
3.- ORDENAMIENTO ATÓMICO DE LOS SÓLIDOS

- 3.1.- Orden de corto y largo alcance**
- 3.2.- Estructuras cristalinas**
- 3.3.- Puntos, direcciones y planos de una celda unitaria**
- 3.4.- Las Celdas Tridimensionales**
- 3.5.- Puntos, planos y direcciones en una celda unitaria.**
- 3.6.- Sitios intersticiales**
- 3.7.- Cristales iónicos y covalentes**
- 3.8.- Transformaciones alotrópicas o polimórficas**
- 3.9.- Difracción de Rayos-X (ley de Bragg)**

Los materiales al estado sólido pueden ser o no cristalinos.

Aunque puedan obtenerse materiales en forma de monocristales es más común encontrarlos en forma policristalina.

Los cristales que conforman un agregado policristalino se denominan granos.

Los granos pueden ser tan pequeños que es necesario observarlos por un microscopio a 100 y 1000 aumentos. Microestructura.

Cuando la estructura puede distinguirse a simple vista se le llama macroestructura.

La estructura al interior de los granos sigue un patrón de ordenamiento denominado estructura cristalina.

3.1. Orden de Corto y Largo Alcance

Orden de corto alcance.- es el arreglo espacial de los átomos o moléculas que se extiende sólo a los vecinos más cercanos de éstos. A estas estructuras se les denomina como estructuras no cristalinas.

Ejemplos de estas estructuras son los vidrios, geles y recubrimientos por deposición de vapor, Figura 3.1.

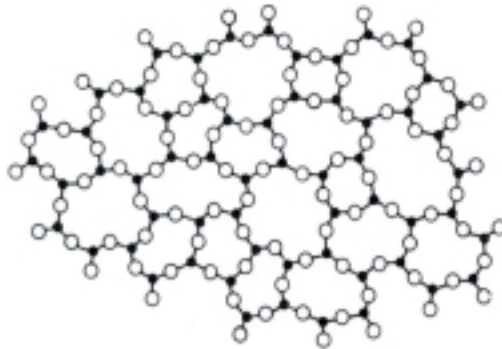


Figura 3.1. Nivel de arreglo atómico en vidrio

Vidrios.- durante la solidificación los átomos no tienen el tiempo suficiente para formar una estructura periódica. Una estructura vítrea puede también obtenerse por solidificación rápida de materiales que normalmente forman estructuras cristalinas. Los vidrios tienen las siguientes características generales:

1. Estructura isotrópica (las propiedades son uniformes en todas direcciones).
2. Son típicamente transparentes, pero pueden formularse para absorber o transmitir ciertas longitudes de onda.
3. Buenos aislantes eléctricos y térmicos.
4. Reblandece antes de fundir, por lo que puede moldearse por sopleo.

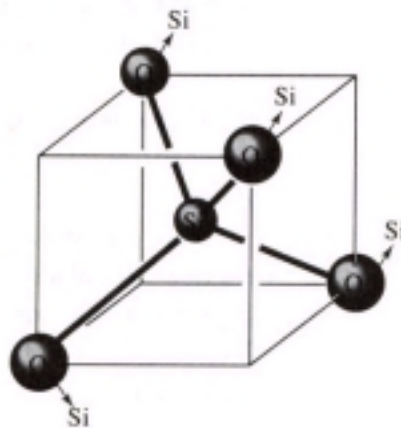


Figura 3.2. Estructura tetraédrica en la sílice

Un ejemplo de estructura vítrea es la sílice (SiO_2) cuya unidad estructural es un tetraedro en el que cuatro átomos de oxígeno se unen de manera covalente con un átomo de silicio. Puesto que los átomos de oxígeno deben formar ángulos de 109.5° para satisfacer los requerimientos de direccionalidad de los enlaces covalentes, se obtiene una estructura con orden de corto alcance.

Dentro de las estructuras vítreas se encuentra un grupo denominado Estructuras Moleculares en el que se ubican los compuestos orgánicos (con enlaces covalentes), donde los más comunes son los hidrocarburos los cuales pueden contener algunos otros elementos o grupos reemplazando a uno o más hidrógenos, como halógenos (Cl y F), hidróxido (OH), acetato, amonio y silicones.

Hidrocarburos.- éstos se clasifican en saturados y no saturados. El incremento del punto de fusión con el peso molecular se debe en parte al decremento de la morbilidad y en mayor grado a los enlaces de Van der Waals entre moléculas. Entre más grande sea la molécula habrá más sitios en donde puedan ocurrir enlaces de Van der Waals. Bajo las condiciones adecuadas los hidrocarburos no saturados pueden romper sus dobles o triples enlaces para formar moléculas más grandes, por ejemplo los polímeros. Esto se denomina reacción de polimerización.

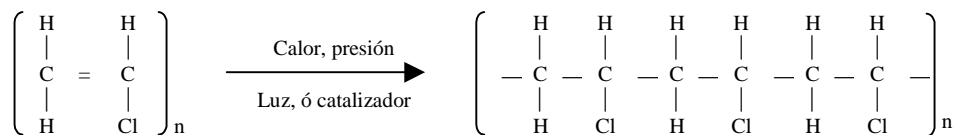
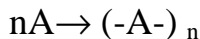
Geles.- sólidos no-cristalinos formados por reacción química en lugar de fusión. Estos materiales son útiles en la unión de cerámicos y metales (al actuar como cementos). Ejemplos de éstos son Si(OH)_4 y $\text{Al(H}_2\text{PO}_4)_3$.

Recubrimientos por Deposición de Vapor.- sólido no-cristalino producido por condensación rápida de un vapor sobre un sustrato frío o por reacción de un gas sobre un sustrato caliente. El vapor puede producirse por bombardeo iónico, evaporación mediante haz de electrones o evaporación térmica. Los recubrimientos así obtenidos por lo general son no-porosos, tienen granos finos y muestran propiedades únicas.

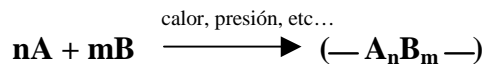
A los materiales con un ordenamiento de corto alcance se denominan comúnmente como materiales amorfos.

Síntesis de polímeros

Polimerización por adición.- el principio de este proceso es la obtención de un monómero (unidad métrica) la cual se une con otra para formar cadenas largas.

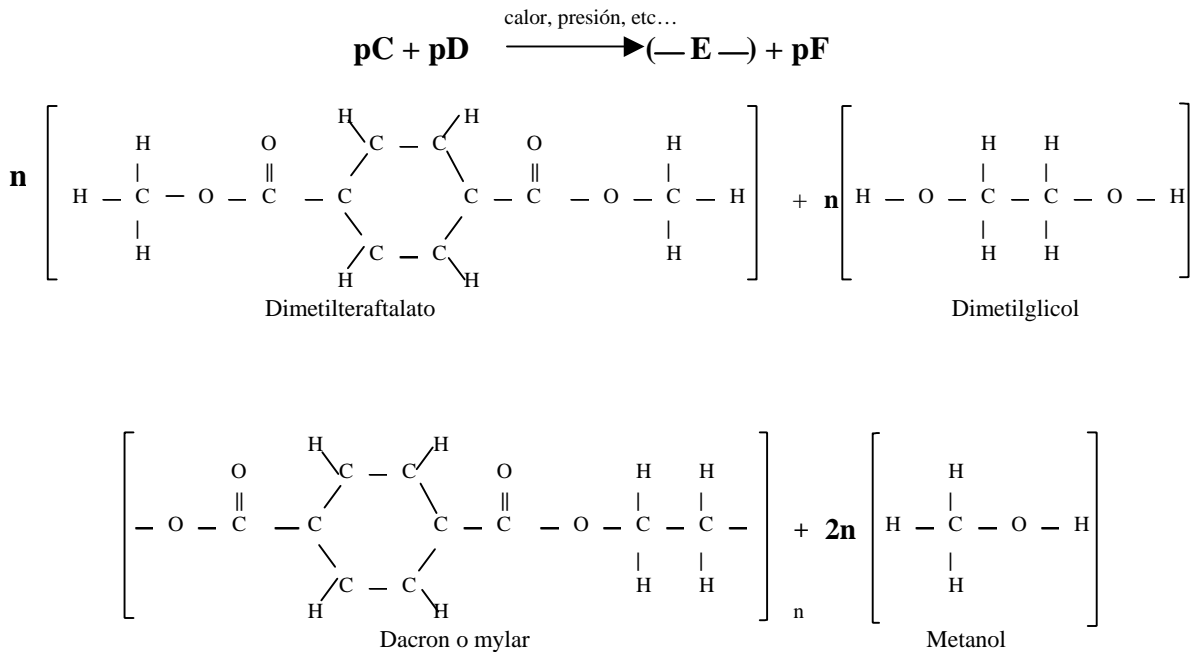


Normalmente la polimerización se da en moléculas idénticas, sin embargo, la polimerización entre moléculas diferentes ocurre, a esto se le llama copolimerización.

