

Estructura de los sólidos

Cristalografía, difracción y defectos

Colección manuales uex - 115

Juan José
Meléndez Martínez

115

ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS
CRISTALOGRAFÍA, DIFRACCIÓN Y DEFECTOS

MANUALES UEX

115

JUAN JOSÉ MELÉNDEZ MARTÍNEZ

ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS
CRISTALOGRAFÍA, DIFRACCIÓN Y DEFECTOS

UNIVERSIDAD  DE EXTREMADURA

2021



Esta obra ha sido objeto de una doble evaluación, una interna, llevada a cabo por el consejo asesor del Servicio de Publicaciones de la Universidad de Extremadura, y otra externa, efectuada por evaluadores independientes de reconocido prestigio en el campo temático de la misma.

Edita:

Universidad de Extremadura. Servicio de Publicaciones
C/ Caldereros, 2 - Planta 3ª. 10071 Cáceres (España)
Tel. 927 257 041; Fax 927 257 046
E-mail: publicac@unex.es
<http://www.unex.es/publicaciones>

ISSN 1135-870-X

ISBN de méritos 978-84-09-30850-7



Para Antonio y Lorena, mi familia gaditana.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE

	PRÓLOGO	15
1.	LA RED DIRECTA	19
	1.1. Introducción	19
	1.2. Definición general de simetría. Operaciones de simetría	20
	1.3. El postulado de Bravais y el grupo de traslación	22
	1.4. Apilamiento de planos reticulares y huecos	25
	1.5. Celdas unidad	28
	1.5.1. La celda de Wigner-Seitz	30
	1.5.2. Celdas múltiples	30
	1.6. Sistemas cristalinos y redes de Bravais	32
	1.7. Planos y filas reticulares. Índices de Miller	37
	1.8. Cálculos cristalográficos (I)	41
	1.9. Arquetipos de estructuras cristalinas. Clasificaciones	43
2.	LA RED RECÍPROCA	51
	2.1. Introducción	51
	2.2. Definición geométrica. Descripción de planos reticulares	51
	2.3. Definición formal de la red recíproca	52
	2.4. Teorema fundamental de la red recíproca	56
	2.4.1. Enunciado directo	56
	2.4.2. Enunciado inverso	57
	2.4.3. Relación con los índices de Miller	59
	2.5. La función reticular	60
	2.5.1. Cristales ideales	60
	2.5.2. Cristales de tamaño finito	63
	2.6. Espacios duales y elección de origen	66
	2.7. Cálculos cristalográficos (II)	68

ÍNDICE

3.	GRUPOS ESPACIALES DE SIMETRÍA	71
3.1.	Introducción	71
3.2.	El postulado de Schönflies-Fedorov. Operadores de Seitz	72
3.3.	Operaciones puntuales de simetría	75
3.3.1.	<i>Clasificación</i>	75
3.3.2.	<i>Combinación de operaciones puntuales</i>	78
3.3.3.	<i>Restricciones impuestas por la invariancia traslacional</i>	81
3.3.4.	<i>Relaciones de compatibilidad entre operaciones puntuales</i>	83
3.4.	Operaciones no puntuales de simetría. Compatibilidad	90
3.4.1.	<i>Clasificación</i>	90
3.4.2.	<i>Compatibilidad de operaciones no puntuales</i>	94
3.5.	Grupos puntuales de simetría y clases de Laue	95
3.5.1.	<i>Derivación de los grupos puntuales de simetría. Notación internacional</i>	95
3.5.2.	<i>Notación de Schönflies</i>	96
3.5.3.	<i>Clases de Laue y sistemas cristalinos</i>	99
3.6.	Derivación sistemática de las redes de Bravais	101
3.6.1.	<i>Sistema triclinico</i>	102
3.6.2.	<i>Sistema monoclinico</i>	102
3.6.3.	<i>Sistema ortorrómbico</i>	104
3.6.4.	<i>Sistema tetragonal</i>	104
3.6.5.	<i>Sistema cúbico</i>	106
3.6.6.	<i>Sistema hexagonal</i>	107
3.6.7.	<i>Sistema trigonal</i>	107
3.7.	Grupos espaciales de simetría	108
3.7.1.	<i>Nomenclatura</i>	108
3.7.2.	<i>Posiciones generales y especiales</i>	112
4.	SIMETRÍA Y PROPIEDADES FÍSICAS	115
4.1.	Introducción	115
4.2.	Magnitudes tensoriales	116
4.2.1.	<i>Definición. Notación de Einstein</i>	116
4.2.2.	<i>Tensores simétricos y antisimétricos. Formas cuadráticas</i>	119

ÍNDICE

4.2.3. Ejes y valores principales	120
4.2.4. Valor de una magnitud en una dirección	121
4.3. El principio de von Neumann	122
4.3.1. Enunciado del principio	122
4.3.2. Forma de los tensores de segundo rango	123
4.4. Ejemplos de tensores de segundo rango	126
4.4.1. El tensor de permitividad eléctrica	126
4.4.2. El tensor de conductividad térmica	129
4.4.3. El tensor de tensiones	130
4.4.4. El tensor de deformaciones	132
4.5. Tensores e tercer rango. Piezoelectricidad	135
4.5.1. El efecto piezoelectrico	135
4.5.2. El principio de von Neumann en tensores de tercer rango	137
4.6. Tensores de cuarto rango: elasticidad	138
5. DIFRACCIÓN POR SÓLIDOS CRISTALINOS	141
5.1. Introducción	141
5.2. Interacción radiación-materia. Difractometría	142
5.2.1. Técnicas de formación de imágenes	142
5.2.2. Técnicas espectroscópicas	143
5.2.3. Difractometría	143
5.2.4. Teoría cinemática de la difracción	145
5.3. Dispersión de rayos X por cargas puntuales	146
5.3.1. Dispersión Thomson	146
5.3.2. Efecto Compton	147
5.4. Dispersión de rayos X por distribuciones de carga	149
5.4.1. Dispersión por una distribución discreta de cargas	149
5.4.2. Dispersión por una distribución continua de cargas	151
5.5. Dispersión atómica de rayos X	151
5.5.1. Factor atómico de dispersión	152
5.5.2. Factor térmico atómico	153

ÍNDICE

5.6.	Dispersión de rayos X por un cristal	155
5.6.1.	<i>Ecuaciones de Laue</i>	155
5.6.2.	<i>Factor de estructura</i>	157
5.6.3.	<i>La esfera de Ewald y la esfera límite</i>	158
5.6.4.	<i>Ley de Bragg</i>	159
5.6.5.	<i>Zonas de Brillouin</i>	160
5.6.6.	<i>Sólidos de tamaño finito</i>	160
5.7.	Efectos de la simetría en el patrón de difracción	161
5.7.1.	<i>Ley de Friedel</i>	161
5.7.2.	<i>Determinación de la clase de Laue de un cristal</i>	162
5.7.3.	<i>Extinciones sistemáticas</i>	164
5.7.4.	<i>Determinación del grupo espacial de simetría</i>	168
5.8.	Difracción de electrones	168
5.9.	Difracción de neutrones	171
6.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN DIFRACTOMETRÍA	173
6.1.	Introducción	173
6.2.	Generación de rayos X	174
6.2.1.	<i>Generación de rayos X en fuentes convencionales</i>	174
6.2.2.	<i>Radiación sincrotrón</i>	176
6.3.	óptica de rayos X	178
6.3.1.	<i>Filtros de rayos X</i>	178
6.3.2.	<i>Monocromadores</i>	179
6.3.3.	<i>Colimadores</i>	180
6.4.	Técnicas de difracción de rayos X en monocristales	180
6.4.1.	<i>El método de cristal giratorio: cámara cilíndrica y cámara de Weissenberg</i>	182
6.4.2.	<i>La cámara de precesión</i>	184
6.4.3.	<i>Difractómetros de monocristal</i>	188
6.5.	Técnicas de difracción de rayos X en policristales	190
6.5.1.	<i>Características de la difracción de policristal</i>	190

ÍNDICE

	6.5.2. Cámaras de difracción de policristal: el método de Debye-Scherrer	192
	6.5.3. Difractómetros de policristal	195
	6.6. Difractometría de neutrones	196
	6.6.1. Generación de neutrones	196
	6.6.2. óptica de neutrones	197
	6.6.3. Técnicas de tiempo de vuelo	198
	6.7. Difractometría de electrones	198
7.	ENLACE CRISTALINO	201
	7.1. Introducción	201
	7.2. Energía de cohesión	202
	7.3. Repulsión de Born	203
	7.4. Interacción de van der Waals-London: cristales moleculares	204
	7.5. Interacción electrostática. Cristales iónicos	211
	7.6. Interacción de intercambio. Cristales covalentes	215
	7.7. El enlace metálico	223
8.	DEFECTOS ESTRUCTURALES	227
	8.1. Introducción	227
	8.2. Tipos de defectos estructurales. Clasificaciones	228
	8.3. Defectos puntuales intrínsecos. Concentraciones de equilibrio	230
	8.3.1. Vacantes	230
	8.3.2. Intersticiales	234
	8.3.3. Notación de Kröger-Vink	236
	8.3.4. Defectos puntuales en sólidos no elementales	237
	8.3.5. Asociación de defectos puntuales. Defectos múltiples	238
	8.3.6. *Reacciones de formación y ley de acción de masas. Concentraciones de pares Frenkel y Schottky	239
	8.3.7. Situaciones de no equilibrio	241
	8.4. Impurezas y defectos puntuales extrínsecos	243

ÍNDICE

8.4.1. Impurezas	243
8.4.2. Defectos puntuales extrínsecos	245
8.5. Defectos lineales: dislocaciones	246
8.5.1. Definición y clasificación de las dislocaciones	246
8.5.2. El vector de Burgers	248
8.5.3. Deslizamiento de dislocaciones	250
8.5.4. Ley de Schmid y tensión de cizalladura resuelta crítica	251
8.5.5. Subida de dislocaciones	253
8.6. Deformación plástica de los sólidos	254
8.7. Defectos bidimensionales	256
8.7.1. Faltas de apilamiento y dislocaciones parciales	257
8.7.2. Maclas	259
8.7.3. Fronteras de grano	259
8.8. Defectos tridimensionales	260
9. DIFUSIÓN EN SÓLIDOS	263
9.1. Introducción	263
9.2. Leyes de Fick. Algunas soluciones sencillas	264
9.3. Mecanismos microscópicos de difusión	267
9.3.1. Intercambio directo e intercambio en anillo	267
9.3.2. Mecanismo intersticial	268
9.3.3. Transporte por vacantes	269
9.4. Camino aleatorio y difusividad	270
9.4.1. El camino aleatorio	270
9.4.2. Cálculo de la difusividad. Ecuación de Einstein	272
9.4.3. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura	274
9.5. Interdifusión. El efecto Kirkendall	276
9.6. Difusión con fuerzas motrices externas. Relación de Nernst-Einstein	280
9.7. Conductividad iónica	282
ÍNDICE ALFABÉTICO	287

PRÓLOGO

El concepto de *sólido* es absolutamente familiar a cualquier persona, que no dudará en identificar como sólidos una barra de acero, una tabla, un trozo de metacrilato o un cubito de hielo, por citar solo algunos ejemplos. Quizás se puedan dar algunas características físicas de los sólidos, como una alta densidad, una baja compresibilidad o una alta rigidez. Pero ante la pregunta, aparentemente sencilla, *¿qué es un sólido?*, es probable que todos nos sintamos en algún que otro aprieto.

Se podría responder, como decimos, que un sólido es un sistema de alta densidad, baja compresibilidad y alta rigidez. El problema es que esas características son compartidas por algunos sistemas que no son sólidos, como el mercurio a temperatura ambiente, por ejemplo. Además, existen sólidos en los que esas características no aparecen: una vela (que nadie dudaría en identificar como materia en estado sólido) tiene una densidad más baja y una rigidez más baja también que algunos líquidos. Una persona con alguna formación científica podría indicar que un sólido es una fase incapaz de soportar tensiones de cizalladura, con forma y volumen definidos y con una temperatura de fusión bien definida. Esta es una definición mucho más elegante y completa, pero tampoco engloba todas las posibles formas de la materia en estado sólido: la vela, sobre todo conforme aumenta la temperatura, vuelve a ser un contraejemplo.

Vemos, por tanto, que no es en absoluto trivial responder a la pregunta que planteé al final del primer párrafo. Philip Anderson, Premio Nobel de Física en 1977, intentó definir un sólido como “aquello que daña un dedo del pie cuando le cae encima”, aunque rápidamente refutó esa definición y la reformuló como “una red regular de átomos que tienen, en buena aproximación, simetría traslacional bajo alguno de los grupos espaciales”¹. Esta es, en efecto, una aproximación adecuada para una categoría de sólidos llamados *cris- tales*. El cubito de hielo y la barra de acero² que hemos mencionado antes son ejemplos de cristales. También lo son el diamante o el grafito de las puntas de los lápices (que químicamente son la misma sustancia), muchos minerales, componentes electrónicos o magnéticos, etc. En términos muy generales se llama *Física del estado sólido* a la parte de la Física que estudia los sólidos cristalinos, y es habitual en ella que “sólido” se utilice como sinónimo de “cris-

¹Pág. 3 en “*Concepts in Solids. Lectures on the Theory of Solids*”. World Scientific Publishing Co., 1997.

²En rigor, las barras metálicas suelen aparecer en forma de *poli- cristales*, formados por pequeñas porciones cristalinas llamadas granos que se condensan para formar un agregado macroscópico por algún procedimiento químico, térmico o mecánico.

tal”, aunque en rigor este último es un caso particular del primero. El nombre *Física de la Materia Condensada* se utiliza entonces para la disciplina que describe no solo los cristales, sino también las demás fases sólidas de la materia, y también los líquidos (llamados genéricamente *fases condensadas*). La vela o los cristales de las ventanas (que realmente no son cristales) pertenecen a otra categoría de sólidos llamados *vidrios*, y existen muchas otras fases condensadas “exóticas”, como los polímeros, los cuasi-cristales o los cristales líquidos.

Las propiedades físicas de los distintos tipos de sólidos se deben a sus estructuras a nivel atómico. Por ejemplo, el cuarzo y el vidrio de las ventanas son la misma sustancia química, el dióxido de silicio o sílice, SiO_2 . Sin embargo, en el cuarzo los átomos de Si y de O en proporción 1:2, se disponen regularmente de forma que, si se conoce la posición de un átomo de Si (o de O), se puede conocer la posición de todos los demás en el sólido³. Se dice entonces que existe *invariancia traslacional*, que dota al sólido de un tipo de orden llamado *de largo alcance*. En el vidrio de las ventanas, los átomos de Si y de O (también en proporción 1:2) no se disponen de forma regular. Dada la posición de un átomo, es posible indicar aproximadamente cuántos átomos y de qué tipo están próximos a él, pero la predicción no se puede extender a todo el volumen ocupado por el sólido. Este tipo de orden se llama *de corto alcance*, y es compartido por los vidrios y por los líquidos⁴. Los demás tipos de sólidos también se clasifican atendiendo a su microestructura. Los cuasicristales, por ejemplo, son cristales que tienen un orden de largo alcance pero no periódico (o, mejor dicho, periódico en un espacio de dimensión mayor que tres). Los cristales líquidos, por otra parte, son sistemas con estructura regular en ciertas direcciones e irregular en otras, compartiendo así características de sólidos y líquidos.

En este libro nos concentraremos en la estructura de los cristales, a los que llamaremos genéricamente sólidos. El punto de partida para estudiar la invariancia traslacional es el modelo de *sólido ideal*, cuya estructura está descrita mediante los postulados de Bravais y de Schönflies-Fedorov. Como veremos, esta invariancia permite asociar a los cristales dos redes periódicas, definidas en los espacios directo y recíproco, y catalogar los sólidos atendiendo a consideraciones de simetría. Los capítulos 1, 2 y 3 están dedicados a estos aspectos, mientras que en el capítulo 4 mostraremos cómo influye la microestructura en el comportamiento macroscópico de los cristales.

Los capítulos 5 y 6 se dedican a la difracción, que es un conjunto de técnicas experimentales que permiten poner de manifiesto la microestructura de los sólidos. En ellos estudiaremos con cierto detalle la difracción de rayos X, la más ampliamente utilizada en Física de los sólidos, y también presentaremos las características de las difracciones de electrones y de neutrones. El capítulo 7 trata las interacciones responsables del enlace cristalino, que surge, como veremos, como consecuencia del balance entre una contribución atractiva de largo alcance y otra repulsiva a distancias cortas. En el capítulo 8 nos concentraremos en las alteraciones de la estructura regular de los cristales (algunas de las cuales

³En realidad los sólidos contienen *defectos*, de manera que esta afirmación solo es cierta de forma aproximada.

⁴De hecho, son idénticos estructuralmente.

son una exigencia de la estabilidad termodinámica a temperaturas finitas), que llamaremos genéricamente *defectos* y que son de naturaleza muy diversa. Además, pondremos de manifiesto cómo afecta la existencia de estos defectos al comportamiento macroscópico de los sólidos. Por último, el capítulo 9 describe los procesos de difusión en estado sólido, que están íntimamente relacionados con la existencia de defectos y que juegan un papel fundamental a nivel tecnológico.

Llega el momento de rendir cuentas y agradecer las aportaciones que se han ido volcando de una forma u otra en estas líneas. Aquí debo mencionar en primer lugar a Nieves Bravo, por haber sido como alumna y seguir siendo, ahora desde dentro de casa, una persona excepcional. Su contribución, impagable, está en la compañía durante las horas de revisión, en la preocupación por los detalles estéticos y en las muchas horas que dedicamos sencillamente a vivir. Este libro, como su complemento *Física del estado sólido*, también publicado en la Colección Manuales UEx, surgió de las lecciones impartidas por mí a alumnos de la antigua Licenciatura en Física en la Universidad de Extremadura. A lo largo de varios años impartí la asignatura “Física de materiales” y recibí de mis alumnos una muy valiosa retroalimentación sobre los contenidos, la forma de definir e interrelacionar conceptos o el enfoque de los distintos capítulos que está reflejada en estas páginas. Creo que es justo también agradecer esa contribución a mis alumnos de tantos años.

Para finalizar, espero que estas páginas sigan siendo útiles a estudiantes de cursos venideros. Al fin y al cabo, esa es su motivación última.

Juan J. Meléndez Martínez
Palma del Río, a 9 de agosto de 2015

I. LA RED DIRECTA

1.1. INTRODUCCIÓN

Como hemos mencionado en el prólogo, el estudio de los sólidos cristalinos comienza con la descripción de su estructura a nivel atómico. Para ello, de acuerdo con Erwin Madelung, es útil introducir un modelo llamado *sólido ideal*. Llamaremos sólido ideal a un cristal con las siguientes características:

- a) Es *infinito*, y se extiende indefinidamente en las tres direcciones del espacio con un orden de largo alcance perfecto. En un sólido ideal, por tanto, no existen superficies internas ni externas.
- b) Es *químicamente homogéneo*. En particular, si se trata de un elemento en estado sólido, entonces el elemento es puro; si se trata de un compuesto, entonces es perfectamente estequiométrico.
- c) Es *estructuralmente uniforme*. En otras palabras, todos los átomos están en las posiciones que indican las operaciones de simetría. Además, no existen átomos en posiciones extrañas ni tampoco falta ninguno.
- d) Se encuentra en su *estado fundamental* a 0 K.

Las tres primeras condiciones se relacionan con la estructura del sólido y, como veremos, permiten estudiarla de una forma relativamente sencilla. La cuarta está relacionada con la dinámica y cobra especial importancia en el contexto de la Física del estado sólido, en la que las interacciones en el sólido, y de este con el exterior, son las protagonistas.

Cuando no se verifique alguna de las cuatro condiciones anteriores diremos que el sólido tiene un *defecto*. Los defectos en los sólidos se clasifican en *estructurales*, cuando no se dé alguna de las tres primeras condiciones, o *dinámicos*, cuando el sólido no se encuentre en su estado fundamental. Desde este punto de vista, la existencia de superficies es un defecto,

como también lo son la presencia de impurezas químicas o que el sólido se encuentre a una temperatura finita.

En los apartados siguientes comprenderemos la utilidad del modelo del sólido ideal, y cómo permite simplificar el estudio de la estructura de los sólidos. En el capítulo 8 estudiaremos con detalle algunos defectos estructurales que aparecen en sólidos reales.

1.2. DEFINICIÓN GENERAL DE SIMETRÍA. OPERACIONES DE SIMETRÍA

Un concepto esencial para estudiar la estructura de los sólidos ideales es el de *simetría*. Según Evgraf Fedorov, la simetría es una propiedad de los cuerpos, que les permite ser llevados a coincidir consigo mismos como resultado de ciertas transformaciones geométricas llamadas *operaciones de simetría*. Estas operaciones deben ser *isométricas*; esto es, deben conservar el producto escalar de dos vectores y, por tanto, las distancias entre dos puntos y los ángulos entre dos direcciones. La condición de isometría limita las posibles operaciones de simetría que pueden tener los sólidos a las *rotaciones*, las *reflexiones* y, si se permite que el sólido coincida consigo mismo en puntos distintos del espacio, las *traslaciones*. Por otra parte, dado que en la Naturaleza existen moléculas quirales (esto es, moléculas que no se pueden superponer a sus imágenes especulares), las operaciones de interés deben incluir también las *inversiones* con respecto a un punto.

☞ Los sólidos relacionados entre sí mediante inversión se llaman *enantiomorfos*.

☞ En ocasiones se utiliza también la palabra simetría para aludir a las propias operaciones de simetría que tiene un objeto, aunque en rigor son conceptos distintos.

Las isometrías verifican el *teorema de Chasles*, que establece que cualquier isometría puede ser reducida a un movimiento helicoidal (esto es, una rotación combinada con una traslación paralela al eje de rotación) con o sin centro de inversión. Si la isometría no contiene ningún centro de inversión se llama *operación propia*; en caso contrario, se habla de *operación impropia*. Más adelante volveremos sobre estas características.

Todos los objetos son invariantes al menos bajo una rotación de ángulo 360° en torno a un eje arbitrario. El número y tipo de simetrías adicionales depende de la forma del objeto. Por ejemplo, un triángulo equilátero en el espacio como el de la figura 1.1 es simétrico bajo las siguientes operaciones de simetría: rotaciones de ángulo 180° en torno a cada uno de los ejes punteados, rotación de ángulo 120° en torno a un eje perpendicular al plano del papel que pase por el incentro del triángulo y reflexiones es-

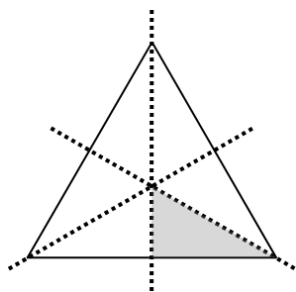


Figura 1.1: Ejes de rotación de un triángulo equilátero.

peculares en torno a planos perpendiculares al plano del papel que pasan por cada una de las líneas punteadas.

Un cubo es un objeto con muchas más operaciones de simetría. Con respecto a las rotaciones, el cubo es invariante bajo rotaciones de 90° en torno a ejes perpendiculares a cada cara que pasan por el centro del cubo y, además, bajo rotaciones de 120° en torno a sus cuatro diagonales principales, representadas en la figura 1.2a. Con respecto a reflexiones, la figura 1.2b muestra algunos de los planos de reflexión que dejan invariante un cubo.

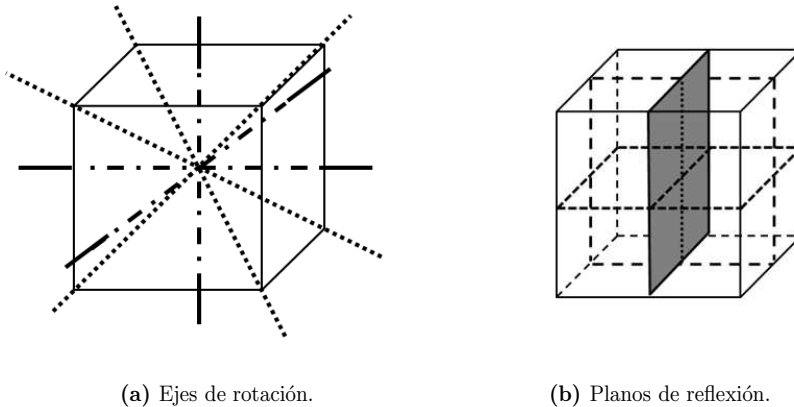


Figura 1.2: Algunos ejes de rotación y planos de reflexión de un cubo.

☞ Por supuesto, si un sólido es invariante bajo una rotación de cierto ángulo en torno a un eje, también lo es bajo rotaciones de ángulos que sean múltiplos enteros del original. Esto se debe a que el conjunto de operaciones de simetría de un sólido tiene estructura de *grupo algebraico*, que no es conmutativo en general. En el capítulo 3 volveremos sobre este concepto.

Conviene introducir también el concepto de *unidad asimétrica*, que se define como la máxima unidad estructural carente de las simetrías características del objeto. La unidad asimétrica es la mínima porción de un sólido que permite reconstruirlo conocidas sus operaciones de simetría. Por ejemplo, la unidad asimétrica del triángulo equilátero de la figura 1.1 es el triángulo isósceles sombreado de la misma figura. La aplicación de los planos y los ejes de rotación de 120° sobre esta unidad asimétrica permite, en efecto, reconstruir el triángulo completo. Según esto, un objeto puede ser descrito geoméricamente si se conocen su unidad asimétrica y las operaciones de simetría que contiene.

☞ Por definición, la unidad asimétrica de un objeto no tiene ninguna de las simetrías de este.

1.3. EL POSTULADO DE BRAVAIS Y EL GRUPO DE TRASLACIÓN

La simetría más sencilla que tienen los sólidos es la de traslación; también es la más fácil de comprender. El punto de partida para su estudio es el *postulado de Bravais*, que podemos enunciar así:

“Dado un punto \vec{r} del sólido cristalino existe un conjunto tridimensional infinito, discreto e ilimitado de puntos \vec{r}' que tienen el mismo entorno atómico que \vec{r} y con la misma orientación”.

Los puntos relacionados entre sí por el postulado de Bravais se llaman *puntos congruentes*. Es importante remarcar que este postulado obliga a que los puntos congruentes tengan un entorno atómico con la misma orientación. Los puntos en los que el entorno atómico sea el mismo pero con distinta orientación constituyen otra categoría, como veremos, y dan lugar a otras propiedades de simetría.

El conjunto de puntos congruentes genera una estructura periódica tridimensional, discreta e infinita. En efecto, consideremos un punto O arbitrario y sea P_1 el punto congruente más próximo a O a lo largo de una cierta dirección. Dado que P_1 es congruente con O , entonces debe existir un punto P_2 en la dirección definida por el vector $\vec{a}_1 = \overrightarrow{OP_1}$ y situado a una distancia a_1 de P_1 . Iterando este proceso, resulta que debe existir una sucesión infinita de puntos congruentes a O en la dirección de \vec{a}_1 , P_1, P_2, P_3, \dots , todos ellos equiespaciados. Estos puntos constituyen así una recta, r .

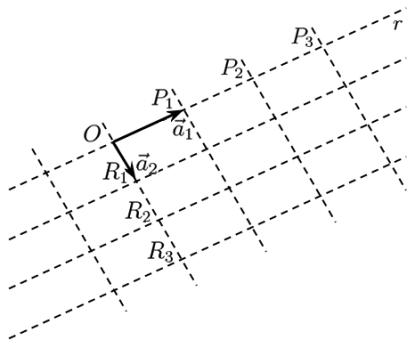


Figura 1.3: Generación de un plano reticular a partir del postulado de Bravais.

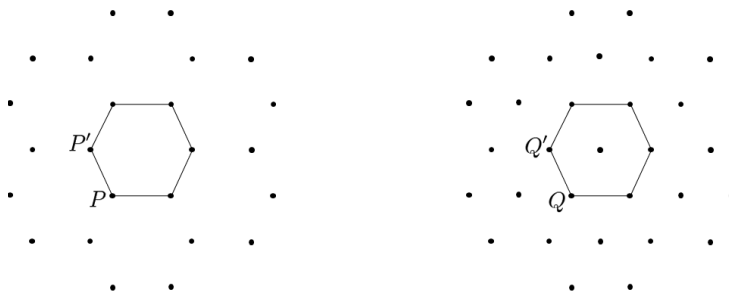
Este conjunto de puntos no agota todos los posibles puntos congruentes al O original, puesto que el postulado de Bravais indica que el conjunto es tridimensional. Consideremos entonces un punto R_1 congruente con O pero situado fuera de la dirección definida por \vec{a}_1 ; R_1 y la recta r definen un plano. Supongamos, como antes y sin pérdida de generalidad, que R_1 es el punto congruente más cercano a O y a la recta r a lo largo de la dirección OR_1 . Dado que R_1 y O son congruentes, sus entornos atómicos son idénticos y tienen la misma orientación. En consecuencia, existe

también una recta paralela a r que pasa por R_1 . Pero además, puesto que R_1 es congruente con O , debe existir también un punto R_2 en la dirección del vector $\vec{a}_2 = \overrightarrow{OR_1}$ y situado a una distancia a_2 de R_1 . A su vez, dado que R_2 es congruente con R_1 , debe existir también una sucesión de puntos congruentes $R_3, R_4 \dots$ que definen toda una recta de puntos en la dirección definida por \vec{a}_2 . Iterando el proceso se obtiene un conjunto bidimensional, discreto e infinito de puntos congruentes en el plano definido por los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . La figura 1.3

esquematiza la construcción de este conjunto; la intersección de las líneas punteadas de la figura define los puntos congruentes entre sí contenidos en el plano.

Por último podemos extender el razonamiento anterior a un punto S_1 congruente con O pero situado fuera del plano definido por O , P_1 y R_1 . El postulado de Bravais obliga a que exista no solo otro plano reticular idéntico que pasa por S_1 , sino un conjunto infinito de planos paralelos entre sí y equiespaciados a lo largo de la dirección $\vec{a}_3 = \vec{OS}_1$. Un conjunto de puntos construido según el razonamiento anterior se llama *red de Bravais*; los puntos de la red se llaman también *nudos*. La red de Bravais asociada a un sólido se llama *red directa* del sólido.

☞ No todos los conjuntos ordenados de puntos en el espacio constituyen redes de Bravais. Por ejemplo, consideremos la figura 1.4a, que representa una red bidimensional con simetría hexagonal. En esta red el entorno del punto P no es idéntico al del punto P' , de modo que ambos no son congruentes y, por tanto, la red no es de Bravais. En cambio, la de la figura 1.4b, que también tiene simetría hexagonal, sí que es red de Bravais, puesto que los puntos Q y Q' son ahora congruentes.



(a) Disposición ordenada de nudos que no constituye una red de Bravais. (b) Red de Bravais hexagonal, que debe ser centrada necesariamente.

Figura 1.4: Redes planas hexagonales.

Los puntos congruentes a un punto \vec{r} arbitrario se pueden describir mediante un conjunto de vectores de la forma

$$\vec{t} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \tag{1.1}$$

donde los números $\{n_i\}$ son enteros por construcción y los vectores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ se llaman *vectores de traslación fundamentales*, o simplemente *generadores*, de la red. Los puntos P_1 , R_1 y S_1 que aparecían en la construcción de la red de Bravais son arbitrarios, de manera que también lo son los generadores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. En otras palabras, la elección de los generadores no es única, y existe un número infinito de formas distintas de asociar generadores a la misma red. Es fácil demostrar que el conjunto $\{\vec{t}\}$ de todas las traslaciones de la forma (1.1) tiene estructura de grupo conmutativo: es el *grupo de traslación* de la red, \mathcal{T} .

☞ Muchas veces se utiliza la nomenclatura $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ para la terna de vectores básicos $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$. Nosotros utilizaremos ambas notaciones indistintamente.

La red de Bravais que acabamos de definir es un concepto puramente geométrico, y los puntos congruentes no tienen por qué coincidir con las posiciones de los átomos del sólido. Es decir, la red directa es solo un “andamio” que describe la simetría de traslación del cristal, mientras que este está formado por constituyentes atómicos, con existencia física. De hecho, el cristal se construye repitiendo unas ciertas unidades materiales de acuerdo con la simetría de su red directa; el patrón material que se repite para constituir el cristal se llama motivo o *base estructural*. Así, formalmente se puede escribir:

$$\text{Cristal} = \text{Red} \otimes \text{Base estructural} \tag{1.2}$$

☞ Según esto, la red y el cristal tienen el mismo grupo de traslación. Sin embargo, no necesariamente tienen las mismas simetrías, como veremos.

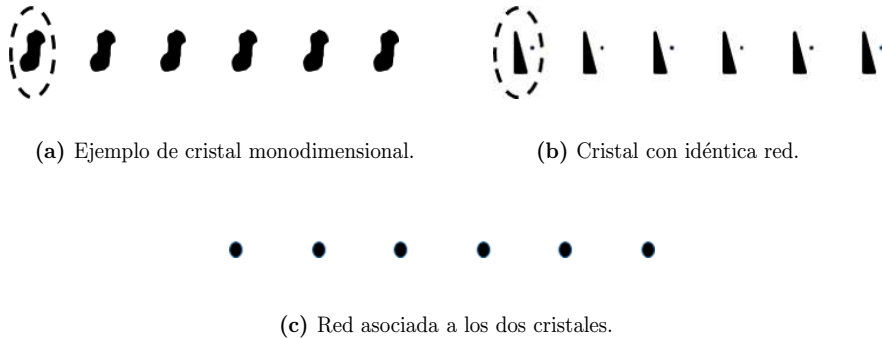


Figura 1.5: Esquema de cristales unidimensionales y redes asociadas.

Por ejemplo, supongamos que las figuras 1.5a y 1.5b representan la estructura de dos cristales en una dimensión. Estos “cristales” se obtienen mediante la repetición de dos “bases estructurales” (rodeadas con líneas discontinuas) de acuerdo con la red representada en la figura 1.5c, que es la misma en los dos casos. La figura 1.6a esquematiza un cristal monodimensional similar con una red distinta, la representada en la figura 1.6b. En este caso, la base estructural está formada por dos triángulos orientados de distinta forma, delimitados por el recuadro punteado.



(a) Otro ejemplo de cristal monodimensional.



(b) Red asociada.

Figura 1.6: Esquema de un cristal monodimensional con base compuesta.

La red directa describe la propiedad de simetría llamada *invariancia traslacional*. La invariancia traslacional de los sólidos obliga a que no solo su estructura, sino también todas sus propiedades físicas, sean invariantes bajo traslaciones de la forma (1.1). Esta generalización del concepto de simetría de traslación permite asociar a un cristal una segunda red, de vital importancia en Física del estado sólido, llamada red recíproca. En el próximo capítulo la definiremos.

☞ La red directa que hemos introducido aquí presenta, en general, otras simetrías además de la de traslación. Por ejemplo, la red de la figura 1.4b es invariante bajo un giro de 60° con respecto a un eje perpendicular al plano de la figura que pase por cada punto.

☞ En muchos textos se utilizan como sinónimos los términos “invariancia traslacional” y “orden de largo alcance”, aunque en rigor no lo son. Un sistema tiene *orden de largo alcance* si se puede predecir la posición de sus constituyentes atómicos en todo el volumen ocupado por el mismo. En este sentido, la invariancia traslacional característica de los cristales es una de las posibles manifestaciones del orden de largo alcance. Sin embargo, existen otros sistemas que, aunque poseen orden de largo alcance, carecen de invariancia traslacional. Entre estos sistemas se encuentran los cuasi-cristales o las llamadas *estructuras moduladas*, en las que la posición de la base estructural (o la ocupación de los átomos que la forman) está modulada por unas ciertas funciones; dependiendo de si estas distorsiones son periódicas o no, se habla de estructuras moduladas conmensurables o inconmensurables (IMS, del inglés “*incommensurately modulated structures*”). La existencia de orden de largo alcance implica la existencia de *orden de corto alcance*, entendido como la capacidad de predecir las posiciones atómicas de los primeros vecinos de uno dado. El recíproco vuelve a ser falso; por ejemplo, los vidrios y los líquidos tienen orden de corto alcance, pero carecen del de largo alcance.

1.4. APILAMIENTO DE PLANOS RETICULARES Y HUECOS INTERSTICIALES

En el apartado anterior hemos visto dos formas equivalentes de describir la red directa de un cristal. Una de ellas, que será la que utilizaremos, consiste en indicar el grupo de traslación de la red. La segunda forma consiste en indicar cómo se disponen tridimensionalmente los puntos congruentes. Esta segunda forma permite comprender de forma sencilla la localización de los defectos en los sólidos reales, así que nos detendremos brevemente en describirla.

Para fijar ideas aceptemos que la base estructural de un cristal está formada por un solo átomo, que supondremos esférico. El diámetro de las esferas es una medida de la distancia de enlace promedio entre los átomos. Por supuesto, esta depende de factores tales como el estado de ionización de los átomos o la dirección del espacio en cuestión, aunque esto no invalida la construcción geométrica que vamos a hacer aquí.

☞ Este modelo, llamado de *esferas duras*, no da ninguna información sobre la naturaleza físico-química del cristal. Solo describe su geometría atómica.

☞ En rigor, al utilizar este modelo estamos describiendo *estructuras cristalinas*, que tienen una cierta red de Bravais y una base estructural monoatómica. Los nudos de la red están, por ejemplo, en los centros de las esferas.

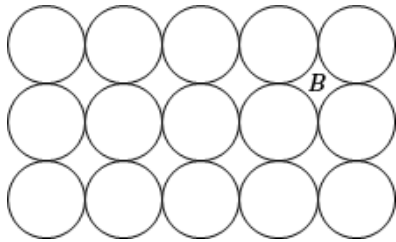


Figura 1.7: Disposición de los átomos en una estructura cúbica simple de base monoatómica.

cúbica simple se da poco en la Naturaleza, porque es mucho más favorable energéticamente que los átomos del plano superior se dispongan en los “huecos” del inferior que sobre los centros de los propios átomos. De los sólidos elementales, solo el α -polonio tiene una estructura de este tipo.

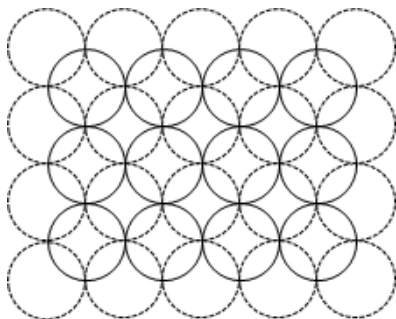


Figura 1.8: Apilamiento de planos cristalinos en una estructura *fcc* de base monoatómica.

Consideremos entonces un plano definido por esferas tangentes entre sí y cuyos centros definan un cuadrado, como en la figura 1.7. Supongamos ahora que, en la dirección perpendicular al plano, las esferas se disponen de forma que sus centros coincidan con los centros de las esferas del plano inmediatamente inferior, y lo mismo en el resto de los planos. La red tridimensional generada de este modo se llama *cúbica simple*. La disposición atómica en una red

Según esto, es mucho más fácil que los átomos de la segunda capa se dispongan en los “huecos” (llamados *intersticios* en este contexto) de la capa inferior, marcados con una “B” en la figura 1.7; esta situación se representa en la figura 1.8. El siguiente plano reticular se debe alojar en los intersticios de la segunda capa que, según la figura 1.8, coincide con los centros de los átomos de la capa original. La red generada repitiendo este proceso se llama *cúbica compacta* o, más comúnmente, *cúbica*

centrada en las caras (*fcc*, del inglés “*face-centered cubic*”). Muchos metales presentan este tipo de red.

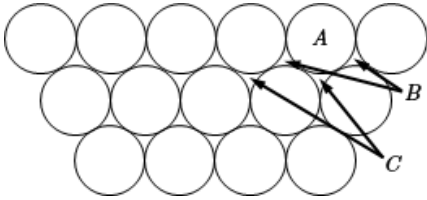
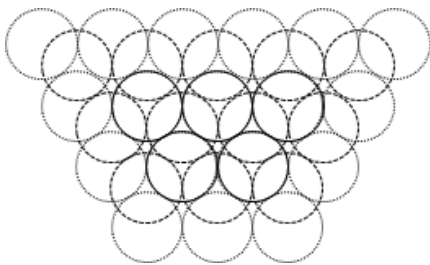


Figura 1.9: Disposición de los átomos en una estructura hexagonal simple de base monoatómica.

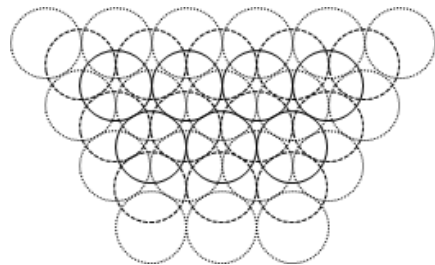
En los ejemplos anteriores hemos partido de un plano reticular en el que las esferas tangentes ocupaban los vértices de un cuadrado. Otra posible disposición de las esferas es la de la figura 1.9, con simetría hexagonal centrada en el plano de la figura. Si las esferas de la capa superior se disponen como antes, sobre los centros de las esferas de la capa basal (puntos “A” de la figura 1.9), la red generada se llama *hexagonal simple*. Como la cúbica simple, y por la

misma razón, este tipo de red es muy poco común.

La segunda capa de átomos se dispone, por lo general, en los intersticios de la primera capa. Supongamos que se colocan en los puntos marcados como “B” en la figura 1.9. Para la posición de una tercera capa de átomos existen dos posibilidades. La primera de ellas es que los centros de las esferas de la tercera capa se dispongan en los intersticios de la segunda capa que coinciden con los centros de las esferas de la capa base, formando una secuencia de apilamiento de la forma $\dots ABAB \dots$. Este apilamiento, que se representa en la figura 1.10a, da lugar a una red llamada *hexagonal compacta* (*hcp*, del inglés “*hexagonal close-packed*”), característica de metales como el zinc, el magnesio o el titanio. La segunda posibilidad es que los átomos de la tercera capa se dispongan sobre los intersticios de la segunda capa situados sobre los intersticios “C” de la primera capa, conformando una secuencia de la forma $\dots ABCABC \dots$, como en la figura 1.10b. Este apilamiento es el de la red *fcc* de la que ya hemos hablado.



(a) Apilamiento de planos cristalinos en una estructura *hcp* con base monoatómica.



(b) Forma alternativa de la estructura *fcc* con base monoatómica.

Figura 1.10: Apilamiento de planos en estructuras compactas.

Estos argumentos se pueden extender para describir secuencias de apilamiento en estructuras más complejas. Se pueden utilizar incluso para estudiar cristales formados por átomos de más de un tipo y/o de varios tamaños. Un caso particularmente sencillo de estos últimos son los sólidos cuyos constituyentes tienen tamaños muy disimilares. En ellos, los constituyentes de menor tamaño pueden “encajar” en los intersticios que dejan los mayores. El número de estructuras distintas que surge depende del número y del tipo de intersticios que dejan los átomos de mayor tamaño, y de cómo se disponen en ellos los de menor tamaño.

Fijémonos ahora en el apilamiento *fcc*. Consideremos un átomo en una posición “B”, definida por los tres átomos que ocupan posiciones “A” en la capa inmediatamente anterior. Debajo de este átomo existe un intersticio rodeado por cuatro átomos equidistantes: el propio átomo en “B” y los tres en “A”. Este intersticio se llama *tetraédrico*, y en él se puede colocar un átomo de tamaño adecuado. El otro intersticio entre las capas primera y segunda de un apilamiento *fcc* está definido por seis átomos, tres en posición “A” y tres en posición “B”; este tipo de intersticio se llama *octaédrico*.

Teniendo en cuenta las características de la estructura *fcc* de base monoatómica se puede calcular el tamaño los átomos que pueden ocupar en ella los intersticios tetraédricos u octaédricos. Aceptando el modelo de esferas duras, el cociente $\frac{r_i}{R}$ (siendo r_i el tamaño del constituyente en posición intersticial y R el tamaño de los constituyentes principales) es 0.225 para los intersticios tetraédricos y 0.414 para los octaédricos. También es útil determinar la proporción entre huecos tetraédricos y octaédricos en una estructura. Por ejemplo, en la *fcc* con base monoatómica existen dos huecos tetraédricos y uno octaédrico por cada constituyente.

En otros tipos de estructuras de base monoatómica aparecen intersticios adicionales. Por ejemplo, en una cúbica simple existe uno definido por ocho átomos (cuatro en el plano basal y cuatro en la segunda capa); este intersticio se llama *cúbico* (o de coordinación cúbica), y su tamaño relativo es $\frac{r_i}{R} = 0.732$. La estructura hexagonal compacta tiene una secuencia de apilamiento parecida a la de la estructura *fcc*, de modo que también sus intersticios son equivalentes y con iguales tamaños relativos.

1.5. CELDAS UNIDAD

Aunque las secuencias de apilamiento de planos permiten describir redes cristalinas, la forma más elegante y útil de estudiarlas consiste en utilizar herramientas algebraicas para especificar el grupo de traslación. Consideremos entonces la red asociada a un cristal, y tomemos un sistema de referencia centrado en uno de sus nudos. A partir de él construyamos tres vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 que unan el origen con tres nudos en direcciones no coplanares del espacio. Puesto que el conjunto de las traslaciones que dejan invariante un cristal tiene estructura de grupo conmutativo, los vectores de traslación son de la forma (1.1) para unos ciertos coeficientes enteros n_1 , n_2 y n_3 . Los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 definen en el espacio un paralelepípedo, que se representa en la figura 1.11a, llamado *celda unidad*. La red directa

se obtiene entonces como repetición periódica de la celda unidad en las tres direcciones del espacio.

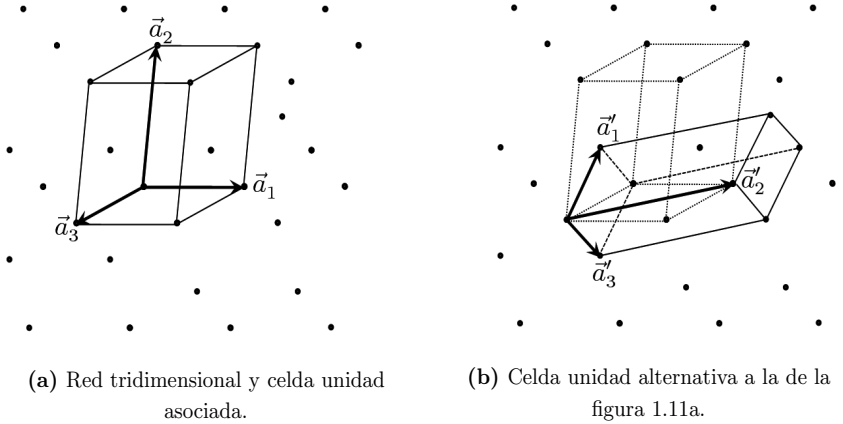


Figura 1.11

La elección de los vectores básicos no es única, y la terna de generadores se puede elegir de un número infinito de formas. Esto indica que la celda unidad para una red dada tampoco es única. Por ejemplo, la figura 1.11b representa una celda unidad alternativa a la de la figura 1.11a que describe, naturalmente, la misma red de Bravais.

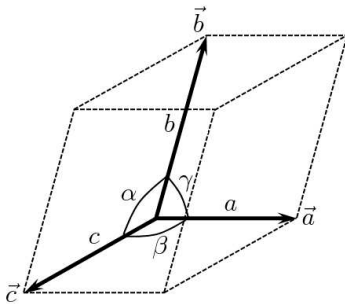


Figura 1.12: Parámetros reticulares de una celda unidad.

Las celdas unidad de las figuras 1.11a o 1.11b contienen en su interior un solo un nudo del retículo; estas celdas se llaman *primitivas*. Las celdas primitivas son las descritas por los generadores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 que aparecen en (1.1), con coeficientes n_1 , n_2 y n_3 enteros. En particular, esto indica que la celda imagen que resulta de aplicar una traslación reticular a la celda unidad no se puede solapar con esta. El volumen de una celda primitiva se calcula como

$$V_p = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (1.3)$$

Además, si ρ es la densidad de nudos en la red, para una celda unidad se verifica

$$V_p = \frac{1}{\rho}, \quad (1.4)$$

que indica que todas las celdas primitivas tienen el mismo volumen.

Las celdas unidad se suelen describir geoméricamente mediante los llamados *parámetros reticulares*, que son las longitudes de los vectores básicos $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ y los ángulos que estos vectores forman entre sí, definidos por convenio como

$$\begin{aligned}\alpha &= \angle(\vec{b}, \vec{c}) \\ \beta &= \angle(\vec{c}, \vec{a}) \\ \gamma &= \angle(\vec{a}, \vec{b}),\end{aligned}\tag{1.5}$$

donde “ \angle ” denota el ángulo formado por los dos vectores. Los parámetros reticulares de una celda unidad se esquematizan en la figura 1.12.

1.5.1. La celda de Wigner-Seitz

Una celda primitiva particularmente útil es la llamada *celda de Wigner-Seitz* o de *proximidad*. Se define la celda de Wigner-Seitz de una red como el lugar geométrico de los puntos del espacio que están más próximos a un nudo dado, tomado arbitrariamente como origen, que a cualquier otro nudo. Para construir la celda de Wigner-Seitz se trazan, a partir de un nudo arbitrario, los planos mediatrices de los segmentos que unen ese nudo con sus primeros vecinos. Las intersecciones de estos planos generan un poliedro que engloba puntos que están más próximos al nudo tomado como origen que a cualquier otro y, por tanto, constituyen la celda de proximidad. Por construcción, esta celda es primitiva, ya que solo contiene el nudo origen. Por ejemplo, la figura 1.13a representa la celda de Wigner-Seitz de una red *fcc*, que aparece desplazada una semiarista en cada dirección del espacio (esto es, con un nudo en el centro de la celda y nudos adicionales en el centro de cada arista) por conveniencia. La celda de Wigner-Seitz de la red *fcc* es un dodecaedro rómbico en el que cada una de las doce caras es perpendicular a la línea que une el nudo central con cada nudo situado en el centro de las aristas. La figura 1.13b muestra la celda de Wigner-Seitz de un tipo de celda cúbica que tiene nudos en los vértices del cubo y un nudo adicional en su centro; esta celda se llama *bcc* (del inglés “*body-centered cubic*”). En este caso, el poliedro es un octaedro truncado en el que las caras hexagonales son planos mediatrices del segmento que une el centro del cubo con cada uno de los vértices, mientras que las caras cuadradas bisectan los segmentos que unen el centro del cubo con los centros de las celdas contiguas.

1.5.2. Celdas múltiples

Las celdas unidad que contienen m nudos de la red se llaman *celdas múltiples* de orden m . Estas celdas están descritas por ternas de vectores \vec{h}_1, \vec{h}_2 y \vec{h}_3 tales que los vectores del grupo de traslación se escriben también como

$$\vec{t} = p_1\vec{h}_1 + p_2\vec{h}_2 + p_3\vec{h}_3,\tag{1.6}$$

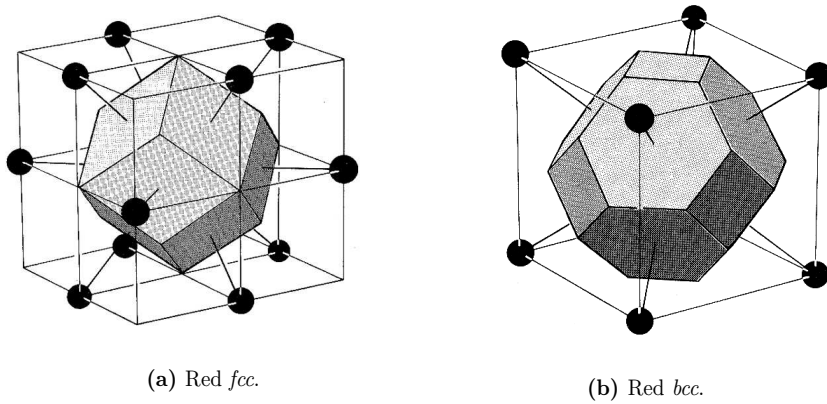


Figura 1.13: Celdas de Wigner-Seitz.

aunque los coeficientes p_1 , p_2 y p_3 no son enteros sino racionales, de forma que los vectores \vec{h}_1 , \vec{h}_2 y \vec{h}_3 no son generadores. El volumen de una celda múltiple se calcula como

$$V_m = \vec{h}_1 \cdot (\vec{h}_2 \times \vec{h}_3),$$

y se relaciona de manera sencilla con el de la celda primitiva, V_p , puesto que si una celda múltiple contiene m nudos reticulares, entonces

$$V_m = \frac{m}{\rho} = mV_p \tag{1.7}$$

Es fácil determinar cuál es el orden de una celda múltiple. En efecto, si los vectores \vec{h}_1 , \vec{h}_2 y \vec{h}_3 que definen la celda múltiple se escriben en términos de una terna de generadores como

$$\vec{h}_i = m_{i1}\vec{a}_1 + m_{i2}\vec{a}_2 + m_{i3}\vec{a}_3, \tag{1.8}$$

una celda múltiple es de orden m si y solo si

$$\begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} = m \tag{1.9}$$

La transformación (1.8) siempre es posible en los cristales. Es decir, siempre es posible describir la misma red mediante una celda múltiple o mediante una celda primitiva, aunque sus simetrías son distintas en general.

☞ Las definiciones de celda unidad que hemos visto aquí son válidas para describir un sólido cristalino con invariancia traslacional y, por tanto, con orden de largo alcance. El número, variedad y complejidad de sólidos con distintos tipos de orden es tan grande que es necesario generalizar el concepto de celda unidad para describir estos sistemas.

En la moderna Física de la materia condensada se suele definir la celda unidad como un recinto topológicamente conexo, no necesariamente un poliedro, que rellena el espacio de forma compacta (sin solapamientos y sin dejar huecos) mediante la aplicación sucesiva de las traslaciones del grupo de traslación del sistema, o de un subgrupo de este. Si para generar completamente el espacio se requiere el grupo de traslación completo, entonces la celda unidad es primitiva; si solo es necesario un subgrupo del grupo de traslación, entonces la celda unidad es múltiple.

1.6. SISTEMAS CRISTALINOS Y REDES DE BRAVAIS

Puesto que existen infinitas posibilidades para elegir celdas unidad en una red, podríamos pensar que es imposible clasificar sistemáticamente las estructuras cristalinas de la Naturaleza. Afortunadamente, esto no es cierto. La razón es que la única propiedad de simetría que hemos considerado hasta ahora es la de traslación, que define la red directa. El cristal, por su parte, tiene una serie de propiedades de simetría que son características de su base estructural y que deben ser compatibles con la simetría de traslación de la red directa. La compatibilidad entre las simetrías de la red directa y de la base estructural obliga a que el número de posibles celdas unidad tridimensionales sea exactamente catorce, que se agrupan en siete grupos llamados *sistemas cristalinos*. La existencia de los sistemas cristalinos solo se puede justificar si se conocen las propiedades generales de simetría de los cristales, que estudiaremos en el capítulo 3. Aquí nos limitaremos a describir cuáles son estos sistemas y a enumerar sus características geométricas.

En una dimensión solo es posible un tipo de red de Bravais, definida por una sucesión de puntos equidistantes. En dos dimensiones existen cinco redes de Bravais (las llamadas *redes planas*): la red oblicua, la rectangular simple, la rectangular centrada, la cuadrada simple y la hexagonal. Las figuras 1.14 muestran estas cinco redes planas.

Consideremos ahora la situación en tres dimensiones. En este caso, el sistema cristalino de mayor simetría es el *cúbico*. Las celdas unidad del sistema cúbico se caracterizan porque sus tres aristas tienen igual longitud y son mutuamente perpendiculares. Así pues, en el sistema cúbico

$$\begin{aligned} a &= b = c \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned} \tag{1.10}$$

Existen tres tipos de celdas unidad compatibles con las simetrías (1.10). La primera es la celda *cúbica simple*, con un nudo en cada uno de los vértices del cubo definido por (1.10). Puesto que cada vértice está compartido por ocho celdas unidad, esta celda solo contiene realmente un nudo, y es por tanto primitiva; ya la hemos encontrado al discutir los posibles apilamientos de planos reticulares en el modelo de esferas duras. Una segunda posibilidad para el sistema cúbico es que la celda contenga, además de los nudos en los vértices, un nudo situado en el centro del cubo. Esa celda se llama *cúbica centrada en el interior*, y es múltiple de orden 2; las celdas centradas en el interior se denotan mediante la letra *I*. La

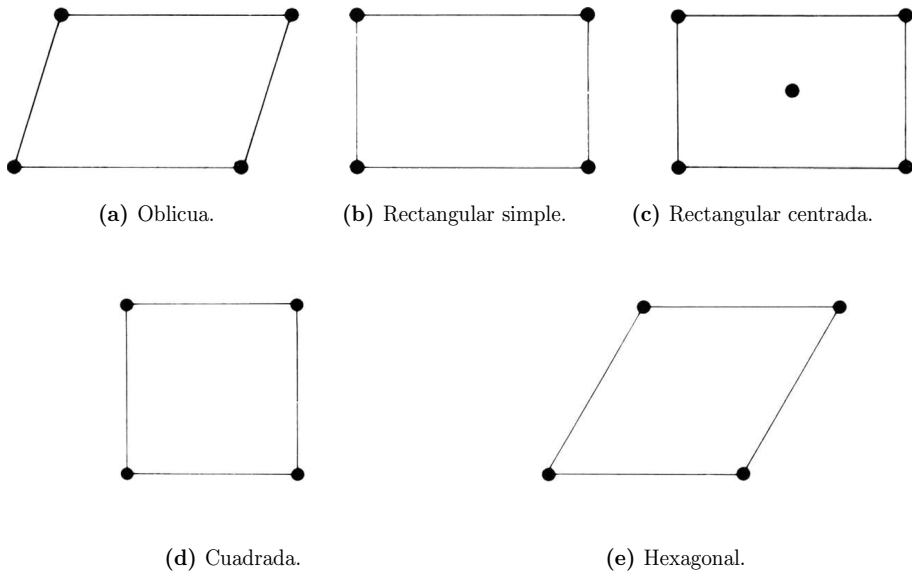


Figura 1.14: Las redes planas.

tercera posible celda cúbica tiene nudos en cada vértice y un nudo en el centro de cada cara; estas celdas se denotan mediante la letra F , y son múltiples de orden 4.

