo y calcita para dispositivos ópticos; de rubí, arseniuro de galio, fluoruro cálcico y volframato cálcico para láseres; de antraceno, cloruro potásico, yoduro sódico con titanio, germanio dopado con litio, silicio y sulfato de triglicina para detectores de radiaciones; de semiconductores como silicio, germanio, pentaarseniuro de galio y otros para componentes electrónicos; de zafiro (Al_2O_3) para gemas, etc.

* $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$.

ORDENAMIENTO ATOMICO EN LOS SOLIDOS CRISTALINOS

Un sólido cristalino se caracteriza por un ordenamiento periódico tridimensional de átomos, iones o moléculas unidos por enlaces atómicos. En esta caracterización se ha querido precisar que todo material sólido es un compuesto químico constituido por "entes atómicos" que configuran la naturaleza de dicha substancia y que pueden ser moléculas, iones o simples átomos, tales como los sólidos compuestos por un solo elemento químico. Dicho ordenamiento, cuya extensión se supone de largo alcance, depende de varios factores, entre los que se pueden citar: la naturaleza de los enlaces que unen a los átomos, iones o moléculas; la densidad y el tamaño relativo de éstos; las condiciones de cristalización; la existencia o no de interacciones magnéticas; la presencia de átomos extraños a los que químicamente intervienen en el compuesto.

En todos los casos conviene recordar que la energía potencial del ordenamiento cristalino debe corresponder, en el estado base, al mínimo de energía potencial. La influencia del tipo de enlace es decisiva para la formación del material cristalino, así los enlaces covalentes son direccionales y, por el contrario, en los metales no existe restricción de orientación, lo cual permite un empaquetamiento bastante compacto de los átomos.

En los enlaces iónicos el ordenamiento de los iones positivos (cationes) y de los negativos (aniones) debe corresponder a un equilibrio electrostático, es decir la carga eléctrica neta del conjunto debe ser nula.

RADIOS ATOMICOS Y RADIOS IONICOS

Antes de examinar algunos ejemplos de ordenamiento de átomos en estructuras cristalinas sencillas, aludiremos al concepto de "radio atómico" o "iónico". En realidad, parecería inconsecuente con el principio de incertidumbre de Heisenberg la idea de circunscribir un átomo o un ion al volumen de una esfera de radio determinado. Recordemos que los orbitales atómicos no se recubren, salvo cuando contienen electrones de valencia no apareados, caso en el cual pueden unirse para formar enlaces covalentes. Teniendo en cuenta la constancia de los valores de parámetros geométricos observados en materiales cristalinos, por ejemplo la distancia interatómica de cada tipo de enlace, varios científicos encontraron útil para visulizar modelos y realizar cálculos numéricos representar, dentro de la estructura cristalina, a los átomos y a los iones por esferas rígidas colocadas unas junto a las otras. Los radios de estas esferas se denominan "radio atómico" o "radio iónico", según se trate de átomos o de iones. Diferentes autores como L. Pauling, Godschmidt, Zachariasen, determinaron los "radios" de diferentes iones. En la Tabla I se indican valores (en unidades Å) de radios iónicos que poseen una distribución electrónica similar a la de los gases nobles (a), o 18 electrones periféricos (b).

Si un átomo ha perdido electrones en la primera o la segunda ionización, su radio iónico característico tendrá un valor cada vez más pequeño.

Compárense los datos de la Tabla I con los siguientes valores de las distancias interiónicas "d" expresadas en angströms:

Cristal:	NaF	KF	NaCl	KCl	NaBr	NaI	CaO	BaO	CaS
d(Å):	2,31	2,66	2,81	3,14	2,98	3,23	2,4	2,75	2,84

Tabla I. Radios Iónicos (en Å)

Aniones (a)		Cationes (a)				Cationes (b)	
H ⁻	F ⁻	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺		Cu ⁺	Zn ²⁺
1,54	1,33	0,68	0,30	0,18		0,86	0,76
O ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺
1,46	1,81	0,98	0,65	0,45	0,38	1,26	0,97
S ²⁻	Br ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	Au ⁺	Hg ²⁺
1,90	1,96	1,33	0,9	0,73	0,63	1,37	1,10
Se ²⁻	I ⁻	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺
2,02	2,17	1,48	1,10	0,89	0,77	0,61	0,53
Te ²⁺		Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺		In ³⁺	Sn ⁴⁺
2,22		1,67	1,29	1,04		0,81	0,72

Si se calcula $d = r^+ + r^-$ a partir de los valores de los radios iónicos, se advierte una concordancia significativa entre estos valores y los señalados para las distancias interatómicas.

El valor del radio iónico (r^+) o atómico (r_a) es característico del tipo de enlace que une a los átomos en la muestra cristalina: en el metal sodio, el valor de r_a es 1,86 Å, es decir el doble del radio iónico de Na⁺. Cuando intervienen fuerzas de Van der Waals, r_a tiene su valor característico asociado a este tipo de enlace. A continuación se indican algunos valores de radios atómicos en estructuras que exhiben enlaces covalentes:

Atomo:	O	Si	Ga	Ge	S	C	Br
r_a (Å):	0,66	1,17	1,26	1,22	1,04	0,77	1,11

En el sulfato de cobre el ion sulfato (SO_4)²⁻ está conformado por cinco átomos: cuatro oxígenos ubicados en los vértices de un tetraedro regular y un azufre situado en el centro del mismo. ¿Cuál es el radio iónico en este caso? Se acepta tomar como valor de r^- el correspondiente al de la esfera que circunscriba al tetraedro.

CELDA UNITARIA

La figura 1 muestra un ordenamiento periódico bidimensional de iones positivos y negativos: la periodicidad permite deducir todo este ordenamiento por traslaciones paralelas de un "elemento" fundamental o "celda unitaria" que, para el caso, puede ser el cuadrado ABCD con un anión en cada uno de sus vértices; pero también puede escogerse como

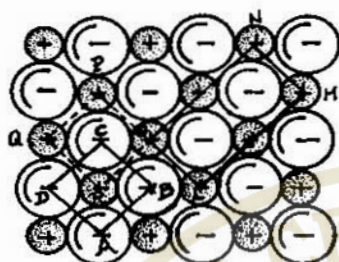


Fig. 1. Distribución de iones en un plano. Celdas unitarias.

celda unitaria la correspondiente al rectángulo LMNO o al rombo OPQR. Lo importante es reconstruir toda la distribución periódica de los iones por yuxtaposición paralela de la celda unitaria seleccionada, sin dejar vacíos, como quien construye un edificio con ladrillos. En el espacio, la "celda unitaria" tiene la forma genérica básica de un *paralelepípedo* que puede ser, por ejemplo, un "cubo", como sucede en numerosas muestras cristalinas de carácter iónico o covalente: cloruro de cesio, cloruro de sodio, diamante, pirita, etc.; o ser un romboedro, como se observa en el grupo de la calcita CO_3Ca ; o tener un perfil tetraédrico tal como se aprecia en cristales de rutilo (TiO_2). Según este concepto, el crecimiento de un cristalito de cloruro de sodio (NaCl) será el resultado de un proceso de yuxtaposición de pequeñísimos cubos elementales (celda unitaria), cuya arista se ha encontrado que mide $5,63 \text{ \AA}$.

NUMERO DE COORDINACION

En el ordenamiento iónico la fuerza electrostática es decididamente más intensa entre un cierto ion B y sus más próximos vecinos A_i con los cuales se coordina, es decir se agrupa en forma ordenada en consonancia con las interacciones entre los iones y el tamaño relativo de éstos. El número de iones o de átomos A_i , que están en "contacto" con el ion (o átomo) B, se denomina "número de coordinación" (N.C.). En una estructura cristalina establece los iones A_i coordinadores se encuentran en los vértices de un poliedro regular, en el centro del cual se ubica el ion B coordinado. A cada forma particular de estos poliedros de coordinación corresponden valores límites del cociente de radios iónicos (C.R.I.) = $r(B)/r(A_i)$.

Las principales formas geométricas de coordinación son: la triangular plana (N.C. = 3), la tetraédrica (N.C. = 4), la octaédrica (N.C. = 6), la cúbica (N.C. = 8) y la hexagonal compacta (N.C. = 12); esta última aparece en el empaquetamiento de átomos iguales, especialmente en metales como berilio y cadmio y, en consecuencia, tiene un C.R.I. = 1. En las otras cuatro formas puede verificarse, suponiendo que todos los iones están en "contacto" estrecho, que el valor del C.R.I. es el siguiente:

N.C.	=	3	4	6	8
C.R.I.	=	$(2/\sqrt{3} - 1)$	$(\frac{1}{\sin \phi} - 1)$	$(\sqrt{2} - 1)$	$(\sqrt{3} - 1)$
	=	0,155	0,225	0,414	0,732
el ángulo ϕ	=	$\frac{1}{2} (109^\circ 28')$			

¿Qué sucede en un sistema de coordinación "8" si el valor del C.R.I. disminuye por debajo del valor 0,732? Esta situación se presentaría si $r(B)$ fuese relativamente pequeño, de suerte que no estuviese en "contacto" con los iones coordinadores A_1 y quedara como flotando en el intersticio de estos últimos; en estos iones la estructura más estable sería entonces la octaédrica. Situaciones similares pueden presentarse en las otras estructuras de coordinación. Concluimos que la existencia de casos como éstos depende del valor del C.R.I. referido a los valores que se indican en la Tabla II.

Tabla II. Cociente de Radios Iónicos

N.C. Cación - Anión		Valores del C.R.I.	Estructura de Coordinación	Ejemplos
8	8	1 - 0,732	cúbica	CsCl, CsBr, AlLi, AlFe
8	4	0,732	cúbica - tetraédrica	CaF ₂ , ThO ₂
6	6	0,732 - 0,414	octaédrica	NaCl, NaBr, MgO, CaO, MnO
6	3	0,414	octaédrica - triangular	TiO, SbO ₂ , PbO ₂
4		0,414 - 0,225	tetraédrica	SiO ₂ , ZnS

En la figura 2 se presentan algunas estructuras de coordinación sencillas. Estas condiciones no siempre se cumplen con rigor absoluto, ya que cerca de los valores límites señalados las fuerzas repulsivas entre aniones pueden decidir en favor de una u otra forma de coordinación. En la estructura cristalina del óxido de litio, el C.R.I. = $r(\text{Li}^+)/r(\text{O}^{2-}) = 0,468$ y los cationes deberían tener coordinación octaédrica según los valores de la Tabla II; sin embargo, ocupan posiciones tetraédricas entre los oxígenos. Estos, ubicados en los ocho vértices y en el centro de las seis caras de un cubo, están espaciados a una distancia interiónica de 3,26 Å, que es casi el doble del valor del radio iónico $r(\text{O}^{2-})$; los aniones se repelen. Cuando

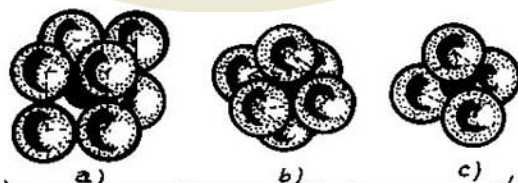


Fig. 2. Estructuras de coordinación: a) coordinación cúbica; b) coordinación octaédrica y c) coordinación tetraédrica.

existen aristas y, en especial, caras comunes a dos poliedros de coordinación, la estabilidad de la estructura disminuye. Se ha comprobado que este efecto es mayor en cationes con valencia de alto grado y C.R.I. de pequeño valor.

En cristales con más de dos tipos de iones diferentes, las formas de coordinación son variadas. Veamos un ejemplo: en la estructura cristalina del $MgAl_2O_4$, llamada "espinela", se presenta un arreglo compacto de iones O^{2-} entre los cuales se intercalan cationes Mg^{2+} y Al^{3+} , de tal suerte que la celda unitaria es un cubo ligeramente deformado, dividido en ocho pequeños cubos u octetos de longitud de arista 4 Å. En cada octeto hay cuatro intersticios octaédricos y ocho posiciones tetraédricas entre los aniones; los primeros están ocupados por cationes Al^{3+} y las segundas por cationes Mg^{2+} . No todas estas vacancias están ocupadas: de las octaédricas la mitad solamente lo están y de las tetraédricas, la octava parte. Esta estructura en espinela caracteriza el grupo de ferritas; la más representativa de éstas es la magnetita, un óxido doble de hierro, $FeO \cdot Fe_2O_3$, o sea, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$.

Como conclusión a esta primera visión panorámica de materiales cristalinos diremos que en los sólidos cristalinos naturales o sintéticos intervienen átomos de los diferentes elementos químicos, unos en mayor proporción que otros. Así como en la materia biológica participan con mayor frecuencia los átomos de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno, y en proporciones menores al 0,1% elementos como sodio, magnesio, fósforo, azufre, potasio, cloro y calcio, así también en los minerales que constituyen la corteza terrestre es mayor la abundancia del oxígeno (alrededor de 60%), el silicio (20%), el aluminio (un 6%) y en menor proporción (cerca de un 2%) átomos de hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio. Todos estos elementos están presentes principalmente en forma de óxidos y silicatos y constituyen un 75% de la corteza terrestre.

ENLACES ATÓMICOS EN LOS CRISTALES

Cuando un conjunto de partículas neutras e independientes (átomos o moléculas), cuya energía total es E_1 , se unen para formar una estructura cristalina, la energía total E_2 de ésta deberá tener un valor inferior a E_1 para que el compuesto sea estable; la diferencia $E_1 - E_2 = \Delta E_c$ se denomina "energía de cohesión".

Si se comparan datos referentes a los valores de las energías de ionización E_i de los diferentes átomos de la tabla periódica, así como de los valores de las energías de cohesión ΔE_c entre átomos de un mismo elemento, unidos para formar un material sólido, se infieren las siguientes conclusiones:

a. Para los átomos de elementos alcalinos el valor de E_i es relativamente pequeño y se sitúa entre 4 y 5,4 eV* aproximadamente. También son pequeños los valores de ΔE_c : desde 0,8 hasta 1,7 eV.

b. En los átomos de los gases nobles las energías de ionización exhiben valores apreciables comprendidos entre unos 10,5 y 25 eV, en tanto que las energías de cohesión son débiles: desde unas décimas hasta unas centésimas de electrón-voltio.

c. Los átomos de los demás elementos poseen valores de E_i y de ΔE_c intermedios a los señalados en los casos a y b.

*1 eV (electrón-voltio) = $1,60 \times 10^{-19}$ J (julio).

Los valores de las energías de ionización referidos corresponden a la primera ionización.

Los enlaces que unen a los átomos y moléculas en los cristales son esencialmente los mismos que se consideran en físicoquímica o en física molecular.

Según el tipo de enlace que predomina en los cristales, éstos pueden agruparse en cinco categorías:

1. Cristales iónicos, como los halogenuros y los óxidos.
2. Cristales covalentes, como el diamante y los cristales orgánicos.
3. Cristales metálicos, constituidos por metales y aleaciones.
4. Cristales moleculares en los cuales dominan las fuerzas de Van der Waals, como ocurre en compuestos de gases nobles.
5. Cristales con enlaces por puente hidrógeno presentes en el hielo, en cristales de KH_2PO_4 , en compuestos cristalinos hidratados y en algunos ferroeléctricos.

Enlaces Covalentes

El estado mecánico-cuántico del electrón de un átomo se puede definir, a un instante dado, por el conjunto de los valores de cuatro parámetros (n, ℓ, m, s) ligados a los valores propios de las variables dinámicas: energía $E(n)$, magnitud $L(\ell)$, componente del momentum angular $L_z(m)$ y espín $S_z(s)$ o momentum angular intrínseco del electrón. En un campo de fuerza central estas variables son constantes de movimiento, es decir se conservan en el tiempo. Los cuatro parámetros se denominan "números cuánticos" principal (n), orbital (ℓ), magnético (m) y de espín (s) y pueden tomar los siguientes valores:

$n = 1, 2, 3, \dots$ (enteros positivos);

$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$, que se designan también por s, p, d, e, f ;

$m = \pm\ell, \pm(\ell-1), \pm(\ell-2), \dots, \pm 1, \pm 0$, o sea en total $(2\ell+1)$ valores;

$s = \pm 1/2$, según el principio de Pauli.

Dado el valor del número cuántico principal n , quedan determinados los espectros de valores permitidos para ℓ y m . En consecuencia, se pueden representar los estados electrónicos de los átomos por símbolos que indiquen los valores respectivos de los números cuánticos. Dirac propuso el símbolo $|n\ell m s\rangle$ que llamó "ket".

Un estado para el cual $n = 2, \ell = 1$ y $m = -1$ se representa por $(2p_x^1)$ donde el exponente indica que hay un electrón en ese estado. Sobre la base de lo anterior, la configuración electrónica de un átomo, por ejemplo la del oxígeno que posee ocho electrones, se describe mediante la fórmula $(1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1)$. Por otra parte, cada estado $(n\ell m)$ se especifica por una función de onda $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$, solución de la ecuación de evolución de Schrödinger; la densidad de probabilidad de presencia del electrón en un punto $P(r, \theta, \phi)$ del espacio que rodea al núcleo respectivo se mide por el valor de $|\psi_{n\ell m}|^2$.

Es usual denominar a estas funciones de onda "orbitales atómicos" (O.A.). El enlace covalente resulta, entonces, de la unión de dos átomos que aportan en común electrones no apareados para formar pares electrónicos (++) en orbitales moleculares (O.M.) obtenidos por combinación lineal de los respectivos O.A. Estos O.M. deben responder a un máximo recubrimiento de los O.A. que intervienen en su formación; de ahí resulta el carácter direccional de los enlaces covalentes. En la molécula de agua, por ejemplo, se combina el orbital "1s" del átomo de hidrógeno a cada uno de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de oxígeno y se forma el orbital molecular ilustrado en la figura 3.



Fig. 3. Formación del orbital molecular del agua.

El átomo de carbono tiene sus seis electrones distribuidos así: $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$. Como hay dos no apareados, debería manifestar siempre un enlace covalente doble. Sin embargo, el carbono se une indistintamente a cuatro átomos en el diamante, o a cuatro hidrógenos en el metano, lo que indica que deben ser cuatro los electrones no apareados. Esta situación se explica de la siguiente manera: un pequeño incremento de energía excita al átomo a un estado C^* ($1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$) y como estos cuatro O. A. no son equivalentes, se reemplaza ese conjunto por otro (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4) de orbitales equivalentes, deducidos de los anteriores por la combinación lineal de orbitales atómicos (C.L.O.A.):

$$\phi_1 = 1/2 (s + p_x + p_y + p_z); \quad \phi_2 = 1/2 (s + p_x + p_y - p_z)$$

$$\phi_3 = 1/2 (s + p_x - p_y - p_z); \quad \phi_4 = 1/2 (s - p_x - p_y - p_z).$$

Se dice que ha ocurrido una hibridación de orbitales atómicos.

Este nuevo sistema posee cuatro orbitales de enlace cuyos ejes de simetría axial forman entre sí ángulos de $109^\circ 28'$ y definen un tetraedro regular inscrito dentro de un cubo (Fig. 4). A continuación se dan ejemplos de valores de la energía de cohesión ΔE_c y de la distancia promedio "d" entre los centros de los átomos:

	H-H	C-C	C=C	Si-Si	P-P	C-N	Ge-Ge	O-O	S-S
ΔE_c (eV)	4,75	3,6	6,35	1,8	1,4	9,27	1,6	1,4	2,8
d (Å)	0,75	1,54	1,34	2,34	2,21	1,7	2,44	1,32	2,1

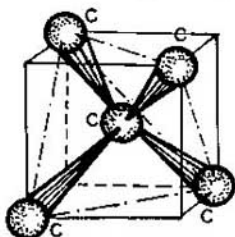


Fig. 4. Enlace covalente del carbono tetraédrico.

En el grafito cada átomo de carbono está ligado a tres otros carbonos, todos dispuestos en un mismo plano, por consiguiente, la situación es diferente de la que acabamos de considerar. La hibridación que conviene en este caso, denominada "hibridación sp^3 ", se obtiene sustituyendo los tres O.A. (s , p_x , p_y) por otros tres (ϕ_a , ϕ_o , ϕ_c) obtenidos por combinación lineal de los tres anteriores, como sigue:

$$\phi_a = a(s + p_x/b)$$

$$\phi_b = as - abp_x + bp_y$$

$$\phi_c = as - abp_x - bp_y$$

donde $a = 1/\sqrt{3}$ y $b = 1/\sqrt{2}$.

Los nuevos O.A., equivalentes entre sí, están en un plano en el cual sus ejes de simetría forman entre sí ángulos de 120° . Los O.A. " $2p_z$ ", normales al plano, se recubren colateralmente y forman enlaces " π ", que se extienden paralelamente al plano y sus electrones poseen cierta movilidad en esta dirección: son enlaces deslocalizados. Se han registrado los siguientes valores de la resistividad eléctrica de cristales de grafito:

En dirección paralela al plano de clivaje:

$$\rho_{\parallel} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{m.}$$

En dirección perpendicular a estos planos:

$$\rho_{\perp} = (\text{de } 4,3 \text{ a } 6,7) \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega\text{m.}$$

Según estos valores, que difieren en un factor 100 aproximadamente, el grafito sería conductor en la dirección paralela al plano de clivaje y semiconductor en dirección perpendicular a éste.

El aspecto interesante para la cristalografía es la direccionalidad de los enlaces covalentes: se realizan con recubrimiento máximo de los O.A. respectivos.

Enlaces Metálicos

Un grupo importante de materiales cristalinos presentan las características de los "metales": buenos conductores del calor y de la electricidad, dúctiles y maleables, opacos a la mayor parte de las radiaciones --por lo menos por debajo de frecuencias del U.V.-- si se raspan dan brillo. Cuando los átomos de estos materiales se unen para formar la estructura cristalina, los orbitales de los electrones periféricos o de valencia, $2s$, $3s$, $4s$, etc., se recubren en tal forma que los electrones correspondientes tienen la posibilidad de desplazarse al interior de la muestra y constituir como un "gas electrónico" en equilibrio electrostático con los iones atómicos (los átomos pierden los electrones de valencia) a los cuales cohesiona a la manera de un "cemento móvil" cuya densidad es del orden de 10^{23} electrones/cm³.

Con la ayuda de teorías apropiadas se calcula el valor promedio de la energía total de un electrón de valencia E_v representada por la energía cinética más la energía potencial de interacción con el campo de los iones y con el "gas" mismo de electrones más la energía de correlación debida al principio de exclusión de Pauli. La energía de cohesión ΔE_c se define, entonces, como la diferencia entre la energía

E_V y la energía de ionización E_i del átomo respectivo, es decir $\Delta E_C = E_V - E_i$. Ejemplo: para el sodio el cálculo da $E_V = 6,22$ eV y experimentalmente se encuentra que $E_i = 5,15$ eV, luego, $\Delta E_C = 1,08$ eV. En experimentos se obtiene el valor $\Delta E_C = 1,13$ eV. A continuación se dan ejemplos de valores promedios de E_V :

Elemento:	Li	K	Ca	Mg	Zn	Al	Pb	Si	Ge
E_V (eV):	6,97	5,02	9,8	11,6	13,5	17,9	23,5	24,7	24,9

En los llamados metales de transición (hierro, níquel, cobalto), los electrones "3d" participan también en la cohesión de los átomos con una contribución de enlace covalente.

Podemos concluir que los enlaces metálicos se diferencian de los covalentes por no estar localizados alrededor de dos o tres átomos y por extenderse en toda la estructura interna del cristal; no son enlaces direccionales y, en consecuencia, permiten un empaquetamiento compacto de los átomos de la siguiente manera: se asimilan los átomos a esferas rígidas de radio r , en "contacto" unas con otras y apiladas en planos superpuestos en forma de capas monoatómicas, donde cada esfera es tangente a seis vecinas cuyos centros definen un hexágono regular. Sobre una primera capa, que se supone horizontal, se coloca una segunda de tal manera que los centros de sus esferas se ubiquen perpendicularmente por encima de los intersticios C de la primera capa; cada esfera forma con las tres sobre las cuales se apoya un tetraedro de arista $2r$ y altura $r\sqrt{8/3}$, cantidad ésta que expresa también la distancia entre capas (Fig. 5). La tercera capa puede acomodarse con arreglo a dos alternativas:

a. Ubicando los centros de las esferas en posiciones que coincidan perpendicularmente con las de la primera capa.

b. Situando los centros de las esferas en posiciones que coincidan perpendicularmente con los intersticios D de la primera capa, no cubiertos por esferas de la segunda capa.



Fig. 5. Empaquetamiento compacto por superposición de capas monoatómicas.

Estos dos ordenamientos poseen periodicidad tridimensional. El lector podrá realizarlos con la ayuda de canicas y tratar de visualizar las formas de los modelos de los ordenamientos en cada caso.

¿Cuáles son las celdas unitarias? En la primera repartición puede seleccionarse un poliedro de bases hexagonales y altura $2r\sqrt{8/3}$; en dicho poliedro pueden elegirse tres vectores para definir un referencial: c coincidente con la altura del poliedro, a y b determinados por dos radios de la base hexagonal que formen entre sí un ángulo de 120° (Fig. 6). Este referencial posee una característica interesante: el cociente $c/a = 1,666$, valor que permite apreciar en qué medida se acerca a este modelo el ordenamiento de átomos en algunos metales. Exáminense, por ejemplo, los siguientes datos:

Metal:	Be	Mg	Co	Zn	Cd	Ti	Gd
(c/a):	1,581	1,623	1,622	1,861	1,886	1,586	1,592

En el magnesio y el cobalto la aproximación es bastante buena.

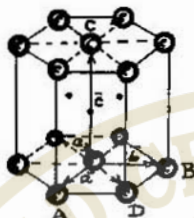


Fig. 6. Celda unitaria para una estructura en sistema hexagonal.

En el segundo sistema de ordenamiento aparecen planos paralelos a caras de tetraedros regulares, lo cual a su vez determina paralelepípedos romboédricos de arista $2r$; uno de éstos puede servir de celda unitaria o se puede escoger un cubo que circunscriba a un paralelepípedo romboédrico (Fig. 7). Cristalizan en este sistema metales como aluminio, calcio, cobre, litio, plata, platino, plomo, níquel, volframio y otros.

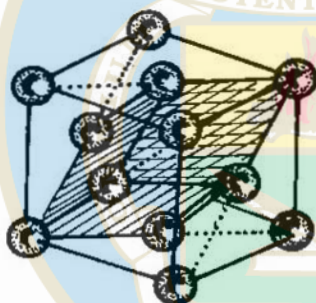


Fig. 7. Celdas unitarias para una estructura cristalina compacta.