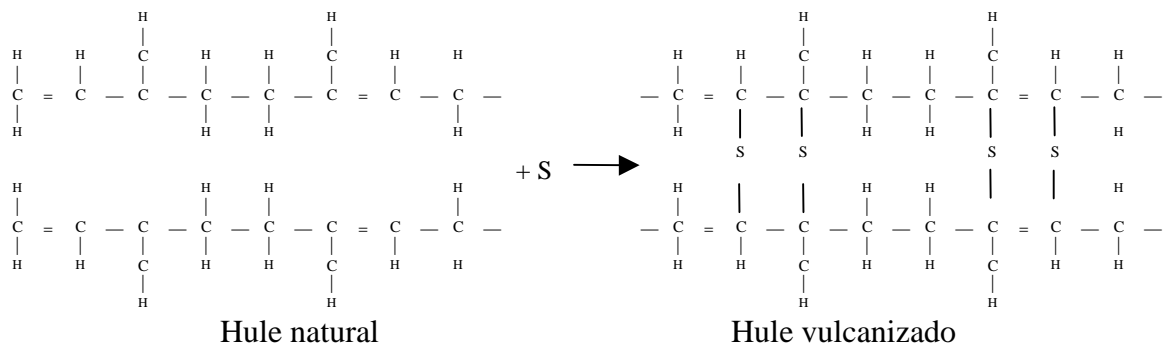


Este tipo de polimerización puede ocurrir si más de un doble enlace está presente (p.ej. la polimerización del butadieno para formar hule no vulcanizado). Los polímeros producidos por adición son generalmente termoplásticos (reciclables).

Polimerización por condensación.- involucra la reacción química de dos moléculas orgánicas diferentes para formar una nueva, acompañada por la formación de un subproducto (agua, alcohol o ácido).



El dacrón es un ejemplo de este proceso. Este sintetiza por la reacción de dimetil tereftalato y etilen glicol, produciendo alcohol metílico como subproducto. La síntesis del fenol-formaldehido (baquelita) es otro ejemplo. La mayoría de los polímeros obtenidos por este proceso son conocidos como resinas termoendurecibles, los cuales tienen mayor resistencia que los termoplásticos, pero son más caros de fabricar.



Las propiedades de los polímeros se ven afectadas por el grado de cristalinidad, el entrelazamiento y la ramificación de las moléculas; estas dos últimas tienen un efecto mayor.

Orden de largo alcance.- es el arreglo espacial de los átomos o moléculas que se extiende por todo el sólido, formando un patrón repetitivo, regular, que resulta en una red. Los materiales pueden diferenciarse entre sí por el tipo de red que posean. El tipo de red de un material depende del tamaño de los átomos o iones, y del tipo de enlace.

Al patrón geométrico que sigue una red de un material se le denomina estructura cristalina, y se define en función de su tamaño, forma y ordenamiento atómico.

3.2. Estructura cristalina de los materiales

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a la regularidad con que los átomos o iones están ordenados uno con respecto al otro. Un material cristalino es aquel en que los átomos se encuentran situados en un arreglo repetitivo o periódico dentro de grandes distancias atómicas; tal como las estructuras solidificadas, los átomos se posicionarán de una manera repetitiva tridimensional en el cual cada átomo está enlazado al átomo vecino más cercano. Todos los metales, muchos cerámicos y algunos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación.

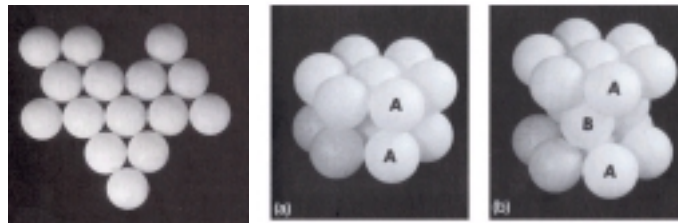
Celda Unitaria.- es el agrupamiento más pequeño de átomos que conserva la geometría de la estructura cristalina, y que al apilarse en unidades repetitivas forma un cristal con dicha estructura.

La estructura cristalina de un sólido depende del tipo de enlace atómico, del tamaño de los átomos (o iones), y la carga eléctrica de los iones en su caso).

Existen siete sistemas cristalinos los cuales se distinguen entre sí por la longitud de sus aristas de la celda (llamados constantes o parámetros de la celda) y los ángulos entre los bordes de ésta. Estos sistemas son: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, rombohédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclínico. La Tabla 1 muestra las relaciones de los parámetros de red.

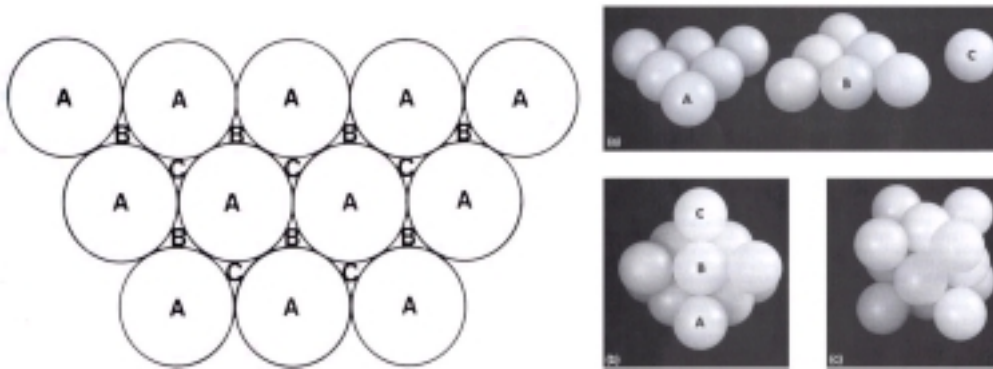
Los diferentes sistemas cristalinos se forman por el apilamiento de capas de átomos siguiendo un patrón particular.

3.2.1. Construcción de cristales ccp y hcp a partir de capas de átomos con un arreglo hexagonal compacto.

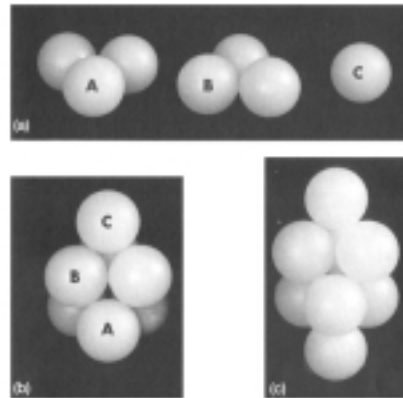


La manera más simple de apilar una capa hexagonal compacta es colocar una sobre de otra, dando como resultado una estructura hexagonal simple. Sin embargo, no existen ejemplos de ésta en la naturaleza, debido a que los átomos de la segunda capa tienden a "deslizarse" hacia los "huecos" o intersticios de la primera capa. Esto está de acuerdo con las consideraciones energéticas de que un empaçado compacto de átomos posee la energía libre más baja.

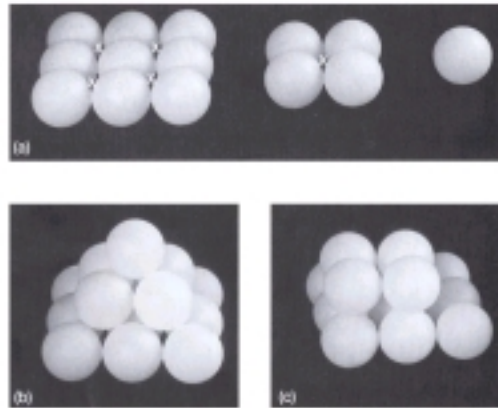
Al colocar una segunda capa compacta sobre los intersticios de la primera, y una tercera sobre los átomos de la primera, de manera que la secuencia resultante es ABAB...., la estructura obtenida es una hexagonal compacta (hcp). En cambio, si la tercer capa se coloca sobre la siguiente línea de intersticios, de manera que la secuencia resultante es ABCABC...., la estructura obtenida es una cúbica compacta (ccp).



Una característica distintiva entre estas dos estructuras es que en la hcp existen "canales" perpendiculares a las capas compactas, mientras que en la ccp esos canales son bloqueados debido a la secuencia de apilamiento.



Un hecho que puede causar confusión es que la estructura ccp puede construirse apilando capas "cuadradas" de átomos, de manera que los átomos de la segunda capa se coloquen sobre los intersticios de la primera y así sucesivamente. Nótese como se forman las capas hexagonales compactas. Si las capas cuadradas se apilaran una exactamente sobre la otra, se formaría la estructura cúbica simple.

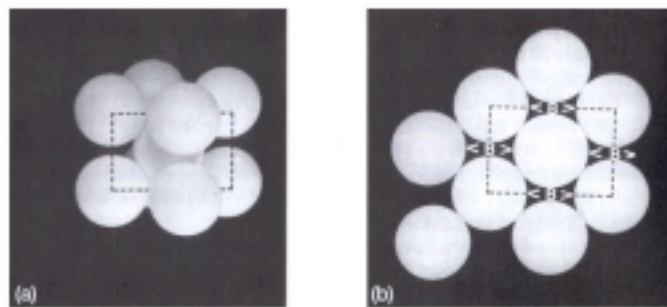


Aunque las estructuras hcp y ccp son la formas más comunes de apilamiento, existen algunos elementos en la naturaleza que presentan una "mezcla" de ambas, por ejemplo el americio que tiene una secuencia repetitiva de cuatro capas ABACABAC....

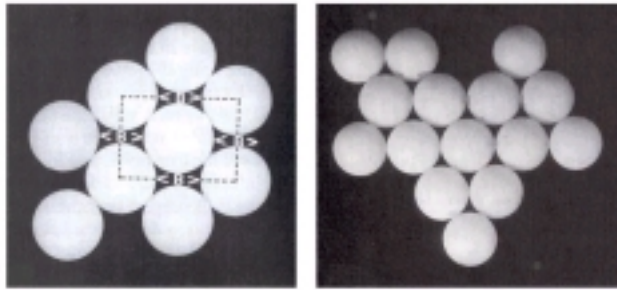
En algunos elementos o compuestos ocurren "errores naturales" en la secuencia de apilamiento durante el desarrollo de un cristal o por la aplicación de esfuerzos o deformaciones. Por ejemplo elementos que tienen una estructura ccp puede mostrar una secuencia apilamiento. ABABC....., que a la vista parece una combinación de las estructuras ccp y hcp.