☞ Las notaciones I y F para celdas centradas en el interior y centradas en las caras se usan para todos los sistemas cristalinos salvo para el cúbico. En este sistema se utilizan las notaciones bcc y fcc , respectivamente. Ya hemos utilizado estos nombres al discutir los apilamientos de planos y las figuras 1.13b y 1.13a.

El segundo sistema cristalino de mayor simetría es el *tetragonal*. En este sistema las tres aristas vuelven a ser perpendiculares, pero una de ellas tiene distinta longitud que las otras dos, que son iguales; por convenio se toma como distinto el parámetro c . Así, los parámetros reticulares del sistema tetragonal verifican

$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned} \tag{1.11}$$

Existen dos tipos de celdas compatibles con la simetría tetragonal, una primitiva y la otra centrada en el interior. El tercer sistema cristalino se denomina *ortorrómbico*, y se caracteriza por tener vectores básicos mutuamente perpendiculares pero de distinta longitud. Esto es:

$$\begin{aligned} a &\neq b \neq c \neq a \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned} \tag{1.12}$$

Existen cuatro tipos de redes ortorrómbicas: la primitiva, la centrada en el interior, la centrada en las caras y una cuarta celda centrada en dos caras paralelas entre sí (esto es, con nudos en cada vértice y en los centros de solo dos caras paralelas). Este tipo de celdas se denominan *celdas tipo C*, si las caras en cuyos centros hay nudos son perpendiculares al eje \vec{c} , o, en su caso, tipo *A* o tipo *B*.

El cuarto sistema cristalino, llamado *monoclínico*, se puede obtener a partir de la celda ortorrómbica distorsionando uno de los ángulos rectos del paralelepípedo; por convenio se suele tomar como distinto el ángulo β . Así, los parámetros reticulares de este sistema son de la forma

$$\begin{aligned} a &\neq b \neq c \neq a \\ \alpha &= \gamma = 90^\circ \\ \beta &\neq 90^\circ \end{aligned} \tag{1.13}$$

El sistema monoclínico admite celdas primitivas y celdas tipo C. El sistema de menor simetría es el *triclínico*, definido por las condiciones

$$\begin{aligned} a &\neq b \neq c \neq a \\ \alpha &\neq 90^\circ \\ \beta &\neq 90^\circ \\ \gamma &\neq 90^\circ \end{aligned} \tag{1.14}$$

y que solo admite celdas primitivas.


El sexto sistema se llama *trigonal*, compatible solo con una celda primitiva definida por las condiciones

$$\begin{aligned} a &= b = c \\ \alpha &= \beta = \gamma \neq 90^\circ, \end{aligned} \tag{1.15}$$

que se puede visualizar como una celda cúbica estirada por una de sus diagonales. La celda trigonal primitiva se llama también *celda romboédrica* (celda *R*).

Finalmente, además de estos sistemas cristalinos, que se pueden obtener mediante distorsiones de la celda cúbica, existe el sistema *hexagonal*, en el que cristaliza un gran número de sustancias. El sistema hexagonal solo es compatible con una celda primitiva, llamada hexagonal simple, que está definida por las condiciones

$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \\ \gamma &= 120^\circ \end{aligned} \tag{1.16}$$

 La celda trigonal primitiva (o romboédrica) se puede describir como una celda hexagonal centrada, aunque nosotros adoptaremos la primera opción y aceptaremos que existen siete sistemas cristalinos.

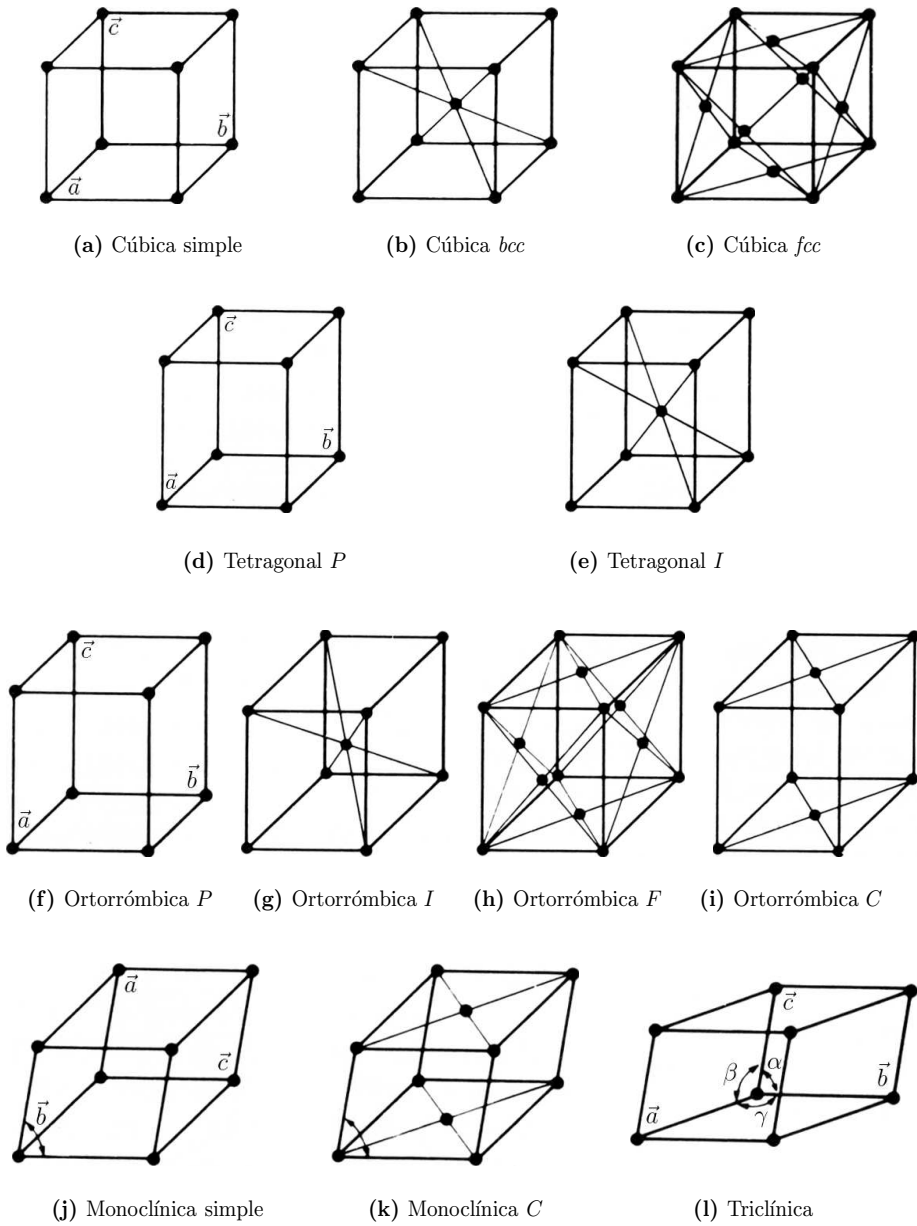
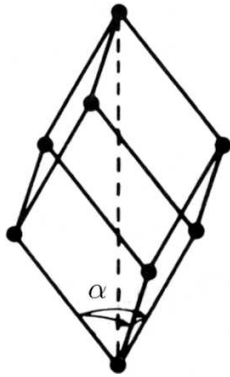
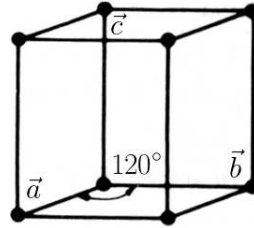


Figura 1.15: Redes de Bravais tridimensionales.



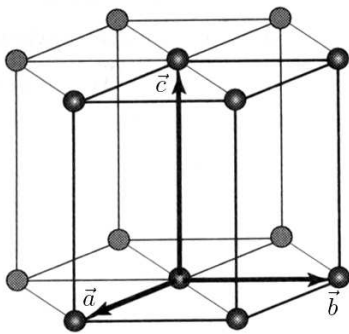
(m) Trigonal



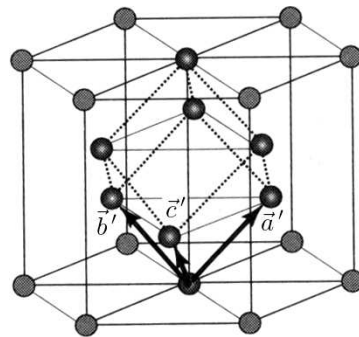
(n) Hexagonal

Figura 1.15: Redes de Bravais tridimensionales (continuación).

Las figuras 1.15 muestran las catorce redes de Bravais tridimensionales, clasificadas en los siete sistemas cristalinos. La figura 1.16a muestra un detalle de la celda hexagonal simple, y la figura 1.16b muestra la equivalencia entre la celda romboédrica (descrita mediante los vectores \vec{a}' , \vec{b}' y \vec{c}') y una celda hexagonal centrada en caras paralelas (descrita mediante los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la figura 1.16a).



(a) Red hexagonal



(b) Red trigonal

Figura 1.16: Redes hexagonal y trigonal, y relación entre ellas.

1.7. PLANOS Y FILAS RETICULARES. ÍNDICES DE MILLER

Consideremos una red de un cristal, y definamos en ella una celda unidad (no necesariamente primitiva) descrita por una terna $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. En este sistema se pueden definir varios objetos geométricos. En primer lugar, un nudo de esta red está definido por sus tres coordenadas referidas a los vectores básicos. Por otra parte, se llama *fila reticular* a una recta definida por dos nudos de la red. Debido a que estos nudos son puntos congruentes, una fila puede ser considerada como una distribución monodimensional de nudos. A partir de este concepto se define una *familia de filas reticulares* como un conjunto de filas que verifica las siguientes propiedades:

- a) las filas son paralelas entre sí;
- b) las filas están regularmente espaciadas;
- c) la familia de filas contiene todos los nudos de la red.

Según esto, las distintas familias de filas reticulares (de las que, en sólidos ideales, existe un número infinito) se distinguen entre sí por su dirección, por el espaciado entre filas y por la densidad lineal de nudos, puesto que unas filas contienen más nudos por unidad de longitud que otras. Una vez establecido el concepto de fila reticular, se llama *dirección reticular* a la dirección paralela a una familia de filas reticulares. A diferencia de estas, la dirección reticular no tiene por qué contener nudo alguno.

Análogamente, se llama *plano reticular* al definido por tres nudos no colineales de una red. Dado que los tres puntos que lo definen son congruentes entre sí, un plano reticular contiene también un número infinito de puntos, y constituye por tanto una distribución bidimensional de nudos. Una *familia de planos reticulares* es un conjunto de planos que verifica las siguientes propiedades:

- a) los planos son paralelos entre sí;
- b) los planos son equidistantes;
- c) la familia de planos contiene todos los nudos de la red.

Como antes, las distintas familias de planos de un cristal difieren entre sí en su orientación, el espaciado entre planos y la densidad superficial de nudos (número de nudos por unidad de superficie). Los planos con mayor densidad de nudos se llaman *planos densos*. Cuanto mayor sea la densidad de nudos en un plano, mayor debe ser también la separación entre ellos, naturalmente.

Introduzcamos ahora una notación para los puntos, filas y planos reticulares de una red. Esta notación es simple, fácil de comprender y, dada una celda unidad, unívoca. Consideremos en primer lugar un nudo del retículo, cuyo vector de posición es de la forma

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}, \quad (1.17)$$

donde x , y y z no son números enteros en general. El punto cuyo vector de posición es \vec{r} se etiqueta entonces mediante la terna

$$(x, y, z)$$

Debemos tener en cuenta que estas coordenadas están referidas a los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} y estos, en general, no son ortogonales ni tienen igual módulo. Debido a este hecho, (x, y, z) se llaman *coordenadas fraccionarias* del punto \vec{r} .

☞ Por ejemplo, supongamos que (x, y, z) denota las coordenadas de un punto en un cristal ortorrómbico. El vector de posición del punto es entonces

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \equiv xa\hat{i} + yb\hat{j} + zc\hat{k},$$

donde a , b y c son los parámetros reticulares del cristal. Si se trata del sistema monoclinico, entonces el vector de posición de un punto con las mismas coordenadas es

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \equiv xa\hat{i} + yb\hat{j} + zc(\cos\beta\hat{i} + \sin\beta\hat{k})$$

Consideremos ahora una fila reticular que contenga al origen, por simplicidad, y supongamos que el vector director de esta fila es:

$$\vec{d} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \tag{1.18}$$

donde u , v y w son números enteros sin divisor común. El vector (1.18) no describe una única fila, sino una familia de filas reticulares. Esa familia se etiqueta entonces mediante la terna

$$[uvw],$$

esto es, mediante las coordenadas de su vector director en la celda elegida escritas entre corchetes. El conjunto de familias de filas reticulares equivalentes por simetría (esto es, el conjunto de familias de filas con el mismo entorno atómico pero dirigidas en direcciones distintas) se etiqueta mediante el símbolo

$$\langle uvw \rangle$$

☞ Por ejemplo, los símbolos para las aristas \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la celda unidad son, respectivamente, $[100]$, $[010]$ y $[001]$; en el sistema cúbico estas tres direcciones son equivalentes, de manera que para ellas se utiliza el símbolo $\langle 100 \rangle$.

☞ Cuando uno de los números u , v o w que aparecen en (1.18) es negativo, el índice correspondiente se escribe con una barra sobre el índice. Así, los índices de una familia de filas de vector director $\vec{a} - 2\vec{b} + 3\vec{c}$ son $[\bar{1}\bar{2}3]$.

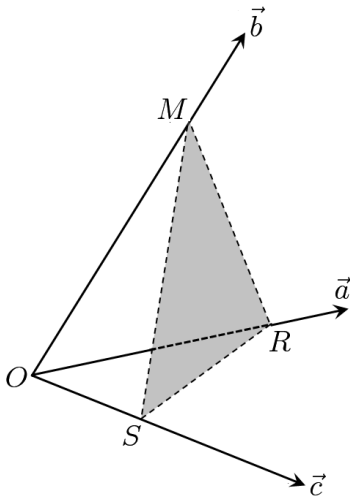


Figura 1.17: Plano reticular definido en una celda unidad.

Consideremos ahora un plano reticular que corta a los ejes definidos por los vectores básicos en tres puntos R , M y S , de coordenadas $(r, 0, 0)$, $(0, m, 0)$ y $(0, 0, s)$ respectivamente, dando lugar a la región sombreada de la figura 1.17. Las cantidades r , m y s corresponden, en valor absoluto, a las longitudes de intercepción del plano con los ejes de la celda. Sean

$$h = \frac{1}{r},$$

$$k = \frac{1}{m},$$

$$l = \frac{1}{s},$$

que supondremos números enteros sin divisor común. Entonces el plano reticular en cuestión se etiqueta como

$$(hkl),$$

llamados *índices de Miller* del plano. Si los recíprocos $\frac{1}{r}$, $\frac{1}{m}$ y $\frac{1}{s}$ no son números enteros, hay que multiplicarlos por un factor común para obtener índices de Miller enteros.

☞ La región sombreada RMS de la figura 1.17 no representa un único plano, sino una familia de planos reticulares paralelos entre sí. Por extensión, se asigna los mismos índices de Miller (hkl) a todos los planos de esta familia.

☞ Como para las filas reticulares, si alguna de las cantidades r , m o s son negativas, entonces el índice de Miller en cuestión también lo es, y se denota escribiendo una barra sobre el índice en cuestión. Por otra parte, el conjunto de planos equivalentes por simetría a uno dado se describe mediante el símbolo $\{hkl\}$.

☞ Por ejemplo, consideremos las caras de una celda unidad cúbica. La cara perpendicular al vector \vec{a} intercepta a ese eje en $(1,0,0)$ y es paralela a los ejes \vec{b} y \vec{c} , de manera que interseca a estos a una distancia infinita del origen. En consecuencia, en este caso es $r = 1$, $m, s \rightarrow \infty$, y los índices de Miller de esa cara son (100) . Análogamente, los índices de Miller de las caras perpendiculares a los ejes \vec{b} y \vec{c} son (010) y (001) , respectivamente. Estas caras (y las correspondientes con signo negativo) son equivalentes por simetría y se etiquetan mediante el símbolo $\{100\}$.

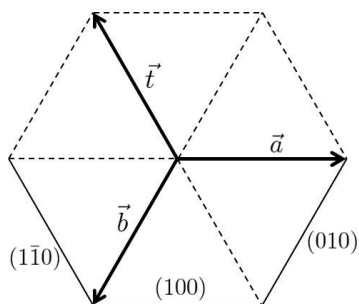


Figura 1.18: Proyección basal de la celda hexagonal y cálculo de índices de Miller-Bravais.

La definición de los índices de Miller presenta una ambigüedad en el sistema hexagonal. En efecto, consideremos la proyección sobre un plano $z = \text{cte.}$ (llamada *proyección basal*) de la celda unidad hexagonal, que se representa en la figura 1.18. Todos los planos paralelos al eje c son equivalentes por simetría. Sin embargo, algunos de estos planos tienen índices de Miller de la forma $\{100\}$, mientras que otros son de la forma $\{1\bar{1}0\}$. Para resolver esta ambigüedad se suele introducir un cuarto eje \bar{t} , ficticio y orientado a 120° de los ejes \bar{a} y \bar{b} , como se indica en la figura 1.18. Estos cuatro ejes OX, OY, OU, OZ (o cuatro vectores $\bar{a}, \bar{b}, \bar{t}, \bar{c}$) se llaman *ejos de Miller-Bravais* y los índices correspondientes, que escribiremos $\{hkil\}$, son los *índices de Miller-Bravais* de planos reticulares del sistema hexagonal. En términos de los ejes de Miller-Bravais, los índices de las caras perpendiculares al eje OZ son todos de la forma $\{10\bar{1}0\}$, lo que resuelve la ambigüedad. Tengamos en cuenta que según la orientación del eje ficticio OU se verifica

$$h + k + i = 0 \tag{1.19}$$

de modo que, de hecho, el cuarto índice es redundante. Sin embargo, se suele mantener en cristales hexagonales para poner claramente de manifiesto la simetría característica de este sistema.

☞ Para describir las direcciones reticulares en el sistema hexagonal se sigue un razonamiento análogo. En este caso se introducen los llamados *índices de Weber* como una cuaterna $\langle UVTW \rangle$, que se calcula a partir de una terna de índices $\langle uvw \rangle$ mediante las relaciones:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{3}(2u - v) \\ V &= \frac{1}{3}(2v - u) \\ T &= -(U + V) = -\frac{1}{3}(u + v) \\ W &= w \end{aligned} \tag{1.20}$$

1.8. CÁLCULOS CRISTALOGRAFICOS (I)

Consideremos dos puntos genéricos de un cristal, no necesariamente nudos reticulares, de vectores de posición

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c} \\ \vec{r}_2 &= x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}\end{aligned}\quad (1.21)$$

El producto escalar de estos vectores es

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 &= (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}) \cdot (x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}) = \\ &= x_1x_2\vec{a} \cdot \vec{a} + y_1y_2\vec{b} \cdot \vec{b} + z_1z_2\vec{c} \cdot \vec{c} + (x_1y_2 + y_1x_2)\vec{a} \cdot \vec{b} + \\ &+ (x_1z_2 + z_1x_2)\vec{a} \cdot \vec{c} + (y_1z_2 + z_1y_2)\vec{b} \cdot \vec{c} = x_1x_2a^2 + y_1y_2b^2 + z_1z_2c^2 + \\ &+ (x_1y_2 + y_1x_2)ab \cos \gamma + (x_1z_2 + z_1x_2)ac \cos \beta + (y_1z_2 + z_1y_2)bc \cos \alpha\end{aligned}\quad (1.22)$$

o bien, en notación matricial,

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \end{pmatrix} \mathcal{G} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}, \quad (1.23)$$

donde

$$\mathcal{G} = \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{a} \cdot \vec{c} & \vec{b} \cdot \vec{c} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

se llama *tensor métrico* del cristal. Este tensor es simétrico y, además, diagonal si los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} son mutuamente perpendiculares. Su determinante verifica

$$|\mathcal{G}| = a^2b^2c^2 [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma] = V_c^2, \quad (1.25)$$

donde a , b , c , α , β y γ son los parámetros reticulares y V_c el volumen de la celda unidad. La demostración de (1.25) es sencilla pero bastante tediosa.

A partir del producto escalar (1.23) se pueden calcular distancias y ángulos de interés en los cristales. En primer lugar, el módulo de un vector \vec{r} se puede calcular haciendo $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{r}$ en (9.14), en cuyo caso se obtiene

$$r^2 = x^2a^2 + y^2b^2 + z^2c^2 + 2xyab \cos \gamma + 2xzac \cos \beta + 2yzbc \cos \alpha$$

La distancia entre dos puntos P_1 y P_2 es, por definición, el módulo del vector $\overrightarrow{P_1P_2}$:

$$d(P_1, P_2) = |\overrightarrow{P_1P_2}|$$

esto es, si las coordenadas de los puntos P_1 y P_2 son, respectivamente, (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) ,

$$d(P_1, P_2) = \left[\begin{pmatrix} x_1 - x_2 & y_1 - y_2 & z_1 - z_2 \end{pmatrix} \mathcal{G} \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ y_1 - y_2 \\ z_1 - z_2 \end{pmatrix} \right]^{1/2}$$

Por otra parte, el ángulo θ que forman dos vectores \vec{u} y \vec{v} es tal que

$$\cos \theta = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{|\vec{u}||\vec{v}|}$$

Consideremos ahora el producto vectorial de dos vectores \vec{r}_1 y \vec{r}_2 de la forma (1.21). Por definición, este producto es

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 \times \vec{r}_2 &= (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}) \times (x_2\vec{a} + y_2\vec{b} + z_2\vec{c}) = \\ &= (x_1y_2 - y_1x_2)\vec{a} \times \vec{b} + (x_1z_2 - z_1x_2)\vec{a} \times \vec{c} + (y_1z_2 - z_1y_2)\vec{b} \times \vec{c} \end{aligned}$$

mientras que para el producto mixto se tiene

$$\vec{r}_1 \cdot (\vec{r}_2 \times \vec{r}_3) = V_c \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}$$

En muchas ocasiones conviene estudiar la planaridad de una molécula, o de partes de ella, mediante los llamados *ángulos de torsión*. Consideremos cuatro puntos etiquetados mediante las letras A, B, C y D y dispuestos como en la figura 1.19. Por definición, el ángulo de torsión ω definido por estos puntos es el que forman entre sí los planos ABC y BCD (esto es, el que forman las normales a estos planos). El ángulo de torsión se toma como positivo si la rotación del segmento AB hacia el CD , medida desde BC , tiene lugar en sentido horario; en caso contrario el ángulo es negativo. Según su definición se tiene

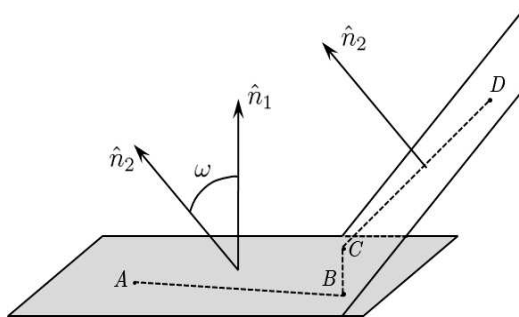


Figura 1.19: Definición del ángulo de torsión definido por cuatro puntos.

$$\cos \omega = \frac{(\vec{AB} \times \vec{BC}) \cdot (\vec{BC} \times \vec{CD})}{|\vec{AB}||\vec{BC}|^2|\vec{CD}| \sin \theta \sin \phi},$$

donde $\theta = \angle(\vec{BC}, \vec{CD})$ y $\phi = \angle(\vec{AB}, \vec{BC})$.

Para terminar, algunas fórmulas de análisis vectorial que pueden ser útiles:

$$\vec{u} \times (\vec{v} \times \vec{w}) = (\vec{u} \cdot \vec{w})\vec{v} - (\vec{u} \cdot \vec{v})\vec{w} \quad (1.26)$$

$$(\vec{u} \times \vec{v}) \cdot (\vec{w} \times \vec{z}) = (\vec{u} \cdot \vec{w})(\vec{v} \cdot \vec{z}) - (\vec{u} \cdot \vec{z})(\vec{v} \cdot \vec{w}) \quad (1.27)$$

$$(\vec{u} \times \vec{v}) \times (\vec{w} \times \vec{z}) = (\vec{u} \cdot \vec{v} \times \vec{z})\vec{w} - (\vec{u} \cdot \vec{v} \times \vec{w})\vec{z} \quad (1.28)$$

1.9. ARQUETIPOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS. CLASIFICACIONES

Ya hemos dicho que solo existen catorce tipos de redes, las redes de Bravais. También hemos indicado que los distintos cristales se forman repitiendo una cierta base estructural según el patrón de la red directa. Esta queda descrita completamente especificando el tipo de celda unidad que describe su simetría de traslación, mientras que para describir la estructura del cristal se necesita conocer también la base estructural. Ambos conceptos (red y estructura) son, por tanto, diferentes.

Aunque el número de estructuras cristalinas es virtualmente infinito, las sustancias inorgánicas se suelen ajustar a unos ciertos patrones o *arquetipos estructurales*. Cada uno de ellos se suele etiquetar con el nombre del mineral del compuesto químico más relevante que presenta ese arquetipo. En cambio, las sustancias orgánicas son complejas, con muchos átomos y pocas propiedades de simetría, lo que hace mucho más difícil su clasificación.

Se suelen utilizar varias clasificaciones para las estructuras cristalinas. La clasificación de la *Strukturbericht* es relativamente anárquica, poco intuitiva y ambigua. En ella, a cada estructura se le asigna una letra de acuerdo con el siguiente criterio:

- A → Estructuras monoatómicas
- B → Estructuras diatómicas con estequiometría 1:1
- C → Estructuras diatómicas con estequiometría 2:1
- D → Estructuras diatómicas con estequiometría 3:1
- ⋮

y, además, un índice para el que no existen criterios generales. Esta estructura, que es bastante común entre los geólogos, es poco corriente entre los físicos.

La otra forma extendida de clasificación, frecuentemente utilizada en Química, se debe a William B. Pearson. En esta clasificación, a cada estructura se le asignan tres índices llamados *símbolos de Pearson*. El primero de ellos es una letra minúscula que describe el sistema cristalino; el segundo es una letra mayúscula que describe la red de Bravais correspondiente; el tercero es una cifra que indica el número de átomos en la celda unidad, con independencia de su naturaleza química. Más adelante veremos que la notación de Pearson también presenta una cierta ambigüedad.

☞ En el capítulo 3 veremos la forma general de especificar una estructura cristalina en Física del estado sólido.

Las estructuras cristalinas más sencillas son las de los metales, en los que la base estructural está formada por un único átomo. Debido a que el enlace metálico no es direccional, como veremos en el capítulo 7, los metales tienden a formar *estructuras compactas hcp* o *fcc*, en las que el espacio se ocupa de una forma óptima, sin que queden grandes espacios vacíos en las celdas unidad. Por ejemplo, el aluminio tiene celda *fcc* y base monoatómica, de forma que su estructura cristalina del aluminio se puede describir como:

Celda unidad: *fcc*, $a = 4.049 \text{ \AA}$

Base estructural: Al en $(0, 0, 0)$

☞ El hecho de que la celda unidad sea *fcc* y que exista un átomo de aluminio en $(0, 0, 0)$ implica que existen átomos de aluminio también en los centros de las caras. No es necesario por tanto especificar estas posiciones al describir la base estructural.

Los símbolos *Strukturbericht* y de Pearson correspondientes son *A1* y *cF4*, respectivamente. El berilio, por otra parte, tiene celda *hcp* con una base formada por dos átomos en las posiciones $(0, 0, 0)$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, así que su estructura se puede describir como:

Celda unidad: Hexagonal, $a = 2.286 \text{ \AA}$, $c = 3.584 \text{ \AA}$

Base estructural: Be en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$,

y sus símbolos *Strukturbericht* y de Pearson respectivos son *A3* y *hP2*. En las tablas 1.1 y 1.2 se recogen las estructuras de los elementos metálicos comunes.

☞ Se suele decir que los metales tienen *estructura fcc*, por ejemplo, para indicar que tienen *celda fcc con base monoatómica*. Aunque, como sabemos, los conceptos de celda y de estructura son distintos, se suelen tomar como equivalentes en los metales porque su base es monoatómica.

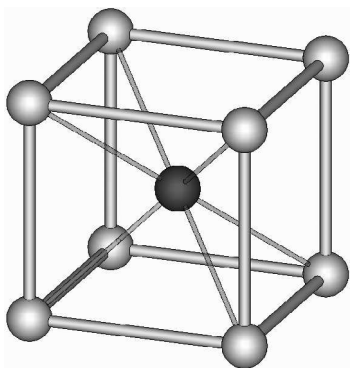


Figura 1.20: Estructura cristalina del CsCl.

Como ejemplos de estructuras arquetípicas en compuestos consideremos en primer lugar la del cloruro de cesio, CsCl, representada en la figura 1.20. Esta estructura se puede describir mediante una celda cúbica simple en la que los aniones se distribuyen en los vértices y el catión se sitúa en el centro de la celda. Así, la estructura del CsCl es:

Celda unidad:

Cúbica simple, $a = 4.123 \text{ \AA}$

Base estructural: Cs en $(0, 0, 0)$

Cl en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Elemento	Parámetros reticulares	Elemento	Parámetros reticulares	Elemento	Parámetros reticulares
Be	$a = 2.286$ $c = 3.584$	Zr	$a = 3.232$ $c = 5.147$	Er	$a = 3.559$ $c = 5.587$
Mg	$a = 3.209$ $c = 5.211$	Tc	$a = 2.735$ $c = 4.388$	Tm	$a = 3.538$ $c = 5.555$
Sc	$a = 3.309$ $c = 5.273$	Ru	$a = 2.706$ $c = 4.282$	Lu	$a = 3.503$ $c = 5.551$
Ti	$a = 2.951$ $c = 4.686$	Cd	$a = 2.979$ $c = 5.619$	Hf	$a = 3.196$ $c = 5.051$
Co	$a = 2.507$ $c = 4.069$	Gd	$a = 3.636$ $c = 5.783$	Re	$a = 2.761$ $c = 4.456$
Zn	$a = 2.665$ $c = 4.947$	Tb	$a = 3.601$ $c = 5.694$	Os	$a = 2.734$ $c = 4.317$
Y	$a = 3.647$ $c = 5.731$	Dy	$a = 3.593$ $c = 5.654$	Tl	$a = 3.457$ $c = 5.525$

Tabla 1.1: Parámetros reticulares (en Å) de algunos metales *hcp*.

El símbolo de la *Strukturbericht* para esta estructura es *B2*, mientras que el de Pearson es *cP2*.

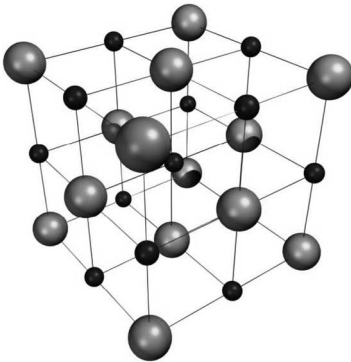


Figura 1.21: Estructura cristalina del NaCl.

La figura 7.3 muestra la estructura cristalina del NaCl (llamada también estructura tipo *halita*), que tiene red *fcc* de parámetro reticular $a = 5.604 \text{ \AA}$ y una base diatómica formada por el anión Cl^- en $(0, 0, 0)$ (y posiciones equivalentes, como sabemos) y el catión Na^+ en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. El símbolo *Strukturbericht* correspondiente es *B1*, y el Pearson es *cF8*.

La figura 1.22a muestra la estructura cristalina del diamante, que tiene celda *fcc* ($a = 5.431 \text{ \AA}$) y una base diatómica formada por átomos de carbono en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. En la figura

1.22b se muestra la estructura del ZnS cúbico (llamada estructura tipo *blenda* o *esfalerita*), que es similar a la del diamante con la particularidad de que ahora los dos átomos que

Celda <i>fcc</i>			
Elemento	Parámetro reticular	Elemento	Parámetro reticular
Al	$a = 4.049$	Ir	$a = 3.839$
Ca	$a = 5.558$	Pt	$a = 3.924$
Ni	$a = 3.524$	Au	$a = 4.078$
Cu	$a = 3.615$	Pb	$a = 4.951$
Rh	$a = 3.803$	Ac	$a = 5.670$
Pd	$a = 3.891$	Th	$a = 5.084$
Ag	$a = 4.085$	W	$a = 3.165$
Yb	$a = 5.485$	Ra	$a = 5.148$

Celda <i>bcc</i>			
Elemento	Parámetro reticular	Elemento	Parámetro reticular
Li	$a = 3.510$	Rb	$a = 5.585$
Na	$a = 4.291$	Nb	$a = 3.300$
K	$a = 5.329$	Mo	$a = 3.147$
V	$a = 3.030$	Cs	$a = 6.141$
Cr	$a = 2.910$	Ba	$a = 5.028$
Mn	$a = 8.913$	Eu	$a = 4.581$
Fe	$a = 2.867$	Ta	$a = 3.301$

Tabla 1.2: Parámetros reticulares (en Å) de algunos metales del sistema cúbico.

forman la base son distintos. Así, si el átomo de azufre se encuentra en $(0, 0, 0)$, el átomo de zinc ocupa la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. El parámetro reticular del ZnS cúbico es $a = 5.420$ Å. Los semiconductores AlAs, GaAs on InSb o los calcogenuros CdS o CdTe cristalizan también con esta estructura.

La figura 1.22c representa la proyección sobre el plano basal de las estructuras diamante y ZnS cúbico. El símbolo que acompaña a cada átomo indica el valor de su coordenada z . En el diamante, los círculos blancos corresponden a átomos de carbono, mientras que en el ZnS cúbico corresponden a átomos de zinc (cuando los átomos de azufre se encuentran en los vértices). Los símbolos *Strukturbericht* para el diamante y el ZnS cúbico son respectivamente *A4* y *B3*. El símbolo de Pearson, *cF8*, es el mismo para los dos.

El ZnS tiene también una estructura hexagonal llamada *wurtzita*, que se representa en la figura 1.23a. En este caso, los aniones S^{2-} (en gris) se disponen en $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, mientras que los cationes ocupan los centros de los huecos tetraédricos, en las posiciones

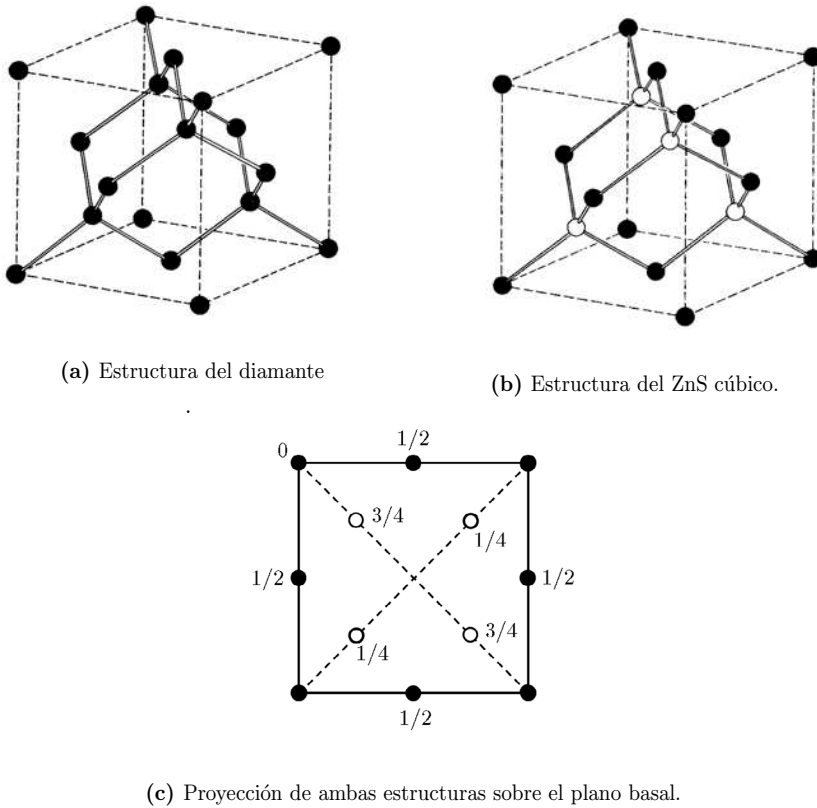
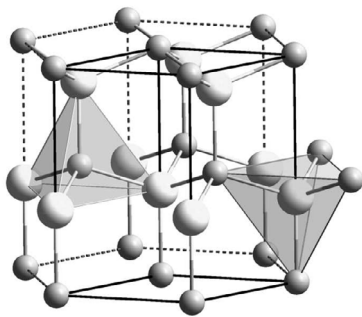


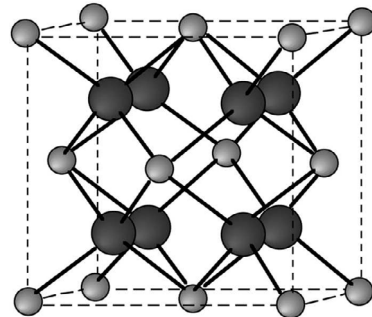
Figura 1.22: Estructuras del diamante y de la blenda de zinc.

$(0, 0, z)$ y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2})$ con $z = 0.375$. Los símbolos *Strukturbericht* y Pearson son *B4* y *hP4*, respectivamente.

La figura 1.23b muestra la estructura tipo *fluorita*, en la que cristalizan sustancias como el CaF_2 (del que toma su nombre) y los fluoruros de Sr, Ba, Cd, Hg(II) y Pb(II), además del ZrO_2 cúbico. En la fluorita, los cationes Ca^{2+} se disponen en una red *fcc* mientras que los aniones ocupan todos los huecos tetraédricos, en las posiciones $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$. En este caso, los aniones están rodeados de cuatro cationes vecinos dispuestos en un entorno tetraédrico, y los cationes están rodeados de ocho aniones que se disponen en un entorno cúbico. Por lo tanto, los números de coordinación para el catión y el anión son diferentes, ocho y cuatro, respectivamente. El símbolo *Strukturbericht* para la fluorita es *C1*, y el Pearson correspondiente es *cF12*. La llamada estructura tipo *antifluorita* presenta una disposición de cationes y aniones inversa a la de la fluorita.



(a) Estructura de la wurtzita (ZnS).



(b) Estructura de la fluorita (CaF₂).

Figura 1.23: Estructuras de la wurtzita y de la fluorita.

☞ Se llama *número de coordinación* de un átomo en un cristal al número de primeros vecinos que tiene.

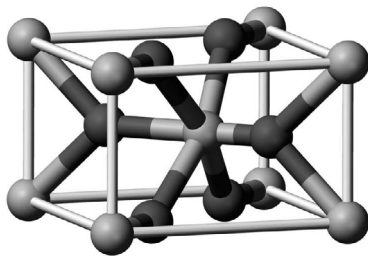


Figura 1.24: Estructura del rutilo (TiO₂).

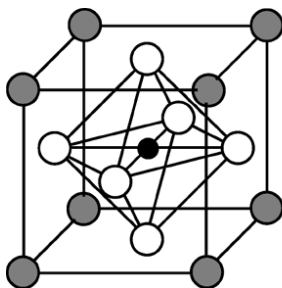


Figura 1.25: Estructura perovskita (ABX₃).

La estructura tipo *rutilo*, en la que cristaliza el TiO₂, se representa en la figura 1.24. Esta estructura tiene red tetragonal primitiva con los cationes Ti⁴⁺ (en gris claro en la figura) localizados en las posiciones $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y en coordinación seis con los aniones oxígeno. Estos, por su parte, se localizan en las posiciones $(x, x, 0)$, $(-x, -x, 0)$, $(x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(-x + \frac{1}{2}, -x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; cada uno de ellos está rodeado de tres cationes titanio, lo que da lugar a una coordinación trigonal plana característica de esta estructura. Los símbolos *Strukturbericht* y Pearson para esta estructura son *C4* y *tP6*, respectivamente.

Por último, la figura 1.25 representa la estructura *perovskita*, en la que cristaliza el CaTiO₃ y muchos compuestos de la forma ABX₃, particularmente óxidos. Idealmente, las perovskitas tienen una celda cúbica en la que los átomos del tipo *A* ocupan los vértices [posiciones $(0, 0, 0)$], los átomos *B* se encuentran en

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y los átomos tipo X en los centros de las caras, con posiciones $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Sin embargo, en la práctica rara vez se encuentran perovskitas cúbicas. En efecto, para que la estructura sea estable, el tamaño de los átomos que la forman tiene que variar en márgenes muy estrechos. Debido a ello la estructura perovskita suele aparecer distorsionada, lo que da lugar a una polarización en el interior de la celda que es responsable de las interesantes propiedades eléctricas de algunos compuestos con esta estructura, como el titanato de bario (BaTiO_3). Los símbolos *Strukturbericht* y Pearson para la estructura perovskita son $E21$ y $cP5$, respectivamente.

☞ Alternativamente, la estructura perovskita se representa en ocasiones con los átomos B en los vértices del cubo, los A en el centro y los X en el centro de las aristas.

2. LA RED RECÍPROCA

2.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo 1 hemos visto que el postulado de Bravais permite construir la red directa de un sólido, que describe su simetría de traslación en el espacio real y que actúa como soporte para la estructura cristalina. Pero la red directa no es la única que se puede asociar a un cristal. En efecto, la invariancia traslacional obliga a que las funciones que describen propiedades físicas tomen valores iguales en puntos congruentes de la red. Esto permite construir una segunda red, llamada *red recíproca*, definida en el espacio de Fourier. La red recíproca asociada a una red directa es también una red de Bravais, y sus simetrías guardan ciertas correspondencias.

Cronológicamente, la red recíproca fue introducida para describir los espaciados de familias de planos reticulares, aunque es posible definirla de un modo formal y elegante. Las definiciones formal y geométrica de la red recíproca están relacionadas entre sí, como demuestra el teorema fundamental de la red recíproca. Desde el punto de vista de este libro, el concepto de red recíproca es útil para describir familias de planos reticulares y, sobre todo, en el estudio de la difracción de rayos X por cristales. La red recíproca es un concepto fundamental en la Física del estado sólido, puesto que es el marco en el que se describe la dinámica de los sólidos cristalinos.

2.2. DEFINICIÓN GEOMÉTRICA. DESCRIPCIÓN DE PLANOS RETICULARES

Veamos cómo asociar la red recíproca a los sólidos utilizando un criterio puramente geométrico. Para ello, consideremos una familia de planos reticulares de índices de Miller (hkl), como la representada en la figura 2.1. Esta familia puede ser descrita completamente especificando la dirección del vector normal a los planos que la forman (\hat{n}_{hkl} en la figura 2.1) y el espaciado entre estos planos (d_{hkl} en la misma figura).

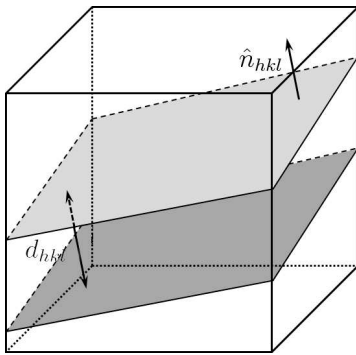


Figura 2.1: Familia de planos de índices (hkl) .

Ernest Mallard propuso la idea de representar cada familia de planos reticulares mediante un vector cuya dirección fuese la del vector normal a los planos de la familia y cuyo módulo fuese inversamente proporcional al espaciado entre ellos. Así, para cada familia de planos (hkl) se define un vector \vec{q}_{hkl} tal que

$$\vec{q}_{hkl} \parallel \hat{n}_{hkl} \quad (2.1)$$

$$|\vec{q}_{hkl}| \propto \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.2)$$

En ocasiones, la constante de proporcionalidad en (2.2) se toma igual a uno. En nuestro caso, por coherencia con la Física del estado sólido, tomaremos la constante igual a 2π , de modo que

$$|\vec{q}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.3)$$

Puesto que d_{hkl} es una distancia, estos vectores no están definidos en el espacio real, sino en el espacio de vectores de onda (o espacio de Fourier). En el contexto de la Física del estado sólido, este se llama *espacio recíproco* y se representa mediante el símbolo ϵ^* . Debido a que el conjunto de planos reticulares en un cristal ideal es discreto, el conjunto de vectores \vec{q}_{hkl} para todos los valores posibles de los índices (hkl) también lo es.

- ☞ El espacio real se denomina *espacio directo* en el contexto de la Física del estado sólido.
- ☞ El conjunto de planos reticulares del espacio directo es infinito, y por tanto también lo es el conjunto $\{\vec{q}_{hkl}\}$.

Consideremos entonces la situación de la figura 2.2a, en la que se muestra la intersección de una red monoclinica con un plano perpendicular al eje \vec{b} . La figura representa una posible celda primitiva y las intersecciones con el plano de la página de algunos planos reticulares; los índices de Miller de esos planos son de la forma $(h0l)$. La figura 2.2b muestra los vectores \vec{q}_{h0l} correspondientes a esos planos, cuyos extremos describen efectivamente una red en el espacio recíproco. Esta red, que se representa en la figura 2.2c, no es la red directa pero aparece debido a la existencia de esta.

2.3. DEFINICIÓN FORMAL DE LA RED RECÍPROCA

Además de la construcción geométrica anterior existe una definición formal de la red recíproca, basada en el concepto de invariancia traslacional que vimos en el capítulo 1. En efecto, sea $f(\vec{r})$ la función que describe una propiedad física en un cristal. La simetría de

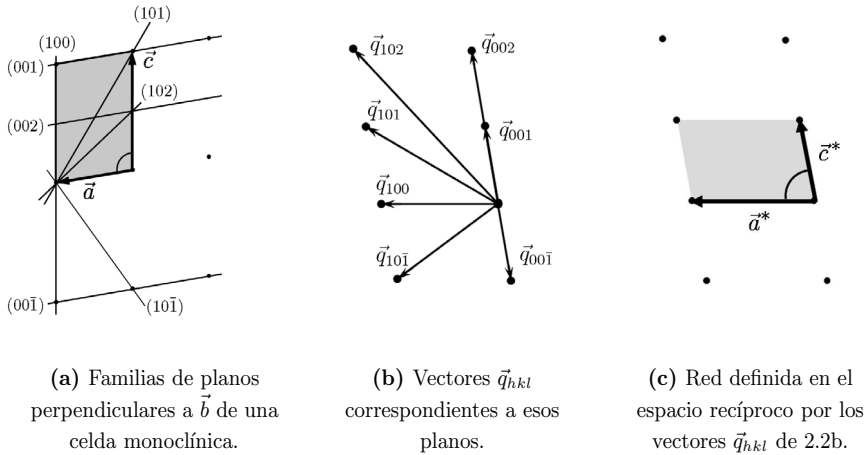


Figura 2.2: Vectores normales asociados a planos de una red monoclinica.

traslación de la red directa indica que dos puntos \vec{r} y $\vec{r} + \vec{t}$ relacionados entre sí mediante un vector del grupo de traslación son congruentes, de modo que la función $f(\vec{r})$ debe tomar los mismos valores en \vec{r} y en $\vec{r} + \vec{t}$. Así pues:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{t}) \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T}, \tag{2.4}$$

que indica que $f(\vec{r})$ tiene la simetría de traslación del cristal y, por tanto, admite un desarrollo de Fourier de la forma

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}},$$

donde $\{\vec{G}\}$ son unos ciertos vectores de onda, definidos en el espacio recíproco, y

$$\tilde{f}(\vec{G}) = \int_{\text{Celda}} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

es la componente de Fourier correspondiente a un \vec{G} dado. Teniendo en cuenta (2.4), para todos los vectores del grupo de traslación se debe cumplir:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = f(\vec{r} + \vec{t}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{t})} = \sum_{\vec{G}} \tilde{f}(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{t}} \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T}$$

lo que, dada la ortogonalidad de las ondas planas, obliga a que los vectores $\{\vec{G}\}$ verifiquen

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{t}} = 1 \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T}, \tag{2.5}$$

o bien

$$\vec{G} \cdot \vec{t} = 2\pi p \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T}, \tag{2.6}$$

donde p es un número entero. La condición (2.6) define implícitamente los vectores $\{\vec{G}\}$.

A partir de (2.6) se puede demostrar que el conjunto $\{\vec{G}\}$ define una red en el espacio recíproco. En primer lugar, este conjunto es cerrado con respecto a la suma. En efecto, consideremos un vector \vec{t} arbitrario de la red directa y sean \vec{G}_1 y \vec{G}_2 dos vectores del espacio recíproco que verifican (2.5) para ese \vec{t} :

$$e^{i\vec{G}_1 \cdot \vec{t}} = e^{i\vec{G}_2 \cdot \vec{t}} = 1$$

En tal caso el vector $\vec{G}_1 + \vec{G}_2$ verifica también (2.5), puesto que

$$e^{i(\vec{G}_1 + \vec{G}_2) \cdot \vec{t}} = e^{i\vec{G}_1 \cdot \vec{t}} e^{i\vec{G}_2 \cdot \vec{t}} = 1$$

Por otra parte, dada una terna de generadores del espacio directo $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, definamos los vectores

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{a}_2^* &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{a}_3^* &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

☞ Como para la red directa, utilizaremos indistintamente los símbolos $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ y $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ para los vectores básicos en el espacio recíproco.

que verifican

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.8)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

Los vectores \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* y \vec{a}_3^* son no coplanares, puesto que \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 lo son también. En consecuencia, la terna $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ constituye una base del espacio recíproco, de manera que un vector \vec{G} arbitrario se puede escribir como

$$\vec{G} = m_1 \vec{a}_1^* + m_2 \vec{a}_2^* + m_3 \vec{a}_3^* \quad (2.9)$$

para unos ciertos coeficientes m_1 , m_2 y m_3 . Sea entonces \vec{t} un vector de traslación del espacio directo. Según la expresión (1.1), este vector se puede escribir como

$$\vec{t} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son números enteros. Teniendo en cuenta (2.8), la condición (2.6) implica

$$\vec{G} \cdot \vec{t} = \sum_{ij} m_i n_j \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \sum_i m_i n_i = 2\pi p \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T},$$

lo que implica a su vez que los coeficientes m_1 , m_2 y m_3 son también enteros. Así pues, los vectores $\{\vec{G}\}$ de la forma (2.9) definen una red de Bravais en el espacio recíproco, cuyos generadores se relacionan con los de la red directa mediante las relaciones (2.7). La red formada por estos vectores se llama *red recíproca* del cristal y, como la directa, aparece debido a la invariancia traslacional de los cristales.

☞ El conjunto de vectores $\{\vec{G}\}$ tiene estructura de grupo y constituye el grupo de traslación del espacio recíproco \mathcal{G} , aunque esta nomenclatura no se suele utilizar.

Las características del grupo de traslación del espacio directo aparecen también en el recíproco. Por ejemplo, la red definida por los vectores $\{\vec{G}\}$ se puede describir mediante una celda unidad; si esta es primitiva, los vectores básicos correspondientes son generadores. El volumen de la celda primitiva del espacio recíproco V_c^* está dado por

$$V_c^* = \vec{a}_1^* \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{a}_2^* \times \vec{a}_3^*) = \frac{(2\pi)^3}{V_c},$$

donde V_c es el volumen de la celda primitiva en el espacio directo.

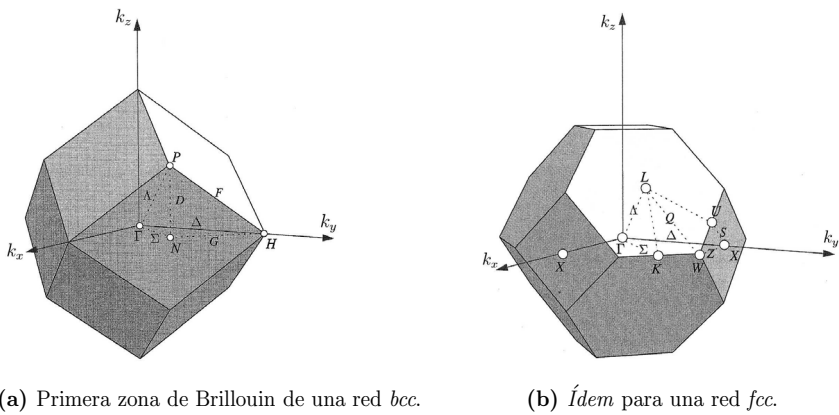


Figura 2.3: Primera zona de Brillouin para redes *bcc* y *fcc*.

Como sabemos, una posible celda primitiva para describir la red directa es la celda de proximidad o de Wigner-Seitz. En el espacio recíproco, la celda de proximidad se llama *primera zona de Brillouin*, y desempeña un papel fundamental en la Física del estado sólido. Por ejemplo, la figura 2.3a representa la primera zona de Brillouin de la red *bcc*, que tiene forma de un dodecaedro rómbico. Las direcciones de interés en la zona se designan mediante letras mayúsculas. Así, Γ denota el centro de la zona, P designa el vértice en el que confluyen tres caras, mientras que H representa el vértice en el que confluyen cuatro caras; la letra N se reserva para el centro de una cara.

La figura 2.3b representa la primera zona de Brillouin para una red *fcc*, que tiene forma de octaedro truncado. En este caso, K denota el centro de la arista que delimita dos caras hexagonales, U el centro de la arista entre una cara hexagonal y otra cuadrada, L el centro de una cara hexagonal, X el centro de una cara cuadrada y W un vértice del octaedro.

Por último, si se calcula la red recíproca de la red recíproca asociada a un cristal se vuelve a obtener la red directa original. Se dice entonces que ambas redes tienen la *propiedad de*

involución. En efecto, dado que la red recíproca es una red de Bravais tiene sentido calcular su red recíproca. Según (2.5), la red recíproca de la red recíproca está formada por los vectores $\{\vec{R}\}$ del espacio directo tales que

$$e^{i\vec{R}\cdot\vec{G}} = 1 \quad \forall \vec{G} \in \mathcal{G}$$

que, por comparación con (2.6), implica que los vectores $\vec{t} \in \mathcal{T}$ están entre los $\{\vec{R}\}$. Además, estos vectores se escriben en la forma

$$\vec{R} = r_1\vec{a}_1 + r_2\vec{a}_2 + r_3\vec{a}_3,$$

puesto que $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ forman una base del espacio directo. La condición (2.6) obliga a que r_1, r_2 y r_3 sean números enteros lo que, a su vez, equivale a que los vectores \vec{R} sean de la forma (2.9) y, por tanto, que coincidan con los vectores \vec{t} del grupo de traslación de la red directa.

2.4. TEOREMA FUNDAMENTAL DE LA RED RECÍPROCA

La red recíproca que acabamos de definir formalmente es de hecho idéntica a la red generada a partir de las familias de planos en la construcción geométrica de Mallard. El *teorema fundamental de la red recíproca* establece la correspondencia entre ambas definiciones.

2.4.1. Enunciado directo

El enunciado directo del teorema establece que para toda familia de planos reticulares de espaciado d_{hkl} existe un conjunto infinito de vectores de la red recíproca [de la forma (2.9)] perpendiculares a dichos planos, el más corto de los cuales tiene módulo $\frac{2\pi}{d_{hkl}}$.

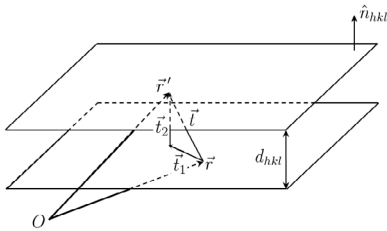


Figura 2.4: Demostración del enunciado directo del teorema fundamental de la red recíproca.

Para demostrar el enunciado directo del teorema consideremos una familia de planos como la de la figura 2.4, caracterizada por un vector normal \hat{n}_{hkl} y un espaciado d_{hkl} o, alternativamente, por un vector \vec{q}_{hkl} dado por

$$\vec{q}_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \hat{n}_{hkl} \quad (2.10)$$

Sea \vec{r} el vector de posición medido desde un origen arbitrario O de un punto genérico en uno de los planos de la familia; este punto no tiene por qué ser un nudo de la red directa. Entonces, en el plano considerado,

$$\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r} = \text{cte.},$$

condición que verifican en particular los nudos de la red directa que se encuentren en el plano. Consideremos ahora un punto \vec{r}' que sea congruente con \vec{r} en otro plano de la familia. Por definición, este punto verifica

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{t},$$

donde \vec{t} es un vector del grupo de traslación que, a su vez, se puede escribir como

$$\vec{t} = \vec{t}_1 + \vec{t}_2,$$

siendo \vec{t}_1 un vector en el primer plano que hemos considerado y \vec{t}_2 un vector perpendicular a él, de la forma

$$\vec{t}_2 = m d_{hkl} \hat{n}_{hkl},$$

donde m es un número entero. En consecuencia, para el punto \vec{r}' se tiene:

$$\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}' = \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r} + \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{t}_1 + \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{t}_2 = \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r} + \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{t}_2 = \vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r} + 2\pi m \quad (2.11)$$

La relación (2.11) indica que el producto $\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}$, que es constante en cada plano reticular, varía en una cantidad $2\pi m$ al pasar de un plano de la familia a otro situado a una distancia $m d_{hkl}$ del primero. Así pues, entre planos de una misma familia se verifica:

$$e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}'} = \text{cte.} \quad (2.12)$$

La constante que aparece en (2.12) se puede calcular aplicando esa igualdad al plano que contiene al origen. Así, haciendo $\vec{r} = 0$, resulta:

$$e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{r}'} = 1 \quad (2.13)$$

Particularizando ahora la condición (2.13) a los puntos de los planos de la familia que sean nudos de la red directa se tiene

$$e^{i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{t}} = 1 \quad \forall \vec{t} \in \mathcal{T},$$

de modo que \vec{q}_{hkl} es un vector de la red recíproca que, por construcción, es perpendicular a la familia de planos de índices (hkl) y cuyo módulo es inversamente proporcional a la distancia interplanar, lo que demuestra el enunciado directo del teorema.