Estos dos modelos de ordenamiento se caracterizan por tener un factor de empaquetamiento de 0,74 y un N.C. de 12. El factor de empaquetamiento F se define como el cociente entre el volumen V_e ocupado por las esferas que representan a los átomos (o fracción de éstos) situados en el interior de la celda unitaria, y el volumen V_c de esta última, es decir: $F = V_e/V_c$. Es obvio que su valor siempre será inferior a la unidad. Es un factor de llenado.

Enlaces Iónicos

Los cristales de halogenuros, óxidos, sulfatos y de otras sales poseen, a nivel microscópico, un ordenamiento estable de cationes y de aniones. Tales iones se originan de la transferencia de electrones de valencia desde un átomo ionizable con relativa facilidad, a otro que manifieste afinidad electrónica importante. Como ya se ha señalado, el potencial de ionización de los átomos alcalinos tiene un valor relativamente pequeño, lo cual facilita la cesión de sus electrones "s" para

convertirse en cationes con una configuración electrónica similar a la de los átomos de gases nobles (salvo en el caso del litio). Los átomos de la segunda columna de la tabla periódica poseen dos electrones "s" que también ceden con relativa facilidad para transformarse en cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

La formación de aniones puede esquematizarse como sigue:

$\text{A} + \text{e}^- \rightarrow \text{A}^-$ (donde A puede ser un átomo de H, F, Cl, Br, I, etc.).

$\text{B} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{B}^{2-}$ (donde B puede ser un átomo de O, S, Se).

La energía liberada en estas reacciones se denomina "afinidad electrónica" y su valor generalmente es inferior a 3,7 eV.

Además de los aniones monoatómicos, existen aniones complejos cuyos átomos se organizan según formas geométricas regulares. A continuación se mencionan algunos de ellos:

Fórmula	Ordenamiento Atómico Forma Geométrica	Ejemplos
XY	lineal	C_2^{2-} , O_2^{2-} , CN^-
XYZ	lineal	N_3^- , CNO^- , I_3^-
$\text{B} \cdot \text{X}_3$	triangular plana	BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^-
	piramidal-trigonal	PO_3^{3-} , AsO_3^{3-} , SbO_3^{3-} , SO_3^{2-}
$\text{B} \cdot \text{X}_4$	tetraédrica regular	SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-}
	tetraédrica distorsionada	MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}
	cuadrada	PdCl_4^{2-}
$\text{B} \cdot \text{X}_6$	octaédrica regular	AlF_6^{3-} , SnCl_6^{2-} , SnI_6^{2-}

Los enlaces iónicos son resultados de la acción de fuerzas coulombianas entre iones, compensadas por una fuerza de repulsión de más corto alcance que se ejerce entre los átomos cuando se acercan demasiado uno del otro y sus orbitales atómicos comienzan a recubrirse; esta fuerza de repulsión se relaciona con el principio de exclusión de Pauli. Las fuerzas mencionadas se manifiestan en todas las direcciones indistintamente. La energía potencial de los iones en el cristal, de la cual derivan estas fuerzas, tiene la configuración indicada en la figura 8.

Para explicar las variaciones de este potencial de interacción entre un ion "i" y los demás iones "j" de la estructura cristalina se han propuesto expresiones matemáticas como las siguientes, en las cuales se consideran los iones como cargas puntuales:

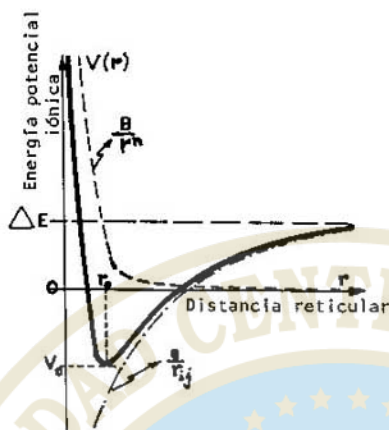


Fig. 8. Configuración de la energía potencial iónica.

$$U_i = \sum_{j \neq i}^n \left[\frac{e^2}{r_{ij}} + B \cdot \exp(-r_{ij}/d) \right] + \Delta E_c \quad [1]$$

$$U_i = \sum_{j \neq i}^N \left[\frac{c^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right] + \Delta E_c \quad [2]$$

La energía ΔE_c es la requerida para la cohesión de los iones. Si se trata de una muestra cristalina que contiene N aniones y N cationes, la energía iónica total es $U = NU_i$. Si, además, el ordenamiento de los iones corresponde a una estructura cúbica, es decir admite como celda unitaria un cubo, las distancias interiónicas pueden expresarse así:

$$r_{ij} = q_{ij}a$$

donde q_{ij} son números enteros o fraccionarios y "a" es la longitud de la arista del cubo unitario. En este caso la energía iónica se expresa como sigue:

$$U = NU_i = N \left[-\alpha \frac{e^2}{a} + p.B. \exp(-a/d) \right] + \Delta E_c \quad [3]$$

p es el número de vecinos próximos a un ion y $\alpha = \sum_{j \neq i} (\pm 1)/q_{ij}$ se denomina "constante de Madelung"; es un parámetro cuyo valor depende solamente de la geometría del ordenamiento de los iones en el cristal. He aquí algunos valores:

$$\alpha(\text{NaCl}) = 1,74775, \quad \alpha(\text{CsCl}) = 1,7626, \quad \alpha(\text{ZnS}) = 1,6381$$

$$\alpha(\text{CaF}_2) = 5,038, \quad \alpha(\text{rutilo}) = 4,814$$

Los valores de las constantes B, d, b y n que intervienen en las fórmulas [1] y [2] se determinan experimentalmente a partir del valor de la energía potencial en equilibrio $U(r_0)$ y del coeficiente K de compresibilidad isotérmica medido a temperaturas cercanas al cero absoluto. En efecto, por definición y según las ecuaciones de la termodinámica:

$$K^{-1} = -v \left[\frac{\partial p}{\partial v} \right]_T = v^2 \left[\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right]_T$$

Son ejemplos de los valores encontrados para el producto p.B., llamado parámetro de repulsión, y para d, denominado parámetro de alcance de la energía de repulsión, los siguientes:

Cristal:	LiCl	NaCl	NaI	KCl	KI	RbCl
p.B. (10^{-9} erg):	4,9	10,5	15,8	20,5	28,5	31,9
d (Å):	0,33	0,321	0,345	0,326	0,348	0,323

Obsérvese que el valor de "d" es casi igual en los casos indicados, mientras que el valor del parámetro de repulsión (p. B.) aumenta considerablemente con el tamaño de los iones.

El parámetro "n" toma valores que van desde 7 hasta 12 según la población electrónica en los orbitales atómicos.

Enlaces por Fuerzas de Van der Waals-London

Los cristales de los gases nobles: neón, argón, criptón y xenón, presentan un empaquetamiento de los átomos similar al de los metales, pero en aquéllos los valores de las energías de cohesión ΔE_c son mucho más pequeños:

Cristal:	Ne	Ar	Kr	Xe
ΔE_c (eV):	0,02	0,08	0,116	0,17
T de fusión (K):	24	84	117	161

¿Cuál es el origen de estos enlaces? London, en 1930, apoyándose en los trabajos de Van der Waals, Keesen, Debye y otros, propuso un nuevo enlace que llamó "enlace por fuerza de Van der Waals", originado en un comportamiento dipolar dinámico de los átomos: la densidad electrónica alrededor del átomo tiene en promedio una simetría que contrarresta la carga eléctrica del núcleo en tal forma que la carga atómica neta es cero. Pero momentáneamente esa simetría puede romperse y entonces aparecerá un momento dipolar eléctrico p el cual inducirá en un átomo vecino otro dipolo p'. La energía de interacción entre los dos dipolos es dada por la expresión:

$$U(R) = \frac{p \cdot p'}{R^3} - \frac{3}{R^5} (p \cdot R) (p' \cdot R)$$

o puesto que

$$p' = 2 \alpha p/R^3$$

$$U_d = -4 \alpha p^2/R^6$$

donde R es la distancia interatómica y α la polarizabilidad atómica. Es una energía de interacción de corto alcance.

El valor bajo de esta energía de cohesión se manifiesta en los valores también bajos del calor de sublimación de los respectivos sólidos: desde 0,6 kcal/mol para el neón, hasta 28 kcal/mol para el criptón. Asimismo permite una exfoliación más fácil en las zonas del cristal donde dicho enlace predomine, por ejemplo en el grafito, material constituido por capas monoatómicas de carbonos unidas por fuerzas de Van der Waals.

Según la manera cómo se originan, los enlaces por fuerzas de Van der Waals deben estar presentes en la unión de todos los átomos; sin embargo, como son de intensidad muy débil, solamente se manifiestan en la medida en que otro tipo de enlace más fuerte no se haga presente.

Enlaces por Puente Hidrógeno

El enlace por puente hidrógeno es conocido desde hace varias décadas. En 1920 Latimer y Rodebush lo explicaban así: un par de electrones de la capa externa del átomo de oxígeno en la molécula de agua, no comprometido en el enlace covalente, es capaz de ejercer una fuerza sobre el átomo de hidrógeno de otra molécula de agua y unir las dos moléculas con una fuerza de cohesión más débil que la de los enlaces covalentes o iónicos (*J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1419, 1920); es éste el enlace por puente hidrógeno o simplemente enlace hidrógeno cuya energía de cohesión es del orden de 0,1 eV. Desde el punto de vista operativo, se trata de la ligazón de un átomo de hidrógeno con dos átomos electronegativos. Este enlace exige como condición la de que el átomo de hidrógeno debe estar unido a un átomo electronegativo A por enlace covalente; así el hidrógeno aparece como un protón que puede acercarse a otro átomo electronegativo B e interactuar con sus zonas de mayor densidad electrónica dando origen al enlace hidrógeno. Esta situación puede visualizarse en la fórmula siguiente: $A^{(-)} = H^{(+)} \dots B^{(-)}$.

En la molécula de agua el átomo A es el oxígeno ligado a dos átomos de hidrógeno por enlace covalente. Los dos pares de electrones de los orbitales $2s$ y $2p_z$ de otro átomo de oxígeno contribuirán al establecimiento de dos enlaces adicionales con hidrógenos de otras dos moléculas; este oxígeno corresponde ahora al átomo $B^{(-)}$. En los cristales de hielo las moléculas de agua se organizan en forma tetraédrica, como se muestra en la figura 9. Se podría pensar que la densidad electrónica de los orbitales $2s$ y $2p_z$ se reorganiza y aparecen zonas más densas en direcciones tetraédricas complementarias de las dos ya determinadas por las direcciones de los enlaces covalentes oxígeno-hidrógeno de la molécula de agua.

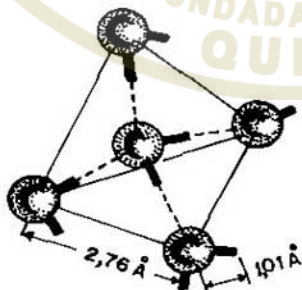


Fig. 9. Enlaces por puente hidrógeno en un cristal de hielo.

Regresemos a la fórmula del enlace por puente hidrógeno para indicar qué átomos representa A: puede ser uno como flúor, oxígeno, nitrógeno, o uno como cloro, azufre, fósforo; en el segundo caso la energía del enlace hidrógeno es más pequeña que en el primer caso. Hay indicios de que A también pueda ser un átomo de carbono.

El puente hidrógeno, importante en materiales biológicos como las proteínas y el DNA, también se manifiesta en compuestos minerales cristalinos, en especial en hidratos y en ferroeléctricos. En los primeros, el agua desempeña un doble papel: por una parte, sirve de ligante para los cationes hacia los cuales apunta el dipolo de la molécula de agua; por otra, se interpone entre aniones a través del enlace hidrógeno y contrarresta la repulsión electrostática de los mismos. Mencionaremos como ejemplo el fluorosilicato ferroso hexahidratado $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{SiF}_6$. Se piensa que en los ferroeléctricos la transición ferroeléctrico-paraeléctrico está asociada a una reorganización de los enlaces por puente hidrógeno. En estudios radiocristalográficos se descubrieron enlaces por puente hidrógeno en la vitamina B_{12} cristalizada (*Proc. Roy. Soc.*, 251, 206, 1959).

Por último, señalaremos que los caracteres iónico y covalente de un enlace no son excluyentes, es decir que los dos pueden estar presentes al mismo tiempo; en numerosos compuestos cristalinos esto sucede, como puede apreciarse, en los datos siguientes:

Cristal:	Ge	SiC	ZnO	CdS	IAS	CuCl	AgBr	MgO	LiF	NaCl
Carácter iónico (%):	0	18	62	69	35	75	85	84	92	96

Según estas cifras, en un cristal de cloruro de sodio los enlaces tienen un 4% de carácter covalente.

Esta visión panorámica del ordenamiento de los átomos, iones o moléculas en materiales cristalinos revela la existencia en dichas estructuras de propiedades de simetría a nivel microscópico y a nivel macroscópico, lo cual permitirá clasificar los cristales y entender mejor su respuesta a interacciones externas como radiaciones electromagnéticas, haces de partículas, esfuerzos mecánicos, variaciones de temperatura, etc. Como se dijo ya y se pondrá de manifiesto más adelante, el ordenamiento atómico determina la morfología externa de los cristales.

SIMETRÍAS EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS

En este capítulo se tratará de caracterizar el ordenamiento tridimensional periódico en los cristales (retículos), así como la simetría tanto de su estructura atómica como de su forma externa.

SISTEMAS CRISTALINOS

Volviendo al concepto de celda unitaria, considerada como el "ladrillo" del edificio cristalino, preguntemos cuántas formas posibles de paralelepípedos pueden servir de celdas unitarias para describir las diferentes estructuras cristalinas. Como cada paralelepípedo queda definido por el referencial constituido por tres de sus aristas (a, b, c) convergentes en un vértice O, y por los tres ángulos (α , β , γ) que forman entre sí las direcciones de dichas aristas, se combinaron los seis parámetros con miras a buscar compatibilidad con la simetría traslacional y se llegó a la conclusión de que solamente eran posibles siete formas fundamentales de paralelepípedos denominados *sistemas cristalinos*. Esta es una primera clasificación, muy global, de la estructura y de la morfología cristalinas. En la Tabla III se indican los nombres, las características principales de esos siete sistemas y se señalan los elementos de simetría que se precisarán más adelante. Entre los materiales cristalinos conocidos, que son más de 20.000, se ha calculado que el 50% pertenece al sistema monoclinico, un 15% al sistema triclínico, otro 25% al sistema ortorrómbico y el 10% restante corresponde a los otros cuatro sistemas; tiene prioridad el sistema cúbico y en el último lugar se encuentra el sistema hexagonal. Entre los minerales naturales se han detectado unos dos mil cristalinios. A continuación se dan ejemplos de materiales cristalinos pertenecientes a cada uno de los sistemas.

- Sistema cúbico:** Cloruros de sodio, de cesio y de potasio; sulfuro de plomo (SPb); nitrato de calcio ($\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2$); óxidos como MnO y Cu_2O ; metales como oro, plata; también se encuentra el diamante.
- Sistema hexagonal:** Grafito; sulfuros de cadmio (SCd) y de cinc (SZn); óxidos como la cincita (ZnO); berilos como la esmeralda (Be_3Al_2) (Si_6O_{18}); cristales de berilio, cobalto, gadolinio, titanio.
- Sistema tetragonal (cuadrático):** Compuestos simples de estaño, circon (ZrSiO₄); calcopirita (CuFeS_2), rutilo (TiO_2), pirolusita (MnO_2), turmalina (silicato complejo de aluminio, boro y otros elementos, como hierro, magnesio, litio y sodio).
- Sistema trigonal:** Hematita (Fe_2O_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), millerita o sulfuro de níquel (NiS), corindón (Al_2O_3), calcita (CaCO_3), siderita (FeCO_3).
- Sistema ortorrómbico:** Aragonito (CaCO_3), olivino ($[\text{Mg}, \text{Fe}]_2\text{SiO}_4$), crisoberilo (BeAl_2O_4), anglesita (PbSO_4), topacio (prismático) $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)$ (F, OH)₂.

Sistema monoclinico: Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), volframita [$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$], moscovita [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$], arsenopirita (FeAsS), sacarosa, ácido tartárico.

Sistema triclinico: Turquesa [$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$], rodonita [$\text{Mn}(\text{SiO}_3)$], wollastonita [$\text{Ca}(\text{SiO}_3)$].

Las direcciones (a, b, c), o vectores de base de la celda unitaria, definen un conjunto determinado de ejes cristalográficos.

ESPACIOS RETICULARES. REDES DE BRAVAIS

Si hacemos abstracción de la forma y del tamaño de los átomos, iones o moléculas y concentramos la atención únicamente en sus puntos posicionales, la imagen de la estructura cristalina queda reducida a un conjunto de puntos regularmente distribuidos en el espacio que configuran un retículo. De la estructura cristalina hemos extraído lo que podríamos denominar el "esqueleto" o el marco fundamental de referencia. Ese conjunto de puntos se denomina *retículo* o *red cristalina*.

En este modelo más abstracto se puede definir también una *celda unitaria*, la cual debe poder reproducir todo el retículo por yuxtaposiciones paralelas. Todos los puntos de la celda unitaria configuran un poliedro regular, pero siempre será posible seleccionar un paralelepípedo cuya forma necesariamente deberá corresponder a uno de los siete sistemas cristalinos antes definidos. ¿En qué sitios de la celda unitaria pueden ubicarse los puntos reticulares? Un estudio metódico muestra que éstos se sitúan en los ocho vértices del paralelepípedo de base, aunque también pueden hallarse en el centro de las caras o de las bases de éste, o en su centro de gravedad, según el grado de simetría de la red cristalina. En todos los casos, como ya se ha indicado, la celda unitaria debe poder reproducir, por traslaciones paralelas, el retículo dado.

En el sistema cúbico pueden presentarse, por ejemplo, tres alternativas:

a. Puntos reticulares situados únicamente en los ocho vértices del cubo; esta celda unitaria cúbica, la más sencilla, se denomina "celda primitiva" y se distingue con la letra P.

b. Además de poseer puntos reticulares en los ocho vértices, cada una de las seis caras del cubo tiene un punto en el centro. En este caso se habla de retículo cúbico de caras centradas (C. C. C.). El cloruro de sodio es el ejemplo clásico. En la nomenclatura cristalográfica se designa con la letra F.

c. En vez de encontrar puntos reticulares en el centro de las caras, existe un punto reticular en el centro del cubo, en la intersección de las diagonales principales. Se tiene, entonces, un retículo cúbico centrado (C. C.), situación que se presenta en los cristales de cloruro de cesio. A este ordenamiento se asigna la letra I.

En sistemas cristalinos, como el ortorrómbico y el monoclinico, se pueden situar puntos reticulares en las bases.

Ahondando en las ideas anteriores y basándose en los siete sistemas cristalinos, Auguste Bravais dedujo en 1848 la existencia de catorce configuraciones posibles de redes espaciales llamadas *redes de Bravais*

o redes de traslación. Esta es una segunda clasificación de las estructuras cristalinas. En la Tabla III se presenta un listado de las redes de Bravais cuya forma geométrica puede apreciarse en la Tabla IV.

Subredes

En el cloruro de sodio se observan dos tipos de redes entrelazadas: una constituida por los cationes Na^+ y la otra, determinada por los aniones Cl^- , se trata de subredes. En este ejemplo, cada una es una red cúbica de caras centradas. En los cristales de compuestos complejos suelen haber varias subredes.

CELDA PRIMITIVA

De todas las celdas unitarias que se pueden elegir para precisar una estructura cristalina existe una que se caracteriza por poseer el más pequeño valor V_p del volumen que circunscribe y porque se asocia a un solo punto reticular: la *celda primitiva*. Aunque este tipo de celda puede adoptar varias formas en una estructura dada, todas ellas tienen el mismo volumen V_p . Si a_p, b_p, c_p son los vectores de base definidos a partir de la celda primitiva, entonces V_p se expresa mediante la ecuación: $V_p = (a_p \times b_p) \cdot c_p$. La posición de cualquier punto Q del retículo respecto a una base (a_p, b_p, c_p) se expresa así:

$$T_n(Q) = n_1 a_p + n_2 b_p + n_3 c_p \quad [5 a]$$

donde los (n_i) son números enteros positivos o negativos y representan las coordenadas del vector de traslación T_n . El conjunto discontinuo de todos los posibles vectores de traslación T_n se identifica con el retículo.

Si se designan los vectores de base por las letras (e_p^1, e_p^2, e_p^3) se puede condensar la ecuación [5 a] como sigue:

$$T_n = \sum_i n_i e_p^i \quad [5 b]$$

Cuando no se trabaje con una celda primitiva, las posiciones relativas de un punto P perteneciente a la celda unitaria $(CU)_n$ vienen dadas por la relación vectorial:

$$R(P) = OO' + O'P = T_n + r_n(P) = (n_1 a + n_2 b + n_3 c) + r_n(P) \quad [6]$$

donde $r_n(P)$ es el vector de posición del punto P respecto al punto O' de la celda unitaria $(CU)_n$, homólogo del origen O perteneciente a la celda $(CU)_0$, como lo indica la figura 10.

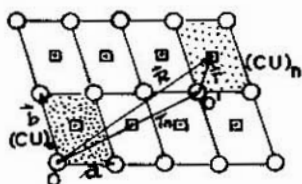


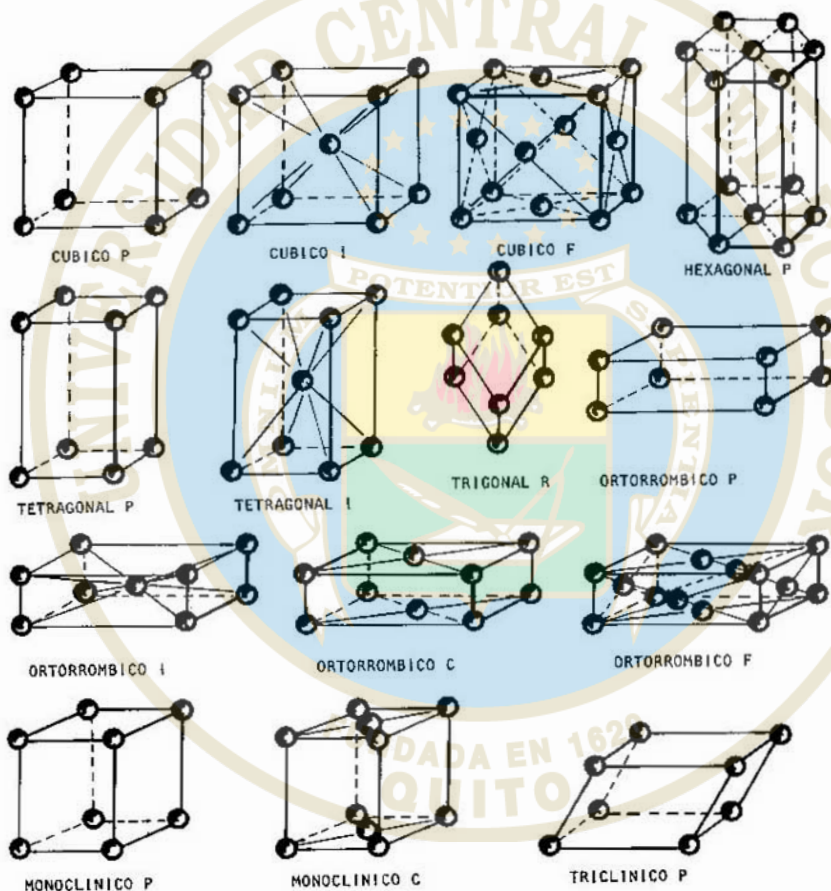
Fig. 10. Ubicación de un punto reticular en la estructura cristalina.

Tabla III. Sistemas Cristalinos: Simetrías Reticulares

Sistemas Cristalinos	Parámetros Reticulares	Redes de Bravais	Clases o Grupos Hermann-Mauguin	Puntuales Schoenflies
Cúbico o isométrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (cubo)	P I F	$(4/\bar{m})\bar{3}(2/m)$ $43m$ 432 $(2/m)3$ 23	O_h T_d O T_h T
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (prisma hexagonal)	R	$(6/\bar{m})mm$ $62m$ 622 $6mm$ $(6/\bar{m})$ 6 6	D_{6h} D_{3h} D_6 C_{6v} C_{6h} C_{3h} C_6
22 Tetragonal (cuadrático)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (prisma rectangular)	P I	$(4/m)mm$ $42m$ $4mm$ 422 $(4/\bar{m})$ 4 4	D_{4h} D_{2d} C_{4v} D_4 C_{4h} S_4 C_4
Trigonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $< 120^\circ$ (romboedro o prisma hexagonal)	R	$\bar{3}(2/m)$ $3m$ 32 $\bar{3}$ 3	D_{3d} C_{3v} D_3 $C_{3i} = S_6$ C_3
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (prisma rectangular)	P C I F	$(2/m)3 = mmm$ $2mm$ 222	D_{2h} C_{2v} D_2
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ (prisma oblicuo)	P C	$(2/m)$ m 2	C_{2h} $C_{1h} = C_3$ C_2
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P	$\bar{1}$ 1	C_1 $C_i = S_2$

*Notaciones: P = malla primitiva; F = centrada en las caras; C = centrada en las bases; I = centrada en el cuerpo; R = romboédrica.

Tabla IV. Sistemas Cristalinos. Redes de Bravais



Para ilustrar la relación entre una celda unitaria y la celda primitiva de una estructura cristalina dada, volvamos a la figura 7 que representa un retículo cúbico de caras centradas. La celda unitaria es el cubo de vectores de base (a , b , c); la celda primitiva es un romboedro cuyos vectores de base (a_p , b_p , c_p) se determinan uniendo tres puntos de los centros de las caras del cubo al vértice de éste que se escoja como origen. Es fácil comprobar que entre los dos sistemas de vectores de base existen las siguientes relaciones vectoriales:

$$a_p = \frac{1}{2} (a + b); \quad b_p = \frac{1}{2} (b + c); \quad c_p = \frac{1}{2} (a + c) \quad [7]$$

La relación entre los valores de los volúmenes V_p de la celda primitiva y V_o de la celda unitaria es $V_p = a^3/4 = V_o/4$.

El valor del ángulo que forman los vectores primitivos está dado por: $a_p \cdot b_p = |a_p| \cdot |b_p| \cdot \cos \phi$ y se observa que $\phi = 60^\circ$.

