

Descripción Geométrica de Cristales. Red y Motivo.

Aquí se presenta un procedimiento general y estricto para describir estructuras cristalinas (o cristales) desde una perspectiva geométrica. (Este procedimiento se debe usar por sobre aquel propuesto en el Cap. 3 del texto de Smith).

Hay cristales de distintas dimensiones.

- Unidimensionales (1D): polietileno, nylon, ADN, etc
- Bidimensionales: capas delgadas, incluso monoatómicas, de óxidos, de depósitos semiconductores, etc.
- Tridimensionales: cristal de Cu y de NaCl, diamante, etc.

Un cristal es un arreglo periódico en el espacio de átomos. Nótese que incluso puede haber varios tipos de átomos. Supondremos que tenemos una descripción extensiva inicial del cristal, por ejemplo, un dibujo en que se muestren muchísimos átomos. Lo que aquí queremos, para facilitar la descripción, es determinar qué es lo que se repite y luego aplicar una ley de repetición adecuada. Después, para describir el cristal bastará precisar qué es lo que se repite y luego cómo.

Para la definición geométrica que sigue, inicialmente consideremos que el cristal es perfecto e incluso de tamaño infinito. (Sabemos que los cristales reales, tienen un tamaño finito y luego veremos que tienen defectos cristalinos)

Con el propósito anterior, al cristal o estructura cristalina lo describiremos a través de la siguiente relación lógica:

Estructura Cristalina =
Motivo (+) Red de nodos

La red de nodos es una red de puntos geométricos; en la red no hay átomos. Los nodos o puntos de la red presentan un entorno equivalente en la red y en el cristal. Se pasa de un nodo a otro por traslaciones paralelas.

En 3D, el orden nodal de una red queda descrito por una **Regla de Traslación**, $T = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$, donde los vectores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$ deben constituir una base vectorial. Así, la ubicación $\mathbf{r}'$ de cada nodo de la red queda dada por, ver Figura 1:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c}$$

El vector $\mathbf{r}$ simplemente fija el origen (ubicación del primer nodo) y no tienen ningún efecto sobre el orden de la red.

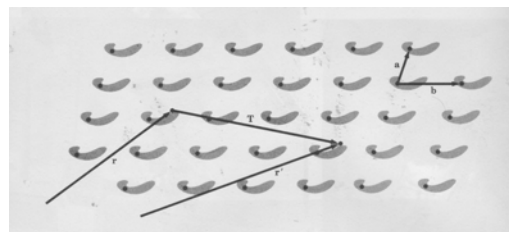


Fig. 1 Red y Regla de Traslación.

Los números m_1 , m_2 , m_3 en general son racionales. Se dice que la base es fundamental cuando los referidos números son enteros.

Una red dada puede ser descrita por muchas bases vectoriales diferentes, ver Figura 2. Por otra parte, los vectores de una base, definen en 3D un paralelepípedo, al cual llamamos celda de la red, o retículo; de modo que hay una relación 1:1 entre base vectorial y celda. Esa celda siempre tiene nodos en sus vértices y podría tener otros nodos adicionales. Generalmente se elige la base vectorial (celda) que mejor represente la simetría de la red..

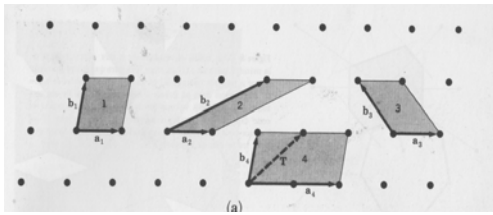


Figura 2. Una red 2D descrita por diferentes celdas. En 2D las celdas son paralelogramos.

Considerando lo anterior, los expertos cristalográficos han seleccionado para cada red una celda (y solo una), denominada celda convencional o convencional. Así, cada red tiene su base convencional y, en consecuencia, su celda convencional o unitaria.

Un nodo que está en el vértice de una celda 3D, no está asociado a sólo una celda, sino que a las 8 celdas del cristal que confluyen en dicho nodo.

Nótese que la red puede ser descrita por traslación paralela de la celda de la red; en este caso se hacen traslaciones solo con números enteros. En efecto, la celda de la red contiene toda la información relevante de la red. Es importante recordar que las aristas de la celda son los vectores de la base. En general, las rotaciones NO están permitidas; aunque, según la simetría de la celda, ciertas rotaciones particulares podrían sí estarlo.

El motivo es el conjunto de átomos de un cristal que se asocia a cada nodo. Como todos los nodos son geoméricamente equivalentes, el motivo es único. El motivo está constituido por un número moderado de átomos. Muchos metales importantes tienen 1 o 2 átomos en el motivo. Hay motivos que tienen muchos más átomos; por ejemplo, en un cristal 1D de una proteína podría haber miles de átomos en el motivo.

El motivo contiene la información del tipo de átomos asociados a un nodo, y también de la posición de esos átomos. Este se expresa en los mismos vectores de la red; no están permitidas, en general, las rotaciones del motivo.