☞ Se puede demostrar que existen infinitos vectores de la forma (2.10) sin más que definir $\vec{q}_{hkl} = p \frac{2\pi}{d_{hkl}} \hat{n}_{hkl}$ y $p \in \mathbb{N}$. El de menor módulo corresponde a $p = 1$, que es precisamente (2.10).

2.4.2. Enunciado inverso

El enunciado inverso del teorema fundamental establece que dado un vector de la red recíproca \vec{G} existe una familia de planos reticulares de la red directa que son normales a él, y cuyo espaciado d_{hkl} es tal que $\frac{2\pi}{d_{hkl}}$ es el módulo del vector de la red recíproca más corto que es paralelo a \vec{G} .

Para demostrar el enunciado inverso consideremos un vector \vec{G} de la red recíproca y un punto \vec{r} del espacio directo, de la forma:

$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*$$

$$\vec{r} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3$$

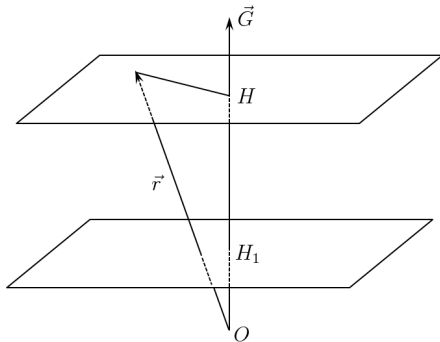


Figura 2.5: Demostración del enunciado inverso del teorema fundamental de la red recíproca.

El lugar geométrico de los puntos del espacio directo en los que el producto escalar $\vec{G} \cdot \vec{r} = C$ (siendo C una constante) es el plano perpendicular a \vec{G} que pasa por la proyección del punto \vec{r} sobre el vector \vec{G} (punto H de la figura 2.5). La ecuación de este plano del espacio directo es entonces

$$2\pi(m_1x + m_2y + m_3z) = C$$

Supongamos ahora que \vec{r} es uno de los vectores de traslación de la red, en cuyo caso

$$\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

con $\{n_i\}$ enteros. El plano en cuestión

es un plano reticular de ecuación:

$$m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3 = \frac{C}{2\pi} \quad (2.14)$$

La constante $\frac{C}{2\pi}$ que aparece en (2.14) debe ser entera, porque lo son todos los coeficientes de la izquierda. A cada valor de la constante $\frac{C}{2\pi}$ se le puede asociar, de hecho, un plano reticular que es normal al vector \vec{G} , como hemos visto antes. La distancia de uno de estos planos al origen está dada por la longitud OH que, a su vez, se relaciona con el módulo de \vec{G} mediante

$$OH = \frac{|C|}{|\vec{G}|}, \quad (2.15)$$

donde C es la constante que aparece en (2.14). Por otra parte, si OH_1 es la distancia del primer plano de la familia al origen, como se indica en la figura 2.5, se puede escribir

$$OH = \frac{|C|}{2\pi} OH_1 = \frac{|C|}{2\pi} d_{hkl}, \quad (2.16)$$

puesto que todos los planos están igualmente espaciados. Aplicando entonces (2.15) y (2.16) al plano de la familia más próximo al origen (esto es, el que tiene $|C| = 1$) resulta:

$$OH_1 = d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$$

Así pues, a partir de un vector \vec{G} arbitrario hemos construido una familia de planos reticulares que es perpendicular a él y cuya separación está dada por $\frac{2\pi}{|\vec{G}|}$, lo que prueba el enunciado inverso del teorema.

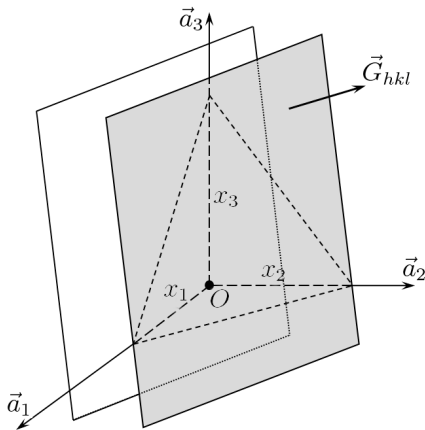
2.4.3. Relación con los índices de Miller

El teorema fundamental de la red recíproca indica que una familia de planos reticulares del espacio directo se puede representar mediante un vector de la red recíproca de la forma

$$\vec{G} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*,$$

y un punto genérico de la familia de planos verifica

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = A = \text{cte.} \tag{2.17}$$



Consideremos entonces una familia de planos reticulares como la de la figura 2.6. De entre todos los planos de la familia tomemos el que contiene el origen y, además, el que tiene mayor número de intersecciones de coordenadas positivas con los ejes de coordenadas; estos dos planos permiten definir el vector normal a la familia y el espaciado interplanar. Sean

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= x_1\vec{a} \\ \vec{r}_2 &= x_2\vec{b} \\ \vec{r}_3 &= x_3\vec{c} \end{aligned}$$

Figura 2.6: Representación de una familia de planos cristalinos.

los vectores de posición de los puntos de intersección del segundo plano con los ejes de la celda. Aplicando la condición

(2.17) al primero de estos puntos, resulta

$$m_1x_1\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi m_1x_1 = A,$$

esto es,

$$x_1 = \frac{A}{2\pi m_1}$$

y, análogamente,

$$x_2 = \frac{A}{2\pi m_2}$$

$$x_3 = \frac{A}{2\pi m_3},$$

de modo que las coordenadas de las intersecciones del plano con los ejes son inversamente proporcionales a las componentes del vector de la red recíproca asociado a la familia de planos:

$$x_1 : x_2 : x_3 = \frac{1}{m_1} : \frac{1}{m_2} : \frac{1}{m_3}$$

Pero estas coordenadas son también, por definición, inversamente proporcionales a los índices de Miller (hkl) de la familia de planos, lo que permite dotar a estos de un significado geométrico: los índices de Miller de una familia de planos son las componentes del vector de la red recíproca asociado a la familia de planos en la base de generadores del espacio recíproco. Así, en lo sucesivo denotaremos los vectores de la red recíproca como

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (2.18)$$

donde (hkl) son los índices de Miller de la familia de planos perpendiculares a este vector.

2.5. LA FUNCIÓN RETICULAR

2.5.1. Cristales ideales

En los apartados anteriores nos hemos referido a las redes directa y recíproca indicando que existen determinadas posiciones especiales que se repiten periódicamente en tres dimensiones en virtud del postulado de Bravais. Análiticamente, estas redes se pueden describir utilizando las propiedades de la función delta de Dirac y del producto de convolución de dos funciones. Sean $f(\vec{r})$ y $g(\vec{r})$ dos funciones continuas. Se define su *producto de convolución* como:

$$(f \otimes g)(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{s})g(\vec{r} - \vec{s})d\vec{s} \quad (2.19)$$

☞ El producto de convolución de dos funciones es conmutativo, asociativo y distributivo. Además, desde el punto de vista de este libro son particularmente importantes dos teoremas referidos al producto de convolución y a la transformada de Fourier. El primero de ellos establece que la transformada de Fourier del producto de convolución de dos funciones es igual al producto ordinario de las transformadas de Fourier:

$$\mathcal{F}[f \otimes g](\vec{r}) = \mathcal{F}[f(\vec{r})] \cdot \mathcal{F}[g(\vec{r})] \quad (2.20)$$

El segundo teorema establece que el producto de convolución de las transformadas de Fourier de dos funciones es igual a la transformada de Fourier del producto ordinario de las funciones, es decir,

$$\mathcal{F}[f(\vec{r})] \otimes \mathcal{F}[g(\vec{r})] = \mathcal{F}[f \cdot g](\vec{r})$$

Consideremos entonces una hipotética red monodimensional de parámetro reticular a . Con respecto a un origen arbitrario los nudos de esta red están en las posiciones $x_n = na$,

donde n es un número entero. Se define la *función reticular* de esta red como

$$L(x) = \sum_n \delta(x - x_n) = \sum_n \delta(x - na), \quad (2.21)$$

que solo toma valores no nulos en los puntos de la red. La generalización a tres dimensiones es sencilla. Sea $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ un conjunto de generadores del espacio directo. Si $\vec{t}' = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$, con n, m y p enteros, denota cada posición reticular, la función reticular en tres dimensiones es

$$L(\vec{r}) = \sum_{\vec{t}'} \delta(\vec{r} - \vec{t}'), \quad (2.22)$$

La función reticular (2.22) es útil porque permite describir magnitudes físicas con simetría de traslación como un producto de convolución. En efecto, la convolución de una función $f(\vec{r})$ arbitraria con la función reticular es

$$\begin{aligned} (L \otimes f)(\vec{r}) &= \int_{\mathbb{R}^3} L(\vec{s}) f(\vec{r} - \vec{s}) d\vec{s} = \\ &= \sum_{\vec{t}'} \int_{\mathbb{R}^3} \delta(\vec{s} - \vec{t}') f(\vec{r} - \vec{s}) d\vec{s} = \sum_{\vec{t}'} f(\vec{r} - \vec{t}'), \end{aligned} \quad (2.23)$$

que representa a la función $f(\vec{r})$ repetida periódicamente según el patrón marcado por la función reticular. Esta propiedad permite simplificar el estudio de las propiedades físicas de los cristales reduciendo el sistema completo a la celda unidad. Para comprender esto consideremos una función matemática $g(\vec{r})$ que describe una propiedad física en un cristal. Debido a la simetría de traslación se debe verificar

$$g(\vec{r}) = g(\vec{r} + \vec{t})$$

para todos los vectores del grupo de traslación del espacio directo. Sea además $g_m(\vec{r})$ la restricción de $g(\vec{r})$ a una celda unidad, que supondremos primitiva. Teniendo en cuenta (2.23) se verifica entonces

$$g(\vec{r}) = (L \otimes g_m)(\vec{r}), \quad (2.24)$$

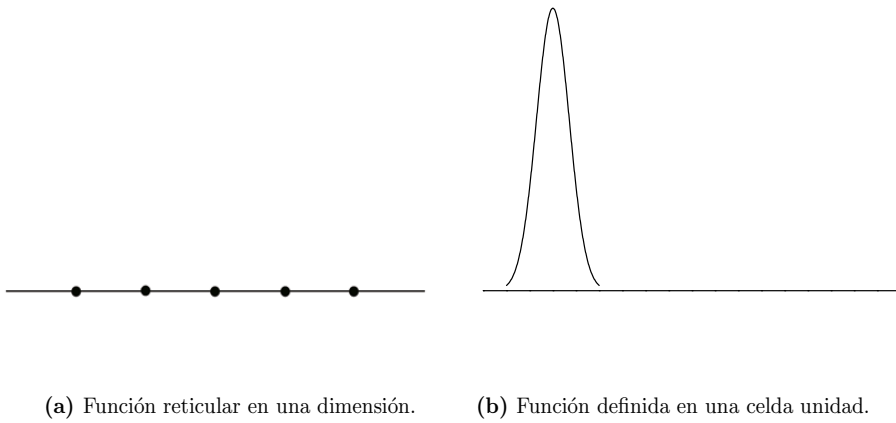
como se esquematiza en la figura 2.7.

La transformada de Fourier de la función reticular del espacio directo (2.22) es también una función reticular, pero definida en el espacio recíproco. En efecto, de (2.22) resulta

$$\mathcal{F}[L(\vec{r})] = \sum_{\vec{t}'} \int_{\mathbb{R}^3} \delta(\vec{r} - \vec{t}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \sum_{\vec{t}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}'} \quad (2.25)$$

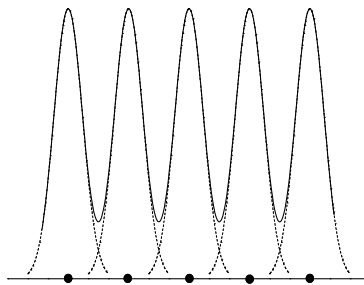
Se puede demostrar que la suma que aparece en (2.25) es nula para todos los vectores \vec{k} del espacio recíproco excepto para los que definen la red recíproca. Así pues, (2.25) se escribe también

$$\mathcal{F}[L(\vec{r})] = \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{G}) = L^*(\vec{k}),$$



(a) Función reticular en una dimensión.

(b) Función definida en una celda unidad.



(c) Función periódica obtenida a partir de (2.24).

Figura 2.7: Generación de una función periódica mediante la función reticular en una dimensión.

que es una función reticular análoga a (2.22) pero definida en el espacio recíproco. En otras palabras, la función reticular del espacio recíproco se puede representar analíticamente como la transformada de Fourier de la del espacio directo. De ahí que en ocasiones se diga que la red recíproca *es* la transformada de Fourier de la directa, aunque esta afirmación no es correcta.

Por otra parte, la transformada de Fourier de la función $g(\vec{r})$ es, según (2.20) y (2.24),

$$\mathcal{F}[g(\vec{r})] = \tilde{g}(\vec{k}) = \mathcal{F}[g_m(\vec{r})] \cdot \mathcal{F}[L(\vec{r})] = \tilde{g}_m(\vec{k}) \cdot L^*(\vec{k}),$$

donde $L^*(\vec{k})$ es la función reticular del espacio recíproco. Esta transformada de Fourier solo es distinta de cero en los nudos de la red recíproca, esto es, para vectores de la forma (2.18). En consecuencia, la transformada de Fourier de una función periódica es discreta, y sus únicas componentes no nulas coinciden con las del desarrollo en serie de Fourier de la misma. Este resultado es muy importante porque, como veremos, algunas magnitudes físicas que aparecen en la Física de los sólidos (como la intensidad difractada por un cristal cuando sobre él incide una radiación) se expresan como transformadas de Fourier. La propiedad que acabamos de demostrar indica que, en un sistema periódico, estas magnitudes deben tener necesariamente un espectro discreto.

2.5.2. Cristales de tamaño finito

La función reticular que acabamos de definir describe una red infinita, como la de un sólido ideal. En la mayor parte de los casos un sólido se comporta, en efecto, como si tuviese extensión infinita. En cambio, en otras ocasiones es necesario tener en cuenta la existencia de superficies y considerar explícitamente el tamaño finito de los sólidos. La forma más sencilla de describir sólidos de tamaño finito consiste en utilizar una función ventana.

Para simplificar la notación y fijar ideas consideremos un hipotético cristal monodimensional de longitud $2L$ y definamos la *función ventana* $w(x)$ como

$$w(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } -L < x < L \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

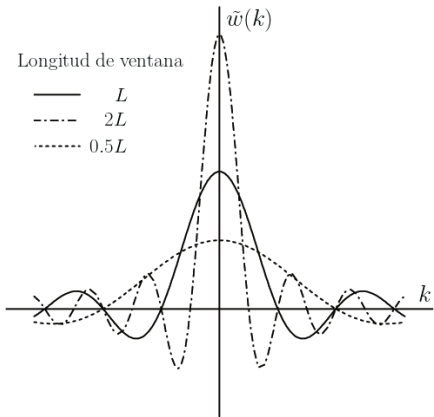


Figura 2.8: Función muestreo (2.27).

La función reticular $L_f(x)$ asociada a una red de Bravais finita comprendida entre las posiciones $x = -L$ y $x = L$ se puede definir entonces como

$$L_f(x) = w(x) \cdot L(x),$$

donde $L(x)$ está dada por (2.21). Su transformada de Fourier es

$$L_f^*(k) = (\tilde{w} \otimes L^*)(k), \tag{2.26}$$

siendo $\tilde{w}(k)$, la transformada de Fourier de $w(x)$, la llamada *función muestreo* (o función “*sampling*”):

$$\tilde{w}(k) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin Lk}{k}, \tag{2.27}$$

que se representa en la figura 2.8. La altura del pico principal de la función muestreo es directamente proporcional a la anchura de la función ventana (y por tanto al tamaño del sólido finito). Por otra parte, la anchura a mitad de altura (FWHM, del inglés “*full width at*

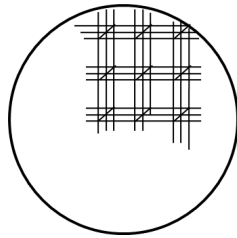
half maximum”) de la función muestreo es tanto menor cuanto mayor sea la anchura de la función ventana. Por último, la intensidad de los picos secundarios relativa a la del principal es también tanto menor cuanto más ancha sea la función ventana. En particular:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \tilde{w}(k) = \delta(k),$$

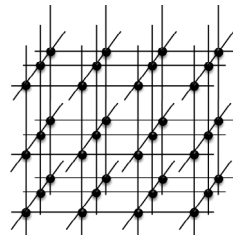
en buen acuerdo con lo que cabría esperar en un cristal infinito.

Es importante remarcar que, según (2.26), la transformada de Fourier de la función reticular de una red finita es infinita. O sea, que la red recíproca es siempre infinita, lo sea o no la red directa. La diferencia fundamental entre las dos redes en cristales finitos es que, debido a la presencia de la función muestreo, los nudos en la segunda no son puntos matemáticos, sino que presentan una cierta extensión y una cierta forma que se relacionan con el tamaño y la forma del cristal finito.

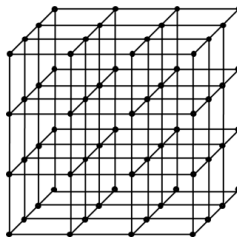
☞ En dos y tres dimensiones la función muestreo no tiene la forma funcional (2.27), aunque la discusión referente a su anchura y su altura sigue siendo válida.



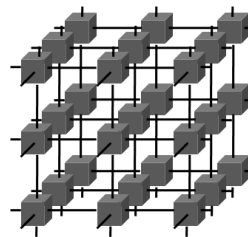
(a) Cristal con forma esférica.



(b) Red recíproca correspondiente.

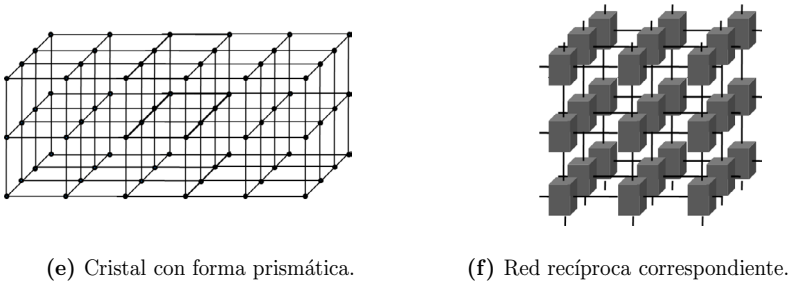


(c) Cristal con forma cúbica.



(d) Red recíproca correspondiente.

Figura 2.9: Redes directa (finita) y recíproca (infinita) para distintos cristales tridimensionales.

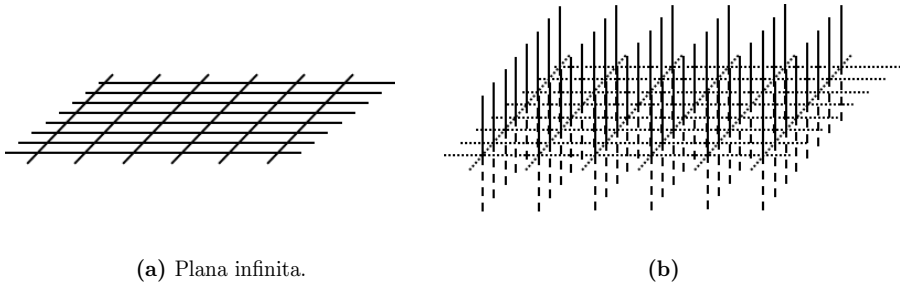


(e) Cristal con forma prismática.

(f) Red recíproca correspondiente.

Figura 2.9: Redes directa (finita) y recíproca (infinita) para distintos cristales tridimensionales (continuación).

Por ejemplo, consideremos un sólido tridimensional finito, cuya red recíproca es infinita e ilimitada en las tres direcciones del espacio. Si el sólido tiene forma esférica, como en la figura 2.9a, los nudos de su red recíproca son puntos extensos, con un grosor que es tanto mayor cuanto menor sea el tamaño del retículo directo (*cf.* fig. 2.9b). En el caso en que el sólido tenga forma de cubo, como en la figura 2.9c, los puntos de la red recíproca se deforman para adoptar también forma de cubo (fig. 2.9d); como en el caso anterior, el tamaño de estos cubos es inversamente proporcional al de la red directa. Finalmente, si el sólido tiene forma de prisma, como en 2.9e, los puntos de la red recíproca tienen forma de prisma invertido con respecto a la red directa (*cf.* fig. 2.9f).



(a) Plana infinita.

(b)

Figura 2.10: Redes directas bidimensionales (a, c, e) y sus correspondientes redes recíprocas (b, d, f).

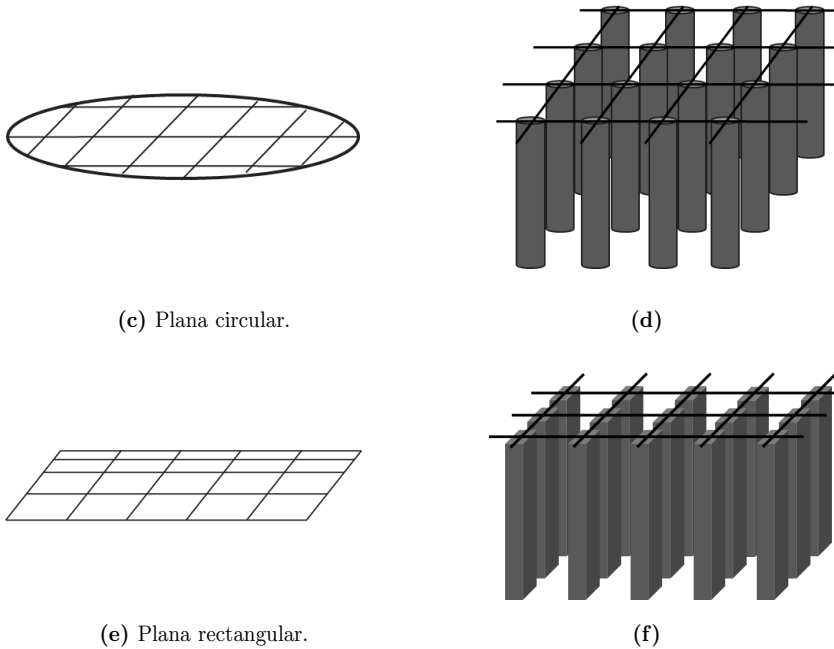


Figura 2.10: Redes directas bidimensionales (a, c, e) y sus correspondientes redes recíprocas (b, d, f) (continuación).

Por otra parte, la red de un sólido bidimensional infinito, como el de la figura 2.10a, se puede describir como una red tridimensional ideal con una función ventana en una de las direcciones del espacio. En consecuencia, los nudos de la red recíproca de este sistema se ensanchan indefinidamente en la dirección de la función ventana (esto es, perpendicularmente al cristal bidimensional, como se indica en la figura 2.10b). Si la red bidimensional es además finita, las rectas que forman los nudos de la red recíproca se ensanchan para adoptar formas tridimensionales. Por ejemplo, en las figuras 2.10d y 2.10f se representan las redes recíprocas de los sólidos bidimensionales de las figuras 2.10c y 2.10e.

Finalmente, en un sólido monodimensional finito los nudos de la red recíproca se transforman en planos que se extienden indefinidamente en la dirección perpendicular al eje del cristal. Si, además, la red monodimensional es finita, estos planos tienen una cierta anchura. Esta situación se representa en las figuras 2.11a (sólido monodimensional) y 2.11b (red recíproca asociada).

2.6. ESPACIOS DUALES Y ELECCIÓN DE ORIGEN

Como hemos visto, las redes directa y recíproca (o, mejor dicho, las funciones reticulares en los espacios directo y recíproco) están relacionadas entre sí mediante la transformada de

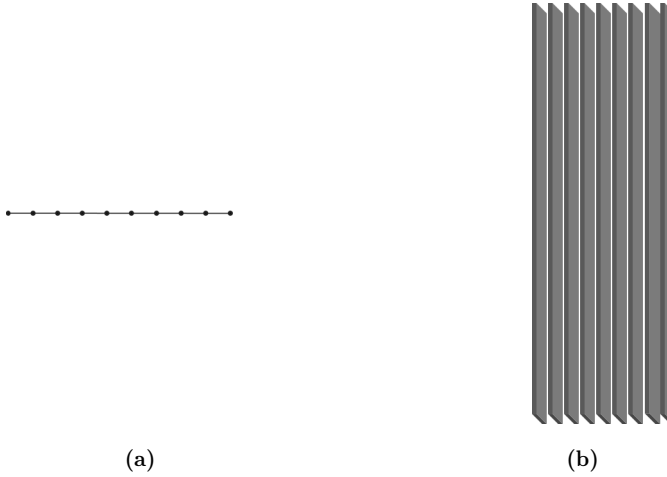


Figura 2.11: Red monodimensional finita (a) y su red recíproca (b).

Fourier. Dos espacios relacionados entre sí mediante esta transformación (como el directo y el recíproco) se llaman *espacios duales*.

Sea $f(\vec{r})$ una función continua pero no necesariamente periódica definida en el espacio real. Su transformada de Fourier es, por definición,

$$\mathcal{F}[f(\vec{r})] = \tilde{f}(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

En particular, si $f(\vec{r})$ es periódica su transformada de Fourier es discreta, y los vectores $\{\vec{k}\}$ son los vectores de la red recíproca $\{\vec{G}\}$.

Supongamos que se cambia el origen del espacio directo de un punto O a otro O' , y sea $\vec{r}_0 = \overrightarrow{OO'}$ el vector que define el cambio de sistema de referencia. Los vectores referidos al segundo sistema se relacionan con los referidos al primero como

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_0$$

La transformada de Fourier calculada en el sistema O' es entonces

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[f(\vec{r}')] &\equiv \tilde{f}'(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}' - \vec{r}_0)} d\vec{r}' = \\ &= e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0} \tilde{f}(\vec{k}), \end{aligned} \quad (2.28)$$

de manera que el efecto de cambiar el origen del sistema de referencia en el espacio directo es simplemente introducir un factor de fase en la transformada de Fourier de cualquier función definida en ese espacio.

Una consecuencia inmediata de esta propiedad es que un cambio en el origen del sistema de referencia elegido conserva el módulo de $\tilde{f}(\vec{k})$ (aunque no la función completa, puesto

que cambia su fase). Por tanto, todas las propiedades físicas que dependan únicamente del módulo de la transformada de Fourier de una función permanecen invariantes bajo un cambio de origen en el espacio directo. Más adelante veremos algunos ejemplos de esta situación. Además, (2.28) indica también que, si se conoce la fase de la transformada de Fourier de una cierta función real se conoce también el origen del sistema de referencia. Esta propiedad desempeña un papel importante en difracción de rayos X.

2.7. CÁLCULOS CRISTALOGRAFÍCOS (II)

En Cristalografía se llama *zona* a un conjunto de planos reticulares cuyas intersecciones son paralelas entre sí. La dirección reticular que definen estas intersecciones se llama *eje de zona*, de manera que los términos dirección reticular y eje de zona son sinónimos.

☞ Por ejemplo, el conjunto de las caras de un lápiz forman una zona, y el eje de zona que definen coincide con el eje del mismo. Análogamente, cada una de las aristas de una celda ortorrómbica es el eje de zona de cuatro caras, o de dos caras cristalográficamente equivalentes.

Teniendo en cuenta la orientación de los vectores de la red recíproca con respecto a los planos reticulares del espacio directo, es sencillo demostrar que la familia de planos $\{hkl\}$ pertenece a la zona de eje $[uvw]$ si:

$$hu + kv + lw = 0$$

Además, el eje de zona definido por dos familias de planos $\{h_1k_1l_1\}$ y $\{h_2k_2l_2\}$ está dado por las condiciones

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1, \end{aligned}$$

puesto que la dirección del eje de zona coincide con la del producto vectorial de los vectores normales a los planos. Por otra parte, tres planos $\{h_1k_1l_1\}$, $\{h_2k_2l_2\}$ y $\{h_3k_3l_3\}$ pertenecen a la misma zona si sus vectores normales son coplanarios, esto es, si

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

Finalmente, el espaciado entre planos de una familia de índices (hkl) se puede calcular a partir de las relaciones (2.3) y (2.18). Estos espaciados dependen del sistema cristalino que describe la red de Bravais, puesto que el sistema cristalino determina la orientación de los vectores básicos y, por tanto, la forma del tensor métrico. En la tabla 2.1 se recogen los espaciados interplanares para familias de planos en los siete sistemas cristalinos. En ella, a , b , c , α , β y γ son los parámetros reticulares que definimos en el capítulo anterior.

Sistema	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Cúbico	$\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbico	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal	$\frac{1}{a^2} \left(\frac{(h^2+k^2+l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk+hl+kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1+2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha} \right)$
Monoclónico	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Triclínico	$(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \times$ $\left(\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \right.$ $\left. + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2hl}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \right.$ $\left. + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right)$

Tabla 2.1: Espaciados atómicos para familias (hkl) en los siete sistemas cristalinos.

3. GRUPOS ESPACIALES DE SIMETRÍA

3.1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores hemos estudiado la simetría de traslación de los sólidos cristalinos. El postulado de Bravais lleva de forma natural a definir el grupo de traslación. A su vez, la existencia de este grupo permite asignar dos redes, la directa y la recíproca, a cada cristal. En particular, la red directa describe el “andamiaje” que da lugar al sólido mediante la repetición de una base estructural.

Pero la simetría de traslación no es la única que tiene un cristal. Por ejemplo, la red directa tiene también simetría de inversión con respecto al origen del sistema de referencia (suponiendo que este coincide con un nudo de la red), puesto que tanto el vector \vec{t} como el $-\vec{t}$ pertenecen al grupo de traslación, y pueden existir simetrías adicionales. La base estructural también puede tener unas ciertas simetrías. Esto permite reconstruir el cristal completo conocidas las operaciones de simetría que posee y la máxima unidad carente de simetría, es decir, la unidad asimétrica.

Las simetrías de la red y de la base estructural están relacionadas. Por ejemplo, la red de la figura 3.1a es simétrica bajo rotaciones de 90° con respecto a un eje perpendicular al plano del papel que pase por el centro de cada uno de los cuadrados definidos por cuatro nudos. Si a partir de esta red se forma un cristal utilizando una base estructural en forma de flecha, como en la figura 3.1a, la simetría de rotación de la red desaparece. En cambio, si el motivo estructural tiene forma de rombo, como en la figura 3.1b, entonces el cristal tiene la misma simetría de rotación de 90° que tiene la red. Cuando esto ocurre se dice que el cristal es *holoédrico*, o que presenta una *holoedría*.

El ejemplo de las figuras 3.1 indica que, en general, la inclusión de una base estructural reduce el número de simetrías de la red directa que no son de traslación. En otras palabras, un cristal tiene un número de operaciones de simetría que es menor o igual que el de su red directa; el caso límite corresponde al cristal holoédrico. Por otra parte, la base estructural de un cristal debe poseer una simetría mínima y una simetría máxima. La mínima simetría

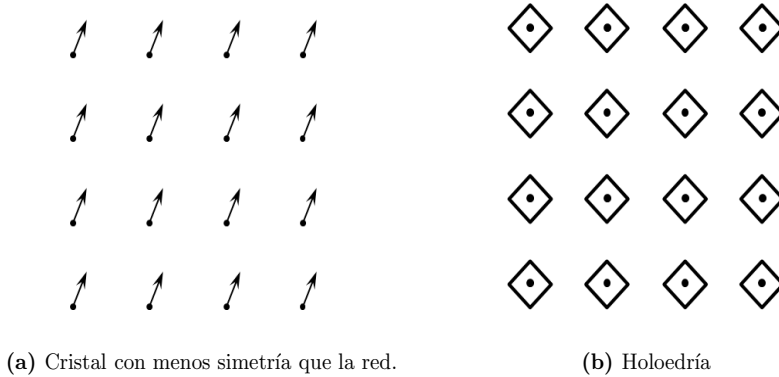


Figura 3.1: Esquema de dos cristales bidimensionales con distintas simetrías.

debe ser igual a la simetría que define el sistema cristalino al que pertenece al cristal. La máxima simetría debe ser la de la red directa. Es decir, no es posible que la inclusión del motivo estructural dé lugar a simetrías que no existen en la red directa.

Las simetrías de una base estructural son muy variadas. Por ejemplo, las bases estructurales pueden ser invariantes bajo ciertas rotaciones o bajo reflexiones en determinados planos. Las operaciones de simetría de este tipo se llaman *puntuales*, porque en ellas existe al menos un punto que es invariante. Otro ejemplo de operación puntual es la inversión, que permite transformar un objeto orientado “a derechas” en uno orientado “a izquierdas”. Además de estas existen operaciones de simetría *no puntuales*, que no dejan invariante ningún punto del cristal. Este capítulo está dedicado al estudio de las operaciones de simetría (distintas de la traslación) que pueden aparecer en un cristal y a las relaciones de compatibilidad entre ellas. El estudio sistemático de estas operaciones permite justificar la existencia de las catorce redes de Bravais clasificadas en los siete sistemas cristalinos que conocemos.

3.2. EL POSTULADO DE SCHÖNFLIES-FEDOROV. OPERADORES DE SEITZ

Según lo que acabamos de indicar, en un cristal pueden existir puntos relacionados entre sí por simetrías distintas de la de traslación. En otras palabras, la inclusión de una base estructural puede dar lugar a puntos del cristal que están relacionados entre sí por simetrías distintas de la traslación, de forma que estos puntos no son congruentes en el sentido de Bravais. Por ejemplo, consideremos la figura 3.2, en la que se muestra una hipotética red cuadrada y una base estructural holoédrica en forma de cuatro triángulos isósceles. Los puntos A , B , C y D están relacionados entre sí mediante un giro de 90° con respecto a un eje de rotación perpendicular al plano del papel que pasa por cada nudo. Pero estos puntos no son congruentes (como sí lo son A y A' , por ejemplo) porque no verifican el postulado de Bravais. Para estudiar formalmente estas simetrías, que están asociadas a la base estructural, es necesario adoptar un principio adicional, el *postulado de Schönflies-Fedorov*:

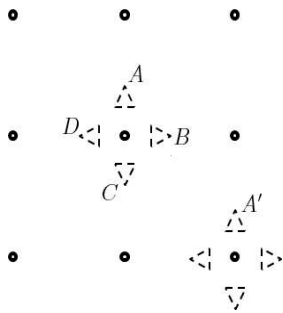


Figura 3.2: Puntos congruentes y puntos equivalentes.

“Dado un punto \vec{r} del sólido cristalino existe un conjunto infinito, discreto e ilimitado de puntos \vec{r}' alrededor de los cuales la distribución atómica es idéntica a la de \vec{r} (con la misma orientación o no) o una imagen de esta”.

Dos puntos \vec{r} y \vec{r}' relacionados mediante el postulado de Schönflies-Fedorov se llaman *puntos equivalentes*. El postulado contempla que los entornos atómicos en dos puntos equivalentes sean uno imagen del otro; de este modo se incluye la posibilidad de que

existan entornos enantiomórficos. Naturalmente, el conjunto de puntos equivalentes incluye a los congruentes.

Formalmente, los puntos equivalentes están relacionados mediante una transformación geométrica de la forma

$$\vec{r}' = S \cdot \vec{r} + \vec{\tau}, \tag{3.1}$$

donde $\vec{\tau}$ es un vector que describe la parte traslacional de la isometría (que no necesariamente corresponde a una traslación de la red) y S una matriz 3×3 que describe su parte no traslacional. Puesto que las operaciones de simetría que relacionan puntos equivalentes son isometrías, esta matriz debe conservar el producto escalar de los vectores. Sean entonces \vec{r}_1 y \vec{r}_2 unos vectores arbitrarios (que representaremos mediante matrices columna) y sean $\vec{r}'_1 = S \cdot \vec{r}_1$ y $\vec{r}'_2 = S \cdot \vec{r}_2$ los respectivos transformados por la matriz S . Entonces

$$\vec{r}'_1 \cdot \vec{r}'_2 \equiv \vec{r}'_1{}^t \cdot \vec{r}'_2 = \vec{r}_1{}^t S^t S \vec{r}_2 = \vec{r}_1{}^t \cdot \vec{r}_2$$

esto es,

$$S^t S = \mathbb{I}$$

(donde \mathbb{I} es la matriz identidad), de modo que S debe ser ortogonal. En particular, esta matriz debe verificar:

$$|S| = \pm 1$$

Las operaciones para las que $|S| = 1$ se llaman *directas*; estas son las rotaciones, como veremos. Por el contrario, si $|S| = -1$, la operación se llama *inversa* (o *rotación impropia*); las operaciones inversas son las reflexiones y las inversiones. Para las isometrías inversas se puede escribir

$$S = (-S) \cdot (-\mathbb{I}), \tag{3.2}$$

donde $(-S)$ es una matriz de rotación (esto es, con determinante $+1$) y $(-\mathbb{I})$ denota una inversión. Según (3.2) las operaciones inversas siempre se pueden reducir al producto de una rotación y de una inversión.

En ocasiones, la transformación (3.1) se escribe mediante un símbolo de la forma $\{S/\vec{\tau}\}$ llamado *operador de Seitz*, que adopta la forma de una matriz 4×4 :

$$\{S/\vec{\tau}\} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \tau_1 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \tau_2 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & \tau_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

en términos de la que las transformaciones (3.1) se escriben como

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & \tau_1 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \tau_2 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & \tau_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}$$

El uso de operadores de Seitz permite demostrar que el conjunto de operaciones de simetría de un cristal tiene estructura de grupo. En primer lugar, la composición de operadores de simetría es interna. En efecto, la aplicación sucesiva de dos operaciones de simetría de la forma (3.1) a un punto \vec{r} arbitrario se escribe

$$\begin{aligned} \{S_2/\vec{\tau}_2\}\{S_1/\vec{\tau}_1\}\vec{r} &= \{S_2/\vec{\tau}_2\}(S_1\vec{r} + \vec{\tau}_1) = S_2(S_1\vec{r} + \vec{\tau}_1) + \vec{\tau}_2 = \\ &= S_2S_1\vec{r} + S_2\vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2 \equiv S\vec{r} + \vec{\tau}, \end{aligned}$$

donde

$$S = S_2S_1$$

y

$$\vec{\tau} = S_2\vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2$$

de manera que, formalmente,

$$\{S_2/\vec{\tau}_2\}\{S_1/\vec{\tau}_1\} = \{S_2S_1/S_2\vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2\}, \quad (3.3)$$

que es también un operador de Seitz.

Por otra parte, el operador de Seitz $\{\mathbb{I}/\vec{0}\}$ describe una operación que no modifica ningún punto del cristal y, por tanto, corresponde al elemento neutro del conjunto de operaciones. Utilizando (3.3) es fácil demostrar también que el elemento inverso con respecto al producto del conjunto de operaciones es

$$\{S^t/-S^t\vec{\tau}\},$$

puesto que

$$\{S/\vec{\tau}\}\{S^t/-S^t\vec{\tau}\} = \{SS^t/-SS^t\vec{\tau} + \vec{\tau}\} = \{\mathbb{I}/\vec{0}\}$$

Finalmente, si $\{S_1/\vec{\tau}_1\}$, $\{S_2/\vec{\tau}_2\}$ y $\{S_3/\vec{\tau}_3\}$ son tres operadores de Seitz, entonces

$$\begin{aligned} \{S_1/\vec{\tau}_1\}\{\{S_2/\vec{\tau}_2\}\{S_3/\vec{\tau}_3\}\} &= \{S_1/\vec{\tau}_1\}\{S_2S_3/S_2\vec{\tau}_3 + \vec{\tau}_2\} = \\ &= \{S_1S_2S_3/S_1S_2\vec{\tau}_3 + S_1\vec{\tau}_2 + \vec{\tau}_1\} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \{S_1/\vec{\tau}_1\}\{S_2/\vec{\tau}_2\}\{S_3/\vec{\tau}_3\} &= \{S_1S_2/S_1\vec{\tau}_2 + \vec{\tau}_1\}\{S_3/\vec{\tau}_3\} = \\ &= \{S_1S_2S_3/S_1S_2\vec{\tau}_3 + S_1\vec{\tau}_2 + \vec{\tau}_1\}, \end{aligned}$$

de modo que el producto de operadores de Seitz es asociativo. En definitiva, el conjunto de operaciones de simetría de un cristal tiene estructura de grupo, llamado *grupo espacial de simetría* del cristal. El grupo espacial de simetría no es conmutativo en general.

En este contexto, el grupo de traslación del cristal se escribe $\{\mathbb{I}/\vec{t}\}$, y puede ser considerado como un subgrupo invariante del grupo espacial de simetría. Existe además otro subgrupo invariante, el formado por operaciones de la forma $\{S/\vec{0}\}$, que no contienen traslaciones y que, por tanto, dejan invariante al menos un punto del cristal. Las operaciones de este tipo se denominan puntuales; el conjunto de operaciones puntuales tiene también estructura de grupo, que se llama *grupo puntual de simetría*.

3.3. OPERACIONES PUNTUALES DE SIMETRÍA

3.3.1. Clasificación

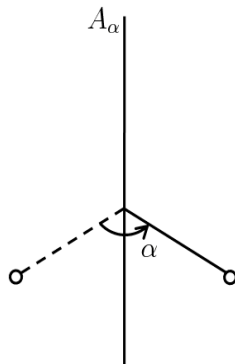


Figura 3.3: Imagen de un punto por un eje de rotación A_α .

Describamos ahora las posibles operaciones de simetría puntual que pueden aparecer en un cristal. El primer tipo que consideraremos es la *rotación*. Se dice que un cristal tiene un eje propio de rotación, que denotaremos A_α , si el cristal es invariante bajo una rotación de ángulo α en la dirección del eje A , como se representa en la figura 3.3. Por convenio, el ángulo α se toma como positivo cuando la rotación se produce en sentido antihorario. Por otra parte, dado que cada punto del sólido debe coincidir consigo mismo tras un cierto número natural n de rotaciones, es claro que se debe verificar

$$\frac{2\pi}{\alpha} = n$$

para algún valor de n . Esta propiedad permite establecer una nomenclatura para estos ejes. Así, un eje $A_{2\pi}$, que hace coincidir el cristal consigo mismo tras una rotación de ángulo 2π , se denomina *eje unario* y se denota mediante el símbolo “1”; esta operación de simetría es la operación identidad, naturalmente. Un eje A_π hace coincidir un punto del cristal consigo mismo tras dos rotaciones de ángulo π ; este eje se denomina *binario* y se denota mediante el

símbolo “2”. Análogamente, los ejes $A_{2\pi/3}$, $A_{\pi/2}$ y $A_{\pi/3}$ se denominan *ternario*, *cuaternario* y *senario* y se denotan mediante “3”, “4” y “6”, respectivamente. Más adelante justificaremos que solo pueden existir estos cinco ejes propios de rotación.

La posición de los ejes de rotación propios en los cristales se denota mediante un símbolo cuya forma depende del orden del eje. Los símbolos asociados a ejes de rotación perpendiculares al plano del papel se representan en la figura 3.4. Es posible además que un eje binario sea paralelo a un plano reticular; la posición de ese eje en el plano se denota mediante el símbolo “→”. En la figura 3.4 hemos tomado la unidad asimétrica como un triángulo rectángulo escaleno. En Cristalografía la unidad asimétrica se suele representar en la práctica mediante un círculo hueco.

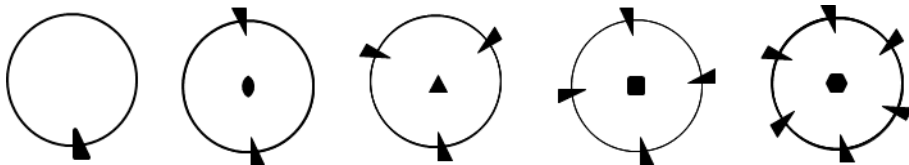


Figura 3.4: Ejes de rotación propios: nomenclatura y posición.

Las rotaciones son operaciones propias, como se puede demostrar sin más que tener en cuenta que el eje en torno al cual se produce la rotación es invariante. Es decir, si \vec{v} es el vector director del eje de rotación se debe verificar

$$(S - \mathbb{I})\vec{v} = \vec{0}, \quad (3.4)$$

donde \mathbb{I} es la matriz identidad y S es la matriz que representa la rotación. Según esto,

$$|S - \mathbb{I}| = (1 - \text{Tr } S)(|S| - 1) = 0, \quad (3.5)$$

lo que implica

$$|S| = 1, \quad (3.6)$$

como queríamos demostrar.

☞ En efecto, $\text{Tr } S \neq 1$ para rotaciones (de hecho, lo es para todas las operaciones puntuales), de forma que (3.5) implica (3.6) trivialmente.

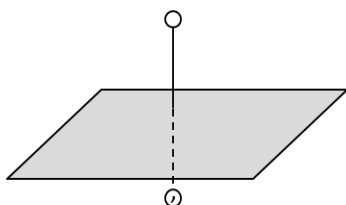


Figura 3.5: Imagen de un punto por un plano de reflexión.

entonces que un cristal tiene un plano de reflexión si es invariante bajo esta operación de simetría. Por ejemplo, en la figura 3.6 se muestran planos (líneas) de reflexión en un cristal bidimensional. Los planos de reflexión se representan mediante la letra m , y su posición en la celda unidad se indica mediante una línea en trazo grueso, cuando los planos son perpendiculares al plano de proyección, o mediante el símbolo “ Γ ”, cuando es paralelo al mismo. Por otra parte, la imagen por una operación de reflexión de la unidad asimétrica se suele representar por el mismo círculo hueco pero con una coma en su interior. Las reflexiones son operaciones inversas. Sin embargo, la reflexión no cambia la orientación de los objetos y , por tanto, no permite obtener un objeto orientado a derechas a partir de uno orientado a izquierdas o viceversa.

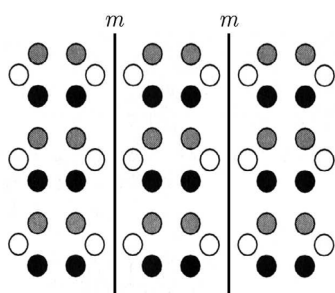


Figura 3.6: Planos (líneas) de reflexión en un cristal bidimensional.

objetos tridimensionales, puesto que en los bidimensionales equivale a una rotación de ángulo π con respecto a un eje perpendicular al plano que contiene al origen. En Cristalografía la inversión se denota con el símbolo \hat{i} , o bien mediante el símbolo $\bar{1}$, y la posición de un centro de inversión se denota mediante un círculo abierto, de la forma “ \circ ”.

La inversión con respecto a un punto es también una operación inversa. Cuando esta operación está presente en un cristal se dice que este es *centrosimétrico*; en caso contrario el

La segunda operación puntual es la *reflexión*. La reflexión de un punto con respecto a un plano (llamado plano de reflexión o plano espejular) produce un punto situado en la perpendicular al plano que pasa por el punto original y a igual distancia del plano que este, pero al otro lado, como se indica en la figura 3.5); en cierta forma, la imagen de un punto por reflexión es la que se produciría si el plano fuese un espejo. Se dice

La tercera operación puntual se llama *inversión* con respecto a un punto, el *centro de inversión*. Aceptando sin pérdida de generalidad que el centro de inversión se encuentra en el origen, esta operación produce la transformación

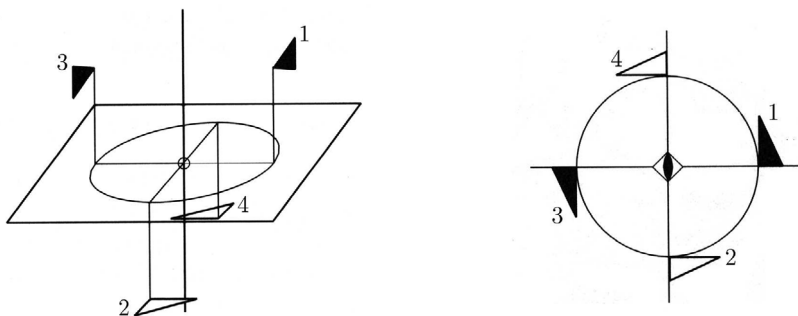
$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z),$$

que cambia la orientación del objeto: si se encontraba a derechas, después de la inversión se encuentra a izquierdas y viceversa. Un cristal tiene centro de inversión si permanece invariante bajo inversiones. La inversión solo es relevante en

crystal se llama *acéntrico*. La presencia de centros de inversión juega un papel muy importante en muchas propiedades físicas; por ejemplo, una estructura centrosimétrica no puede tener momentos dipolares eléctricos netos.

3.3.2. Combinación de operaciones puntuales

La combinación de operaciones puntuales da lugar a otras operaciones de simetría puntual. Por ejemplo, supongamos que un eje de rotación n contiene un centro de inversión. En ese caso la imagen de un objeto se obtiene como resultado de una rotación en torno al eje un ángulo $\frac{2\pi}{n}$ seguida de una inversión. Esta operación combinada, que se llama *rotación-inversión*, es también puntual y se denota mediante el símbolo \bar{n} . La rotación-inversión es una operación inversa.



(a) Acción de un eje $\bar{4}$ sobre un triángulo localizado en “1”.

(b) Proyección sobre el plano perpendicular al eje que pasa por el centro de inversión.

Figura 3.7: Ejemplo de eje de rotación-inversión.

La figura 3.7a muestra la acción de un eje $\bar{4}$ sobre un triángulo rectángulo escaleno localizado inicialmente en la posición “1”. Las imágenes del triángulo son sucesivamente las posiciones “2” (por debajo del plano definido por el eje y el centro de inversión, e invertido con respecto a “1”), “3” y “4” hasta finalmente volver a la posición de partida. La figura 3.7b muestra la proyección de las posiciones “1” a “4” sobre el plano perpendicular al eje. En esta figura, los símbolos rellenos se encuentran por encima del plano y los símbolos huecos por debajo del mismo.

Es importante remarcar que el sólido debe ser invariante bajo cada operación puntual o combinación de operaciones. Si nos fijamos en la figura 3.7a, esto implica que si un hipotético cristal tuviera un triángulo como el de la posición “1”, entonces tendría que contener también necesariamente los triángulos en “2”, “3” y “4”, con la misma orientación con la que aparecen en la figura.

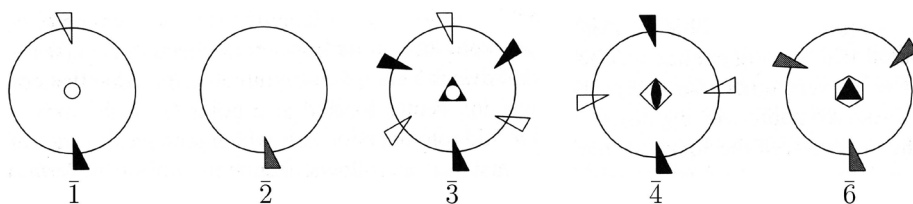


Figura 3.8: Proyecciones de las imágenes de un triángulo sobre ejes impropios.

Debido a que solo existen ejes de rotación 1, 2, 3, 4 y 6, únicamente son relevantes los ejes de rotación-inversión $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ y $\bar{6}$. La figura 3.8 muestra las proyecciones de las imágenes de un triángulo por cada uno de estos ejes en un plano perpendicular a ellos que pasa por el centro de inversión; los símbolos grises indican dos objetos con la misma proyección, pero uno por encima y otro por debajo del plano. Según esta figura, el eje $\bar{1}$ coincide con la inversión \hat{i} ; de ahí que se usen los dos signos para esa operación. Por otra parte, el eje $\bar{2}$ coincide con una reflexión en torno al plano definido por el eje de rotación y el centro de inversión, por lo que no tiene símbolo propio.

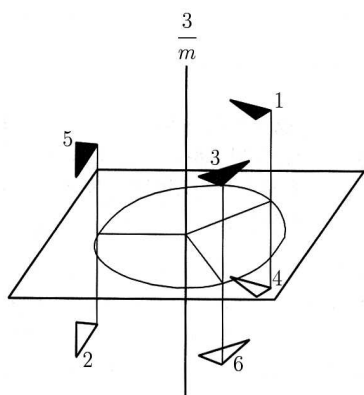


Figura 3.9: Eje de rotación-reflexión $\bar{3}$.

rotación-reflexión) y es también una operación puntual. La rotación - reflexión se denota mediante el símbolo n/m , o en ocasiones mediante el símbolo \bar{n} . Por ejemplo, la figura 3.9 muestra la acción de un eje de rotación reflexión $3/m$ sobre un triángulo rectángulo escaleno que va ocupando las sucesivas posiciones comprendidas entre la “1” y la “6”.

Como en el caso de los ejes de rotación-inversión, solo son relevantes los ejes de rotación-reflexión $1/m$, $2/m$, $3/m$, $4/m$ y $6/m$. La figura 3.10 representa las proyecciones sobre el plano de reflexión de las imágenes por ejes de rotación-reflexión del triángulo escaleno. Por

Supongamos ahora que un eje de rotación n es perpendicular a un plano de reflexión m y tomemos el origen del sistema de referencia en la intersección entre ambos. En tal caso, la imagen de un objeto se obtiene mediante una rotación de ángulo $\frac{2\pi}{n}$ en torno al eje seguida de una reflexión en el plano especular. A continuación este punto imagen vuelve a ser girado el mismo ángulo y reflejado en el plano. El proceso continúa hasta que el objeto se vuelve a localizar en la posición original (o una congruente) con la misma orientación. Esta combinación de operaciones se llama *rotación-reflexión* (o eje de

comparación con la figura 3.8, resulta que los ejes de rotación-reflexión son equivalentes a los ejes de rotación-inversión según las correspondencias:

$$1/m \equiv \bar{2} \equiv m$$

$$2/m \equiv \bar{1} \equiv \hat{i}$$

$$3/m \equiv \bar{6}$$

$$4/m \equiv \bar{4}$$

$$6/m \equiv \bar{3}$$

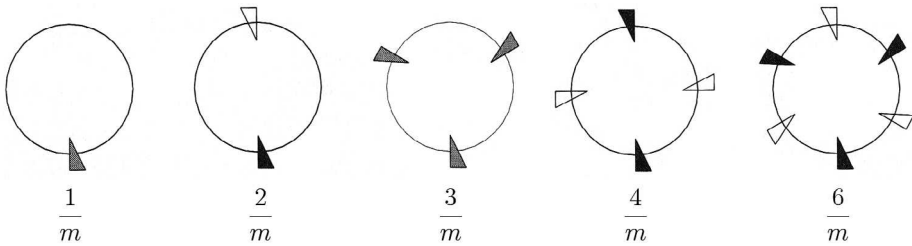


















Figura 3.10: Proyecciones de las imágenes de un triángulo por ejes de rotación-reflexión.

Como la rotación-inversión, la rotación-reflexión es una operación inversa.

La tabla 3.1 recoge los símbolos utilizados para describir las distintas rotaciones (propias o impropias). Estos símbolos son útiles cuando se quiere localizar estas operaciones en la celda unidad.

Operación	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 6$
Eje de rotación					
					
					
Eje de rotación-inversión					
Eje de rotación-reflexión					

- ¹ Si el eje binario es perpendicular al plano de proyección.
- ² Si el eje binario es paralelo al plano de proyección.
- ³ Si el eje binario está inclinado 45° con respecto al plano XY (solo en el sistema cúbico).
- ⁴ Si el eje ternario está inclinado 54.44° con respecto al plano XY (solo en el sistema cúbico).
- ⁵ Eje cuaternario paralelo a las direcciones X , Y y Z (solo en el sistema cúbico).

Tabla 3.1: Símbolos utilizados para describir la posición de ejes de rotación propios e impropios.

3.3.3. Restricciones impuestas por la invariancia traslacional

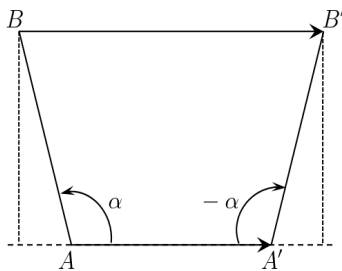


Figura 3.11: Derivación del orden de los ejes de rotación en un cristal.

Las operaciones de simetría de un cristal deben ser compatibles con la simetría de traslación de su red directa, lo que impone una serie de limitaciones a la forma en que aparecen estas operaciones. Comencemos considerando las rotaciones. Sea un eje de rotación propio de ángulo α perpendicular al plano de la figura en el punto A , como se representa en la figura 3.11, y sea A' un punto congruente con A . En tal caso, la simetría de traslación obliga a que exista un eje propio análogo perpendicular al plano en el punto A' . Sean B el punto equivalente a A' por rotación con respecto al eje que pasa por A y B' el punto equivalente a A por rotación en torno al eje que pasa por A' . Por construcción, las distancias AA' , AB y $A'B'$ deben ser iguales. Además, los puntos B y B' deben ser congruentes, de modo que

la distancia entre ellos debe ser igual a un múltiplo natural de la distancia AA' . Así pues,

$$BB' = AA'[1 + 2 \cos(\pi - \alpha)] = m \cdot AA'$$

(con $m \in \mathbb{N}$), de modo que solo están permitidos los valores de α para los que

$$1 + 2 \cos(\pi - \alpha) = m$$

Estos ángulos son los siguientes:

$$\alpha = 2\pi, \pi, \frac{2\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3},$$

y los índices correspondientes son

$$n = 1, 2, 3, 4, 6,$$

que definen los ejes unario, binario, ternario, cuaternario y senario. Como vemos, la compatibilidad con la simetría de traslación limita los posibles ejes de rotación a estos cinco. Este razonamiento se puede aplicar también a los ejes de rotación impropios.