Para el retículo cúbico centrado se pueden tomar como vectores primitivos los definidos por el vértice del cubo que se escoja como origen y tres centros de cubos adyacentes. Las relaciones entre los dos sistemas de vectores de base son:

$$a_p = \frac{1}{2} (a + b - c); \quad b_p = \frac{1}{2} (-a + b + c); \quad c_p = \frac{1}{2} (a - b + c) \quad [8]$$

Como tercer ejemplo se indican las ecuaciones de cambio de base correspondientes al retículo hexagonal:

$$a_p = \frac{1}{2} (\sqrt{3} a + b); \quad b_p = \frac{1}{2} (-\sqrt{3} a + b); \quad c_p = c \quad [9]$$

¿Cuáles son los valores de V_p en los dos últimos casos?

Celda Primitiva de Wigner-Seitz

Con la construcción que se indica a continuación se obtiene un tipo especial de celda primitiva: se considera un punto reticular cualquiera P que, se supone, está unido a todos sus próximos vecinos B_i por segmentos de rectas PB_i ; por el punto medio de cada uno de estos segmentos se trazan planos perpendiculares a la respectiva recta PB_i . Todos estos planos se intersecan entre sí y delimitan un poliedro regular en cuyo interior se halla un solo punto reticular P ; el volumen de este poliedro es justamente V_p y define una celda primitiva, llamada *celda primitiva de Wigner-Seitz*. La figura 11 muestra un ejemplo de esta celda para el retículo cúbico centrado: es un tetradecaedro con seis caras cuadradas y ocho hexagonales.

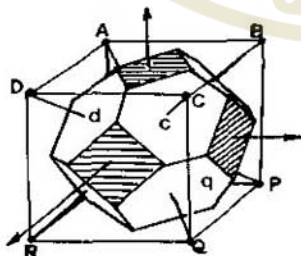


Fig. 11. Celda primitiva de Wigner-Seitz en un sistema cúbico centrado.

Transiciones de Fase

Por transición de fase generalmente se entiende el paso de un material del estado sólido al estado líquido o gaseoso y viceversa. En cristalografía se considera que existe transición de fase cuando la estructura cristalina del material cambia. Así, por ejemplo, el titanato de bario (BaTiO_3), que es al mismo tiempo un ferroeléctrico, exhibe varias estructuras cristalinas según el rango de temperatura en el cual se encuentre la muestra:

- para temperaturas superiores a 120°C posee una estructura cúbica;
- entre 10 y 120°C la estructura cristalina pertenece al sistema tetragonal;
- entre -70 y $+10^\circ\text{C}$ su estructura cristalina es ortorrómbica, y
- por debajo de -90°C se encuentra en una estructura trigonal.

PLANOS RETICULARES. INDICES DE MILLER

Si se examina la red cristalina plana que se muestra en la figura 12 se advierten familias de hileras de puntos reticulares, paralelas entre sí y caracterizadas por una equidistancia o espaciado d_i y por una densidad determinada N_i de puntos por hilera. Obsérvese que mientras mayor es el valor de N_i más fuerte será la unión de los átomos, iones o moléculas que representan los puntos reticulares de dicha hilera, pero mayor será el espaciado y, por lo tanto, más débil la coherencia entre hileras de esa familia. Desde el punto de vista cristalográfico, esas hileras serán direcciones de fácil clivaje o exfoliación y constituirán, sin duda, las caras naturales del cristal.

25

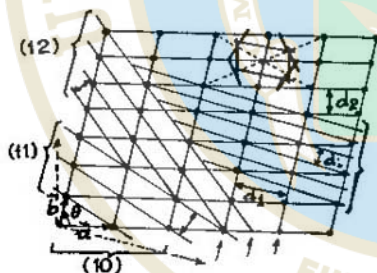


Fig. 12. Familias de hileras de puntos reticulares.

En el espacio tridimensional en lugar de hileras se tendrán familias de planos reticulares. Aquellos rasgos de las estructuras cristalinas que son determinados por los puntos reticulares se denominan en cristalografía "racionales". Un plano definido por tales puntos es un plano racional. ¿Cómo pueden rotularse los planos reticulares? En 1839 W. H. Miller en su obra "A Treatise on Crystallography" propuso que se adoptara una notación cómoda, que hoy se usa en todo el mundo, basada en la orientación de los planos respecto a las direcciones cristalográficas determinadas por la celda unitaria de la correspondiente red de Bravais. Examinemos brevemente dicha nomenclatura. Sea un plano reticular que interseca las direcciones de los vectores de base en los puntos A, B, C, como se indica en la figura 13, y cuyas coordenadas cartesianas se anotan: $X_A = n_1a$; $Y_B = n_2b$; $Z_C = n_3c$, con $(n_1, n_2,$

n_3) números enteros o fraccionarios. Debido a la periodicidad espacial de la distribución de los planos reticulares, Haüy y Bermann concluyeron que (n_1a/n_2b) , (n_2b/n_3c) y (n_3c/n_1a) eran números racionales simples. Si se conservan estas proporcionalidades se puede tomar otro triplete de números sencillos asociados a (n_1, n_2, n_3) para caracterizar la dirección del plano ABC. Miller propuso que se adoptaran los recíprocos de esos números que, por convención, se han venido representando por las letras $(h \ k \ l)$. Se tiene entonces:

$$h = s/n_1, \quad k = s/n_2, \quad l = s/n_3 \quad [10 \ a]$$

donde "s" es un parámetro que se ajusta para que $(h \ k \ l)$ sean los enteros más pequeños. Estos son los *índices de Miller* del plano ABC. Ilustraremos la anterior definición con algunos ejemplos:

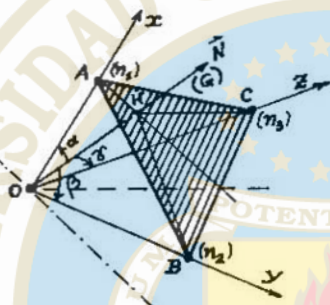


Fig. 13. Esquema para definir los índices de Miller.

a. Supóngase que $n_1 = \frac{1}{2}$, $n_2 = 1$ y $n_3 = 2$, según [10 a], $h = 2 \ s/1$, $k = s/1$ y $l = s/2$; luego, para obtener los enteros más pequeños hay que hacer $s = 2$ y los índices de Miller resultan $h = 4$, $k = 2$ y $l = 1$. En otras palabras, se habla del plano ABC como plano reticular (421) , un triplete de números enteros entre paréntesis.

b. Las caras laterales de la celda unitaria de una estructura cristalina cúbica se designarán por (001) , (010) y (100) . Cuando figura el valor "cero" en los índices de Miller, significa que el respectivo plano reticular es paralelo al correspondiente eje cristalográfico ($n_1 = \infty$).

c. En la figura 7, a las caras del romboedro inscrito en el cubo le corresponden los índices de Miller (222) ; de igual manera, la cara c hexagonal de la figura 11 tiene por índices de Miller (111) .

Volviendo a la figura 13 se considera la normal OH al plano ABC; sean α , β y γ los ángulos que ésta forma con las direcciones cristalográficas. Es fácil observar que $d = n_1a \cos \alpha = n_2b \cos \beta = n_3c \cos \gamma$, o sea que los cosenos directores de la normal al plano se expresan así:

$$\cos \alpha = hd/a, \quad \cos \beta = kd/b \quad \text{y} \quad \cos \gamma = ld/c$$

es decir, son proporcionales a los respectivos índices de Miller.

A continuación señalaremos algunos aspectos complementarios, útiles para usar los índices de Miller.

1. Si la coordenada del punto de intersección del plano reticular con el eje cristalográfico tiene un valor negativo, el respectivo índice también es negativo y esto se indica marcándolo con una barra por encima; por ejemplo, si $n_1 = 1$, $n_2 = 3$ y $n_3 = -1$, los índices de Miller son (313).

2. Una familia de planos reticulares se identifica con el símbolo (h k l).

Las direcciones reticulares, o sea las hileras de puntos reticulares, también se caracterizan con un triplete de números enteros, proporcionales a los cosenos directores de la dirección reticular. Para representar estos números se emplean las letras m, n y p encerradas entre corchetes [mnp]. La dirección diagonal de un retículo cúbico se simboliza entonces por [111]. Una familia de hileras paralelas se designa por <mnp>. Las familias de hileras paralelas a las direcciones cristalográficas se representan por <100>, <010>, <001>.

El conjunto de caras de un cristal, cuyas rectas de intersección sean paralelas entre sí, conforman lo que se denomina una zona. A la dirección de esas paralelas se le llama *eje de la zona* y se representa por el vector $OP = Ua + Vb + Wc$ que pasa por el origen del referencial cristalográfico (a, b, c). Las coordenadas U, V y W se emplean para rotular el eje de la zona escribiendo [UVW].

Christian Samuel Weiss (1780-1856) encontró que si (h k l) son los índices racionales de una cara cristalina perteneciente a la zona [UVW], entonces:

$$Uh + Vk + Wl = 0 \quad [10 \text{ b}]$$

27

Los cristalógrafos denominan este resultado *ley de las zonas de Weiss*. Más adelante, en relación con los espacios recíprocos, se verá que a todo plano reticular (h k l) le corresponde un vector recíproco $G(h \ k \ l)$ cuyas componentes en dicho espacio se identifican justamente con los índices de Miller. En consecuencia, el resultado [10 b] se obtiene al escribir que el producto escalar entre la dirección [UVW] y el vector $G(h \ k \ l)$ es nulo porque los dos vectores son perpendiculares.

La ecuación [10 b] sirve para hallar las caras pertenecientes a una zona determinada. Así, por ejemplo, si la dirección de la zona está dada por [111], entonces $h + k + l = 0$ y si $l = 0$, entonces $k = -h$; el plano (110) está incluido en la zona.

En el sistema hexagonal se acostumbra a veces utilizar un cuarto índice "i" adicional para designar los planos reticulares. Se hace intervenir un tercer eje a_3 coplanar de los ejes cristalográficos a y b (Fig. 6), deducido de éstos por rotación de 120° acorde con la simetría hexagonal. Se obtiene en esta forma un conjunto de cuatro índices (hki), denominados *índices de Miller-Bravais*, para designar un plano reticular de ese sistema cristalino. Puesto que $a + b + a_3 = 0$, los tres vectores no son linealmente independientes y, en consecuencia, los valores de los índices h, k e i tampoco lo son, o sea que $h + k + i = 0$ o también $-i = i = h + k$.

Los índices de Miller de una familia de planos reticulares se relacionan con el espaciado respectivo. Por ejemplo es fácil comprobar que en el sistema cúbico el espaciado entre planos reticulares de una misma familia (h k l) adopta el valor:

$$d_{hkl} = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad [11 \text{ a}]$$

En el sistema monoclinico el valor del espaciado viene dado por la relación matemática siguiente:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\Delta} \left\{ \frac{h}{a} \begin{bmatrix} (h/a) \cos \gamma \cos \beta \\ (k/b) & 1 & \cos \alpha \\ (l/c) \cos \alpha & 1 & \end{bmatrix} + \frac{k}{b} \begin{bmatrix} 1 & (h/a) \cos \beta \\ \cos \gamma & (k/b) \cos \alpha \\ \cos \beta & (l/c) & 1 \end{bmatrix} + \frac{l}{c} \begin{bmatrix} 1 & \cos \gamma & (h/a) \\ \cos \gamma & 1 & (k/b) \\ \cos \beta & \cos \alpha & (l/c) \end{bmatrix} \right\}$$

Donde el determinante Δ tiene el valor:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} \quad [11 b]$$

el lector podrá comprobar que [11 a] es un caso particular de [11 b].

FORMAS Y HABITOS

En lo que precede hemos considerado en los cristales figuras geométricas sencillas limitadas generalmente por caras cuadradas, hexagonales, rectangulares y algunas veces rómbicas. En realidad, los cristales naturales, aun los pertenecientes a un mismo sistema cristalino, exteriorizan conformaciones geométricas diferentes. Fuera del trabajo de talla al cual se someten cristales como las gemas preciosas de diamantes, esmeraldas y otras con el fin de incrementar el número de sus facetas, en los procesos de cristalización las velocidades de crecimiento de las caras no son las mismas en todas las direcciones; en el cloruro de sodio (NaCl), por ejemplo, estas velocidades son máximas en las direcciones paralelas a los ejes ternarios por lo que dominan las formas de cristales cúbicos, pero se ha comprobado que si se agrega a la solución trazas de urea, los cristallitos crecen con mayor rapidez en las direcciones paralelas a los ejes cuaternarios y se favorece, entonces, la formación de cristales octaédricos que pueden considerarse como el resultado de la truncatura de los ocho vértices del cubo según planos (111). La figura 14 muestra el paso de una conformación cúbica a una octaédrica por truncamiento cada vez más profundo de los ocho vértices del cubo. También se puede modificar una forma cristalina por biselamiento de sus aristas; si se biselan las aristas de un cubo paralelas a la dirección c se obtienen caras de tipo (110), (110)_m (110), (110). Conviene recordar que todo truncamiento o biselamiento natural se efectúa según planos de fácil clivaje. Podrían mencionarse los factores físicos y químicos que influyen en la conformación de las caras en el proceso de crecimiento de cristales, como impurezas, temperatura, presión y otros, pero no siendo éste el objeto principal de la monografía remitimos al lector a obras más especializadas.

La palabra forma que, en lenguaje común, significa apariencia, perfil, manera, etc. en cristalografía su significado es restringido y puede definirse como sigue: "forma es el conjunto de caras equivalentes de un cristal, que tienen la misma relación de simetría, las mismas propiedades físicas y químicas por ser igual la distribución de átomos". En el cubo, el octaedro y los diferentes trapezoedros o dipirámides las caras pertenecientes a una misma forma circunscriben un volumen determinado; se dice que son "formas cerradas"; cuando los planos de una forma, por su distribución espacial, no logran encerrar un volumen, se habla de "formas abiertas"; entre éstas hay formas en domo, prismáticas y piramidales.

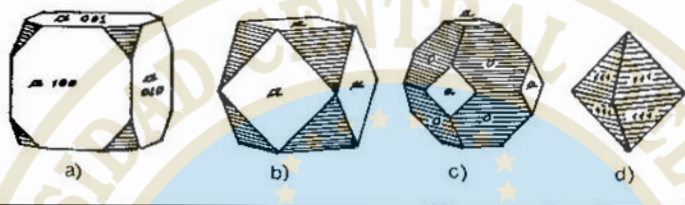


Fig. 14. Formas en un cristal perteneciente al sistema cúbico.

Algunos autores designan con letras las formas de un cristal; por ejemplo, las caras que cortan los ejes cristalográficos a, b, c se denominan, respectivamente, a, b, c y se usan las letras m para las caras de tipo $\{110\}$ y p para las de índices $\{111\}$. Ilustraremos los conceptos anteriores con algunos ejemplos: la galena (PbS), que cristaliza en el sistema cúbico como el cloruro de sodio, exhibe una forma corriente cúbica y a veces octaédrica, rara vez presenta la forma de tetradecaedros. El circón --silicato de circonio [$Zr(SiO_4)$]-- pertenece al sistema tetragonal y sus cristales muestran una combinación de formas a $\{010\}$, p $\{011\}$ y también m $\{110\}$, como se señala en la figura 15. En el ejemplo de los cubos truncados en sus vértices, los cristales pueden presentar diferentes "apariencias" morfológicas denominadas en cristalografía *hábitos*, palabra que aquí es sinónimo de vestimenta. El sistema triclinico que no posee elementos de simetría, salvo en algunos casos una inversión, no tiene "formas" especiales, pero sus cristales sí presentan "hábitos" o apariencias morfológicas características.

No ahondaremos más en este tema, ya que en nuestra exposición pretendemos limitarnos tan sólo a los fundamentos de cristalografía física.

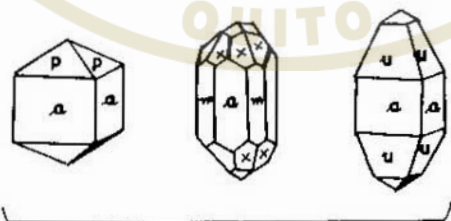


Fig. 15. Formas en cristales de circonio $Zr(SiO_4)$.

ESTRUCTURA CRISTALINA IDEAL

Si en una red de Bravais a cada punto reticular le asociamos un *motivo* constituido por un átomo, un ion o una molécula, según la composición química del material, se obtiene por definición la estructura cristalina ideal. Luego, *estructura cristalina ideal* = *red de Bravais* + *motivo en cada punto reticular*. La posición relativa de un átomo A_j del motivo ubicado en un punto reticular P de la n -ésima celda unitaria $(CU)_n$ se expresa en una ecuación vectorial ampliada respecto a la relación [6] así:

$$R(A_j) = OA_j = OO' + O'P + PA_j = T_n + r_n(P) + \rho_{nj}(A_j) \quad [12]$$

donde $\rho_{nj}(A_j)$ es la posición relativa del átomo respecto al punto P que define la posición del motivo al cual pertenece el átomo A_j .

El motivo puede ser una molécula compleja; por ejemplo, puede ser la molécula plana de talocianina, constituida por cuatro núcleos bencénicos, átomos de nitrógeno y de carbono alrededor de uno de cobre, como se señala en la figura 16. Sus cristales pertenecen al sistema monoclinico: la molécula se ubica, como una hoja de papel, en los puntos reticulares de la red; su orientación se determina por los ángulos que forman las direcciones cristalográficas y los ejes de un referencial asociado a la molécula con dos ejes en su plano y el tercero normal a éste. Los valores de los ángulos fueron deducidos del análisis del patrón de difracción de rayos X, suministrado por muestras cristalinas de talocianina.

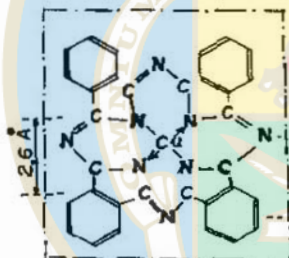


Fig. 16. Molécula de talocianina, motivo del sistema monoclinico C, de aristas $a = 19,85 \text{ \AA}$; $b = 4,75 \text{ \AA}$ y $c = 14,8 \text{ \AA}$.

OPERACIONES DE SIMETRÍA EN ESTRUCTURAS CRISTALINAS

El ordenamiento periódico espacial de los puntos reticulares o de los motivos se caracteriza por admitir operaciones de simetría bajo las cuales dicho ordenamiento es invariante. Estas operaciones son transformaciones que a todo punto de un objeto (sistema de puntos) le hacen corresponder otro punto exactamente equivalente, de suerte que el estado final del sistema es indistinguible de su estado inicial. Además, conservan las distancias y los ángulos entre parejas de puntos; matemáticamente se representan por "operadores lineales", cuyo campo de acción es, en este caso, la red cristalina E_r y, más concretamente, sus vectores de traslación T_n .

Sea A uno de esos operadores que transforma T_n en T'_n , es decir:

$$A(T_n) = T'_n \quad [13]$$

Se elige la base (e_i) de vectores primitivos de E_r en la cual T_n y T'_n se expanden de acuerdo con las ecuaciones [5 a] y [5 b].

Como A opera sobre vectores, el primer miembro de la ecuación [13] se escribe:

$$A(T_n) = A(\sum_i n_i e^i) = \sum_i n_i A(e^i) = \sum_i n_i E^i$$

donde E^i es el vector transformado de e^i por aplicación del operador A, y que debe pertenecer también a E_r , o sea que $E^i = \sum_j a_j^i e^j$, donde los a_j^i son enteros positivos o negativos. Con este último resultado y la ecuación [13] se deduce el siguiente sistema de ecuaciones: $n_j' = \sum_i a_j^i n_i$, o sea:

$$\begin{aligned} n_1' &= a_1^1 n_1 + a_1^2 n_2 + a_1^3 n_3 \\ n_2' &= a_2^1 n_1 + a_2^2 n_2 + a_2^3 n_3 \\ n_3' &= a_3^1 n_1 + a_3^2 n_2 + a_3^3 n_3 \end{aligned} \quad [14]$$

que permite el paso de las coordenadas (n_1, n_2, n_3) al nuevo conjunto (n_1', n_2', n_3') . Los nueve números (a_j^i) son los elementos de la matriz de transformación asociada al operador A en la base (e^i) . Este resultado es general: todo operador lineal definido sobre un espacio vectorial puede representarse por una matriz cuyos elementos se calculan a base de un referencial previamente seleccionado en dicho espacio. El sistema definido en [14] representa la transformación: $(n_j') = [a_j^i] (n_i)$, o sea $(T_n') = A(T_n)$, donde A es la matriz de elementos (a_j^i) .

Según el resultado [5 a] los a_j^i deben ser números enteros positivos o negativos y, por consiguiente, el valor de la traza de la matriz A también debe ser un número entero positivo o negativo, conclusión ésta que se escribe:

$$\text{Tr}(A) = \sum_i a_j^i = \text{número entero positivo o negativo} \quad [15]$$

Examinemos cuantitativamente otra propiedad del operador A: la de conservar las distancias y los ángulos entre parejas de puntos o de vectores de E_r . Sean T_n y T_q dos elementos de E_r , $A(T_n) = T_n'$ y $A(T_q) = T_q'$, sus transformados por acción del operador A. La invariancia de las distancias se expresa:

$$(T_n + T_q)^2 = [A(T_n) + A(T_q)]^2$$

Si se desarrollan estas expresiones e igualan los términos correspondientes se debe tener:

$$T_n \cdot T_q = A(T_n) \cdot A(T_q) \quad [16 a]$$

o sea que el producto escalar se conserva.

Este último resultado lo representamos bajo la forma matemática general:

$$\langle T_n, T_q \rangle = \langle A(T_n), A(T_q) \rangle \quad [16 \text{ b}]$$

Llamemos $(n_i), (q_i), (n'_i), (q'_i)$ a las coordenadas de los vectores de traslación T_n, T_q, T'_n, T'_q , respectivamente, y aplicando las ecuaciones [13] y [5] se deduce que:

$$\begin{aligned} \langle A(T_n), A(T_q) \rangle &= \langle T'_n, T'_q \rangle = \sum_j n'_j q'_j = \sum_j \sum_i a_{ji} n_i \sum_k a_{jk} q_k = \\ &= \sum_{i,k} \sum_j a_{ji} a_{jk} n_i q_k \langle T_n, T_q \rangle = \sum_i n_i p_i = \sum_{i,k} n_i q_k \delta_{ik} = \\ &= \sum_{i,k} \delta_{ik} n_i q_k \end{aligned}$$

y conforme a [16 a] se concluye que:

$$\sum_j a_{ji} a_{jk} = \delta_{ik} = \sum_j a_{ij} a_{kj} \quad [17 \text{ a}]$$

o sea que el producto de la matriz A por su traspuesta es igual a la matriz unidad I:

$$A \cdot {}^tA = I \quad [17 \text{ b}]$$

Luego, la matriz A es ortogonal y, además, su determinante tiene los valores de ± 1 .

OPERACIONES FUNDAMENTALES DE SIMETRÍA

Mencionaremos a continuación las operaciones fundamentales de simetría en las estructuras cristalinas:

- Las traslaciones, ya referidas en varias ocasiones;
- Las rotaciones alrededor de ejes determinados que pasan por un origen dado;
- Las reflexiones respecto a planos especulares que contienen el origen, y
- La inversión, asociada a la existencia de un centro de simetría en el cristal.

En cristalografía es conveniente distinguir entre operación de simetría y elemento geométrico de simetría: la primera se refiere a la manera cómo se hace corresponder un conjunto de puntos reticulares con sus homólogos, de tal suerte que la estructura cristalina permanezca invariante en dicha operación; el segundo es el ente geométrico que sirve de soporte a las operaciones de simetría, tales como planos, ejes o puntos. En la literatura pertinente la expresión "elemento de simetría" designa indiscriminadamente las operaciones de simetría y los planos o los ejes o puntos que se asocian a esas operaciones. Sin embargo, hay que tener cuidado para evitar confusiones. Considérese, por ejemplo, el caso de la figura 17. Se observa que el triángulo A'B'C' se deduce del triángulo ABC merced a una operación de inversión respecto al punto O. Pero se puede "imaginar" el paso del triángulo ABC al

triángulo A'B'C' efectuando una rotación de 180° alrededor del eje OZ, seguida por una reflexión respecto al plano (Q) perpendicular en O al eje OZ. Estrictamente hablando esto no significa que exista realmente un eje de rotación OZ y un plano de reflexión (A) como elementos de simetría. Tan sólo puede afirmarse que la configuración de puntos ABC, A'B'C' posee un centro de simetría.

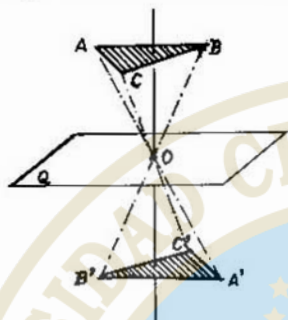


Fig. 17. Inversión.

Explicaremos a continuación las características básicas de las operaciones de rotación, reflexión, inversión y compuestas de éstas.

Rotaciones

Son operaciones en que a todo punto o motivo de un cristal le hacen corresponder su homólogo por giro de un ángulo $\phi_n = 2\pi/n$ en un plano perpendicular al eje de rotación. Este eje se denomina "enarrio". Si C_n designa el operador correspondiente a una rotación alrededor del eje x de un sistema de ejes ortogonales cartesianos su matriz representativa se escribe:

$$C_n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi_n & \sin \phi_n \\ 0 & -\sin \phi_n & \cos \phi_n \end{pmatrix} \quad [18]$$

Conforme a la ecuación [15] y al valor de la traza de esta matriz, debe obtenerse $(1 + 2 \cos \phi_n) = m$, siendo m un número entero positivo o negativo. De esta ecuación se deduce que los únicos valores aceptables para n son 1, 2, 3, 4, 6, es decir que las únicas rotaciones posibles en ordenamientos cristalinos son C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y C_6 .

Reflexiones

Son transformaciones de simetría que llevan a todo punto o motivo en un cristal a coincidir con su imagen respecto a un plano especular Q. Es decir, establece una relación objeto-imagen como en un espejo. Los puntos o motivos equivalentes en este caso se califican de "enantiomorfos". Esta operación se representa por el símbolo σ_Q que también puede expresarse mediante una matriz.

Inversiones

Son operaciones asociadas, como se dijo, a un centro de simetría O en cristales completamente limitados por parejas de caras paralelas entre sí y tales que un punto P' de una de ellas se deduce de un punto P

de la otra cara paralela mediante la transformación de las coordenadas respecto a O, o sea que $X' = -X$, $Y' = -Y$ y $Z' = -Z$.

OPERACIONES COMPUESTAS

Se indican someramente los resultados de las operaciones compuestas de las anteriores:

- a. El producto de dos rotaciones es una rotación y se expresa:

$$C_n \times C_n = C_n$$

- b. El producto de dos reflexiones σ_Q y σ_P es una rotación de ángulo de giro $\phi = 2\theta$ (Q, P), siendo θ el ángulo que forman entre sí los dos planos Q y P, es decir $\sigma_Q \times \sigma_P = C_\phi$.

