CRISTALES, RED Y MOTIVO. Figuras y ejercicios. (Figuras del texto de C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido)

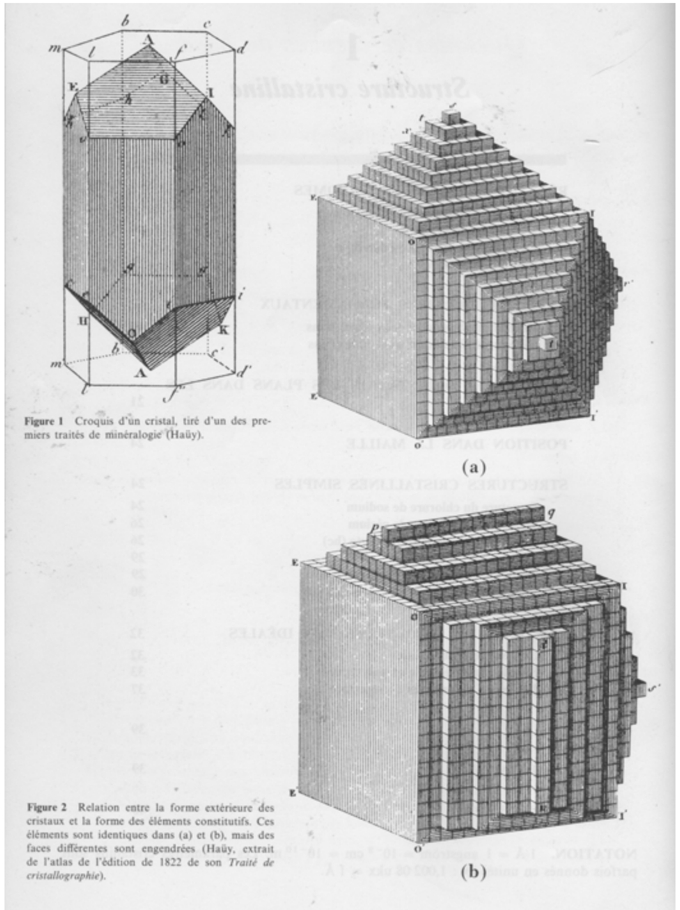


Fig. 1 Estas ilustraciones corresponden a un Tratado de Cristalografía de Haüy (1822), donde se describen cristales naturales desde la perspectiva de su forma externa.

La forma externa sugiere que, a nivel microscópico, existen unidades idénticas que se repiten regularmente por traslación paralela.
(En la Antigüedad, el término cristal se reservaba al hielo; después también se extendió al cuarzo, hasta llegar a tener el sentido técnico que (entre otros) le damos hoy al término).

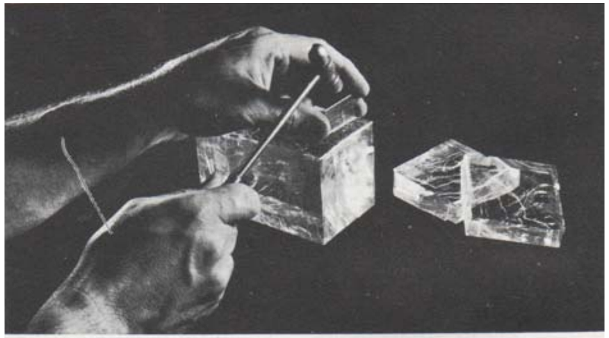
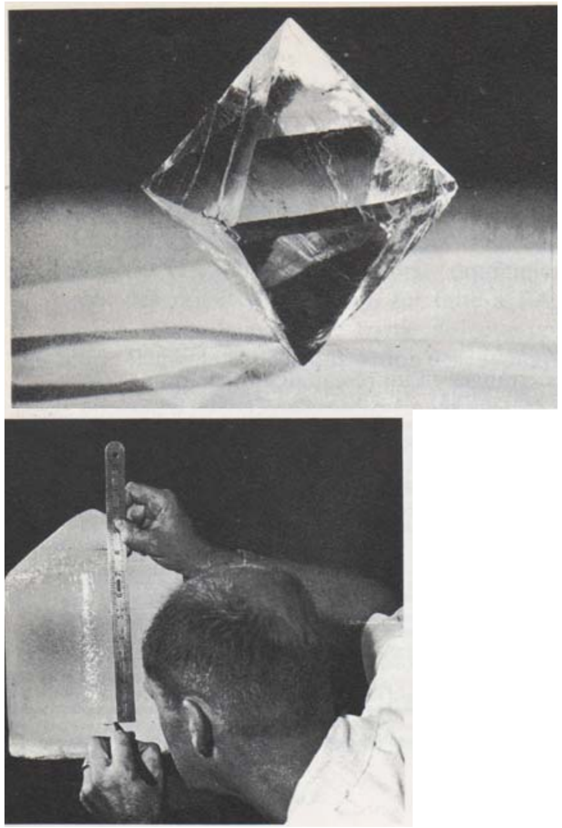


Fig. 2 Fractura por clivaje de un monocristal iónico de NaCl, sal común. Ello es indicio de orden cristalino, pues la fractura se produce por planos particulares (no al azar, como en el vidrio de ventanas, que es amorfo).