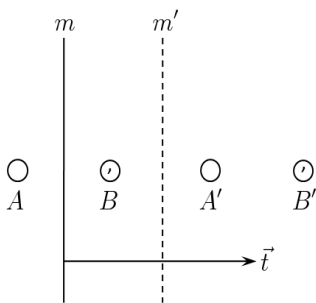


Figura 3.12: Compatibilidad entre planos de reflexión.

La compatibilidad con la simetría de traslación impone también restricciones a los planos de reflexión. En efecto, consideremos el plano m representado en la figura 3.12 y sea \vec{t} un vector de traslación perpendicular al plano. La imagen del punto A por el plano m es B , y la invariancia traslacional obliga a la existencia de los puntos A' y B' que son congruentes, respectivamente, a A y B . Pero los puntos A' y B' son además equivalentes a B y a A por reflexión, respectivamente, de modo que debe existir necesariamente un plano de reflexión m' paralelo al plano m original y separado de este una semitraslación paralela a \vec{t} (esto es, una distancia igual a la mitad del módulo de \vec{t} en la dirección de ese vector).

Como corolario a este teorema, el efecto neto de una reflexión en dos planos paralelos entre sí es igual a una traslación en la dirección perpendicular a los planos, cuyo módulo es igual al doble de la distancia entre ellos.

Esta propiedad es común a todas las operaciones de simetría involutivas. Una operación es involutiva si el resultado de aplicarla dos veces es igual a la identidad. Así, son involutivas, además de las reflexiones, las inversiones, las rotaciones de ángulo π y algunas operaciones no puntuales que definiremos más adelante. Podemos concluir entonces que la composición

de una rotación binaria y una traslación perpendicular al eje de rotación equivale a una rotación binaria con respecto a un eje paralelo al primero, y situado una semitraslación con respecto a él. Análogamente, la composición de una inversión y una traslación (en este caso arbitraria) equivale a una inversión en un punto situado a la semitraslación con respecto al primero.

3.3.4. Relaciones de compatibilidad entre operaciones puntuales

Las operaciones de simetría de un cristal también tienen que ser compatibles entre sí. Con relación a las reflexiones, es sencillo demostrar que la reflexión combinada en tres planos mutuamente perpendiculares entre sí equivale a una inversión con respecto al punto de intersección de los tres planos. Simbólicamente:

$$m_x m_y m_z = \hat{i},$$

donde x , y y z denotan aquí tres ejes mutuamente perpendiculares.

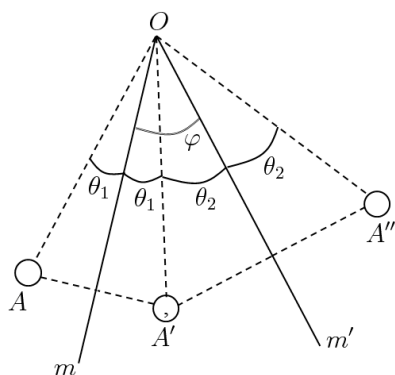


Figura 3.13: Planos de reflexión no paralelos y rotación equivalente.

Consideremos ahora dos planos de reflexión m y m' cuyas normales forman un cierto ángulo $\varphi \neq 0$, como se indica en la figura 3.13. La composición de las reflexiones con respecto a estos dos planos es igual a una rotación de ángulo 2φ en torno al eje definido por la intersección de los dos planos. En efecto, sea A un punto genérico y sean A' el transformado de A por el plano m y A'' el transformado de A' por el plano m' . Por construcción se verifica

$$\varphi = \theta_1 + \theta_2,$$

donde θ_1 y θ_2 están definidos en la figura 3.13. Por otra parte, las distancias OA y OA'' deben ser iguales, de modo que A y A'' están relacionados entre sí mediante una rotación con respecto a un eje perpendicular al plano de la figura que pasa por O . El ángulo de rotación es

$$2\theta_1 + 2\theta_2 = 2\varphi,$$

lo que demuestra el teorema.

☞ Se pueden enunciar dos corolarios a este teorema:

- a) El primero establece que la combinación de un eje de rotación A_α y un plano de reflexión que contiene al eje equivale a un segundo plano de reflexión que pertenece a la zona definida por el eje y que forma con el primer plano un ángulo $\frac{\alpha}{2}$.
- b) El segundo corolario establece que, puesto que el ángulo de giro en los cristales está restringido a 2π , π , $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{\pi}{2}$ y $\frac{\pi}{3}$, los planos de reflexión en un cristal solo pueden formar entre sí los ángulos π , $\frac{\pi}{2}$, $\frac{\pi}{3}$, $\frac{\pi}{4}$ y $\frac{\pi}{6}$.

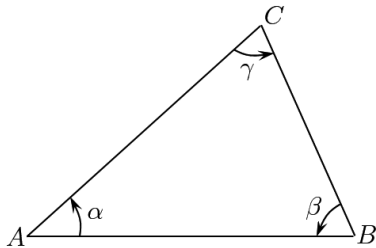


Figura 3.14: Composición de rotaciones según ejes paralelos.

Los ejes de rotación de un cristal también deben cumplir ciertas relaciones de compatibilidad. Consideremos en primer lugar tres ejes de rotación de ángulos α , β y γ , paralelos entre sí y dispuestos en sentido antihorario, como en la figura 3.14. Sean A , B y C las intersecciones de estos ejes con el plano de la figura. El *primer teorema de Sylvester* establece que la composición de rotaciones de ángulos 2α , 2β y 2γ en torno a A , B y C es igual a la identidad:

$$C_{2\gamma} \cdot B_{2\beta} \cdot A_{2\alpha} = \mathbb{I} \tag{3.7}$$

Para demostrar el teorema basta con tener en cuenta que, como vimos más arriba, la rotación de ángulo 2α en torno a A equivale a dos reflexiones sucesivas en los planos AC y AB . Análogamente, la rotación de ángulo 2β en torno a B equivale a dos reflexiones sucesivas en los planos BA y BC y, finalmente, la rotación de ángulo 2γ en torno a C equivale a reflexiones sucesivas en los planos CB y CA . Así, el resultado final es la identidad, porque todas las reflexiones aparecen por pares y la reflexión es una operación involutiva.

El primer teorema de Sylvester desempeña un papel muy importante en el estudio sistemático de los grupos espaciales de simetría.

☞ Un corolario de este teorema es que la composición de dos rotaciones de ángulos 2α y 2β en torno a ejes paralelos equivale a una rotación de ángulo $2\alpha + 2\beta$ en torno a un tercer eje paralelo a los anteriores, cuya posición se determina a partir de la configuración de la figura 3.14. Este corolario indica por ejemplo que en un cristal no pueden existir un eje cuaternario y un eje senario paralelo a él, puesto que la combinación de ambos daría lugar a una rotación no permitida.

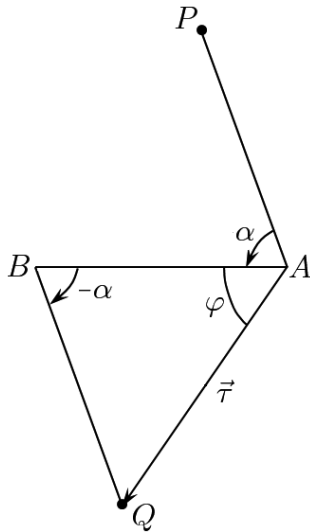


Figura 3.15: Composición de rotaciones de ángulos opuestos según ejes paralelos.

Este corolario constituye, de hecho, la generalización del correspondiente a ejes binarios como operaciones involutivas que hemos demostrado más arriba.

Otro corolario de interés se refiere a la situación en que $\beta = -\alpha$, en cuyo caso el ángulo γ es nulo y el eje C se encuentra en el infinito. Consideremos entonces la situación de la figura 3.15. Por rotación de ángulo α en torno a A , los puntos del segmento AP pasan a alinearse a lo largo del segmento AB , y este pasa a ser el BQ por rotación de ángulo $-\alpha$ en torno a B . Así, la acción combinada de las rotaciones de ángulo α y $-\alpha$ en torno a dos ejes paralelos equivale a la traslación $\vec{\tau}$ de la figura, cuyo módulo es

$$\tau = 2|AB| \sin \frac{\alpha}{2},$$

y cuya dirección forma un ángulo $\varphi = \frac{\pi - \alpha}{2}$ con la dirección AB . Este

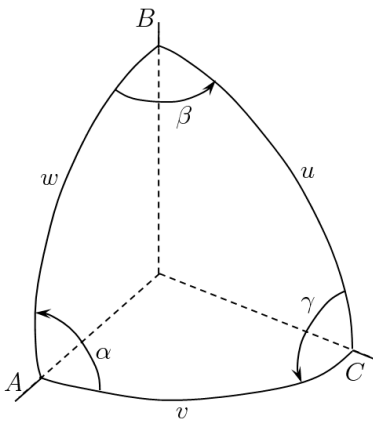


Figura 3.16: Composición de rotaciones según ejes que se cortan en un punto.

Consideremos ahora tres ejes de rotación A , B y C que se cortan en un punto O , como los representados en la figura 3.16. Si se traza una esfera en torno a O , el corte de esta esfera con los planos cartesianos genera los arcos máximos de la figura, que determinan a su vez un triángulo esférico de ángulos α , β y γ tales que

$$\alpha + \beta + \gamma > \pi \quad (3.8)$$

El *segundo teorema de Sylvester* establece que, también en este caso, la composición de rotaciones de ángulos 2α , 2β y 2γ en torno a A , B y C es igual a la identidad:

$$C_{2\gamma} \cdot B_{2\beta} \cdot A_{2\alpha} = \mathbb{I}, \quad (3.9)$$

o bien que la composición de dos rotaciones de ángulos 2α y 2β en torno a ejes A y B que confluyen en un punto (y que están orientados a derechas) equivale a una rotación de ángulo 2γ con respecto a un tercer eje C que confluye en el mismo punto.

La posición del tercer eje C se puede determinar utilizando la generalización esférica del teorema del coseno. Los cosenos de los ángulos planos u , v y w de la figura 3.16 están dados en este caso por:

$$\begin{aligned}\cos u &= \frac{\cos \alpha + \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta \sin \gamma} \\ \cos v &= \frac{\cos \beta + \cos \alpha \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \gamma} \\ \cos w &= \frac{\cos \gamma + \cos \alpha \cos \beta}{\sin \alpha \sin \beta}\end{aligned}\tag{3.10}$$

Por otra parte, el ángulo γ ya no es sencillamente igual a $\alpha + \beta$, como cuando los ejes son paralelos. Ahora bien: cada una de las rotaciones de ángulo 2α , 2β o 2γ es de la forma $\frac{2\pi}{n}$ para un cierto n natural. En consecuencia, (3.8) permite escribir

$$\frac{2\pi}{m} + \frac{2\pi}{n} + \frac{2\pi}{p} > 2\pi,$$

donde m y n son también números naturales, o bien

$$\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{1}{p} > 1,\tag{3.11}$$

llamada *relación de Euler*. La relación (3.11) indica, por ejemplo, que no pueden existir tres ejes de rotación cuaternarios (ni tres ejes de rotación senarios) que confluyan en el mismo punto. De hecho, solo son posibles ciertas combinaciones de ejes de rotación que confluyen en un punto. Obviando los ejes unarios, estas son:

- a) Combinaciones de la forma $n22$, donde $n = 2, 3, 4$ o 6 . En estos casos

$$\begin{aligned}\alpha &= \beta = \frac{\pi}{2} \\ \gamma &= \frac{\pi}{n}\end{aligned}$$

Según (3.10), los dos ejes binarios son perpendiculares al eje n . Los ejes A y B se pueden tomar entonces sin pérdida de generalidad en el círculo ecuatorial con cualquier orientación, en cuyo caso el eje C se encuentra en un polo de la esfera. Los grupos de simetría que contienen esta combinación se llaman *grupos diédricos*, y se caracterizan porque solo hay un eje de rotación de orden superior al binario. En las figuras 3.17 se muestra la disposición de estos ejes para los distintos valores de n .

- b) Combinación 233 , en la que

$$\begin{aligned}\alpha &= \beta = \frac{\pi}{3} \\ \gamma &= \frac{\pi}{2}\end{aligned}$$

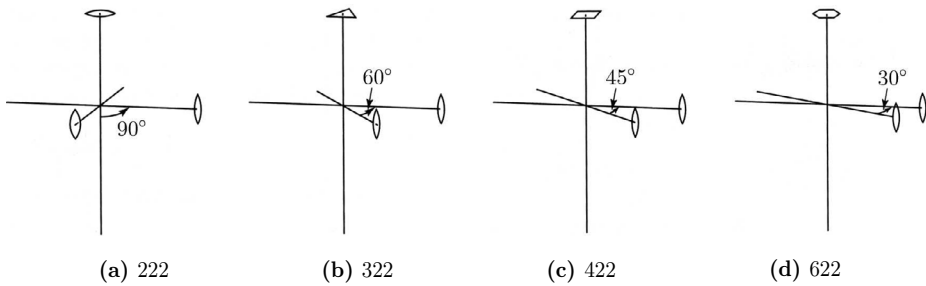


Figura 3.17: Ejes que confluyen en un punto: combinaciones diédricas.

Los grupos en los que aparece esta combinación se llaman *grupos cúbicos* y contienen también tres ejes binarios mutuamente ortogonales, además de cuatro ejes ternarios. Los ángulos u , v y w son respectivamente $70^{\circ}32'$, $54^{\circ}44'$ y $54^{\circ}44'$, de manera que los ejes se disponen como en la figura 3.18a. Según esta, la simetría de estos ejes es compatible con la de un cubo (de ahí el nombre de la combinación) y con la de un tetraedro, por lo que los grupos cúbicos se denominan también *grupos tetraédricos*.

c) Combinación 234, para la que

$$\alpha = \frac{\pi}{4}$$

$$\beta = \frac{\pi}{3}$$

$$\gamma = \frac{\pi}{2}$$

En este caso, $u = 54^{\circ}44'$, $v = 45^{\circ}$ y $w = 35^{\circ}16'$. Estos sistemas contienen también seis ejes binarios, cuatro ejes ternarios y tres cuaternarios, y su simetría es consistente con la del cubo y con la del octaedro, como se indica en la figura 3.18b. Los grupos con esta combinación de ejes se llaman *grupos octaédricos*.

Naturalmente, la existencia de tres ejes que se intersecan en un punto puede implicar la de más ejes. Por ejemplo, la presencia del eje ternario en la combinación 322 de la figura 3.17b implica que debe existir un tercer eje binario perpendicular a él, que forma un ángulo de 60° con los dos ejes binarios ya presentes. Análogamente, la presencia de los ejes cuaternario y senario en las figuras 3.17c y 3.17d implica la existencia de otros ejes binarios coplanarios con los representados. La figura 3.19 muestra el conjunto completo de ejes de rotación consistentes con las simetrías de las figuras 3.17 y 3.18.

Cuando existen ejes de rotación impropios aparecen restricciones adicionales. Por ejemplo, consideremos dos ejes de rotación I_1 e I_2 que confluyen en un punto y supongamos que I_2 es impropio. Dado un punto arbitrario P , su imagen por el eje I_1 , que llamaremos Q , es

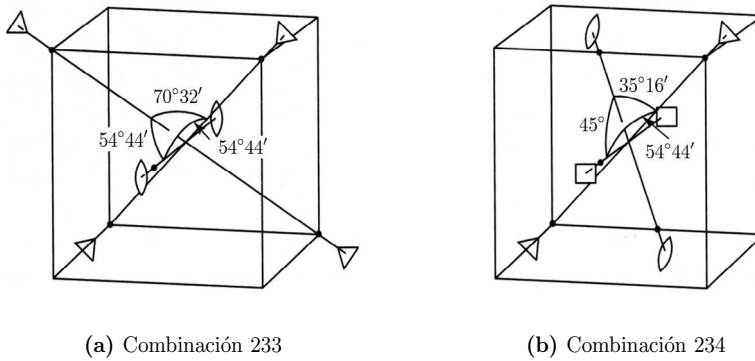


Figura 3.18: Ejes que confluyen en un punto: combinaciones cúbicas y octaédricas.

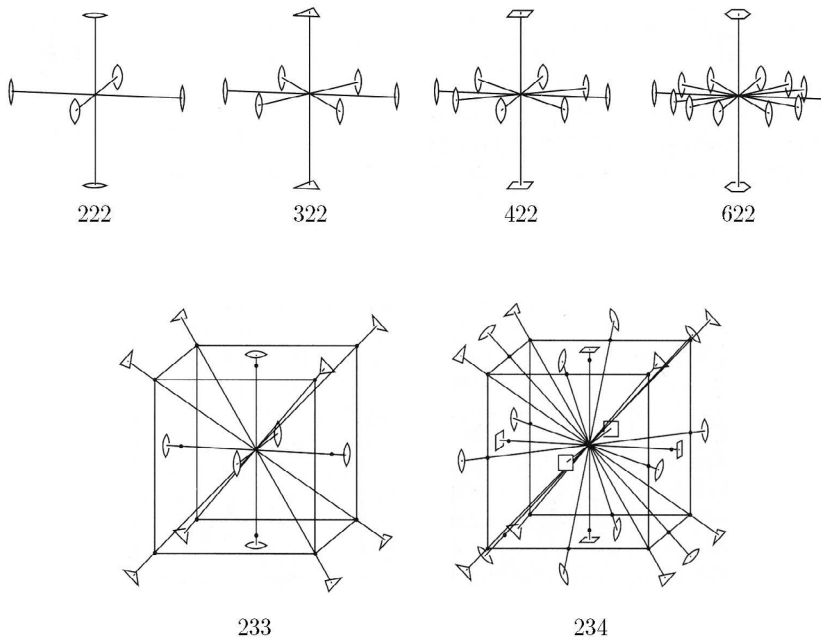


Figura 3.19: Conjuntos completos de ejes que intersecan en un punto.

directamente equivalente a P mientras que la imagen de Q por el eje I_2 , que llamaremos R , es enantiomorfa con P . En tal caso, un tercer eje que confluya en el mismo punto que I_1 e I_2 y que transforme el punto P en el punto R debe ser impropio. Así, en una combinación de tres ejes que confluyen en un punto, los ejes impropios deben aparecer por pares.

Existen otras restricciones relativas a la disposición relativa de los ejes de rotación y los planos de reflexión en un cristal. Por ejemplo, en toda rotación (propia o impropia) la dirección del eje debe ser paralela a una fila reticular. Para demostrarlo consideremos un vector \vec{v} paralelo al eje de rotación. Este vector es propio de la matriz de giro, de manera que

$$(S - \mathbb{I})\vec{v} = \vec{0} \quad (3.12)$$

Las expresiones (3.12) constituyen un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, que son las componentes del vector \vec{v} en la base que describe la celda unidad. Estas componentes son, en general, números racionales que se pueden expresar como

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{x_1}{P} \\ v_2 &= \frac{x_2}{P} \\ v_3 &= \frac{x_3}{P}, \end{aligned}$$

donde x_1, x_2 y x_3 son números enteros y P es un denominador común. En ese caso, el vector $P\vec{v}$, que también es propio de la matriz de rotación, tiene componentes (x_1, x_2, x_3) enteras y, por tanto, es un vector del grupo de traslación. Así, la dirección de un eje de rotación debe ser una fila reticular.

Por otra parte, todo eje de rotación (propio o impropio) debe ser perpendicular a un plano reticular. En efecto, sea \vec{v} un autovector de un eje de rotación de ángulo α ; este vector es paralelo al eje. Sea \vec{t}_1 un vector de traslación de la red no colineal a \vec{v} . El transformado de \vec{t}_1 por el eje de rotación, \vec{t}_2 , debe verificar

$$\vec{v} \cdot \vec{t}_2 = \vec{v} \cdot \vec{t}_1$$

o bien

$$\vec{v} \cdot (\vec{t}_2 - \vec{t}_1) = 0,$$

de manera que $\vec{t}_2 - \vec{t}_1$, que es un vector de traslación de la red, es perpendicular a \vec{v} . Sea \vec{t}'_1 un vector de la red no colineal a \vec{v} ni a \vec{t}_1 , y sea \vec{t}'_2 su transformado por el eje de rotación; en tal caso, el vector $\vec{t}'_2 - \vec{t}'_1$ es también perpendicular a \vec{v} . Así pues, existen dos vectores del grupo de traslación, $\vec{t}_2 - \vec{t}_1$ y $\vec{t}'_2 - \vec{t}'_1$, que son perpendiculares a \vec{v} ; este es entonces perpendicular al plano generado por $\vec{t}_2 - \vec{t}_1$ y $\vec{t}'_2 - \vec{t}'_1$, que es un plano reticular. A partir de estos dos resultados es fácil concluir que todo plano de reflexión m debe ser paralelo a un plano reticular.

ⓘ Esta propiedad, por ejemplo, impide que el eje \vec{c} de un cristal monoclinico pueda ser un eje de rotación. De hecho, solo el eje \vec{b} puede serlo.

3.4. OPERACIONES NO PUNUALES DE SIMETRÍA.

3.4.1. Clasificación

En el apartado 3.2 justificamos que la forma más general posible para una operación de simetría en un cristal incluye un vector de traslación que no es necesariamente un vector del grupo de traslación. Las operaciones que contienen traslaciones no dejan ningún punto del cristal invariante, y se denominan *operaciones no puntuales* de simetría. Estas operaciones se clasifican también en directas o inversas según lo sean sus partes puntuales.

☞ Las traslaciones que aparecen en estas operaciones no pertenecen al grupo de traslación del cristal; por este motivo se utiliza el término alternativo “operación no-simmórfica” para denotar las operaciones no puntuales.

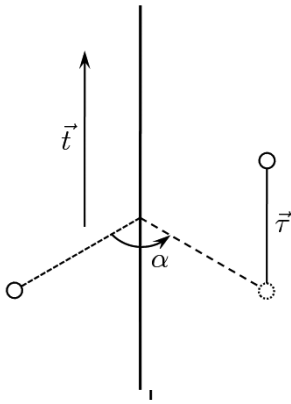


Figura 3.20: Eje helicoidal.

La primera operación no puntual que consideraremos es el *eje helicoidal*, que consiste en la composición de un eje de rotación propio de orden n con una traslación \vec{r} paralela a ese eje, como se representa en la figura 3.20. Se dice que un cristal tiene un eje helicoidal si su estructura es invariante bajo esa combinación. Las componentes rotacionales del eje helicoidal deben ser las mismas que las del eje de rotación propio que lo define, puesto que el argumento acerca de la invariancia del espacio sigue siendo válido. Así pues, solo pueden existir ejes helicoidales con rotaciones de orden 1, 2, 3, 4 y 6.

Las traslaciones \vec{r} del eje helicoidal tampoco pueden ser arbitrarias. En efecto, si \vec{t} es el vector del grupo de traslación más corto en la dirección del eje de rotación, la aplicación de la componente traslacional del eje helicoidal n veces (siendo n el orden del eje de rotación) produce un desplazamiento $n\vec{r}$ del punto de partida en la dirección del vector \vec{t} . Puesto que el cristal debe permanecer invariante bajo esta operación, entonces es claro que

$$n\vec{r} = p\vec{t},$$

donde p es un número natural, de manera que

$$\vec{r} = \frac{p}{n}\vec{t} \tag{3.13}$$

Por ejemplo, las traslaciones paralelas al eje en un eje helicoidal de orden 4 son $\vec{0}$, $\frac{1}{4}\vec{t}$, $\frac{1}{2}\vec{t}$, $\frac{3}{4}\vec{t}$, \vec{t} , $\frac{5}{4}\vec{t}$, \dots , aunque solo las cuatro primeras son independientes; la quinta y sucesivas

son congruentes con ellas. Por otra parte, un eje helicoidal con $\vec{r} = \vec{0}$ es, de hecho, un eje de rotación propio. Así, en (3.13) se puede hacer

$$1 \leq p \leq n - 1$$

La presencia de ejes helicoidales en un grupo espacial se denota mediante el símbolo n_p . Las figuras 3.21 muestran la acción de los distintos ejes helicoidales posibles sobre un punto arbitrario. Las proyecciones de las imágenes correspondientes sobre el plano perpendicular a cada eje coinciden con las de la figura 3.4. En la tabla 3.2 se representan los símbolos para describir la posición de estos ejes en las proyecciones basales.

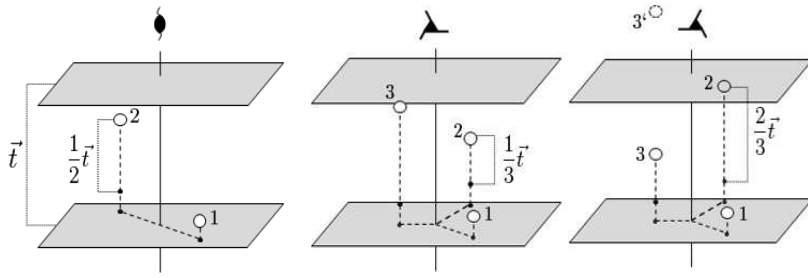
Eje helicoidal		Perpendicular	Paralelo	Oblicuo
Binario	2 ₁			
	3 ₁			
Ternario	3 ₂			
	4 ₁			
	4 ₂			
Cuaternario	4 ₃			
	6 ₁			
	6 ₂			
	6 ₃			
	6 ₄			
Senario	6 ₅			

¹ Si el eje está inclinado 45° con respecto al plano XY (solo en el sistema cúbico).

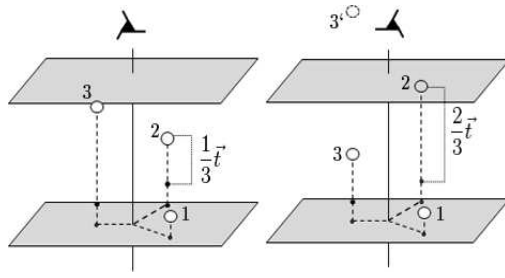
² Si el eje está inclinado 54.44° con respecto al plano XY (solo en el sistema cúbico).

Tabla 3.2: Símbolos utilizados para describir la posición de los distintos ejes helicoidales.

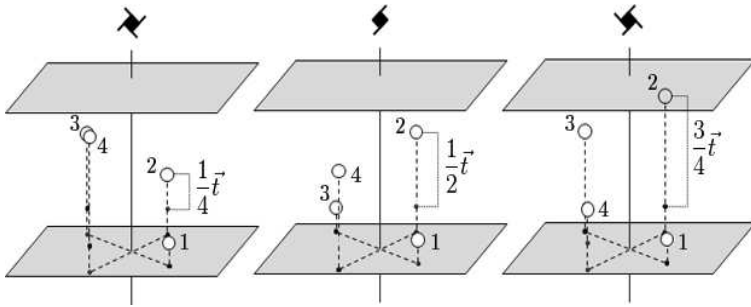
Según las figuras 3.21, es claro que un eje 4₂ desempeña también el papel de un eje propio 2. Análogamente, un eje 6₂ es al mismo tiempo un eje propio 2 y un eje helicoidal 3₂, un eje 6₃ es al mismo tiempo un 3 y un 2₁, y 6₄ es también un eje propio 2 y un 3₁.



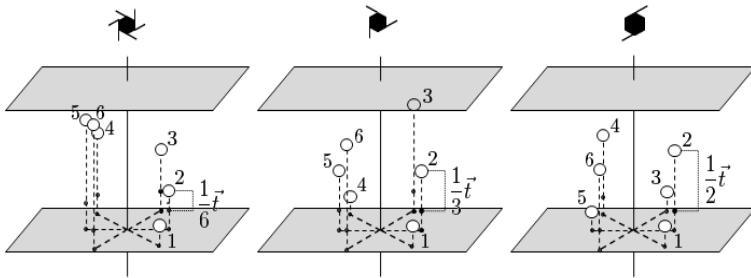
(a) Binarios



(b) Ternarios



(c) Cuaternarios



(d) Senarios

Consideremos ahora la acción de un eje 3_1 . Si unimos los centros de los puntos contiguos (en altura) relacionados mediante esta operación se obtiene una hélice dextrógira. Si se hace eso mismo con un eje 3_2 se obtiene también una hélice, pero esta es levógira; de hecho, ambas son enantiomorfas. Lo mismo ocurre con los pares $4_1 - 4_3$, $6_1 - 6_5$ y $6_2 - 6_4$. Así pues, un eje helicoidal se comporta como un eje de rotación (o varios) o bien produce una hélice dextrógira o levógira, dependiendo del valor de la traslación paralela al eje, según la siguiente regla:

$$\begin{aligned} \tau < \frac{1}{2}t &\rightarrow \text{Eje dextrógiro} \\ \tau = \frac{1}{2}t &\rightarrow \text{Eje neutro} \\ \tau > \frac{1}{2}t &\rightarrow \text{Eje levógiro} \end{aligned}$$

La segunda operación no puntual de simetría que se puede dar en los cristales es el *plano de deslizamiento*, que consiste en la composición de una reflexión con respecto a un plano especular m y de una traslación $\vec{\tau}$ paralela a ese plano. El cristal tiene un plano de deslizamiento si su estructura permanece invariante bajo esa combinación. Como para los ejes helicoidales, la traslación debe ser compatible con la simetría de traslación de la red. Así, si se aplica un plano de deslizamiento dos veces, la acción neta debe ser igual a una traslación $p\vec{t}$, donde \vec{t} es un vector de la red paralelo al plano y p es un número natural. Pero la traslación neta del producto de dos planos de reflexión es $2\vec{\tau}$, de manera que se debe verificar

$$\vec{\tau} = \frac{p}{2}\vec{t}, \tag{3.14}$$

que implica que solo son posibles las traslaciones $\vec{\tau} = \vec{0}, \frac{1}{2}\vec{t}, \vec{t}, \frac{3}{2}\vec{t}, \dots$, de las cuales solo las dos primeras son independientes. Además, un plano de deslizamiento con $\vec{\tau} = \vec{0}$ equivale a un plano de reflexión, de modo que, en realidad, el número p solo puede tomar el valor 1. Esto permite introducir una nomenclatura para estas operaciones. Los planos de deslizamiento en los que las traslaciones son $\frac{1}{2}\vec{a}, \frac{1}{2}\vec{b}$ y $\frac{1}{2}\vec{c}$ (siendo \vec{a}, \vec{b} y \vec{c} los vectores básicos que describen la celda) se llaman *planos axiales*, y se denotan mediante a, b o c , respectivamente. Por otra parte, los planos de deslizamiento en los que las traslaciones son de la forma $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \frac{\vec{b}+\vec{c}}{2}, \frac{\vec{a}+\vec{c}}{2}$ o $\frac{\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}}{2}$ se llaman *planos diagonales*, o planos n . La condición (3.14) sigue siendo válida cuando la celda es no primitiva, aunque en este caso el número p puede ser racional. Los planos de deslizamiento definidos en celdas no primitivas se etiquetan con la letra d y se denominan *planos diamantinos*.

La figura 3.22 muestra la acción de dos planos de deslizamiento sobre un punto. Los planos de deslizamiento perpendiculares al de proyección se representan mediante una línea discontinua si la traslación está contenida en el plano de proyección; en caso contrario, se representan mediante una línea de puntos. Los planos diagonales se representan mediante una sucesión de líneas y puntos, y los diamantinos tienen una nomenclatura especial. Cuando los planos son paralelos al plano de proyección el símbolo es el mismo que en el caso de los planos especulares, pero con una flecha indicando el sentido de la traslación.

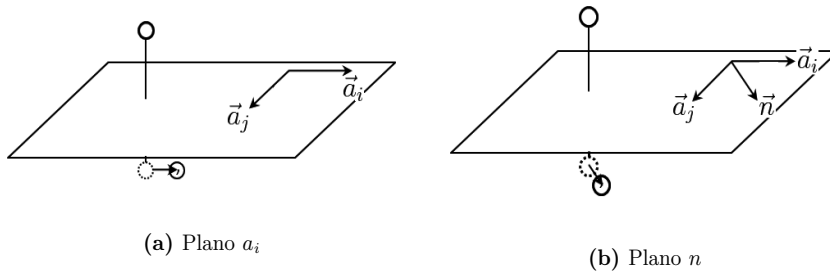


Figura 3.22: Planos de deslizamiento.

3.4.2. Compatibilidad de operaciones no puntuales

Como las puntuales, las operaciones no puntuales también tienen que ser geoméricamente compatibles entre sí. Consideremos en primer lugar la compatibilidad de los ejes helicoidales. A partir del segundo teorema de Sylvester demostramos que la existencia de dos ejes binarios ortogonales y confluyentes en un cierto punto O implica la existencia de un tercero, perpendicular a los anteriores y que también pasa por el punto O . Un análisis análogo al realizado en aquel caso permite concluir que:

- a) si uno de los dos ejes binarios de partida es un eje helicoidal 2_1 , entonces existe un tercer eje 2 situado a $\frac{1}{4}$ del punto O que se interseca ortogonalmente con el eje helicoidal;
- b) si existen dos ejes helicoidales perpendiculares que confluyen en O , entonces existe un eje binario 2 perpendicular a ambos y que pasa a $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de O ;
- c) si existe un par de ejes 2 perpendiculares entre sí y separados por $\frac{1}{4}$ del período de traslación, entonces existe un eje 2_1 que se interseca ortogonalmente con ambos;
- d) si un eje 2 y un eje 2_1 están separados por $\frac{1}{4}$ del período de la red, entonces existe un eje 2_1 perpendicular a ambos y que se interseca con el primer eje 2_1 a una distancia $\frac{1}{4}$ del eje 2;
- e) si dos ejes helicoidales binarios ortogonales están separados por $\frac{1}{4}$ del período, entonces existe un tercer eje helicoidal binario perpendicular a ambos que pasa por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

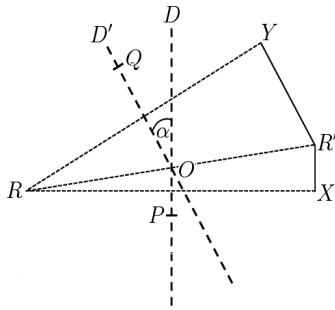


Figura 3.23: Compatibilidad entre planos de deslizamiento.

Consideremos ahora dos planos de deslizamiento D y D' que forman un ángulo α , como se representa en la figura 3.23. Sea O la intersección del eje de rotación que definen D y D' con el plano del papel. Supongamos además que las componentes traslacionales de los planos, OP y OQ , se encuentran en el plano del papel, y sea R el punto de intersección de las mediatrices de los segmentos OP y OQ . En la figura 3.23, X , Y y R' son las imágenes de R por D , D' y el eje que pasa por O , respectivamente. El producto DD' mueve el

punto R al R' y, a través del Y , de nuevo a R . Puesto que DD' es un movimiento directo, debe corresponder a un eje de rotación perpendicular al plano de la figura que pasa por R , al ser este invariante. Así pues, la composición de dos planos de deslizamiento equivale a una rotación con respecto a un eje paralelo a la intersección de los dos planos, pero desplazado con respecto a ella. Por otra parte, por construcción, el ángulo $RXY = 2\alpha$, lo que restringe los ángulos que pueden formar entre sí los planos de deslizamiento, en buen acuerdo con lo que discutimos para los planos de reflexión.

3.5. GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRÍA Y CLASES DE LAUE

3.5.1. Derivación de los grupos puntuales de simetría. Notación internacional

Como hemos visto, las operaciones puntuales de simetría aparecen en general combinadas entre sí. Estas combinaciones deben satisfacer las condiciones de compatibilidad que acabamos de establecer, entre otras. El conjunto de todas las operaciones puntuales de simetría constituye el *grupo puntual* del cristal. Debido a que solo existen tres operaciones puntuales “elementales” y a las restricciones de las que hemos hablado, el número de grupos puntuales de simetría que pueden existir está limitado. Johann F. C. Hessel derivó por primera vez los posibles grupos puntuales para cristales tridimensionales en 1830 y estableció su número en 32. Por otra parte, el conjunto de cristales que tienen el mismo grupo puntual de simetría se denomina *clase cristalina*. Las clases cristalinas se etiquetan mediante el nombre del grupo puntual que les corresponde, aunque en rigor ambos conceptos son distintos.

☞ Como vimos en el apartado 3.2, el grupo puntual de simetría de un cristal es un subgrupo invariante de su grupo espacial.

Antes de enumerar los 32 grupos puntuales de simetría conviene definir una nomenclatura para ellos. La más utilizada, llamada *notación internacional*, asigna a cada grupo puntual un símbolo que se construye según las siguientes reglas:

- a) Los ejes de rotación propios aislados se denotan mediante el número natural que define el eje. Cuando existen varios ejes de rotación que confluyen en un punto se utiliza la notación que definimos al estudiar las relaciones de compatibilidad ($n22$, 233 o 234).
- b) Los planos de reflexión aislados se representan mediante la letra m .
- c) Las combinaciones de ejes y planos se denotan de forma distinta dependiendo de la orientación relativa entre ellos. Así, un eje de rotación-reflexión se denota mediante el símbolo n/m , donde n es el número natural asociado al eje. Por otra parte, un plano de reflexión paralelo a un eje de rotación se denota como nmm ; el símbolo “ mm ” indica que el ángulo que forman los planos de reflexión es la mitad del ángulo del eje de rotación (esto es, $\frac{\pi}{n}$), como sabemos.

☞ La notación “ mm ” no es necesaria en los casos $n = 1$ (rotación unaria, compatible con un único plano m) y $n = 3$ (eje ternario), puesto que en este caso los tres planos de reflexión se generan mediante la acción del eje de rotación, como se representa en la figura 3.24.

- d) Un eje de rotación impropio se denota mediante el símbolo \bar{n} , y el signo n/\bar{n} denota la presencia de un eje de rotación propio y de uno impropio a lo largo de la misma dirección. La combinación de ejes impropios con planos de reflexión sigue las mismas reglas que acabamos de mencionar.

☞ En algunas ocasiones se utiliza una notación simplificada para los grupos puntuales. Por ejemplo, el grupo $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ se suele denotar como mmm , y el grupo $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ como $m\bar{3}m$. La razón es que ambas combinaciones (completa y simplificada) dan lugar al mismo número de operaciones puntuales.

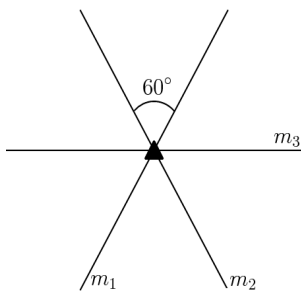


Figura 3.24: Distribución de los planos de reflexión para el grupo $3m$.

Comencemos entonces con el estudio sistemático de los grupos puntuales. Las combinaciones más sencillas de operaciones puntuales son un único eje de rotación (propio o impropio) y una combinación de ejes paralelos. Las posibilidades se muestran en la tabla 3.3. Para construir esta tabla hemos tenido en cuenta que la combinación $1/\bar{1}$ equivale, de hecho, a un eje de rotación-inversión $\bar{1}$ (esto es, a una inversión). Análogamente, la combinación $3/\bar{3}$ es equivalente a un eje impropio $\bar{3}$, y tampoco debe ser considerada. En consecuencia, las únicas combinaciones posibles de la

Ejes propios	Ejes impropios	Combinaciones
1	$\bar{1}$	
2	$\bar{2} \equiv m$	$\frac{2}{2} \equiv \frac{2}{m}$
3	$\bar{3}$	
4	$\bar{4}$	$\frac{4}{4} \equiv \frac{4}{m}$
6	$\bar{6} \equiv \frac{3}{m}$	$\frac{6}{6} \equiv \frac{6}{m}$

Tabla 3.3: Grupos puntuales con un único eje de rotación.

forma n/\bar{n} son las $2/\bar{2}$, $4/\bar{4}$ y $6/\bar{6}$, que son equivalentes a $2/m$, $4/m$ y $6/m$, respectivamente. La tabla 3.3 contiene entonces 13 grupos puntuales de simetría.

Consideremos ahora la posibilidad de que varios ejes de rotación confluyan en un mismo punto. Según la relación de Euler, si los ejes son propios solo son posibles las combinaciones de la forma $n22$ (con $n = 2, 3, 4$ y 6), 233 o 234 . Si existe un par de ejes impropios, entonces las combinaciones pueden ser de la forma PII (donde P e I denotan, respectivamente, eje propio e impropio), IPI o IIP , aunque no existe ninguna combinación independiente de este último tipo. La tabla 3.4 recoge las posibles combinaciones entre varios ejes de rotación que confluyen en un punto junto con la nomenclatura de los grupos correspondientes. En este caso aparecen 16 nuevos grupos puntuales.

PPP	PII	IPI
222	$2mm$	
322	$3m$	$\bar{3}m$
422	$4mm$	$\bar{4}2m$
622	$6mm$	$\bar{6}2\bar{2} \equiv \bar{6}2m$
233	$2\bar{3}\bar{3} \equiv \frac{2}{m}\bar{3}\bar{3} \equiv m\bar{3}$	
432	$4\bar{3}\bar{2} \equiv m\bar{3}m$	$\bar{4}3m$

Tabla 3.4: Grupos puntuales con tres ejes de rotación.

Finalmente, existen unos grupos adicionales que aparecen cuando los ejes que confluyen en un mismo punto son simultáneamente propios e impropios. Estos grupos puntuales son los $\frac{2}{2}\frac{2}{2}\frac{2}{2} \equiv \frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m} \equiv mmm$, $\frac{4}{4}\frac{2}{2}\frac{2}{2} \equiv \frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m} \equiv \frac{4}{m}mm$ y $\frac{6}{6}\frac{2}{2}\frac{2}{2} \equiv \frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m} \equiv \frac{6}{m}mm$, que completan el total de 32 grupos puntuales.

Existe una forma alternativa, intuitiva y relativamente sencilla, de derivar los grupos puntuales de simetría. En este caso partimos de los ejes de rotación propios posibles, además de las combinaciones $n22$, 233 y 432 . Para obtener todos los grupos puntuales, estos elementos

se van combinando con los planos de reflexión y centros de inversión compatibles con ellos hasta agotar todas las posibilidades que sean consistentes entre sí. En este procedimiento se excluyen los ejes impropios, porque estos se pueden descomponer como producto de una rotación propia y una operación inversa. Los elementos asociados a los posibles ejes de rotación impropios deben surgir del procedimiento sistemático general.

La tabla 3.5 contiene una derivación de los 32 grupos puntuales utilizando este segundo procedimiento. Las casillas vacías corresponden a combinaciones que han aparecido previamente. Estudiemos como ejemplo algunas entradas de la tabla:

- a) *Combinación de un eje unario con un plano de reflexión.* Supongamos en primer lugar que el plano es perpendicular al eje. Puesto que 1 corresponde a la identidad, el plano perpendicular a este eje es la única operación de simetría que existe, de modo que la entrada correspondiente es un plano de reflexión m . Este razonamiento sigue siendo válido cuando el plano es paralelo al eje de rotación, por lo que no aparece ninguna entrada en la casilla correspondiente.
- b) *Combinación de un eje binario con un plano de reflexión paralelo a él.* Ahora debe existir un segundo plano de reflexión que contiene también al eje binario y que es perpendicular al primero; el grupo puntual correspondiente es entonces el $2mm$.
- c) *Combinación de la terna 222 con un plano de reflexión perpendicular a uno de los ejes.* En este caso, los otros dos ejes binarios deben estar incluidos en el plano de reflexión. Como consecuencia de ello, deben existir dos planos de reflexión perpendiculares al primero que contengan a cada uno de esos dos ejes binarios. En definitiva, se tiene un conjunto de tres ejes binarios, cada uno de los cuales perpendicular a un plano de reflexión, de manera que el grupo puntual correspondiente es de la forma $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ que, como hemos visto, se suele representar de manera abreviada como mmm .

3.5.2. Notación de Schönflies

Además de con la notación internacional, los grupos puntuales se pueden etiquetar mediante los denominados *símbolos de Schönflies*. La forma general de estos símbolos es

$$A_{nx},$$

donde A es una letra mayúscula asignada de la siguiente forma: “ C ” (de “cíclico”) para grupos uniaxiales, a excepción del grupo $\bar{4}$; “ D ” para grupos diédricos, “ T ” para grupos cúbicos, “ O ” para los octaédricos y “ S ” para el grupo $\bar{4}$.

La letra x denota la presencia de operaciones inversas. Para $n = 1$, el único índice que aparece es x , y en ese caso $x = i$ si existe un eje de inversión o $x = s$ (del alemán “*spiegel*”, espejo) si existe un plano de reflexión. En otros casos, $x = h$, $x = v$ o $x = d$ si existen planos de reflexión perpendiculares, paralelos o diagonales con respecto al eje de rotación indicado por el índice n , respectivamente. Si ninguno de estos elementos existe se omite el índice.

Eje	Plano normal	Plano paralelo	Plano diagonal	Centro de inversión
1	m			$\bar{1}$
2	$\frac{2}{m}$	$2mm$		
3	$\frac{3}{m}$	$3m$		$\bar{3}$
4	$\frac{4}{m}$	$4mm$		$\bar{4}$
6	$\frac{6}{m}$	$6mm$		
222	mmm		$\bar{4}2m$	
322	$\bar{6}2m$		$\bar{3}m$	
422	$\frac{4}{m}mm$			
622	$\frac{6}{m}mm$			
233	$m\bar{3}$		$\bar{4}3m$	
432	$m\bar{3}m$			

Tabla 3.5: Derivación sistemática de los 32 grupos puntuales de simetría.

El índice n denota el intervalo de repetición del eje de rotación de máxima simetría presente en el grupo. Este índice se omite en el caso de grupos tetraédricos u octaédricos, porque en esos casos los ejes son 3 y 4, respectivamente. También se omite el índice n cuando $x = i$ o $x = s$.

☞ La notación de Schönflies es la preferida por los químicos para describir la simetría molecular o cristalina. En Cristalografía, por el contrario, se usa más la notación internacional.

3.5.3. Clases de Laue y sistemas cristalinos

Los grupos puntuales que contienen un centro de inversión se llaman *grupos centrosimétricos* (o céntricos); de los 32 grupos puntuales, 11 son centrosimétricos. Estos grupos son importantes porque, como veremos, los experimentos físicos son invariantes bajo inversiones y, por tanto, no revelan la verdadera simetría de los cristales. En otras palabras, un experimento da el mismo resultado en cristales cuyos grupos de simetría difieran únicamente en la existencia de un centro de inversión. El conjunto de grupos puntuales que difieren solo en la presencia de un centro de inversión se llama *clase de Laue*, y se etiqueta mediante el símbolo del grupo puntual centrosimétrico que contiene.

☞ Por ejemplo, consideremos el grupo 2. La combinación de este con un centro de inversión da lugar al grupo $\bar{2}$, que es formalmente idéntico al m . Los grupos 2 y m pertenecen por tanto a la misma clase de Laue. También el grupo $2/m$ pertenece a

ella. Puesto que este último es centrosimétrico, la clase de Laue a la que pertenecen los grupos 2 , m y $2/m$ se etiqueta mediante este último símbolo.

La presencia de elementos de simetría en un grupo puntual impone ciertas restricciones a los parámetros reticulares. Conviene entonces agrupar los grupos puntuales que den lugar a parámetros reticulares con las mismas características, de manera que las clases cristalinas correspondientes puedan ser descritas mediante celdas unidad del mismo tipo. El conjunto de grupos puntuales con las mismas características geométricas se llama *sistema cristalino*. En el capítulo 1 introdujimos este concepto, aunque ahora queda claro su significado geométrico. En lo que sigue derivaremos y justificaremos las características de los siete sistemas cristalinos que ya conocemos.

Comencemos con los grupos puntuales 1 y $\bar{1}$. Estos grupos no tienen ejes de rotación ni planos de reflexión y, por tanto, no imponen ninguna restricción al valor de las longitudes a , b y c , ni de los ángulos α , β , γ . El sistema en el que aparecen únicamente las clases cristalinas 1 y $\bar{1}$ es entonces el *triclínico*.

La clase cristalina $2/m$ contiene los grupos 2 , m y $2/m$, todos ellos compatibles con un único eje binario. Si tomamos este eje en la dirección del vector \vec{b} , entonces los vectores \vec{a} y \vec{c} se deben encontrar en un plano reticular perpendicular a \vec{b} . Así, debe ser $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$, mientras que β es arbitrario, como también lo son las razones $a : b : c$. El sistema al que pertenecen las clases cristalinas 2 , m y $2/m$ es el *monoclínico*.

Las clases cristalinas 222 , $2mm$ y mmm contienen tres ejes de rotación binarios mutuamente perpendiculares entre sí. Si tomamos los vectores generadores en las direcciones definidas por estos ejes, entonces debe ser $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$, mientras que las razones $a : b : c$ son arbitrarias. El sistema cristalino correspondiente a estas clases es el *ortorrómbico*.

Las siete clases cristalinas 4 , $\bar{4}$, $4/m$, 422 , $4mm$, $\bar{4}2m$ y $\frac{4}{m}mm$ se caracterizan por tener un único eje cuaternario. Si se toma este en la dirección del eje \vec{c} , entonces los ejes \vec{a} y \vec{b} deben ser equivalentes por simetría, y se deben situar en un plano perpendicular al eje \vec{c} . Así pues, en este caso, debe ser $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ y $a : b : c = 1 : 1 : c$, con c indeterminado. El sistema correspondiente a estas clases es entonces el *tetragonal*.

Para las clases cristalinas con un único eje ternario (3 , $\bar{3}$, 32 , $3m$ y $\bar{3}m$) o senario (6 , $\bar{6}$, $6/m$, 622 , $6mm$, $\bar{6}2m$ y $\frac{6}{m}m$) se suele elegir el eje \vec{c} paralelo al eje de rotación. Estas clases pertenecen, respectivamente, al sistema *trigonal* (caracterizado por una celda con $a : b : c = 1 : 1 : 1$ y $\alpha = \beta = \gamma$) y al *hexagonal*, caracterizado por una celda con $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ y $\gamma = \frac{2\pi}{3}$ y razones $a : b : c = 1 : 1 : c$, con c indeterminado.

Finalmente, los cristales con cuatro ejes ternarios distribuidos según las diagonales de un cubo (clases 23 , 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ y $m\bar{3}m$) pueden ser descritos mediante un conjunto de tres vectores ortogonales paralelos a las aristas del cubo. La presencia de los ejes ternarios asegura que esas tres direcciones son equivalentes, lo que a su vez implica que $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ y $a : b : c = 1 : 1 : 1$. El sistema correspondiente es por tanto el *cúbico*.

Como vemos, la existencia de siete sistemas cristalinos es consecuencia de que solo existen 32 grupos puntuales que dan lugar únicamente a 11 clases de Laue. En la tabla 3.6 se

Grupos puntuales		Clase de Laue	Grupo puntual de la red	Sistema cristalino
Acéntricos	Centrosimétricos			
1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	Triclínico
2	m	$2/m$	$2/m$	Monoclínico
222	$2mm$	mmm	mmm	Ortorrómbico
4	4	$4/m$	$4/m$	Tetragonal
422	$4mm, 42m$	$4/mmm$	$4/mmm$	
3		3	3	Trigonal
322	$3m$	$3m$	$3m$	
6	$3/m$	$6/m$	$6/m$	Hexagonal
622	$6mm, 62m$	$6/mmm$	$6/mmm$	
233		$m\bar{3}$	$m\bar{3}$	Cúbico
432	$43m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	

Tabla 3.6: Clasificación de los grupos puntuales

recoge una clasificación de los grupos puntuales en centrosimétricos y acéntricos, así como la distribución de estos en clases de Laue y sistemas cristalinos.

3.6. DERIVACIÓN SISTEMÁTICA DE LAS REDES DE BRAVAIS

El razonamiento anterior permite asociar a cada sistema cristalino una determinada celda primitiva, que define un tipo de red. Para cada sistema cristalino se pueden elegir también celdas múltiples. Como sabemos, estas siempre se pueden reducir a celdas primitivas que, en general, pertenecen a otro sistema cristalino. Surge aquí la pregunta de qué celdas múltiples adoptar para un sistema cristalino dado. El convenio que se utiliza para preservar la geometría característica de cada sistema cristalino es aceptar una celda múltiple, para un sistema dado, si esa celda no se puede reducir a una celda primitiva del mismo sistema. Con este convenio, las distintas posibilidades para las celdas primitivas y múltiples en cada sistema cristalino se traducen en las 14 redes de Bravais tridimensionales posibles, que derivaremos a continuación.

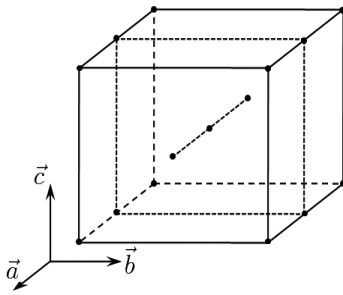


Figura 3.25: Equivalencia entre una red F y A simultáneamente y una red A convencional.

existir también nudos en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, de manera que la celda también es tipo C y, por tanto, tipo F .

- b) Por otra parte, una celda que es simultáneamente centrada en el interior y centrada en una cara puede ser reducida a una celda centrada en una cara convencional. En efecto, una celda que es tipo I y tipo A , como la de la figura 3.25, tiene nudos en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. En tal caso, también debe existir un nudo en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, de manera que la red puede ser descrita mediante una celda tipo A con vectores básicos $\vec{a}' = \frac{1}{2}\vec{a}$, $\vec{b}' = \vec{b}$, $\vec{c}' = \vec{c}$.

Para derivar las celdas de Bravais, tengamos en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) En primer lugar, una celda centrada en dos pares de caras paralelas debe ser necesariamente una celda tipo F . En efecto, supongamos que una celda es al mismo tiempo tipo A y tipo B , en cuyo caso existen nudos de la red en las posiciones $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Si se aplica cada una de estas traslaciones a la otra resulta que deben

3.6.1. Sistema triclinico

En este sistema, la única celda independiente posible es la celda primitiva. Cualquier otra que se pueda construir puede ser siempre reducida a una celda primitiva perteneciente al sistema triclinico.

3.6.2. Sistema monoclinico

En el monoclinico, la celda unidad primitiva convencional tiene un eje binario, que se escoge arbitrariamente paralelo al eje \vec{b} . Construyamos una hipotética celda monoclinica B con vectores básicos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , como la de la figura 3.26a. Si en esta configuración se eligen unos nuevos vectores básicos definidos como

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2},\end{aligned}$$

se obtiene una celda primitiva que es también monoclinica (representada con línea discontinua en 3.26a). Así pues, una celda monoclinica tipo B puede ser reducida a una celda monoclinica primitiva, y no es válida por tanto como celda múltiple de este sistema.

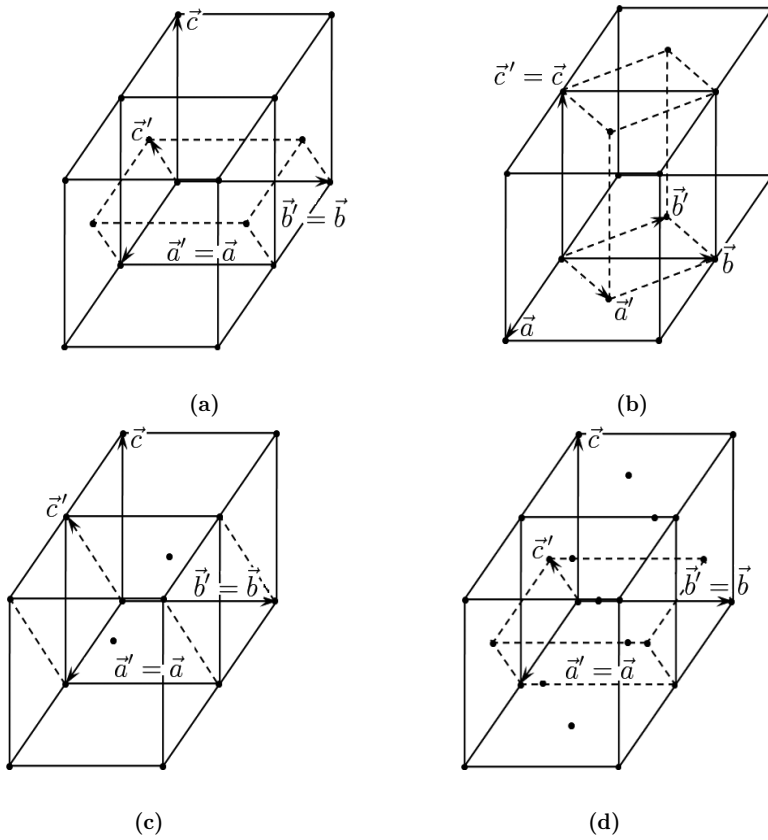


Figura 3.26: Equivalencias entre las redes del sistema monoclinico.

Consideremos ahora una hipotética celda monoclinica tipo C , como se representa en 3.26b. Esta celda se puede reducir a una celda primitiva mediante la transformación

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \\ \vec{b}' &= \frac{-\vec{a} + \vec{b}}{2} \\ \vec{c}' &= \vec{c}\end{aligned}$$

Pero la nueva celda definida así no es monoclinica, puesto que $\gamma' = \frac{\pi}{2}$. Además, el eje binario se orienta ahora en la dirección de la diagonal de la cara definida por los vectores \vec{a}' y \vec{b}' , y no a lo largo del eje \vec{b}' . Así pues, una celda monoclinica tipo C no es reducible a una celda monoclinica primitiva y, por tanto, puede ser considerada como una nueva red de Bravais. Una hipotética celda A es de hecho equivalente a una celda C , puesto que los

vectores \vec{a} y \vec{c} son intercambiables en una red monoclinica. Por convenio, se suele aceptar la orientación C .

Consideremos ahora una hipotética celda monoclinica tipo I , como en la figura 3.26c. Introduciendo la transformación

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \vec{a} + \vec{c},\end{aligned}$$

la celda I original se transforma en una celda monoclinica A que, como ya sabemos, equivale a una celda C . Es decir, una celda monoclinica tipo I no es una celda nueva, sino una C (o una A).