3.2.2. Construcción de cristales bcc.

Muchos metales poseen esta estructura, la cual no se puede obtener apilando capas hexagonales compactas o cuadradas. En esta caso el átomo del centro de la celda "empuja" hacia afuera los átomos de las esquinas, lo que hace que el plano más compactamente formado sea el que está sobre la diagonal de una cara del cubo.



Si tomamos a este plano como la capa base A, la siguiente capa B se coloca sobre los espacios intersticiales, la tercer capa es similar a la A, por lo que la secuencia resultante es ABAB.... Los espacios intersticiales de estas capas poseen una configuración alargada, lo que presumiblemente ocasionaría que el átomo que se coloca sobre de él, podría deslizarse hacia un lado o hacia el otro, conduciendo a una distorsión de la estructura.



Al comparar el plano más compacto de la estructura bcc con la capa hexagonal compacta de las estructuras ccp y hcp, se puede observar que al cerrar los "huecos" del primero se obtiene un plano hexagonal compacto. Esto indica que las transformaciones bcc « ccp y bcc « hcp pueden ocurrir como resultado de una distorsión de las capas compactas.

3.2.3. Patrones y redes en dos dimensiones

Motivo.- es la unión repetitiva de un patrón.

Celda.- es un arreglo de puntos en el espacio en el cual el ambiente de cada punto es idéntico.

Puntos de celda.- son las intersecciones de las líneas que definen una celda.

Una vez que se construye una celda, ésta se puede clasificar de acuerdo a los elementos de simetría que posea.

3.2.4. Elementos de simetría en dos dimensiones.

- a) Espejo de simetría
- b) Diada (eje de rotación de orden 2)
- c) Triada (eje de rotación de orden 3)
- d) Tetrada (eje de rotación de orden 4)
- e) Hexada (eje de rotación de orden 6)

Todos estos elementos resultan en 10 simetrías o grupos de planos de puntos, llamados así por todos los elementos de simetría que pasan a través de un punto. Estos grupos se etiquetan de acuerdo a los elementos presentes; m por un plano espejo, mm o mm² por dos planos espejo (más una diada) y 2 por una diada), 3 por una triada, 3m por una triada y tres planos espejo y así sucesivamente.

3.2.5. Las 5 celdas planas

El principal criterio para determinar el tipo de celda plana es que la celda por sí misma debe poseer la simetría del motivo; puede poseer más pero no menos.

En la práctica la mejor decisión para definir una celda es que ésta debe ser lo más pequeña posible (o primitiva, p), la cual no contenga puntos de celda dentro de ella. Aunque algunas veces se prefiere a aquellas cuyos ángulos entre ejes sean de 90° a pesar de que sean de un tamaño mayor.

Existe otro elemento de simetría llamado línea de deslizamiento g, la cual es parecida al plano de simetría solo que la simetría se logra si parte de celda se desliza una con respecto de la otra un medio de la unidad del espaciamiento de la celda.

La combinación de todos los elementos de simetría dan como resultado 17 grupos planos de simetría

3.2.6. Las 14 celdas tridimensionales

Redes de Bravais.- son las diferentes opciones disponibles para el apilamiento de átomos en forma de celdas unitarias derivadas de los siete sistemas cristalinos. Por ejemplo, existen tres opciones para la celda cúbica, 1) átomos en las esquinas del cubo, 2) un átomo adicional en el centro del cubo, y 3) un átomo adicional en cada cara del cubo.

En el caso de redes tridimensionales existen elementos de simetría adicionales:

a) Punto de simetría.- el que permite describir la simetría de un arreglo tridimensional, siendo éstos: *centro de simetría, planos espejo y ejes de inversión*.

b) Elementos de simetría de translación.- los cuales se requieren (como las líneas de deslizamiento en dos dimensiones) para describir todos los patrones posibles que surgen de la combinación de motivos de diferentes simetrías con sus celdas apropiadas. Estos elementos son: *planos de deslizamiento y ejes helicoidales*.

La aplicación y permutación de todos los elementos de simetría en 3D resulta en 230 grupos espaciales en lugar de 17 en 2D.

	2D	3D
Grupos espaciales	15	230
Celdas	5	14
Grupos puntuales de simetría	10	32

Las redes de Bravais propuestas pueden provocar confusión debido al patrón que sigue el motivo en la celda.

Las celdas unitarias simplemente representan maneras arbitrarias pero convenientes de unir los puntos de una red.

Al comparar las tres celdas cúbicas nos podemos dar cuenta que la celda P sólo contiene un átomo por celda, mientras que la I contiene 2 y la F contiene 4. Si la definición de celda primitiva (P) dice que ésta debe contener 1 punto (o átomo) por celda, las celdas I y F no son primitivas, pero, sin embargo se pueden definir celdas primitivas dentro de éstas las cuales son rombohedrales con aristas iguales pero ángulos entre aristas de 109.47 y 60 °, respectivamente. La no utilización de estas celdas se debe a que son no ortogonales y porque no revelan la simetría cúbica.

Una manera alternativa de visualizar la relación entre la celda rombohedral y las cúbicas, es mediante el ángulo entre ejes resultante del apilamiento de capas hexagonales, el que puede ser 90, 60 o 109.47°.

Por otra parte, las redes de Bravais pueden asumirse como el resultado del apilamiento de "capas" de las cinco celdas planas. Por ejemplo, las celdas cúbica y tetragonal estarían basadas en el apilamiento de celdas cuadradas; la ortorombica P e I resultarían del apilamiento de celdas rectangulares.

La diferencia principal entre la celda hexagonal (P) y la rombohedral es la secuencia de apilamiento de las capas compactas, de manera similar que entre la ccp y hcp.

Al comparar las celdas ortorhombicas con las tetragonales, ¿por qué hay cuatro celdas ortorhombicas P, C, I y F y sólo dos tetragonales P e I?, o ¿por qué no hay tetragonal C y F?

3.2.7. Simetría de las 14 redes de Bravais

Los elementos utilizados en dos dimensiones aplican para el caso de tres, pero con las siguientes consideraciones:

- 1) Las líneas espejo se convierten en planos espejo.
- 2) Los ejes de simetría son los mismos, pero con la complicación de que en 3D pueden haber varios ejes pasando a través de la celda.

Por ejemplo un cubo tiene 9 planos espejo, 3 tetradas, 4 triadas y 6 diadas. Esta "colección" de elementos de simetría es llamado grupo puntual de simetría del cubo porque todos ellos pasan a través del punto central de éste.

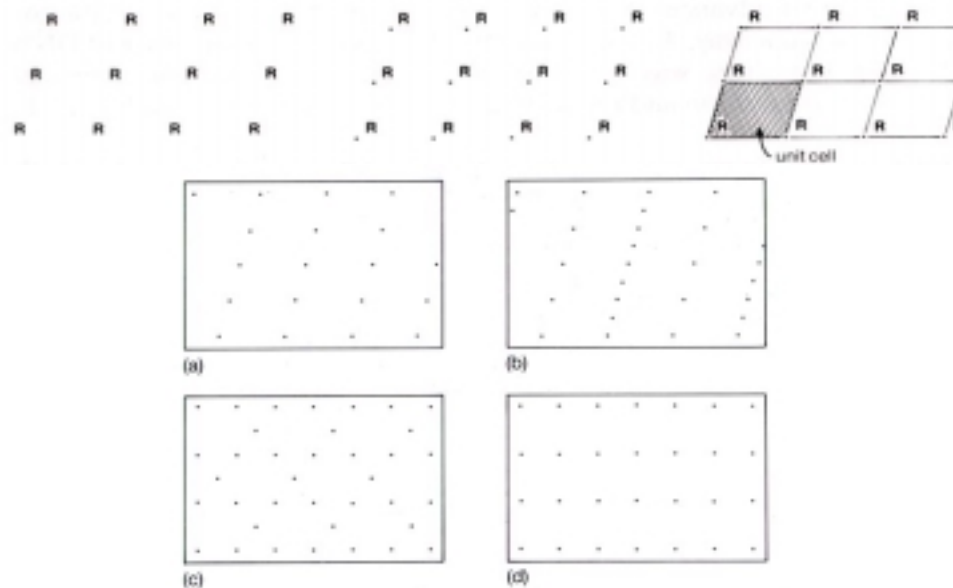
El puntual de simetría de una celda es independiente si las éstas son centradas o no. Por lo que las redes de Bravais están agrupadas en 7 sistemas cristalinos.

Sin embargo, existe una complicación con la celda hexagonal. Cristales que poseen simetría hexagonal, como el cuarzo, presentan una triada, por lo que dicho sistema se determina como trigonal (que incluye las celdas de Bravais hexagonal y rombohedral).

El único sistema que no posee ejes o planos de simetría es el triclínico, el que sólo posee centro de simetría.

3.3. -Puntos, planos y direcciones en una celda unitaria.

Puesto que la celda unitaria es la representación más simple de la estructura de un cristal, ésta es usada como la base para la definición de planos y direcciones dentro de un cristal.



3.3.1. Elementos de simetría en dos dimensiones.

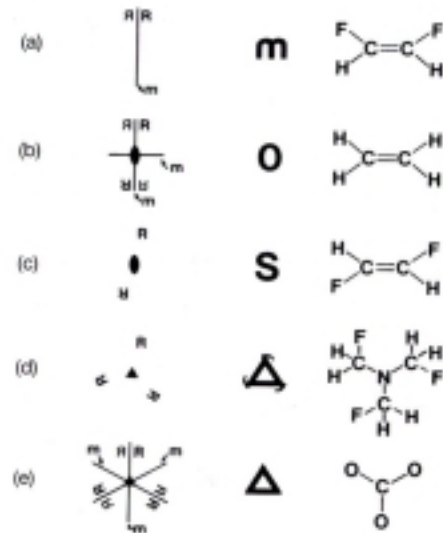
a) Espejo de simetría (línea de simetría)

b) Diada (eje de rotación de orden 2)

c) Triada (eje de rotación de orden 3)

d) Tetrada (eje de rotación de orden 4)

e) Hexada (eje de rotación de orden 6)

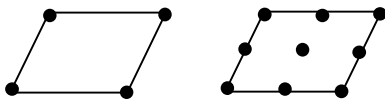


Nota: 10 grupos puntuales de simetría (planos), llamados así por todos los elementos de simetría que pasan a través de un punto.