(a) (b)

Fig. 3

(a) Monocristal iónico de fluorita (CaF_2), tallado según planos de clivaje. Similarmente se tallan las joyas de diamante

(b) Monocristal de NaI, dopado con Ta. Este monocristal fue crecido artificialmente y se usa en detectores de radiación gamma.

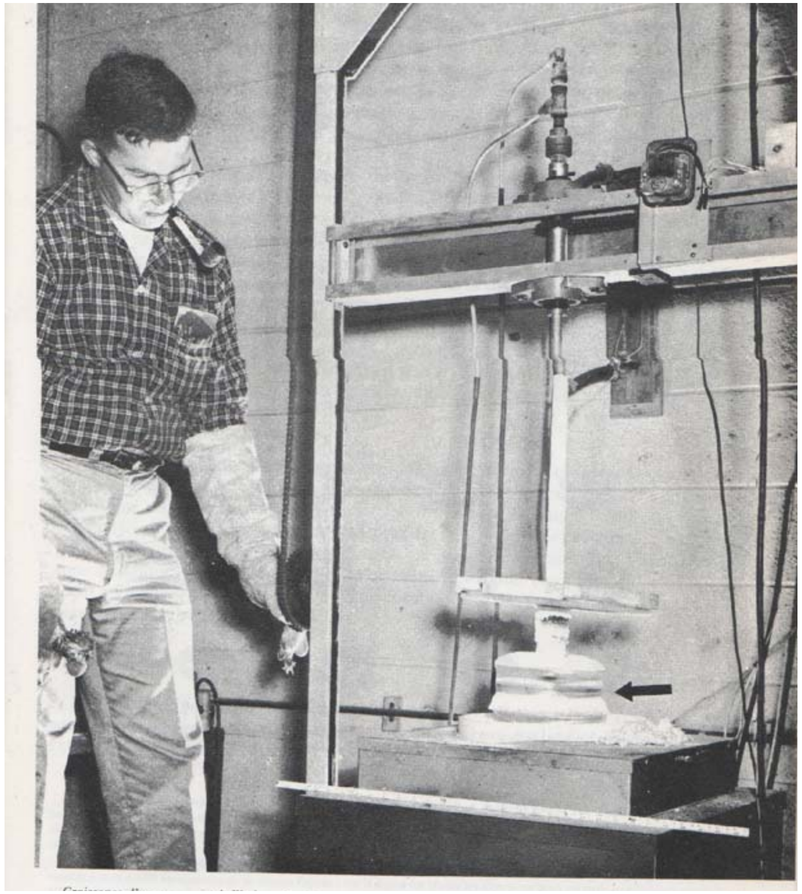


Fig. 4 Crecimiento en el laboratorio de un monocristal de CsI, por el método de Kyropoulos Czolchralski. El cristal de unos 30 Kg se suspende de un germen cristalino (semilla). El crecimiento regular se asegura por un desplazamiento vertical (2,6 cm/día) y una rotación. La flecha horizontal muestra el monocristal que ya ha salido del horno que contiene en su parte baja el material líquido.

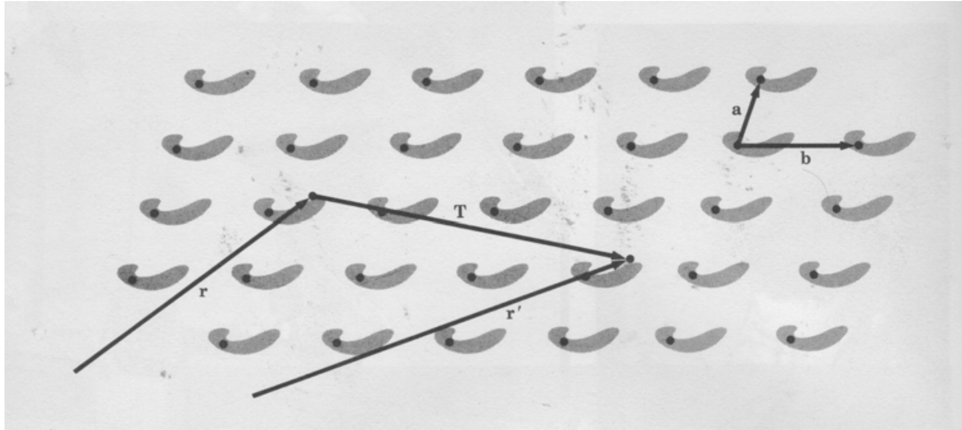


Fig. 5 Cristal bidimensional de una proteína imaginaria con forma de “camarón”.