- c. El producto de una rotación C_n y de una reflexión σ_Q respecto a un plano Q que contiene el eje de rotación es una reflexión σ_P respecto al plano P que también contiene al eje de rotación.

- d. El producto de dos rotaciones de ángulo $\phi = \pi$ alrededor de dos ejes D y D', respectivamente, es una rotación C_ϕ , alrededor de un eje perpendicular a los dos ejes señalados y de ángulo $\phi' = 2$ ángulo (D, D').

- e. Destacamos una operación compuesta importante: el producto de una rotación C_n por una inversión respecto a un punto O contenido en el eje de rotación. El resultado es una *rotoinversión*, a veces llamada rotación impropia, que designamos con el símbolo $S_n = C_n \times I$. En la figura 18 se presenta el ejemplo de un cristal de urea: para pasar de la cara (111) a la cara (111) se opera primero una rotación de 90° en el sentido trigonométrico y, luego, se realiza una inversión respecto al centro de simetría del cristal.

A la operación rotoinversión se le asocian dos elementos de simetría: un eje de rotación enario más un centro de simetría ubicado sobre el eje. Como se verá más adelante, este elemento de simetría compuesto se representa por el símbolo $\bar{X}$, donde X es un número que adopta los valores 1, 2, 3, 4, 6 correspondientes al orden de la rotación. Se pueden, entonces, examinar casos especiales: la notación $\bar{2}$ corresponde, por ejemplo, a un eje de rotoinversión de orden 2, asociado a la opera-



Fig. 18. Ejemplo de simetría por rotoinversión $S_4 = C_4 \times I$. Cristal de urea ($X = 4$).

ción compuesta: rotación de 180° seguida de una inversión. Se encuentra fácilmente que el resultado de esta transformación es igual al que se obtiene operando una reflexión respecto a un plano "m" perpendicular al eje binario; se acostumbra escribir $\bar{2} = m$. De igual modo se puede

comprobar que $\bar{6}$ es equivalente a un eje ternario más un plano de reflexión perpendicular a éste, situación que se expresa: $\bar{6} = 3/m$, o $\bar{6} = 3 + m$. El lector puede examinar otros casos o remitirse a la bibliografía sugerida.

Si se multiplica una de las operaciones fundamentales señaladas por una traslación T_n se obtienen dos casos especiales de simetría, que se considerarán a continuación.

Ejes de Rotación Helicoidal

Apliquemos a un punto reticular P una rotación C_n alrededor de un eje X_q que nos lleve al punto P'; luego, efectuemos una traslación T_q que nos desplace paralelamente al eje X_q , del punto P' al punto P". El resultado global corresponde a un movimiento helicoidal alrededor de X_q . Se dice que los dos puntos P y P" se correlacionan mediante una simetría de rotación helicoidal de eje X_q (Fig. 19 a).

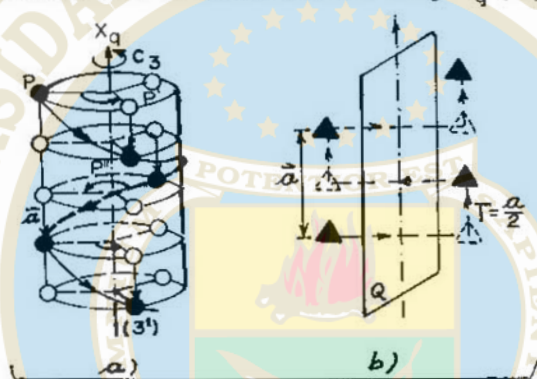


Fig. 19. Representación de simetrías compuestas: a) rotación helicoidal, b) reflexión deslizante.

Representemos la operación "rotación helicoidal" por el símbolo N_q de tal suerte que nos sea posible escribir $N_q = C_n * T_q$. Ahora bien para C_n sólo existen cinco eventualidades que corresponden a los valores $n = 1, 2, 3, 4, 6$. Para determinar cuántas operaciones de rotación helicoidal son admisibles es preciso saber cuántas posibilidades tiene T_q para cada valor de n , es decir cuántos arreglos de motivos son posibles sobre la superficie de un cilindro de eje X_q . Un examen cuidadoso lleva a la conclusión de que para cada valor de n hay $(n - 1)$ posibilidades, o sea que podemos escribir $(n - 1) = q$. Concluimos que el número total de ejes helicoidales es $\sum_n (n - 1)$, con $n = 1, 2, 3, 4, 6$, que en cristalografía se acostumbra representar así: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

Planos de Deslizamiento

El segundo caso de simetría cristalina es el de las operaciones resultantes de una reflexión σ_Q , más una traslación T_q paralela al plano especular Q , tal como se señala en la figura 19 b. A veces se habla de "reflexión deslizante". Según que la traslación se realice paralelamente a una de las direcciones cristalográficas o en dirección diagonal

a la celda unitaria, se distinguirán "planos de deslizamiento axiales" y "planos de deslizamiento diagonal". Entre los primeros se distinguen planos de deslizamiento tipo a, tipo b o tipo c, según que la traslación se efectúe paralelamente al respectivo eje cristalográfico (a, b o c); en este caso, el valor de la componente de traslación $T_q = a_i/2$. En el deslizamiento diagonal se habla de plano tipo-n y la componente de la traslación vale, según el caso, $1/2 (a + b)$, $1/2 (b + c)$ y $1/2 (a + c)$; en los sistemas cúbico y tetragonal esta componente puede valer $1/2 (a + b + c)$. En algunas estructuras cristalinas también se presentan planos de deslizamiento tipo diamante y la componente traslacional toma los valores $(a \pm b)/4$, $(b \pm c)/4$ y $(a \pm c)/4$.

La tabla siguiente resume las principales operaciones de simetría aplicables a las estructuras cristalinas:

Transforma P $\longrightarrow$ P' (Homólogo)	Transforma P $\longrightarrow$ P' (Enantiomorfo)
Rotaciones propias C_n $\phi_n = 2\pi/n = 360^\circ/n$ (ejes-enarios)	Reflexiones σ_n (plano especular) Inversiones I (centro de inversión) Rotoinversión ($S_n = C_n * I$)
Rotación helicoidal $N_q = C_n * T_n$ (ejes helicoidales)	Traslación-reflexión $\sigma_Q * T_n$ (planos de deslizamientos)

Las operaciones en las cuales no intervienen las traslaciones son suficientes para describir la simetría de la morfología externa de los cristales y de las moléculas de dimensión finita. Las operaciones de traslación se manifiestan por el carácter de repetición periódica espacial de las celdas unitarias o de los motivos al interior de la estructura cristalina, cuyas dimensiones se suponen en ese caso infinitas. Como las muestras son en realidad finitas, se introducen condiciones cíclicas de frontera, lo que facilita los cálculos.

GRUPOS DE SIMETRÍA

El conjunto de operadores correspondientes a los elementos de simetría compatibles con la morfología de un objeto dado posee la estructura matemática de un grupo, es decir sus elementos satisfacen las relaciones que definen la estructura de grupo, conforme a la definición dada en los textos de álgebra lineal. Examinemos un ejemplo sencillo y clásico: el grupo de simetría de un triángulo equilátero. Aceptamos que éste es el modelo de la molécula de amoníaco NH_3 en la cual los tres átomos de hidrógeno ocupan los vértices del triángulo equilátero y el nitrógeno su centro de gravedad. Las operaciones de simetría son las siguientes:

a. Dos rotaciones, C_3^1 ($\phi = 120^\circ$) y C_3^2 ($\phi = 240^\circ$), alrededor de un eje perpendicular al plano del triángulo en su centro N.

b. Tres reflexiones respecto a planos perpendiculares al del triángulo y que lo intersecan según sus bisectrices. Estas operaciones se designan por σ_1 , σ_2 y σ_3 .

c. La operación de simetría identidad E es aquella que deja el triángulo exactamente en la posición inicial.

En el conjunto de las seis operaciones ($E, C_3^1, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) se realizan permutaciones entre las posiciones de los tres hidrógenos enumerados 1, 2, 3, de suerte que pueden representarse así:

$$E = \begin{pmatrix} 123 \\ 123 \end{pmatrix}; C_3^1 = \begin{pmatrix} 123 \\ 312 \end{pmatrix}; C_3^2 = \begin{pmatrix} 123 \\ 231 \end{pmatrix}; \sigma_1 = \begin{pmatrix} 123 \\ 132 \end{pmatrix}; \sigma_2 = \begin{pmatrix} 123 \\ 321 \end{pmatrix}; \sigma_3 = \begin{pmatrix} 123 \\ 213 \end{pmatrix} \quad [19]$$

Es fácil comprobar que este conjunto forma un grupo, llamado el "grupo C_{3v} ". Una manera práctica de hacerlo consiste en construir la tabla de multiplicación y en verificar que el producto de dos elementos del conjunto da un elemento de éste. Para armar la tabla se escriben los elementos del conjunto una vez en una hilera horizontal y otra en una columna. Haciendo uso de la representación [19] se efectúan las multiplicaciones de los operadores por parejas y se escribe el resultado en la respectiva casilla. Del examen de la tabla de multiplicación se infieren las siguientes propiedades:

a. El orden del grupo C_{3v} es seis (6),

b. En C_{3v} hay un subgrupo H (E, C_3^1, C_3^2) que es a la vez abeliano, es decir cuyos elementos conmutan entre sí, lo que se deduce de la simetría de la tabla de multiplicación. Además, es un subgrupo cíclico, es decir sus elementos son de la forma (a^0, a^1, a^2). En efecto, puede observarse que se tiene $C_3^0 = E, C_3^1, C_3^2$ y $C_3^3 = C_3^0 = E$.

37

E	C_3^1	C_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3
C_3^1	C_3^2	E	σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1
C_3^2	E	C_3^1	σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2
σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	E	C_3^2	C_3^1
σ_v^2	σ_v^3	σ_v^1	C_3^1	E	C_3^2
σ_v^3	σ_v^1	σ_v^2	C_3^2	C_3^1	E

c. El grupo C_{3v} posee tres clases, a saber: (E), (C_3^1, C_3^2) y ($\sigma_v^1, \sigma_v^2, \sigma_v^3$) que denominaremos E, $2C_3$ y $3\sigma_v$.

Recordemos brevemente qué es una clase: sean A, B, X elementos de un grupo G y tales que $B = X^{-1} \cdot A \cdot X$. Se dice que B y A son conjugados mediante el elemento X; algunos autores expresan esto así: $B \in A$. El conjunto de todos los elementos B_i conjugados de A constituyen lo que se denomina clase A en G. En particular, el elemento identidad E constituye su propia clase; además, es fácil verificar que si A es conjugado de B y de C, entonces B y C son conjugados entre sí. En la teoría de grupos las clases tienen una propiedad importante: las representaciones matriciales de los elementos de una clase dada tienen el mismo valor de la traza o el mismo carácter.

En virtud de la definición anterior el lector podrá verificar que las clases del grupo C_{3v} son las señaladas en el inciso c.

El término clase es significativo, ya que como puede observarse en el ejemplo dado los elementos de una misma clase se refieren al mismo tipo de operación de simetría: dos rotaciones C_3 , tres reflexiones en planos paralelos al eje de rotación.

El examen de la tabla de multiplicación también pone de manifiesto que no todos los operadores de simetría son conmutables, es decir que, en general, si A y B son operadores cualesquiera, entonces $A.B \neq B.A$. Sin embargo, se observa que las siguientes parejas de operaciones de simetría conmutan y el lector podrá fácilmente comprobarlo:

- Los dos rotaciones alrededor del mismo eje.
- Las dos reflexiones respecto a planos perpendiculares entre sí.
- Las dos rotaciones de $\phi_2 = \pi$ alrededor de ejes perpendiculares entre sí.
- Una rotación y una reflexión respecto a un plano perpendicular al eje de rotación, es decir una rotación impropia.
- La inversión seguida por cualquier rotación o reflexión.

Cuando los elementos de un grupo conmutan por parejas, el grupo se llama conmutativo o abeliano. El grupo cíclico es un ejemplo.

NOMENCLATURAS PARA LOS ELEMENTOS DE SIMETRÍA CRISTALINA

Para designar los elementos y los grupos de simetría se han adoptado notaciones abreviadas que pueden dar información suficiente respecto a las propiedades de simetría de un objeto o de una estructura cristalina. Habitualmente se han utilizado dos tipos de nomenclatura: la más antigua es la atribuida al profesor Arthur Moritz Schoenflies (Krystall-systeme und Krystallstruktur, 1891, Gotinga) y la más reciente, denominada "notación internacional" por los cristalógrafos, es la ideada por el profesor Ch. Mauguin de la Universidad de París y el doctor C. Hermann, de Stuttgart, en 1935.

Examinaremos brevemente cada uno de estos dos sistemas de nomenclatura:

Notaciones de Schoenflies

En la nomenclatura de Schoenflies se utilizan para designar los elementos de simetría los símbolos indicados a continuación y que se derivan generalmente de palabras alemanas:

Elementos básicos:

- C_n = eje de rotación de ángulo $\phi_n = 2\pi/n$ (eje enario).
- σ = plano de reflexión o de simetría especular.
- S_n = rotoinversión (rotaciones impropias) alrededor de un eje enario.
- i = centro de inversión o S_2 .

Elementos de simetría compuestos:

- C_{nh} = rotación C_n x reflexión sobre plano horizontal perpendicular al eje de rotación, se agrega la h para recordar que el plano especular es horizontal (σ_h).
- C_{nv} = rotación C_n x reflexión sobre plano vertical que contiene el eje de rotación, o plano paralelo al eje (σ_v).
- D_n = rotación C_n más dos ejes de rotación binaria ($2 C_2$), perpendiculares al primero.
- D_{nh} = Lo mismo que para D_n más un plano de reflexión perpendicular al eje enario.
- T = Conjunto de elementos ($4 C_3 + 3 C_2$) del grupo de simetría tetraédrica del sistema cúbico.
- O = Conjunto de elementos ($4 C_3 + 4 C_2$) del grupo de simetría octaédrica del sistema cúbico.

Esta notación se utiliza también en física y en química moleculares.

Nomenclatura de Mauguin-Hermann

La nomenclatura preferida por la Unión Internacional de Cristalógrafos es la de Mauguin-Hermann, en la cual para representar los elementos básicos de simetría cristalina se usan los siguientes símbolos:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| a. Ejes de rotación enaria sencilla | $X = 1, 2, 3, 4, 7$ |
| b. Planos de reflexión o especulares | m |
| c. Identidad | 1 |
| d. Centro de Inversión | $\bar{1}$ |
| e. Ejes de rotoinversión | $\bar{X} = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ |

Para elementos de simetría compuesta, las notaciones son:

- Eje de rotación con plano de reflexión perpendicular: X/m .
- Eje de rotación con plano de reflexión que contenga el eje: X_m .
- Eje de rotoinversión con plano de reflexión que contenga el eje: $\bar{X}_m$.
- Eje de rotación X , asociado a planos de reflexión, uno perpendicular y otro paralelo al eje: X/mm .

En las estructuras cristalinas queda descartada la combinación de ejes de rotación X con planos oblicuos a ésta.

Examinemos si las combinaciones entre ejes de rotación son compatibles. Consideremos primero un cristal cúbico que, sabemos, posee tres ejes cuaternarios perpendiculares entre sí y denominados C_4^x , C_4^y y C_4^z . Si la dirección de estos ejes se confunde con los ejes (x , y , z) de un referencial cartesiano, las matrices representativas de esas rotaciones se expresan, como en [18], así:

$$C_4^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad C_4^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad C_4^z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Determinamos, entonces, el producto de matrices por parejas; por ejemplo:

$$C_4^x \times C_4^y = A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

La matriz resultante transforma las coordenadas (x, y, z) de un punto del cristal en:

$$x' = -z; \quad y' = x; \quad z' = -y$$

Esta transformación corresponde a una rotación C_3 alrededor del eje (111), luego $A = C_3(111)$.

La dirección (111) se puede determinar evidenciando la existencia de un vector V tal que al aplicársele la matriz A permanece invariante, es decir $AV = V$; si se resuelve esta ecuación se comprueba que las componentes de V son justamente (111).

Efectuando cálculos similares con las otras parejas de matrices de rotación C_4 se verifica la existencia de cuatro rotaciones ternarias:

$$C_3(111); \quad C_3(1\bar{1}\bar{1}); \quad C_3(11\bar{1}); \quad C_3(\bar{1}11)$$

Estos ejes de rotación forman entre sí ángulos de $\phi = 109^\circ 28''$.

En el mismo cristal cúbico es fácil observar la presencia de ejes C_2 perpendiculares entre sí y perpendiculares a uno de los ejes de rotación C_4 .

Sin embargo, no todas las combinaciones entre ejes son compatibles. Se puede demostrar que las únicas que se ajustan a las simetrías cristalinicas son las siguientes:

C_n^z	C_n^x	C_n^y	$\theta(z, x)$	$\theta(x, y)$	$\theta(x, z)$
2	2	2	90°	90°	90°
3	2	2	90°	90°	60°
4	2	2	90°	90°	45°
6	2	2	90°	90°	30°
4	3	2	$\phi/2$	45°	$35^\circ 16'$
2	3	3	$\phi/2$	$\phi/2$	$70^\circ 32'$

Con $\phi = 109^\circ 28''$

En conclusión, cuando se combinan elementos de simetría se obtienen otros que pueden ser o no ser compatibles con las simetrías cristalinas; incluso la presencia de algunos elementos de simetría supone necesariamente la existencia de otros, como se demostró en el caso de ejes C_4 perpendiculares entre sí.

CLASES CRISTALINAS O GRUPOS PUNUALES

Los cristales, como sustancias que poseen formas regulares, se clasifican según los elementos de simetría que los caractericen en grupos puntuales; el conjunto de cristales que pertenecen a uno de estos grupos se denomina clase, terminología bastante empleada en cristalografía. Se pueden tomar, como punto de partida, los siete sistemas cristalinos definidos por seis parámetros: las tres aristas o direcciones cristalográficas (a , b , c) y sus respectivos ángulos (α , β , γ) y examinar las diferentes formas especiales compatibles con la estructura cristalina. Observemos, por ejemplo, que en el sistema cúbico, debido a truncamientos ajustados a familias de planos reticulares de fácil exfoliación, pueden resultar cubos, romboedros, dodecaedros, etc. A cada figura de éstas le corresponde un grupo de elementos de simetría propios. El sistema triclinico, cuyos parámetros cristalinicos (a , b , c , α , β , γ) no están correlacionados entre sí, no exhibe elementos de simetría, salvo la transformación identidad (E), que deja el cristal invariante y corresponde a una rotación de 360° . En algunos casos, se puede asociar un centro de simetría I ; ello significa que, para tal sistema, sólo existen dos posibles grupos $\mathbb{I}(E)$ e $\mathbb{I}(E, I)$. Como nuestro propósito no es mostrar los pasos deductivos de todos los grupos puntuales, señalaremos que estos grupos son 32; fueron deducidos en 1830 por J.F. Hessel y confirmados posteriormente por los patrones de difracción de los rayos X. Se habla de "grupo puntual" porque los operadores de simetría que incluye dejan siempre invariante un punto perteneciente al objeto, es decir al cristal en nuestro caso. Esta clasificación se basa en las siguientes categorías de elementos de simetría:

$$X, \bar{X}, X/m, \bar{X}/m, \bar{X}_m, \frac{X}{m}, m, X_2$$

Se incluye X_2 que, en realidad, debería escribirse $X/2$, ya que corresponde a una combinación muy frecuente de un eje de rotación determinado X y ejes binarios perpendiculares a éste; si volvemos al cuadro de combinaciones compatibles entre ejes, observamos que en las seis combinaciones aparecen ejes binarios. Al parecer, como no existe ambigüedad se adoptó la notación X_2 .

En la Tabla V se han consignado las 32 clases cristalinas, indicando la nomenclatura de su grupo puntual, los elementos de simetría, los nombres con los cuales se les distingue habitualmente según su perfil geométrico y finalmente se dan ejemplos característicos de materiales cristalinos pertenecientes a las diferentes clases.

GRUPOS ESPACIALES

La clasificación de los cristales en grupos puntuales se basó en la geometría de su apariencia externa y no se tuvieron en cuenta las simetrías traslacionales del ordenamiento atómico interno; cuando éste se considera resulta una nueva clasificación de las estructuras cristalinas en grupos espaciales, llamados así porque tienen en cuenta la distribución espacial de los motivos en el cristal. Combinando las 14 redes de Bravais y los 32 grupos puntuales aplicados a los motivos, se obtienen 65 grupos espaciales. Por ejemplo, el grupo puntual 23, llamado

Tabla V. Clasificación de los Grupos Puntuales o Clases Cristalinas

Grupo Puntual o Clase	Discriminación de los Elementos de Simetría	No. G.E.*	Nombre de la Clase (Según su Morfología)	Ejemplos de Materiales Cristalinos
$\frac{1}{1}$	$E = C_1$ E, I	1 2	Pedial Pinacoidal	Tiosulfato de calcio Nitrato de bismuto
2	C_2^{**}	2	Esferoidal	Sacarosa, sulfato de litio
$\bar{2} = m$	$IC_2^O = m$	2	Domática	Caolinita, KNO_3
$2/m$	C_2^O, IC_2, I	4	Dipiramidal	Micas, antraceno
$2m = 2mm$	$C_2^O, 2(IC_2)$	4	Piramidal	Tiocianato de bismuto
$22 = 222$	$C_2^O, 2C_2$	4	Diesferoidal	Sulfato de magnesio, atropina
$(2/m)m = mmm$	$C_2^O, 2C_2, I, 3(IC_2)$	8	Dipiramidal	Tiocianato de potasio, olivino
4	C_4^O, C_4, C_2	4	Piramidal	Metaldehído, wulfenita
$\frac{4}{2}$	$(IC_4^O), (IC_4), C_2$	4	Diesferoidal	Cannita, sulfato de boro
$4/m$	$C_4^O, C_4, C_2, I, IC_2, 2(IC_4)$	8	Dipiramidal	Scheelita, pomellita
$4m = 4mm$	$C_4^O, C_4, C_2, 4(IC_2)$	8	Ditetragonal-piramidal	$Pb_2CuCl(OH)_4$
$\frac{4}{2}m = \bar{4}2m$	$IC_4^O, IC_4, 3C_2, 2IC_2$	8	Escalenoédrica	Urea, calcopirita
$42 = 422$	$C_4^O, C_2, 4C_2, C_4$	8	Trapezoédrica	Sulfato de níquel
$\frac{4}{2}m = \frac{4}{m}m$	$C_4^O, C_4, 5C_2, I, 5(IC_2), 2(IC_4)$	16	Ditetragonal-dipiramidal	Rutilo TiO_2 , circón $ZnSiO_4$

3	$2C_3$	3	4	Trigonal-piramidal	Sulfato de magnesio
$\bar{3}$	$2IC_3, 2C_3, I$	6	2	Romboedral	Willemita, $FerO_3$
32	$C_3^O, C_3, 3C_2$	6	7	Trigonal-trapezoédrica	Cuarzos, cinabrio
3m	$C_3^O, C_3, 3(IC_2)$	6	6	Ditrigonal-piramidal	Bromato de potasio
$\bar{3}m$	$IC_3^O, IC_3, 3C_2, 2C_3, I, 3IC_2$	12	6	Ditrigonal-escaenoédrica	Calcita, corundum Al_2O_3
6	$C_6^O, C_6, 2C_3, C_2$	6	6	Hexagonal-piramidal	Yodoformo, $LiKSO_4$
$\bar{6}$	$IC_6^O, IC_6, 2C_3, IC_2$	6	1	Trigonal-dipiramidal	Fosfato de plata (?)
6/m	$C_6^O, 2IC_6, C_2, 2C_3, I, IC_2, 2IC_3, C_6$	12	2	Hexagonal-dipiramidal	Apatitos, sulfato de lantano
622	$C_6^O, C_6, 7C_2, 2C_3$	12	6	Hexagonal-trapezoédrica	Cuarzo (alto), $LiIO_3$
6mm	$C_6^O, C_6, C_2, 2C_3, 6IC_2$	12	4	Dihexagonal-piramidal	Wurtzita ZnS
$\bar{6}2m$	$IC_6^O, IC_6, 4IC_2, 3C_2, 2C_3$	12	4	Bipiramidal-ditrigonal	Bati (Si_3O_9)
$\{6/m\}mm$	$C_6^O, C_6, 7C_2, 2C_3, I, 7IC_2, 2IC_3, 2IC_6$	24	4	Dihexagonal-dipiramidal	Berilio, cinc, cadmio
23	$8C_3, 3C_2$	12	5	Tetartoidal	ClO_3Na , silicato de calcio-sodio
m3	$8C_3, 3C_2, I, 3IC_2, 8IC_3$	24	7	Didodecaédrica	Pirita, nitrato de calcio
$\bar{4} 3m$	$8C_3, 3C_2, 6IC_2, 6IC_4$	24	6	Hexatetraédrica	Blenda, $CuCl$, Ag_3PO_4
432	$8C_3, 9C_2, 6C_4$	24	8	Giroidal	No conocido
$\frac{4}{3} \frac{2}{m}$	$8C_3, 9C_2, 6C_4, I, 9IC_2, 8IC_3, 6IC_4$	48	10	Hexotaédrica	Cloruro de sodio, plata, diamante, MgO

* G.E. corresponde al número de grupos espaciales que se derivan de la respectiva clase. ** En cada uno de los grupos que siguen se supone que existe el elemento identidad E. C_n^O corresponde al eje de rotación principal.

tetartoidal o tetraédrico-pentagonal-dodecaédrico, combinado con las tres redes de Bravais, la primitiva (P), la centrada (I) y la de caras centradas (F), configura los tres grupos espaciales: P23, I23, F23. Pero como en los elementos de simetría de estos nuevos grupos pueden intervenir ejes helicoidales y/o planos de deslizamiento, se añaden dos grupos más: P2₁3 e I2₁3, con lo cual resultan cinco grupos espaciales.

El Profesor L. Sohncke propuso en Carlsruhe, en el siglo pasado, una primera clasificación de los grupos espaciales. Sin embargo, fueron los trabajos independientes del ruso E. S. Ferodov (1885-1890), del alemán A. M. Schoenflies (1891) y del inglés W. Barlow (1894) los que establecieron y consolidaron la tabla de clasificación de los 230 grupos espaciales, distribuidos como sigue por sistemas cristalinos: cúbico (36), hexagonal (27), trigonal (68), ortorrómbico (59), monoclinico (13) y triclinico (2). Se editan periódicamente tablas internacionales en las que se distinguen los diferentes grupos y se clasifican en ellos los cristales conocidos.