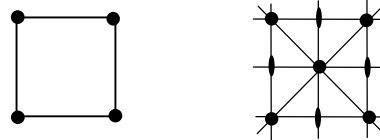
Plano.- se designa por medio de símbolos llamados índices de Miller (hkl). Donde hkl son el inverso de las intersecciones del plano con los ejes x , y , z . Los planos se denotan mediante los índices dentro de paréntesis redondos, mientras que para una familia de planos se utiliza corchetes $\{hkl\}$.

3.3.2. Las 5 celdas planas

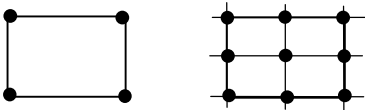
Una celda plana debe poseer la simetría del motivo; puede poseer más pero no menos.



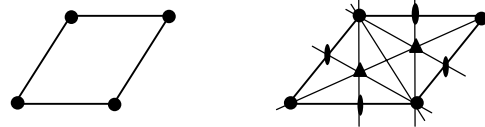
La red-p oblicua



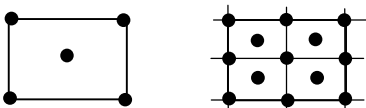
La red-p cuadrada



La red-p rectangular

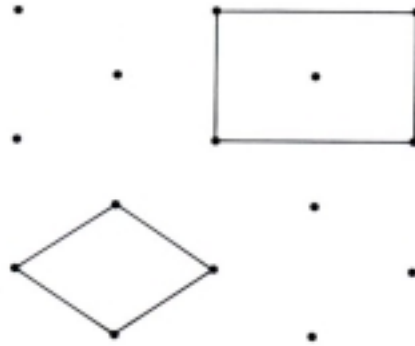


La red-p hexagonal

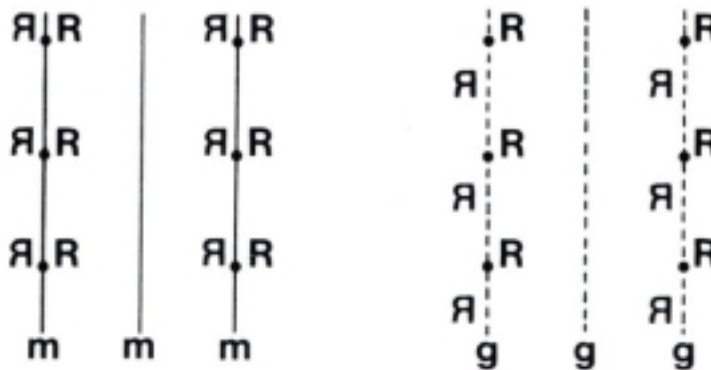


La red-c rectangular

La celda se define como el grupo de motivos más pequeña posible (primitiva, p), que no contenga motivos dentro de ella.



A veces se prefiere definir una cuyo ángulo entre ejes sea de 90° , a pesar de que sean de un tamaño mayor.

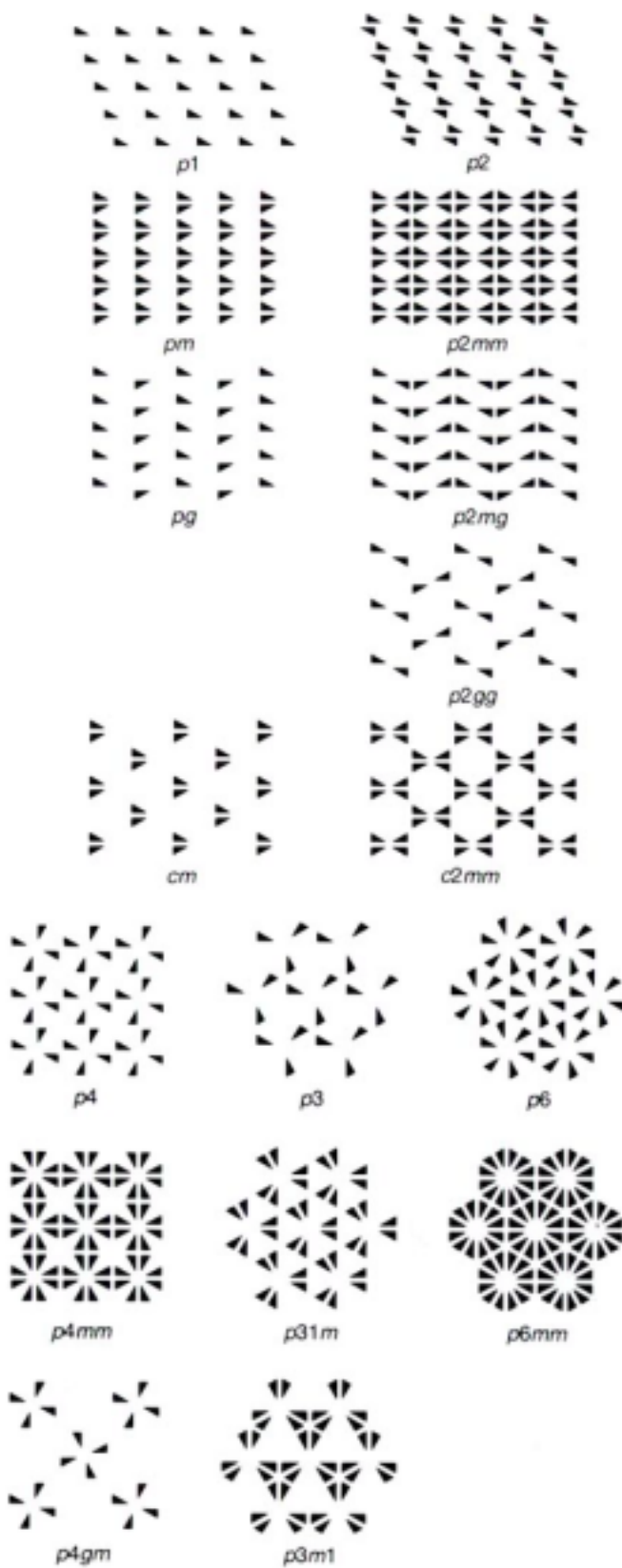


Otro elemento de simetría es la *línea de deslizamiento* g , que se parece al *línea de simetría*. La simetría se logra si parte de la celda se desliza una con respecto de la otra un medio de la unidad del espaciamiento.

La combinación de todos los elementos de simetría dan como resultado 17 grupos planos de simetría.

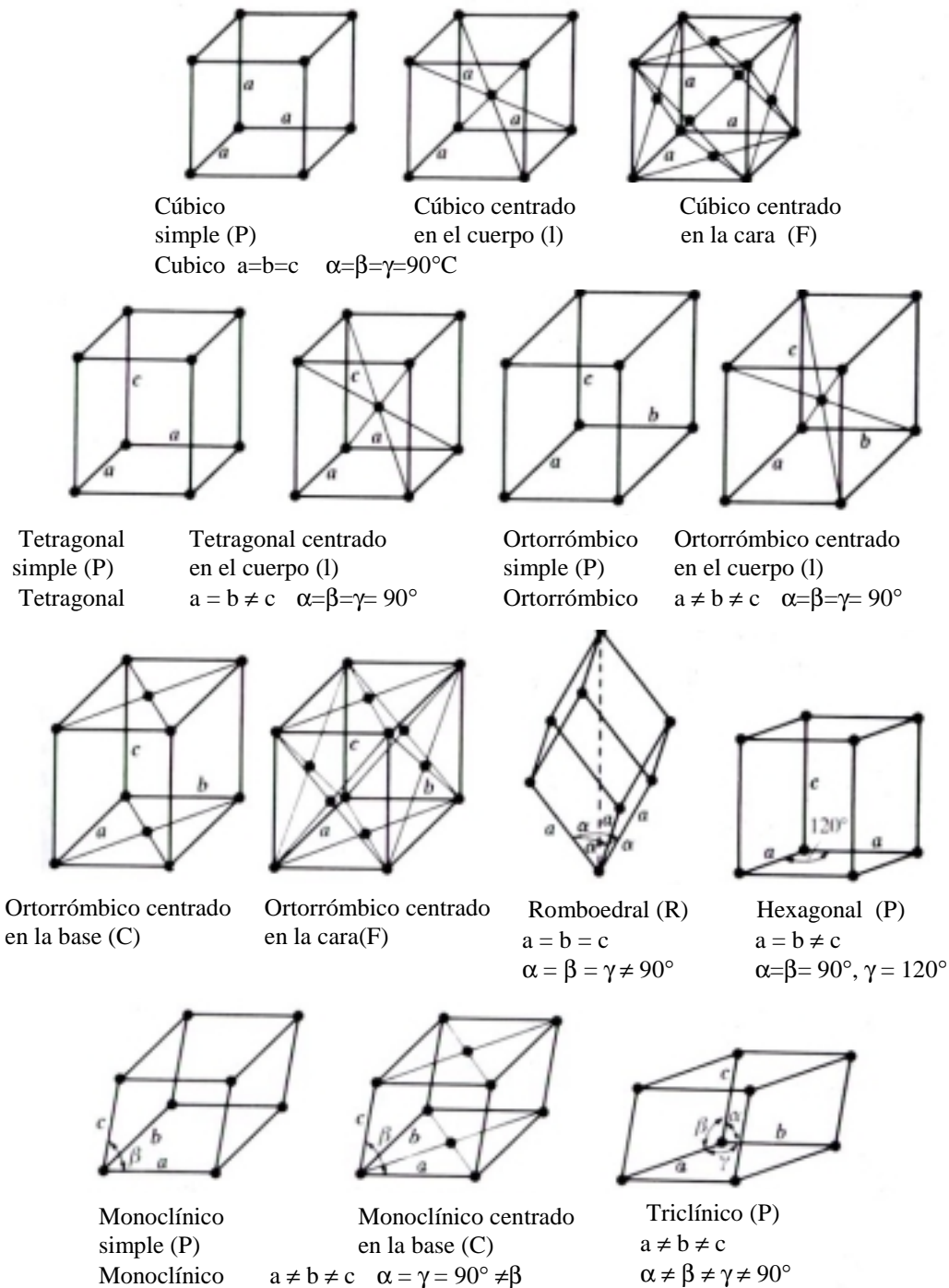
Estos grupos se etiquetan de acuerdo a los elementos presentes; m por un plano espejo, mm o $mm2$ por dos planos espejo y 2 por una diada (en su caso 3 por una triada), $3m$ por una triada y tres planos espejo y así sucesivamente.