Queremos describir el cristal de la Fig. 5 con los conceptos de Red de Nodos y Motivo Atómico.

Para determinar la Red, consideramos la ubicación de un primer Nodo. Esto se hace arbitrariamente, pero considerando que nos convenga. Este primer Nodo puede estar ubicado cerca de la cabeza del “camarón”; ahora bien, uno vez elegido el primer Nodo, los demás deben tener un entorno equivalente. De modo que ya tenemos la Red de Nodos. Si eligiésemos otra ubicación para el primer Nodo, se obtendría exactamente la misma Red, (sólo que desplazada por traslación, lo cual es irrelevante); la Red será siempre la misma.
Ahora hay que describir esa Red empleando una base vectorial (sistema de referencia); esta elección también es arbitraria, pero lo hacemos de manera que nos convenga. Con esos vectores definimos una ley vectorial de traslación, T, para ubicar a los nodos.

También con esos vectores definimos el Motivo, uno cualquiera de los “camarones” pues son todos iguales. De manera que en esa base expresamos la ubicación de cada átomo del Motivo.

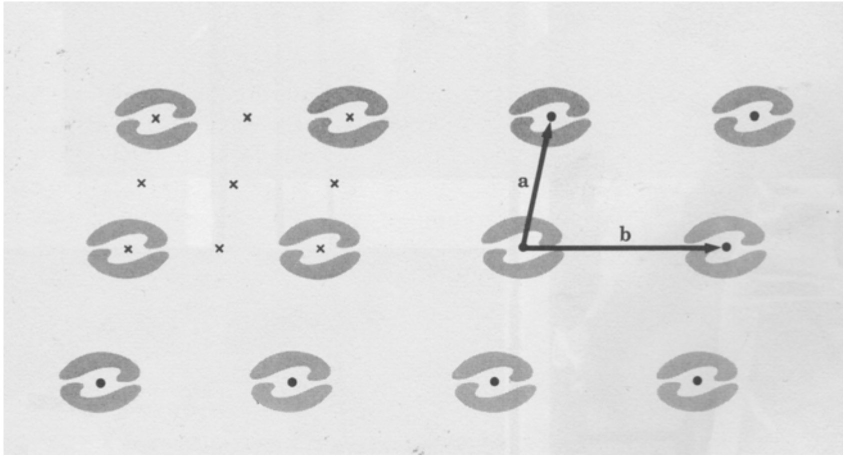


Fig. 6 Otro cristal bidimensional de una proteína imaginaria.

Nótese que ahora el Motivo corresponde a dos “camarones”; por la ley de traslación no se puede pasar de un camarón al otro invertido. Este cristal tiene más simetría que el de la figura anterior, pues rotaciones en 180º en torno a ejes que pasen por los puntos marcados con X, constituyen operaciones de invariancia.

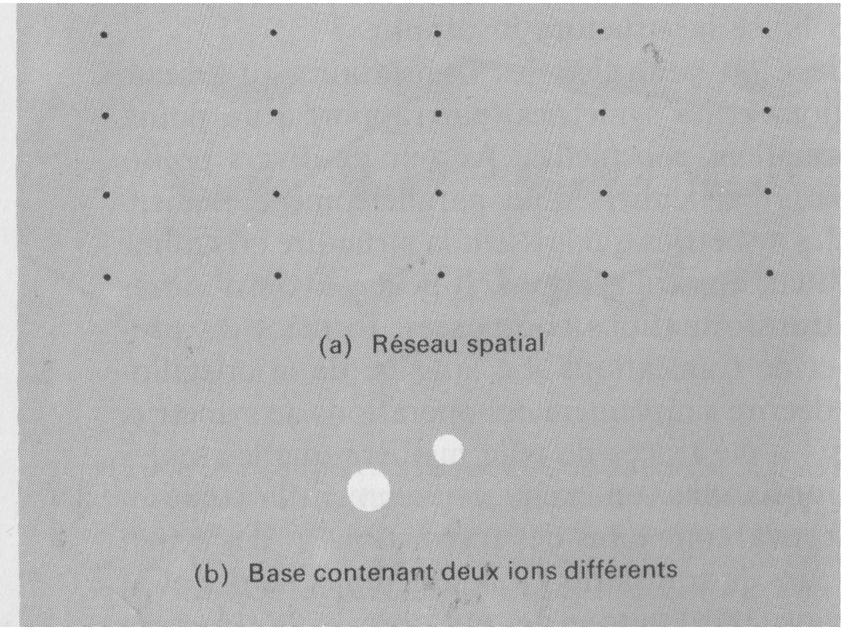


Fig. 6 Red Nodal y Motivo

La Estructura Cristalina se describe por:

a) Una Red de Nodos. Los Nodos son puntos geométricos, por lo que la Red no incluye átomos. Red = Retículo.
b) Y por un conjunto de átomos denominado la Base o Motivo que se aplica, en forma idéntica y por traslación paralela, a cada Nodo de la Red.