Una vez que se ha definido correctamente el Motivo y la Red, ¿cómo se reconstruye (en forma geométrica) el cristal? El motivo se lleva a un primer nodo, por traslación paralela y allí se aplica. Luego se procede de manera idéntica con todos los otros nodos.

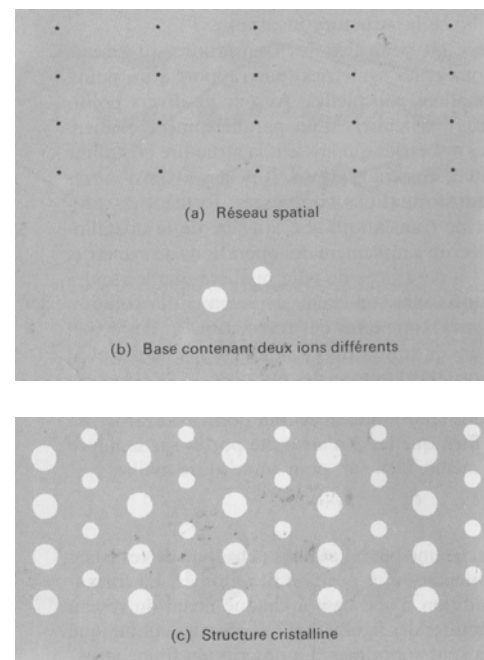


Figura 3. Reconstrucción geométrica de un Cristal a partir de los datos Red y Motivo. a) Red nodal, b) Motivo atómico y c) Cristal.

Cuando se está reconstruyendo el cristal, el primer nodo puede quedar ubicado en cualquier parte del motivo aplicado, aunque preferiblemente lo hacemos donde convenga más para facilitar la descripción. Ubicado el primer nodo, queda absolutamente definido dónde quedarán los demás. Este comentario es pertinente tanto para el proceso de determinar la Red desconocida de un Cristal conocido, o

bien para reconstruir un Cristal a partir de la Base y la Red conocidas.

En 3D, si bien hay cientos de miles de estructuras cristalinas, hay sólo 14 redes nodales diferentes. A cada una de estas redes se les ha asociado una celda (nodal) convencional o unitaria. De manera que en 3D hay 14 celdas convencionales o de Bravais, las que se clasifican en 7 sistemas. Las celdas convencionales de Bravais han sido seleccionadas para representar de manera evidente la eventual simetría de las celdas nodales. Las celdas de Bravais NO son celdas cristalinas (pues consideran nodos, no átomos).

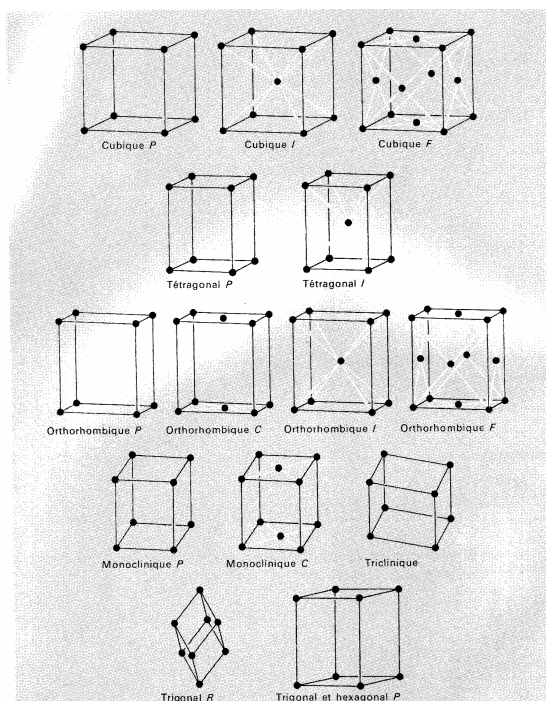


Figure 14 Les quatorze réseaux de Bravais. Les mailles figurées sont les mailles conventionnelles qui ne sont pas toujours élémentaires.

Figura 4. Las catorce celdas unitarias o convencionales 3D de Bravais. (Redes nodales).

Cuando a una celda se le asocia un único nodo se dice que ella es primitiva (P). A veces una celda no primitiva representa mejor la simetría de la red, por ello sólo algunas celdas convencionales o unitarias son primitivas.

Hay que tener cuidado con el texto de Smith, en los Caps. 3.2 y 3.3. Así, en dicho texto la diferenciación entre red (formada por puntos geométricos) y cristal (formado por átomos) no está formulada de manera suficientemente explícita. Debe tenerse muy presente que en las Figs. 3.1 y 3.2 de dicho texto hay representados nodos, y no átomos.

En relación con la celda convencional hexagonal (que es primitiva), hay que observar que esa celda, como toda celda 3D, tiene 6 caras. Los parámetros (aristas) de la base de la celda tienen igual longitud y forman 60° entre sí; el tercer eje es perpendicular a los dos anteriores). Frecuentemente se dibuja una figura auxiliar que es un tronco de hexágono, que no es la celda unitaria, (ver por ejemplo, Cap. 3 del texto de Smith). En particular dicho tronco de hexágono posee tres veces el volumen de la celda convencional.