Direcciones.- se denota por las coordenadas dentro de parentesis cuadrados $[hkl]$. Las coordenadas resultan del unir el origen de la celda a una esquina o punto de la celda unitaria. La notación se hace de la combinación de los enteros más pequeños en lugar de las distancias reales, p.ej. $[222]$ se denota como $[111]$. En el caso de que las coordenadas sean $1/2, 1/2, 1$, hay que multiplicar por 2 para obtener $[112]$.



3.4. Las Celdas Tridimensionales

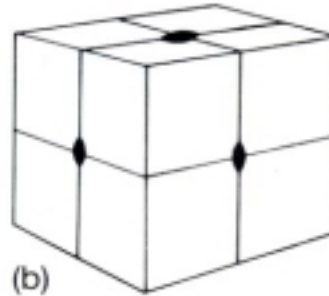
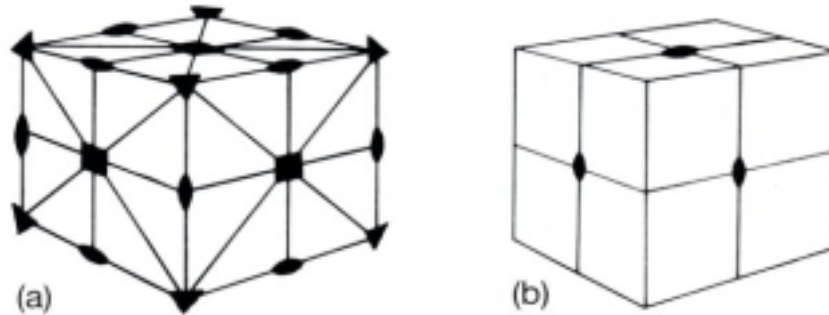
3.4.1 Redes de Bravais.- son las diferentes opciones disponibles para el apilamiento de átomos en forma de celdas unitarias derivadas de los siete sistemas cristalinos. Por ejemplo, existen tres opciones para la celda cúbica, 1) átomos en las esquinas del cubo, 2) un átomo adicional en el centro del cubo, y 3) un átomo adicional en cada cara del cubo.



En el caso de redes tridimensionales existen elementos de simetría adicionales:

a) Punto de simetría.- el que permite describir la simetría de un arreglo tridimensional, siendo éstos: centro de simetría, planos espejo y ejes de inversión.

b) Elementos de simetría de translación.- los cuales se requieren (como las líneas de deslizamiento en dos dimensiones) para describir todos los patrones posibles que surgen de la combinación de motivos de diferentes simetrías con sus celdas apropiadas. Estos elementos son: planos de deslizamiento y ejes helicoidales.

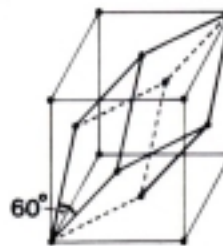
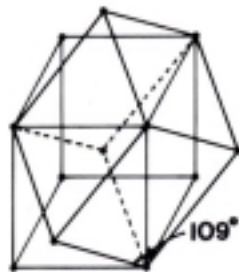


La aplicación y permutación de todos los elementos de simetría en 3D resulta en 230 grupos espaciales en lugar de 17 en 2D.

Las redes de Bravais propuestas pueden provocar confusión debido al patrón que sigue el motivo en la celda.

Las celdas unitarias simplemente representan maneras arbitrarias pero convenientes de unir los puntos de una red.

Al comparar las tres celdas cúbicas nos podemos dar cuenta que la celda P sólo contiene un átomo por celda, mientras que la I contiene 2 y la F contiene 4. Si la definición de celda primitiva (P) dice que ésta debe contener 1 punto (o átomo) por celda, las celdas I y F no son primitivas, pero, sin embargo se pueden definir celdas primitivas dentro de éstas las cuales son rombohedrales con aristas iguales pero ángulos entre aristas de 109.47° y 60° , respectivamente. La no utilización de estas celdas se debe a que son no ortogonales y porque no revelan la simetría cúbica.

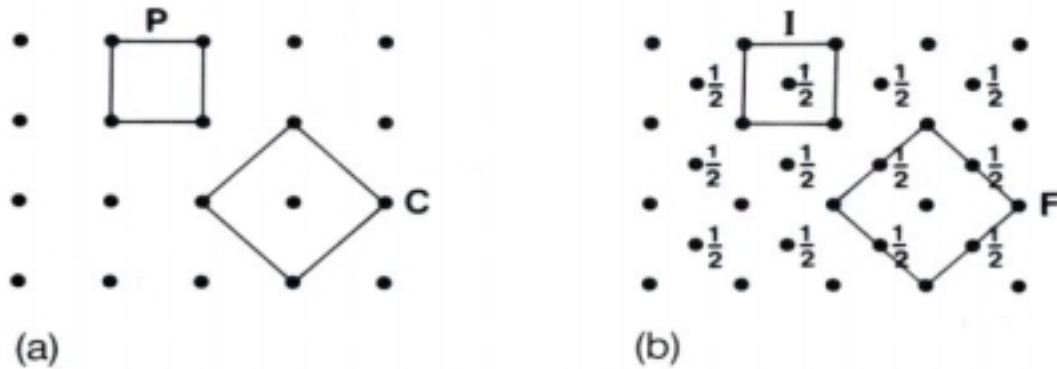


Una manera alternativa de visualizar la relación entre la celda rombohedral y las cúbicas, es mediante el ángulo entre ejes resultante del apilamiento de capas hexagonales, el que puede ser 90, 60 o 109.47°.

Por otra parte, las redes de Bravais pueden asumirse como el resultado del apilamiento de "capas" de las cinco celdas planas. Por ejemplo, las celdas cúbica y tetragonal estarían basadas en el apilamiento de celdas cuadradas; la ortorombica P e I resultarían del apilamiento de celdas rectangulares.

La diferencia principal entre la celda hexagonal (P) y la rombohedral es la secuencia de apilamiento de las capas compactas, de manera similar que entre la ccp y hcp.

Ejercicio



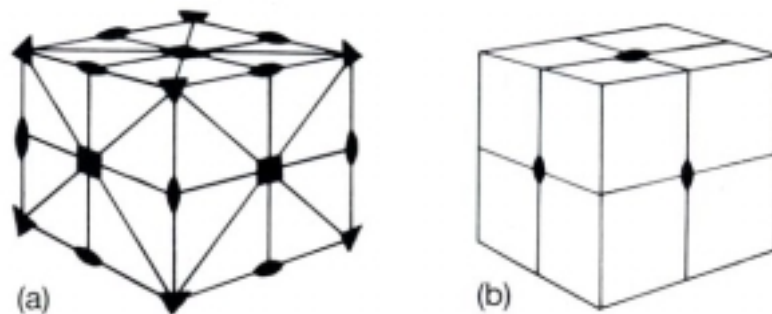
Al comparar las celdas ortorhombicas con las tetragonales, ¿por qué hay cuatro celdas ortorhombicas P, C, I y F y sólo dos tetragonales P e I?, o ¿por qué no hay tetragonal C y F?.

3.4.2 Simetría de las 14 redes de Bravais

Los elementos utilizados en dos dimensiones aplican para el caso de tres, pero con las siguientes consideraciones:

- 1) Las líneas espejo se convierten en planos espejo.
- 2) Los ejes de simetría son los mismos, pero con la complicación de que en 3D pueden haber varios ejes pasando a través de la celda.

Por ejemplo un cubo tiene 9 planos espejo, 3 tetradas, 4 triadas y 6 diadas. Esta "colección" de elementos de simetría es llamada **grupo puntual de simetría** del cubo porque todos ellos pasan a través del punto central de éste.



El puntual de simetría de una celda es independiente si las éstas son centradas o no. Por lo que las redes de Bravais están agrupadas en 7 sistemas cristalinos.