Por último, consideremos una hipotética celda monoclinica tipo F , como la de la figura 3.26d. En este caso, la transformación

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}\end{aligned}$$

cambia la celda original a una celda monoclinica tipo C , de modo que tampoco la celda monoclinica F genera una nueva celda. Por tanto, solo son posibles dos tipos de celdas monoclinicas, la primitiva P y la centrada en dos caras paralelas C (o A).

3.6.3. Sistema ortorrómbico

La celda ortorrómbica primitiva convencional tiene tres ejes binarios alineados según los vectores básicos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} . En este caso, es sencillo verificar que las celdas ortorrómbicas C , I y F son reducibles a celdas primitivas, pero del sistema monoclinico. Por tanto, estas celdas pueden ser consideradas como distintas.

3.6.4. Sistema tetragonal

La celda tetragonal primitiva tiene un eje cuaternario en la dirección del vector \vec{c} , de manera que las caras perpendiculares a los vectores \vec{a} y \vec{b} son equivalentes. Consideremos una hipotética celda tetragonal I de vectores básicos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , como la de la figura 3.27a. Esta celda se puede transformar en una celda primitiva mediante el cambio

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \vec{a} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}\end{aligned}$$

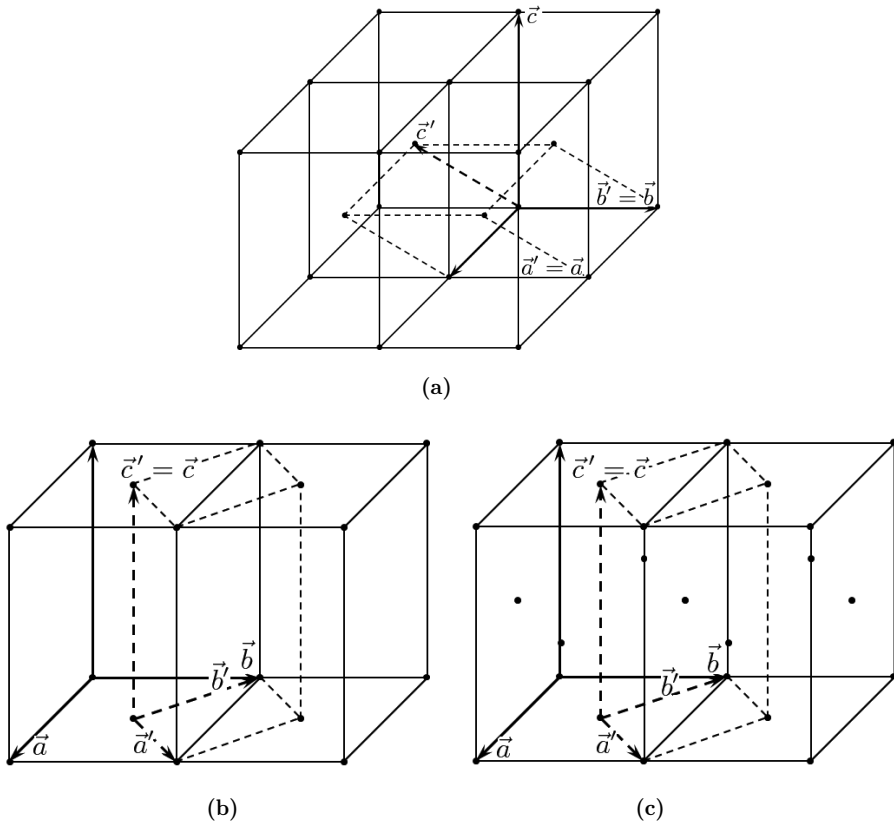


Figura 3.27: Equivalencias entre las redes del sistema tetragonal.

Pero la celda definida por los vectores \vec{a}' , \vec{b}' y \vec{c}' no es tetragonal sino triclínica, de manera que esta celda tetragonal tipo *I* no se puede reducir a otra del mismo sistema y constituye una nueva red de Bravais.

Consideremos ahora una hipotética celda tetragonal *C*, que se representa en la figura 3.27b. Mediante la transformación

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \\ \vec{b}' &= \frac{-\vec{a} + \vec{b}}{2} \\ \vec{c}' &= \vec{c}, \end{aligned} \tag{3.15}$$

la celda tipo *C* se reduce a una celda primitiva que también es tetragonal. Por otra parte, la simetría cuaternaria característica del sistema tetragonal implica que una hipotética celda *A* (o *B*) es simultáneamente una celda *B* (o *A*) y, por tanto, una celda *F*. Pero una celda

tetragonal tipo F de vectores básicos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , como en 3.27c, se puede reducir a una celda tetragonal I mediante la transformación (3.15). Así pues, en el sistema tetragonal solo están permitidas las celdas P e I .

3.6.5. Sistema cúbico

La celda cúbica primitiva convencional tiene cuatro ejes ternarios en las direcciones de las diagonales del cubo, con los vectores generadores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} definiendo sus aristas. Por simetría, no es posible una celda cúbica tipo C (o A o B), puesto que esta posibilidad implica que la celda es de hecho tipo F . La celda cúbica F , que se muestra en la figura 3.28a, equivale a una celda primitiva con simetría trigonal, como se comprueba definiendo la transformación

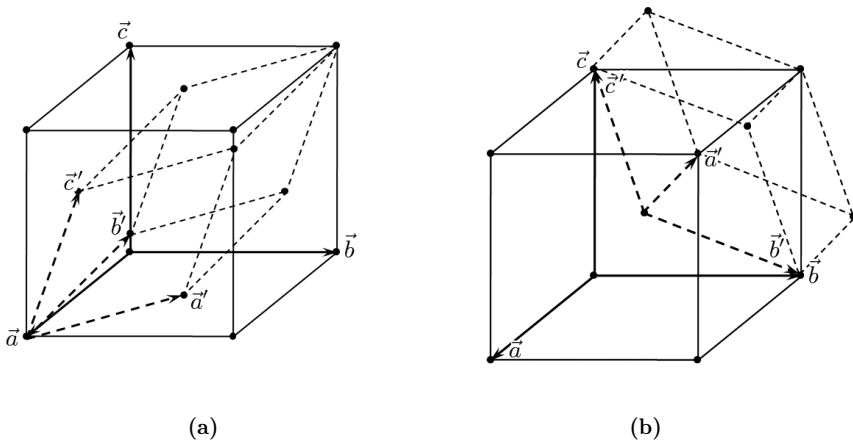


Figura 3.28: Equivalencias entre las redes del sistema cúbico.

$$\vec{a}' = \frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}$$

$$\vec{b}' = \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$$

$$\vec{c}' = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$$

Del mismo modo, la celda cúbica tipo *I*, como la de la figura 3.28b, equivale también a una celda trigonal definida mediante

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2} \\ \vec{b}' &= \frac{-\vec{a} + \vec{b} - \vec{c}}{2} \\ \vec{c}' &= \frac{-\vec{a} - \vec{b} + \vec{c}}{2}, \end{aligned}$$

de manera que el sistema cúbico solo admite celdas tipo *P*, *F* e *I* que se denotan, como sabemos, como *sc*, *fcc* y *bcc*, respectivamente.

3.6.6. Sistema hexagonal

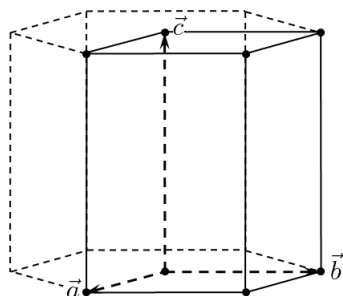


Figura 3.29: Celda hexagonal primitiva.

La celda hexagonal primitiva tiene un eje senario paralelo al vector \vec{c} , con $a : b = 1 : 1$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ y $\gamma = \frac{2\pi}{3}$, como se representa en la figura 3.29. No existen celdas múltiples en este sistema. En efecto, las posibles combinaciones *I*, *C* y *F*, aunque son redes de Bravais, no tienen la simetría característica del sistema hexagonal (esto es, el eje 6 paralelo a \vec{c}).

3.6.7. Sistema trigonal

Los parámetros reticulares de la celda trigonal primitiva (o romboédrica) verifican $a : b : c = 1 : 1 : 1$ y además $\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$; el eje ternario se orienta en la dirección del vector $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$. La celda trigonal puede ser considerada como una celda hexagonal no primitiva con un eje ternario. La figura 3.30 muestra la orientación de la celda romboédrica con respecto a la hipotética celda hexagonal a la que da lugar. Las celdas romboédricas pueden ser descritas, de forma alternativa, mediante tres celdas hexagonales múltiples de orden tres, con unos vectores básicos definidos mediante las relaciones

$$\begin{cases} \vec{a}_H = \vec{a}_R - \vec{b}_R \\ \vec{b}_H = \vec{b}_R - \vec{c}_R \\ \vec{c}_H = \vec{a}_R + \vec{b}_R - \vec{c}_R \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{a}_H = \vec{b}_R - \vec{c}_R \\ \vec{b}_H = \vec{c}_R - \vec{a}_R \\ \vec{c}_H = \vec{a}_R + \vec{b}_R - \vec{c}_R \end{cases}$$

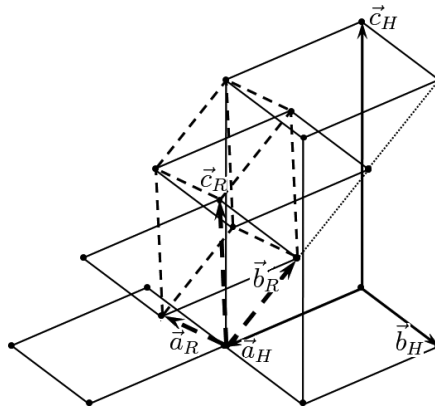


Figura 3.30: Equivalencia entre la celda hexagonal y la romboédrica.

o

$$\begin{cases} \vec{a}_H = \vec{c}_R - \vec{a}_R \\ \vec{b}_H = \vec{a}_R - \vec{b}_R \\ \vec{c}_H = \vec{a}_R + \vec{b}_R - \vec{c}_R, \end{cases}$$

pero no existen celdas múltiples con simetría trigonal.

3.7. GRUPOS ESPACIALES DE SIMETRÍA

3.7.1. Nomenclatura

En el apartado anterior hemos considerado las posibles operaciones puntuales de simetría que puede tener un cristal. Además, pueden existir operaciones no puntuales, como sabemos. El conjunto de todas las operaciones de simetría, puntuales o no, de un cristal constituye su *grupo espacial de simetría*. Por los mismos motivos que hemos visto con relación a los puntuales, el número de grupos espaciales posibles es finito, y relativamente pequeño. En concreto, solo existen 230 grupos espaciales de simetría, que fueron derivados independientemente por Evgraf Fedorov en 1890 y por Arthur Schönflies en 1891.

🔍 No derivaremos sistemáticamente los 230 grupos espaciales aquí. Solo indicaremos que la combinación de los 32 grupos puntuales con las 14 celdas de Bravais genera 73 grupos espaciales llamados *grupos simmórficos*. El resto de grupos espaciales se obtienen sustituyendo los ejes de rotación (propios o impropios) por ejes helicoidales del mismo orden, y los planos de reflexión por planos de deslizamiento, teniendo en cuenta las condiciones de compatibilidad mutua que estas operaciones deben tener entre sí.

En la notación internacional, los grupos espaciales se etiquetan mediante una letra que denota el tipo de celda unidad que describe la red directa, seguida de una serie de caracteres

que describen el conjunto mínimo de operaciones de simetría que genera todas las que contiene el grupo. Estos caracteres son distintos para los distintos sistemas cristalinos:

Sistema triclinico

En el sistema triclinico solo pueden existir ejes unarios y centros de inversión, correspondientes a los grupos espaciales $P1$ y $P\bar{1}$, respectivamente.

Sistema monoclinico

En este caso, el eje binario debe coincidir con la dirección del eje \vec{b} , de modo que después de la letra mayúscula solo es necesario especificar un símbolo adicional que indica qué operaciones de simetría existen en la dirección de ese eje. Por ejemplo, el símbolo $P2/m$ indica que la celda es primitiva y que existe un plano de reflexión perpendicular al eje binario.

Sistema ortorrómbico

En el ortorrómbico, el conjunto de símbolos está formado por combinaciones de tres letras que indican las operaciones de simetría a lo largo de cada uno de los ejes binarios. Por ejemplo, el símbolo $Pca2_1$ indica que la celda es primitiva, que existe un plano de deslizamiento c perpendicular al eje \vec{a} , que existe un plano de deslizamiento a perpendicular al eje \vec{b} y que existe un eje helicoidal 2_1 paralelo al eje \vec{c} .

Sistema tetragonal

Después de la letra para la celda se especifica qué tipo de eje cuaternario (propio, impropio o helicoidal) existe en la dirección del eje \vec{c} . A continuación se indica qué tipo de eje binario existe en la dirección del eje \vec{a} y, finalmente, qué tipo de eje binario existe en la dirección $[110]$. Debido a la simetría cuaternaria, no es necesario especificar las operaciones de simetría a lo largo del eje \vec{b} . Por ejemplo, el símbolo $I\frac{4_2}{n}bc$ indica que la celda es centrada en el interior, que existe un eje helicoidal 4_2 en la dirección del eje \vec{c} que es perpendicular a un plano de deslizamiento diagonal, y que existen también dos planos axiales b y c perpendiculares a las direcciones del eje \vec{a} (y del \vec{b} , por tanto) y $[110]$, respectivamente.

Sistemas trigonal y hexagonal

En estos sistemas se indica primero el tipo de eje ternario o senario a lo largo de \vec{c} , seguido del tipo de eje binario según \vec{a} y según la dirección $[1\bar{1}0]$. Por ejemplo, el grupo $P6_3mc$ describe una celda primitiva con un eje helicoidal 6_3 en la dirección \vec{c} , un plano de reflexión perpendicular a la dirección de \vec{a} y un plano de deslizamiento c normal a $[1\bar{1}0]$.

Sistema cúbico

Ahora se especifican, en este orden, las simetrías a lo largo del eje \vec{a} (equivalente a \vec{b} y a \vec{c}) y de las direcciones [111] y [110].

La tabla 3.7 recoge una lista de los 230 grupos espaciales, clasificados en función del sistema cristalino donde aparecen. En esta lista aparecen subrayados los grupos puntuales que carecen de planos de reflexión o de centros de inversión. Además, los grupos espaciales que se pueden obtener directamente a partir de la simetría del patrón de difracción correspondiente y las ausencias sistemáticas aparecen en negrita. Volveremos sobre esta propiedad al estudiar las características de la difracción por cristales.

A partir del grupo espacial de un cristal se puede determinar el grupo puntual correspondiente sin más que omitir el símbolo asociado al tipo de red y sustituir los ejes helicoidales y planos de deslizamiento por los ejes propios y planos de reflexión correspondientes. Por ejemplo, los grupos espaciales $P4/m$, $P4_2/m$, $P4/n$, $P4_2/n$, $I4/m$ e $I4_1/a$ corresponden al mismo grupo puntual $4/m$.

Sistema	Grupo puntual	Grupos espaciales
Triclínico	1	$P1$
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclínico	<u>2</u>	$P2, P2_1, C2$
	m	Pm, Pc, Cm, Cc
	$2/m$	$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$
Ortorrómico	<u>222</u>	$P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222_1, C222, F222, I222, I2_12_12_1$
	$2mm$	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2_1, Pca2_1, Pnc2_1, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$
	mmm	$Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnm, Pmnm, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmna, Ccca, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma$

Continúa en la siguiente página

Tabla 3.7 – Viene de la página anterior

Sistema	Grupo puntual	Grupos espaciales
Tetragonal	$\underline{4}$	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
	$\bar{4}$	$P\bar{4}, I\bar{4}$
	$4/m$	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m, I4_1/a$
	$\underline{422}$	$P422, P42_12, P4_122, P4_12_12, P4_222, P4_22_12, P4_322, P4_32_12, I422, I4_122$
	$4mm$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
	$\bar{4}m$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$
	$\frac{4}{m}mm$	$P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4_2/mmc, P4/2mcm, P4_2/nbc, P4_2/nmm, P4_2/mbc, P4_2/mnm, P4_2/nmc, P4_2/ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4_1/amd, I4_1/acd$
Trigonal	$\underline{3}$	$P3, P3_1, P3_2, R3$
	$\bar{3}$	$P\bar{3}, R\bar{3}$
	$\underline{32}$	$P312, P321, P3_112, P3_121, P3_212, P3_221, R32$
	$3m$	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
	$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, R\bar{3}m, R\bar{3}c$
Hexagonal	$\underline{6}$	$P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5$
	$\bar{6}$	$P\bar{6}$
	$6/m$	$P6/m, P6_3/m$
	$\underline{622}$	$P622, P6_122, P6_222, P6_322, P6_422, P6_522$
	$6mm$	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$
	$\bar{6}m$	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
	$6/mmm$	$P6/mmm, P6/mcc, P6_3/mcm, P6_3/mmc$
Cúbico	$\underline{233}$	$P23, F23, I23, P2_13, I2_13$
	$m\bar{3}$	$Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Fm\bar{3}, Fd\bar{3}, Im\bar{3}, Pa\bar{3}, Ia\bar{3}$
	$\underline{432}$	$P432, P4_232, F432, F4_132, I432, P4_332, P4_132, I41_32$
	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m, F\bar{4}3m, I\bar{4}3m, P\bar{4}3n, F\bar{4}3c, I\bar{4}3d$
	$m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}n, Pm\bar{3}n, Pn\bar{3}m, Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}c, Fd\bar{3}m, Fd\bar{3}c, Im\bar{3}m, Ia\bar{3}d$

Tabla 3.7: Los 230 grupos espaciales de simetría clasificados por sistemas cristalinos.

3.7.2. Posiciones generales y especiales

Consideremos un punto arbitrario (x, y, z) de la celda unidad de un cristal que no esté situado en ninguno de sus elementos de simetría. Debido a la acción de las distintas operaciones del grupo, en la celda existe un cierto número de posiciones que son equivalentes a (x, y, z) . Este número se denomina *multiplicidad* del grupo espacial, y una posición de este tipo se llama *posición general*. Si (x, y, z) está situado en uno de los elementos de simetría puntual del cristal (por ejemplo, si es uno de los puntos de un eje de rotación o de un plano de reflexión), entonces algunas operaciones de simetría dejan invariante ese punto, y el número de posiciones equivalentes a él es menor que la multiplicidad del grupo espacial. Una posición de este tipo se llama *posición especial*, y su multiplicidad depende del número de elementos de simetría que compartan el punto.

☞ Para comprender este concepto, consideremos el grupo espacial $P2/m$ del sistema monoclínico, que contiene un eje de rotación 2 paralelo al eje b y un plano m perpendicular a él, además de un centro de inversión en el punto de intersección de ambos. Las posiciones equivalentes para este grupo son:

$$(x, y, z), (\bar{x}, y, \bar{z}), (x, \bar{y}, z), (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}), \tag{3.16}$$

lo que significa que, si existe un átomo en una posición (x, y, z) arbitraria, también debe existir un átomo del mismo tipo en las otras tres. La multiplicidad de este grupo es 4.

Consideremos ahora un punto situado sobre el eje de rotación, de la forma $(0, y, 0)$. Las posiciones equivalentes de $(0, y, 0)$, según (3.16), son

$$(0, y, 0), (0, \bar{y}, 0),$$

de manera que para los puntos del eje de rotación existen solo dos posiciones equivalentes, y no cuatro; se trata, por tanto, de posiciones especiales. También los puntos del plano m son posiciones especiales, con dos posiciones equivalentes. Como ambas operaciones (eje 2 y plano m) son involutivas, son también posiciones especiales los puntos de los ejes binarios y los planos en cada semitraslación, esto es, las posiciones:

$$\left(\frac{1}{2}, y, 0\right), \left(0, y, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}\right), \left(x, \frac{1}{2}, z\right)$$

Consideremos ahora el centro de inversión, cuyas coordenadas son $(0, 0, 0)$. En este caso, las cuatro posiciones de (3.16) dan el mismo resultado, de forma que el centro de inversión es también una posición especial de multiplicidad 1. Por ser la inversión una operación involutiva, también son posiciones especiales de multiplicidad uno las

siguientes:

$$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Las posiciones equivalentes para cada grupo espacial de simetría están tabuladas (por ejemplo, en las *International Tables of Crystallography*) y se suelen describir mediante una notación debida a Ralph Wyckoff. Para definir propiamente las posiciones de Wyckoff es necesario conocer elementos de la teoría de grupos que están más allá del objeto de este libro. A efectos prácticos, nos basta aquí con indicar que, en esta notación, a cada conjunto de posiciones *equivalentes por simetría puntual* se le asocia un número igual a la multiplicidad de la posición y una letra minúscula: a la posición de menor simetría se le asigna la letra *a*, y a las subsiguientes se les asignan las letras *b*, *c*, etc.

Por ejemplo, la tabla de posiciones atómicas del grupo $P2/m$ es:

Multiplicidad	Símbolo de Wyckoff	Coordenadas
4	4o	$(x, y, z), (\bar{x}, y, \bar{z}), (x, \bar{y}, z), (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$
	2n	$(x, \frac{1}{2}, z), (\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z})$
2	2m	$(x, 0, z), (\bar{x}, 0, \bar{z})$
	2l	$(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2})$
	2k	$(0, y, \frac{1}{2}), (0, \bar{y}, \frac{1}{2})$
	2j	$(\frac{1}{2}, y, 0), (\frac{1}{2}, \bar{y}, 0)$
	2i	$(0, y, 0), (0, \bar{y}, 0)$
1	1h	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	1g	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$
	1f	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	1e	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	1d	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$
	1c	$(0, 0, \frac{1}{2})$
	1b	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
	1a	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Tabla 3.8: Posiciones equivalentes y especiales para el grupo espacial $P2/m$.

Por otra parte, conviene mencionar que muchas sustancias de interés biológico (que son, en general, enantiomorfos) cristalizan en grupos espaciales que carecen de centros de inversión y de planos especulares, de los que existen 63; estos son los denominados *grupos acéntricos*.

4. SIMETRÍA Y PROPIEDADES FÍSICAS

4.1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores hemos estudiado la estructura de los sólidos cristalinos desde el punto de vista de sus simetrías. Este estudio es importante porque el comportamiento macroscópico de los sólidos está íntimamente relacionado con su estructura a escala atómica. Se habla entonces de una *correlación microestructura-propiedades*, que da sentido a la Física del estado sólido.

Muchas magnitudes físicas están descritas por vectores definidos en relación a un cierto sistema de referencia que debe ser especificado *a priori*. Un sistema se llama *isótropo* si el valor de una magnitud vectorial es independiente de la dirección del espacio en la que se mida esa magnitud; en este sentido, los líquidos y los gases son isótropos. Cuando esto no ocurre, el comportamiento del sistema ante un agente excitador externo es distinto dependiendo de en qué dirección actúa este y en qué dirección se midan sus efectos; un sistema de este tipo se llama *anisótropo*. Por ejemplo, los cristales cúbicos son isótropos en lo que se refiere a su comportamiento óptico pero, en general, son anisótropos. Esto mismo le ocurre a los cristales pertenecientes a los demás sistemas cristalinos y a otros sólidos más exóticos, como los cristales líquidos. De hecho, una de las características fundamentales del comportamiento macroscópico de los cristales es su marcada anisotropía. En ellos, además, la magnitud vectorial producida por un cierto agente, también vectorial, externo no es paralela a él, en general, y la relación entre ambos está descrita por un objeto matemático denominado *tensor de segundo rango*. Por ejemplo, la conductividad eléctrica de un cristal, que relaciona la corriente eléctrica en un conductor con el campo eléctrico que la produce, es un tensor de segundo rango.

La anisotropía en los cristales es un reflejo de sus simetrías características. En este sentido, si un cristal es invariante bajo las simetrías que definen su grupo espacial, también sus propiedades físicas deben ser invariantes, al menos, bajo algunas de estas simetrías. Este

hecho impone también una serie de restricciones a la forma de los tensores que representan a magnitudes físicas en los cristales, como vamos a ver en este capítulo.

4.2. MAGNITUDES TENSORIALES

4.2.1. Definición. Notación de Einstein

Sean B una base ortonormal del espacio y \vec{f} una función vectorial, referida a dicha base, definida en términos de una variable \vec{x} también vectorial. Usando el desarrollo en serie de Taylor, cada componente de \vec{f} se puede escribir como

$$\begin{aligned} f_i(\vec{x}) &= f_i(\vec{x}_0) + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0 (x_j - x_{j,0}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 (x_j - x_{j,0})(x_k - x_{k,0}) + \dots \equiv \\ &\equiv f_{i,0} + \sum_{j=1}^3 f_{ij,0}(x_j - x_{j,0}) + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 f_{ijk,0}(x_j - x_{j,0})(x_k - x_{k,0}) + \dots, \end{aligned} \quad (4.1)$$

siendo $\vec{x}_0 = (x_{1,0}, x_{2,0}, x_{3,0})$ un punto de referencia, $\vec{f}_0 \equiv (f_{1,0}, f_{2,0}, f_{3,0}) = \vec{f}(\vec{x}_0)$ el valor de la función \vec{f} en ese punto y

$$\begin{aligned} f_{ij,0} &\equiv \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0 \\ f_{ijk,0} &\equiv \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0, \end{aligned}$$

donde el subíndice “0” indica que las derivadas se evalúan en el punto \vec{x}_0 . El término independiente de (4.1) está descrito por las tres cantidades $\{f_{i,0}\}$, el término lineal en \vec{x} por los 9 coeficientes $\{f_{ij,0}\}$, el cuadrático por los 27 $\{f_{ijk,0}\}$, etc. En general, el término n -ésimo del desarrollo en serie de Taylor de una función vectorial requiere especificar 3^{n+1} coeficientes.

Consideremos ahora una segunda base ortonormal B' relacionada con la base original B mediante la transformación

$$B' = M \cdot B, \quad (4.2)$$

siendo M una matriz ortogonal que verifica

$$M \cdot M^t = I,$$

donde I es la matriz identidad.

☞ En este capítulo y los siguientes representaremos los vectores mediante matrices columna. Así, la expresión (4.2) es una notación simplificada para

$$\vec{a}'_1 = M_{11}\vec{a}_1 + M_{12}\vec{a}_2 + M_{13}\vec{a}_3$$

$$\vec{a}'_2 = M_{21}\vec{a}_1 + M_{22}\vec{a}_2 + M_{23}\vec{a}_3$$

$$\vec{a}'_3 = M_{31}\vec{a}_1 + M_{32}\vec{a}_2 + M_{33}\vec{a}_3,$$

donde $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ y $\{\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3\}$ son las bases B y B' , respectivamente, y

$$\mathbb{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix}$$

Teniendo en cuenta (4.2), las coordenadas del vector \vec{x} en la base B' están dadas por

$$\vec{x}' = \mathbb{M}\vec{x} \quad (4.3)$$

y, análogamente,

$$\begin{aligned} \vec{f}' &= \mathbb{M} \cdot \vec{f} \\ \vec{f}'_0 &= \mathbb{M} \cdot \vec{f}_0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

☞ También representaremos las *coordenadas* de los vectores referidas a una base dada mediante matrices columna. Así, la expresión (4.3) es equivalente a

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Supongamos ahora que el desarrollo (4.1) se puede truncar en el término lineal. Teniendo en cuenta que las nueve cantidades $\{f_{ij,0}\}$ pueden ser consideradas como las componentes de una matriz \mathbb{T} de rango 3×3 , se puede escribir, en la base B

$$\vec{f} = \mathbb{T} \cdot \vec{x}, \quad (4.5)$$

y en la base B' ,

$$\vec{f}' = \mathbb{T}' \cdot \vec{x}'$$

esto es, teniendo en cuenta (4.3) y (4.4),

$$\mathbb{M} \cdot \vec{f}' = \mathbb{T}' \cdot \mathbb{M} \cdot \vec{x}$$

o bien, por comparación con (4.5),

$$\mathbb{T}' = \mathbb{M} \cdot \mathbb{T} \cdot \mathbb{M}^t,$$

es decir, explícitamente:

$$f'_{ij,0} = \sum_{k,l=1}^3 M_{ik}M_{jl}f_{kl,0}, \quad (4.6)$$

donde $\{M_{ij}\}$ son las componentes de la matriz M .

Así pues, la matriz $\{f_{ij,0}\}$ que aparece en (4.1) se transforma en el cambio de base (4.2) de acuerdo con la relación (4.6). Una matriz con esta característica se llama *tensor de segundo rango*. En este sentido, un vector [como, por ejemplo, (4.3)] puede ser considerado como un tensor de primer rango, y un escalar como un tensor de rango cero. El tensor de segundo rango es un objeto matemático independiente del sistema de referencia elegido; únicamente sus componentes cambian cuando se cambia el sistema de referencia.

☞ Por ejemplo, la matriz de transformación M que aparece en (4.2) no es un tensor de segundo rango.

Análogamente, se puede comprobar que la transformación para las 27 componentes $\{f_{ijk,0}\}$ en el cambio de base (4.2) es

$$f'_{ijk,0} = \sum_{l,p,q=1}^3 M_{il}M_{jp}M_{kq}f_{lpq,0}, \quad (4.7)$$

en cuyo caso se dice que $\{f_{ijk,0}\}$ constituye un *tensor de tercer rango*. En general, un tensor de n -ésimo rango se transforma en un cambio de base según

$$f'_{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n=1}^3 M_{i_1 j_1} M_{i_2 j_2} \dots M_{i_n j_n} f_{j_1 j_2 \dots j_n} \quad (4.8)$$

Para simplificar los cálculos que involucren tensores se suele adoptar el *convenio de sumación de Einstein*. Este convenio consiste en aceptar que la presencia de dos índices repetidos en el mismo miembro de una expresión conlleva sumación con respecto a esos índices. Así pues, las expresiones (4.6), (4.7) y (4.8) equivalen respectivamente, en notación de Einstein, a

$$\begin{aligned} f'_{ij,0} &= M_{ik}M_{jl}f_{kl,0}, \\ f'_{ijk,0} &= M_{il}M_{jp}M_{kq}f_{lpq,0} \end{aligned} \quad (4.9)$$

y

$$f'_{i_1 i_2 \dots i_n} = M_{i_1 j_1} M_{i_2 j_2} \dots M_{i_n j_n} f_{j_1 j_2 \dots j_n}$$

Aquí hemos introducido los tensores de segundo rango a partir del desarrollo en serie de Taylor de una función vectorial. En la práctica, los tensores suelen ser magnitudes físicas que correlacionan dos cantidades vectoriales, o incluso tensoriales. Como veremos más adelante, la permitividad y la conductividad eléctricas, entre otras, son magnitudes tensoriales que relacionan entre sí campos vectoriales definidos en el cristal (en concreto, los vectores desplazamiento eléctrico y densidad de corriente con el campo eléctrico que los crea, respectivamente) en la forma

$$U_i = T_{ij}V_j \quad (4.10)$$

4.2.2. *Tensores simétricos y antisimétricos. Formas cuadráticas*

Consideremos un tensor de segundo rango \mathbb{T} y sean $\{T_{ij}\}$ sus componentes con respecto a una base ortonormal. Se dice que el tensor \mathbb{T} es *simétrico* si la matriz que lo representa es simétrica, es decir, si

$$T_{ij} = T_{ji},$$

en cuyo caso el número de componentes independientes del tensor se reduce de nueve a seis. Por otra parte, se dice que \mathbb{T} es *antisimétrico* si

$$T_{ij} = -T_{ji},$$

que implica

$$T_{ii} = 0, \quad i = 1, 2, 3,$$

con lo que el número de componentes independientes se reduce a tres. Es relativamente sencillo demostrar que el carácter simétrico o antisimétrico de un tensor no depende de la base ortonormal elegida para describir sus componentes.

Los tensores de segundo rango asociados a magnitudes físicas son simétricos. A estos tensores se les puede dar una interpretación geométrica. En efecto, sean \mathbb{A} una matriz 3×3 de componentes $\{A_{ij}\}$ en una base B y \vec{x} un vector tridimensional de coordenadas (x_1, x_2, x_3) en la misma base. Consideremos entonces la ecuación

$$A_{ij}x_i x_j = 1, \tag{4.11}$$

que se escribe explícitamente

$$A_{11}x_1^2 + A_{22}x_2^2 + A_{33}x_3^2 + (A_{12} + A_{21})x_1x_2 + (A_{13} + A_{31})x_1x_3 + (A_{23} + A_{32})x_2x_3 = 1 \tag{4.12}$$

Si la matriz \mathbb{A} es simétrica, (4.12) se escribe como

$$A_{11}x_1^2 + A_{22}x_2^2 + A_{33}x_3^2 + 2A_{12}x_1x_2 + 2A_{13}x_1x_3 + 2A_{23}x_2x_3 = 1, \tag{4.13}$$

que es la ecuación general de una *forma cuadrática*. Geométricamente, una forma cuadrática describe una superficie en el espacio llamada *cónica*: un elipsoide, un hiperboloide o un paraboloides.

Consideremos ahora un cambio de base de la forma (4.2). Si $\{M_{ij}\}$ son las componentes de la matriz de paso, entonces

$$x_i = M_{ki}x'_k, \tag{4.14}$$

donde $\{x'_i\}$ son las coordenadas de \vec{x} en la base B' . Sustituyendo (4.14) en (4.11), se tiene

$$A_{ij}M_{ki}M_{lj}x'_k x'_l = 1, \tag{4.15}$$

que es la ecuación de la forma cuadrática expresada en la base B' . La expresión (4.15) se puede escribir también como

$$A'_{kl}x'_k x'_l = 1,$$

donde

$$A'_{kl} = A_{ij} M_{ki} M_{lj}$$

Resulta así que los coeficientes de una forma cuadrática se transforman como las componentes de un tensor de segundo rango. Inversamente, un tensor de segundo rango se puede tratar formalmente como la matriz de una forma cuadrática. Por este motivo, la superficie descrita por la expresión (4.13) se llama *representación cuádrica* del tensor de segundo rango. Esta representación es útil porque permite poner de manifiesto de forma gráfica las simetrías características del tensor.

4.2.3. Ejes y valores principales

Una característica importante de las formas cuadráticas es que poseen un sistema de ejes, llamados *principales*, tales que la ecuación de la forma cuadrática referida a ellos es simplemente

$$A_{ii} x_i^2 = 1,$$

donde $\{A_{ii}\}$ se llaman *valores principales* de la forma cuadrática. Debido a la correspondencia entre un tensor y una forma cuadrática que acabamos de establecer, se dice que un tensor de segundo rango simétrico posee también un sistema de ejes principales, con relación a los cuales el tensor se escribe

$$\begin{pmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{pmatrix},$$

donde T_1, T_2 y T_3 se llaman *valores* (o componentes) *principales del tensor*.

El cálculo de los valores principales y de la dirección de los ejes principales de un tensor es un problema de diagonalización de la matriz que lo representa, puesto que las direcciones de los ejes principales de un tensor son las de los vectores propios de la matriz asociada a él. Sea entonces $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$ un vector definido en el espacio. Este vector es propio de la matriz \mathbb{T} que representa un tensor de segundo rango si y solo si

$$\mathbb{T} \cdot \vec{v} = \lambda \vec{v}, \tag{4.16}$$

donde λ es una cierta constante. Escribiendo explícitamente las componentes del tensor \mathbb{T} , (4.16) equivale a

$$T_{ij} v_j = \lambda v_i,$$

esto es,

$$(T_{ij} - \lambda \delta_{ij}) v_j = 0 \tag{4.17}$$

La condición (4.17) constituye un sistema lineal homogéneo para las componentes del vector \vec{v} . Para que este sistema tenga soluciones distintas de la trivial es necesario que

$$\text{Det}\{T_{ij} - \lambda \delta_{ij}\} = 0, \tag{4.18}$$

que es una ecuación de tercer grado en λ llamada *ecuación secular*. Cada raíz de esta ecuación define la dirección de uno de los autovectores \vec{v} de la matriz \mathbb{T} ; las raíces son además sus valores principales. En efecto, si la matriz correspondiente al tensor es diagonal en una cierta base, (4.18) se escribe

$$\begin{vmatrix} T_1 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & T_2 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & T_3 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

de modo que la ecuación secular es

$$(T_1 - \lambda)(T_2 - \lambda)(T_3 - \lambda) = 0,$$

lo que prueba que sus raíces coinciden con los valores principales del tensor.

Los ejes principales de una forma cuadrática son mutuamente ortogonales entre sí. En efecto, si λ y λ' (con $\lambda' \neq \lambda$) son los valores propios asociados a dos vectores propios \vec{v} y \vec{v}' se verifica

$$T_{ij}v_j = \lambda v_i \tag{4.19}$$

$$T_{ij}v'_j = \lambda' v'_i \tag{4.20}$$

Multiplicando (4.19) por v'_i y (4.20) por v_i , y restando ambas expresiones, se tiene

$$T_{ij}(v_j v'_i - v'_j v_i) = (\lambda - \lambda')v_i v'_i \tag{4.21}$$


Pero el tensor \mathbb{T} es simétrico, de manera que $T_{ij} = T_{ji}$, con lo que el miembro de la izquierda de (4.21) es cero. En definitiva, puesto que $\lambda' \neq \lambda$, debe ser

$$v_i v'_i \equiv \vec{v} \cdot \vec{v}' = 0,$$

que demuestra la ortogonalidad de los ejes principales.

4.2.4. Valor de una magnitud en una dirección

Ya hemos indicado que existen magnitudes físicas en los cristales que están definidas en términos de tensores de segundo rango. Consideremos para fijar ideas la conductividad eléctrica. Esta magnitud se representa en general mediante un tensor de segundo rango. En consecuencia, la densidad de corriente eléctrica medida en el cristal es distinta en direcciones distintas; en particular, es distinta en la dirección del campo aplicado que en otras direcciones. Aunque la conductividad eléctrica solo queda especificada completamente mediante las componentes del tensor que la representa, en muchas ocasiones conviene cuantificar la acción del campo eléctrico en la dirección en la que el propio campo está aplicado.

 Por ejemplo, la intensidad de corriente en un circuito se mide en la dirección del campo eléctrico aplicado.

En ese sentido, se define la conductividad σ en la dirección del campo como el cociente entre la componente de la densidad de corriente paralela al campo y el módulo del campo eléctrico:

$$\sigma = \frac{j_{\parallel}}{E} \quad (4.22)$$

Explícitamente, la conductividad j_{\parallel} que aparece en (4.22) se puede calcular teniendo en cuenta que

$$j_{\parallel} = \frac{\vec{j} \cdot \vec{E}}{E} = \frac{j_i E_i}{E} = \frac{\sigma_{ij} E_j E_i}{E},$$

con lo que

$$\sigma = \frac{\sigma_{ij} E_i E_j}{E^2}$$

4.3. EL PRINCIPIO DE VON NEUMANN

4.3.1. Enunciado del principio

Como vimos en la introducción, las propiedades físicas en los cristales exhiben ciertas simetrías asociadas a la simetría a nivel atómico de estos sistemas. Esta correlación se describe mediante el *principio de von Neumann*:

“El valor de una propiedad física a lo largo de una determinada dirección en un cristal debe permanecer invariante, al menos, bajo las operaciones de simetría del grupo puntual del cristal”.

Examinemos en primer lugar qué significa que una propiedad física sea invariante bajo una operación de simetría. Supongamos que en un cristal se mide una magnitud vectorial referida a un cierto sistema de referencia fijo. Supongamos ahora que se aplica la operación de simetría sobre el cristal y que, tras ello, se vuelve a medir la magnitud a lo largo de la misma dirección, con respecto al sistema de referencia fijo. Si el valor medido en ambos casos es el mismo se dice que la magnitud posee esa operación de simetría, o bien que es invariante bajo la simetría en cuestión.

Tal como lo hemos formulado, el principio de von Neumann no exige que las operaciones de simetría que dejan invariante una cierta magnitud sean las del grupo puntual, sino que contengan a estas. De hecho, las propiedades físicas tienen con frecuencia más operaciones de simetría que el grupo puntual; un ejemplo son las propiedades ópticas de los cristales cúbicos.

Con relación a los tensores que representan magnitudes físicas, ya hemos justificado que son simétricos. El principio de von Neumann impone restricciones adicionales a la forma de estos tensores puesto que, si el cristal tiene operaciones de simetría, el número de componentes independientes del tensor disminuye. En primer lugar, todos los tensores que representen magnitudes físicas deben ser centrosimétricos. En efecto, si \vec{U} y \vec{V} son dos magnitudes vectoriales físicas relacionadas mediante un tensor $\{T_{ij}\}$, sus componentes verifican la relación (4.10). Si ahora se cambian \vec{U} y \vec{V} por sus opuestos $-\vec{U}$ y $-\vec{V}$, entonces (4.10) sigue siendo válida con el mismo tensor $\{T_{ij}\}$, lo que prueba que este es centrosimétrico.

Por otra parte, si S es la matriz que representa a una determinada operación de simetría del grupo puntual de un cristal, la condición de invariancia bajo S del tensor $\{T_{ij}\}$ se escribe

$$\mathbb{T} = S \cdot \mathbb{T} \cdot S^t, \quad (4.23)$$

relación que debe ser verificada por las matrices S correspondientes a todas las operaciones del grupo puntual.

☞ En realidad, basta con imponer la condición (4.23) al conjunto de operaciones del grupo puntual cuya composición permite determinar todas las demás. Estas operaciones se llaman *generadores* del grupo puntual.

4.3.2. Forma de los tensores de segundo rango

Estudiemos entonces la forma que adoptan los tensores de segundo rango en los distintos sistemas cristalinos.

Sistema triclinico

Los únicos grupos puntuales del sistema triclinico son el 1 y el $\bar{1}$. Puesto que en ambos casos el único generador del grupo es la matriz identidad, la relación (4.23) se verifica trivialmente para cualquier tensor simétrico, de manera que la forma general de un tensor en el sistema triclinico es

$$\mathbb{T}_{triclinico} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix}$$

Sistema monoclinico

El monoclinico es compatible con las clases cristalinas 2, m y $2/m$, que se caracterizan por la presencia de un eje binario que se suele tomar, como sabemos, en la dirección del eje \vec{b} . La condición de invariancia bajo rotación en torno al eje binario se escribe, para un tensor $\{T_{ij}\}$ arbitrario,

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix},$$

que obliga a que

$$\begin{aligned} T_{12} &= -T_{12} = 0 \\ T_{23} &= -T_{23} = 0 \end{aligned} \quad (4.24)$$

Por otra parte, la invariancia con respecto al eje m perpendicular al eje binario obliga a que

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix},$$

que lleva también a las igualdades (4.24). Así pues, los tensores de segundo rango en el sistema monoclinico adoptan, como mínimo, la forma

$$\mathbb{T}_{monoclinico} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Sistema ortorrómbico

El sistema ortorrómbico tiene tres ejes binarios mutuamente perpendiculares, sin que existan ejes de orden superior. Consideremos por ejemplo el grupo puntual 222. La invariancia bajo ejes binarios paralelos al eje \vec{b} del cristal obliga a que los tensores de segundo rango sean de la forma (4.25), como mínimo. Por otra parte, la existencia de ejes binarios paralelos a \vec{a} y \vec{c} obliga respectivamente a que

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$$

y

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix},$$

que implican

$$T_{13} = -T_{13} = 0 \quad (4.26)$$

Es fácil (aunque tedioso) demostrar que el resto de grupos puntuales del sistema ortorrómbico conducen a la misma condición (4.26), con lo que

$$\mathbb{T}_{ortorrómbico} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

Sistema tetragonal

Consideremos por ejemplo el grupo puntual $4/m$. La simetría característica del ortorrómbico obliga a que los tensores en el sistema tetragonal sean, como mínimo, de la

forma (4.27). Por otra parte, la invariancia bajo un giro de ángulo $\frac{\pi}{2}$ en torno al eje \vec{c} impone la condición adicional

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix},$$

esto es,

$$T_{11} = T_{22} \tag{4.28}$$

El plano m perpendicular al eje 4 (en nuestro caso perpendicular al eje \vec{c}) lleva también a la condición (4.28). De hecho, se puede comprobar que todos los grupos puntuales del sistema tetragonal deben verificar, como mínimo, la condición (4.28), con lo que la forma de un tensor de segundo rango en este sistema es

$$\mathbb{T}_{tetragonal} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$$

Sistema cúbico

La simetría característica del sistema cúbico es la de cuatro ejes ternarios orientados según las diagonales del cubo. La invariancia con respecto a un eje ternario en la dirección [111] implica

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix},$$

que lleva a

$$T_{11} = T_{33} \tag{4.29}$$

La condición (4.29) es común a todos los grupos puntuales del sistema cúbico, así que los tensores de segundo rango en este sistema son de la forma

$$\mathbb{T}_{cúbico} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{11} \end{pmatrix}$$

Sistema hexagonal

El sistema hexagonal se caracteriza por la existencia de un solo eje senario en la dirección del eje \vec{c} . Este sistema carece de la simetría del monoclínico de modo que, en este caso, debemos partir de su forma general para derivar la forma que adoptan los tensores de segundo

rango en este sistema. Consideremos entonces el grupo puntual del sistema hexagonal $6/m$. La condición de invariancia implica

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix},$$

que lleva a

$$\begin{aligned} T_{12} = T_{13} = T_{23} &= 0 \\ T_{11} &= T_{22} \end{aligned} \tag{4.30}$$

El tensor resultante es compatible además con una simetría de reflexión perpendicular al eje \vec{c} , de modo que (4.30) definen la forma de un tensor de segundo rango correspondiente al grupo puntual $6/m$ y, de hecho, a todos los tensores de segundo rango del sistema hexagonal:

$$\mathbb{T}_{hexagonal} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix} \tag{4.31}$$

Sistema trigonal

Este sistema se caracteriza por tener un único eje ternario. Es sencillo comprobar que un tensor de la forma (4.31) también describe las propiedades físicas de los cristales de este sistema.

En definitiva, la forma que adoptan los tensores simétricos de segundo rango en los distintos sistemas cristalinos se esquematiza en la tabla 4.1.

4.4. EJEMPLOS DE TENSORES DE SEGUNDO RANGO

4.4.1. El tensor de permitividad eléctrica

Consideremos un sólido sometido a un campo eléctrico \vec{E} . Debido a que en el interior del sólido existen cargas (bien libres, como en los metales, bien ligadas), el sólido se comporta a efectos eléctricos de modo distinto al medio exterior. En particular, su relación con las cargas libres existentes está descrita por el vector *desplazamiento eléctrico* \vec{D} , definido a partir del campo eléctrico local y la *polarización* \vec{P} mediante

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P},$$

siendo ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío. Por otra parte, la polarización también se relaciona con el campo eléctrico local aplicado. En medios lineales, esta relación es de la forma

$$\vec{P} = \alpha \vec{E},$$

Sistema	Simetría característica	Coefficientes independientes	Forma general del tensor
Cúbico	Cuatro ejes ternarios	1	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{11} \end{pmatrix}$
Tetragonal	Un eje cuaternario	2	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$
Ortorrómbico	Tres ejes binarios perpendiculares	3	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$
Monoclínico	Un eje binario	4	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$
Triclínico	Un centro de inversión o ninguna simetría	6	$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix}$
Hexagonal	Un eje senario	2	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$
Trigonal	Un eje ternario	2	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$

Tabla 4.1: Forma de los tensores de segundo rango en los sistemas cristalinos.

donde α se llama *polarizabilidad eléctrica*. La relación entre los vectores campo eléctrico local y desplazamiento eléctrico es entonces

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E},$$

donde ϵ se denomina *permitividad eléctrica* del sólido. En medios isótropos, la permitividad eléctrica es un escalar y los vectores \vec{D} y \vec{E} son simplemente proporcionales. En un caso general, \vec{D} y \vec{E} no son paralelos, sino que se relacionan como

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j,$$

de forma que la permitividad eléctrica es un tensor de segundo rango.

El tensor permitividad debe ser simétrico. En efecto, la energía infinitesimal por unidad de volumen almacenada en un sólido sometido a un campo eléctrico es

$$dU = E_i dD_i = \epsilon_{ij} E_i dE_j,$$

con lo que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial E_i \partial E_j} = \epsilon_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial E_j \partial E_i} = \epsilon_{ji} \quad (4.32)$$

Desde el punto de vista físico, (4.32) indica que la energía almacenada es la misma con independencia de qué componente del campo se aplica en primer lugar. Estas consideraciones de tipo energético imponen condiciones adicionales a los signos y magnitudes de algunas componentes de la permitividad. Por ejemplo, la energía eléctrica almacenada en un sólido por unidad de volumen es

$$U = \int_0^{\vec{E}} \epsilon_{ij} E_i dE_j = \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \epsilon_{ii} E_i^2, \quad (4.33)$$

y esta cantidad debe ser positiva con independencia del campo eléctrico aplicado. Por ejemplo, si el campo tiene la dirección del eje OX (en cuyo caso $E_2 = E_3 = 0$), debe ser

$$\epsilon_{11} > 0$$

El mismo razonamiento se puede seguir para campos aplicados en las direcciones OY y OZ , de manera que también

$$\epsilon_{22} > 0$$

$$\epsilon_{33} > 0$$

Las componentes no diagonales del tensor permitividad no tienen un signo definido, aunque también están sometidas a restricciones. Por ejemplo, supongamos que se aplica un campo eléctrico en la dirección $[110]$, en cuyo caso $E_1 = E_2$ y $E_3 = 0$. La condición de positividad de (4.33) obliga entonces a que

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} > -4\epsilon_{12} \quad (4.34)$$

Para campos en la dirección $[1\bar{1}0]$ se debe verificar

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} > 4\epsilon_{12}$$

que combinada con (4.34) lleva a

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{22} > 4|\epsilon_{12}|$$

Análogamente:

$$\epsilon_{11} + \epsilon_{33} > 4|\epsilon_{13}|$$

$$\epsilon_{22} + \epsilon_{33} > 4|\epsilon_{23}|,$$

y existen más simplificaciones dependiendo de las simetrías particulares del grupo puntual del cristal.

4.4.2. El tensor de conductividad térmica

Consideremos ahora un sistema sometido a un gradiente de temperatura. En este sistema, la energía térmica se transfiere de la región a mayor temperatura a la de menor temperatura, de manera que el efecto del gradiente de temperatura es producir un flujo de calor. En medios isotropos, el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura y está dirigido en sentido contrario a él:

$$\vec{j}_Q = -\chi \vec{\nabla} T, \tag{4.35}$$

donde χ se llama *conductividad térmica*; la expresión (4.35) se llama *ley de Fourier*. En sólidos cristalinos, el flujo de calor y el gradiente de temperatura que lo crea no son paralelos, y la conductividad térmica constituye un tensor de segundo rango:

$$j_{Q,i} = -\chi_{ij} \nabla_j T \tag{4.36}$$

☞ En los sistemas físicos no solo aparece un flujo de calor como consecuencia de un gradiente de temperatura. También puede existir transferencia de calor debido a la existencia de un campo eléctrico de manera que, en general, se puede escribir

$$j_{Q,i} = -\chi_{ij} \nabla_j T + \pi_{il} E_l, \tag{4.37}$$

donde $\{\pi_{il}\}$ son unos ciertos coeficientes que también constituyen un tensor de segundo rango. Este fenómeno constituye el *efecto Peltier*. Análogamente, un gradiente de temperatura entre los extremos de un sólido da lugar a un campo eléctrico entre esos dos extremos; se trata del *efecto Seebeck*. Ambos se llaman genéricamente *efectos termoeléctricos*, y tienen una gran importancia tecnológica.

Como el de permitividad eléctrica, el tensor de conductividad térmica es simétrico. En aquel caso, el carácter simétrico se debe al cambio de energía en el sistema al aplicar las componentes del campo eléctrico en cualquier orden. De hecho, esta característica es común a todas las propiedades de equilibrio de los cristales. Las componentes del tensor de conductividad térmica constituyen un tipo cualitativamente distinto de magnitud física. En efecto, estos son coeficientes de transporte para los que las leyes de la Termodinámica clásica no son aplicables, y se deben estudiar en el contexto de la Termodinámica de procesos irreversibles. En este formalismo, las magnitudes relevantes no son los potenciales termodinámicos, sino los flujos \vec{j} de ciertas magnitudes (calor, materia, etc.) que se relacionan con las fuerzas motrices $\{\vec{X}_n\}$ que los causan como

$$j_i = L_{ij} \chi_j,$$

donde $\{L_{ij}\}$ se llaman *coeficientes fenomenológicos*; la relación (4.37) es un ejemplo de correlación entre flujos y fuerzas motrices. Los coeficientes fenomenológicos $\{L_{ij}\}$ están sometidos al *principio de Onsager*, que establece que

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Supongamos ahora que el sistema no está sometido a un campo eléctrico, de manera que la relación entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura es de la forma (4.36). Las componentes del gradiente de temperatura con respecto a un sistema de referencia arbitrario pueden ser consideradas, de hecho, como fuerzas generalizadas independientes. Es decir: debido a la anisotropía cristalina, la componente según OX del gradiente de temperatura, por ejemplo, puede dar lugar a flujos de calor no solo en la dirección OX , sino también en las direcciones OY y OZ . Las relaciones de Onsager implican entonces

$$\chi_{ij} = \chi_{ji},$$

que justifica que el tensor de conductividad térmica sea simétrico.

4.4.3. El tensor de tensiones

Cuando un sólido se somete a fuerzas externas, o cuando puede ejercer fuerzas sobre el medio que lo rodea, se dice que se encuentra en *estado de tensión*. Las fuerzas que actúan sobre el cuerpo son en general de dos categorías. Por una parte, existen fuerzas volumétricas (como el peso) que actúan en todo el espacio ocupado por el sólido y cuyo módulo es proporcional al volumen de este. Por otra parte, las fuerzas ejercidas sobre un sólido (o parte de él) por el medio que lo rodea se aplican en sus superficies y son proporcionales al área de la región sobre la que se ejercen. La fuerza por unidad de superficie ejercida por o sobre un objeto se llama *tensión mecánica*. Las tensiones que actúan sobre un cuerpo se describen mediante un tensor de segundo rango llamado *tensor de tensiones*.

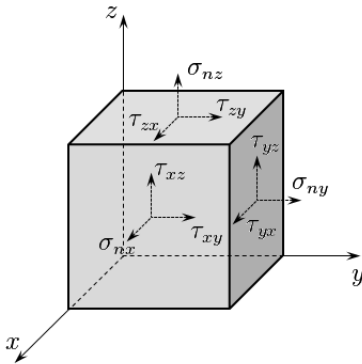


Figura 4.1: Estado de tensión en un elemento de volumen de un sólido.

Imaginemos un elemento de volumen cúbico, como el que se representa en la figura 4.1, con aristas paralelas a los ejes cartesianos. El medio material que rodea a este elemento ejerce una cierta tensión sobre cada una de sus caras. Consideremos para fijar ideas la cara del cubo perpendicular al eje OZ . La tensión que se ejerce sobre esta cara se puede descomponer como suma de tres componentes, una de ellas perpendicular a la cara del cubo (σ_{nz} en la figura 4.1) y las otras dos (τ_{zx} y τ_{zy}) paralelas a ella. El mismo razonamiento es válido para las caras del cubo perpendiculares a las direcciones OX y OY ,

naturalmente. Las tensiones perpendiculares a cada una de estas caras (σ_{nx} , σ_{ny} y σ_{nz}) se llaman *tensiones normales*, y las paralelas se llaman *tensiones de cizalladura*. En estas últimas, el primer índice indica la dirección normal a la cara sobre la que están definidas y el

segundo en qué dirección cartesiana de esa cara actúa la tensión en cuestión. Así, τ_{zx} es la tensión de cizalladura en la dirección OX que actúa sobre la cara perpendicular al eje OZ .

Por conveniencia se utiliza en ocasiones una nomenclatura distinta para las componentes normales y de cizalladura del tensor de tensiones. Según esta nomenclatura, los ejes OX , OY y OZ se etiquetan mediante los números 1, 2 y 3. Las tensiones normales σ_{nx} , σ_{ny} y σ_{nz} se escriben entonces en la forma σ_{11} , σ_{22} y σ_{33} , respectivamente. Las tensiones de cizalladura, por su parte, se representan como

$$\tau_{xy} \equiv \sigma_{12}$$

$$\tau_{xz} \equiv \sigma_{13}$$

$$\tau_{yz} \equiv \sigma_{23},$$

y así sucesivamente, de modo que el tensor de tensiones se escribe como

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Las tensiones $\{\sigma_{ij}\}$ que acabamos de definir constituyen también las componentes de un tensor de segundo rango. En efecto, consideremos un punto P de un sólido y un elemento de superficie dS en torno a él. Si \hat{n} es el vector normal a la superficie dS que pasa por P , la i -ésima componente de la fuerza ejercida sobre este elemento de superficie es

$$dF_i = \sigma_{ij}n_j dS$$

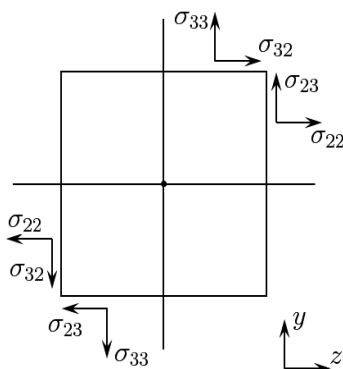


Figura 4.2: Equilibrio de un elemento de volumen en un sólido.