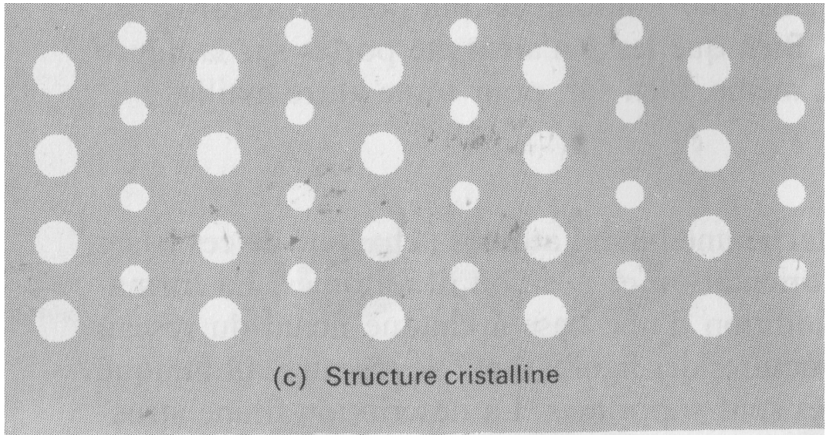


Fig. 7 Celda Cristalina de la Red y Motivo de la Fig. 6.

Supongamos conocida la Red y el Motivo.

La Estructura Cristalina se forma, en esta descripción geométrica, por aplicación del Motivo en cada Nodo de la Red. La ubicación relativa del primer Nodo de la Red respecto del Motivo es arbitraria; aunque después, para los otros Nodos debe procederse en forma idéntica.

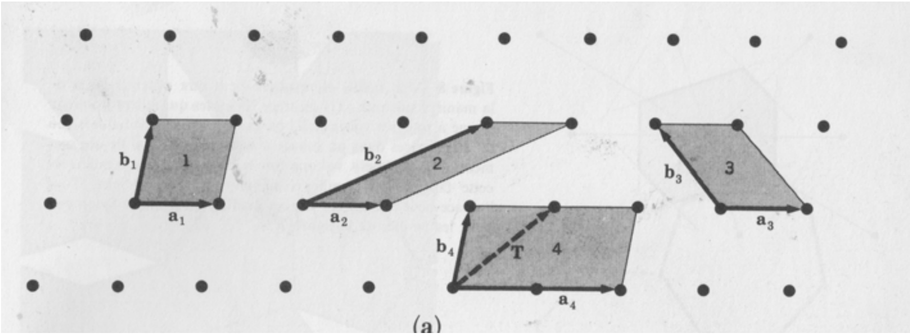


Fig. 8 Red descrita por varias Celdas.

Comentarios generales sobre una Red, ver Fig. 8.
La elección de una base vectorial de referencia no es única.
Cada par de vectores de referencia (base vectorial) define en 2D un paralelógramo llamado celda de Red. (En 3D se define un paralelepípedo).
Si conocemos la celda, conocemos los vectores de referencia.
Así, la elección o definición de la celda no es única. Sin embargo podemos elegir una en particular: así se llega al concepto de celda unitaria o convencional.

Ejercicio conceptual

> Considere las celdas de la Fig. 8, suponga que el área de la primera celda es conocida y vale A_1.
> Se pide calcular la densidad nodal de cada una de las cuatro celdas representadas, y también comentar el resultado. La densidad nodal en este problema 2D corresponde al número de nodos por unidad de área.

(Note que la densidad nodal de la Red es única e independiente de la celda considerada para describir dicha Red).

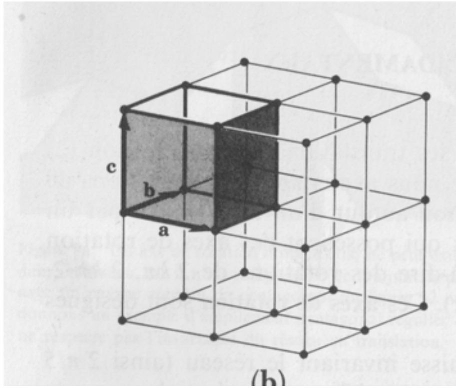


Fig. 9 Red 3D

La Fig. 9 corresponde a una Red 3D, para la cual se ha especificado una celda. Especificar la celda es especificar la base vectorial con que se expresará la Red.