A título informativo señalaremos que en trabajos realizados a mediados del presente siglo, en particular por A. V. Shubnikov ("Symmetry and Antisymmetry of Finite Figures", USSR Press, Moscú, 1951), se puso de manifiesto la necesidad de tener en cuenta otros elementos de simetría en el estudio de algunas propiedades de los sólidos, como el ordenamiento reticular de los espines en materiales magnéticos. En la magnetita FeO.Fe₂O₃, por ejemplo, los cationes metálicos y los aniones oxígeno forman un retículo cúbico algo deformado; respecto a los iones oxígeno de la celda unitaria, hay 16 cavidades octaédricas ocupadas por cationes Fe³⁺ con espines antiparalelos a los espines de los iones Fe²⁺ que ocupan ocho cavidades tetraédricas. A esta estructura cristalina, denominada "espinela", pertenecen los óxidos ferrimagnéticos llamados ferritas. Michael Tinkham resume así la situación planteada: "Para disponer de una base sistemática en la discusión de las propiedades de simetría de los cristales magnéticos es necesario elucidar una extensión de la teoría ordinaria de los grupos cristalográficos espaciales y puntuales. Estos grupos son apropiados para la caracterización de la densidad de carga $\rho(r)$ en un cristal, tal como lo revela, por ejemplo, el análisis de los datos de la difracción de los rayos X. Sin embargo, para caracterizar la simetría de la distribución de la corriente $j(r)$ o de la magnetización $M(r)$, se requiere un marco de referencia más general. Por ejemplo, el número de posibles grupos espaciales se incrementa de 230 a 1651 y el de grupos puntuales de 32 a 122. ("Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, Nueva York, N.Y., 1964).

REPRESENTACION DE LOS GRUPOS PUNTUALES MEDIANTE ESTEREOGRAMAS

Para visualizar el conjunto de elementos de simetría de un cristal determinado, en particular los planos, ejes y centros de simetría, pueden utilizarse, por ejemplo, estereogramas; éstos se basan en la construcción geométrica que se indicará a continuación, propuesta por primera vez por Franz Ernst Neumann en 1823 y divulgada más tarde por Miller. En vista de que en textos de introducción a la física del estado sólido y a la cristalografía se hace referencia a la representación estereográfica, se estima conveniente dar una idea general sobre la elaboración y el significado de los estereogramas. Se procede de la siguiente manera:

a. Supongamos un cristal determinado situado en el centro de una esfera Σ de radio R. Partiendo de este centro se trazan las normales a todas las caras del cristal; sus puntos de intersección con la esfera, denominados "polos" y que designamos N_i , constituyen la proyección esférica

rica del conjunto de caras o planos del cristal. El ángulo entre dos de esas caras se mide directamente en grados o radianes sobre el arco $N_i N_j$ de Γ . Para facilitar el manejo de la esfera la asimilaremos al globo terrestre con un polo sur S, un polo norte N, un plano ecuatorial perpendicular a la dirección de los polos que se hace coincidir con el eje z. El círculo del plano ecuatorial se denomina "círculo primitivo" y sobre él se trazan dos ejes (x, y) perpendiculares entre sí.

b. En un segundo paso se unen todos los polos N_i al polo S; los segmentos SN_i intersecan el plano del círculo primitivo en puntos P_j ; este nuevo conjunto de polos (P_j) constituye lo que se denomina *estereograma* y es, en cierto modo, una imagen de la simetría del cristal. Podemos imaginar que esta imagen se obtiene así: un haz de luz emitido desde el centro de Γ emerge perpendicularmente a cada cara del cristal, se refleja sobre la esfera hacia la dirección del polo S, pero incide sobre el plano ecuatorial en los puntos P_j . La figura 20 ilustra el procedimiento indicado.

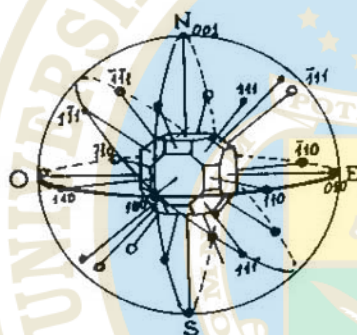


Fig. 20. Proyección estereográfica sobre la esfera y sobre el plano ecuatorial.

Destacaremos en seguida algunas propiedades particulares de los estereogramas relacionados con la distribución relativa de caras en un cristal:

1. Es evidente que las normales a las caras paralelas al eje z, es decir las normales a la zona de eje z, intersecan la esfera Γ sobre la circunferencia del círculo primitivo y, entonces, los puntos N_i y P_j se confunden.

2. Las normales a una zona cualquiera perpendicular al eje z intersecan Γ en los polos N_i situados sobre una circunferencia de un círculo mayor que pasa por los polos NS; en la proyección estereográfica esa circunferencia se proyecta según un diámetro mayor del círculo primitivo.

3. Las normales de una zona cuya dirección {u v w} no es ni perpendicular ni paralela al eje-z, intersecan la esfera Γ según una circunferencia cuya proyección sobre el plano ecuatorial es un arco subtendido por el diámetro mayor del círculo primitivo; el centro de curvatura de este arco se sitúa a una distancia d del centro O del plano ecuatorial; su valor viene dado por la ecuación:

$$d = R \tan \phi$$

Veamos un ejemplo: tomemos $R = 1$ unidad y consideremos la zona de dirección $[111]$, el ángulo $\theta = 45^\circ$, por consiguiente ($\tan 45 = 1$) $d = 1$. El centro del arco de circunferencia que representa la zona sobre el estereograma se encuentra situado sobre la circunferencia del círculo primitivo.



Fig. 21. Corte transversal del esquema de la proyección estereográfica.

4. La dirección $[u \ v \ w]$ también interseca la esfera en un punto N_z (Fig. 21) cuya imagen en el estereograma corresponde al punto P_z situado a una distancia del centro O del plano ecuatorial, tal que

$$L = R \tan (\theta/2) \quad [21]$$

En el ejemplo anterior se tendría que $L = 0,41$.

5. ¿Cómo determinar el valor del ángulo entre las direcciones de dos zonas, es decir $\theta = [u \ v \ w], [u' \ v' \ w']$?

Una propiedad importante del estereograma es que los ángulos según los cuales se cortan las circunferencias trazadas sobre Σ se conservan en la proyección estereográfica y sobre ésta se pueden medir directamente.

Indiquemos dos resultados interesantes: sean $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ y $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ los índices de dos caras de un cristal pertenecientes a una misma zona de eje $[u \ v \ w]$. Dado que las normales N_1 y N_2 a estas caras tienen por cosenos directores los respectivos índices de Miller, al expresar que el producto $N_1 \times N_2$ es paralelo a la dirección $[u \ v \ w]$ se deduce el resultado siguiente:

$$u = k_1 l_2 - l_1 k_2, \quad v = l_1 h_2 - h_1 l_2, \quad w = k_1 h_2 - h_1 k_2 \quad [22]$$

Por otra parte, si ϕ es el ángulo entre las dos caras, de la expresión del producto escalar se deduce el valor de $\cos \phi$:

$$N_1 \cdot N_2 = |N_1| |N_2| \cos \phi, \text{ de donde deducimos}$$

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad [23]$$

Para facilitar las determinaciones numéricas sobre el estereograma, Wulff propuso ábacos especiales.

Puesto que en el estereograma, que es una representación bidimensional de los rasgos más característicos de la estructura cristalina, aparecen los elementos de simetría del cristal, es natural pensar en utilizarlo para representar en forma gráfica los grupos puntuales o clases cristalinas. Esto efectivamente ya se ha realizado y se han adoptado al respecto algunas convenciones:

1. El eje principal de rotación del cristal se supone perpendicular al plano del estereograma y se ubica en el centro de éste; los ejes de rotación se representan por los siguientes símbolos:

Eje binario $X = 2$



Ejes de rotoinversión

Eje ternario $X = 3$



Binario $\bar{X} = \bar{2} \text{ IC}_2 = m$ (plano de reflexión)

Eje cuaternario $X = 4$



$\bar{X} = \bar{3} = \text{IC}_3$



Eje senario $X = 6$



$\bar{X} = \bar{4} = \text{IC}_4$



Centro de inversión I



$\bar{X} = \bar{6} = \text{IC}_6 = 3/m$



2. Los planos de simetría que contengan al eje de rotación principal están representados en el estereograma por los diámetros principales del círculo primitivo. No hay que olvidar que la presencia de ciertos planos de simetría conlleva la de otros.

3. La existencia de planos de simetría paralelos al plano del estereograma se destaca con círculos blancos (que representan puntos del plano reticular $z = -1$) que contienen pequeños puntos negros (representativos de los puntos de un plano reticular $z = 1$). Estos puntos blancos y negros sirven para determinar las simetrías especulares.

4. En un buen número de grupos puntuales se asocian al eje principal ejes binarios perpendiculares a éste. Estos ejes binarios se representan por el símbolo  ubicado sobre la circunferencia del círculo primitivo.

En la figura 22 se presentan los estereogramas correspondientes a los 32 grupos puntuales cristalinos.

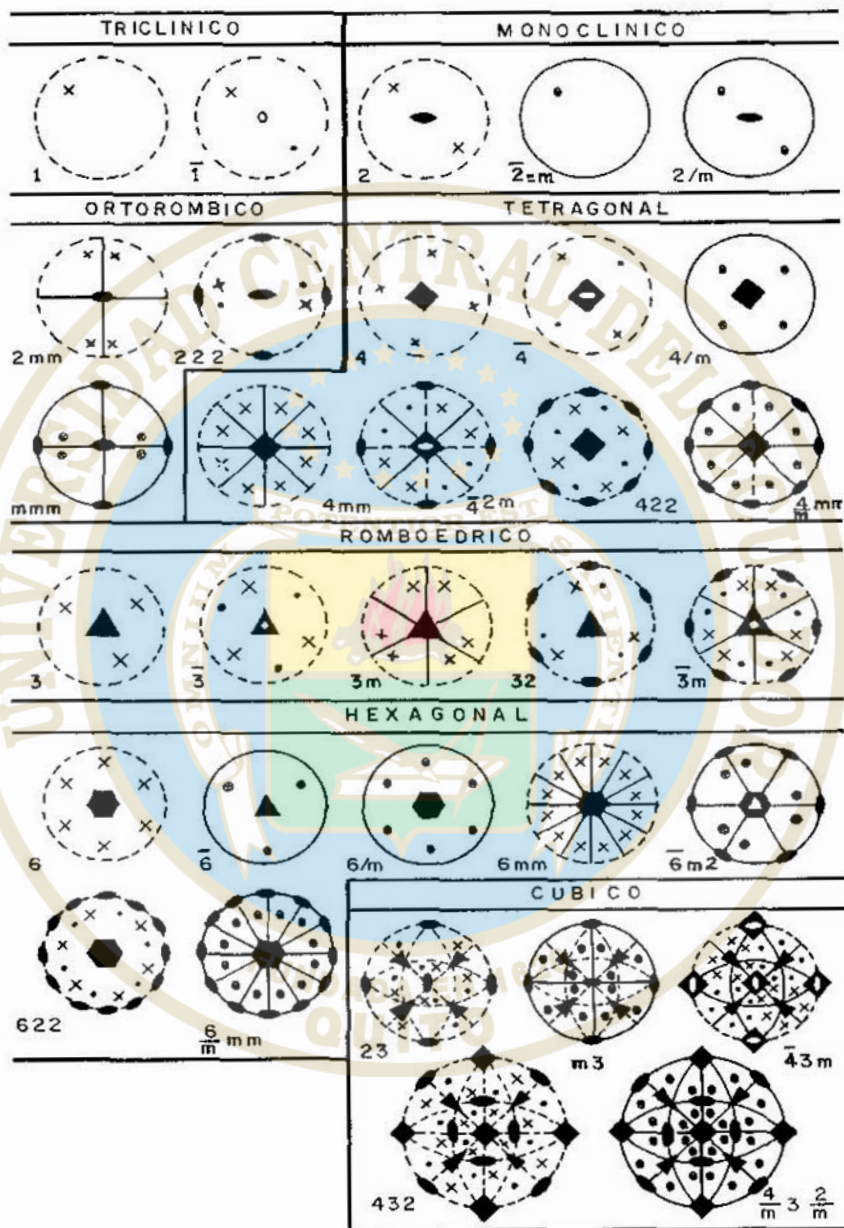


Fig. 22. Estereogramas de los 32 grupos puntuales cristalográficos.

SIMETRÍAS CRISTALINAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SÓLIDOS

ANISOTROPIA CRISTALINA

Comencemos por considerar un cristal de sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), en el cual el catión Cu^{2+} se denomina "ion paramagnético" porque presenta un dipolo magnético m_i proporcional al espín neto S de los electrones del ion, es decir $m_i = \gamma S$, donde el coeficiente de proporcionalidad γ se llama "factor giro-magnético" electrónico. En ausencia de campos magnéticos, todos los dipolos microscópicos m_i se orientan al azar, de tal forma que el valor promedio del momento magnético del cristal es nulo. Se habla, entonces, de material paramagnético. Si se examina el ordenamiento de los átomos se verá que el ion Cu^{2+} está ubicado en el centro de un octaedro en cuyos vértices se sitúan los iones negativos. Aproximando los iones a cargas puntuales, el dipolo magnético m_i estará sumergido en un campo electrostático de simetría octaédrica, llamado "campo cristalino", con el cual interactúa, especialmente a través de sus electrones periféricos. La medida de esta interacción, con algún método apropiado como la resonancia magnética electrónica, deberá reflejar en cierto modo esa simetría cristalina. Generalizando este hecho, diremos que un cristal puede caracterizarse por su respuesta a un estímulo o excitación externa. Así como en electrónica para conocer la manera cómo opera un "caja negra" se aplica una corriente de entrada, se mide el voltaje de salida y se correlacionan las dos señales mediante una impedancia de transferencia (respuesta) capaz de suministrarlos la información requerida, del mismo modo, cuando a un cristal se le aplica un estímulo, por ejemplo un campo magnético H (señal de entrada) y se mide el valor promedio de la magnetización resultante M (señal de salida), la función que correlaciona esas dos magnitudes, en nuestro caso la "susceptibilidad magnética χ ", se denomina *función de respuesta* del cristal al estímulo aplicado. Esta respuesta debe poder darnos información sobre el ordenamiento cristalino. Para algunos materiales se establece la ecuación $M = \chi \cdot H$, donde la susceptibilidad es un simple escalar. En otros casos, es preciso escribir:

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{pmatrix} \quad \text{o} \quad M_j = \sum_i \chi_{ji} H_i \quad [24]$$

La susceptibilidad, en este caso, se representa por medio de un tensor del segundo rango y la componente M_1 de la magnetización es proporcional no sólo a H_1 , sino también a H_2 y H_3 . El medio cristalino es, entonces, *anisótropo*, es decir que si se somete a la acción de un campo vectorial, la dirección de la variable inducida --magnetización, polarización eléctrica, corriente eléctrica, etc.-- no coincide necesariamente con la del campo que la origina; además, su intensidad no es la misma en todas las direcciones cristalinas. Se ha comprobado experimentalmente que en cristales magnéticos existen direcciones de más fácil magnetización que otras; en el níquel, por ejemplo, la dirección (111) es de más fácil magnetización que la dirección (100). La anisotropía es una propiedad inherente a la estructura cristalina.

Analicemos otras situaciones: la acción de un campo eléctrico E puede inducir una densidad de corriente eléctrica J en metales, o una polarización P , o una pequeña deformación piezoeléctrica en cristales iónicos; un gradiente de temperatura $\nabla T(r)$ puede dar origen a una corriente de calor J_Q , etc. En estos casos, se correlacionan causa-efecto mediante ecuaciones entre componentes vectoriales, como las siguientes:

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j; \quad J_Q^i = \sum_j K_{ij}^j (\nabla T)_j; \quad D_k = \sum_j \epsilon_{kj} E_j, \quad [25]$$

con $i, j, k = 1, 2, 3$

donde los coeficientes (σ_{ij}) , (K_{ij}) , (ϵ_{kj}) son las componentes de los tensores de segundo rango: conductividad eléctrica, conductividad térmica y permitividad dieléctrica, respectivamente. Estos tensores tienen nueve componentes que se pueden representar por matrices de 3×3 , simétricas, como en el caso de la susceptibilidad magnética [24]. En cuanto a las ecuaciones [25] es preciso aclarar que los campos eléctrico y de gradiente de temperatura que intervienen corresponden a los "campos locales", es decir los que se ven desde el interior del cristal; de ahí surge una complicación para interpretar correctamente esas ecuaciones. Por otra parte, si la intensidad de los campos excitantes no es muy fuerte, los coeficientes tensoriales no dependen de la amplitud de los campos aplicados y se habla de "respuesta lineal"; aunque esta aproximación sirve para los casos ordinarios, puede no ser válida cuando se trabaja con campos intensos. También conviene recalcar que las corrientes inducidas J y J_Q , así como el vector inducción eléctrica D , no son paralelos a la dirección del campo que los induce. Si, por ejemplo, se aplica un campo eléctrico en la dirección x , refiriéndonos a una base cartesiana, entonces el vector densidad de corriente se expresará así:

$$J_x = \sigma_{11} E_x; \quad J_y = \sigma_{21} E_x; \quad J_z = \sigma_{31} E_x$$

donde se aprecia la existencia de componentes en las direcciones y y z , en las cuales no hay campo eléctrico aplicado.

Se podría pensar que el manejo de nueve coeficientes tensoriales en el estudio de la corriente eléctrica es tarea un poco fastidiosa. Afortunadamente, esos coeficientes no son todos independientes; ya dijimos que son simétricos, es decir $T_{ij} = T_{ji}$; quedan, pues, seis independientes. Además, la simetría cristalina les impone restricciones. Veamos cómo:

a. Para el sistema cúbico $T_{11} = T_{22} = T_{33} = T$ y todos los demás elementos son nulos; es un medio isótropo.

b. Para los sistemas tetragonal, hexagonal y trigonal $T_{11} = T_{22} = T_1 \neq T_{33} = T_2$ y los demás elementos son nulos; se dispone de dos elementos independientes.

c. En el sistema romboédrico se tiene $T_{11} \neq T_{22} \neq T_{33}$ y los demás elementos son nulos; hay tres elementos independientes.

d. En el sistema monoclinico $T_{11} \neq T_{22} \neq T_{33} \neq 0 \neq T_{12} = T_{21}$ hay cuatro elementos independientes.

e. En el sistema triclinico todos los elementos son diferentes y tan sólo se cumple la condición de simetría; se tienen seis elementos independientes.

Lo anterior es válido para respuestas tensoriales de segundo rango.

Completaremos estas consideraciones bastante generales con dos ejemplos adicionales interesantes: tensiones mecánicas y deformaciones elásticas por una parte y efecto piezoeléctrico por otra.

TENSIONES MECANICAS Y DEFORMACIONES ELASTICAS

Cuando se aplica una fuerza ΔF a un elemento de superficie ΔS del cristal se está ejerciendo sobre éste una tensión $T = \Delta F / \Delta S$, cuyo efecto es el de apartar los átomos que se encuentran sobre ΔS de sus posiciones reticulares de equilibrio; se origina con ello tensiones internas en el material debido a las fuerzas de cohesión entre los átomos. Estas tensiones se distribuyen en todas direcciones sobre ΔS . Ahora bien, sea T_x la componente x de la tensión aplicada al elemento de área ΔS_x perpendicular a la dirección x ; las tensiones internas inducidas por T_x pueden agruparse en una componente normal a ΔS_x que designamos con T_{xx} y en dos componentes tangenciales a ΔS_x que llamamos T_{xy} y T_{xz} . De igual manera se procede con las componentes T_y y T_z de la tensión T aplicadas a los elementos de área ΔS_y y ΔS_z . En resumen tenemos:

$$T_x \rightarrow (T_{xx}, T_{xy}, T_{xz})$$

$$T_y \rightarrow (T_{yx}, T_{yy}, T_{yz}) \quad \text{o sea un conjunto } (T_{ij}) \text{ con } i, j = x, y, z$$

$$T_z \rightarrow (T_{zx}, T_{zy}, T_{zz})$$

Esas nueve cantidades son las componentes del tensor de tensiones, naturalmente simétrico, $T_{ij} = T_{ji}$.

51

Pero a estas tensiones corresponden deformaciones de la red cristalina. Llamemos $dU(x, y, z)$ al vector desplazamiento relativo entre dos puntos reticulares, originado por las tensiones. Este vector depende de las coordenadas de uno de los puntos respecto al otro, de tal suerte que cada una de las componentes de $dU(x, y, z)$, por ejemplo la que corresponde a la dirección x , se expresa así:

$$dU_x(x, y, z) = \frac{\partial U_x}{\partial x} dx + \frac{\partial U_x}{\partial y} dy + \frac{\partial U_x}{\partial z} dz$$

$$\text{o, en forma condensada, } dU_i = \int_k \frac{\partial U_i}{\partial x_k} dx_k = \{e_{ik} dx_k\}$$

La cantidad $e_{ik} = \frac{\partial U_i}{\partial x_k}$ se toma como medida de la deformación y son las componentes de un tensor del segundo rango, llamado "tensor de deformaciones". En una aproximación de Hooke o de respuesta lineal, las dos variables se correlacionan mediante la siguiente ecuación:

$$T_{ij} = \sum_{p,q} C_{ij}^{pq} e_{pq}, \quad i, j, p, q = 1, 2, 3 \quad [26]$$

Los coeficientes C_{ij}^{pq} se denominan "módulos de elasticidad del cristal" y constituyen los elementos de un tensor de cuarto rango, o sea que tiene una colección de 81 componentes no todas independientes que puede reducirse a 36, con las cuales se forma una matriz de 6×6 (C_{mn})

llamada "matriz de rigidez elástica" que, además, demuestra ser simétrica por consideraciones energéticas. El valor de sus elementos depende de la simetría cristalina de la muestra. En la Tabla VI se presentan ejemplos de la forma de la matriz (C_{mn}) para algunos grupos cristalinos.

Los coeficientes C_{mn} pueden determinarse experimentalmente midiendo la velocidad de ondas acústicas que se propagan en direcciones particulares del cristal. Así, para ondas longitudinales que viajen en la dirección (100) de un cristal perteneciente al sistema cúbico, la velocidad de propagación es $V^2 = C_{11}/\rho$, donde ρ es la masa específica del material. En una muestra de cobre $V = 4300$ m/s y $\rho = 9,018$ g/cm³, entonces $C_{11} = 1,684 \times 10^{12}$ dinas/cm².

EFFECTO PIEZOELECTRICO

En algunos cristales iónicos, como la sal de Rochelle, cuarzo- α , $AlPO_4$, $BaTiO_3$, se induce una polarización eléctrica P al ser aquéllos sometidos a tensiones mecánicas; también se observa el efecto inverso. Se dice que son materiales piezoelectricos. Un campo eléctrico de 1000 V/cm puede producir en una barra de cuarzo de un centímetro de largo una deformación del orden de 10 Å. El efecto piezoelectrico se utiliza para convertir energía eléctrica en energía mecánica y viceversa y constituye la base de los transductores.

Desde el punto de vista microscópico, la piezoelectricidad se origina por el desplazamiento de los iones dentro del cristal, de tal manera que su redistribución no tiene centro de simetría, lo que origina la polarización P . Para que esto ocurra, el grupo puntual al cual pertenece el cristal no debe poseer centro de inversión. Esta condición necesaria, pero no suficiente, la cumplen 20 de las 32 clases cristalinas.

¿Cómo se correlacionan la polarización y las tensiones mecánicas o las deformaciones? Para pequeñas tensiones, (T_{ij}) o deformaciones (e_{ij}), la polarización inducida se puede expresar como relación lineal de la causa que la origina, es decir:

$$P_i = \sum_{k,j} D_{ij}^k T_{kj}, \quad P_i = \sum_{k,j} E_{ij}^k e_{kj} \quad [27]$$

donde los D_{ij}^k y los E_{ij}^k se llaman coeficientes piezoelectricos. En realidad, son las componentes de tensores de tercer rango, es decir que tienen 27 componentes no todas independientes, ya que están sometidas a las siguientes constricciones $D_{ij}^k = D_{ik}^j$ y son simétricas respecto a las permutaciones de los índices (j,k). En esta forma quedan 18 coeficientes independientes que llamamos d_{ip} y que pueden expresarse:

$$P_i = \sum_p d_{ip} T_p, \quad P_i = \sum_p e_{ip}^* e_p, \quad \text{con} \begin{cases} i = 1, 2, 3 \\ p = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \end{cases} \quad [28]$$

o, en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad [29]$$

Tabla VI. Matrices de Constantes Elásticas según los Sistemas Cristalinos

Cúbico	Hexagonal	Trigonal $32, \bar{3}m, 3m$
$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{12} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{12} \ C_{11} \ 0 \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44}$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{13} \ C_{13} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C^*$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ C_{14} \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{13} \ -C_{14} \ 0 \ 0$ $C_{13} \ C_{13} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{14} \ -C_{14} \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ C_{14}$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{14} \ C^*$
Tetraedral $\bar{4}, \bar{4}, 4/m$	Ortorrómico	Trigonal $3, \bar{1}$
$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ C_{16}$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ -C_{16}$ $C_{13} \ C_{13} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0$ $C_{16} \ C_{16} \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{66}$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{22} \ C_{23} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{13} \ C_{23} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{55} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{66}$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ C_{14} \ -C_{25} \ 0$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{13} \ -C_{14} \ C_{25} \ 0$ $C_{13} \ C_{13} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{14} \ -C_{14} \ 0 \ C_{44} \ 0 \ C_{25}$ $-C_{25} \ C_{25} \ 0 \ 0 \ C_{44} \ C_{14}$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{25} \ C_{14} \ C^*$
Tetraedral $42m; 42$ 4 mm (41 mm) mm	Monoclínico	Triclínico
$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{12} \ C_{11} \ C_{13} \ 0 \ 0 \ 0$ $C_{13} \ C_{13} \ C_{33} \ 0 \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ C_{66}$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13} \ 0 \ C_{15} \ 0$ $C_{12} \ C_{22} \ C_{23} \ 0 \ C_{25} \ 0$ $C_{13} \ C_{23} \ C_{33} \ 0 \ C_{35} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{44} \ 0 \ C_{46}$ $C_{15} \ C_{25} \ C_{35} \ 0 \ C_{55} \ 0$ $0 \ 0 \ 0 \ C_{46} \ 0 \ C_{66}$	Se tiene tan sólo $C_{ij} = C_{ji}$ para las dos clases de este sistema

$$C^* = \frac{C_{11} + C_{22}}{2}$$

Para el cuarzo- α se tiene:

$$d_{12} = d_{11} = -2,3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$d_{25} = -d_{14} = -0,7 \times 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$d_{26} = -2d_{11}$$

Hay sólo dos elementos no nulos.