The seven crystal systems, their corresponding Bravais lattices and symmetries

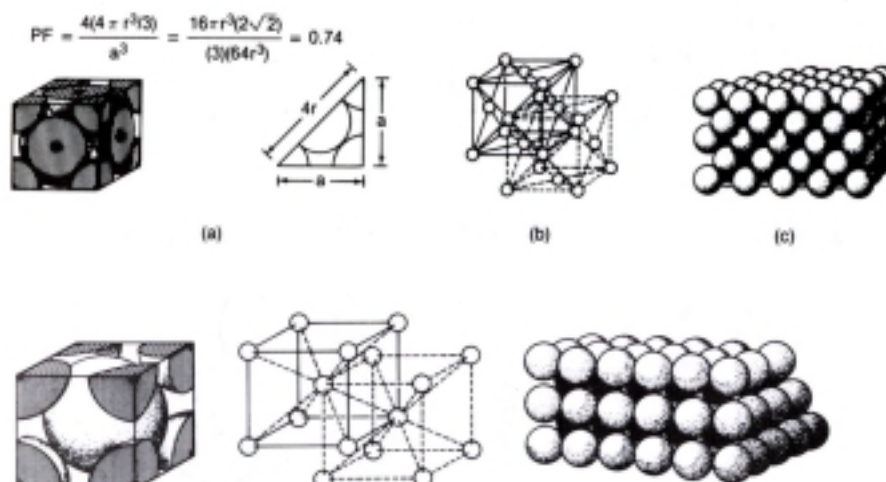
System	Bravais lattices	Axial lengths and angles	Characteristic (minimum) symmetry
Cubic	$P I F$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 triads equally inclined at 109.47°
Tetragonal	$P I$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 rotation tetrad or inversion tetrad
Orthorhombic	$P I C F$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 diads equally inclined at 90°
Trigonal	$\begin{bmatrix} P \\ P \\ P \\ R \end{bmatrix}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 rotation triad or inversion triad (= triad + centre of symmetry)
Hexagonal	$\begin{bmatrix} P \\ P \\ P \\ P \\ R \end{bmatrix}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 rotation hexad or inversion hexad (= triad + perp. mirror plane)
Monoclinic	$P C$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta > 90^\circ$	1 rotation diad or inversion diad (= mirror plane)
Triclinic	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	None

*Centred point group.

Sin embargo, existe una complicación con la celda hexagonal. Cristales que poseen simetría hexagonal, como el cuarzo, presentan una triada, por lo que dicho sistema se determina como trigonal (que incluye las celdas de Bravais hexagonal y rombohedral). El único sistema que no posee ejes o planos de simetría es el triclinico, el que sólo posee centro de simetría.

3.4.3 Contenido atómico.-contenido de los átomos por celda unitaria

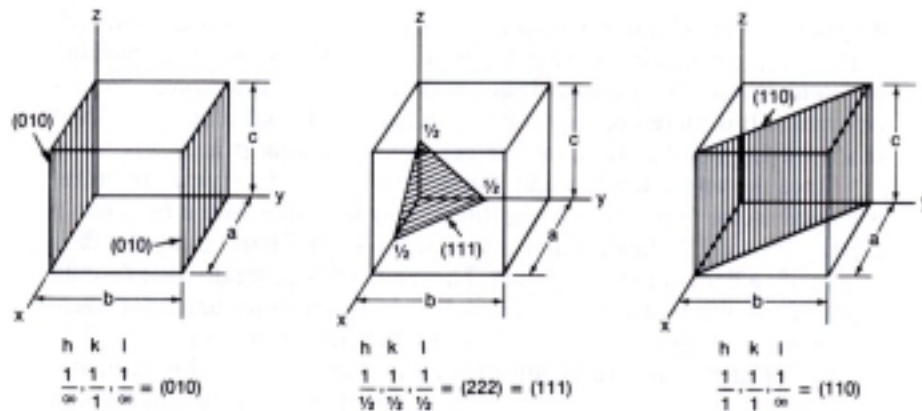
- Cubica P contiene 1 átomo
- Cubica I contiene 2 átomos
- Cubica F contiene 4 átomos



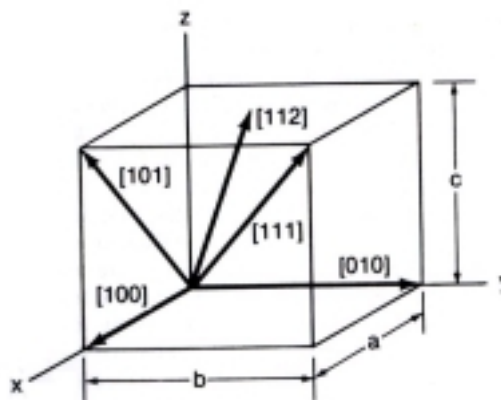
3.5. Punto, planos y direcciones en una celda unitaria

Puesto que la celda unitaria es la representación más simple de la estructura de un cristal, ésta es usada como la base para la definición de planos y direcciones dentro de un cristal.

Plano.- se designa por medio de símbolos llamados índices de Miller (hkl). Donde hkl son el inverso de las intersecciones del plano con los ejes x, y, z. Los planos se denotan mediante los índices dentro de paréntesis redondos, mientras que para una familia de planos se utiliza corchetes {hkl}.



Direcciones.- se denota por las coordenadas dentro de paréntesis cuadrados [hkl]. Las coordenadas resultan del unir el origen de la celda a una esquina o punto de la celda unitaria. La notación se hace de la combinación de los enteros más pequeños en lugar de las distancias reales, p.ej. [222] se denota como [111]. En el caso de que las coordenadas sean $1/2, 1/2, 1$, hay que multiplicar por 2 para obtener [112].



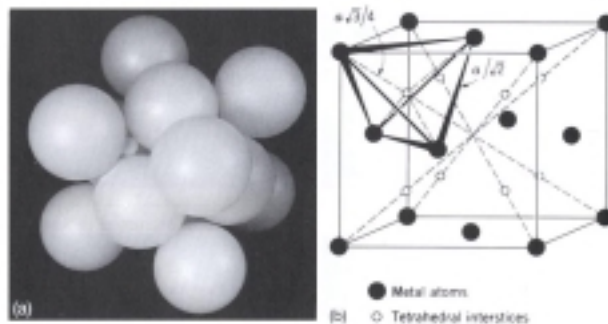
3.6. Sitios intersticiales

Como se vió anteriormente la secuencia de apilamiento de átomos sirve para definir la estructura cristalina de un material, sin embargo, puede ser útil para definir la estructura de compuestos de tiene dos o más elementos. En particular, en compuestos en los que uno de los átomos o iones son relativamente "pequeños".

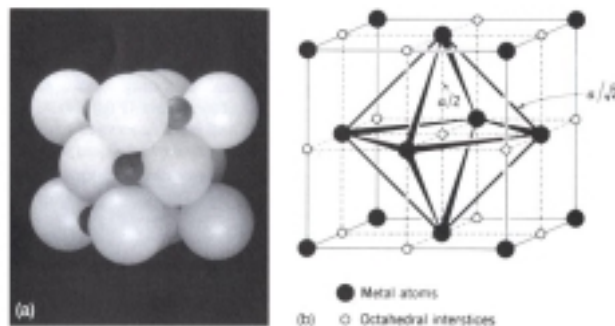
Las diferentes estructuras de los compuestos dependen del número y tamaño de los sitios intersticiales que pueden estar presentes en cualquier estructura cristalina.

En una estructura ccp existen dos tipos y tamaños de intersticios: **tetrahédrico y octahédrico**.

La relación de radios para el intersticio tetrahédrico es 0.225

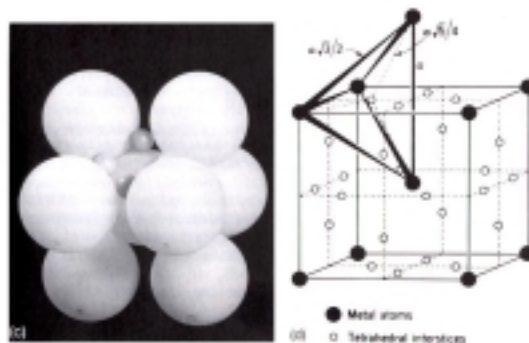


y para el octahédrico 0.414.

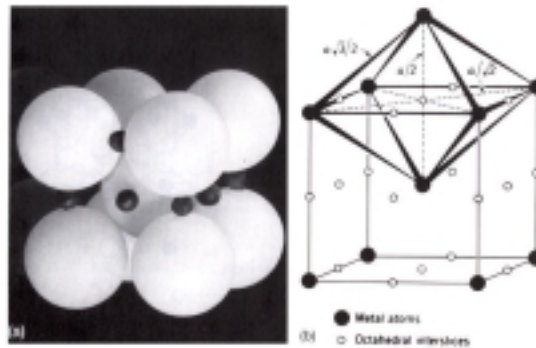


En una estructura BCC existen dos tipos y tamaños de intersticios: **tetrahédricos y octahédricos**.

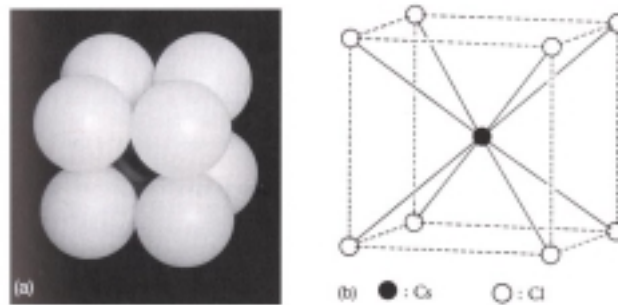
La relación de radios para el intersticio tetrahédrico es 0.154



La relación de radios para el intersticio octahédrico es 0.291



En una estructura cúbica simple sólo existe un intersticio en el centro del cubo, por lo que a este sitio se le llama intersticio cúbico. La relación de radios para este intersticio es 0.732.



3.7. Cristales iónicos y covalentes.

Cristales iónicos.- formados por aniones y cationes de tal manera que la neutralidad electrostática se mantiene y cada átomo logra su estabilidad.