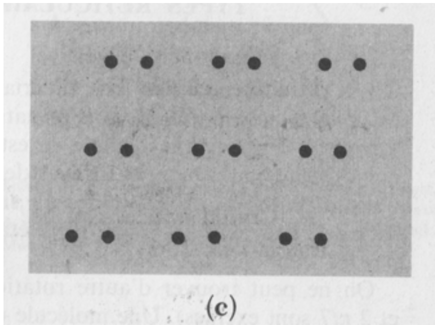


Fig. 10 ¿Qué es?

Respecto de la Fig. 10:
Pregunta 1: ¿Puede ella representar una Red (nodal)?. Justifique su respuesta.
Pregunta 2. ¿Puede ella representar una Estructura Cristalina?. Justifique su respuesta.

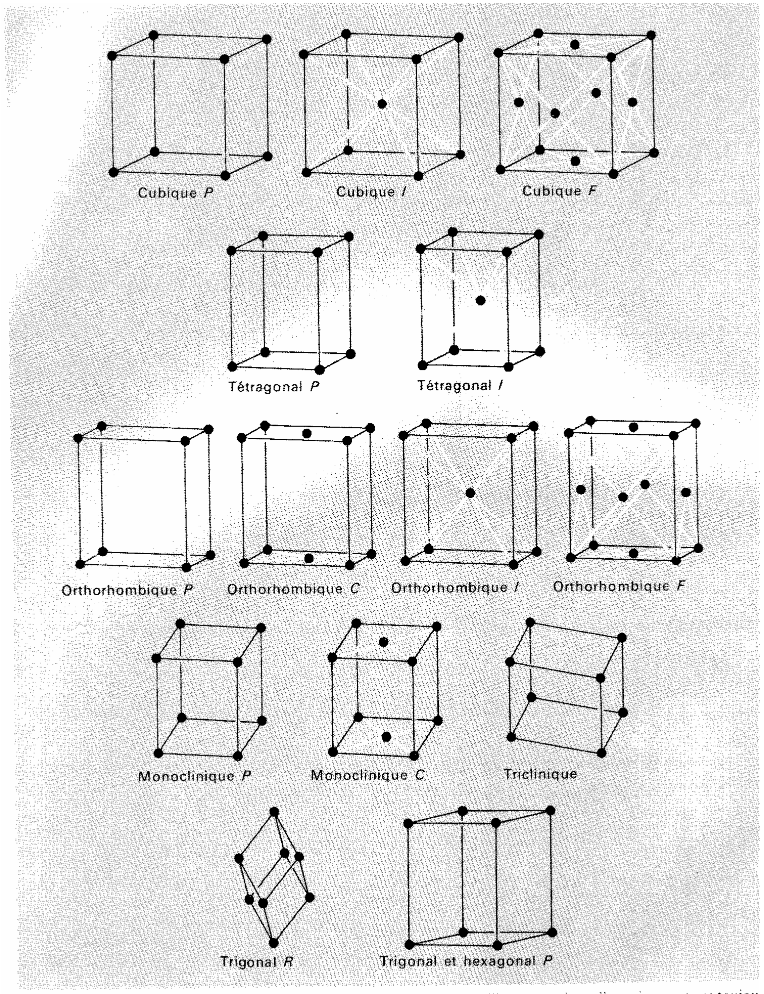


Figure 14 Les quatorze réseaux de Bravais. Les mailles figurées sont les mailles conventionnelles qui ne sont pas toujou élémentaires.

Fig. 10 Las 14 Redes 3D de Bravais representadas por sus Celdas Convencionales. Los puntos representan no (y no átomos).

La Fig. 10 muestra las 14 Redes 3D, cada una representada por su respectiva celda convencional o unitaria.

Para cada Red se ha sido elegido una Celda Convencional, entre un conjunto infinito de celdas posibles. Esto porque se ha considerado que ella es la que mejor representa la simetría de la Red.

Sólo alguna de estas celdas son Primitivas, es decir, sólo algunas contienen un único nodo.

Determinar la Red de un Cristal, corresponde a determinar la Celda Convencional de Red. Hay una relación 1:1 entre Red y Celda Convencional.

Las Celdas Convencionales se agrupan en 7 sistemas.

Al sistema Cúbico pertenecen las celdas:

Cúbica Simple: C. (Esta celda es primitiva).
Cúbica Centrada en el Cuerpo: CC
Cúbica Centrada en las Caras: CCC

Al sistema Hexagonal pertenece una única celda:

Hexagonal P o Trigonal. (P por primitiva)

(Las celdas CC, CCC y Hexagonal P son las más importantes para nuestro curso).

Problema

Calcule el número de nodos asociados a celdas: C, CC, CCC y Hexagonal P.

La celda C sólo tiene nodos en los vértices, y son 8 vértices. Además, en cada vértice confluyen 8 celdas vecinas, por lo que cada vértice es compartido por 8 celdas; de modo que sólo 1/8 de nodo está asociado al vértice de una celda. Resultado: 8 vértices/celda * 1/8 nodo/vértice= 1 nodo/celda, caso C.