Sólo cuando un cristal tiene un motivo con UN (1) átomo por nodo, el nombre de la celda de la red nodal (o de Bravais) se puede emplear para designar también a la celda cristalina. Una celda cristalina se obtiene de la celda de la red precisando la ubicación de los átomos en la celda.

Para designar posiciones atómicas en el motivo, basta fijarse en los átomos asociados a un nodo cualquiera. Luego se supone que el origen está en dicho nodo y se emplean los ejes de la celda. La norma de los vectores de la red se toma como unitaria. Después se asignan las posiciones a los átomos del motivo en relación con ese nodo. La descripción del motivo no es única; pero, por la simetría de la celda, todas las descripciones correctas son equivalentes; por lo anterior, todas las descripciones tienen igual número y tipos de átomos.

Por ejemplo, en el NaCl, ver Figura 5, las posiciones se pueden describir opcionalmente así: Na (000) y Cl ($0\frac{1}{2}0$); Cl (000) y Na ($00\frac{1}{2}$); Cl (000) y Na ($0\frac{1}{2}0$); Na (000) y Cl ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$); etc. Una vez que se ha descrito el motivo para un nodo, ya está todo descrito, pues todos los nodos presentan el mismo entorno (y mismo motivo). Ya antes la descripción de la celda de Bravais nos indicó dónde están ubicados todos los nodos.

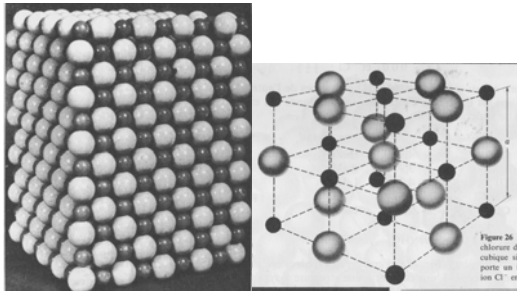


Figura 5. Cloruro de sodio (NaCl): modelos de cristal y de celda cristalina.

En la Tabla 1 se presentan estructuras ya conocidas, sólo que ahora ellas se describen empleando los conceptos de Base y Red. Recuerde: determinar la red nodal de una estructura cristalina, corresponde a determinar cual de las 14 redes de Bravais del listado es aplicable.

Ejercicios:

- Determine vectorialmente la posición de los dos átomos del motivo de un cristal HC. Considere el modelo de esferas duras y el apilamiento de planos hexagonales compactos del tipo ABABAB... Tenga presente que las alturas (transversales de gravedad) de un triángulo equilátero se intersectan entre sí generando segmentos que valen $\frac{2}{3}$ y $\frac{1}{3}$ de la altura.
- Calcule el número de nodos asociados a la celda de una red de celdas Hexagonal (simple), C, CC y de otra CCC. Respuesta: 1, 1, 2 y 4. Sólo las dos primeras son celdas primitivas.

- Calcule el número de átomos asociado a la celda cristalina de un cristal de NaCl. Tenga a la vista un modelo de este cristal o de su celda. Emplee dos vías diferentes: a) Vía 1. Observando la celda cristalina, calcule el número total de átomos en (dentro) de la celda cristalina. b) Vía 2. A partir de celda nodal y el motivo, haga el cálculo. Aplique que en una celda CCC hay 4 nodos/celda y que hay 2 átomos/nodo en este motivo. Respuesta: 8 átomos/celda, con 4 de Na y 4 de Cl.

- Considere la celda cristalina del CsCl, ver Figura 6. Determine red y motivo.

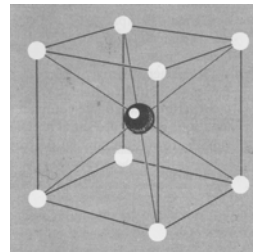


Figura 6. CsCl

Tabla 1. Algunos cristales 3D importantes.

Cristal Denominación del tipo	Ejemplo	Base o motivo	Red de Bravais, según celda convencional
Tipo Diamante (NO es un cristal CCC)	C, Si y Ge diamante.	2 átomos por nodo en: (000) y ($\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$)	CCC, cúbica centrada en las caras
Cristal CCC	Cu, Fe, Al, Ni, etc.	1 átomo por nodo en: (000)	CCC, cúbica centrada en las caras
Cristal CC	Fe, Cr, etc.	1 átomo por nodo en: (000)	CC, cúbica centrada en el cuerpo
Cristal Hexagonal Compacto, HC (NO es un cristal hexagonal)	Zn, Cd, Ti, etc.	2 átomos por nodo en: (000) y ($\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$)	Hexagonal (simple)
Tipo NaCl	NaCl, MgO, etc	2 átomos por nodo en Na (000) y Cl ($\frac{1}{2} 0 0$)	CCC, cúbica centrada en las caras
Tipo CsCl	CsCl	2 átomos por nodo: Cs (000) y Cl ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	C, cúbica simple