Así, las cantidades $\{\sigma_{ij}\}$ relacionan las componentes de dos vectores según una expresión de la forma (4.10), de modo que constituyen un tensor de segundo rango. Además, este tensor es simétrico. En efecto, consideremos un sólido en equilibrio sometido a un estado de tensión en el que las componentes $\{\sigma_{ij}\}$ son independientes de la posición dentro del sólido; ese estado de tensión se denomina *homogéneo*. En estas condiciones, calculemos los momentos de fuerza con respecto a un eje paralelo a OX que pase por el centro del cubo (cf. fig. 4.2). En las caras perpendiculares al eje OX solo las componentes de cizalladura σ_{23} y σ_{32} dan momentos de fuerza no nulos. Además, teniendo en cuenta que el elemento de volumen en cuestión está en equilibrio, ambos momentos de fuerza deben ser

iguales en magnitud y opuestos en sentido. Así, el momento de fuerza con respecto al eje OX que resulta de las tensiones σ_{23} en la cara superior del cubo debe ser igual al momento de fuerza con respecto al eje OX que resulta de las tensiones σ_{32} en la cara inferior del cubo.

iguales en módulo y de sentido contrario lo que, teniendo en cuenta la geometría de la figura 4.2, implica

$$\sigma_{23} = \sigma_{32}$$

y, por extensión,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

para las componentes de cizalladura.

4.4.4. El tensor de deformaciones

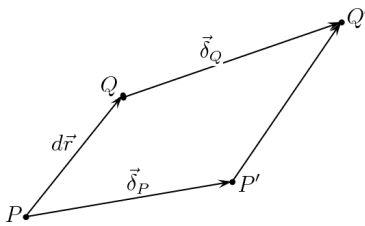


Figura 4.3: Deformación de un elemento de volumen en un sólido.

Las posibles deformaciones de un sólido también están descritas mediante un tensor de segundo rango. Para demostrarlo, consideremos dos puntos P y Q en un sólido y sea $d\vec{r}$ el vector que los une, como se representa en la figura 4.3. Referido a un sistema cartesiano, este vector es de la forma

$$d\vec{r} = dx \cdot \hat{i} + dy \cdot \hat{j} + dz \cdot \hat{k}$$

Supongamos que el sólido experimenta una cierta deformación de modo

que el punto P pasa a ocupar la posición P' , separada de P por el vector

$$\vec{\delta}_P = u\hat{i} + v\hat{j} + w\hat{k},$$

donde, dado que P es arbitrario dentro del sólido, $u \equiv u(x, y, z)$, $v \equiv v(x, y, z)$ y $w \equiv w(x, y, z)$. Supongamos también que, como consecuencia de la deformación, el punto Q pasa a ocupar la posición Q' separada de la original un vector

$$\vec{\delta}_Q = u'\hat{i} + v'\hat{j} + w'\hat{k}$$

Para desplazamientos infinitesimales, se puede escribir

$$\begin{aligned} u' &= u + \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz \\ v' &= v + \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial v}{\partial z} dz \\ w' &= w + \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial w}{\partial y} dy + \frac{\partial w}{\partial z} dz, \end{aligned}$$

esto es, en forma matricial,

$$\vec{\delta}_Q = \vec{\delta}_P + \mathbb{P} \cdot d\vec{r},$$

donde

$$\mathbb{P} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

La matriz \mathbb{P} (4.38) se puede descomponer en suma de una matriz simétrica y una matriz antisimétrica como

$$\mathbb{P} = \mathbb{E} + \mathbb{R},$$

☞ De hecho, cualquier matriz se puede descomponer como suma de una matriz simétrica y una antisimétrica.

con

$$\mathbb{E} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

y

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) & 0 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

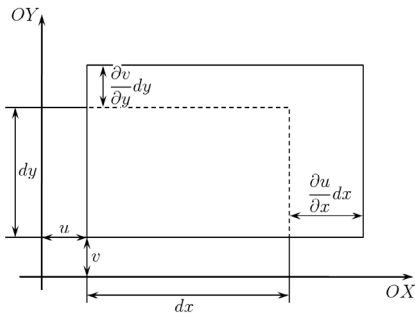


Figura 4.4: Deformación isomorfa de un elemento de superficie rectangular.

Se puede demostrar que la matriz \mathbb{R} definida en (4.40) es tal que $\mathbb{I} + \mathbb{R}$ describe el giro del vector $d\vec{r}$ según un cierto ángulo, aunque la demostración está fuera del objeto de este libro. La matriz \mathbb{E} , que es simétrica por construcción, se llama *tensor de deformaciones* del sólido. Para comprender su significado físico consideremos un elemento de superficie rectangular de lados dx y dy en el plano OXY . Supongamos en primer lugar que este elemento se deforma longitudinalmente en las direcciones OX y OY manteniendo su forma rectangular, como

se representa en la figura 4.4. En tal caso, la deformación axial en la dirección OX es, por definición,

$$\epsilon_{xx} \equiv \frac{\partial u}{\partial x} dx = \frac{\partial u}{\partial x}$$

y, análogamente,

$$\epsilon_{yy} \equiv \frac{\partial v}{\partial y} dy = \frac{\partial v}{\partial y},$$

de manera que las componentes diagonales del tensor (4.39) describen las deformaciones axiales de un elemento de volumen del sólido.

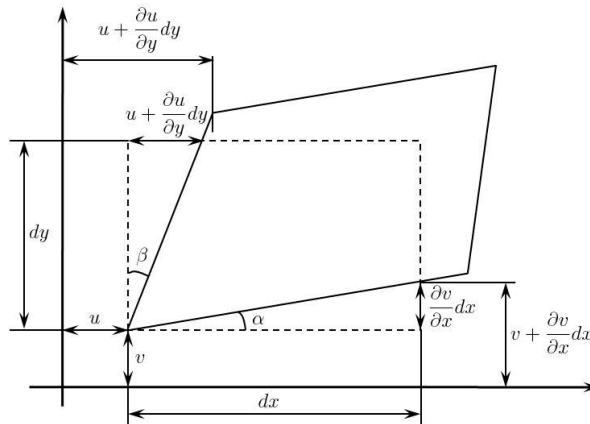


Figura 4.5: Distorsión de un elemento de superficie rectangular.

Supongamos ahora que el elemento de superficie experimenta una distorsión sin expansión neta, como la representada en la figura 4.5. En estas condiciones, los ángulos α y β verifican, respectivamente,

$$\begin{aligned} \tan \alpha &= \frac{\partial v}{\partial x} \approx \alpha \\ \tan \beta &= \frac{\partial u}{\partial y} \approx \beta, \end{aligned}$$

con lo que

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = \alpha + \beta$$

Así pues, las componentes no diagonales de la matriz (4.39) constituyen una medida de la variación angular que experimenta un ángulo inicialmente recto durante la deformación.

Como para el tensor de tensiones, para describir el tensor de deformaciones se suele adoptar el convenio de etiquetar los ejes OX , OY y OZ mediante los índices 1, 2 y 3,

respectivamente. Además, las componentes no diagonales del tensor se escriben en la forma ϵ_{ij} , con $i \neq j$. Con esta notación, el tensor de deformaciones se escribe

$$\mathbb{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix},$$

donde los coeficientes $\{\epsilon_{ij}\}$ están definidos en (4.39).

4.5. TENSORES DE TERCER RANGO. PIEZOELECTRICIDAD

4.5.1. El efecto piezoeléctrico

En los apartados anteriores solo hemos considerado tensores de segundo rango, que relacionan entre sí las componentes de dos vectores. Sin embargo, en el estudio físico de los sólidos pueden aparecer tensores de rango superior al segundo. Por ejemplo, en algunos cristales, la acción de un campo de tensiones externo da lugar a la aparición de una polarización eléctrica; este hecho constituye el *efecto piezoeléctrico directo*. En el caso de tensiones uniaxiales σ aplicadas en las direcciones [111] de un cristal cúbico, la polarización piezoeléctrica es paralela a la tensión aplicada y su módulo es proporcional a esta:

$$P = d \cdot \sigma, \tag{4.41}$$

donde d se denomina *módulo* (o coeficiente) *piezoeléctrico*.

☞ La tensión que aparece en (4.41) se debe tomar con su signo correspondiente. Así, (4.41) es válida para tensiones de tracción; si la tensión es de compresión, entonces se invierte el signo de la polarización.

Pero la tensión aplicada sobre un cristal en condiciones arbitrarias está descrita, como hemos visto, por un tensor de segundo rango. Así pues, las componentes del vector polarización se relacionan con las del tensor de tensiones como

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \tag{4.42}$$

donde las 27 cantidades $\{d_{ijk}\}$ se llaman *módulos piezoeléctricos*.

Consideremos para fijar ideas un cristal sometido a una tensión uniaxial en la dirección del eje OX , de manera que la única componente no nula del tensor de tensiones es σ_{11} . Las componentes de la polarización son entonces

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{111} \sigma_{11} \\ P_2 &= d_{211} \sigma_{11} \\ P_3 &= d_{311} \sigma_{11}, \end{aligned}$$

lo que da significado físico a los módulos piezoeléctricos d_{111} , d_{211} y d_{311} y, por extensión a los módulos de la forma $\{d_{ijj}\}$, con $i, j = 1, 2, 3$. Estos módulos correlacionan la polarización inducida por tensiones uniaxiales a lo largo de cada uno de los ejes cartesianos.

Supongamos ahora que se somete el cristal a tensiones de cizalladura en el plano perpendicular al eje OZ . En ese caso, solo son no nulas las componentes σ_{12} y σ_{21} del tensor de tensiones (que, además, son iguales en equilibrio), de manera que las componentes de la polarización son

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{112}\sigma_{12} + d_{121}\sigma_{21} = (d_{112} + d_{121})\sigma_{12} \\ P_2 &= d_{212}\sigma_{12} + d_{221}\sigma_{21} = (d_{212} + d_{221})\sigma_{12} \\ P_3 &= d_{312}\sigma_{12} + d_{321}\sigma_{21} = (d_{312} + d_{321})\sigma_{12} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Las cantidades $d_{112} + d_{121}$, $d_{212} + d_{221}$ y $d_{312} + d_{321}$ representan así la proporcionalidad entre cada componente de la polarización y la tensión de cizalladura aplicada. Las ecuaciones (4.43) indican que existe una arbitrariedad en la definición de los pares de módulos (d_{112}, d_{121}) , (d_{212}, d_{221}) y (d_{312}, d_{321}) . En la práctica, esta arbitrariedad se elimina haciendo

$$d_{ijk} = d_{ikj}, \quad (4.44)$$

lo que define una simetría para el conjunto de módulos piezoeléctricos.

Estos módulos constituyen un tensor de tercer rango llamado *tensor piezoeléctrico*. Para demostrarlo, basta con comprobar que los módulos piezoeléctricos se transforman bajo un cambio de base de acuerdo con la relación (4.9). Sean entonces dos bases ortonormales B y B' relacionadas mediante una matriz de paso de componentes $\{M_{ij}\}$, y sean \vec{P} y \vec{P}' los vectores polarización referidos a ambas bases. Según (4.3), las componentes de ambos vectores están relacionadas como

$$P'_i = M_{ij}P_j$$

Análogamente, llamemos $\{\sigma_{ij}\}$ y $\{\sigma'_{ij}\}$ a las componentes del tensor de tensiones referidas a ambas bases, que están relacionadas mediante

$$\sigma'_{ij} = M_{ik}M_{jl}\sigma_{kl}$$

o bien

$$\sigma_{kl} = M_{ik}M_{jl}\sigma'_{ij}$$

Teniendo en cuenta (4.42) se tiene entonces:

$$P'_i = M_{ij}P_j = M_{ij}d_{jkl}\sigma_{kl} = M_{ij}d_{jkl}M_{rk}M_{sl}\sigma'_{rs} \equiv d'_{irs}\sigma'_{rs},$$

donde $\{d'_{irs}\}$ son los módulos piezoeléctricos referidos a la base ortonormal B' . Entonces la relación entre los módulos en las dos bases es

$$d'_{irs} = M_{ij}M_{rk}M_{sl}d_{jkl},$$

que es formalmente idéntica a (4.9), lo que prueba que los módulos piezoeléctricos forman un tensor de tercer rango. Esta demostración se puede generalizar: cualquier objeto $\{B_{ijk}\}$

que relacione un vector $\{A_i\}$ con un tensor de segundo rango $\{C_{ij}\}$ como

$$A_i = B_{ijk}C_{jk}$$

es un tensor de tercer rango.

4.5.2. El principio de von Neumann en tensores de tercer rango

El principio de von Neumann es válido también para magnitudes descritas mediante tensores de tercer rango. No obstante, el proceso que seguimos para tensores de segundo rango no se puede aplicar aquí, porque las componentes $\{d_{ijk}\}$ no tienen forma matricial.

☞ Existe un procedimiento, llamado *reducción de Voigt*, que permite expresar un tensor de rango superior al segundo mediante una matriz de rango 3×3 , aunque su descripción está fuera del objeto de este libro. En cualquier caso, el procedimiento que hemos utilizado antes para transformar los tensores de segundo rango no se aplica a las matrices de Voigt.

Para tensores de tercer rango (o superiores) hay que utilizar desarrollos analíticos generales. Consideremos entonces un tensor de tercer rango de componentes $\{T_{ijk}\}$ y sea $\{S_{ij}\}$ la matriz de una cierta operación de simetría puntual del cristal. Las componentes del tensor transformado por esta operación de simetría son

$$T'_{prs} = S_{pi}S_{rj}S_{sk}T_{ijk} \quad (4.45)$$

El principio de von Neumann obliga a que los tensores original y transformado por la operación de simetría sean iguales:

$$T'_{ijk} = T_{ijk},$$

condición que permite determinar la forma particular del tensor de tercer rango.

Por ejemplo, consideremos la clase cristalina 222, del sistema ortorrómbico, con tres ejes binarios mutuamente perpendiculares. El transformado del módulo piezoeléctrico d_{111} según el eje 2 $\parallel OZ$ es

$$d'_{111} = S_{11}^3 d_{111} = -d_{111},$$

puesto que los demás sumandos que aparecen en (4.45) son nulos para esa operación de simetría. El principio de von Neumann obliga entonces a que

$$d_{111} = 0$$

Análogamente, la existencia de un eje 2 $\parallel OZ$ implica

$$d_{112} = d_{122} = d_{133} = d_{211} = d_{212} = d_{222} = d_{233} = d_{313} = d_{323} = 0,$$

así que las 18 componentes independientes del tensor piezoeléctrico [con el convenio (4.44)] quedan reducidas a 8.

Calculemos ahora el tensor transformado por el eje 2 || OX . Por ejemplo, para la componente d_{113} del tensor se tiene

$$d'_{113} = S_{11}^2 S_{33} d_{113} = -d_{113},$$

de modo que

$$d_{113} = 0$$

y también

$$d_{223} = d_{311} = d_{322} = d_{333} = 0$$

Así, los únicos módulos piezoeléctricos no nulos para este grupo puntual de simetría son d_{123} , d_{213} y d_{312} que son, además, compatibles con el eje 2 || OY restante.

4.6. TENSORES DE CUARTO RANGO. ELASTICIDAD

Para completar esta descripción de algunas magnitudes físicas tensoriales abordemos el comportamiento elástico de los cristales. Los cristales se deforman cuando son sometidos a tensiones externas. Las características de esta deformación dependen de la intensidad de las tensiones aplicadas. Así, para tensiones pequeñas la deformación es reversible (en el sentido de que el sólido recupera su forma original cuando se retira la tensión) y, además, la magnitud de la deformación ϵ es proporcional a la tensión aplicada. Este régimen de deformación se llama *régimen elástico*; si la tensión y la deformación son uniaxiales la relación entre ellas es

$$\epsilon = C\sigma, \tag{4.46}$$

denominada *ley de Hooke*. El coeficiente C que aparece en (4.46) se llama *constante elástica* del cristal; su inverso es el *módulo de Young*.

En general, las deformaciones y las tensiones en un cristal no son uniaxiales, sino que están descritas, respectivamente, por los tensores de deformación y de tensión, que son de segundo rango. En el régimen elástico la relación entre las componentes de ambos tensores es de la forma

$$\epsilon_{ij} = C_{ijkl}\sigma_{kl}, \tag{4.47}$$

donde las 81 cantidades $\{C_{ijkl}\}$ son las constantes elásticas del cristal. La expresión (4.47) se llama *ley de Hooke generalizada*.

Las constantes elásticas $\{C_{ijkl}\}$ definidas en (4.47) constituyen las componentes de un tensor de cuarto rango, como se puede demostrar sin más que repetir el argumento utilizado en la demostración del carácter tensorial de los módulos piezoeléctricos. Este tensor se denomina tensor de constantes elásticas o, sencillamente, *tensor elástico*. Sus componentes también verifican ciertas condiciones de simetría. Por ejemplo, si el cristal está sometido a cizalladura en un plano perpendicular al eje OZ las únicas componentes no nulas del tensor de tensiones son σ_{12} y σ_{21} , iguales entre sí. Entonces la deformación axial ϵ_{11} es

$$\epsilon_{11} = C_{1112}\sigma_{12} + C_{1121}\sigma_{21} = (C_{1112} + C_{1121})\sigma_{12},$$

y vuelve a aparecer la ambigüedad de la que hablamos en la sección 4.5.1 más arriba. Esta ambigüedad se suele resolver tomando $C_{1112} = C_{1121}$ y, por extensión,

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (4.48)$$

Supongamos ahora que el cristal se somete a una tensión uniaxial en la dirección del eje OZ , por ejemplo. En tal caso se tiene para las componentes ϵ_{12} y ϵ_{21} del tensor de deformaciones

$$\epsilon_{12} = C_{1233}\sigma_{33}$$

$$\epsilon_{21} = C_{2133}\sigma_{33},$$

y expresiones análogas para el resto de componentes no diagonales del tensor. Pero este tensor es simétrico, de manera que $C_{1233} = C_{2133}$ y, por extensión,

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (4.49)$$

Las expresiones (4.48) y (4.49) reducen el número de componentes independientes del tensor de constantes elásticas de 81 a 36, y este número se puede reducir aún más en virtud del principio de von Neumann. El caso límite corresponde al cristal isótropo, cuyo comportamiento elástico está descrito por un tensor de constantes elásticas que tiene solo dos componentes.

5. DIFRACCIÓN POR SÓLIDOS CRISTALINOS

5.1. INTRODUCCIÓN

Durante mucho tiempo, la labor fundamental de la Cristalografía fue estudiar la geometría externa de los cristales. Este estudio no fue en un principio más que una descripción de tamaños de caras y ángulos de cristales macroscópicos, puesto que la naturaleza a escala atómica de los sólidos cristalinos era desconocida. El desarrollo de la teoría atómica constituyó un hito en este estudio al poner de manifiesto que la materia era discreta a escala microscópica. Pero el verdadero avance en la comprensión y descripción física de los cristales está asociado a un histórico experimento de Friedrich, Knipping y Laue, quienes revelaron la simetría de los cristales mediante la difracción de un haz de rayos X por un cristal de sulfato de cobre.

📖 La referencia completa es W. Friedrich, P. Knipping y M. Laue, “*Interferenz-Erscheinungen bei Roentgen-strahlen*” (“*Fenómenos de interferencia por rayos X*”), Ann. Physik **346**, 971-988 (1913).

En efecto, las medidas de densidad de sólidos cristalinos habían revelado que la distancia típica entre átomos debía ser del orden de 1 Å. Además, muchos físicos pensaban que los cristales debían de exhibir una cierta regularidad en su estructura atómica. La idea fundamental de Laue y sus colaboradores fue suponer que una disposición regular y ordenada de átomos separados entre sí una distancia típica del orden de 1 Å debería actuar como una rejilla de difracción para radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda fueran de ese orden. El experimento fue llevado a cabo con éxito el 21 de abril de 1912: el diagrama de difracción de rayos X de un cristal de CuSO_4 era discreto, lo que demostraba que los agentes dispersores (los átomos del cristal en este caso) se disponían ordenadamente. El experimento de Laue y colaboradores constituyó la primera evidencia experimental del orden microscópico de los cristales.

☞ El experimento puso de manifiesto, además, que los rayos X eran un tipo de radiación electromagnética, lo que se desconocía hasta ese momento.

Basándose en estos resultados, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg resolvieron la primera estructura cristalina en 1913. En la actualidad, la difracción de rayos X sigue siendo una herramienta fundamental en Cristalografía, entre otros aspectos. Además de ella existe una miríada de técnicas experimentales que permiten acceder no solo a la estructura de los distintos tipos de sólidos, sino también a su comportamiento dinámico bajo agentes excitadores.

5.2. INTERACCIÓN RADIACIÓN-MATERIA. DIFRACTOMETRÍA

En términos muy generales, las técnicas experimentales que permiten estudiar la estructura atómica de los sólidos se basan en distintas formas de interacción radiación-materia. En todas estas técnicas se “bombardea” el sólido objeto de estudio con una radiación o un haz de partículas de determinadas características. El análisis del haz emergente (bien reflejado, bien transmitido) permite obtener información acerca de la estructura del sólido en cuestión. En general, las técnicas de caracterización microestructural pueden ser catalogadas, dependiendo de la naturaleza de la interacción, en *técnicas de formación de imágenes* y *técnicas espectroscópicas*.

5.2.1. Técnicas de formación de imágenes

En este tipo de técnicas se forma una representación bidimensional, precisa y a escala, del cristal en el espacio directo. En general esta imagen no es óptica (es decir, no es una fotografía), sino que registra la variación de una propiedad física en el sólido. La calidad de un dispositivo de formación de imágenes se describe mediante su *poder de resolución*, definido como la menor distancia entre puntos del sólido que puede ser distinguida a través de la variación de la magnitud física que permite crear la imagen. En los sólidos, este poder de resolución debe ser del orden del angstrom para que la técnica sea efectiva.

La formación de imágenes en el estudio de los sólidos presenta algunas dificultades. Por ejemplo, la longitud de la radiación con la que se excita el sólido debe ser del orden del poder de resolución (esto es, del orden del angstrom). Además, es necesario un sistema focalizador que actúe como una lente para el haz utilizado y que lo proyecte en un determinado medio. Este hecho limita los posibles agentes excitadores a los electrones, pues constituyen la única radiación con longitudes de onda adecuadas y que, además, puede ser focalizada mediante un conjunto de bobinas magnéticas.

Finalmente, dado que la imagen generada no es óptica, es necesario interpretar la información contenida en el haz emergente en términos de las características geométricas del sólido. Esta correspondencia se establece mediante un *código de representación* adecuado, que se construye a partir de los mecanismos de interacción entre la radiación utilizada y la materia.

5.2.2. Técnicas espectroscópicas

Mediante este tipo de técnicas, entre las que se encuentra la difracción, se obtiene información sobre la estructura del sistema comparando la distribución energética en las radiaciones incidente y emergente. En otras palabras, se investiga el rango de energías absorbidas por el sólido en el proceso de interacción radiación-materia (*espectroscopia de absorción*), o las que son emitidas cuando la radiación incidente excita los constituyentes atómicos (*espectroscopia de emisión*). El rango de energías utilizado depende del tipo de estudio que se quiera realizar; en la mayor parte de los casos de interés en Cristalografía estructural basta con excitar el sólido con energías del orden del electrón-voltio.

Las técnicas espectroscópicas aplicadas a los sólidos presentan una particularidad debida a la invariancia traslacional de estos. Si en un caso general solo se estudia el cambio de energía en los haces incidente y emergente, en los sólidos también es útil estudiar el cambio en el vector de onda de la radiación. En este sentido, la espectroscopia de los sólidos es doble. En un proceso elemental de interacción radiación-materia, la energía de la radiación cambia según

$$E' = E \pm \hbar\Omega,$$

donde $\hbar\Omega$ es un cuanto de energía emitido o absorbido por el sólido. Los procesos en los que $E' = E$ se llaman *elásticos*, mientras que si $E' \neq E$ se habla de procesos *inelásticos*, con emisión o absorción de cuantos de energía. El vector de onda, por su parte, cambia como

$$\vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q} + \vec{G}, \quad (5.1)$$

donde \vec{q} es un vector de dispersión y \vec{G} es un vector de la red recíproca. Más adelante volveremos a la expresión (5.1).

5.2.3. Difractometría

La difracción es una técnica espectroscópica en la que los haces dispersados por la materia interfieren dando lugar a un patrón de máximos y mínimos de intensidad característico del sistema en estudio. La difracción solo se produce cuando el medio dispersor tiene una longitud típica del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. Por otra parte, la interferencia solo se da entre haces dispersados coherentemente, que guardan una relación de fase bien definida con el haz incidente. Los haces dispersados incoherentemente, por el contrario, dan lugar a una radiación de fondo difusa que no permite obtener información estructural.

En difracción únicamente son relevantes los procesos elásticos, en los que solo cambia el vector de onda de la radiación dispersada con respecto al de la incidente. En este sentido, se trata de una espectroscopia direccional, cuyo marco de representación es el espacio recíproco.

La figura 5.1 muestra esquemáticamente un experimento de difracción típico. La distribución de vectores de onda en el haz que emerge tras interactuar con el sólido contiene la información estructural sobre el sistema. Esta distribución constituye el llamado patrón o *espectro de difracción* del sólido para la radiación incidente utilizada. En ocasiones, este

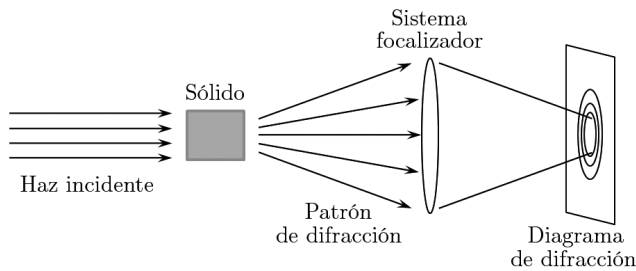


Figura 5.1: Esquema de un experimento de difracción.

patrón se focaliza con ayuda de un sistema adecuado y se proyecta en una pantalla para obtener una representación bidimensional llamada *diagrama de difracción* del sólido. En general, la información contenida en el diagrama de difracción está reducida con respecto a la del patrón.

Formalmente, el espectro de difracción de un sólido se puede describir, como veremos, como la transformada de Fourier de la magnitud física sensible al tipo de radiación utilizada: potencial electrostático para difracción electrónica, densidad de electrones para la difracción de rayos X o potencial nuclear para la difracción de neutrones. La potencia del método de difracción en el estudio de los sólidos se debe a que, en principio, es posible obtener información sobre la propiedad física que difracta (y, por tanto, información estructural relevante) mediante la transformada inversa de Fourier del patrón de difracción. Pese a su aparente simplicidad formal, este procedimiento no es viable en la práctica debido a que los datos experimentales de difracción solo contienen información acerca de los módulos de las componentes de Fourier, no sobre sus fases.

Otra característica de los patrones de difracción de los cristales es su *carácter discreto*, que se debe a la simetría de traslación de los sólidos. Ya justificamos en el capítulo 2 que las componentes de Fourier de un sistema periódico forman un conjunto discreto. Además, la difracción permite reconstruir tridimensionalmente la estructura del sólido, a diferencia de las imágenes, que son bidimensionales. No obstante, los haces difractados contienen información de haces que inciden en el cristal por muchos puntos. En otras palabras, la difracción proporciona información de carácter global, y no existe una correspondencia local punto a punto, como en las imágenes.

La difracción en la Física de los sólidos utiliza fundamentalmente tres tipos de haces. La radiación más utilizada son los *rayos X*, cuya longitud de onda es idónea para producir difracción. Las técnicas de difracción de rayos X son muy variadas y han conseguido un alto grado de especialización y sofisticación. En número de aplicaciones le sigue la *difracción de electrones* de energías por encima de 100 eV. Estas energías son muy superiores a las energías características de los sólidos, de modo que la interacción entre estos y los electrones es muy intensa. En general, un haz de electrones solo penetra ligeramente en los sólidos,

lo que hace que la difracción de electrones se utilice sobre todo en modo de reflexión para estudios estructurales. Finalmente, también se utiliza la *difracción de neutrones*. La interacción de estas partículas con la materia es débil, puesto que solo son sensibles al potencial nuclear (que no es relevante en Cristalografía), a los campos magnéticos atómicos o, en el caso de sólidos con orden magnético, a los momentos magnéticos.

☞ Existen técnicas de microscopía electrónica de transmisión que permiten también obtener diagramas de difracción de electrones. Para aplicar estas técnicas es necesario disponer de muestras muy delgadas preparadas convenientemente.

5.2.4. Teoría cinemática de la difracción

El tratamiento matemático de la difracción de radiación electromagnética por sólidos es complejo. Para abordarlo se suele aceptar la llamada *teoría cinemática de la difracción*. Esencialmente, esta teoría trata la interacción radiación - materia como un proceso con dos etapas. La primera de ellas es la interacción de la radiación con cada átomo del sistema en estudio. Esta primera etapa corresponde entonces a un cierto proceso de dispersión atómica, que se describe formalmente mediante un parámetro llamado factor atómico de dispersión.

La segunda etapa consiste en la interferencia de los haces dispersados, que da lugar a máximos de intensidad en ciertas direcciones del espacio. Esta etapa tiene un carácter puramente geométrico, independiente del mecanismo físico que dispersa los haces; las características de la interferencia dependen solo de la distribución espacial de centros dispersores.

La teoría cinemática de la dispersión se basa en una serie de hipótesis simplificadoras. La primera de ellas es la *hipótesis de dispersión débil*. En un sólido, los átomos en la superficie reciben mayor intensidad que los situados en el interior, debido a que los haces incidentes son parcialmente absorbidos cuando atraviesan el cristal. La hipótesis de dispersión débil acepta que la atenuación de los haces en el cristal es pequeña, de manera que la amplitud incidente es la misma en todos los átomos. Además, la hipótesis de dispersión débil permite despreocuparse de los procesos de dispersión múltiple (esto es, la dispersión del propio haz dispersado). En consecuencia, el haz emergente del cristal consta de una componente transmitida prácticamente sin atenuación más el conjunto de haces dispersados una única vez.

La segunda hipótesis se llama *hipótesis de superposición*, que establece que la amplitud del haz emergente es igual a la suma de las amplitudes de los haces dispersados por cada átomo. Esta hipótesis constituye una simplificación importante, ya que implica que la formación del sólido no modifica el poder dispersor de los átomos. Esto es válido en buena aproximación en sólidos metálicos e iónicos. En los covalentes, en cambio, la formación del enlace modifica sustancialmente la distribución electrónica y, por tanto, también el poder dispersor de los átomos.

La tercera es la *hipótesis de onda plana*, que acepta que el análisis de los haces incidente y difractado se realiza a una distancia del sólido lo suficientemente grande como para que ambos se puedan tratar como ondas planas. Se trata en definitiva de la condición de Fraunhofer para la difracción.

En los siguientes apartados consideraremos primero el proceso de la dispersión de rayos X por cargas puntuales, que se puede generalizar fácilmente a distribuciones discretas o continuas de carga. A continuación abordaremos el proceso de dispersión por un átomo, por una celda unidad y por un cristal completo, junto con las particularidades de la difracción de rayos X por cristales. Por último trataremos brevemente las difractometrías de electrones y neutrones.

5.3. DISPERSIÓN DE RAYOS X POR CARGAS PUNTUALES

5.3.1. Dispersión Thomson

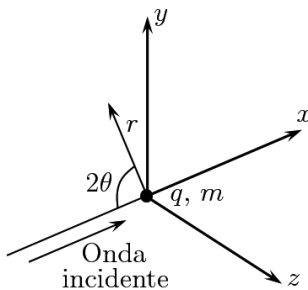


Figura 5.2: Esquema de la dispersión Thomson.

La dispersión elástica de un haz de rayos X por una carga puntual fue estudiada teóricamente por primera vez por Joseph J. Thomson. Consideremos una onda electromagnética (que suponemos plana y no polarizada) de frecuencia ω que incide sobre una partícula de carga q y masa m situada en el origen del sistema de referencia, como se indica en la figura 5.2. Supongamos además que la onda se propaga en la dirección positiva del eje OX . En tal caso, el campo eléctrico asociado a esta onda

se puede escribir como

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} e^{i(kx - \omega t)},$$

donde \vec{E}_{0i} es la amplitud de la onda incidente. Este campo ejerce una fuerza sobre la partícula, que pasa a describir una oscilación de frecuencia ω . Según el Electromagnetismo clásico, esta partícula cargada y acelerada se comporta como una fuente secundaria de radiación electromagnética que emite en todas las direcciones del espacio. En particular, el campo creado por ella en un punto \vec{r} es proporcional a la aceleración de la carga y está polarizado en el plano definido por los vectores \vec{r} y \vec{E}_i . Además, la frecuencia del campo secundario es la misma que la del incidente, al igual que el módulo del vector de onda. Orientemos entonces los ejes OY y OZ de manera que el punto de observación se encuentre en el plano OXY , como se representa en la figura 5.2. En esas condiciones, el campo eléctrico secundario está dado por

$$\vec{E}_d = \vec{E}_{0d} e^{i(kr - \omega t + \alpha)},$$

donde \vec{k} se orienta en la dirección de observación y α es el desfase producido por la interacción con la carga puntual. De acuerdo con Thomson, este desfase es

$$\alpha = \pi, \tag{5.2}$$

mientras que las amplitudes incidente y dispersada, para ondas incidentes no polarizadas, se relacionan según

$$E_{0d} = \frac{1}{r} \frac{q^2}{mc^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)^{1/2} E_{0i}, \quad (5.3)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío y 2θ es el ángulo que forman la dirección de observación y la dirección de propagación de la onda incidente.

☞ En un caso general, es

$$E_{0d} = \frac{1}{r} \frac{q^2}{mc^2} \sin \phi E_{0i},$$

donde ϕ es el ángulo que forma la dirección de observación con la aceleración del electrón.

A efectos prácticos, conviene expresar (5.3) en términos de intensidades:

$$I_d = I_i \frac{q^4}{m^2 r^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (5.4)$$

donde I_i es la intensidad de la radiación incidente. Según (5.4), la intensidad dispersada por una partícula puntual es proporcional al cociente $\left(\frac{q^2}{m}\right)^2$ de la partícula. Esto hace que en los átomos la contribución de los protones (de masa 1837 veces mayor que la electrónica) a la intensidad difractada sea despreciable frente a la de los electrones. Por otra parte, el término $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ se llama *factor de polarización*. Debido a este término, la intensidad de la radiación dispersada es máxima en la dirección de propagación de la onda incidente y mínima en la dirección perpendicular a ella.

En definitiva, el haz dispersado elásticamente por una carga puntual está parcialmente polarizado aun cuando el incidente no lo esté. Además, la relación (5.2) indica que la radiación dispersada es coherente con respecto a la incidente, puesto que existe una relación de fase bien definida entre ambas.

La dispersión Thomson es muy difícil de observar en experimentos debido a que los electrones en los sólidos se encuentran ligados con mayor o menor intensidad a los núcleos atómicos. En general, este efecto podría ser detectado en sólidos formados por átomos ligeros, puesto que sus electrones están más débilmente ligados a los núcleos; el inconveniente es que en esas condiciones es más probable que los electrones sean dispersados inelásticamente. La dispersión Thomson solo predomina sobre la dispersión inelástica a frecuencias en el rango óptico e inferiores.

5.3.2. Efecto Compton

Además de mediante el proceso elástico que acabamos de exponer, la radiación puede ser dispersada inelásticamente por cargas puntuales. Un proceso de este tipo es el *efecto Compton*, que consiste en la dispersión de un fotón de frecuencia en el rango de los rayos X por un electrón libre. En esta dispersión, el fotón cede parte de su energía al electrón, de modo que este proceso es efectivamente inelástico.

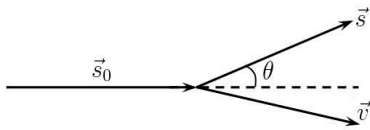


Figura 5.3: Esquema de la dispersión Compton.

energía $\hbar\omega$ moviéndose en la dirección de un cierto vector \vec{s}_0 incide sobre un electrón libre inicialmente en reposo y lo dispersa, como se representa en la figura 5.3. La conservación de la energía obliga a que

$$\hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + \sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4},$$

donde p_e y ω' son el momento del electrón después de la colisión y la frecuencia del fotón dispersado, respectivamente. De aquí:

$$p_e^2 c^2 = [\hbar(\omega - \omega') + m_e c^2]^2 - m_e^2 c^4 \quad (5.5)$$

Por otra parte, la conservación del momento lineal exige que

$$\frac{\hbar\omega}{c} \vec{s}_0 = \frac{\hbar\omega'}{c} \vec{s} + \vec{p}_e, \quad (5.6)$$

donde \vec{s} es la dirección de emergencia del fotón dispersado, representado en la figura 5.3. De (5.6) resulta

$$\vec{p}_e c = \hbar\omega \vec{s}_0 - \hbar\omega' \vec{s},$$

o bien

$$p_e^2 c^2 = \hbar^2 \omega^2 + \hbar^2 \omega'^2 - 2\hbar^2 \omega \omega' \cos \theta, \quad (5.7)$$

donde θ es el ángulo de emergencia del fotón dispersado. De las relaciones (5.5) y (5.7) resulta

$$\frac{c}{\omega'} - \frac{c}{\omega} = \frac{\hbar}{m_e c} (1 - \cos \theta),$$

esto es,

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (5.8)$$

La relación (5.8) permite calcular la diferencia entre la longitud de onda de un fotón dispersado por efecto Compton y la incidente. Según esta expresión, $\Delta\lambda$ es independiente de la longitud de onda incidente. Además, el cambio relativo de longitud de onda es máximo para $\theta = \pi$, esto es, cuando el electrón es retrodispersado. En cambio, para $\theta = 0$ es $\Delta\lambda = 0$.

En general, ambos procesos de dispersión (elástica e inelástica) se dan simultáneamente en los sólidos, aunque el efecto Compton predomina para energías altas o números atómicos bajos, cuando los electrones están débilmente ligados a los átomos (lo que contribuye a que sea difícil medir dispersiones elásticas). Desde el punto de vista de la difracción,

la dispersión Compton es incoherente, a diferencia de la elástica, puesto que no es posible establecer una relación entre las fases de las ondas incidente y dispersada. Debido a ello, los haces dispersados por este efecto no producen interferencia; las intensidades Compton dan lugar a un fondo de radiación en los diagramas de difracción (claramente reconocible cuando los átomos involucrados son ligeros) pero no contribuyen a los máximos. De ahora en adelante ignoraremos el efecto de este tipo de radiación incoherente, y solo consideraremos procesos de dispersión elástica.

5.4. DISPERSIÓN DE RAYOS X POR DISTRIBUCIONES DE CARGA

Antes de estudiar la dispersión de radiación por átomos conviene considerar procesos de dispersión por distintas distribuciones de carga. Debido a que, en buena aproximación, los centros dispersores (esencialmente los átomos) se pueden considerar como entes en reposo, el problema puede ser tratado como estacionario, lo que simplifica notablemente la descripción formal.

5.4.1. Dispersión por una distribución discreta de cargas

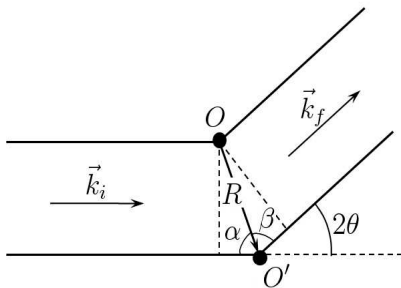


Figura 5.4: Dispersión de una onda electromagnética por dos centros dispersores.

El caso más sencillo corresponde a la dispersión por dos cargas puntuales. Consideremos dos centros dispersores localizados en O y O' , como se indica en la figura 5.4. Por simplicidad suponemos que el medio en que se encuentran tiene índice de refracción $n = 1$. Si sobre ellos incide una onda plana de longitud λ , ambos centros pasan a ser fuentes secundarias de ondas esféricas, como hemos visto. Dado que las ondas que pasan por O y por O' recorren distintos caminos ópticos, entre ellas aparece un desfase que produce la interferencia de las dos ondas. La diferencia de camino óptico entre los haces es, según la figura 5.4,

$$\Delta l = R(\cos \alpha + \cos \beta), \tag{5.9}$$

donde α y β están representados en la figura y \vec{R} es el vector que une los centros dispersores. Por otra parte, si \vec{k}_i y \vec{k}_f son los vectores de onda de los haces incidente y dispersado, respectivamente, entonces

$$\vec{k}_i \cdot \vec{R} = \frac{2\pi}{\lambda} R \cos \alpha$$

y

$$\vec{k}_f \cdot \vec{R} = -\frac{2\pi}{\lambda} R \cos \beta,$$

puesto que solo estamos considerando dispersión elástica. La diferencia de camino óptico (5.9) es entonces

$$\Delta l = \frac{\lambda}{2\pi} (\vec{k}_i \cdot \vec{R} - \vec{k}_f \cdot \vec{R}) = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{q} \cdot \vec{R}, \quad (5.10)$$

donde

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (5.11)$$

se llama *vector de dispersión*. El módulo del vector \vec{q} es

$$q = (k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos 2\theta)^{1/2} = \frac{2\pi}{\lambda} [2(1 - \cos 2\theta)]^{1/2},$$

es decir,

$$q = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (5.12)$$

donde 2θ es el ángulo que forman los haces incidente y dispersado.

Por otra parte, el desfase entre las dos ondas dispersadas es, según (5.10),

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta l = \vec{q} \cdot \vec{R},$$

de manera que, si la onda dispersada por O es de la forma

$$\psi_1 = \psi_{01} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}},$$

la dispersada por O' es

$$\psi_2 = \psi_{02} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}},$$

La onda dispersada neta se escribe entonces

$$\psi_d = \psi_1 + \psi_2 = \psi_{01} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} (1 + f e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}), \quad (5.13)$$

donde

$$f = \frac{\psi_{20}}{\psi_{10}} \quad (5.14)$$

es el cociente entre las amplitudes de las ondas que forman el haz dispersado.

Según (5.13), la onda dispersada se modifica en un factor $(1 + f e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}})$ por la existencia de los dos centros dispersores. Este resultado se puede generalizar a situaciones en las que existen varios centros. Así, consideremos un conjunto de N centros dispersores en las posiciones $\{\vec{R}_j\}$. La amplitud de la onda dispersada se modifica entonces en un factor:

$$f(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}, \quad (5.15)$$

donde f_j , que según (5.14) es el cociente entre la amplitud dispersada por el centro j -ésimo y la dispersada por una partícula puntual, se llama *amplitud de dispersión*. Puesto que en situaciones reales los centros dispersores son los electrones de los átomos, el factor f_j coincide con el número de electrones que tiene un átomo dispersor.

El factor $f(\vec{q})$ definido en (5.15) se llama *factor de dispersión*. En términos del factor de dispersión, la intensidad difractada se puede calcular como

$$I(\vec{q}) \propto |f(\vec{q})|^2 = \sum_{l,m} f_l f_m^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)} \quad (5.16)$$

La intensidad (5.16) depende únicamente de las separaciones $\{\vec{R}_l - \vec{R}_m\}$ entre pares de partículas, y no de sus posiciones individuales. Además, $I(\vec{q})$ es una cantidad real y positiva, mientras que las amplitudes de dispersión (5.15) son cantidades complejas cuyas fases contienen información acerca de las posiciones de las partículas dispersoras.

☞ En los experimentos de difracción se miden intensidades, y no amplitudes. Esto hace que se pierdan los valores de las fases que aparecen en (5.15) y, en principio, también información sobre las posiciones de las partículas. Este hecho constituye el *problema de las fases*, que es la principal dificultad que conlleva la resolución de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.

5.4.2. Dispersión por una distribución continua de cargas

El resultado (5.15) se puede generalizar también a situaciones en las que los centros dispersores forman una distribución continua. Consideremos un elemento de volumen $d\vec{r}$ localizado en una posición \vec{r} medida desde un origen arbitrario. La amplitud de dispersión del elemento diferencial de volumen es en ese caso

$$df(\vec{q}) = \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r},$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad de centros dispersores. La amplitud de dispersión por la distribución completa es entonces

$$f(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (5.17)$$

y contiene información acerca de la distribución de los centros dispersores a través de $\rho(\vec{r})$.

☞ La expresión (5.17) se puede escribir como

$$f(\vec{q}) = \mathcal{F}[\rho(\vec{r})], \quad (5.18)$$

donde \mathcal{F} denota la transformada de Fourier. La intensidad difractada, por otra parte, se relaciona con (5.18) como

$$I(\vec{q}) \propto |f(\vec{q})|^2$$

que, como vimos en el apartado 2.6 del capítulo 2, es independiente de la elección del origen en el espacio directo.

5.5. DISPERSIÓN ATÓMICA DE RAYOS X

Pasemos a estudiar ahora la dispersión de rayos X por átomos, que es esencialmente electrónica como sabemos. La interacción de rayos X con los electrones produce dispersiones

Thomson y Compton simultáneas. De estas dos contribuciones, solo la coherente (esto es, la correspondiente a la dispersión elástica) da lugar a interferencia entre los haces dispersados y, por tanto, a fenómenos de difracción.

5.5.1. Factor atómico de dispersión

Un electrón de función de onda $\psi_e(\vec{r})$ se puede representar mediante la cantidad

$$\rho_e(\vec{r}) = |\psi_e(\vec{r})|^2,$$

tal que

$$dP_e(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r})d\vec{r}$$

es la densidad de probabilidad de encontrar al electrón en un elemento de volumen $d\vec{r}$ centrado en el punto \vec{r} . Según (5.17), la amplitud de dispersión por este electrón está dada por

$$f_e(\vec{q}) = \int \rho_e(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (5.19)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio.

☞ Esta amplitud de dispersión electrónica se puede calcular analíticamente en algunos casos. Por ejemplo, supongamos que el electrón se encuentra en un nivel s . En ese caso, la densidad $\rho_e(\vec{r})$ tiene simetría esférica y (5.19) se escribe

$$f_e(q) = \int_0^\infty U_e(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (5.20)$$

donde

$$U_e(r) = 4\pi r^2 \rho_e(r)$$

es la llamada *función de distribución radial*. Para átomos con electrones en niveles p , d y f , la densidad electrónica ya no tiene simetría esférica, y tampoco la tiene la amplitud de dispersión.

Consideremos ahora un átomo de número atómico Z , y sean $\psi_1(\vec{r})$, $\psi_2(\vec{r})$, ..., $\psi_Z(\vec{r})$ las funciones de onda de sus electrones, de manera que

$$\rho_j(\vec{r})d\vec{r} = |\psi_j(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

es la probabilidad de encontrar el j -ésimo electrón en el volumen $d\vec{r}$ en torno al punto \vec{r} . La densidad electrónica en el átomo es entonces

$$\rho_a(\vec{r}) = \sum_{j=1}^Z \rho_j(\vec{r}), \quad (5.21)$$

y el factor de dispersión correspondiente es

$$f_a(\vec{q}) = \int \rho_a(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r},$$

que se llama *factor atómico de dispersión*. Teniendo en cuenta (5.21), el factor atómico de dispersión se escribe también

$$f_a(\vec{q}) = \sum_{j=1}^Z f_{e,j}(\vec{q})$$

Además, el factor atómico de dispersión para $\vec{q} = \vec{0}$ (esto es, cuando no existe dispersión) es

$$f_a(\vec{0}) = \int \rho_a(\vec{r}) d\vec{r} = Z, \tag{5.22}$$

donde Z es el número atómico del átomo dispersor.

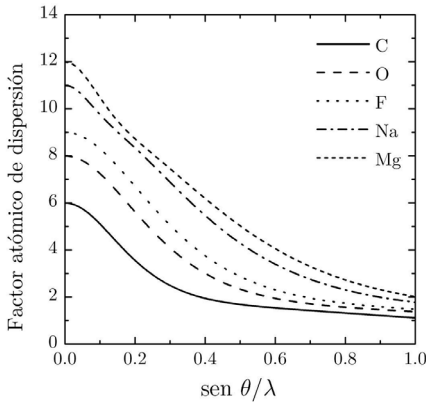


Figura 5.5: Factor atómico de dispersión para distintos elementos.

Cromer-Mann, que están tabulados para la mayor parte de los átomos. La figura 5.5 muestra la variación del factor atómico de dispersión con el factor $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ para distintos elementos. Esta magnitud adquiere su valor máximo [igual, según (5.22), al número atómico del elemento] para $q = 0$ y decrece monótonamente con $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$. La forma particular de la curva depende de factores como el número de electrones en capas internas, el tamaño del centro dispersor o de si este es neutro o no.

☞ Por simplicidad, en adelante supondremos que el factor atómico de dispersión solo depende del módulo del vector de dispersión.

5.5.2. Factor térmico atómico

En el estado fundamental de un sólido, los átomos que lo forman se encuentran fijos en las posiciones determinadas por el grupo espacial de simetría. Sin embargo, cuando la temperatura es finita, la energía térmica perturba los constituyentes, y estos tienden a oscilar en torno a las posiciones de equilibrio. Las oscilaciones de los constituyentes de un cristal se

Los factores atómicos de dispersión se pueden calcular si se conocen las funciones de onda electrónicas en los átomos. Como en el caso electrónico, el factor atómico de dispersión solo tiene simetría esférica si la tiene la densidad de carga electrónica, aunque las correcciones por anisotropía son muy pequeñas. Debido a ello, en muchos casos el factor atómico de dispersión se ajusta a una función analítica de la forma

$$f_a(q) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp \left[-b_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c,$$

definida en términos de una serie de parámetros llamados *coeficientes de*

propagan en forma de ondas llamadas reticulares, y desempeñan un papel muy importante en los fenómenos de transporte de energía.

Desde el punto de vista de la difracción, las vibraciones reticulares modifican las densidades de carga electrónica en los átomos y, por tanto, las intensidades de los haces dispersados por ellos. Para estudiar el efecto de la temperatura aceptemos en primer lugar la *hipótesis de movimiento rígido*, según la cual la nube electrónica de los átomos se mueve rígidamente con los núcleos durante su vibración térmica. Supongamos también que no existe correlación entre el movimiento de los distintos átomos.

☞ Esta última hipótesis es muy restrictiva, ya que los átomos en los cristales interaccionan fuertemente entre sí.

Sea $p(\vec{r}')$ la probabilidad de encontrar el centro de un átomo en el punto \vec{r}' a una temperatura finita. En ese caso, la densidad electrónica en el punto \vec{r} para un átomo agitado térmicamente es

$$\rho_{a,t}(\vec{r}) = \int \rho_a(\vec{r} - \vec{r}')p(\vec{r}')d\vec{r}', \quad (5.23)$$

donde $\rho_a(\vec{r} - \vec{r}')$ es la densidad electrónica medida en \vec{r} cuando el centro del átomo se encuentra en \vec{r}' , y la integral se extiende a todo el espacio. Teniendo en cuenta la definición del producto de convolución (2.19), la expresión (5.23) se puede escribir también como

$$\rho_{a,t}(\vec{r}) = (\rho_a \otimes p)(\vec{r})$$

El factor atómico de dispersión del átomo en movimiento térmico se escribe entonces como

$$f_{a,t}(\vec{q}) = f_a(\vec{q})D(\vec{q}),$$

donde

$$D(\vec{q}) = \int p(\vec{r}')e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}',$$

que es la transformada de Fourier de la probabilidad $p(\vec{r}')$, se llama *factor de Debye-Waller*.

La probabilidad $p(\vec{r}')$ aumenta con la temperatura y disminuye con la masa atómica y con la intensidad del enlace atómico. Si aceptamos que el movimiento de los átomos es isótropo, entonces $p(\vec{r}')$ tiene simetría esférica y se puede describir mediante una función gaussiana de la forma

$$p(r') = \frac{1}{\sqrt{2\pi u}} e^{-r'^2/2u}, \quad (5.24)$$

donde

$$u = \langle r'^2 \rangle$$

es el desplazamiento cuadrático medio del átomo respecto de su posición de equilibrio, donde fijamos arbitrariamente el origen del sistema de referencia para simplificar las expresiones. La transformada de Fourier de (5.24) es

$$D(\vec{q}) = \exp\left(-\frac{u}{2}q^2\right) = \exp\left(-8\pi^2 u \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right), \quad (5.25)$$

que es función únicamente del módulo del vector de dispersión. La expresión (5.25) se suele escribir también como

$$D(\vec{q}) = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right), \quad (5.26)$$

donde

$$B = 8\pi^2 u$$

se llama *factor térmico atómico isótropo* (o global).

Según (5.26), el factor de Debye-Waller produce una atenuación de la intensidad, que es tanto más relevante cuanto mayor sea el cociente $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. En general, u oscila entre 0.0025 \AA^2 y 0.04 \AA^2 en la mayor parte de los sólidos inorgánicos, así que el factor térmico se encuentra en el rango $0.20 - 3.16 \text{ \AA}^2$. En algunos sólidos orgánicos, en cambio, u puede ser del orden de 0.25 \AA^2 , en cuyo caso se pueden medir factores térmicos de hasta 20 \AA^2 .

☞ En general, la vibración de los átomos en los cristales no es equivalente en todas las direcciones del espacio. En sólidos anisótropos se suele aceptar que la probabilidad p tiene forma gaussiana en cada dirección. En ese caso, las superficies con igual probabilidad ya no son esferas sino los llamados *elipsoides térmicos*, centrados en la posición de equilibrio de los átomos. Cuando el sistema es anisótropo la expresión equivalente a (5.26) es

$$D(\vec{q}) = \exp\left[-\frac{1}{2} (u_{11}q_x^2 + u_{22}q_y^2 + u_{33}q_z^2 + 2u_{12}q_xq_y + 2u_{13}q_xq_z + 2u_{23}q_yq_z)\right]$$

Los seis parámetros $\{u_{ij}\}$ se llaman *desplazamientos térmicos anisótropos*, y definen la longitud de los semiejes del elipsoide térmico y su orientación. Estos parámetros juegan un papel muy importante en la resolución estructural de sólidos cristalinos.

5.6. DISPERSIÓN DE RAYOS X POR UN CRISTAL

5.6.1. Ecuaciones de Laue

Pasemos a estudiar ahora la dispersión de rayos X por un cristal completo. Debido a la simetría de traslación es conveniente comenzar calculando la intensidad dispersada por una celda unidad. Consideremos entonces una celda unidad con N átomos y sea $\rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$ la densidad electrónica del átomo j -ésimo, centrado en \vec{R}_j . Si aceptamos que las nubes de carga atómicas no difieren mucho en el cristal de las de los átomos libres, la densidad de carga en la celda unidad se puede escribir como

$$\rho_{\text{celda}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j),$$

de manera que el factor de dispersión, que llamaremos $F(\vec{q})$, es

$$F(\vec{q}) = \int \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{j=1}^N \int \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (5.27)$$

Introduzcamos el cambio de variable

$$\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j,$$

en cuyo caso (5.27) se transforma en

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \int \rho_j(\vec{r}_j) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_j)} d\vec{r}_j = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \int \rho_j(\vec{r}_j) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} d\vec{r}_j,$$

esto es,

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} f_{a,j}(\vec{q}), \quad (5.28)$$

donde $f_{a,j}(\vec{q})$ es el factor atómico de dispersión del átomo j -ésimo. El factor (5.28), que es la transformada de Fourier de la densidad electrónica en la celda unidad del cristal, se llama *factor de estructura* del sólido. En él, el factor atómico de dispersión de cada átomo de la celda está modulado por un factor de fase que depende de la posición \vec{R}_j del átomo en cuestión.

☞ Aceptamos implícitamente que el factor atómico que aparece en (5.28) está corregido con el factor de Debye-Waller. El subíndice “ t ” no aparece para simplificar la notación.

Consideremos por último la densidad de electrones $\rho(\vec{r})$ asociada al cristal completo. Teniendo en cuenta la definición de la función reticular $L(\vec{r})$ [cf. ec. (2.22)] podemos escribir

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \rho_{celda}(\vec{r}) \otimes L(\vec{r}),$$

de manera que la amplitud de dispersión del cristal completo es

$$F_{cristal}(\vec{q}) = F(\vec{q})L^*(\vec{q}) = F(\vec{q}) \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{q} - \vec{G}_{hkl}), \quad (5.29)$$

donde $F(\vec{q})$ está dado por (5.28), $L^*(\vec{q})$ es la función reticular en el espacio recíproco y los vectores $\{\vec{G}_{hkl}\}$ son los de la red recíproca del cristal.

La expresión (5.29) es clave para entender la difracción de rayos X por un cristal. En efecto, en sistemas no periódicos (por ejemplo, los átomos) la dispersión de los haces incidentes da lugar a intensidades difractadas en la dirección del vector \vec{q} , que es arbitraria. En un sólido cristalino, en cambio, la simetría de traslación hace que la intensidad difractada solo sea distinta de cero cuando el vector de dispersión coincida con alguno de los vectores de la red recíproca del cristal. Es decir: *el patrón de difracción de un sólido cristalino es discreto*. Esta conclusión era de esperar, como discutimos en el apartado 2.5.1 del capítulo 2. La condición necesaria para que exista difracción es entonces:

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl} \quad (5.30)$$

para algún vector \vec{G}_{hkl} . Los nudos de la red recíproca marcan así las direcciones a lo largo de las cuales pueden existir haces difractados por el cristal. Teniendo en cuenta (5.11), el vector de dispersión se puede escribir como

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{s}_0 - \hat{s}),$$

donde \hat{s}_0 y \hat{s} son dos vectores unitarios en las direcciones de los haces incidente y dispersado, respectivamente. Por otra parte, los vectores de la red recíproca son de la forma

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Multiplicando (5.30) por los vectores básicos \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} resulta

$$\vec{a} \cdot (\hat{s}_0 - \hat{s}) = h\lambda$$

$$\vec{b} \cdot (\hat{s}_0 - \hat{s}) = k\lambda$$

$$\vec{c} \cdot (\hat{s}_0 - \hat{s}) = l\lambda,$$

llamadas *ecuaciones de Laue*. Las soluciones de estas ecuaciones marcan las direcciones de los posibles haces difractados.

5.6.2. Factor de estructura

Como acabamos de ver, en el estudio de la difracción por un cristal solo tiene sentido considerar los factores de estructura (5.28) calculados para los vectores de la red recíproca. Estos factores se pueden escribir como

$$F(\vec{G}_{hkl}) \equiv F_{hkl} = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_j} f_{a,j}(G_{hkl}) \quad (5.31)$$

o bien, teniendo en cuenta las expresiones para los vectores \vec{G}_{hkl} y \vec{R}_j ,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (5.32)$$

donde estamos suponiendo que $f_{a,j}$ depende únicamente del módulo del vector \vec{G}_{hkl} .