Este resultado es general, aunque haya ángulos diferentes de 90º: En celdas 1D, 2D y 3D, el número de nodos asociados a los vértices de una celda, totalizan siempre 1.

La celda CC tiene nodos en los vértices y en el centro del cuerpo. Los 8 vértices aportan un solo nodo, en tanto que el nodo que está en el centro del cuerpo se asocia totalmente a esa celda. Resultado: 2 nodos/celda, caso CC.

La celda CCC tiene nodos en los vértices, que valen por 1 nodo, y nodos en el centro de las caras del cubo. El cubo tiene 6 caras y el nodo sobre una cara es compartido por dos celdas vecinas; de modo que cada nodo de caras vale por ½ para cada celda. Resultado: 8 * 1/8 + 6 * ½ = 4 nodos/celda, caso CCC.

La celda Hexagonal P tiene 8 vértices, en cada vértice el nodo correspondiente es compartido por 8 celdas que confluyen en dicho vértices. Como los ángulos de la base vectorial no son rectos, los vértices no son repartidos equitativamente por las 8 celdas concluyentes; de modo que no se cumple la repartición en octavos. Pero es fácil demostrar que los 8 nodos de los 8 vértices de una celda 3D aportan en total con 1 nodo a la celda. (Es fácil mostrar el tema en 2D, considerando a los nodos como monedas; en 3D hay que trabajar con naranjas). De modo que esta celda tiene asociado 1 nodo; por ello es que la celda es P, por primitiva.

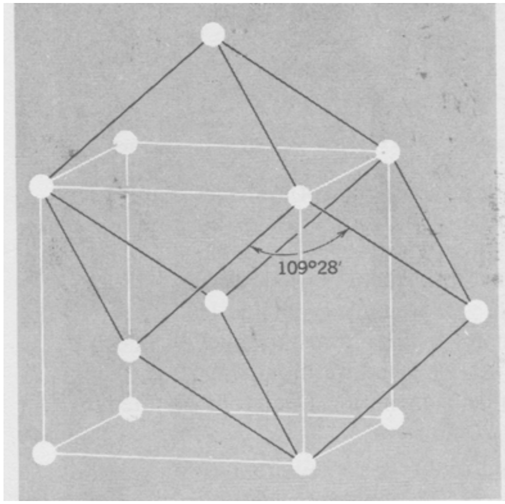


Fig. 11 Red CC

La Fig. 11 muestra dos celdas posibles para una misma red 3D. Una de ellas es la celda convencional pertinente.

La celda dibujada con lados negros es primitiva. Si bien esta celda tiene la simplicidad de contener un único nodo, presenta la dificultad que ser un romboedro donde los ángulos entre sus lados valen 109º28´.

Se ha preferido como celda convencional la celda CC de lados blancos, la que ilustra ventajosamente la simetría cúbica de la Red, aunque esta celda contenga 4 nodos por celda.

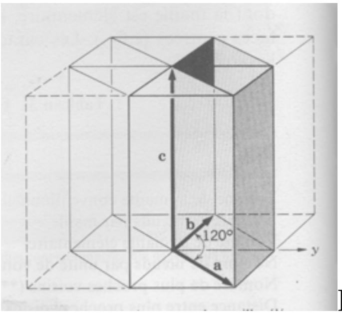


Fig. 12 Red Hexagonal P

Muchos metales puros presentan una estructura cristalina en que la celda convencional de red es “Hexagonal P” y el motivo está formado, como veremos más adelante, por dos átomos. Esta celda, ver figura, es el paralelógramo cuyos lados son los vectores a, b y c.

Sin embargo, por la simetría de la red, frecuentemente se dibuja un prisma hexagonal, como se ve en la figura, pero dicho prisma es sólo una figura auxiliar: NO ES LA CELDA. De hecho, el prisma de la figura no se obtiene por traslación de la celda convencional y posee el volumen de tres celdas convencionales.

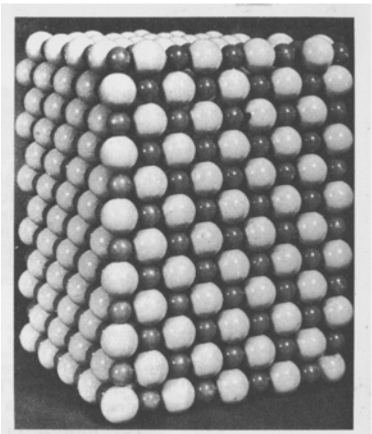


Fig. 12 Modelo del cristal iónico NaCl

Ejercicio. Considere la figura del cristal de NaCl. Las esferas más grandes (y blancas) representan a los aniones de Cl , en tanto que las esferas más pequeñas y oscuras representan a los cationes de Na. A partir del dato de la estructura Cristalina proporcionado por la figura, SE PIDE determinar la Red y el Motivo.