La estructura cristalina está determinada por el número de átomos de cada elemento requeridos para lograr la neutralidad eléctrica y el empaquetamiento optimo basado en el tamaño relativo de los iones.

El tamaño de ión se denomina radio iónico y depende en cierto grado de los iones que lo rodean.

El tamaño relativo de los iones puede ser una buena referencia para determinar el número de coordinación (número de vecinos más cercanos) más probable de éstos dentro de la red. Para el caso de aleaciones binarias:

$$A/X = 0.155 - 0.225 [n] = 3$$

$$A/X = 0.225 - 0.414 [n] = 4$$

$$A/X = 0.414 - 0.732 [n] = 6$$

$$A/X > 0.732 [n] = 6 \text{ o } 8$$

Una manera simple de calcular el número de coordinación de alguno de los iones es mediante la expresión:

$$[V_c]/(CN)_c = [V_a]/(CN)_a$$

a, la cual surge de la condición de mantener la neutralidad eléctrica.

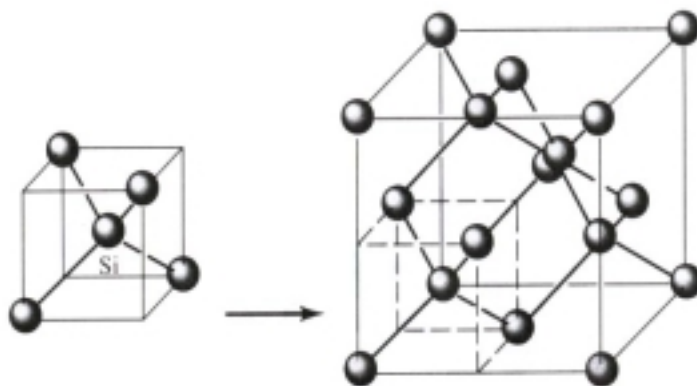
La mayoría de los cristales iónicos tiene estructuras compactas.

El enlace iónico esta asociado con los electrones del orbital s (el cual tiene una distribución de probabilidad esférica), por lo que sería un enlace no direccional si fuera puramente iónico. Sin embargo, hay una tendencia hacia una concentración de electrones entre los centros de los átomos, lo que produce cierto grado de carácter no-iónico, lo que causa desviaciones en los número de coordinación esperados.

En el caso de compuestos ternarios el estudio de las estructuras cristalinas se vuelve bastante complejo.

Cristales covalentes.- por lo general son estructuras complejas que satisfacen las restricciones direccionales impuestas por los enlaces covalentes.

La estructura cristalina más importante de los cristales covalentes es la cúbica de diamante, la que se presenta en el Si, Ge y C.



En un cristal de Si cada átomo está unido a otros cuatro para formar un tetraedro. El apilamiento de grupos tetrahédricos resulta en un cubo "grande", el cual contiene ocho cubos del mismo tamaño que los "cubos tetrahédricos", sin embargo, solo cuatro de éstos contienen tetrahedros. El cubo "grande" es la celda unitaria de la cúbica diamante, la cual se define como una celda fcc con cuatro átomos en sitios tetrahédricos

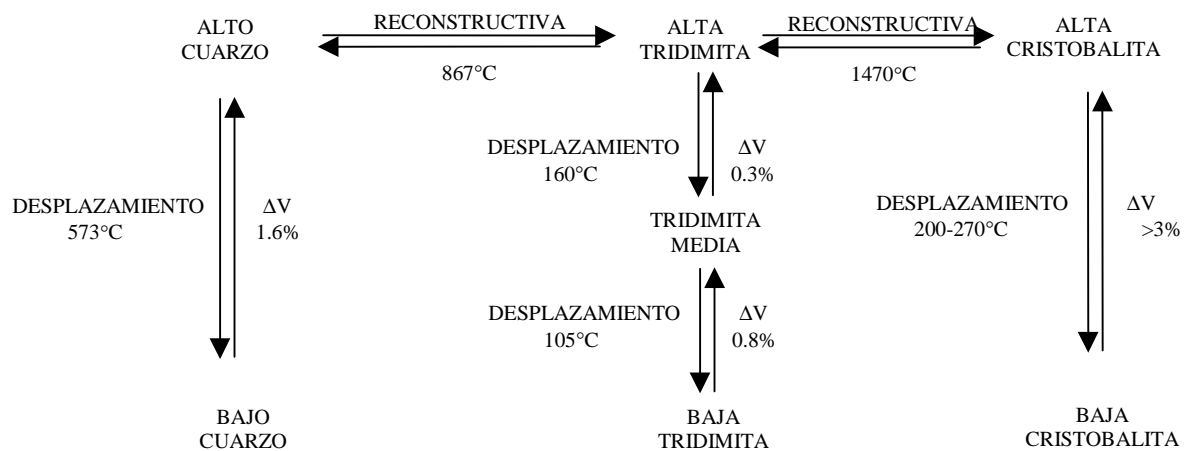
Un caso particular de importancia es la sílice cristalina, en la cual los enlaces son en parte iónicos y en parte covalentes. El número de coordinación es 4, por lo que se forman tetrahedros los cuales se pueden agrupar para formar la b-cristobalita, la que es una celda fcc.

3.8. Transformaciones alotrópicas o polimórficas

Conforme la presión y la temperatura cambian, la distancia interatómica y el nivel de vibración cambian, de tal manera que una estructura deja de ser estable bajo estas nuevas condiciones produciéndose un cambio. Este cambio es denominado *transformación alotrópica o polimórfica*.

El término alotropía se reserva a elementos puros, mientras que polimorfismo se utiliza preferentemente cuando nos referimos a compuestos.

Existen dos tipos de transformación polimórfica, por desplazamiento y reconstructiva.



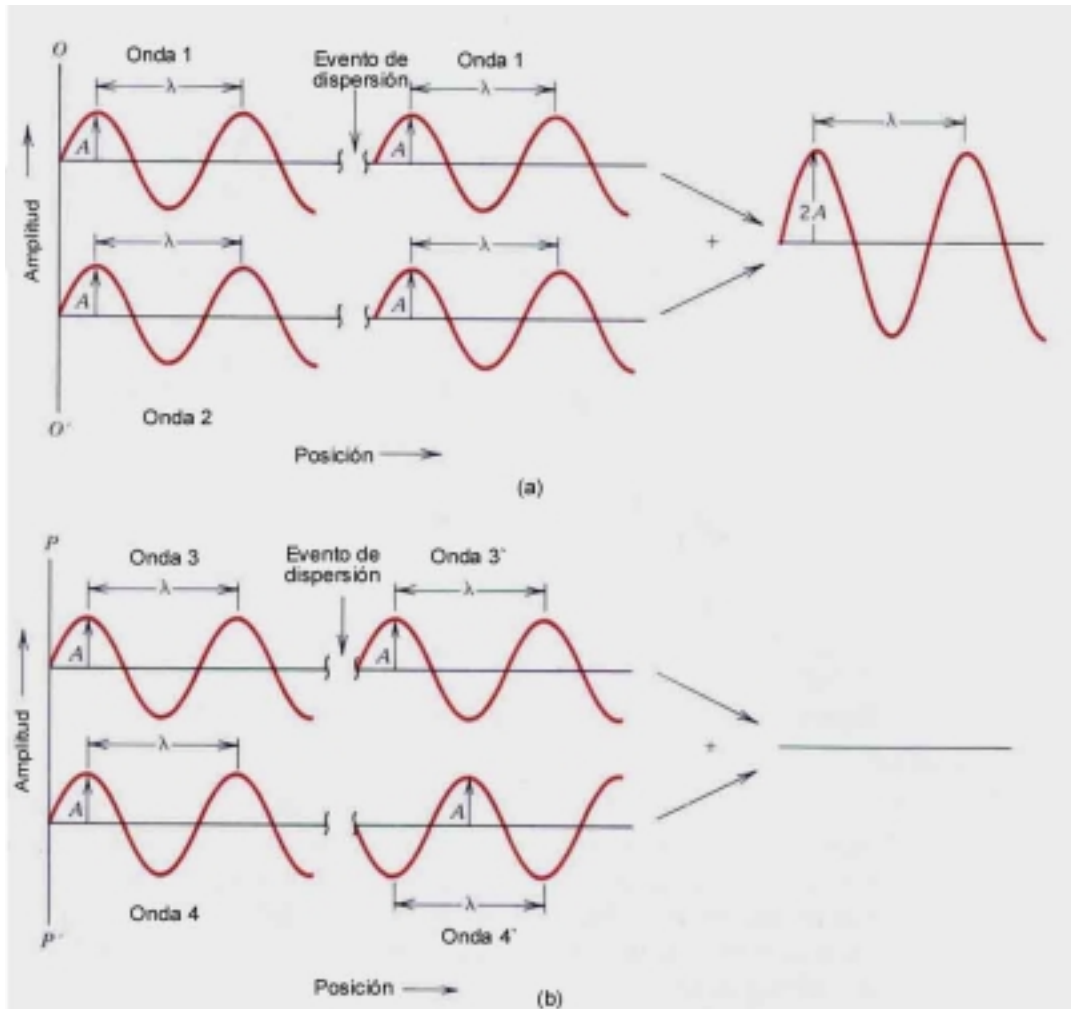
En la primera no hay ruptura de enlaces pero si una distorsión de la estructura debido al cambio del ángulo entre enlaces. Un posible inconveniente de esta transformación son los grandes cambios de volumen asociados. La transformación martensítica en metales es un ejemplo de esta transformación. En el segundo tipo una estructura nueva se forma después de la ruptura de los enlaces originales. La energía requerida para la transformación reconstructiva es mayor que para la transformación por desplazamiento, por lo que será más lenta. Su aprovechamiento se da en la retención a temperatura ambiente de fases que sólo son estables a altas temperaturas, mediante un enfriamiento rápido. En la fabricación de ladrillos de sílica se adiciona CaO o CaCO_3 como fundente para disolver el cuarzo y precipitarlo como tridymita, la cual sufre mucho menos contracción durante la transformación, por lo que disminuye la tendencia a la fractura o debilitamiento.