El factor de estructura es una cantidad compleja cuyas partes real e imaginaria son, respectivamente,

$$\Re[F_{hkl}] = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

y

$$\Im[F_{hkl}] = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

aunque, en general, se suele expresar en forma polar como

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}},$$

donde ϕ_{hkl} es la fase del factor de estructura.

5.6.3. La esfera de Ewald y la esfera límite

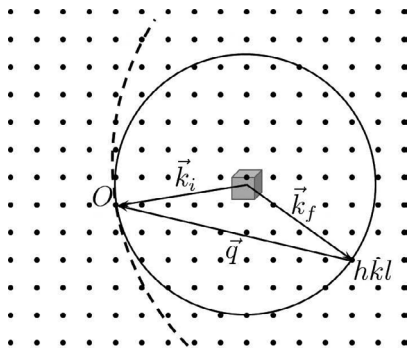


Figura 5.6: Construcción de Ewald.

Existe un procedimiento geométrico relativamente sencillo, debido a Paul Ewald, que permite determinar las direcciones de los haces difractados en un cristal sobre el que incide una radiación de longitud de onda λ . En efecto, consideremos una esfera virtual en el espacio recíproco centrada en el cristal y con radio $\frac{2\pi}{\lambda}$, y tomemos el origen del sistema de referencia en un punto de su superficie. Esta esfera se llama *esfera de Ewald* (o de reflexión). Por construcción, los puntos de la superficie de la esfera de Ewald delimitan todas las orientaciones

posibles para el vector de onda de la radiación dispersada por el cristal. La condición de difracción obliga a que el vector de dispersión sea igual a algún vector de la red recíproca. En términos de la esfera de Ewald, se produce difracción cada vez que uno de los nudos de la red recíproca toque la esfera; la dirección del vector de dispersión coincide con la del nudo en cuestión. En efecto, según la figura 5.6, cuando los puntos O y hkl del espacio recíproco se encuentren en la superficie de la esfera de Ewald, el vector de dispersión \vec{q} es un vector de la red recíproca y se verifica la condición de difracción. El haz difractado se encuentra entonces en la dirección (hkl) medida desde el origen.

Supongamos ahora que $G_{hkl} > \frac{4\pi}{\lambda}$ para un cierto nudo (hkl) de la red recíproca. En tal caso no puede existir un haz difractado en la dirección correspondiente, puesto que ese nudo nunca se puede apoyar en la esfera de Ewald. Así pues, una esfera de radio $\frac{4\pi}{\lambda}$ tangente a la esfera de Ewald en un nudo de la red recíproca delimita las direcciones a lo largo de las que pueden existir haces difractados, para una orientación dada del cristal con respecto al haz incidente; esta esfera se denomina *esfera límite*. Por otra parte, si la longitud de la radiación incidente es $\lambda > 2a_{m\acute{a}x}$, donde $a_{m\acute{a}x}$ es el parámetro reticular más largo, entonces el diámetro de la esfera de Ewald es menor que el mínimo período del espacio recíproco, $G_{m\acute{i}n}^*$, y en ese caso tampoco existen haces difractados.

☞ Esta es la razón por la cual no se puede obtener el patrón de difracción de un cristal con luz visible.

☞ Como vemos, la longitud de onda determina la cantidad de información accesible en un experimento de difracción. En condiciones ideales, la longitud de onda debería ser lo suficientemente pequeña como para solo dejar fuera de la esfera límite las reflexiones cuyo factor de estructura sea próximo a cero.

5.6.4. Ley de Bragg

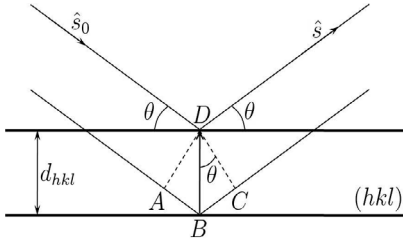


Figura 5.7: Reflexión por dos planos pertenecientes a la familia (hkl) .

W. L. Bragg desarrolló en 1912 (antes de la formulación de Laue) un método para determinar la dirección de los haces difractados por un cristal. En la interpretación de Bragg, la difracción se debe a la reflexión del haz incidente por planos reticulares de una cierta familia. Consideremos la situación de la figura 5.7, que representa la incidencia de un haz en la dirección definida por el vector \hat{s}_0 , con un ángulo θ sobre una familia de planos reticulares de índices (hkl) y espaciado d_{hkl} . La diferencia de camino

óptico recorrido por las ondas reflejadas en D y B es

$$AB + BC = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

y la interferencia entre ambas es constructiva (dando lugar a un haz difractado) si esta diferencia es igual a un número entero de veces la longitud de onda. Así, el ángulo θ , llamado *ángulo de Bragg*, verifica

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \tag{5.33}$$

donde n es un número natural. La expresión (5.33) se llama *ley de Bragg*.

☞ Según la construcción de la figura 5.7, el ángulo que forman entre sí los haces incidente y difractado es 2θ .

La deducción de Bragg es incorrecta desde el punto de vista físico, puesto que los planos reticulares no pueden reflejar la radiación incidente. Son los átomos contenidos en esos planos los que dispersan la radiación, cuya interferencia da lugar a los haces difractados. Pese a esto, la ley de Bragg es consistente con la condición de difracción en su forma (5.30). En efecto, (5.30) implica que también

$$q = G_{hkl}$$

esto es, según (5.12),

$$2\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \tag{5.34}$$

donde d_{hkl} es la distancia entre planos de la familia descrita por el vector \vec{G}_{hkl} . La expresión (5.34) es formalmente idéntica a la ley de Bragg para $n = 1$. De hecho, la ley de Bragg en su forma (5.33) se puede deducir si tenemos en cuenta que, de hecho, el vector $n\vec{G}_{hkl}$ representa la misma familia de planos que el vector \vec{G}_{hkl} .

5.6.5. Zonas de Brillouin

Existe una tercera forma de expresar la condición de difracción. En efecto, teniendo en cuenta (5.11), la condición de difracción equivale a

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G}_{hkl}, \tag{5.35}$$

De aquí:

$$k_i^2 = k_f^2 + G_{hkl}^2 + 2\vec{k}_f \cdot \vec{G}_{hkl}$$

o bien, teniendo en cuenta que en la difracción solo intervienen haces dispersados elásticamente,

$$G_{hkl}^2 + 2\vec{k}_f \cdot \vec{G}_{hkl} = 0 \tag{5.36}$$

La expresión (5.36) se puede modificar teniendo en cuenta que, si (5.35) se cumple para un cierto vector \vec{G}_{hkl} , se cumple también para el vector $-\vec{G}_{hkl}$ dada la simetría de inversión de la red recíproca. Así, (5.36) equivale a

$$G_{hkl}^2 - 2\vec{k}_f \cdot \vec{G}_{hkl} = 0,$$

esto es,

$$\vec{k}_f \cdot \vec{G}_{hkl} = \frac{1}{2}G_{hkl}^2 \tag{5.37}$$

La expresión (5.37) indica que un haz es difractado en la dirección de un vector de onda \vec{k}_f si la proyección de \vec{k}_f sobre un vector \vec{G}_{hkl} de la red recíproca tiene una longitud igual a la mitad del módulo de \vec{G}_{hkl} . En otras palabras, los haces difractados son aquellos cuyos vectores de onda se apoyan en los planos mediatrices definidos por pares de vectores de la red recíproca. Puesto que estos planos son precisamente los que definen el contorno de la primera zona de Brillouin del espacio recíproco, la condición de difracción (5.30) indica que existe difracción en las direcciones que se apoyen en ese contorno.

☞ De hecho, esta propiedad es general: cualquier tipo de excitación caracterizada por un vector de onda apoyado en el contorno de zona de Brillouin experimenta procesos de difracción en el sólido.

5.6.6. Sólidos de tamaño finito

En los apartados anteriores hemos aceptado implícitamente el modelo de sólido ideal, infinito y carente de defectos. Este modelo es útil en muchos casos porque, en general, la fracción de átomos superficiales en los sólidos es muy inferior a los que contiene su volumen. Sin embargo, existen ocasiones en que el carácter finito de los sólidos no puede ser ignorado; la difracción de rayos X es uno de estos casos.

Como acabamos de ver, la intensidad difractada por sólidos ideales solo es distinta de cero en las direcciones definidas por los nudos de la red recíproca. Estos nudos están descritos por puntos matemáticos de extensión nula, distribuidos uniforme e indefinidamente de acuerdo

con la geometría de la red recíproca. Este esquema anterior sigue siendo válido en los sólidos de tamaño finito. En particular, la amplitud de difracción se calcula como la transformada de Fourier de la densidad de carga. Sin embargo, esta se escribe ahora como

$$\rho_f(\vec{r}) = (\rho_{cristal} \otimes L_f)(\vec{r}),$$

donde $L_f(\vec{r})$ es la función reticular de un sólido de tamaño finito. La amplitud de dispersión por un sólido finito es entonces

$$F_f(\vec{q}) = F(\vec{q}) \cdot L_f^*(\vec{q})$$

Esta amplitud sigue siendo discreta, y solo existe intensidad difractada en la dirección de los vectores de la red recíproca, como en los sólidos ideales. La diferencia con el caso ideal es que, como vimos en el capítulo 2, los nudos de la red recíproca tienen ahora un tamaño finito que se relaciona con la forma geométrica del cristal en el espacio directo. Así pues, en los experimentos de difracción se miden intensidades en regiones que subtenden un cierto ángulo sólido en torno a la dirección de un vector \vec{G}_{hkl} dado.

5.7. EFECTOS DE LA SIMETRÍA EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN

La simetría característica de los cristales afecta a sus patrones de difracción. Por ejemplo, el carácter discreto del patrón de difracción es consecuencia directa de la invariancia traslacional, como hemos visto. Además existen otros efectos que pondremos de manifiesto en este apartado.

5.7.1. Ley de Friedel

Consideremos en primer lugar un vector de la red recíproca \vec{G}_{hkl} y su opuesto, $-\vec{G}_{hkl}$. Los factores de estructura asociados a ellos son, respectivamente,

$$F(\vec{G}_{hkl}) = F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_j} \quad (5.38)$$

y

$$F(-\vec{G}_{hkl}) = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) e^{-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_j} \quad (5.39)$$

Puesto que estamos aceptando que los factores atómicos de dispersión solo dependen del módulo de los vectores \vec{G}_{hkl} , las partes reales e imaginarias de (5.38) y (5.39) se relacionan como

$$\Re[F_{hkl}] = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = \Re[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}] \quad (5.40)$$

y

$$\Im[F_{hkl}] = \sum_{j=1}^N f_{a,j}(G_{hkl}) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = -\Im[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}], \quad (5.41)$$

y, por tanto, sus fases se relacionan como

$$\phi_{hkl} = \phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

☞ En lo sucesivo dejaremos de escribir la dependencia de $f_{a,j}$ con el módulo de los vectores de la red recíproca por simplicidad, salvo cuando sea necesario evitar confusiones.

Calculemos ahora las intensidades difractadas en las direcciones de los vectores \vec{G}_{hkl} y $-\vec{G}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, que son proporcionales a los factores de estructura correspondientes:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \mathbb{R}[F_{hkl}]^2 + \mathbb{I}[F_{hkl}]^2 \quad (5.42)$$

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \propto |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2 = \mathbb{R}[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}]^2 + \mathbb{I}[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}]^2$$

Pero, teniendo en cuenta (5.40) y (5.41)

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \propto \mathbb{R}[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}]^2 + \mathbb{I}[F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}]^2 = \mathbb{R}[F_{hkl}]^2 + \mathbb{I}[F_{hkl}]^2 \quad (5.43)$$

o bien, puesto que los factores de proporcionalidad que aparecen en (5.42) y (5.43) son los mismos,

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, \quad (5.44)$$

de modo que la intensidad difractada es la misma en direcciones opuestas del espacio recíproco. El resultado (5.44) constituye la *ley de Friedel*, que indica que el patrón de difracción de un cristal es invariante bajo inversiones. Es importante remarcar que al derivar este resultado no hemos considerado explícitamente la simetría de la red directa, de manera que la ley de Friedel es válida con independencia de que el cristal sea o no centrosimétrico.

☞ Al fin y al cabo, la red recíproca es siempre centrosimétrica, lo sea o no el cristal completo.

5.7.2. Determinación de la clase de Laue de un cristal

Consideremos ahora un cristal que contiene una operación de simetría descrita por el operador de Seitz $\{S/\vec{\tau}\}$, de manera que los puntos \vec{r} y

$$\vec{r}' = S\vec{r} + \vec{\tau} \quad (5.45)$$

son equivalentes. El factor de estructura en este sólido está dado por (5.31), donde la suma se extiende a todos los átomos de la celda unidad. En particular, podemos calcular el factor de estructura a partir de los puntos de la forma (5.45), en cuyo caso se tiene

$$\begin{aligned} F(\vec{G}_{hkl}) &= \sum_{j=1}^N f_{a,j} e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}'_j} = \sum_{j=1}^N f_{a,j} e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot (S\vec{r}_j + \vec{\tau})} = \\ &= e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{\tau}} \sum_{j=1}^N f_{a,j} e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot S\vec{r}_j} = F(\vec{G}_{hkl}S) e^{i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{\tau}}, \end{aligned} \quad (5.46)$$

donde la notación $F(\vec{G}_{hkl}S)$ se refiere al factor de estructura obtenido modificando el vector \vec{G}_{hkl} con la parte no traslacional de la operación de simetría. En forma polar,

$$|F(\vec{G}_{hkl})| = |F(\vec{G}_{hkl}S)| \quad (5.47)$$

$$\phi(\vec{G}_{hkl}) = \phi(\vec{G}_{hkl}S) + \vec{G}_{hkl} \cdot \vec{\tau} \quad (5.48)$$

Estas relaciones indican que las operaciones de simetría en un cristal no cambian el módulo del factor de estructura correspondiente a un vector \vec{G}_{hkl} dado, aunque sí su fase. Si la operación en cuestión es puntual, entonces la fase tampoco cambia.

Las condiciones (5.47) y (5.48) se pueden utilizar para identificar la clase de Laue a la que pertenece un cristal. Para ello hay que fijarse en los factores de estructura correspondientes a distintos vectores de la red recíproca. Por ejemplo, consideremos un cristal cuyo grupo espacial sea $P2$, del sistema monoclinico, de manera que las posiciones (x, y, z) y $(-x, y, -z)$ son simétricamente equivalentes. En tal caso:

$$\vec{G}_{hkl}S = \vec{G}_{hkl}S_{2||\vec{b}} = (hkl) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (\bar{h}k\bar{l}),$$

de manera que (5.47) y la ley de Friedel indican que en este cristal

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}k\bar{l}}| = |F_{h\bar{k}l}| = |F_{h\bar{k}\bar{l}}|, \quad (5.49)$$

☞ De hecho, (5.48) indica que las fases son también iguales, puesto que no existen operaciones no puntuales. Así pues, las igualdades (5.49) son ciertas para los factores de estructura completos.

en cuyo caso se dice que las reflexiones con índices (hkl) , $(\bar{h}k\bar{l})$, $(h\bar{k}l)$ y $(h\bar{k}\bar{l})$ son equivalentes por simetría. Si el grupo espacial es Pm (también del sistema monoclinico), entonces las posiciones equivalentes son (x, y, z) y $(x, -y, z)$; el razonamiento que hemos seguido antes lleva también a las igualdades (5.49), y se obtiene el mismo resultado para el grupo espacial $P2/m$, que es también del monoclinico. Así pues, las clases cristalinas $P2$, Pm y $P2/m$ poseen patrones de difracción con la simetría (5.49), que coincide con la de la clase de Laue $2/m$.

☞ Como vemos, los experimentos de difracción no permiten distinguir entre grupos puntuales que difieran entre sí en la presencia de un centro de inversión. Esto es consecuencia directa de la ley de Friedel.

☞ Este procedimiento se puede aplicar sistemáticamente al resto de grupos puntuales para obtener las once clases de Laue. Por ejemplo, es fácil verificar que las clases cristalinas $P222$, $Pmm2$ y $Pmmm$ tienen patrones de difracción con las simetrías

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}k\bar{l}}| = |F_{h\bar{k}l}| = |F_{h\bar{k}\bar{l}}|, \quad (5.50)$$

más las inversiones correspondientes, de acuerdo con la ley de Friedel. La simetría descrita por (5.50) corresponde a la de la clase de Laue mmm .

5.7.3. Extinciones sistemáticas

La presencia de ciertas operaciones de simetría en el grupo espacial de un cristal hace que los factores de estructura (5.31) se anulen sistemáticamente para algunas reflexiones. En ese caso no se observa intensidad difractada a lo largo de direcciones del espacio recíproco predichas por las ecuaciones de Laue. Estas *extinciones sistemáticas* surgen cuando se utilizan celdas múltiples para describir la red directa del cristal; en ese caso, las extinciones sistemáticas afectan a vectores \vec{G}_{hkl} distribuidos por todo el volumen del cristal. También surgen cuando existen operaciones de simetría no puntuales, aunque en ese caso las reflexiones ausentes están restringidas a un plano o a una dirección del espacio recíproco. Las extinciones sistemáticas permiten distinguir si una operación está o no presente en el grupo espacial del cristal y, por tanto, contribuyen a identificarlo.

Consideremos entonces una operación de simetría descrita por un operador de Seitz $\{S/\vec{\tau}\}$ y supongamos que, para una cierta reflexión (hkl) , la parte no traslacional del operador es tal que

$$\vec{G}_{hkl} = \vec{G}_{hkl}S \tag{5.51}$$

En este caso, la relación (5.46) lleva a que $F_{hkl} = 0$ (esto es, a que no hay intensidad difractada en esa dirección) a menos que

$$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{\tau} = 2\pi p, \tag{5.52}$$

donde p es un número entero. Así pues, las reflexiones (hkl) para las que se verifique (5.51) pero no (5.52) están *sistemáticamente ausentes* en el patrón de difracción del sólido.

Veamos cómo utilizar este resultado para identificar operaciones de simetría. Consideremos en primer lugar las extinciones debidas a la existencia de celdas múltiples. En estos casos, las operaciones de simetría que transforman los nudos de la celda primitiva (del mismo sistema cristalino) en la celda múltiple se pueden escribir como una parte no traslacional igual a la identidad más un vector de traslación que depende del tipo de celda múltiple en cuestión. Por ejemplo, para una celda tipo I este vector es

$$\vec{\tau} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

La operación identidad verifica (5.51) trivialmente. Por otra parte, la condición (5.52) implica que solo se observan las reflexiones (hkl) para las que

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) = 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) = 2\pi p$$

esto es, las reflexiones para las que

$$h + k + l = 2p$$

Alternativamente, el patrón de difracción de un cristal descrito por una celda múltiple tipo I carece de las reflexiones para las que

$$h + k + l = 2p + 1,$$

que es la *condición de extinción* para esta celda.

En una celda C , el vector de traslación es

$$\vec{\tau} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right),$$

y (5.52) lleva a que, en las reflexiones permitidas,

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}) = 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) = 2\pi p,$$

de modo que la condición de extinción es ahora

$$h + k = 2p + 1$$

En una celda tipo F , existen tres vectores de traslación:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_1 &= \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \\ \vec{\tau}_2 &= \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right) \\ \vec{\tau}_3 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \end{aligned}$$

y (5.52) se debe verificar para los tres vectores. Las reflexiones que aparecen en el diagrama de difracción en un cristal con celda tipo F verifican simultáneamente las condiciones:

$$\left. \begin{aligned} h + k &= 2n \\ h + l &= 2m \\ k + l &= 2p \end{aligned} \right\},$$

de forma que están extinguidas las reflexiones para las que (hkl) tengan distinta paridad.

☞ Esto es, (h, k, l) no son todos pares o todos impares.

Consideremos ahora las extinciones asociadas a operaciones no puntuales de simetría. Para un plano de deslizamiento a , que supondremos perpendicular al eje \vec{z} , la condición (5.51) para la parte no traslacional de la operación lleva a que

$$(hkl) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (hk\bar{l}) = (hkl),$$

de manera que las posibles reflexiones ausentes son necesariamente de la forma $(hk0)$. Por otra parte, la condición (5.52) obliga a que

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^*) \cdot \frac{1}{2}\vec{a} = 2\pi\frac{h}{2} = 2\pi p,$$

así que si esta operación está presente solo las reflexiones $(hk0)$ con h par son observadas. Alternativamente, las reflexiones $(hk0)$ con h impar están sistemáticamente ausentes del patrón de difracción.

Para un eje helicoidal 4_1 , que supondremos también paralelo al eje \vec{c} , la condición (5.51) es

$$(hkl) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (k\bar{h}l) = (hkl),$$

que obliga a que las reflexiones ausentes sean de la forma $(00l)$. Por otra parte, la condición (5.52) exige que en las condiciones $(00l)$ presentes se verifique

$$\frac{l}{4}\vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi\frac{l}{4} = 2\pi p,$$

con lo que la condición de extinción para esta operación es

$$l \neq 4p$$

El procedimiento se puede extender a todas las posibles celdas múltiples (incluidas las celdas A , B y R) y al resto de operaciones no puntuales de simetría. La tabla 5.1 recoge todas las condiciones de extinción sistemática.

5.7.4. Determinación del grupo espacial de simetría

Como veremos en el capítulo siguiente, la difracción de rayos X es una potente herramienta utilizada en la determinación de estructuras cristalinas, que consiste en identificar la posición de cada átomo de la unidad asimétrica de un cristal. En la resolución estructural, el paso previo es determinar el grupo espacial de simetría. A este respecto, la clase de Laue se puede determinar, como sabemos, identificando las reflexiones equivalentes por simetría. Por otra parte, el examen de las extinciones sistemáticas permite comprobar la existencia de determinadas operaciones no puntuales de simetría en el grupo espacial. De este modo se pueden identificar 58 grupos espaciales (con la única ambigüedad de contener o no un centro de inversión). Estos grupos están destacados en negrita en la tabla 3.7.

Elemento de simetría	Reflexión	Condición de extinción
Celda unidad	P	Ninguna
	I	$h + k + l = 2p + 1$
	A	$k + l = 2p + 1$
	B	$h + l = 2p + 1$
	C	$h + k = 2p + 1$
	F	h, k, l con distinta paridad
	R	$h - k + l \neq 3p$
Plano de deslizamiento (001)	a	$h = 2p + 1$
	b	$k = 2p + 1$
	n	$h + k = 2p + 1$
	d	$h + k \neq 4p$
Plano de deslizamiento (100)	b	$k = 2p + 1$
	c	$l = 2p + 1$
	n	$k + l = 2p + 1$
	d	$k + l \neq 4p$
Plano de deslizamiento (010)	a	$h = 2p + 1$
	c	$l = 2p + 1$
	n	$h + l = 2p + 1$
	d	$h + l \neq 4p$
Plano de deslizamiento (110)	b	$h = 2p + 1$
	c	$l = 2p + 1$
	n	$h + l = 2p + 1$
	d	$2h + l \neq 4p$
Eje helicoidal \vec{c}	$2_1, 4_2, 6_3$	$l = 2p + 1$
	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	$l \neq 3p$
	$4_1, 4_3$	$l \neq 4p$
	$6_1, 6_5$	$l \neq 6p$
Eje helicoidal \vec{a}	$2_1, 4_2$	$h = 2p + 1$
	$4_1, 4_3$	$h \neq 4p$
Eje helicoidal \vec{b}	$2_1, 4_2$	$k = 2p + 1$
	$4_1, 4_3$	$k \neq 4p$
Eje helicoidal [110]	2_1	$h = 2p + 1$

Tabla 5.1: Condiciones de extinción sistemática.

El resto de grupos espaciales se puede identificar en la mayor parte de los casos a partir del grupo puntual correspondiente, que se determina a partir de la forma que adoptan los tensores que describen propiedades físicas. Finalmente, los grupos centrosimétricos y acéntricos se pueden discriminar atendiendo a ciertas características de la distribución estadística de intensidades en los patrones de difracción.

5.8. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

La difracción de rayos X es, con diferencia, la más ampliamente utilizada en la caracterización de los sólidos cristalinos. No obstante, en algunas ocasiones se utilizan también técnicas de difracción de electrones y de neutrones, cuyas características comentaremos a continuación.

La difracción de electrones fue demostrada experimentalmente por Davisson y Germer en 1927 en un célebre experimento que, además de comprobar la doble naturaleza corpuscular y ondulatoria de los electrones, proporcionó una potente herramienta de caracterización estructural.

☞ La referencia completa es C. J. Davisson y L. H. Germer, “*Reflection of electrons by a crystal of nickel*”, Proc. Nat. Ac. Sci. USA **14**, 317-322 (1928).

Una diferencia fundamental entre la difracción de rayos X y la de electrones es que estos interactúan fuertemente con la materia, de forma que los haces de electrones son absorbidos con facilidad. Esto hace que la difracción de electrones solo pueda ser utilizada en el modo transmisión, en láminas muy delgadas del orden de 10^{-7} - 10^{-5} cm de grosor. El rango de energías utilizadas en difracción de electrones depende de la resolución que se desee obtener. La llamada *difracción de electrones de alta energía* (HEED, del inglés “*High Energy Electron Diffraction*”) utiliza haces de entre 50 y 120 keV de energía (que puede llegar incluso a 1 MeV en algunos microscopios electrónicos) y permite obtener longitudes de onda del orden de $\lambda = 0.05$ Å. Por otra parte, la *difracción de baja energía* (LEED, del inglés “*Low Energy Electron Diffraction*”) emplea potenciales del orden de 10-300 V y obtiene haces de $\lambda \approx 1 - 4$ Å.

En un sólido, la dispersión de los electrones por un átomo se produce debido a su interacción con el potencial electrostático atómico $\phi(\vec{r})$, que es la suma de los debidos al núcleo atómico y a la nube electrónica. La interacción con los núcleos atómicos es elástica. En efecto, dado que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, esta interacción no conlleva prácticamente pérdida de energía. La interacción con la nube electrónica, en cambio, dispersa inelásticamente los electrones incidentes, puesto que en este caso las masas de las partículas involucradas son similares.

☞ Cuando se observan en un microscopio, estos electrones son focalizados en puntos distintos y producen un efecto llamado aberración cromática por analogía con la aberración cromática óptica.

El potencial electrostático atómico $\phi(\vec{r})$ se relaciona con la densidad de carga mediante la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon} [\rho_n(\vec{r}) + \rho_e(\vec{r})],$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del sólido y $\rho_n(\vec{r})$ y $\rho_e(\vec{r})$ son las densidades de carga nuclear y electrónica, respectivamente. Puesto que los núcleos atómicos se pueden considerar puntuales a efectos de difracción, la función $\rho_n(\vec{r})$ se puede escribir como

$$\rho_n(\vec{r}) = Ze\delta(\vec{r}), \quad (5.53)$$

donde e es el valor absoluto de la carga del electrón. La transformada de Fourier de la densidad nuclear (5.53) es

$$\mathcal{F}[\rho_n(\vec{r})] = Ze \int \delta(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = Ze$$

☞ En realidad, la nube electrónica tiene un tamaño finito, lo que introduce una cierta componente geométrica en las amplitudes de dispersión de electrones (como en las de rayos X). No obstante, por simplicidad, se suele aceptar que las nubes electrónicas tienen simetría esférica.

Definamos el *factor atómico de dispersión de electrones*, por analogía con el caso de los rayos X, como la transformada de Fourier del potencial electrostático:

$$f_{ae}(q) = \int \phi(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r},$$

donde \vec{q} es el vector de dispersión de los electrones. Entonces

$$\phi(\vec{r}) = \int f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}, \quad (5.54)$$

de manera que sustituyendo (5.54) en la ecuación de Poisson resulta

$$\nabla^2 \left[\int f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \right] = -\frac{1}{\epsilon} [\rho_n(\vec{r}) + \rho_e(\vec{r})]$$

Por otra parte, las densidades de carga $\rho_n(\vec{r})$ y $\rho_e(\vec{r})$ se pueden calcular a partir de las transformadas inversas de Fourier del número atómico y del factor atómico de dispersión, respectivamente. Entonces:

$$\nabla^2 \left[\int f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \right] = -\frac{1}{\epsilon} \left[Ze \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} - e \int f_{aX}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \right] \quad (5.55)$$

Pero

$$\nabla^2 \left[\int f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} \right] = - \int q^2 f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q},$$

con lo que (5.55) se escribe

$$\int q^2 f_{ae}(q) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q} = \frac{1}{\epsilon} \int (Ze - e f_{aX}(q)) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q},$$

de donde

$$f_{ae}(q) = \frac{Ze - e f_{aX}(q)}{\epsilon q^2} = \frac{1}{16\pi^2} \frac{Ze - e f_{aX}(q)}{\epsilon \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}, \quad (5.56)$$

llamada *fórmula de Mott*. La fórmula de Mott relaciona los factores atómicos de dispersión de rayos X y de electrones. Según (5.22), la fórmula de Mott no permite calcular el factor atómico de dispersión de electrones para $\vec{q} = \vec{0}$, aunque en ese caso se puede utilizar la condición

$$f_{ae}(0) = \int \phi(\vec{r}) d\vec{r}$$

Con respecto a la difracción por un cristal, la discusión del apartado 5.6 sigue siendo válida para electrones. En particular, las ecuaciones de Laue determinan también las direcciones de los haces de electrones difractados. La principal diferencia con la difracción de rayos X está en la difracción de electrones de alta energía, en la que la longitud de onda es sensiblemente menor que los parámetros reticulares típicos. La curvatura de la esfera de Ewald en estos casos es mucho menor que la distancia típica entre planos de la red recíproca. A efectos prácticos, la esfera de Ewald se puede considerar entonces como un plano, y las direcciones de los haces difractados corresponden a todos los puntos que se encuentren, para las condiciones del experimento, en ese plano.

5.9. DIFRACCIÓN DE NEUTRONES

El neutrón es una partícula pesada eléctricamente neutra, con espín $\frac{1}{2}$ y momento magnético $\mu = 1.932\mu_N$, donde μ_N es el magnetón nuclear. Los experimentos de difracción de neutrones requieren haces de alta energía que se obtienen en reactores nucleares. Como veremos en el capítulo siguiente, estos producen neutrones rápidos cuya energía puede disminuir mediante colisiones en un medio llamado moderador (normalmente, agua pesada o grafito), tras las cuales el haz aparece normalmente termalizado (esto es, con una distribución maxwelliana de velocidades).

La interacción de los neutrones con la materia tiene dos componentes: la interacción nuclear con los núcleos atómicos y la interacción con los momentos magnéticos atómicos en átomos con capas electrónicas parcialmente llenas (como los metales de transición).

La interacción neutrón-núcleo está gobernada por las fuerzas nucleares, que son de muy corto alcance. Debido a que el tamaño del núcleo es del orden de 10^{-15} m (esto es, varios órdenes de magnitud menor que las longitudes de onda típicas de los neutrones), este se puede considerar puntual. El factor de dispersión de neutrones es entonces isótropo e independiente del factor $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Por convenio, se acepta que la amplitud de dispersión de neutrones (que tiene dimensiones de longitud y se mide en general en unidades de 10^{-12} cm) es positiva si existe un cambio de fase de π radianes entre las ondas incidente y dispersada.

Por otra parte, la interacción con los momentos magnéticos nucleares está gobernada por el momento angular I del núcleo atómico. En efecto, cuando un neutrón interactúa con un núcleo el momento angular neto del sistema núcleo + neutrón puede ser $J_+ = I + \frac{1}{2}$ [con degeneración $2(I + 1)$] o $J_- = I - \frac{1}{2}$ (con degeneración $2I$). En cada caso, el neutrón es dispersado de forma distinta. Si llamamos b_+ (b_-) a la amplitud de dispersión coherente de neutrones cuando el momento angular es J_+ (J_-), entonces la amplitud de dispersión neta se puede escribir como:

$$b = p_+ b_+ + p_- b_-,$$

donde p_+ y p_- son, respectivamente, las probabilidades de que el momento angular del sistema sea J_+ y J_- . Estas probabilidades son

$$p_+ = \frac{2(I + 1)}{2(2I + 1)} = \frac{I + 1}{2I + 1}$$

y

$$p_- = \frac{2I}{2(2I + 1)} = \frac{I}{2I + 1}$$

☞ Existe también una amplitud de dispersión incoherente, que no da lugar a máximos identificables pero que contribuye a un fondo de radiación.

6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES EN DIFRACTOMETRÍA

6.1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de difracción, en particular de rayos X y de neutrones, constituyen potentes herramientas de caracterización estructural de sólidos cristalinos. En efecto, en el capítulo anterior pusimos de manifiesto la relación que existe entre la intensidad de los haces de rayos X difractados y las posiciones de los átomos en la celda unidad del cristal. Para la difracción de neutrones se puede establecer una relación análoga.

Dependiendo del tipo de sistema en el que estemos interesados, y de la información relevante en cada caso, existen diversas técnicas de difracción de rayos X, electrones y neutrones. Los sistemas objeto de estudio pueden ser sólidos cristalinos, policristales o muestras en forma de polvo. Estos últimos son importantes en Química inorgánica y Farmacología, puesto que no siempre se dispone de muestras cristalinas de calidad y tamaño adecuados para realizar experimentos convencionales. Naturalmente, describir el formalismo de resolución de estructuras cristalinas, o de análisis cuantitativo de un sólido polifásico, está fuera del objeto de este libro. En este capítulo solo trataremos algunas técnicas experimentales en difracción de rayos X, y abordaremos brevemente las de electrones y neutrones.

6.2. GENERACIÓN DE RAYOS X

6.2.1. Generación de rayos X en fuentes convencionales

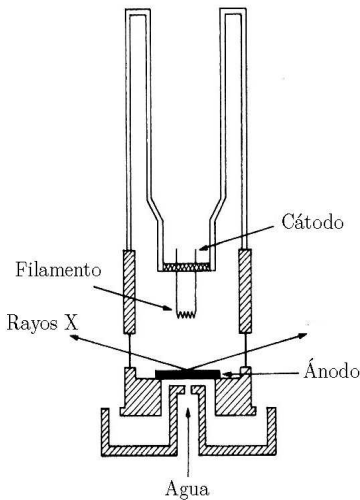


Figura 6.1: Esquema de un tubo de rayos X.

Las fuentes convencionales de rayos X son los llamados *tubos de rayos X*, cuya estructura se esquematiza en la figura 6.1. Estos tubos contienen un filamento delgado, que actúa como cátodo y que emite electrones por efecto termiónico cuando circula por él una corriente eléctrica suficientemente intensa. Estos electrones son acelerados por un alto voltaje hasta que inciden sobre un ánodo metálico. La generación de rayos X en este tipo de fuentes tiene lugar por dos mecanismos distintos. En primer lugar, la colisión con los átomos del ánodo metálico frena los electrones del haz incidente, lo que genera una radiación electromagnética de frecuencia en el rango de los rayos X. Este mecanismo se llama *frenado*, y da lugar a un espectro continuo llamado radiación

blanca o *radiación de frenado* (o, en ocasiones, “*brehmsstrahlung*”) del ánodo metálico utilizado. Si toda la energía transportada por un electrón se transforma en radiación, la energía máxima de los fotones generados es

$$E_{m\acute{a}x} = h\nu_{m\acute{a}x} = eV, \quad (6.1)$$

donde e es el valor absoluto de la carga del electrón, V el voltaje acelerador, $\nu_{m\acute{a}x}$ la frecuencia máxima de los fotones y h la constante de Planck. La longitud de onda mínima de los fotones del espectro de frenado del metal está dada entonces por

$$\lambda_{m\acute{i}n} = \frac{hc}{eV}, \quad (6.2)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío. De esta forma, la longitud de onda mínima generada en un tubo de rayos X es inversamente proporcional al potencial acelerador.

No toda la energía transportada por el haz de electrones se invierte en producir rayos X. Por ejemplo, el bombardeo por el haz de electrones aumenta la temperatura del ánodo, que debe ser refrigerado convenientemente (en general, por agua). Además, existen otros mecanismos de pérdida de energía, como las posibles ionizaciones del ánodo, colisiones múltiples, etc. Debido a estas pérdidas de energía, la longitud de onda mínima obtenida en un tubo

de rayos X es mayor que (6.2) en un factor aproximadamente igual a 1.5. La figura 6.2 esquematiza el espectro continuo de rayos X (en forma de curvas intensidad del haz frente a longitud de onda) para varios voltajes aceleradores. Para cada voltaje acelerador aparece, en efecto, una longitud de onda mínima y un máximo de intensidad. Tanto la longitud mínima como la correspondiente al máximo de intensidad disminuyen al aumentar el voltaje.

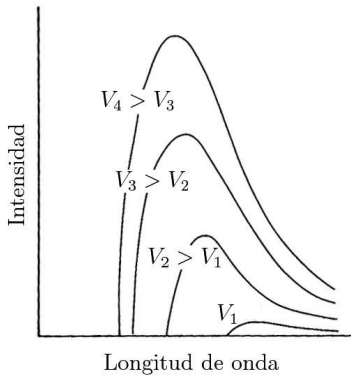


Figura 6.2: Espectros de radiación blanca en un tubo de rayos X para distintos voltajes.

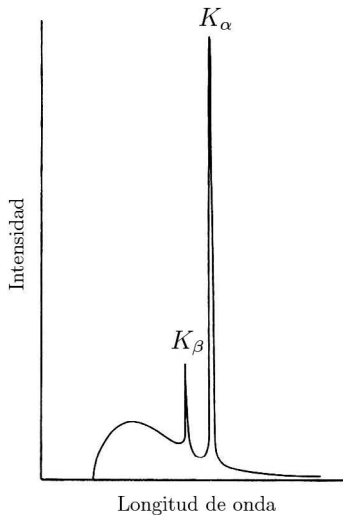


Figura 6.3: Esquema de un espectro característico de rayos X, superpuesto al de frenado.

Si el potencial acelerador es lo suficientemente intenso, aparece un segundo mecanismo de producción de rayos X, asociado a las transiciones entre orbitales atómicos que experimentan los electrones del ánodo metálico. En efecto, cuando son excitados por el haz incidente, estos electrones promocionan a niveles de mayor energía y, al desexcitarse, emiten fotones de frecuencia en el rango de los rayos X. Puesto que las energías de los orbitales atómicos del ánodo están cuantizadas, solo son posibles unas transiciones determinadas, así que el espectro de los rayos X generados mediante este segundo mecanismo es discreto. Las energías de los fotones emitidos son características del material que forma el ánodo; este espectro discreto se llama *espectro característico* del metal, y aparece superpuesto al espectro de frenado. Los haces producidos por el mecanismo de excitación son más intensos que los producidos por frenado, de manera que el espectro de rayos X generados en un tubo tiene la forma que se representa en la figura 6.3.

Las líneas del espectro característico se etiquetan mediante las letras K , L y M , que corresponden a las transiciones de orbitales de alta energía a los orbitales con $n = 1$ (orbitales K), $n = 2$ (orbitales L) o $n = 3$ (orbitales M). Además, si la transición tiene lugar entre dos orbitales adyacentes, la línea correspondiente se etiqueta mediante el

subíndice α ; si la transición tiene lugar entre dos orbitales separados por un tercero, la línea se etiqueta mediante el subíndice β . Es decir: la línea K_α corresponde a la transición $n = 2$ a $n = 1$; la línea K_β corresponde a la transición $n = 3$ a $n = 1$, y así sucesivamente. Las líneas más utilizadas en la difracción de rayos X son las líneas K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y del molibdeno ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) que son, en realidad, dobletes.

☞ De hecho, el orbital de número cuántico principal n es $2n^2$ veces degenerado, de manera que cada una de las líneas del espectro característico consta de varias líneas de longitudes de onda muy próximas entre sí. Estas longitudes solo se suelen discernir en algunos áodos.

Los tubos de rayos X convencionales presentan una serie de limitaciones. En primer lugar, la intensidad máxima que se puede alcanzar está limitada para evitar que el ánodo se caliente en exceso, lo que podría producir fallos de funcionamiento, o incluso su fusión. Por otra parte, la generación de rayos X en este tipo de tubos no es un proceso muy eficiente, y la mayor parte de la energía del haz de electrones incidente se pierde en forma de calor. Finalmente, existe una limitación adicional debido a que las longitudes de onda que se pueden generar son las características del metal usado como ánodo, lo que puede constituir una importante desventaja cuando se requieran longitudes de onda particulares para estudios específicos.

6.2.2. Radiación sincrotrón

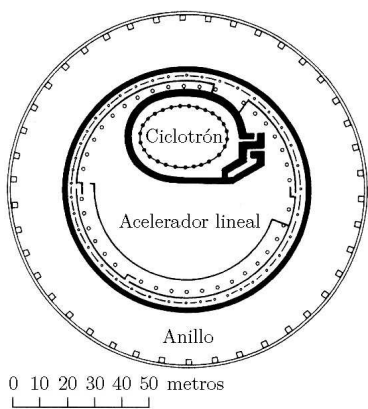


Figura 6.4: Representación de un sincrotrón.

Desde los años 80 han recibido un creciente auge los rayos X generados en un sincrotrón, que se llaman comúnmente *radiación sincrotrón* y resuelven algunas limitaciones de los tubos convencionales. La figura 6.4 representa el esquema de un sincrotrón. En él, un haz de electrones es acelerado por un acelerador lineal y, a continuación, por un ciclotrón (o similar) hasta adquirir una energía del orden de 1 GeV. En este momento penetran en el anillo del sincrotrón, de varias decenas de metros de radio. En el interior del anillo se crea un alto vacío para evitar colisiones del haz de electrones con otras partículas. Además, el sincrotrón dispone de una serie de imanes que generan un campo magnético intenso para confinar el haz de electrones en una órbita circular (o elíptica en algunos casos). Este campo magnético está diseñado de forma que los electrones del haz son continuamente acelerados en las direcciones radial (para mantener la trayectoria curva) y tangencial (para compensar las pérdidas por radiación), lo

que produce la emisión de fotones. Si la velocidad de los electrones es próxima a la de la luz, los fotones emitidos tienen frecuencias en el rango de los rayos X. La teoría de la relatividad especial demuestra que la potencia emitida en forma de radiación electromagnética por una partícula de carga q y masa en reposo m_0 moviéndose en una órbita circular es

$$P = \frac{2q^2c}{3R^2} \left(\frac{E}{m_0c^2} \right)^4, \quad (6.3)$$

donde E es la energía de la partícula y R el radio de su órbita. La radiación sincrotrón forma un espectro continuo de longitudes de onda; la longitud utilizada en un espectro de difracción se selecciona mediante el uso de un monocromador orientado convenientemente con respecto al haz, como veremos.

☞ La expresión (6.3) justifica por qué, en la práctica, solo se usan electrones (y positrones) para generar radiación sincrotrón. En efecto, para partículas más masivas el cociente $\frac{E}{m_0c^2}$ es muy pequeño, y la potencia irradiada también.

En este rango de velocidades la radiación sincrotrón está fuertemente distorsionada debido a efectos relativistas, y forma un cono estrecho paralelo a la velocidad instantánea de los electrones. La amplitud angular $\Delta\phi$ de este cono se relaciona con el cociente entre la energía de los electrones y su energía en reposo mediante

$$\phi \approx \frac{m_0c^2}{E}$$

Así pues, la aceleración de electrones en un sincrotrón produce un haz de radiación muy intenso (de hecho, órdenes de magnitud más intenso que los generados en los tubos convencionales de rayos X) y fuertemente focalizado en la dirección de movimiento de los electrones. De esta forma se resuelven las principales limitaciones que presenta la generación convencional de rayos X, porque se pueden obtener haces de alta intensidad en un rango relativamente amplio de longitudes de onda. Además, con relación a las fuentes convencionales, los haces de sincrotrón están altamente colimados, y están polarizados linealmente en el plano de la órbita de los electrones.

La principal limitación de estas fuentes es que el equipamiento asociado a ellas es complejo, muy costoso de construir y mantener. Esto hace que las fuentes de sincrotrón no sean construidas por laboratorios o instituciones individuales, sino por organismos de investigación a escala nacional o internacional. En Europa existen varios centros relevantes, como el BESSY II (en Berlín, Alemania), el DORIS III (en Hamburgo, Alemania), el DIAMOND (en Didcot, Reino Unido), el ELETTRA (en Trieste, Italia) o los sincrotrones LURE y SOLEIL (en Orsay, Francia), aunque el más comúnmente accesible en el ámbito de la Física de la materia condensada es el ESRF (del inglés “*European Synchrotron Radiation Facility*”) de Grenoble, Francia. En España se inauguró en 2010 el sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona), que permite realizar estudios de Ciencia de materiales, Cristalografía macromolecular o Física nuclear, entre otros.

6.3. ÓPTICA DE RAYOS X

El espectro de rayos X obtenido mediante tubos convencionales o mediante sincrotrón no puede ser utilizado directamente en experimentos de difracción. En efecto, la ley de Bragg indica que solo existe difracción de haces para ciertas combinaciones de longitud de onda y ángulo de difracción. En general, los experimentos de difracción se realizan para distintas orientaciones relativas del haz incidente y el cristal (esto es, para distintos valores del ángulo de difracción), pero con una longitud de onda fija. Puesto que en el espectro de rayos X la intensidad máxima corresponde a la línea característica K_α , esta suele ser la longitud de onda elegida. Además, el haz incidente debe estar colimado de manera que la dispersión angular sea lo más pequeña posible. Los dispositivos incorporados a una fuente de rayos X para optimizar los haces, generalmente filtros, monocromadores y colimadores, constituyen la componente óptica de la fuente.

6.3.1. Filtros de rayos X

Los filtros de rayos X son materiales que absorben selectivamente la parte del espectro de rayos X que no es útil, a la vez que permiten la transmisión de la mayor parte de los fotones con la longitud de onda deseada. La absorción de rayos X por un material sigue la llamada *ley de Lambert*, que se escribe como

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_m \rho x},$$

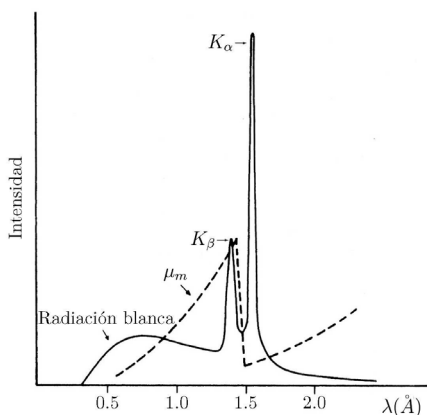


Figura 6.5: Variación del coeficiente de absorción másico con la longitud de onda y borde de absorción para el níquel (línea discontinua).

donde $I(x)$ es la intensidad medida cuando los rayos X han atravesado una distancia x en la muestra, I_0 es la intensidad del haz incidente, ρ es la densidad del material y μ_m , llamado *coeficiente de absorción másico*, es un parámetro característico del material que depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Los valores de μ_m para distintos materiales están tabulados, y su dependencia con la longitud de onda se representa con trazo discontinuo en la figura 6.5. En esta figura se muestra la función $\mu_m(\lambda)$ para el níquel, superpuesta con el espectro de rayos X obtenido en un tubo convencional con ánodo de cobre (línea continua). La curva $\mu_m(\lambda)$ tiene dos ramas continuas separadas por un salto abrupto llamado *borde de absorción*. En cada una de las ramas continuas, μ_m varía con la longitud de onda

aproximadamente como

$$\mu_m(\lambda) = kZ^3\lambda^3,$$

donde Z es el número atómico del elemento que forma el filtro y k es una constante. El borde de absorción, en general, no es único, y los filtros tienen una serie de bordes de absorción que aparecen a determinadas longitudes de onda. Estas longitudes de onda corresponden a los electrones que son excitados de sus niveles a otros de energía mayor. Así, cuando los fotones incidentes tienen exactamente esa longitud de onda tiene lugar una absorción resonante de radiación, acompañada de la fotoionización del filtro y de fluorescencia.

En general, la posición de los bordes de absorción se desplaza hacia la izquierda al aumentar el número atómico promedio del filtro. Si el filtro está formado por un único elemento, este se elige de manera que uno de sus bordes de absorción se encuentre entre las líneas K_α y K_β del espectro característico del metal que forma el ánodo. De este modo se puede eliminar la indeseable línea K_β sin afectar mucho la intensidad del pico K_α . Esta es la situación que se representa en la figura 6.5.

También en general, el número atómico del elemento utilizado como filtro debe ser una unidad menor que el del ánodo cuya línea K_β se quiere filtrar. Esta regla es cierta para $Z \leq 70$; en la figura 6.5, por ejemplo, el filtro de níquel ($Z = 28$) elimina la mayor parte de la línea K_β del cobre ($Z = 29$). Para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, los elementos con números atómicos $Z - 1$ y $Z - 2$ pueden ser utilizados para eliminar la línea K_β del elemento de número atómico Z . Así, tanto el niobio ($Z = 41$) como el zirconio ($Z = 40$) pueden filtrar la línea K_β del molibdeno ($Z = 42$).

Aunque la eficiencia de estos filtros no es del 100%, sí que permiten eliminar buena parte de la radiación de frenado, además de los picos no útiles del espectro característico. La porción de radiación de frenado que no se filtra constituye una pequeña fracción de la intensidad de la línea K_α , y puede ser tratada como un fondo de radiación.

6.3.2. Monocromadores

Una forma más efectiva de producir haces de rayos X con una distribución estrecha de longitudes de onda es utilizar un *monocromador*. Estos dispositivos permiten incluso separar el doblete de líneas K_{α_1} y K_{α_2} , lo que no se puede conseguir con filtros. La mayor parte de los difractómetros de última generación dispone al menos de dos juegos de monocromadores, llamados primario y secundario, que depuran muy eficazmente el espectro continuo de los rayos X.

Los monocromadores más sencillos están formados por un monocristal cuya orientación con respecto a la muestra puede ser ajustada con precisión. La ley de Bragg indica que, cuando una radiación policromática incide sobre un cristal, solo se observan haces difractados a ángulos de dispersión θ que dependen de cada longitud de onda. Así pues, fijar un ángulo θ equivale a escoger una longitud de onda particular del haz incidente.

Las características que debe tener un monocromador dependen del tipo de aplicación. En general, el cristal que lo forma debe ser mecánicamente resistente y estable bajo el haz de

radiación. Además, los planos del cristal monocromador deben tener un espaciado apropiado para permitir seleccionar la longitud de onda adecuada para valores razonables del ángulo θ . De hecho, este ángulo debe ser el mínimo posible, para reducir la pérdida de intensidad por polarización del haz.

6.3.3. Colimadores

Los *colimadores* son dispositivos cuya función es definir un haz estrecho de rayos X, esto es, un haz con la menor divergencia angular posible. En su versión más sencilla, que se representa en la figura 6.6, un colimador consta de un cilindro con dos aperturas s_1 y s_2 que permiten el paso del haz, y una tercera llamada guardia que, sin alterar el tamaño del haz definido por las otras dos, elimina la radiación dispersada por la apertura principal más alejada del foco de rayos X. Estas aperturas suelen ser circulares, aunque su forma puede variar.

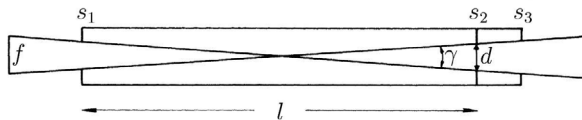


Figura 6.6: Esquema de un colimador de haces.

La divergencia angular γ del haz de rayos X a la salida de un colimador se puede estimar a partir del esquema de la figura 6.6. En efecto, si l es la distancia entre las dos aperturas principales y d es su diámetro, entonces

$$\tan \frac{\gamma}{2} = \frac{d}{l}$$

o bien, teniendo en cuenta que el ángulo γ es pequeño,

$$\tan \frac{\gamma}{2} \approx \frac{\gamma}{2},$$

de manera que

$$\gamma \approx 2 \frac{d}{l}$$

Valores típicos para d y l son 0.5 y 50 mm, respectivamente, de manera que $\gamma \approx 0.02$ rad.

6.4. TÉCNICAS DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X EN MONOCRISTALES

Cada una de las técnicas desarrolladas para obtener el patrón de difracción de un sólido está especialmente optimizada para un tipo de análisis particular. Exponer con detalle cada técnica está fuera de la intención de este libro. Aquí únicamente presentaremos algunas de

las más relevantes, poniendo de manifiesto sus características y sus condiciones óptimas de aplicabilidad.

Comencemos describiendo las técnicas de difracción en monocristales. La condición de difracción indica que solo existen haces difractados en las direcciones definidas por los nudos de la red recíproca del cristal (que tengan factores de estructura no nulos, naturalmente). En términos de la esfera de Ewald, la condición de difracción se satisface cuando un nudo de la red recíproca se apoya en su superficie. Si el experimento de difracción se realiza con una radiación monocromática de longitud de onda λ , entonces existe una única esfera de Ewald de radio $\frac{2\pi}{\lambda}$. En ese caso, la probabilidad de que un nudo de la red recíproca se apoye en la superficie de esta esfera es pequeña. Por otra parte, para obtener datos estructurales o composicionales acerca de un cristal se necesita disponer de todas las reflexiones posibles incluidas en la esfera límite. La razón se puede comprender a partir de la ecuación (5.16) del capítulo 5. En esta expresión, la intensidad del haz difractado en una cierta dirección \vec{G}_{hkl} se relaciona con las posiciones de los átomos en la celda unidad. Mediante un conjunto de factores de estructura suficientemente grande es posible plantear un sistema de ecuaciones no lineales que permitan calcular, en principio, las posiciones atómicas.

☞ Pese a que esto tiene sentido desde el punto de vista formal, la resolución de este sistema de ecuaciones es inviable en la práctica, como indicamos en 5.4.1 con relación al problema de las fases. Por eso es necesario desarrollar métodos alternativos para determinar las posiciones atómicas en la celda unidad. Este proceso constituye la *resolución estructural*, el paso previo para el estudio físico de los sólidos.

En un sentido amplio, existen dos formas de medir las intensidades difractadas dentro de la esfera límite, procedimiento llamado en este contexto “*barrido del espacio recíproco*”. La primera forma pasa por utilizar una radiación policromática, de manera que con una orientación fija del cristal se satisfaga la ley de Bragg para distintos valores del ángulo de difracción. En este caso existen varias esferas de Ewald de distintos radios, lo que aumenta la probabilidad de que los nudos de la red recíproca se apoyen en la superficie de alguna de ellas. Esta filosofía constituye el llamado *método de Laue*, y fue el empleado por este en su histórico experimento. Las aplicaciones del método de Laue con fuentes convencionales son escasas, debido sobre todo a que las intensidades generadas en los tubos de rayos X son pequeñas y a la dificultad que supone interpretar y analizar los datos experimentales. Su principal utilidad en difracción de rayos X aparece cuando se usa con radiación sincrotrón, sensiblemente más intensa. En estos casos, el método de Laue se aplica en el estudio de moléculas pequeñas y en Cristalografía macromolecular (de proteínas, por ejemplo).

☞ En cambio, el método de Laue es la técnica estándar de adquisición de datos experimentales en difracción de neutrones, como veremos más adelante.

La segunda forma se basa en utilizar una radiación monocromática y variar controladamente la orientación del cristal con respecto al haz incidente. En términos de la esfera de Ewald, este procedimiento equivale a mover los nudos de la red recíproca con respecto a esta,

y permite que muchos de estos nudos se apoyen alguna vez en la superficie de la esfera. Este método es, con diferencia, el más ampliamente utilizado en Cristalografía para la resolución de estructuras, porque el análisis de los resultados experimentales es más sencillo que en el caso anterior.

Las distintas técnicas y dispositivos de difracción de haces monocromáticos se distinguen entre sí, esencialmente, en el mecanismo de orientación del cristal y en el procedimiento utilizado para adquirir los datos experimentales. En la primera mitad del siglo XX, los haces difractados solo podían ser recogidos en placas o películas fotográficas, y todos los dispositivos de difracción se denominaban genéricamente *cámaras*. La ventaja de las cámaras es que permiten adquirir simultáneamente un gran número de reflexiones repartidas por un volumen grande del espacio recíproco. Su principal desventaja es que necesitan un procedimiento de extracción de intensidades integradas a partir de las imágenes recogidas. En general, esto se consigue mediante un algoritmo de barrido y de integración adecuado, que no suele ser sencillo.

El creciente desarrollo de métodos computacionales trajo consigo la posibilidad de orientar con precisión las muestras mediante un dispositivo mecánico controlado por ordenador y, con ello, el auge de los denominados *difractómetros*. Con respecto a las cámaras, la desventaja de los difractómetros es que no permiten explorar simultáneamente, sino punto a punto, el espacio recíproco. Su ventaja fundamental es que no requieren procedimientos de extracción de intensidades, puesto que estas se miden directamente.

6.4.1. *El método de cristal giratorio: cámara cilíndrica y cámara de Weissenberg*

El *método de cristal giratorio* constituyó durante años la técnica estándar para medir las intensidades difractadas por un cristal. Aunque no se suele usar mucho en la actualidad, conviene estudiar este método para comprender la filosofía de este tipo de procedimientos. La geometría más común para el método del cristal giratorio es la de la *cámara cilíndrica*, en la que la muestra se monta con uno de los ejes de su celda unidad sobre un eje rotatorio perpendicular al haz de rayos X incidente. En ese caso, existe una familia de planos reticulares del espacio recíproco que son perpendiculares al eje de rotación. La intersección de estos planos con la esfera de Ewald constituye un conjunto de circunferencias paralelas entre sí cuyo radio disminuye con la distancia al centro de esa esfera, como se indica en la figura 6.7a. En esta técnica el cristal gira en torno al eje de la cámara, de modo que cada vez que un nudo de la red recíproca interseca la esfera de Ewald se observa un haz difractado en la dirección del nudo en cuestión; esta situación se esquematiza en la figura 6.7b. Si se enrolla una película cilíndrica de radio r_f en torno a la muestra con su eje coincidente con el eje de giro, como en la figura 6.8, los puntos que definen estas circunferencias se recogen en la película y, al desenrollarse esta, forman líneas rectas paralelas que contienen las manchas de difracción. Por ejemplo, la figura 6.9 muestra un diagrama de cristal giratorio de una proteína. En esta figura está claro, además, que las líneas rectas recogidas en la película no son equidistantes.