Procedimiento general a aplicar:

- Primero se determina la Red, después el Motivo.
- Tratándose de un cristal 3D, determinar la Red, consiste en identificar cuál es la Celda Convencional de Red asociada al cristal (14 Celdas de Red de Bravais).
- Para determinar la Celda Convencional, hay que tener presente que los nodos de la Red tienen un entorno equivalente en el Cristal.
- Una vez conocida la celda, conocemos los vectores de referencia (base vectorial) a emplear.
- Para expresar el Motivo, suponemos que el origen del sistema de referencia se ubica en un nodo cualquiera y expresamos la ubicación de los átomos asociados a ese nodo. Basta hacer esto bien una vez, por la periodicidad del Cristal. La norma de los vectores de referencia se considera siempre unitaria (sea cúbica o no la celda)
- Si bien la determinación del Celda Convencional es única, el Motivo se puede expresar (matemáticamente) en diferentes formas, aunque ellas son (cristalográficamente) equivalentes.

Resolución.
Observando la Figura, es evidente que el cristal posee simetría cúbica. De modo que la Celda Convencional (Ver Tabla de Bravais 3D) es del sistema cúbico: C, CC o CCC.
Es fácil establecer que la Red no es CC.
Tampoco puede ser C. En efecto, para una celda cúbica simple, los átomos en los vértices no preesentan un entorno equivalente, por lo que los vértices de esa celda no son nodos. (Derechaza entonces la hipótesis de que C)
Llegamos entonces a que la Celda Convencional es una celda CCC, lo cual es fácil de verificar.
Esa celda de red puede tener en sus vértices iones de Na o bien de Cl, dos situaciones equivalentes.
Supongamos que hay iones de Na (negros) en los 8 vértices de la celda cúbica. Observamos que también hay iones de Na en el centro de las caras, como corresponde a una celda CCC. Entonces hay iones de Na en todos los nodos de la celda (en vértices y centro de caras). Pero la celda también tiene iones de Cl; podemos, por ejemplo describir así su posición: siempre a la derecha de un ión de Na, a una distancia de media arista de la celda cúbica. Por lo demás, sabemos que en el NaCl siempre hay un Cl por un Na.

Describamos entonces vectorialmente la posición los átomos del Motivo. Como siempre, el Motivo corresponde a los átomos que se asocian a un Nodo cualquiera (e indistinguible). La Celda define la base vectorial de magnitud unitria a emplear, que en este caso es ortonormal. Ubicamos el origen de estos vectores en un nodo cualquiera. Como ya se dedujo, en dicho nodo habrá un Na y media arista a la derecha un Cl; después habrá de nuevo un Na, pero ese otro Na estará asociado a otro nodo, de modo que ya no contará para el Motivo. Entonces, si el eje que va a la derecha es el eje OY, el Motivo se expresará así: Na (000) y Cl (0 ½ 0), y listo.

Otras formas equivalentes de expresar el Motivo serían, dependiendo de la orientación de los ejes y de cómo elegimos la pareja Na con un Cl vecino: (½ 0 0) y (0 0 ½); además están las variantes de considerar como vecino de un Na en un vértice a un Cl que esté en el centro del cubo. También podemos poner un Cl en el origen.

Respuesta:

El cristal NaCl tiene un Red correspondiente a una Celda Convencional (de Bravais) CCC y un motivo que se puede expresar como Na (000) y Cl (0 ½ 0).

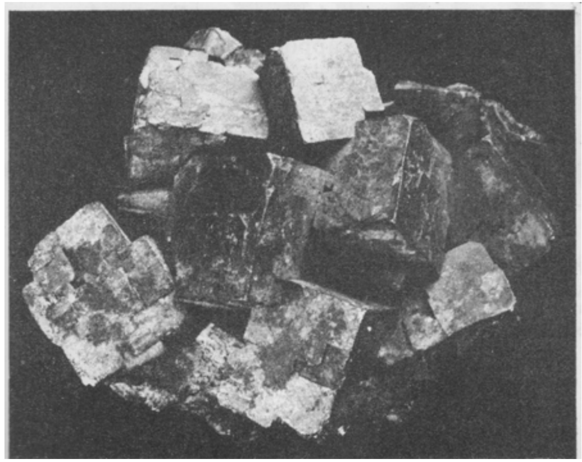


Fig. 13 Cristales naturales de PbS (blenda) que presentan la misma estructura cristalina del NaCl.