3.9. Difracción de Rayos-X (ley de Bragg)

Históricamente mucho del entendimiento que tenemos de los arreglos atómicos y moleculares en los sólidos han sido resultado de investigaciones mediante rayos-X.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espaciados regularmente, tal que son (1) capaces de dispersar la onda, y (2) que los espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda. Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por obstáculos.

Considerando las ondas 1 y 2 de la siguiente figura, las cuales tienen la misma longitud de onda (λ) y están sobre el mismo plano O-O', y suponiendo que ambas ondas son dispersadas de tal manera que siguen diferentes trayectorias. La relación de fase entre las ondas dispersadas, dependen de la diferencia del patrón de longitud del camino recorrido. Una posibilidad es que esta diferencia de longitud del camino recorrido sea un número integral de longitudes de onda. Como se nota en la Figura (a), estas ondas dispersadas (ahora denotadas 1' y 2') están en fase. Se dice que se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) y, cuando las amplitudes son añadidas, la onda resultante se intensifica como se muestra en la parte derecha de la figura. Esta es una manifestación de **difracción**, y la referimos como un rayo difractado compuesto de un gran número de ondas dispersadas, que se refuerzan unas con otras.

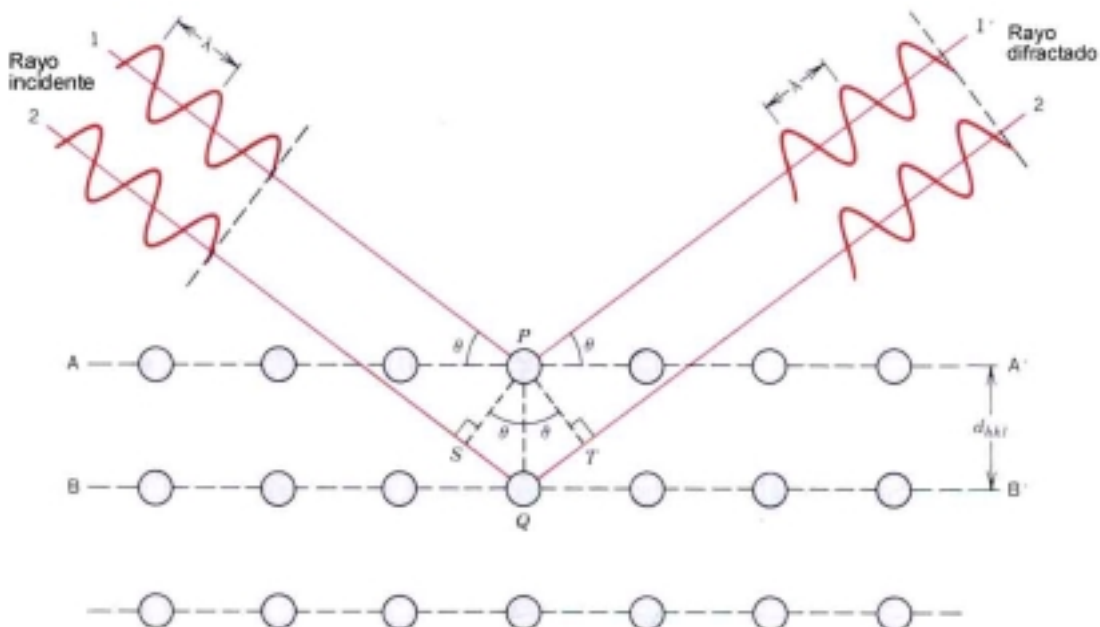


(a) Demostración de como dos ondas (1 y 2) que tienen la misma longitud de onda y que están en fase después del evento de dispersión (1' y 2') interfieren constructivamente una con la otra. (b) Demostración de como dos ondas (3 y 4) que tienen la misma longitud de onda y que llegan a estar fuera de fase después del evento de dispersión (3' y 4'), interfieren destructivamente una con la otra.

Otras relaciones de fase son posibles entre las ondas dispersadas que no resultan en un reforzamiento mutuo. La otra situación extrema se demuestra en la Figura (b), donde la diferencia de las longitudes de los caminos recorridos después de la dispersión es un número integral de la mitad de la longitud de onda. Las ondas dispersadas están fuera de fase esto es, se cancelan las amplitudes correspondientes o se anulan una a la otra, interfieren destructivamente (p.ej. la onda resultante tiene una amplitud cero), como se indica en el lado derecho de la Figura. Es claro que una relación de fase intermedias entre estos dos casos extremos es posible, dando como resultado un reforzamiento parcial.

La ley de Bragg: Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz. Consideremos ahora las condiciones necesarias para la difracción de rayos-X por un arreglo periódico de átomos. Si se tienen dos planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la siguiente Figura, que poseen los mismos índices de Miller h,k y l , y están separados por la distancia interplanar d_{hkl} . Asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2), son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' (p.ej., $SQ + QT$) es igual a un número n , de longitudes de onda. Esta es la condición de difracción:

$$n\lambda = \overline{S} \overline{Q} + \overline{Q} \overline{T}$$



Difracción de rayos-X por los planos de átomos A-A' y B-B'

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación (conocida como la Ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas sea un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$(SQ + \overline{QT}) = n\lambda = (d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta) = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Cuando esta condición no se cumple, se obtiene interferencia destructiva.

La difracción de rayos-X de cristales cúbicos está condicionada de la siguiente manera:

- a) cúbica P.- todos los planos difractan
- b) cúbica F.- los índices hkl son todos pares o impares
- c) cúbica I.- la suma de los índices hkl sea un número par

$$F = \sum_{i=1}^N f_i \exp \left(-2 \pi i (x_i h + y_i k + z_i l) \right)$$

Técnicas de difracción.

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestos a una radiación-X monocromática. Cada partícula de polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la siguiente Figura. Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador n de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

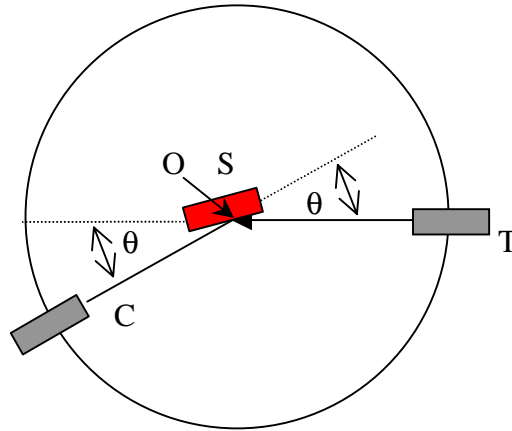
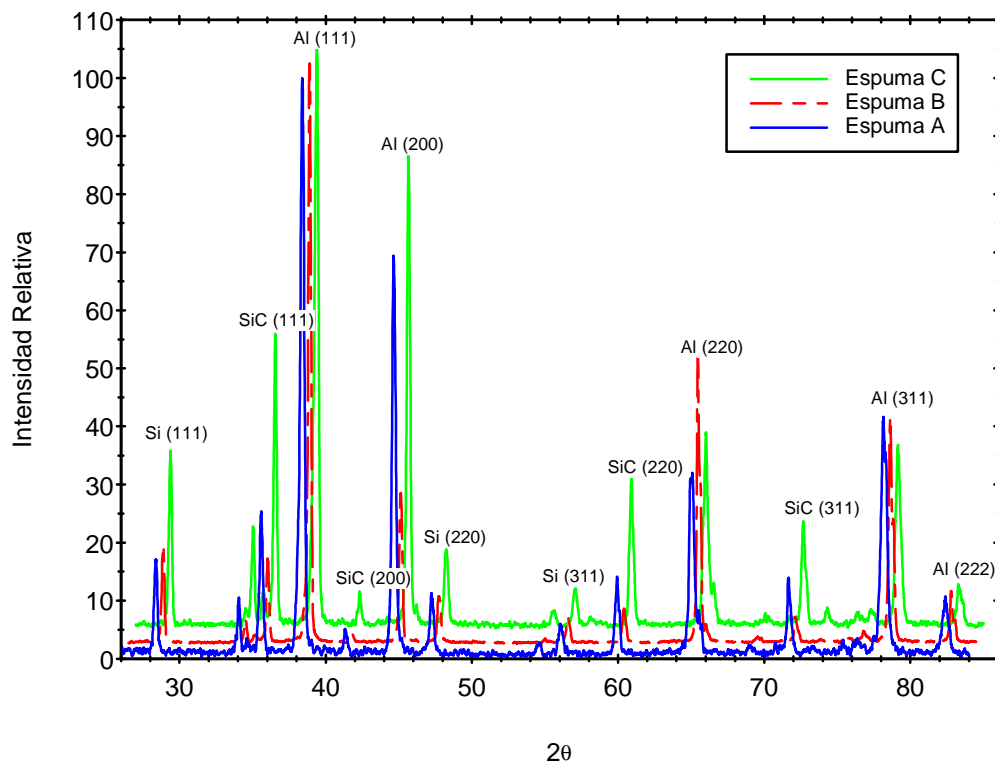


Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ . 2θ es el de ángulo de difracción, el cual se mide experimentalmente. La siguiente Figura muestra un patrón de difracción de polvos de espuma de aluminio. Los picos de alta intensidad resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.



Difractograma de espumas de aluminio mostrando las fases presentes y los planos de difracción. Espumas A, B y C representan diferentes tamaños de célula. (Cortesía de J.O.D. Barceinas 2001).