El número y la disposición de elementos en la matriz (d_{ip}) dependen del sistema o clase cristalina a la cual pertenezca el cristal piezoeléctrico.

La anisotropía cristalina se manifiesta, finalmente, en el fenómeno de birrefringencia o refracción de la luz en dos haces de luz polarizados perpendicularmente entre sí y a la dirección de propagación. La velocidad de propagación de una onda electromagnética en la materia viene dada por $1/v^2 = \epsilon\mu$, siendo ϵ la permitividad dieléctrica y μ la permeabilidad magnética del material; si ϵ_0 y μ_0 son los valores de estas magnitudes en el vacío, es costumbre utilizar los valores relativos $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ y $\mu_r = \mu/\mu_0$, de tal suerte que:

$$\frac{1}{v^2} = \epsilon_r \mu_r \epsilon_0 \mu_0 = \epsilon_r \mu_r / C_0^2 \quad [30]$$

donde C_0 es la velocidad de la luz en el vacío.

54 Pero en óptica se trabaja más con el índice de refracción n cuya definición recordamos:

$$n^2 = \frac{c^2}{v^2} = \mu_r \epsilon_r \quad [31]$$

Si el medio no es magnético, $\mu_r = 1$, pero es cristalino, entonces ϵ_r representa las componentes del tensor "constante dieléctrica", de segundo rango $(\epsilon_r)_{ij}$. Ahora bien, todo tensor de segundo rango posee tres direcciones propias o vectores propios que, tomados como referencial, permiten expresarlo en éste con sólo tres de sus componentes, llamados valores propios, y que son los elementos diagonales de la matriz que representa al tensor. Sean ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 estos tres valores; los índices de refracción correspondientes son:

$$n_1^2 = \epsilon_1; \quad n_2^2 = \epsilon_2; \quad n_3^2 = \epsilon_3 \quad [32]$$

Luego, según estas tres direcciones propias la onda electromagnética viajará con velocidades de propagación diferentes. Puesto que las direcciones propias se confunden con direcciones cristalográficas, se encontrarán las siguientes situaciones en los materiales cristalinos:

a. En sistemas cúbicos, las direcciones cristalográficas son equivalentes; por consiguiente, $n_1 = n_2 = n_3$ y se hablará de medio ópticamente isótropo.

b. En los sistemas hexagonal, trigonal y tetragonal existe una dirección cristalográfica principal y las otras dos son equivalentes; luego, $n_1 \neq n_2 = n_3$. Se dice que el cristal es uniaxial y se caracteriza por la diferencia de índices $\Delta n = n_1 - n_2$, llamada birrefringencia.

c. En los otros sistemas cristalinos, las tres direcciones cristalográficas son todas diferentes entre sí; luego, $n_1 \neq n_2 \neq n_3$. Se habla, entonces, de cristales biáxicos.

En la Tabla VII se presentan ejemplos de cristales uniaxiales y biáxicos.

Tabla VII. Algunos Ejemplos de Cristales Uniaxiales y Biáxicos

Material	Composición	Sistema Cristal	n_1	n_2	n_3
UNIAXIALES					
Cuarzo	SiO_2	hexagonal	1,5442	1,5533	--
Circón	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$	tetragonal	1,92	1,97	--
Calcita	CaCO_3	trigonal	1,6584	1,4865	--
Turmalina		trigonal	1,539	1,620	--
Esmeralda	$\text{Cr}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	hexagonal	1,582	1,576	--
BIAXIALES					
Cerussita	PbCO_3	ortorrómbico	2,0786	2,038	1,958
Aragonito	CaCO_3	ortorrómbico	1,686	1,682	1,530
Baritina	BaSO_4	ortorrómbico	1,6480	1,6374	1,6363
Mica	$(\text{KNa})_4\text{H}_8\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	monoclínico	1,5977	1,5936	1,5601
Yeso	$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	monoclínico	1,5296	1,5226	1,5205
Acido tartárico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	monoclínico	1,6045	1,5362	1,4957

Si sobre un cristal anisótropo incide una onda electromagnética plana polarizada,

$$E = E_0 \cdot \exp ik \cdot (Ct - r)$$

se descompone según las direcciones de los ejes cristalográficos principales así:

$$E' = E_1^0 \cdot \exp ik (V_1 t - r) + E_2^0 \cdot \exp ik (V_2 t - r) \quad [33]$$

Las dos componentes viajan entonces a través del cristal con velocidades diferentes V_1 y V_2 produciéndose un desfase entre las ondas. La existencia de esas dos ondas explica la doble imagen que de un mismo objeto se puede observar a través de cristales anisótropos transparentes, como la calcita: es el fenómeno de birrefringencia óptica. En este hecho se basa el funcionamiento del microscopio polarizante, el cual permite, por observación de las figuras de interferencia de luz polarizada producida por láminas cristalinas delgadas, deducir si la muestra cristalina es ópticamente isótropa, uniaxial o biaxial.

Concluimos este tema de la anisotropía cristalina recordando dos principios básicos en cristalografía, el de Neumann que se enuncia así: "El grupo de simetría de cualquier propiedad física del cristal debe incluir un grupo puntual de éste", y el llamado principio de Curie, según el cual "todo cristal que se encuentre bajo la acción de un estímulo externo, posee los elementos de simetría comunes tanto al cristal en ausencia del estímulo como a éste en ausencia del medio cristalino".

ESPACIOS RECÍPROCOS

Sea $V(\mathbf{r})$ una función escalar que representa una magnitud física asociada a los átomos de un cristal, por ejemplo el potencial del campo cristalino o la densidad de carga del gas de electrones de conducción. Como consecuencia del ordenamiento periódico tridimensional de los átomos en el material, supondremos que $V(\mathbf{r})$ es una función periódica, que tiene la misma periodicidad de la estructura cristalina y, por consiguiente, es desarrollable en serie de Fourier sobre un conjunto de vectores $\{\mathbf{g}_q\}$, de suerte que:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{r}} \quad [34]$$

Como $V(\mathbf{r})$ es invariante en una operación de traslación primitiva $\mathbf{T}_n$, entonces:

$$\tau_n [V(\mathbf{r})] = V(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n) = \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \cdot e^{i\mathbf{g}_q \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}_n)} = \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{T}_n} = V(\mathbf{r})$$

o sea que, según la relación [34], se debe tener: $e^{i\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{T}_n} = 1$ [35 a]

es decir $\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{T}_n = 2\pi m$, con m entero positivo o negativo. [35 b]

Este resultado revela una reciprocidad entre el conjunto de vectores $\{\mathbf{g}_q\}$ y el de vectores de traslación reticular primitiva $\{\mathbf{T}_n\}$. Se dice que el conjunto $\{\mathbf{g}_q\}$ subtiende un retículo E^* recíproco o dual del retículo E . Como los conjuntos de vectores $\{\mathbf{T}_n\}$ y $\{\mathbf{g}_q\}$ poseen estructuras de espacios vectoriales, por tal razón hablaremos de espacios reticulares directo E y recíproco E^* .

Recordemos que en álgebra lineal el espacio dual se define como aquél mediante el cual se puede formar un producto escalar generalizado entre parejas de vectores pertenecientes uno a este espacio y el otro al espacio llamado directo. Naturalmente, según [35 b] la magnitud de los vectores recíprocos $\{\mathbf{g}_q\}$ se expresará en unidades inversas a las de longitud.

Examinemos algunas de las propiedades de los espacios recíprocos:

1. Si $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ son los vectores de base del espacio E , el vector de traslación se expresa así: $\mathbf{T}_n = n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3$ y el resultado [35 b] se escribe:

$$\mathbf{g}_q \cdot \mathbf{e}_1 = 2\pi(m/n_1); \quad \mathbf{g}_q \cdot \mathbf{e}_2 = 2\pi(m/n_2); \quad \mathbf{g}_q \cdot \mathbf{e}_3 = 2\pi(m/n_3) \quad [36]$$

Ahora bien, llamemos $(\mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*, \mathbf{e}_3^*)$ la base del espacio recíproco y en esta base escojamos como coordenadas de los vectores $\mathbf{g}_q$, los números $(m/n_i) = q_i$; las ecuaciones [36] adoptan, entonces, la forma:

$$\sum_j q_j \mathbf{e}_j^* \cdot \mathbf{e}_i = 2\pi q_i = \sum_j 2\pi q_j \delta_{ij}$$

de donde se deduce que

$$\mathbf{e}_j^* \cdot \mathbf{e}_i = 2\pi \delta_{ij} \quad [37]$$

es la ecuación de reciprocidad entre los vectores de las bases de E y E^* .

Según el resultado [37], $\mathbf{e}_1^* \cdot \mathbf{e}_2 = 0 = \mathbf{e}_1^* \cdot \mathbf{e}_3$, luego $\mathbf{e}_1^*$ es perpendicular a la vez a $\mathbf{e}_2$ y $\mathbf{e}_3$, situación que se expresa en la ecuación vectorial

$$e_1^* = A (e_2 \times e_3)$$

Para determinar el valor de A se multiplica escalarmente este resultado por e_1 : $e_1 \cdot e_1^* = 2\pi = A(e_2 \times e_3) \cdot e_1 = A \cdot V_0$, siendo V_0 el volumen del paralelepípedo determinado por los vectores de base (e_1, e_2, e_3) . Se despeja $A = 2\pi/V_0$.

Se obtienen resultados similares para los vectores e_2^* y e_3^* , de suerte que se llega a las ecuaciones:

$$e_1^* = \frac{2\pi}{V_0} (e_2 \times e_3); e_2^* = \frac{2\pi}{V_0} (e_3 \times e_1); e_3^* = \frac{2\pi}{V_0} (e_1 \times e_2) \quad [38]$$

y se deduce la siguiente relación entre los volúmenes de las celdas unitarias del espacio E y de su recíproco E^* :

$$V_0^* = (8\pi^3)/V_0 \quad [39]$$

Además, es fácil verificar que si (e_1, e_2, e_3) son ortogonales, entonces

$$|e_i^*| = 2\pi/|e_i|.$$

Teorema 1

A todo plan reticular $(h \ k \ \ell)$ le corresponde un vector del espacio recíproco, de componentes proporcionales a los índices h, k, ℓ . En efecto, sea el plano reticular $(h \ k \ \ell)$ que interseca las direcciones cristalográficas (a, b, c) en los puntos A, B, C, de coordenadas $x = n_1a, y = n_2b, z = n_3c$, respectivamente (Fig. 13). Supongamos un vector N perpendicular al plano, es decir a los vectores AB y BC que están contenidos en éste. Esta proposición se expresa en forma vectorial como sigue:

$$N = q (AB \times BC)$$

donde "q" es una constante.

Puesto que $AB = n_2b - n_1a$ y $BC = n_3c - n_1a$, entonces:

$$\begin{aligned} N &= q(n_2b - n_1a) \times (n_3c - n_1a) = \\ &= q[n_2n_3(b \times c) + n_1n_2(a \times b) + n_1n_3(c \times a)] \end{aligned}$$

que de acuerdo con las ecuaciones [38] se escribe:

$$N = (-qV_0 n_1 n_2 n_3 / 2\pi) (a^*/n_1 + b^*/n_2 + c^*/n_3)$$

Conforme a la definición de los índices de Miller y adoptando para la constante q el valor $2\pi S/(V_0 N_1 N_2 N_3)$, se encuentra que existe un vector recíproco G normal al plano $(h \ k \ \ell)$, de componentes en E^* proporcionales a los índices de Miller del plano. Expresamos así este vector recíproco: $G(h, k, \ell) = ha^* + kb^* + \ell c^*$.

En consecuencia, los puntos que representan a los vectores G en el espacio recíproco definirán un conjunto discontinuo de puntos reticulares cuyas coordenadas corresponden a los respectivos índices de Miller; cada uno de estos puntos es la imagen de una familia de planos cristalinos $(h \ k \ \ell)$, resultado importante en la interpretación de los patrones de difracción de haces de rayos X por los cristales.

Teorema 2

El espaciado entre planos reticulares cristalinos viene dado por la relación:

$$d_{hkl} = 2\pi m / |G(h, k, l)| \quad [40]$$

Sea una familia de planos reticulares $\{h k l\}$, uno de los cuales pasa por el origen O de la base definida por los vectores $\{e_i\}$. Si T_n es un vector de traslación que une el punto O a un punto reticular P perteneciente al plano Q de la familia, la distancia entre éste y el plano que pasa por el origen O es:

$$d = T_n \cdot \frac{G(h, k, l)}{|G(h, k, l)|} \quad \text{o según [35 b]}, \quad d_m = \frac{2\pi m}{|G(h, k, l)|} \quad [41]$$

La distancia más pequeña entre los planos reticulares de la familia $\{h k l\}$, llamada espaciado, se obtiene para $m = 1$.

Teorema 3

Una función $f(r)$ que represente una magnitud física, como la densidad del gas de electrones de conducción o el potencial del campo cristalino, y tal que $f(r + T_n) = f(r)$ es desarrollable en serie de Fourier en la base de los vectores recíprocos $\{G\}$. Este teorema es simplemente un corolario de las hipótesis adoptadas para la definición de los vectores recíprocos.

Teorema 4

El espacio recíproco de E^* es simplemente el espacio directo E , es decir $(E^*)^* = E$.

Para demostrarlo aplicamos la operación "reciprocidad" al vector e_1^* mediante las ecuaciones [38] y hacemos uso de las relaciones vectoriales $(A \times B) \times C = (A \cdot C)B - (B \cdot C)A$; $A \cdot (B \times C) = C \cdot (A \times B)$. Se obtiene:

$$(e_1^*)^* = \frac{2\pi}{V_0^*} (e_2^* \times e_3^*) = \frac{2\pi}{V_0^*} \left(\frac{2\pi}{V_0} \right)^2 (e_3 \times e_1) \times (e_1 \times e_2) = \frac{8\pi^3}{V_0^* V_0} e_1$$

Pero, según [39], $V_0^* V_0 = 8\pi^3$, luego $(e_1^*)^* = e_1$.

Algunas Aplicaciones de los Espacios Recíprocos

Ejemplo 1. Sea una red cristalina plana de celda unitaria definida por los vectores (a, b) que forman entre sí el ángulo θ . El espaciado entre hileras reticulares paralelas a b es $d_1 = a \sin \theta$ y entre hileras paralelas a a es $d_2 = b \sin \theta$ (Fig. 12).

Según la relación [37], se tiene: $a \cdot e_2^* = 0 = b \cdot e_1^*$, o sea que e_1^* es perpendicular a b y e_2^* lo es a a . Por otra parte, $a \cdot e_1^* = 2\pi = b \cdot e_2^*$, de donde se deduce que las magnitudes de los vectores e_1^* y e_2^* son:

$$|e_1^*| = \frac{2\pi}{a \sin \theta} = \frac{2\pi}{d_1}, \quad e_2^* = \frac{2\pi}{b \sin \theta} = \frac{2\pi}{d_2}$$

¿Cuál será el área de la celda recíproca? El lector puede calcularla.

Celda Primitiva en el Espacio Recíproco. La celda primitiva en el espacio recíproco, construida según el método de Wigner-Seitz, se denomina *zona de Brillouin*; dicho método permite construir la primera, la segunda, la tercera, etc., zonas de Brillouin, tal como se aprecia en la figura 12.

El concepto de zona de Brillouin se utiliza en el trazado de las curvas de dispersión tanto de la energía vibratoria $E(q)$ de los átomos de la red cristalina como de la energía $E(k)$ de los electrones de conducción en los cristales.

Ejemplo 2. Sea un retículo cúbico centrado de vectores de base $\{a, b, c\}$; una celda primitiva de este retículo está definida por los vectores $\{a_p, b_p, c_p\}$ relacionados con los anteriores mediante las ecuaciones [8]. Los vectores recíprocos primitivos $\{a_p^*, b_p^*, c_p^*\}$ se encuentran a partir de las ecuaciones [38] y si se expresan en función de $\{a^*, b^*, c^*\}$ se obtienen ecuaciones similares a las que se indican en [7]; por consiguiente, el recíproco de un retículo cúbico centrado es uno cúbico de caras centradas y viceversa, de conformidad con el Teorema 4. Según este resultado, la primera zona de Brillouin correspondiente al retículo cúbico de caras centradas tiene la forma que muestra la figura 11.

DIFRACCIÓN CRISTALINA

En la sección anterior se han mencionado algunos aspectos de la interacción cristal-radiación, tema que se presta a una extensa disertación. Se sabe que los cristales son transparentes a ciertos rangos de frecuencia, que son selectivos y que sólo transmiten cierta parte del espectro electromagnético; el resto lo reflejan o absorben. Fenomenológicamente, la absorción se manifiesta por la atenuación de la intensidad de la radiación incidente y se expresa por medio de la relación exponencial:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad [42]$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación que incide sobre el cristal, $I(x)$ la intensidad después de un recorrido x dentro del material y μ es el coeficiente de atenuación. Pero ¿cuáles son las causas de esta atenuación? A nivel microscópico se pueden señalar varias: la radiación está compuesta por fotones de frecuencias ν_j o ω_j y cada uno transporta una energía $h\nu_j$ o $h\omega_j$, siendo h la constante de Planck y $\hbar = h/2\pi$. Esta energía puede ser cedida por el fotón a los electrones de un átomo y producir su excitación o ionización; en este último caso, uno o varios electrones son expulsados del átomo con energías cinéticas $E_c = m\nu^2/2$. La ecuación de conservación de energía es:

$$\hbar\omega_j = \Delta E_i + E_c$$

ΔE_i es la energía de ionización del átomo (unos cuantos electrón-voltios). Es la ecuación del efecto fotoeléctrico, por lo cual a veces se habla de *absorción por efecto fotoeléctrico*. Fuera de su átomo, el electrón expulsado se desplaza por la red cristalina cediendo poco a poco su energía cinética hasta ser recapturado por otro átomo.

Las radiaciones pueden también romper enlaces atómicos o moleculares y crear, por ejemplo, radicales libres o, si poseen suficiente energía, sacan un átomo de su sitio reticular y originan allí una "vacancia". Radiaciones del espectro de microondas y del infrarrojo inducen vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio; rayos

γ o rayos X de corta longitud de onda pueden penetrar hasta el núcleo atómico y provocar en él reacciones.

En esta sección nos limitaremos a presentar un resumen de los aspectos básicos de la difracción de haces de rayos X, electrones y neutrones térmicos por estructuras cristalinas, ya que este fenómeno sirve de base a técnicas poderosas para estudiar e investigar estructuras cristalinas a nivel microscópico.

Condición de Difracción

El ordenamiento de los átomos en forma de retículo indujo a pensar en utilizar cristales como rejillas de difracción para las radiaciones que tuviesen longitudes de onda comparables con las dimensiones de los parámetros reticulares, es decir del orden del angström (Å). Satisfacen esta condición los rayos X y los haces de partículas, como electrones de bajas energía y neutrones térmicos. En efecto, los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda tienen valores comprendidos entre el ultravioleta (1000 Å) y los rayos γ ($\lambda < 0,1$ Å). En cristalografía se trabaja en el rango de longitudes de onda de 0,7 Å a unos 2 Å que corresponde a energías suficientes para suministrar patrones de difracción nítidos, pero no tan intensos como para crear defectos en el cristal. Por otra parte, según los principios de mecánica cuántica, a toda partícula que posea un momentum lineal P se le asocia la longitud de onda de De Broglie $\lambda = h/p$; para los fotones $P = E/c$ (energía del fotón dividida por la velocidad de la luz), o sea

$$\lambda_x = \frac{hc}{E} = \frac{12.340 \text{ Å}}{E(\text{eV})} \quad [43]$$

es decir, la energía de los rayos X deberá ser del orden de unos cuantos kiloelectrón-voltios (keV). Para las partículas, como electrones y neutrones, la energía cinética es $E_c = p^2/2m$, luego la longitud de onda asociada se expresa así:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{\lambda_e = 12 \text{ Å}/\sqrt{E_c(\text{eV})} \text{ para electrones}}{\lambda_n = 0,28 \text{ Å}/\sqrt{E_c(\text{eV})} \text{ para neutrones}} \quad [44 a]$$

$$\lambda_n = 0,28 \text{ Å}/\sqrt{E_c(\text{eV})} \text{ para neutrones} \quad [44 b]$$

Se observará que para tener longitudes de onda del orden del angström se deben utilizar electrones de unos 100 eV de energía, o sea electrones de baja energía, y neutrones de energías del orden del 0,1 eV, o sea neutrones térmicos.

Obtención de Rayos X, Haces de Electrones o de Neutrones

El dispositivo generador de rayos X consta básicamente de un tubo en el cual se ha efectuado el vacío y se encuentran dispuestos los siguientes elementos: un cañón de electrones acelerados con voltajes V de varios kilovoltios, un anticátodo de hierro, molibdeno, cobre, volframio, platino u otro metal que, al ser bombardeado por el haz electrónico, emite rayos X. Asociados al tubo están una fuente de alimentación estabilizada que suministra el voltaje acelerador (V_a), el voltaje de enfogue del haz y la corriente de filamento para la emisión de electrones por efecto termoiónico. El área de impacto del anticátodo tiene unos 0,1 cm². Con agua circulante se refrigera el anticátodo, pues casi toda la energía del haz electrónico (el 99%) se disipa en calor. La radiación X emerge del tubo a través de una ventana delgada, de 200 a 300 μm de mica, aluminio y más a menudo de berilio.

El espectro de las radiaciones emitidas tiene la forma indicada en la figura 23; se observan dos contribuciones: una de espectro continuo

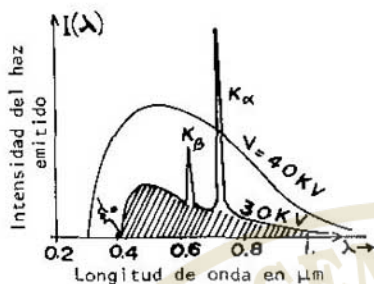


Fig. 23. Espectros de emisión de rayos X por un anticátodo de molibdeno.

que se inicia con un valor de λ_0 y cuya intensidad disminuye a medida que λ aumenta. Las radiaciones de este espectro se originan en la emisión de ondas electromagnéticas por frenado brusco de partículas cargadas, en este caso electrones con una energía $E_c = eV_a$, que si la perdiesen totalmente por frenado brusco se originaría una radiación de longitud de onda $\lambda_0 = hc/eV_a = 12,34 \text{ Å}/V_a \text{ (kV)}$; como todos los electrones no son desacelerados del mismo modo ni al mismo tiempo, resulta un espectro continuo de emisión. Si $V_a = 40 \text{ kV}$, entonces $\lambda_0 = 0,308 \text{ Å}$. La segunda contribución espectral corresponde a una o dos líneas finas más intensas debidas a transiciones electrónicas en los átomos del material del anticátodo, desde niveles E_n con $n = 2, 3, \dots$ hasta E_1 , o como se dice desde las capas electrónicas L, M, N, ... hasta la capa más profunda K. Las frecuencias de estas transiciones vienen dadas por:

$$\nu_n = \frac{\Delta E}{h} = \frac{(E_1 - E_n)}{h} = \frac{C}{\lambda_n}$$

En la difracción de electrones se utilizan un "cañon de electrones" caracterizado por un alto vacío para evitar colisiones electrón-moléculas de aire, y un sistema de enfoque del haz, similar al que se usa en los microscopios electrónicos. Como para esta difracción se emplean electrones de baja energía, el haz no penetra muy profundamente en el sólido, solamente unos cuantos angströms correspondientes a unas tres capas atómicas. Por este motivo, la técnica de difracción se ha encauzado más hacia el estudio de superficies y se conoce con las siglas LEED (Low-Energy Electron Diffraction).

Los experimentos con difracción de neutrones se realizan en laboratorios contiguos a los reactores nucleares, fuente de los neutrones. En el reactor, los núcleos ^{235}U emiten neutrones rápidos que a su vez fisionan otros núcleos; para retardar o thermalizar estos neutrones se utilizan moderadores como el agua pesada. El haz emergente del reactor contiene todavía algunos rayos γ y neutrones rápidos, por tal motivo se utiliza generalmente una primera difracción para obtener un haz más monocromático o monoenergético.

Condición de Difracción de Bragg y Ecuaciones de von Laue

Se representan tanto el haz incidente como el difractado por ondas planas de la forma:

$$E_1 = E_{01} e^{-i(k_1 \cdot r - \omega t)}$$

$$E_d = E_{O2} e^{-i(k_2 \cdot r - \omega t + \Delta\phi_m)}$$

donde $\Delta\phi_m$, que es la diferencia de fase entre las dos ondas, puede expresarse así:

$$\Delta\phi_m = 2\pi \frac{\delta L}{\lambda} = k\delta L, \text{ con } \delta L = \text{diferencia de caminos ópticos.}$$

Según la figura 24, se tiene:

$$\delta L = PA + AB = T_n \cdot \left\{ \frac{k_1}{|k_1|} - \frac{k_2}{|k_2|} \right\}$$



Fig. 24. Difracción elástica por una estructura cristalina.

Pero vamos a suponer que la dispersión es elástica, es decir que la deflexión del haz incidente ($k_1 + k_2$) satisface la conservación de energía y de momentum:

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 \text{ o sea } \frac{2\pi}{\lambda_1} = \frac{2\pi}{\lambda_2}, \text{ es decir } |k_1| = |k_2|$$

$$\hbar k_1 = \hbar k_2 + \hbar G \quad [45]$$

Por un lado, no se modifica el valor de la frecuencia ni la magnitud del vector de onda y, por otra parte, en la ecuación de conservación de momentum (ecuación vectorial) es preciso añadir el término $\hbar G$ que representa una cantidad de momentum reticular que el cristal como un todo gana o cede a la onda interactuante. Según esta hipótesis

$$\delta L = \frac{T_n}{k_0} \cdot \Delta k; \quad \Delta\phi_m = T_n \cdot \Delta k \quad [46]$$

Para que se presente interferencia constructiva entre las dos ondas se debe tener:

$$\Delta\phi_m = 2\pi m = T_n \cdot \Delta k, \text{ o sea } e^{iT_n \cdot \Delta k} = 1$$

resultado según el cual Δk debe identificarse con un vector G de la red recíproca, y concuerda con la ecuación [45].