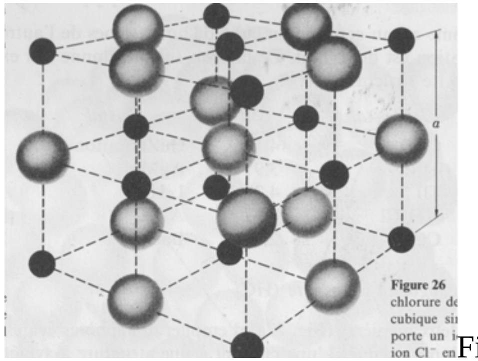


Fig. 14 Celda cristalina del NaCl.

Un cristal resulta de la repetición de muchísimas celdas cristalinas, por traslación paralela.

La celda cristalina es la misma celda de red, pero con los átomos incorporados. Estrictamente, los átomos asociados a una celda cristalina son sólo los átomos o la parte de ellos que están dentro de la celda, pero usualmente, como se hizo aquí, los átomos son dibujados completos.

Problema:

Calcule el número total de átomos asociados la celda cristalina del NaCl.

Procedimiento 1

Observando la celda del NaCl, se tiene que hay:

- iones de Na en los vértices. 8 vértices * 1/8 Na/vértice = 1 Na
- iones de Na en el centro de las caras, 6 caras * ½ Na/cara= 3 Na
- iones de Cl en el centro de las aristas, 12 aristas*1/4 Cl/arista= 3 Cl
- un ión de Cl en el centro del cuerpo: 1 centro * 1 Cl/centro = 1 Cl

Total: 8 iones, 4 de Na y 4 de Cl.

Procedimiento 2

La celda nodal es CCC. Toda celda CCC tiene 4 nodos/celda.

El motivo corresponde a 2 iones/nodo. Un ión es de Na y el otro de Cl.

En consecuencia: (4 nodo/celda * 2 iones /nodo)= 8 iones en total (4 Na y 4 Cl).

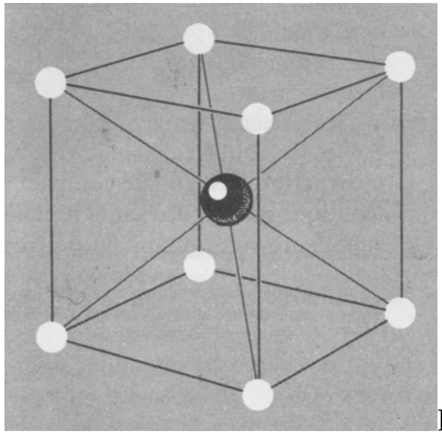


Fig. 15 Celda cristalina del CsCl

Conocida la celda cristalina del CsCl, ver Fig. 15, se pide determinar: la Red y el Motivo.

Determinar la Red es determinar cuál de las 14 Celdas Convencionales 3D es aplicable. Hay que tener en cuenta la figura de las Redes de Bravais, ver Fig. 10.
De todas maneras, se trata de una celda del sistema cúbico: C, CC y CCC.
Es bastante obvio que no es CCC. Pero tampoco es CC, pues esa celda tiene nodos en los vértices y en el centro del cuerpo. En este caso, si un vértice es un nodo, el centro no lo puede ser, pues el entorno de dichos puntos en el cristal es diferente: así, en los vértices hay iones pequeños (Cs, blancos) y en el centro hay iones grandes (Cl, negros).
Efectivamente la Celda Convencional es C.

Ahora determinemos el Motivo, empleando los ejes unitarios de la celda y el origen en algún nodo (vértice). A cada nodo se asocia un Cs en el mismo nodo y un Cl, que no está en posición nodal, sino que en el centro del cubo. De modo que el motivo se puede expresar: Cs (0 0 0) y Cl (½ ½ ½).
Existen otras formas de expresar correctamente el Motivo, equivalentes a la anterior; una de ellas es: Cl (0 0 0) y Cs (½ ½ ½), la que resulta de considerar que el Cl está en los vértices de la celda.

Problema: ¿Cuántos átomos se asocian a la celda cristalina del CsCl?
La celda es C, tiene 1 nodo/celda. El Motivo tiene 2 iones, 1 de Cs y otro de Cl. Por lo tanto, hay 2 iones/nodo.
Finalmente: 1 nodo/celda * 2 iones/nodo= 2 iones/celda, uno de Cs y otro de Cl.
El mismo resultado se obtiene de considerar los iones, o parte de ellos, que están dentro de la celda cristalina del CsCl, ver figura.

En el CsCl, ver Fig. 15,¿cuántos primeros vecinos tiene un ión de Cl?: 8 Cs, según las diagonales de un cubo. Similarmente, un ión de Cs tiene 8 primeros vecinos de Cl, según las diagonales de un cubo.

Ahora en el NaCl, ver Figs. 12 y 14, ¿cuántos primeros vecinos tiene un ión de Na?: 6 Cl, según las aristas de un cubo. Igualmente, un ión de Cl tiene 6 vecinos de Na, según las aristas de un cubo.