De la construcción geométrica de la difracción se desprende la siguiente igualdad:

$$\Delta k = 2k_0 \sin \theta$$

Teniendo en cuenta [40], se deduce entonces la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad [47]$$

Se obtienen además los resultados siguientes:

$$\begin{aligned} T_n \cdot \Delta k &= T_n \cdot G = \left(\sum_i n_i e_i \right) \left(\sum_j e_j^* h_j \right) = \sum_{ij} n_i h_j (e_i \cdot e_j^*) = \sum_{ij} n_i h_j 2\pi \delta_{ij} = \\ &= \sum_i 2\pi n_i h_i = \Delta k \cdot \left(\sum_i n_i e_i \right) = \sum_i n_i e_i \cdot \Delta k, \text{ luego } e_i \cdot \Delta k = 2\pi h_j \end{aligned} \quad [48]$$

que se denominan *ecuaciones de Laue*.

¿Qué se puede decir del patrón de difracción? Supóngase una esfera centrada en el pequeño cristal-muestra, de radio K_0 ; el rayo X que no sufre ninguna deflexión interseca la esfera en un punto O' , los otros rayos difractados hacen impacto sobre la esfera en puntos P_i , tales que $O'P_i = \Delta k = G_i$; luego, el conjunto de P_i corresponde a una parte del espacio recíproco E^* . Como no es posible disponer de una película fotográfica esférica para obtener el patrón de difracción, se utilizan las películas planas y el patrón de difracción sobre éstas es la proyección de esa parte del E^* que mencionamos: es decir que tenemos una imagen del retículo recíproco, de donde se puede inferir la información acerca del retículo directo.

Factor de Estructura

La ecuación de Bragg correlaciona los espaciados entre planos reticulares y los ángulos de dispersión, pero no informa sobre la intensidad o amplitud de la onda dispersada. Ahora bien, la dispersión de los rayos X se debe a la densidad electrónica $N(R)$ que existe dentro del cristal. Si se escoge un origen O coincidente con un punto reticular, la densidad electrónica en un punto P del cristal será igual a la suma de las contribuciones de todos los átomos. Si O pertenece a una celda unitaria de referencia y si O'_n corresponde al origen de la n -ésima celda unitaria, es decir que $OO'_n = T_n$, un átomo A_i de esta última ubicado respecto a O'_n por el vector r_i contribuye con una densidad electrónica en $P(R = OP)$ igual a $n_i(R - T_n - r_i)$; luego, la densidad resultante en $P(R)$ es:

$$N(R) = \sum_{i,n} n_i (R - T_n - r_i) \quad [49]$$

Ahora bien, según los principios básicos de la mecánica cuántica debemos considerar $N(R)$ como un operador que recibe la onda incidente y efectúa sobre ella una dispersión en la dirección K_2 . En la teoría de la dispersión, existe una buena aproximación que se aplica a nuestro caso, llamada la "aproximación de Born", según la cual la amplitud de dispersión de ondas planas viene dada por:

$$A(K_1, K_2) = \frac{1}{N} \int_V e^{-iK_2 \cdot R} N(R) e^{iK_1 \cdot R} d^3R$$

donde $\frac{1}{N}$ es una constante de normalización.

La integral, que designamos por $A(K_1, K_2)$, se expresa teniendo en cuenta [46] y tomando como variable de integración $z_{nj} = R - T_n - r_j$:

$$A(K_1, K_2) = \frac{1}{N} \sum_{ni} e^{i\Delta K \cdot (T_n + r_i)} F_i(\Delta K) \quad [50]$$

donde

$$F_i(\Delta K) = N \int e^{i\Delta K \cdot z} n_i(z) d^3z \quad [51]$$

se denomina *factor de estructura atómica* porque corresponde a la transformada de Fourier de la densidad electrónica del átomo A_i ; $A(K_1, K_2)$ se escribe entonces:

$$A(K_1, K_2) = \frac{1}{N} \sum e^{i\Delta K \cdot T_n} F_i(\Delta K) e^{i\Delta K \cdot r_i} = E \cdot S(\Delta K)$$

Como la dispersión es elástica, entonces $\Delta K = G$ y el factor $E = 1$. El otro factor $S(\Delta K)$, llamado *factor de estructura*, contiene a F_i y se expresa así:

$$S(G) = \sum_i F_i(G) e^{iG \cdot r_i} = \sum_i F_i(G) e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad [52]$$

Examinemos una aplicación al retículo cúbico centrado. En éste hay dos átomos por cada celda unitaria: uno de coordenadas $(0,0,0)$ y el otro en el centro del cubo, o sea en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. El factor de estructura es entonces:

$$S(G) = F_1 + F_2 e^{\pi i(h+k+l)} \begin{cases} = F_1 - F_2 & \text{si } (h+k+l) = \text{entero impar} \\ = F_1 + F_2 & \text{si } (h+k+l) = \text{entero par} \end{cases}$$

Si los átomos son iguales, $F_1 = F_2$ y no hay puntos de difracción para familias de planos cuyos índices de Miller sean tales que $(h+k+l)$ sea un número entero impar.

Como conclusión de este breve análisis sobre la difracción cristalina diremos que la relación de Bragg y el estudio de los factores de estructura y de estructura atómica suministran información no sólo sobre la repartición de los átomos en el edificio cristalino, sino también sobre la distribución electrónica dentro de éste. Nos referiremos enseguida a los principios básicos de tres de las técnicas más empleadas en el estudio de la difracción por rayos X.

a. En el método de Laue el ángulo de dispersión θ_{hkl} queda fijo y se utiliza una radiación policromática de longitudes de onda comprendidas entre unos 0,2 y 2 Å. La muestra, un pequeño cristal cuyo lado mide alrededor de 1 mm, dispersa el haz incidente por reflexión o por transmisión sobre una placa fotográfica que da una imagen constituida por un conjunto de puntos regularmente distribuidos según elementos de simetría, como líneas o círculos, y que permiten asociarlos con los elementos de simetría de las redes reales.

b. En el método del cristal rotatorio de Bragg se trabaja con haces monocromáticos (λ fija) y se hace variar el ángulo θ_{hkl} . Para ello se coloca el cristal en el extremo de una varilla ubicada a lo

largo del eje de una cámara circular sobre cuyas caras internas se dispone una película fotosensible. El cristal gira y dispersa el haz incidente. Sobre la película aparecen líneas de difracción cuyas posiciones permiten deducir los valores de los espaciados aplicando la relación de Bragg.

c. Con la cámara de Debye-Scherrer o cámara de polvo se utilizan muestras policristalinas colocadas, como en el caso anterior, sobre el eje de una cámara cilíndrica en cuyas caras internas se dispone la película fotosensible. La misma familia de planos reticulares $\{h\ k\ l\}$ de todos los microcristales dispersa el haz incidente en una determinada dirección impresionando la película según una línea prácticamente paralela al eje de la cámara. Las posiciones de estas líneas permiten detectar los espaciados de las familias de planos reticulares. La detección se puede realizar con la ayuda de otros dispositivos, como el contador Geiger, y se registra la intensidad en función del ángulo de dispersión. Se obtienen así espectros como los que pueden verse en la figura 25.

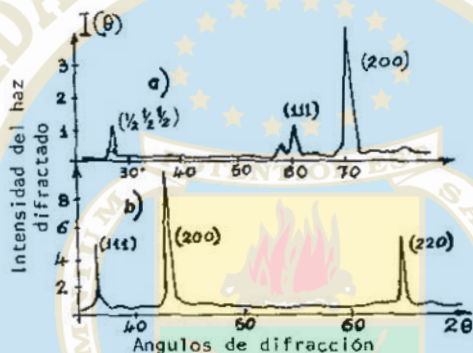


Fig. 25. Espectros de emisión del NiO: a) con neutrones de $\lambda = 2,41 \text{ \AA}$; b) con rayos X de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Este último método es muy utilizado para identificar materiales policristalinos, como arcillas u otros minerales. Existe un comité internacional (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) que publica periódicamente cartas y microfilms sobre valores de parámetros reticulares de sustancias cristalinas determinadas con esta técnica.

LA DINAMICA DE LAS REDES CRISTALINAS

En los capítulos anteriores hemos descrito las características estáticas de los cristales. En la realidad, la situación es diferente puesto que los átomos no se encuentran en estado de reposo en los puntos reticulares, sino que vibran alrededor de éstos como consecuencia de la agitación térmica o de la interacción de los átomos con radiaciones u otras fuentes de excitación externas. La existencia de modos propios de vibración en los cristales es un fenómeno interesante que puede aportar importante información sobre la estructura y las propiedades cristalinas, además de servir de base a aplicaciones tecnológicas. En este capítulo examinaremos los aspectos esenciales del comportamiento dinámico de las redes cristalinas.

Supóngase que el átomo "s" de la enésima celda unitaria se desplaza un distancia U_{ns} a partir de su posición de reposo $R_{ns} = T_n + r_s$; la posición del átomo en un instante t es ahora $R_{ns} + U_{ns}(t)$. La presencia de fuerzas de cohesión entre los átomos tiene por efecto restaurarlos en sus posiciones de equilibrio; por tal motivo, el desplazamiento del átomo (ns) se transmite a los demás, con lo cual se propaga una "onda vibratoria" a través de la estructura cristalina. Es razonable presumir que U_{ns} es función de la posición de equilibrio del correspondiente átomo, como asimismo del tiempo, esto es $U_{ns}(R_{ns}, t)$. En tales circunstancias y en virtud de la simetría traslacional (periodicidad espacial), se demuestra que el desplazamiento del átomo (ns) se correlaciona con el desplazamiento de su homólogo (os) ubicado en la celda unitaria donde se originan las coordenadas, como lo indica la siguiente ecuación:

$$U_{ns}(R_{ns}, t) = e^{iq \cdot T_n} U_{os}(r_s, t) \quad [53]$$

Este resultado importante se denomina *Teorema de Bloch*. Obsérvese que esta expresión es similar a la de una onda plana modulada, de vector de onda q . Por otra parte, si se conocen los desplazamientos de los átomos de una celda dada, los desplazamientos de los átomos en las otras celdas quedan determinados por la ecuación [53].

Para encontrar los modos propios de vibración es preciso aplicar a los desplazamientos U_{ns} alguna de las ecuaciones de la dinámica, ya sea la segunda ley de Newton o uno de los formalismos clásicos de Lagrange o de Hamilton. Utilicemos la segunda ley de Newton, la cual exige el conocimiento cuantitativo de las fuerzas de cohesión entre átomos. Empezamos por considerar que las amplitudes de vibración son pequeñas y, en consecuencia, se puede expresar la energía potencial como un desarrollo en serie de Taylor alrededor de la posición de reposo que corresponde a un valor mínimo (Fig. 8). Antes de indicar ese desarrollo, restringimos aún más el caso. Las ondas vibratorias pueden ser longitudinales cuando las direcciones del desplazamiento U_{ns} y del vector de onda q son paralelas entre sí, o transversales si la dirección de U_{ns} es constantemente perpendicular a la dirección del vector de onda q . Nos decidimos por el caso de ondas longitudinales y escogemos la dirección de propagación $[n \ k \ l]$ como eje de las coordenadas X de tal suerte que $U_{ns} = X_{ns}$. En las condiciones anteriores, la energía potencial $V(R_{ns} + U_{ns})$ se expresa en serie de Taylor así:

$$V(R_{ns} + x_{ns}) = V_0(R_{ns}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ns \\ n's'}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{ns} \partial x_{n's'}} \right)_0 x_{ns} x_{n's'} + \dots \text{ otros términos.} \quad [54 a]$$

No aparece el término correspondiente a la derivada de primer orden porque su valor, para el estado de reposo, es nulo (tangente horizontal en la curva de la figura 8). Puesto que lo que interesa son los estados excitados, se toma $V_0(R_{ns})$ como nivel de referencia de las energías y [54 a] se escribe:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ns} \sum_{n's'} A_{ss'}^{nn'} x_{ns} x_{n's'} + \dots \quad [54 b]$$

Los coeficientes $A_{ss'}^{nn'}$ representan el paréntesis de la relación [54 a]. Conocida la expresión de la energía potencial, se expresa que la fuerza ejercida sobre el átomo (ns) deriva de este potencial en la siguiente forma:

$$F_{ns} = - \frac{\partial V}{\partial x_{ns}} = - \sum_{n's'} A_{ss'}^{nn'} x_{n's'} \quad [55]$$

En la aproximación adoptada las expresiones para la energía potencial (de la forma $kx^2/2$) y para la fuerza (proporcional a los desplazamientos) son similares a las que rigen para un conjunto de osciladores armónicos, por lo que se habla de "aproximación armónica". El término que sigue en el desarrollo de la serie [54 a] es proporcional al producto de tres vectores-desplazamiento y corresponde a un término anarmónico, sin el cual no se puede explicar, entre otras propiedades, la dilatación térmica de sólidos. Recordamos que en las expresiones anteriores "n" designa las celdas unitarias que suponemos son en total N en la muestra, es decir millones de millones, mientras que "s" corresponde al número de átomos por celda unitaria que puede ser del orden de 2, 3, 4 en cristales minerales y alcanzar un valor hasta de varias decenas en cristales orgánicos. Si M_s es la masa del átomo "s", la segunda ley de Newton se expresa como sigue:

$$M_s \ddot{x}_{ns} = - \sum_{n's'} A_{ss'}^{nn'} x_{n's'} \quad [56 a]$$

A partir del teorema de Bloch y suponiendo variaciones sinusoidales en el tiempo, se aplica a los desplazamientos atómicos la siguiente transformación:

$$x_{ns} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} e^{i(q \cdot T_n + \omega t)} \cdot Q_s(t) \quad [57]$$

la ecuación [56 a] conduce, entonces, al resultado siguiente:

$$\omega^2 Q_s - \sum_{s'} Q_{s'} D_{ss'}(q) = 0, \text{ donde } D_{ss'}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} A_{ss'}^{nn'} e^{iq \cdot (T_n - T_{n'})} \quad [56 b]$$

Las variables Q_s se denominan "coordenadas fonónicas" y los coeficientes $D_{ss'}$ son los elementos de la llamada "matriz dinámica". Utilizamos el símbolo de Kronecker $\delta_{ss'}$ cuyo valor no nulo es 1 solamente si $s = s'$ y el sistema de ecuaciones [56 b] se escribe:

$$\sum_s \left[w^2 \delta_{ss'} - D_{ss'}(a) \right] Q_{s'} = 0 \quad [56 c]$$

Es un sistema de ecuaciones homogéneas cuya solución no trivial exige que el determinante característico sea nulo, condición que permite correlacionar la frecuencia w y el vector de onda q en la denominada "relación de dispersión" $w(q)$. Las variaciones de $w(q)$ han sido calculadas en casos relativamente sencillos, pero también se han determinado experimentalmente mediante la dispersión inelástica de haces de neutrones de energías comprendidas entre 10 y 100 meV, o sea frecuencias entre 10^{14} y 10^{16} hercios (Hz), o de haces de rayos X, o por espectroscopia Raman. El análisis de la dispersión inelástica es un poco complicado, sin embargo la idea fundamental se puede resumir así: una onda plana $A_1 e^{-i(w_0 t - k_0 \cdot r)}$, que representa al haz externo, incide sobre el cristal y es dispersada por una onda vibratoria $A_2 e^{i(q \cdot r - w_q t)}$. De la interacción entre las dos ondas (de pequeña energía) resultan ondas que tienen componentes de la forma:

$$e^{i(K' \cdot r - w'_K t)} \quad \text{con } w'_K = w_0 \pm w_q, \quad K' = K_0 \pm q \quad [58]$$

o sea con mayor o menor frecuencia, es decir con ganancia o pérdida de energía.

Antes de describir la forma de las curvas de dispersión, es preciso indicar qué condiciones de frontera se aplican, es decir qué pasa con las ondas vibratorias cuando inciden sobre las caras que limitan a la muestra cristalina en estudio. Adoptamos las denominadas "condiciones cíclicas de Born-Karman" que consisten en suponer que para cada una de las direcciones cristalográficas (a , b , c) el valor del desplazamiento es el mismo sobre las caras extremas que limitan a la muestra, es decir que $X_{0s}(T_n = 0) = X_{N_1 s}(T_n = N_1 a)$, siendo N_1 el número de celdas unitarias en la dirección a . Teniendo en cuenta [57], se concluye que los valores permitidos para la componente de q son $q_1 = (2\pi m_1)/N_1 a$, con m_1 número entero positivo o negativo. Si L_1 es la dimensión de la muestra en la dirección a , $L_1 = N_1 a$. Se obtienen resultados similares para para las otras componentes, de suerte que:

$$q_1 = \frac{2\pi m_1}{L_1}; \quad q_2 = \frac{2\pi m_2}{L_2}; \quad q_3 = \frac{2\pi m_3}{L_3} \quad [59]$$

Pero si los valores de q están cuantificados, los de $w(q)$ también lo están. Las condiciones de frontera han impuesto una cuantificación en los valores permitidos para el vector de onda q y para las frecuencias vibratorias $w(q)$.

En la figura 26 se muestran las curvas de dispersión para cristales de diamante. Del análisis de estas curvas se infieren las siguientes características.

a. Los valores de q que se indican corresponden a las direcciones cristalinas determinadas (100) y (111).

b. Los valores de q se extienden desde $q = 0$ hasta $q = q_{\max} = \pi/2a$, por saltos sucesivos de $\Delta q = 2\pi/L_1$; el valor $q_{\max}$ corresponde al límite de la primera zona de Brillouin. Se demuestra así que toda la información sobre la curva de dispersión está contenida en la primera zona de Brillouin. A $q_{\max}$ le correspondería una longitud de onda $\lambda_{\min} = 2\pi/q_{\max} = 4a$.

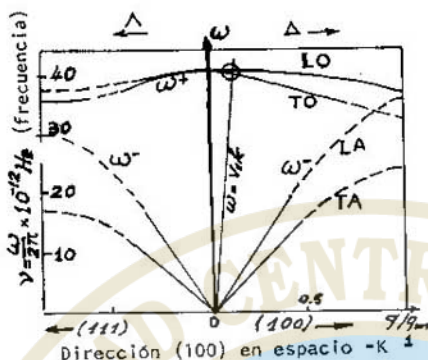


Fig. 26. Curvas de dispersión en fonones en el diamante (J. L. Warren, R. G. Wenzel, J. L. Vernell, 1965).

c. Aparecen varias curvas: unas para baja frecuencia marcadas con la letra w^- y otras para más altas frecuencias, distinguidas por w^+ . Las primeras incluyen las ondas sonoras, por lo que se habla de "ramas acústicas"; las segundas abarcan frecuencias que permiten la interacción de las vibraciones reticulares con fotones, por lo que se denominan "ramas ópticas". Además, se han señalado sobre la gráfica los modos de propagación longitudinal (LA y LO) y de propagación transversal (TA y TO). Si hay 8 átomos por celda unitaria se demuestra que pueden aparecer tres "ramas acústicas": dos TA y una LA, como asimismo 3(S-1) ramas ópticas. Obsérvese que entre las ramas acústicas y las ramas ópticas para la dirección (111) existe una "brecha de frecuencias prohibidas".

d. Para valores de q relativamente pequeños, las curvas de las ramas acústicas son rectas de pendientes V_0 y, por consiguiente, $w = V_0 q$. V_0 es la velocidad de propagación del sonido en el cristal, cuyo valor es del orden de unos 5000 m/s para metales como el cobre. En este rango de valores de q la longitud de onda de la vibración es tan grande (del orden del metro o del centímetro) que la onda, por así decirlo, "no ve" las discontinuidades a nivel de puntos reticulares cuyas distancias son de unos cuantos angströms; por lo tanto, se pueden tratar como ondas en un medio continuo elástico y en ese caso la velocidad del sonido es proporcional a la raíz cuadrada de las constantes elásticas a que se hizo mención en el capítulo anterior.

Pero ¿qué sucede para valores de q cercanos a los límites de la zona de Brillouin, es decir cuando $q \sim q_{\text{máx}}$? Como la constante de red "a" es del orden del angström la longitud de onda debería tener este valor, lo que es físicamente imposible ya que los átomos poseen masa inercial que les impide "vibrar" a muy altas frecuencias; este carácter inercial limita las vibraciones atómicas a longitudes de onda no más pequeñas que unas cuantas micras. Además, las curvas de dispersión llegan a los límites de la zona de Brillouin perpendicularmente a éstos; luego, $(dw/dq)_B = 0$ y la velocidad de propagación de las ondas vibratorias se anula sobre los límites de la zona de Brillouin.

e. Si un campo eléctrico $E = E_0 e^{i(K \cdot r - \omega t)}$ incide sobre un cristal y penetra en éste, su velocidad de propagación es $V_l = c_0/n$, siendo c_0 la velocidad de la luz en el vacío y n el índice de refracción del material. Ahora bien, la relación de dispersión para las ondas electromagnéticas es $\omega = V_l K$ que corresponde, sobre la gráfica de la figura 26, a una recta de pendiente muy grande puesto que $V_l \gg V_0$. Esta recta interseca las ramas ópticas infiriendo la posibilidad de interacción

entre los fotones y los modos vibratorios del cristal de pequeños valores de q y altas frecuencias. Más adelante explicaremos esta interacción.

EL CONCEPTO DE FONON

En la aproximación armónica y respecto a las variables fonónicas Q , el conjunto de átomos vibrantes del cristal es equivalente a un sistema de osciladores armónicos no interactuantes. Cada oscilador se caracteriza por un modo propio de oscilación q que anotaremos $|q\rangle$ y por una energía que, según los fundamentos de la mecánica cuántica, adopta los valores:

$$E_q = \hbar\omega_q \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \quad [60]$$

donde ω_q es la frecuencia vibratoria asociada al modo $|q\rangle$ y n_q es un número entero ≥ 0 que define los niveles de energía permitidos para el modo $|q\rangle$. La energía total del sistema es $E_T = \sum E_q$ y el estado base $|0\rangle$ posee una energía $E_0 = \sum \frac{1}{2} \hbar\omega_0$ denominada "energía de punto cero".

Quando se somete el cristal a estímulos externos: fotones X , fotones Y , calentamiento de la muestra, etc., éstos pueden ceder o captar ciertas cantidades de energía a expensas de la energía vibratoria; un modo $|q\rangle$ puede, por ejemplo, ganar dos cuantos de energía $\hbar\omega_q$ o sea que n_q pasa del valor n_q al nuevo valor $(n_q + 2)$; la cantidad $\Delta E_q = \hbar\omega_q$ se denomina *excitación elemental*. Se puede pensar, entonces, que la interacción entre el estímulo externo y el sistema de osciladores es asunto de intercambio de cuantos de energía $\hbar\omega_q$ en un modo vibratorio $|q\rangle$. Por consiguiente, todo lo que se requiere es conocer los valores de la pareja de variables dinámicas $\{\hbar\omega_q, \hbar q\}$, donde $\hbar q$ tiene las dimensiones de un momentum y se denomina *momentum cristalino*. Ahora bien, hay algo que caracteriza esas dos variables: una "partícula" o, mejor dicho, una "cuasipartícula". Como en el caso de los osciladores del modelo de Planck del cuerpo negro en el cual se introdujo el concepto de *fotón*, la cuasipartícula a la que caracterizan las dos variables indicadas se denomina *fonón*. En vez de un sistema de osciladores armónicos, nos referiremos a un *gas de fonones* que obedece a la distribución estadística de Bose-Einstein. La interacción onda electromagnética-vibraciones cristalinas se podrá tratar como la interacción *fotón-fonón*, en la cual se cumplen las leyes de conservación de energía y de momentum cristalino conforme a las ecuaciones siguientes:

$$\hbar\omega_K^0 = \hbar\omega_K \pm \hbar\omega_q \quad [61 a]$$

$$\hbar K_0 = \hbar K \pm \hbar q \pm \hbar G \quad [61 b]$$

Obsérvese que estas ecuaciones generalizan la condición de Bragg para la dispersión inelástica; además, es otra manera de escribir las relaciones [58]. El mecanismo de interacción representado por estas ecuaciones es el siguiente: un fotón de energía $\hbar\omega_K^0$ y de momentum $\hbar K_0$ incide sobre un gas de fonones e interactúa con éste creando o destruyendo un fonón de energía $\hbar\omega_q$ y de momentum cristalino $\hbar q$; es posible que el fotón ceda una parte de su momentum a la red cristalina como a un todo, caso en el cual la cantidad $\hbar G$ representa el incremento (o la pérdida) de momentum reticular. Así como el fotón se representa gráficamente por un segmento ondulado y terminado por una flecha, de la misma manera el fonón se simboliza por un segmento de línea quebrada terminado por una flecha; la figura 27 ilustra la interacción [61 b].

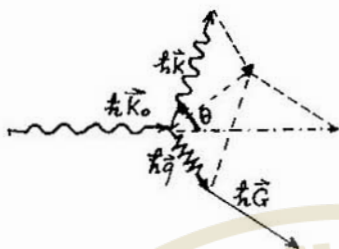


Fig. 27. Diagrama de conservación de momentum cristalino en la interacción fotón-fonón.

INTERACCION FOTON-FONON

Si se hace incidir un haz de fotones de frecuencia variable sobre una lámina cristalina de cloruro de sodio (NaCl) se detecta el haz transmitido y se observa una absorción de la radiación correspondiente a $\lambda_0 = 61 \mu\text{m}$, es decir en el infrarrojo. ¿Cómo explicar este fenómeno? La acción del campo eléctrico (E) sobre los iones del cristal se traduce en una fuerza $\pm eE_0 \sin(K \cdot r - \omega t)$ que genera modos vibratorios y, como en toda oscilación forzada, las amplitudes de vibración de los iones vienen dadas por:

$$U_0^+ = \frac{(e/m)E_0}{\omega_t^2 - \omega^2}, \quad U_0^- = \frac{(e/M)E_0}{\omega_t^2 - \omega^2} \quad [62]$$

donde ω_t es la frecuencia de absorción (o de resonancia) para el modo transversal que normalmente excita el campo eléctrico aplicado; éste provoca el desplazamiento de los cationes y de los aniones en sentidos opuestos; el desplazamiento relativo de los iones induce una polarización del material:

$$P = Ne [U_0^+ - U_0^-] = \frac{Ne^2/\mu}{\omega_t^2 - \omega^2} E_0 \quad [63]$$

N representa el número total de iones y μ la masa reducida de la pareja Na^+ y Cl^- ; E_0 representa el campo eléctrico local.

Por otra parte, el vector desplazamiento eléctrico es:

$$D = \epsilon E_0 = \epsilon_0 E_0 + P = \left[\epsilon_0 - \frac{Ne^2/\mu}{\omega_t^2 - \omega^2} \right] E_0$$

de donde se deduce el valor de la constante dieléctrica en función de la frecuencia:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{Ne^2/\mu}{\omega_t^2 - \omega^2}$$

o si se hacen intervenir los valores particulares de la constante dieléctrica, $\epsilon(0)$ y $\epsilon(\infty)$ para frecuencias muy bajas ($\omega \sim 0$) y para frecuencias muy altas (frecuencias ópticas), se obtiene fácilmente la relación:

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \quad [64]$$

Además, si ω_0 es la frecuencia para la cual la constante dieléctrica se anula, es decir tal que $\epsilon(\omega_0) = 0$, entonces el resultado [64] se expresa de la siguiente forma:

$$\omega_0^2 \epsilon(\omega) = \omega_t^2 \epsilon(0) \quad [65]$$

ecuación denominada relación de "Lyddane-Sachs-Teller" (LST), la cual permite, conocidos los valores de ω_t , $\epsilon(0)$ y $\epsilon(\infty)$, determinar el valor de ω_0 . A continuación se indican algunos valores numéricos de estas cantidades:

Tabla VIII. Valores de Costantes Dieléctricas y Frecuencias de Cristales Iónicos

	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	$\omega_t \times 10^{-13}$ Hz
KCl	4,85	2,13	2,67
LiCl	12,0	2,7	3,6
MgO	9,8	2,95	10,9
ZnS	8,3	5,07	5,71

Lo expuesto se complementa con las siguientes observaciones:

a. Siempre se tiene, como se puede ver en la Tabla VIII, $\epsilon(0) > \epsilon(\infty)$. Además, el valor máximo que alcanza $\epsilon(\omega)$ para muy altas frecuencias es justamente $\epsilon(\infty)$. De ello se infiere que en algún rango de frecuencias $\epsilon(\omega)$ es negativo (Fig. 28); este rango está limitado por ω_t y ω_0 . Pero si $\epsilon(\omega)$ es negativo, la velocidad de propagación del campo eléctrico, esto es $V_L = c/\sqrt{\epsilon(\omega)}$, tiene un valor imaginario y el campo eléctrico no puede propagarse en el cristal, por lo tanto se refleja sobre éste.

b. En un estudio más completo de la interacción fotón-fonón óptico es preciso recurrir, además de las ecuaciones de la dinámica, a las ecuaciones de Maxwell para el electromagnetismo. Los dos sistemas de ecuaciones aparecen, pues, acoplados en virtud de $\omega(q)$, $W(K)$ y $\epsilon(\omega)$, por lo cual se considera que el fotón y el fonón están acoplados y constituyen un sistema físico con identidad propia, denominado "polaritón".

c. El modelo examinado adolece de una falla: debido a su carácter inercial los iones no responden a frecuencias muy elevadas del campo eléctrico aplicado. Para representar este efecto se puede añadir en el denominador de las expresiones de las amplitudes indicadas en [62] un término de amortiguamiento de la forma $+ i\omega/T_0$, donde T_0 es un tiempo de relajación.

Puesto que las curvas de dispersión de los fotones y las de los fonones acústicos no se intersecan, ¿cómo explicar la interacción fotón-fonón acústico? La respuesta podría darla el siguiente mecanismo: las vibraciones acústicas modulan la densidad de los átomos en el cristal y, por ende, modulan el valor del índice n de refracción; gracias a esta modulación tiene lugar dicha interacción. También podría pensarse en un fenómeno de difracción por una rejilla, en nuestro caso la red

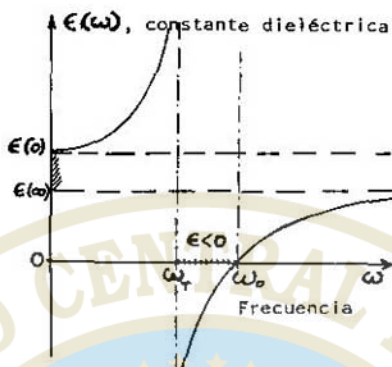


Fig. 28. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia de excitación, aplicada al cristal.

cristalina, que oscila. Determinemos el valor de la frecuencia de interacción: para ondas acústicas $\omega_q = V_0 q$ y para fotones $\hbar_k = V_1 k = CK/n$. Como $C/n \gg V_0$, entonces $(\hbar_k/k) \gg (\omega_q/q)$; la energía y el vector de onda de los fotones son mucho mayores que los de los fonones; por consiguiente, en primera aproximación, se puede suponer que se trata de una dispersión elástica de fotones, es decir que $|k| \approx |k_0|$. En estas condiciones, de la ecuación [61 b] se deduce que $q = 2 K_0 \sin \theta$, relación similar a la condición de difracción de Bragg. No obstante, como

$$K = n\omega_q/C \text{ y } q = \omega_q/V_0, \text{ se despeja } \omega_q = \frac{(4\pi nV_0)}{\lambda_0} \sin \theta \quad [66]$$

En la siguiente aplicación numérica supóngase que se utilizan fotones de $\lambda_0 = 0,4 \mu$ en una muestra cristalina caracterizada por $n = 1,5$ y en la cual la velocidad del sonido es $V_0 = 5000 \text{ m/s}$ y tómese $\sin \theta \sim 1$; en estas condiciones $\omega_q \sim 2 \times 10^{11} \text{ radianes/s}$ o $f_q = 31,8 \text{ GHz}$. Con rayos láser se han realizado investigaciones en este campo.

INTERACCION FONON-FONON

Nos referiremos ahora a los aspectos más generales referentes a la interacción fonón-fonón. Algunos fenómenos, como la dilatación y la conducción térmica, la dependencia de la temperatura de las constantes elásticas, etc. no pueden explicarse con el solo modelo de osciladores armónicos no interactuantes. Es preciso complementar el modelo añadiendo al potencial el término anarmónico:

$$V' = \frac{1}{6} \sum_{nn'n''} U_{nn'n''} U_{ns} U_{n's} U_{n''s}$$

Este término establece un acoplamiento entre fonones, de tal suerte que éstos pueden interactuar entre sí, intercambiando cuantos de energía vibratoria y momento cristalinos. Con el término anarmónico se deduce, por ejemplo, la ecuación siguiente: $\hbar_q - \hbar_{q'} - \hbar_{q''} = \hbar G$, que corresponde a la conservación de momentum cristalino en la interacción entre tres fonones. El valor de la conductividad térmica dependerá de la índole de interacción fonón-fonón que ocurra.

El concepto de fonón y otros enfoques "particulistas" surgidos como consecuencia del auge de las teorías de partículas elementales y de la

teoría del campo, perfeccionadas con mucho éxito a partir de la década de los años de 1950, hicieron posible un enorme progreso de la teoría del estado sólido.

VIBRACIONES DE CRISTALES CON IMPUREZAS

Antes de abordar el tema de las vibraciones de cristales con impurezas procede mencionar los defectos de que adolecen las estructuras cristalinas. El cristal ideal es aquel que exhibe la estructura cristalina descrita en los capítulos 1 y 2. En la realidad, sin embargo, no existe tal estructura: a la temperatura ambiente o de trabajo los átomos y las moléculas no están en reposo, sino que vibran alrededor de sus posiciones reticulares. Existen, además, defectos estructurales derivados, entre otras causas, de las condiciones mismas del proceso de cristalización: presencia de trazas de impurezas en los componentes utilizados y en la atmósfera donde ocurre el proceso, acción de tensiones, etc.

Los defectos de las estructuras cristalinas se clasifican en impurezas puntuales y deformaciones plásticas. Las primeras comprenden las lagunas o vacancias, es decir ausencia de átomos o iones en posiciones reticulares donde deberían encontrarse; estos defectos, investigados sobre todo en los halogenuros alcalinos, se denominan "defectos Schottky". En cristales de fluorita F_2Ca los intersticios son suficientemente grandes para alojar dos cationes Ca^{2+} a la vez; cuando esto ocurre se habla de "defecto Frenkel".

Entre las impurezas puntuales figuran las debidas a la presencia de átomos extraños a los de la matriz, ubicados en posiciones intersticiales o reticulares por sustitución. En algunos casos, la sustitución se induce por difusión de átomos determinados, con miras a usos tecnológicos; por ejemplo, en cristales de silicio se sustituyen átomos de silicio tetravalentes por átomos pentavalentes de arsénico que permiten incrementar la densidad de electrones de valencia o de conducción en los cristales semiconductores de silicio. Otro ejemplo de defecto puntual es el siguiente: si se calienta un cristal de cloruro de sodio en presencia de vapores de sodio a una temperatura inferior a la de fusión de la sal, la muestra cristalina se torna de color amarillo y, por consiguiente, deja de ser transparente al espectro visible. Se dice que el cristal adquirió "centros de color". ¿Qué sucedió? Átomos de sodio se difundieron en la muestra situándose en vacancias de iones de sodio; el átomo aporta un electrón más cuya carga se compensa con la de una laguna aniónica positiva constituyéndose un sistema como en el hidrógeno, con energías electrónicas comprendidas en el espectro visible, en este caso la radiación amarilla (2,7 eV).

Las deformaciones plásticas corresponden a dislocaciones de la red cristalina causadas por diferentes tipos de tensiones que provocan, por ejemplo, el deslizamiento local de parte de los planos reticulares. El concepto de dislocación fue introducido por Volterra (1907) en su teoría de la elasticidad y comenzó a ganar terreno a partir de los años de 1940 gracias a trabajos como los de Burgers, Mott, Schottky, Seitz, Franck, Weerman y Fridel.

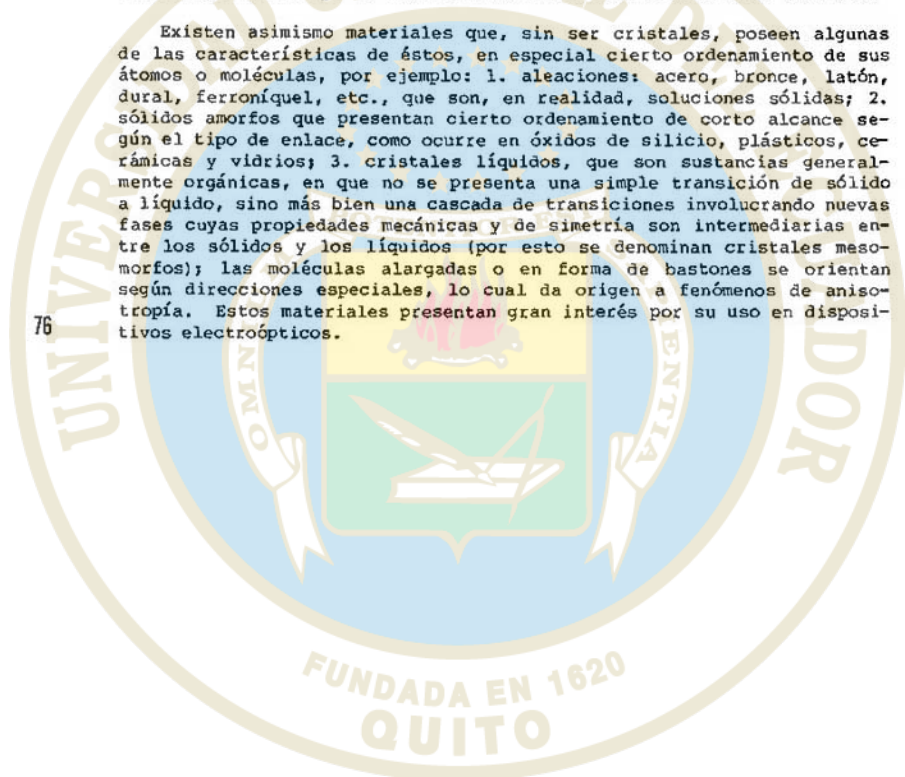
¿Qué sucede entonces con las vibraciones reticulares cuando existen impurezas en los cristales? El estudio matemático es engorroso, por lo cual destacaremos sólo algunos aspectos relevantes.

Las impurezas puntuales, constituidas por átomos extraños a los de la matriz reticular, generan sus propios modos vibratorios cuyos niveles de energía se sitúan dentro de las bandas de energía permitidas o

también en los bordes de las bandas prohibidas, según el tamaño relativo de los átomos de impurezas en relación con los de la matriz reticular. Cuando las impurezas son más livianas las vibraciones se amortiguan y afectan solamente el vecindario próximo; se habla entonces de vibración localizada o de fonón localizado. Esta situación se presenta si en cristales de cloruro de potasio se sustituye el anión Cl^- por otro más liviano; se dice que se crea un centro $\bar{U}$.

La vibración de impurezas puede alterar las propiedades físicas en los cristales, dando lugar a ensanchamiento de los espectros electrónicos, modificaciones apreciables de las conductividades térmica y eléctrica, aparición de zonas coloreadas, etc. Para estudiar las vibraciones reticulares de impurezas se emplean técnicas de espectroscopia de infrarrojo o, como ya se mencionó, la difracción de neutrones térmicos.

Existen asimismo materiales que, sin ser cristales, poseen algunas de las características de éstos, en especial cierto ordenamiento de sus átomos o moléculas, por ejemplo: 1. aleaciones: acero, bronce, latón, dural, ferroníquel, etc., que son, en realidad, soluciones sólidas; 2. sólidos amorfos que presentan cierto ordenamiento de corto alcance según el tipo de enlace, como ocurre en óxidos de silicio, plásticos, cerámicas y vidrios; 3. cristales líquidos, que son sustancias generalmente orgánicas, en que no se presenta una simple transición de sólido a líquido, sino más bien una cascada de transiciones involucrando nuevas fases cuyas propiedades mecánicas y de simetría son intermediarias entre los sólidos y los líquidos (por esto se denominan cristales mesomorfos); las moléculas alargadas o en forma de bastones se orientan según direcciones especiales, lo cual da origen a fenómenos de anisotropía. Estos materiales presentan gran interés por su uso en dispositivos electroópticos.



BIBLIOGRAFIA

En esta monografía se han tratado únicamente los fundamentos de la cristalografía física. El lector que desee profundizar en el tema puede consultar la siguiente bibliografía básica:

- (1) BERMUDEZ, P. J. Métodos de Difracción de Rayos X, Principios y Aplicaciones, Pirámide, Madrid, 462 págs. (1981).
- (2) BRICE, J. C. The Growth of Crystals from Liquids, North-Holland, Londres, 379 págs. (1973).
- (3) BROWN, P.J. y FORSYTH, J.B. The Crystal Structure of Solids, COLES, B. R., ed., Edward Arnold, Londres, 172 págs. (1973).
- (4) BUEGER, M.J. Elementary Cristallography, Wiley, Nueva York, N.Y., 528 págs. (1956).
- (5) DONOVAN, B. y ANGRESS, J. F. Lattice Vibrations, Chapman & Hall Ltd., Londres, 190 págs. (1971).
- (6) DUCROS, P. y LANJZEROWICZ, B. J. Problèmes de Cristallographie, Dunod, París, 118 págs. (1957).
- (7) HOCART, R. Les Cristaux, Que sais-je?, Presses Universitaires de France, París, 126 págs. (1974).
- (8) HURBUT, J. R. y CORNELIUS, J. Dana's Manual of Mineralogy, Wiley, Nueva York, N. Y., 579 págs. (1977).
- (9) JASWON, M. A. Mathematical Crystallography, Longmans, Londres, 125 págs. (1965).
- (10) KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, Wiley, Nueva York, N. Y., 599 págs. (1976).
- (11) PEROLOMOVA, N. y TAQUIEVA, M. Problemas de Cristalofísica, Mir, Moscú, 256 págs. (1975).
- (12) PHILLIPS, F.C. Introducción a la Cristalografía, Paraninfo, Madrid, 403 págs. (1978).
- (13) SANDS, D. E. Introducción a la Cristalografía, Reverté, Barcelona, 163 págs. (1974).
- (14) VERMA, A. R. y SRIVASTAVA, O. N. Crystallography for Solid State Physics, Wiley, Nueva York, N. Y., 348 págs. (1982).
- (15) WEAIRE, D. The Structure of Amorphous Solids, *Contemp. Phys.*, 17, 2 (1976).
- (16) BERMUDEZ, P. J. Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X, Alhambra, Madrid, 267 págs. (1967).
- (17) GOODMAN, C. H. L., ed. Crystal Growth (Theory and Techniques), Plenum, Londres, 300 págs. (1974).

Publicadas

Serie de matemática

- N° 1. La Revolución en las Matemáticas Escolares, por el Consejo Nacional de Maestros de Matemáticas de los Estados Unidos de América.
- N° 2. Espacios Vectoriales y Geometría Analítica, por Luis A. Santaló.
- N° 3. Estructuras Algebraicas I, por Enzo R. Gentile.
- N° 4. Historia de las Ideas Modernas en la Matemática, por José Babini.
- N° 5. Algebra Lineal, por Orlando E. Villamayor.
- N° 6. Algebra Lineal e Geometria Euclideana, por Alexandre Augusto Martins Rodrigues.
- N° 7. El Concepto de Número, por César A. Trejo.
- N° 8. Funciones de Variable Compleja, por José I. Nieto.
- N° 9. Introducción a la Topología General, por Juan Horváth.
- N° 10. Funções Reais, por Djairo G. de Figueiredo.
- N° 11. Probabilidad e Inferencia Estadística, por Luis A. Santaló.
- N° 12. Estructuras Algebraicas II (Algebra Lineal), por Enzo R. Gentile.
- N° 13. La Revolución en las Matemáticas Escolares (Segunda Fase), por Howard F. Fehr, John Camp y Howard Kellog.
- N° 14. Estructuras Algebraicas III (Grupos Finitos), por Horacio H. O'Brien.
- N° 15. Introducción a la Teoría de Grafos, por Fausto A. Toranzos.
- N° 16. Estructuras Algebraicas IV (Algebra Multilineal), por Artibano Micali y Orlando E. Villamayor.
- N° 17. Introdução à Análise Funcional: Espaços de Banach e Cálculo Diferencial, por Leopoldo Nachbin.
- N° 18. Introducción a la Integral de Lebesgue en la Recta, por Juan Antonio Gatica.
- N° 19. Introducción a los Espacios de Hilbert, por José I. Nieto.
- N° 20. Elementos de Biomatemática, por Alejandro B. Engel.
- N° 21. Introducción a la Computación, por Jaime Michelow.
- N° 22. Estructuras Algebraicas V (Teoría de Cuerpos), por Héctor A. Merklen.
- N° 23. Estructuras Algebraicas VI (Formas Cuadráticas), por Francisco M. Piscoya.
- N° 24. Estructuras Algebraicas VII (Estructuras de Algebras), por Artibano Micali.
- N° 25. Aritmética Elemental, por Enzo R. Gentile.

Serie de física

- N°. 1. Concepto Moderno del Núcleo, por D. Allan Bromley.
- N° 2. Panorama de la Astronomía Moderna, por Félix Cernuschi y Sayd Codina.
- N° 3. La Estructura Electrónica de los Sólidos, por Leopoldo M. Falicov.
- N° 4. Física de Partículas, por Igor Saavedra.
- N° 5. Experimento, Razonamiento y Creación en Física, por Félix Cernuschi.
- N° 6. Semiconductores, por George Bemski.
- N° 7. Aceleradores de Partículas, por Fernando Alba Andrade.
- N° 8. Física Cuántica, por Onofre Rojo y Harold V. McIntosh.

- N° 9. La Radiación Cósmica, por Gastón R. Mejía y Carlos Aguirre.
- N° 10. Astrofísica, por Carlos Jaschek y Mercedes C. de Jaschek.
- N° 11. Ondas, por Oscar J. Bressan y Enrique Gaviola.
- N° 12. El Láser, por Mario Garavaglia.
- N° 13. Teoría Estadística de la Materia, por Antonio E. Rodríguez y Roberto E. Caligaris.
- N° 14. Aplicações da Teoria de Grupos na Espectroscopia Raman e do Infra-Vermelho, por Jorge Humberto Nicola y Anildo Bristoti.
- N° 15. Fundamentos de Cristalografía Física, por Jaime Rodríguez Lara.

Serie de química

- N° 1. Cinética Química Elemental, por Harold Behrens Le Bas.
- N° 2. Bioenergética, por Isaias Raw y Walter Colli.
- N° 3. Macromoléculas, por Alejandro Paladini y Moisés Burachik.
- N° 4. Mecanismo de las Reacciones Orgánicas, por Jorge A. Brioux.
- N° 5. Elementos Encadenados, por Jacobo Gómez Lara.
- N° 6. Enseñanza de la Química Experimental, por Francisco Giral.
- N° 7. Fotoquímica de Gases, por Ralf-Dieter Penzhorn.
- N° 8. Introducción a la Geoquímica, por Félix González-Bonorino.
- N° 9. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno-1 y de Carbono-13, por Pedro Joseph-Nathan.
- N° 10. Cromatografía Líquida de Alta Presión, por Harold M. McNair y Benjamín Esquivel H.
- N° 11. Actividad Óptica, Dispersión Rotatoria Óptica y Dicroísmo Circular en Química Orgánica, por Pierre Crabbé.
- N° 12. Espectroscopia Infrarroja, por Jesús Morcillo Rubio.
- N° 13. Polarografía, por Alejandro J. Arvía y Jorge A. Bolzan.
- N° 14. Paramagnetismo Electrónico, por Juan A. McMillan.
- N° 15. Introducción a la Estereoquímica, por Juan A. Garbarino.
- N° 16. Cromatografía en Papel y en Capa Delgada, por Xorge A. Domínguez.
- N° 17. Introducción a la Espectrometría de Masa de Sustancias Orgánicas, por Otto R. Gottlieb y Raimundo Braz Filho.
- N° 18. Cinética Química, por Rodolfo V. Caneda.
- N° 19. Fuerzas Intermoleculares, por Mateo Díaz Peña.
- N° 20. Físico-Química de Superficies, por Tibor Rabockai.
- N° 21. Corrosión, por José R. Galvele.
- N° 22. Introducción a la Electroquímica, por Dionisio Posadas.
- N° 23. Cromatografía de Gases, por Harold M. McNair.
- N° 24. Cinética de Disolución de Medicamentos, por Edison Cid Cárcamo.
- N° 25. Introducción a la Química de Suelos, por Elemer Bornemisza.
- N° 26. Elementos de Catálisis Heterogénea, por Sergio E. Droguett.
- N° 27. Introducción a la Electrocatalisis, por Alejandro J. Arvía y María Cristina Giordano.
- N° 28. Química de Sólidos, por Julio César Bazán.
- N° 29. Química Bioinorgánica, por Henrique Elsi Toma.
- N° 30. Introducción al Estudio de los Productos Naturales, por Eduardo G. Gros, Alicia B. Pomilio, Alicia M. Seldes y Gerardo Burton.

Serie de biología

- N° 1. La Genética y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por José Luis Reissig.
- N° 2. Bases Ecológicas para la Explotación Agropecuaria en la América Latina, por Guillermo Mann F.
- N° 3. La Taxonomía y la Revolución en las Ciencias Biológicas, por Elías R. de la Sota.
- N° 4. Principios Básicos para la Enseñanza de la Biología, por Oswaldo Frota-Pessoa.
- N° 5. A Vida da Célula, por Renato Basile.

- N° 6. Microorganismos, por J. M. Gutiérrez-Vázquez.
 N° 7. Principios Generales de Microbiología, por Norberto J. Palleroni.
 N° 8. Los Virus, por Enriqueta Pizarro-Suárez y Gamba.
 N° 9. Introducción a la Ecología del Bentos Marino, por Manuel Vegas Vélez.
 N° 10. Biosíntesis de Proteínas y el Código Genético, por Jorge E. Allende.
 N° 11. Fundamentos de Inmunología e Inmunquímica, por Félix Córdoba Alva y Sergio Estrada Parra.
 N° 12. Bacteriófagos, por Romilio Espejo T.
 N° 13. Biogeografía de América Latina, por Angel L. Cabrera y Abraham Willink.
 N° 14. Relación Hospedante-Parásito. Mecanismo de Patogenicidad de los Microorganismos, por Manuel Rodríguez Leiva.
 N° 15. Genética de Poblaciones Humanas, por Francisco Rothhammer.
 N° 16. Introducción a la Ecofisiología Vegetal, por Ernesto Medina.
 N° 17. Aspectos de Biología Celular y la Transformación Maligna, por Manuel Rieber.
 N° 18. Transporte a Través de la Membrana Celular, por P. J. Garrahan y A. F. Rega.
 N° 19. Duplicación Cromosómica y Heterocromatina a Nivel Molecular y Citológico, por Néstor O. Bianchi.
 N° 20. Citogenética Básica y Biología de los Cromosomas, por Francisco A. Sáez y Horacio Cardoso.
 N° 21. Ecología de Poblaciones Animales, por Jorge E. Rabinovich.
 N° 22. Metodología para el Estudio de la Vegetación, por Silvia D. Matteucci y Aída Colma.
 N° 23. Los Sistemas Ecológicos y la Humanidad, por Ariel E. Lugo y Gregory L. Morris.
 N° 24. A Germinação das Sementes, Por Luiz Gouvêa Labouriau.
 N° 25. Introducción a la Farmacocinética, por Edison Cid Cárcamo.
 N° 26. Introducción a la Teoría y Práctica de la Taxonomía Numérica, por Jorge Víctor Crisci y María Fernanda López Armengol.
 N° 27. ¿Qué es la Diferenciación Celular?, por Roberto B. García y Susana Pereyra Alfonso.
 N° 28. Limnología Sanitaria, Estudio de la Polución de Aguas Continentales, por Samuel Murgel Branco.
 N° 29. Etología: El Estudio Biológico del Comportamiento Animal, por Raúl Vaz-Ferreira.
 N° 30. Fotosíntesis, por Carlos S. Andreo y Rubén H. Vallejos.
 N° 31. Pesca y Piscicultura en Aguas Continentales de América Latina, por Argentino A. Bonetto y Hugo P. Castello.

En preparación

Serie de matemática

Geometrías Finitas, por Oscar Barriga.
 Álgebra Elemental, por Leopoldo Nachbin.
 Computadoras y Procesamiento de Datos, por Julio Villanueva y Oscar Harasic.
 Principios Matemáticos da Dinamica dos Fluidos, por Guilherme M. de la Penha.
 Análisis Multivariado-Método de Componentes Principales, por Laura Pla.

Serie de física

Teoría de Fluidos en Equilibrio, por Antonio E. Rodríguez y Roberto E. Caligaris.
 Errores y Mediciones Físicas, por Oscar Bressan y Wolfgang Meckbach.



Nota: Las personas interesadas en adquirir estas monografías deben dirigirse a la Oficina de Ventas y Promoción, Departamento de Información Pública, Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C., 20006-4499 o a las Oficinas de la OEA en el país respectivo.