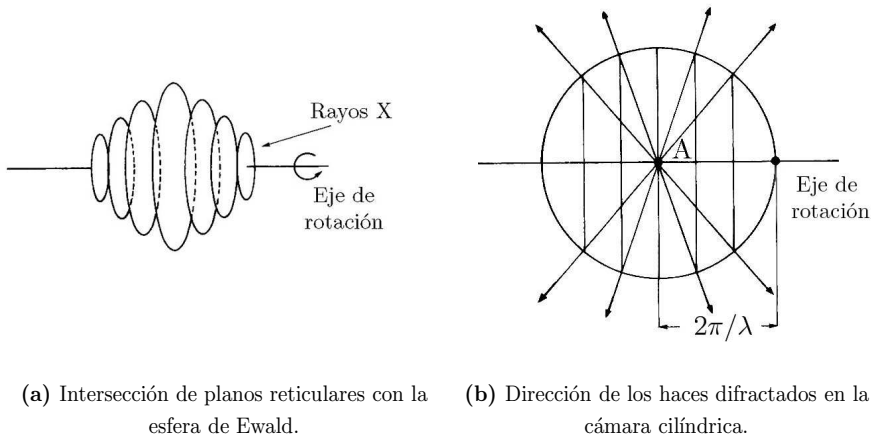


Figura 6.7: Construcción de Ewald para el método de cristal giratorio.

A partir de las fotografías obtenidas en una cámara cilíndrica se puede determinar el espaciado de la familia de planos del espacio recíproco que está difractando y, a partir de él, los parámetros reticulares del cristal. En efecto, consideremos la situación de la figura 6.8, donde d_f es la distancia medida sobre la película entre la línea correspondiente al n -ésimo plano de la familia y la línea central (o ecuador). Si α_f es el ángulo de emergencia del haz correspondiente medido sobre la línea central de la película, entonces

$$\tan \alpha_f = \frac{d_f}{r_f}$$

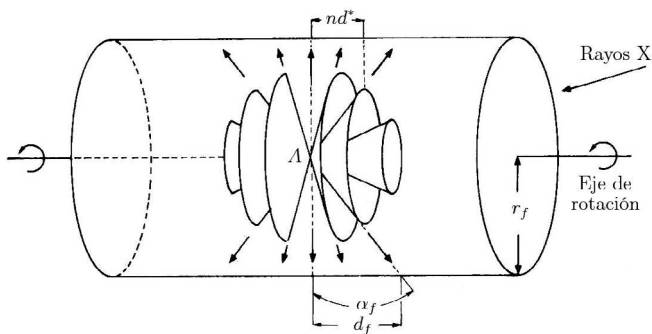


Figura 6.8: Geometría de la cámara de cristal giratorio

y, por otra parte,

$$\sin \alpha_f = \frac{nd_{uvw}^*}{\lambda}$$

donde d_{uvw}^* es el espaciado de la familia de planos del espacio recíproco perpendicular al haz incidente y $[uvw]$ son los índices de Miller de la dirección del haz incidente. De aquí,

$$d_{uvw}^* = \frac{2\pi}{n\lambda} \sin \alpha_f = \frac{2\pi}{n\lambda} \sin \left(\arctan \frac{d_f}{r_f} \right)$$

que, variando controladamente la orientación de la muestra, permite calcular el parámetro reticular en la dirección del eje de rotación.

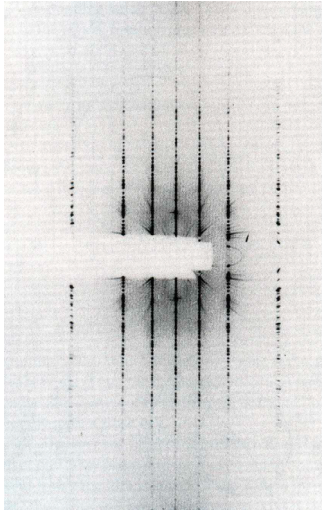


Figura 6.9: Diagrama de cristal giratorio de una proteína.

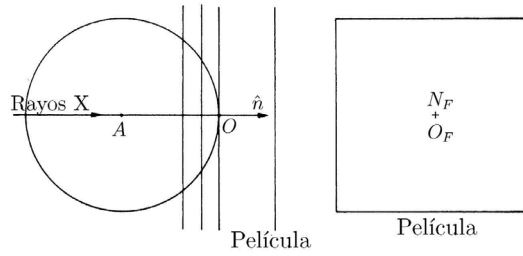
El método de la cámara rotatoria tiene la desventaja de que no permite obtener un mapa detallado del espacio recíproco. Esto se debe a que todos los nudos de la red recíproca contenidos en un plano son proyectados sobre la misma línea en la película fotográfica. Por tanto, al realizar el experimento de difracción se pierde la información sobre dos de los índices de estos puntos. Una modificación de la cámara rotatoria que resuelve este problema es la *cámara de Weissenberg*. En ella, la muestra se desplaza paralelamente al eje de rotación a la vez que rota. De este modo, los nudos de la red recíproca contenidos en un único plano que intersecan la esfera de Ewald en tiempos distintos dan lugar a haces que se proyectan en puntos distintos de la película, lo que evita el solapamiento de los nudos y permite medir independientemente cada reflexión.

6.4.2. La cámara de precesión

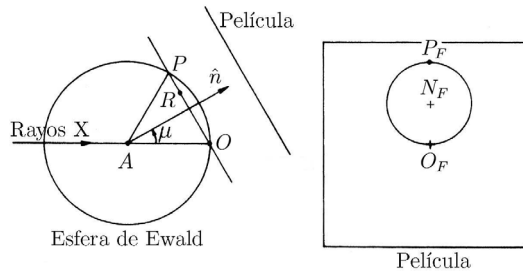
En la *cámara de precesión*, el cristal se orienta en primer lugar de manera que uno de los ejes de su celda unidad sea paralelo al haz incidente. De este modo existe una familia de planos del espacio recíproco perpendiculares a este haz. La figura 6.9a muestra esta situación, con un plano de la familia llamado plano de orden cero tangente a la esfera de Ewald en el punto O . En esta configuración, el vector normal a la familia de planos \hat{n} contiene al punto O , y las intersecciones de este vector normal y del haz incidente con la pantalla (puntos N_F y O_F , respectivamente) coinciden.

A continuación se gira el cristal, de forma que el vector normal a la familia de planos forma ahora un ángulo μ con él. Al mismo tiempo, la película se mueve paralelamente a la familia de planos, y a una distancia constante de esta. En este caso, que se representa en la fig. 6.9b, el plano del espacio recíproco que pasa por O ya no es tangente a la esfera

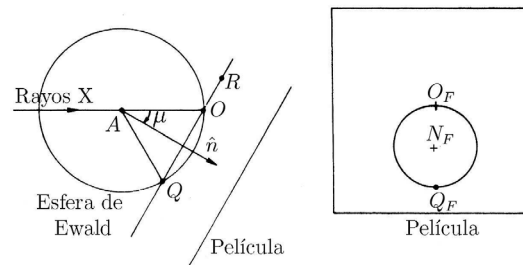
de Ewald; su intersección con esta es ahora una circunferencia. Todos los nudos del espacio recíproco contenidos en esta circunferencia (por ejemplo, el punto P en la figura 6.9b) dan lugar a haces difractados que se recogen en la película a lo largo de una línea que también es una circunferencia. Con esta nueva configuración, se gira el cristal y la película en la dirección del haz de rayos X incidente. Cuando el vector normal a la familia de planos ha recorrido un ángulo π con respecto a su posición original, la situación es la representada en la figura 6.9c, y el círculo se completa cuando se vuelve a tener la posición de la figura 6.9b.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.9: Disposición de los planos difractantes y de la esfera de Ewald en el método de la cámara de precesión.

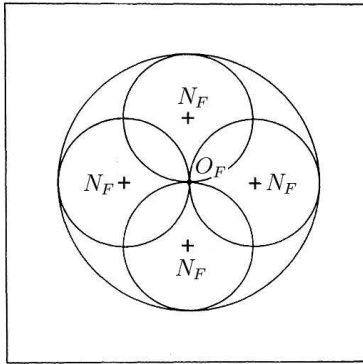


Figura 6.10: Proyecciones sobre la película de una cámara de precesión.

La figura 6.10 esquematiza la película fotográfica con las proyecciones de la intersección del plano difractante con la esfera de Ewald en cuatro situaciones. Las circunferencias superior e inferior corresponden, respectivamente, a las figuras 6.9b y 6.9c, mientras que las otras dos corresponden a posiciones en las que la proyección de la normal sobre el plano de la figura coincide con la dirección del haz incidente.

Cuando el cristal ha descrito una revolución completa en torno al haz, la intersección del plano de la red recíproca y la esfera de Ewald ha descrito una

circunferencia cuyo radio coincide con el diámetro de la intersección, y está dado por

$$R = \frac{4\pi \sin \mu}{\lambda}, \tag{6.4}$$

de manera que todos los nudos de los planos del espacio recíproco que se encuentren a una distancia igual a (6.4) han atravesado en algún momento la esfera de Ewald y, por tanto, dan lugar a haces difractados.

En las figuras 6.9b y 6.9c mostramos únicamente la precesión del plano de orden cero. En realidad existe toda una familia de planos que intersecan la esfera de Ewald, que generan un conjunto de círculos concéntricos de radios distintos cuando el sistema precesa. Para facilitar el análisis del diagrama se suele retener solo la traza del plano de orden cero. En general, las reflexiones de primer orden y superiores se filtran utilizando una pantalla metálica con una apertura anular que solo permite el paso del haz difractado que se quiere retener, como se indica en la figura 6.11. La distancia s de la pantalla metálica a la muestra depende del radio r_s del anillo de orden cero, naturalmente. De hecho, según la geometría de la figura 6.11, se verifica

$$s = r_s \cot \mu$$

Como la cámara giratoria, la de precesión también permite calcular de forma relativamente sencilla los parámetros reticulares a partir de los correspondientes en el espacio recíproco. En efecto, consideremos la situación de la figura 6.12. Sean a^* el parámetro reticular del espacio recíproco en una cierta dirección (en la figura, perpendicular al haz de rayos X) y df la distancia entre dos manchas contiguas en la película en la dirección de ese parámetro. Según el teorema de Tales, se verifica

$$\frac{a^*}{\frac{2\pi}{\lambda}} = \frac{df}{f},$$

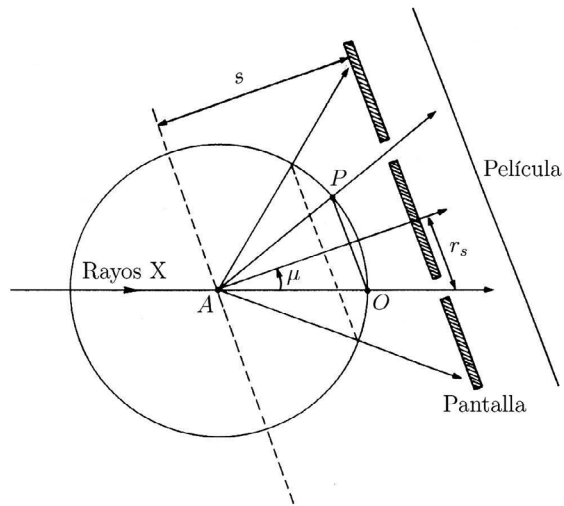


Figura 6.11: Filtro de reflexiones en la cámara de precisión.

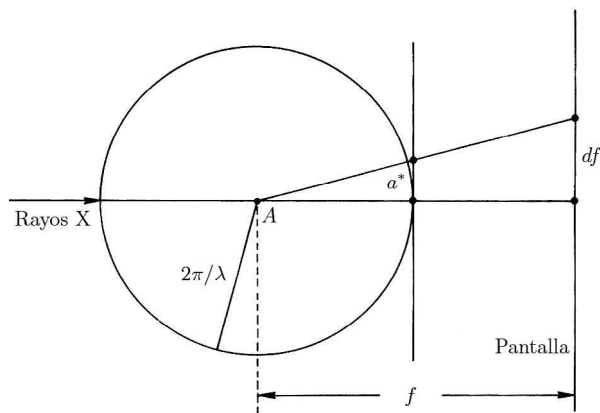


Figura 6.12: Esquema para el cálculo de los parámetros reticulares en la cámara de precisión.

donde f es la distancia de la muestra a la película. Entonces

$$a^* = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{df}{f},$$

que permite calcular el parámetro reticular correspondiente en el espacio directo si se conoce el sistema cristalino al que pertenece el cristal.

6.4.3. *Difractómetros de monocristal*

Una alternativa a las cámaras son los *difractómetros*, que tienen contadores de fotones en lugar de películas y en los que las intensidades difractadas se miden con mucha mayor precisión que en las cámaras. Sin embargo, como hemos dicho, no permiten medir simultáneamente todas las reflexiones, sino una a una, en un proceso que implica un cierto tiempo. Esta restricción no es muy importante en cristales estables, aunque sí puede serlo cuando existe daño por irradiación en el cristal. Pese a ello, los distintos tipos de difractómetros son los dispositivos más utilizados en la actualidad en estudios estructurales de sólidos cristalinos.

En esencia, un difractómetro consta de una fuente y un detector de rayos X, un goniómetro que orienta convenientemente el cristal y un ordenador que controla el movimiento del goniómetro y del detector y que, en ocasiones, realiza el análisis preliminar de los datos. En general, el contador de fotones es un escintilador o un contador proporcional, de manera que la señal detectada se ajusta a una distribución de Poisson. El ruido de fondo se minimiza en parte utilizando colimadores del haz incidente, o bien mediante rendijas colocadas delante de la ventana del contador.

Los difractómetros actuales utilizan la llamada *geometría ecuatorial*, en la que los haces difractados se miden en el plano definido por el haz incidente y el detector, como se indica en la figura 6.13. En ella, P representa un punto que verifica la condición de difracción, de manera que el haz difractado puede ser detectado porque está contenido en el plano ecuatorial. Mediante la orientación adecuada del cristal con respecto al haz incidente se consigue que la mayor parte de los nudos de la red recíproca intersequen la esfera de Ewald y, por

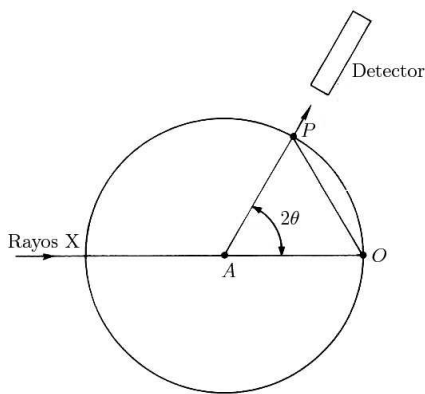


Figura 6.13: Esquema de la geometría ecuatorial en un difractómetro.

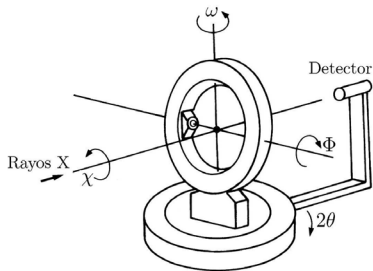
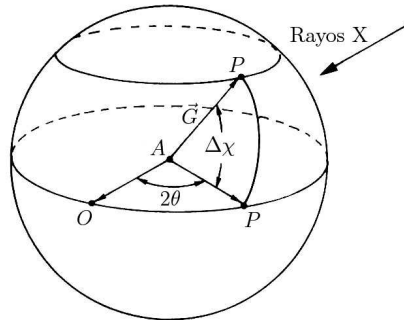


Figura 6.14: Esquema del difractómetro de cuatro círculos.

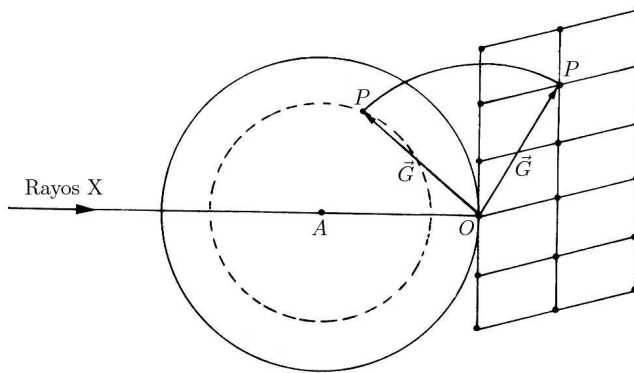
tanto, un barrido efectivo del espacio recíproco.

El sistema más utilizado es el *difractómetro de cuatro círculos*, que se representa en la figura 6.14. El círculo principal contiene la muestra y la cabeza goniométrica, y describe un ángulo χ en torno al haz incidente. El sistema tiene también un eje perpendicular al

plano ecuatorial y, por tanto, a los haces incidentes y difractado; la rotación del sistema en torno a este eje describe el ángulo ω . La rotación de la muestra en torno al eje a modo de huso describe el ángulo Φ , como en la cámara giratoria. Así pues, los cuatro giros del difractómetro son los correspondientes a los giros del cristal, χ y Φ , la rotación del sistema, ω , y la orientación del detector con respecto al haz incidente, 2θ .



(a) Representación en el espacio real.



(b) Representación en el espacio recíproco.

Figura 6.15: Descripción de los ángulos de orientación en un difractómetro de cuatro círculos.

En general, solo se necesitan dos giros, más la correcta orientación del detector, para que un nudo de la red recíproca interseque la esfera de Ewald en el plano ecuatorial del difractómetro. Por ejemplo, para $\chi = 0$ solo se necesita un cierto giro ω (o un cierto giro Φ), como se indica en la figura 6.15b, en la que se representa una proyección del sistema sobre el plano ecuatorial. Este movimiento produce un haz difractado, aunque este no se detecta porque no se encuentra contenido en el plano ecuatorial. El haz se puede restringir a este plano mediante un giro χ , como se indica en 6.15a, y disponiendo el detector a un ángulo 2θ adecuado. Sin embargo, el acceso a la dirección del haz difractado puede ser difícil debido

a interferencias con el resto de dispositivos presentes, a un alineamiento incorrecto de estos, etc. Por ese motivo se incluye un cuarto giro que permita una cierta acomodación en caso de dificultades de detección.

☞ En ocasiones, se utiliza también el *difractómetro de tres círculos* que carece del grado de libertad asociado al ángulo ω , de manera que el sistema está fijo con su plano χ perpendicular al haz incidente.

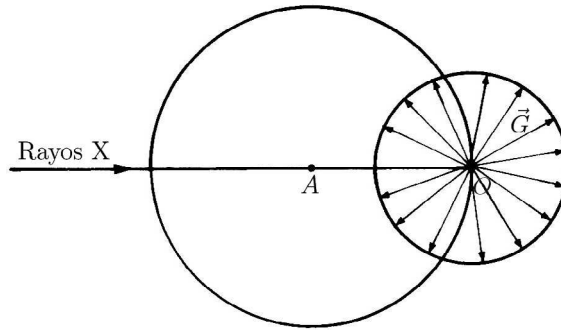
6.5. TÉCNICAS DE DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X EN POLICRISTALES

6.5.1. Características de la difracción de policristal

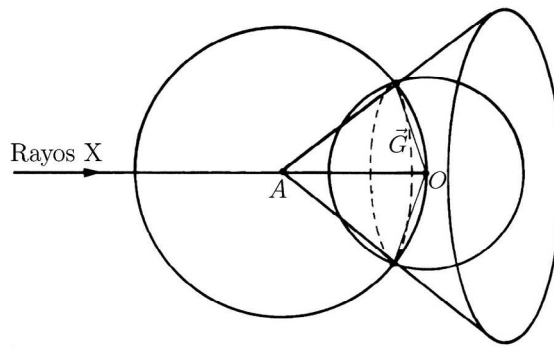
Para que la difracción de monocristal tenga éxito se necesitan cristales de calidad suficientemente alta y de tamaño adecuado. En muchas ocasiones, las sustancias sintéticas se obtienen en forma de polvo y no es posible disponer de monocristales del tamaño requerido para un estudio de difracción convencional. Otras veces la muestra en estudio es un policristal formado por granos de distintos tamaños que se ajustan a una cierta distribución. En ambos casos, además, las muestras pueden ser polifásicas, lo que supone un grado adicional de dificultad. Para tratar estas situaciones se han desarrollado técnicas alternativas de difracción de policristal (o de polvo). En un principio, estas técnicas se utilizaban con carácter descriptivo para identificar fases o para realizar análisis cuantitativos. En los últimos años, el avance de la informática y la disponibilidad de fuentes de rayos X más potentes han permitido desarrollar estrategias de resolución estructural basadas en difracción de polvo.

Un *policristal* (o un polvo de monocristal) está formado por un conjunto de pequeños monocristales, llamados granos o cristalitos, orientados aleatoriamente. Esta característica hace que la condición de difracción se verifique, aun con una radiación incidente monocromática y una orientación fija de la muestra, para distintos vectores de la red recíproca. Así pues, una diferencia esencial entre la difracción de policristal y la de monocristal es que, en la primera, los vectores de dispersión ya no constituyen un conjunto discreto (el correspondiente a la red recíproca), sino que se distribuyen con orientaciones prácticamente aleatorias con respecto al haz incidente. Podemos visualizar el proceso de difracción por un policristal utilizando un conjunto de esferas de radios G_{hkl} para todos los posibles índices (hkl) , concéntricas y centradas en el origen del espacio recíproco, como se indica en la figura 6.16a. Según la construcción de Ewald, se observan haces difractados cuando los vectores de dispersión coinciden con la intersección de la esfera de Ewald con estas esferas concéntricas. En este caso, la condición de difracción ya no se verifica para un único punto en la esfera de Ewald, sino para una serie de circunferencias sobre esa esfera. De hecho, estas circunferencias determinan unos conos concéntricos, los *conos de difracción*, cuyos ápices coinciden con la muestra. Toda la superficie de estos conos da lugar a haces difractados, como se indica en la figura 6.16b. Además, la intensidad difractada, que solo depende en general del módulo

de los vectores de la red recíproca, es la misma en cualquier sección que contenga al eje de cada cono.



(a) Esferas de Ewald en difracción de policristal. Por simplicidad, se representa solo una de las esferas, de radio G .



(b) Conos de difracción. Como antes, solo se representa un cono.

Figura 6.16: Representación de la difracción de policristal en el espacio recíproco.

Otra característica que define la difracción de policristal es que la intensidad difractada en una determinada dirección (en la superficie del cono de la figura 6.16b) puede provenir de más de un nudo de la red recíproca. Por ejemplo, la figura 6.17 esquematiza una situación en la que existen cuatro nudos de la red recíproca (N_1 , N_2 , N_3 y N_4) equidistantes del origen del espacio recíproco y que, por tanto, contribuyen a la intensidad difractada. Así pues, la intensidad puede aparecer amplificada en un factor que depende de la multiplicidad de planos equivalentes por simetría. Esta multiplicidad depende del grupo espacial de la sustancia.

Pese a estas diferencias, la difracción de policristal se puede estudiar formalmente como la de monocristal. Por ejemplo, es posible irradiar la muestra con radiación policromática

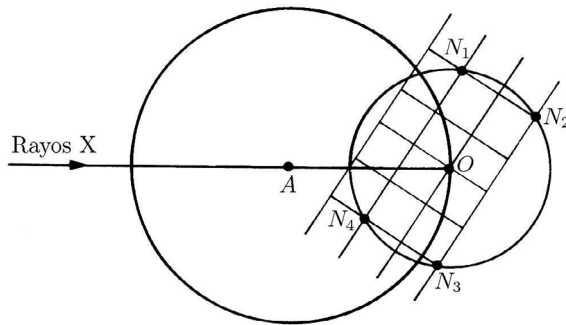


Figura 6.17: Superposición de reflexiones en difracción de polícrystal.

con longitudes de onda en un cierto rango, como en el método de Laue de la difracción de monocristal. En este caso existe una esfera de Ewald por cada longitud de onda incluida en el haz, y cada una de ellas produce un cono de difracción para un valor dado de G_{hkl} . En consecuencia, para un G_{hkl} dado existen haces difractados en distintas direcciones $\{2\theta_i\}$, cada uno de ellos con una longitud de onda distinta. Los métodos que utilizan un haz policromático y analizan la longitud de onda (o, de modo equivalente, la energía) de la radiación dispersada se llaman *métodos dispersivos en energía*. En general, el análisis de los resultados obtenidos mediante esta técnica es complejo.

Por el contrario, cuando se utiliza una radiación monocromática existe un único cono de difracción correspondiente a cada módulo G_{hkl} , y cada ángulo de Bragg corresponde unívocamente a uno de estos G_{hkl} . De esta forma se puede explorar una región apreciable del espacio recíproco, variando el ángulo de difracción en un rango adecuado. Las técnicas en las que se utiliza una radiación monocromática y se mide la intensidad difractada para distintos ángulos se denominan genéricamente *métodos dispersivos en ángulos*. Estos métodos son, con diferencia, los más utilizados en la caracterización estructural de sólidos cristalinos. De aquí en adelante nos restringiremos únicamente a ellos.

6.5.2. Cámaras de difracción de polícrystal: el método de Debye-Scherrer

Comencemos, como antes, describiendo las distintas cámaras de difracción. La manera más sencilla de obtener el patrón de difracción de un polícrystal con una cámara consiste en colocar la película en la dirección perpendicular al haz de rayos X incidente, y con la muestra situada entre ambos. Estos dispositivos se llaman *cámaras de transmisión* y, si bien permiten medir todo el círculo resultante de la intersección del cono de difracción con la esfera de Ewald, tienen la desventaja de que el ángulo de difracción 2θ está limitado. Típicamente, este ángulo suele ser de 45° en el mejor de los casos. La medición de ángulos altos se puede conseguir colocando la película también perpendicular al haz incidente pero entre este y la muestra. Este tipo de cámaras se llaman *de reflexión*. En ellas el problema es el inverso: los ángulos 2θ por debajo de un cierto valor no se pueden medir experimentalmente.

Como vemos, cada una de estas técnicas solo es útil cuando el ángulo de difracción pueda estar limitado a valores bien bajos o bien altos.

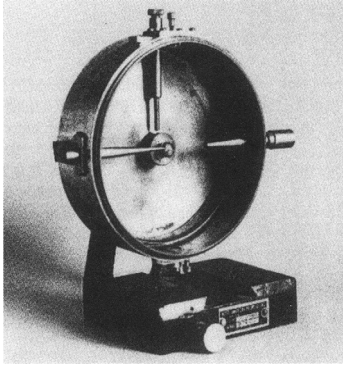


Figura 6.18: Cámara de Debye-Scherrer.

Un dispositivo que permite registrar el patrón de difracción de un policristal en un amplio rango de ángulos de difracción es la *cámara de Debye-Scherrer*. En esta cámara, la película es una tira rectangular enrollada en la superficie de un tambor cilíndrico en cuyo centro se coloca la muestra, como se indica en la figura 6.18. La cámara tiene también un colimador, que delimita la dirección del haz incidente, y una “trampa” en la dirección del haz transmitido. La intersección de los conos de difracción con la película da lugar entonces a una serie de anillos concéntricos

representados en la figura 6.19, cada uno de los cuales corresponde a una reflexión de Bragg particular.

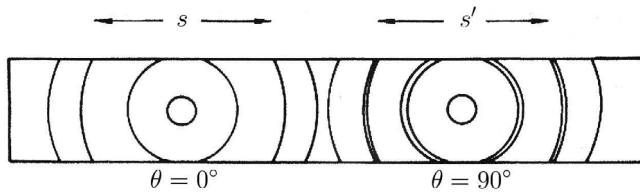


Figura 6.19: Anillos concéntricos característicos del método de Debye - Scherrer.

La película se puede colocar de forma que su extremo coincida con la dirección del haz incidente y abrir un agujero en la dirección del haz transmitido, o bien al contrario, en cuyo caso el agujero coincide con la dirección del haz incidente. Sin embargo, la forma tradicional de colocar la película corresponde al llamado *método de Straumanis*, en el que se abren dos agujeros en la película aproximadamente a un cuarto y tres cuartos de su longitud total. Los agujeros se hacen coincidir con la dirección de los haces incidente y transmitido. Esta geometría es la utilizada en el diagrama de la figura 6.19. La ventaja del método de Straumanis es que proporciona una calibración intrínseca de las posiciones angulares de los arcos que se forman sobre la película, que pueden ser traducidos a espaciados interplanares (y, por tanto, a índices de Miller) de forma relativamente sencilla. En efecto, si S es la distancia entre dos arcos asociados al mismo cono de difracción medida sobre la película cilíndrica, como en la figura 6.20, y R es el radio de la cámara, entonces

$$\frac{S}{2\pi R} = \frac{4\theta}{2\pi}, \tag{6.5}$$

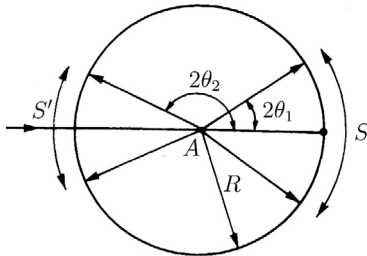


Figura 6.20: Esquema para calcular espaciados interplanares según el método de Straumanis.

donde θ es el ángulo de Bragg y 2θ el que forman los haces incidente y difractado. Según (6.5), si se escoge el radio de la cámara de manera que su valor sea un múltiplo entero de $\frac{180}{\pi}$, entonces existe una relación simple entre la distancia S y el ángulo de difracción medido en grados. En general, este radio se suele tomar igual a 57.29 mm o a 114.59 mm. Las cámaras de mayor radio son preferibles porque permiten resolver mejor el doblete K_{α_1} y K_{α_2} . Sin embargo, requieren mayores tiempos de exposición e implican mayores niveles

de fondo, puesto que los rayos X deben viajar una mayor distancia hasta producir una impresión en la película.

En la figura 6.19 se observa, en torno al agujero correspondiente al haz transmitido, que algunos anillos aparecen como dobletes en la película. Estos dobletes se deben a las contribuciones de las líneas K_{α_1} y K_{α_2} de los generadores convencionales, que no se pueden discriminar generalmente mediante filtros de rayos X pero que sí aparecen resueltas en difracción de policristal de alto ángulo. En efecto, diferenciando la ley de Bragg para $n = 1$ se tiene

$$2d_{hkl} \cos \theta d\theta = \lambda \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta = d\lambda,$$

esto es,

$$d\theta = \tan \theta \frac{d\lambda}{\lambda}, \tag{6.6}$$

que indica que, para una longitud de onda dada, la separación angular entre líneas obtenidas con distintas longitudes de onda aumenta con la tangente del ángulo de difracción.

☞ Por ejemplo, en el caso de un ánodo de cobre, en el que el doblete $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ está separado por 0.0038 Å, la separación angular entre arcos es $\Delta\theta = 0.0240^\circ$ para $\theta = 10^\circ$ y $\Delta\theta = 0.8009^\circ$ para $\theta = 80^\circ$. La presencia de dobletes determina así claramente cuál de los agujeros corresponde al haz transmitido.

☞ Además, (6.6) justifica por qué las cámaras de mayor radio permiten resolver mejor los dobletes. En efecto, cuanto mayor sea el valor $\Delta\theta$, mayor es también la separación ΔS de los arcos correspondientes en la película cilíndrica.

La ventaja fundamental de la cámara de Debye-Scherrer es que permite explorar un amplio rango de ángulos 2θ . Su principal desventaja es que no recoge todo el cono de difracción, sino solo una porción de este. Sin embargo, puesto que la intensidad difractada

es isótropa en la superficie del cono de difracción en la mayor parte de los casos (y, por tanto, solo suelen ser relevantes la posición de los arcos y sus intensidades relativas), esta limitación no suele ser muy severa.

6.5.3. Difractómetros de policristal

Como en difracción de monocristal, las distintas cámaras de policristal requieren utilizar películas más o menos sofisticadas. En la actualidad, estas cámaras han sido sustituidas mayoritariamente por *difractómetros de policristal* (o de polvo). Para obtener el patrón de difracción se sigue la misma estrategia que para los monocristales. En los difractómetros de policristal se mide la intensidad relativa de cada cono de difracción para cada posición angular. Este hecho constituye, como ya sabemos, la principal desventaja del difractómetro frente a la cámara convencional.

Puesto que en difracción de policristal el ángulo 2θ y la intensidad relativa del haz difractado se pueden medir en cualquier sección que contenga al eje del cono de difracción, el difractómetro de policristal es más sencillo que el de monocristal. En el primero, el detector está acoplado al brazo del goniómetro y se mueve simplemente en un círculo centrado en la muestra y restringido a un plano que contiene el haz incidente. El resultado es un perfil continuo de intensidad difractada en función del ángulo 2θ , como el de la figura 6.21. En esta figura, obtenida con la línea K_α del cobre, cada máximo representa la intensidad de un cono de difracción.

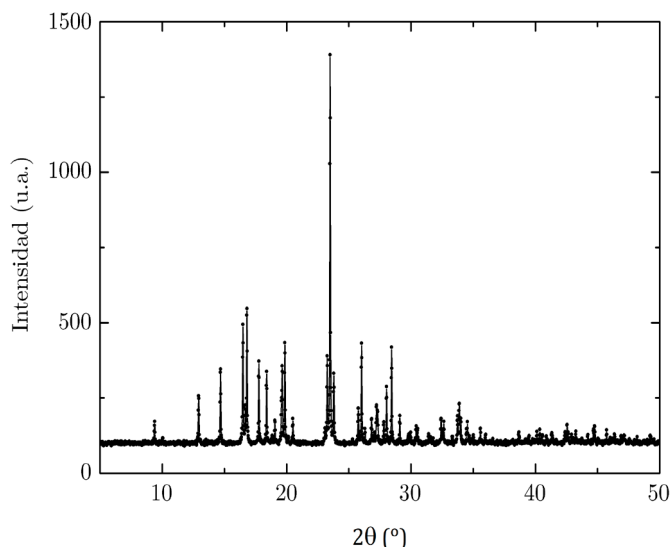


Figura 6.21: Diagrama de difracción de polvo de la cimetidina ($C_{10}H_{16}N_6S$).

6.6. DIFRACTOMETRÍA DE NEUTRONES

6.6.1. Generación de neutrones

Los haces de neutrones se generan en reacciones nucleares de fisión o mediante el bombardeo de núcleos atómicos por partículas pesadas, generalmente protones. El rango de energías y la distribución de velocidades de los haces producidos por estas dos fuentes son muy distintos, por lo que ambos tipos de haces se utilizan en aplicaciones particulares en Cristalografía. Un reactor nuclear produce un flujo continuo de neutrones térmicos durante su operación, y constituye por tanto una *fente estacionaria de neutrones*. Por su parte, el bombardeo de núcleos produce pulsos de neutrones, cuyas distribuciones de velocidad dependen de la frecuencia de las partículas incidentes. Las técnicas de difracción basadas en haces estacionarios son esencialmente análogas a las de rayos X, mientras que las basadas en pulsos requieren del llamado *análisis de tiempo de vuelo* (TOF, del inglés “*time of flight*”). Una característica de los haces de neutrones es que son mucho menos intensos que los haces de rayos X en general, porque los procesos de generación de estos haces son también menos eficientes.

Los reactores nucleares que producen haces de neutrones se basan en reacciones de fisión controlada, como los destinados a la producción de energía. Así, los núcleos fisibles de ^{235}U se hacen inestables cuando absorben un neutrón, y se fisionan en núclidos de menor número atómico liberando en promedio 2.5 neutrones rápidos en el proceso. De estos, 1.5 son reabsorbidos para mantener la reacción, de manera que cada evento de fisión produce en la práctica un único neutrón, con una energía del orden de 2 MeV. Para la mayor parte de las aplicaciones en Cristalografía se requieren neutrones con una energía muchísimo menor (aproximadamente 36 meV para una longitud de onda de 1.5 Å), así que los neutrones producidos en la fisión deben ser decelerados mediante colisiones inelásticas con elementos ligeros (típicamente hidrógeno, deuterio o berilio) que actúan como *moderadores* de la reacción. Los neutrones en equilibrio térmico con los moderadores y a temperatura próxima a la ambiental se llaman *neutrones térmicos*. Su distribución de velocidades es, en buena aproximación, maxwelliana. La energía mínima del haz termalizado $E_{\text{mín}}$ (correspondiente a la máxima longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$) depende de la temperatura del moderador. Si este se mantiene a temperaturas bajas mediante un baño frío (a temperaturas del orden de 20 K), entonces los neutrones tienen $E_{\text{mín}} \approx 7$ meV ($\lambda_{\text{máx}} \approx 3.5$ Å), y se llaman *neutrones fríos*. Por el contrario, si la temperatura a la que se mantienen los moderadores es alta (típicamente del orden de 2000 K), los neutrones generados tienen $E_{\text{mín}} \approx 700$ meV ($\lambda_{\text{máx}} \approx 0.5$ Å), y se llaman *neutrones calientes*.

Por otra parte, el bombardeo por partículas es un proceso estocástico que genera diversos residuos de desintegración de un núcleo de número atómico grande. Por ejemplo, el bombardeo de un núcleo de ^{238}U con protones de 1 GeV de energía hace que el núcleo se excite y se desintegre emitiendo protones, piones, muones, neutrinos y 25 neutrones. La mayor parte de estos tienen energías comparables a las de los neutrones térmicos producidos en reactores convencionales, pero otros, llamados *neutrones rápidos* o epitérmicos, retienen la mayor par-

te de la energía de los protones incidentes, que alcanza valores tan altos como 100 MeV. Este tipo de fuentes se denominan también *fuentes pulsadas*, debido a que los protones incidentes se producen en sincrotrones y, por tanto, se emiten en haces de aproximadamente 50 Hz de frecuencia.

6.6.2. Óptica de neutrones

Los haces de neutrones obtenidos por cualquiera de estos métodos se transforman en haces monocromáticos usando filtros o monocromadores, cuya acción ya conocemos. Los principales dispositivos ópticos utilizados en difracción de neutrones están diseñados para preservar el mayor número de neutrones del haz incidente, tanto si este es generado en reactores como por bombardeo de partículas. Estos dispositivos son los *espejos* y las *guías de neutrones*.

Como en la óptica visible, los espejos son dispositivos que reflejan los haces de neutrones. Para comprender su funcionamiento tengamos en cuenta que la dispersión de un neutrón por un núcleo atómico del espejo a una distancia r de él está descrita, en primera aproximación, por el potencial de Fermi

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b\delta(r), \quad (6.7)$$

donde M es la masa del neutrón y b es el parámetro de impacto de la colisión. El potencial medio al que está sometido el haz de neutrones se obtiene promediando (6.7), y está dado por

$$U = \frac{2\pi\hbar^2}{M} b\rho,$$

donde ρ es la densidad atómica. Si la energía cinética del neutrón incidente es menor que la energía potencial promedio, esto es, si

$$K = \frac{\hbar^2 \vec{k}_0^2}{2M} < U,$$

donde \vec{k}_0 es el vector de onda del neutrón incidente, entonces este no puede penetrar en el espejo y es completamente reflejado. El valor crítico del módulo del vector de onda incidente para el cual existe reflexión total del neutrón incidente es

$$k_c = 2\sqrt{\pi b\rho},$$

y el ángulo crítico de reflexión es entonces

$$\sin \theta_c = \frac{k_c}{k_0} = \lambda \sqrt{\frac{b\rho}{\pi}}$$

En general, los espejos de neutrones están formados por un sustrato vítreo recubierto con níquel natural o enriquecido con el isótopo ^{58}Ni , que es el dispersor de neutrones más efectivo. Para este elemento, un valor típico del ángulo crítico es

$$\theta_c = 0.12(^\circ/\text{Å})\lambda(\text{Å}),$$

Los espejos se distribuyen convenientemente en la trayectoria de los haces de forma que los divergentes puedan revertir al haz incidente, lo que mejora sensiblemente el rendimiento del proceso.

Las *guías de neutrones* son espejos curvados que pueden transportar neutrones térmicos o fríos a lo largo de grandes distancias con mínimas pérdidas, a la vez que eliminan los neutrones rápidos y la radiación γ .

6.6.3. Técnicas de tiempo de vuelo

La difracción de neutrones generados en fuentes pulsadas utiliza sobre todo técnicas de tiempo de vuelo en las que, fijo el ángulo de difracción por la posición del detector, se mide el tiempo de llegada de cada neutrón dispersado. Los neutrones en un pulso se generan simultáneamente, pero son dispersados por el cristal y detectados en tiempos distintos debido a que su velocidad no es uniforme. El tiempo de vuelo t_{hkl} de cada neutrón (esto es, el tiempo de detección de cada punto del patrón de difracción) está relacionado con el espaciado atómico de los planos dispersores mediante la ley de Bragg. En efecto,

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{h}{mv} \frac{1}{2 \sin \theta} = \frac{ht_{hkl}}{mL} \frac{1}{2 \sin \theta}, \quad (6.8)$$

donde v es la velocidad del neutrón y L es la distancia entre la fuente de neutrones y el detector.

Las técnicas de tiempo de vuelo presentan una serie de ventajas sobre la difracción convencional. Por ejemplo, (6.8) puede ser aplicada para la mayor parte de los neutrones que forman el haz incidente. Además, la técnica se puede mejorar utilizando cámaras ambientales, que trabajan en condiciones experimentales particulares (alta temperatura, alta presión, etc.). En la actualidad, existen muchas estrategias de resolución y/o refinamiento estructural en condiciones de tiempo de vuelo. En particular, el conocido *método de Rietveld* fue diseñado originalmente para el tratamiento de patrones de difracción de neutrones en estas condiciones.

6.7. DIFRACTOMETRÍA DE ELECTRONES

Las técnicas de difracción de electrones son muy distintas de las de rayos X y neutrones, tanto en formalismo como en su aspecto técnico. Esta difracción no se suele utilizar para resolver estructuras cristalinas, debido a que la intensidad de los haces difractados no está tan íntimamente relacionada con las posiciones atómicas como en los dos primeros casos.

Las particularidades de la difracción de electrones están asociadas a dos factores. En primer lugar, los electrones son partículas cargadas que interactúan fuertemente con la materia. La longitud de penetración de un haz de electrones es, por tanto, pequeña. Debido a la fuerte absorción de los electrones, los haces utilizados en difracción tienen en general energías mayores, y longitudes de onda menores, que las de los rayos X. Por ejemplo, un haz

de 1 MeV de energía (típica en los microscopios electrónicos) tiene una longitud de onda de $\lambda = 0.0035 \text{ \AA}$. Este hecho hace que en la ley de Bragg el ángulo de difracción sea también pequeño para una familia de planos dada, de modo que, formalmente, es

$$\sin \theta \approx \theta,$$

en cuyo caso la ley de Bragg se escribe

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

Por otra parte, la fuerte absorción que hemos mencionado obliga a que las muestras para difracción de electrones sean muy delgadas, con grosores del orden de algunos angstroms. A efectos prácticos se puede considerar entonces que las muestras de difracción de electrones son sólidos bidimensionales. Según vimos en el capítulo 2, un sólido de estas características tiene una red recíproca infinita en la que los nudos se alargan en la dirección perpendicular a la del cristal en el espacio real. Además, el radio de la esfera de Ewald se hace arbitrariamente grande en el límite $\lambda \rightarrow 0$, de manera que esta tiende a un plano. Así pues, la condición de difracción se verifica cuando la esfera (plano) de Ewald interseca un nudo del espacio recíproco del cristal. En tal caso, aparecen haces dispersados en todo el plano de Ewald que corresponde, de hecho, a una sección del espacio recíproco perpendicular al haz de electrones. Así pues, la segunda característica de la difracción de electrones es que genera un “mapeado” de secciones del espacio recíproco.

En términos generales, la difracción de electrones aparece asociada al microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés “*Transmission Electron Microscopy*”). En este, los electrones son generados por emisión termoiónica en un filamento (generalmente de LaB_6) y, a continuación, se aceleran en un tubo (la columna del microscopio) hasta incidir en una muestra delgada preparada convenientemente. Parte del haz incidente se transmite a través de la muestra mientras que, para una orientación dada de esta, aparecen haces difractados en determinadas direcciones.

7. ENLACE CRISTALINO

7.1. INTRODUCCIÓN

La estructura de los sólidos cristalinos se debe a las interacciones de enlace que mantienen unidos a sus constituyentes atómicos. Es interesante entonces estudiar este tipo de interacciones así como su correlación con la estructura a escala atómica y, por tanto, con el comportamiento macroscópico de los sólidos.

En este sentido hay que distinguir en primer lugar entre los conceptos de *enlace cristalino* y de *enlace intramolecular*. En la Física de los sólidos se consideran únicamente las interacciones entre constituyentes del sólido, sean estos átomos o moléculas neutras (como en cristales moleculares, covalentes o metálicos) o iones (como en los iónicos), sin tener en cuenta la estructura de estos constituyentes y el enlace que los mantiene ligados.

☞ A veces, los enlaces intramoleculares y el cristalino en un sólido se establecen por un mecanismo similar. Sin embargo, la descripción del enlace intramolecular está fuera del objeto de este libro.

Todos los enlaces en los sólidos se forman debido al balance entre interacciones atractivas y repulsivas. En efecto, que dos constituyentes (supongamos para fijar ideas que son átomos) formen enlace requiere que exista una cierta interacción atractiva entre ellos, que hace que los átomos tiendan a acercarse entre sí. En general, la interacción atractiva tiene carácter electrostático y determina el tipo de enlace característico del sólido.

☞ Las fuerzas magnéticas tienen un efecto muy débil en el enlace en condiciones normales, y las gravitatorias son completamente despreciables.

Pero la interacción atractiva no es la única que interviene en la formación del enlace. De hecho, si solo existiese este tipo de interacción se produciría el colapso del sólido. Además de la atractiva existe una interacción repulsiva entre los átomos que, como veremos, se debe al principio de exclusión de Pauli. Esta contribución es universal, lo que justifica que los

distintos tipos de enlace se diferencien esencialmente en la componente atractiva, y de corto alcance. El balance entre las componentes atractiva y repulsiva hace que los constituyentes se sitúen a determinadas distancias (llamadas *distancias de enlace*) y formando determinados ángulos, que dan lugar a la estructura de equilibrio del sólido.

Otra característica del enlace cristalino es que suele estar asociado a los electrones de los constituyentes del sólido, sobre todo a los más externos. Los núcleos atómicos y los electrones en capas internas no desempeñan un papel importante. Por este motivo, el conjunto núcleo atómico + electrones internos (que se denomina “*core*” en el contexto de la Física atómica y “*partícula reticular*” en el de la Física del estado sólido) se suele considerar como un todo unitario descrito por la Mecánica Clásica. Esto hace que en el estado fundamental del sólido las partículas reticulares puedan ser totalmente localizadas con energía cinética cero en los nudos de la red.

Debemos mencionar por último que los distintos tipos de enlace cristalino que describiremos aquí no se dan en sentido estricto en los sólidos reales. El enlace cristalino tiene en realidad carácter mixto. Así, los sólidos caracterizados por un enlace iónico presentan también un cierto grado de covalencia, que aumenta con la carga efectiva de los iones; lo mismo ocurre en los metales. Además, las interacciones de van der Waals están siempre presentes en los sólidos reales. En lo sucesivo ignoraremos estos efectos para mantener la discusión lo más sencilla posible.

7.2. ENERGÍA DE COHESIÓN

Se llama *energía de cohesión* a la que hay que suministrar a un cristal para separar sus componentes atómicos con la configuración electrónica del estado fundamental a distancia infinita. Debido a que el sólido es más estable que el conjunto de sus constituyentes aislados, la energía de cohesión es negativa, y sus valores absolutos oscilan entre 0.1 eV en sólidos moleculares (cuyo enlace es débil, como veremos) y decenas de electronvoltios en algunos cristales iónicos o covalentes. La tabla 7.1 recoge valores de la energía de cohesión para distintos elementos químicos. En esta tabla se observa cómo cambia el valor de la energía de cohesión entre columnas de la tabla periódica. Los cristales covalentes (C, Si o N) tienen un enlace intenso, y sus energías de cohesión son muy altas. Los metales tienen un tipo de enlace distinto, y sus energías de cohesión son moderadas (salvo los metales de transición, que están más fuertemente ligados que los alcalinos o los alcalinotérreos). Finalmente, los cristales de los gases nobles tienen enlaces débiles y, por tanto, sus energías de cohesión son muy inferiores a las de los demás elementos.

☞ En cristales iónicos se utiliza normalmente el concepto de *energía reticular*, definida como la energía que se debe suministrar al cristal para separarlo en sus iones constituyentes aislados y con idéntica configuración electrónica. La energía reticular difiere de la energía de cohesión en los potenciales de ionización correspondientes.

Como hemos dicho, al calcular energías de cohesión se suele suponer que las partículas reticulares permanecen estáticas en sus posiciones de equilibrio. Esto no es cierto en rigor,

Alcalinos		Alcalino-térreos		Metales de transición		Halógenos		Gases nobles		No metales	
Li	1.63	Be	3.32	Fe	4.28	F	0.84	Ne	0.02	C	7.37
Na	1.11	Mg	1.51	Ag	2.95	Cl	1.40	Ar	0.08	Si	4.63
K	0.93	Ca	1.84	Au	3.81	Br	1.22	Xe	0.12	N	4.92
Rb	0.85	Sr	1.72	Pt	5.84	I	1.11	Kr	0.16	O	2.60
Cs	0.80	Ba	1.90	Zn	1.35			Rn	0.20	Te	2.19
		Ra	1.66	Hg	0.67						
				Mo	6.82						
				Os	8.17						
				W	8.90						

Tabla 7.1: Valor absoluto de la energía de cohesión (en eV/átomo) de distintos elementos.

puesto que un conjunto de partículas en reposo violaría el principio de incertidumbre. En realidad, las partículas reticulares ocupan una región del espacio definida salvo una cierta incertidumbre (que supondremos lineal) Δx . La incertidumbre en su cantidad de movimiento es entonces del orden de $\frac{h}{\Delta x}$, y, por tanto, la de su energía cinética es del orden de $\frac{h^2}{M(\Delta x)^2}$, donde M es la masa reducida del átomo. Este valor se llama *energía del punto cero*, y su contribución a la energía total del sólido debe ser tomada en cuenta. Por tanto la energía de cohesión se debe definir en sentido estricto como la disminución en la energía potencial causada por el enlace menos esta energía cinética adicional. No obstante, esta contribución es tanto menor cuanto mayor es la masa del átomo. Salvo en el caso de cristales de los gases nobles más ligeros los errores introducidos al ignorar su efecto son inferiores al 1 %, por lo que no se suele tener en cuenta.

7.3. REPULSIÓN DE BORN

Comencemos a estudiar la cohesión de los sólidos calculando la componente repulsiva de la interacción de enlace. Para ello consideremos el proceso ideal de formación de un enlace entre dos constituyentes del sólido (de nuevo supondremos que son átomos, por simplicidad) que se acercan desde una distancia de separación infinita. Conforme disminuye la distancia entre los átomos aumenta el solapamiento entre las funciones de onda de sus electrones. Pero el principio de exclusión de Pauli impide que dos electrones se puedan encontrar en el mismo estado; es decir, las funciones de onda de estos electrones no pueden tener un solapamiento arbitrariamente grande. En consecuencia, cuando los átomos del sólido se acercan, algunos de los electrones implicados en el enlace promocionan a niveles de mayor energía, lo que puede estar acompañado de una reorientación de sus espines. Esto aumenta la energía del

sistema, lo que equivale a una interacción repulsiva a distancias cortas llamada *repulsión de Born*. Aunque aquí hemos considerado el enlace entre dos átomos, la repulsión de Born es universal, y está presente en todos los sólidos con independencia de la naturaleza de sus constituyentes. Los distintos tipos de enlace surgen entonces como consecuencia de los diferentes tipos de interacción atractiva que pueden darse.

La repulsión de Born es especialmente importante en cristales de los gases nobles donde, debido a su estructura de niveles completos, existe un ancho intervalo de energías entre los últimos niveles ocupados y los primeros desocupados. También es importante en cristales iónicos, cuyos constituyentes (iones) tienen la misma configuración de capas cerradas de los gases nobles.

En 1918, Max Born y Alfred Landé demostraron que la energía de repulsión asociada al solapamiento de las funciones de onda electrónicas se puede escribir en primera aproximación como

$$U_{rep} = \frac{B}{r^n}, \quad (7.1)$$

donde B es una constante positiva y n , llamado *coeficiente de repulsión de Born*, es un número entero tal que $n \leq 12$ que depende de la naturaleza de los iones. Este *potencial de Born-Landé* decrece rápidamente con la distancia. Una forma alternativa de (7.1) es el *potencial de Born-Mayer*

$$U_{rep} = \lambda e^{-r/\rho},$$

donde λ es una constante que mide la intensidad de la interacción y ρ es un parámetro que mide su alcance. Ambos potenciales dan predicciones cuantitativas de similar calidad, aunque ninguno de ellos describe de forma correcta el complicado proceso cuántico de la repulsión de Born. En este capítulo utilizaremos uno u otro indistintamente para simplificar los cálculos en la medida de lo posible.

7.4. INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS-LONDON: CRISTALES MOLECULARES

El primer tipo de enlace cristalino que consideraremos es el *enlace molecular*, característico de los gases nobles y de sólidos formados por moléculas neutras ligadas internamente por enlaces intensos (por ejemplo, H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 , F_2 , Br_2 , I_2 , y la mayor parte de las moléculas orgánicas). Los constituyentes del cristal tienen altas energías de ionización en ambos casos. En lo sucesivo nos referiremos por simplicidad a los cristales de gases nobles, cuyas nubes de carga electrónica son similares a las de los átomos aislados.

☞ Excluimos todos los isótopos del helio por el papel que desempeñan los efectos cuánticos en este elemento. En particular, ningún isótopo del helio es sólido a presión atmosférica: se necesitan 25 atm para solidificar el 4He , y 33 atm para el 3He .

Los cristales de los gases nobles son aislantes térmicos y eléctricos, transparentes y tienen temperaturas de fusión bajas. Las capas electrónicas externas de los átomos aislados están

completamente llenas, y la distribución de carga electrónica tiene simetría esférica. En el cristal, los átomos se disponen formando estructuras cúbicas compactas; todos los cristales de los gases nobles, excepto el ^3He y el ^4He , tienen estructura *fcc* con base monoatómica. En la tabla 7.2 se resumen algunas propiedades físicas de estos cristales.

r_0 (Å)	U_{coh} (eV/átomo)	T_f (K)	Parámetros del potencial	
			ϵ ($\cdot 10^{-3}$ eV)	σ (Å)
He	Líquido a presión nula		0.08	2.56
Ne	3.13	-0.02	24	3.13
Ar	3.76	-0.08	84	10.44
Kr	4.01	-0.12	117	14.06
Xe	4.35	-0.17	161	20.00

Tabla 7.2: Algunas propiedades físicas de cristales de los gases nobles.

Debido a la alta simetría de las distribuciones de carga eléctrica en los gases nobles, la cohesión en los cristales de estos elementos se debe a la inducción de dipolos eléctricos. La interacción entre ellos (llamada *interacción de van der Waals-London*) da lugar al enlace molecular. Consideremos para fijar ideas dos átomos de un gas noble situados a una distancia R que sea grande en comparación con los radios atómicos. Si las distribuciones de carga en los dos átomos fuesen rígidas la interacción entre ambos sería nula, debido a que el potencial electrostático de una distribución esférica de carga electrónica se apantalla completamente con el potencial electrostático del núcleo. En tal caso, los átomos de cristales inertes no podrían ser atraídos mutuamente y, por tanto, no existirían estas sustancias en estado sólido.

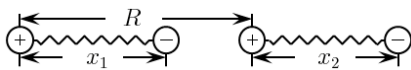


Figura 7.1: Esquema de los dipolos inducidos en cristales de gases nobles.

Pero las distribuciones atómicas de carga no son rígidas, y en un átomo se puede inducir un cierto momento dipolar eléctrico si cerca de él existe otro átomo; en este segundo átomo, el primero también induce un momento dipolar eléctrico, naturalmente. Ambos momentos eléctricos cambian el potencial

electrostático produciendo una atracción entre los átomos. Esta *interacción dipolo inducido-dipolo inducido* se puede modelar aceptando que cada átomo se comporta como un oscilador armónico lineal formado por dos partículas de cargas $+q$ y $-q$ y separadas una determinada distancia x_i que oscilan en la dirección del eje OX , como se representa en la figura 7.1.

Si los osciladores que representan a los átomos de gases nobles no interaccionasen entre sí (lo que ocurriría si las partículas fueran neutras), el hamiltoniano del sistema sería

$$H_0 = \frac{1}{2M}p_1^2 + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{1}{2M}p_2^2 + \frac{1}{2}Cx_2^2,$$

donde $\{p_i\}$ representan los momentos conjugados de las posiciones $\{x_i\}$ y M es la masa reducida de cada átomo. En estas condiciones cada oscilador describiría un movimiento armónico simple de frecuencia $\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{M}}$, y la energía del estado fundamental del sistema de osciladores sería

$$U_0 = 2 \cdot \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \hbar \omega_0$$

Ahora bien: debido a que las partículas que forman los osciladores están cargadas, los dipolos 1 y 2 están sometidos a interacción electrostática mutua. Teniendo en cuenta la geometría de la figura 7.1, el hamiltoniano asociado a esta interacción es

$$H_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^2}{R} - \frac{q^2}{R+x_2} - \frac{q^2}{R-x_1} + \frac{q^2}{R+x_2-x_1} \right)$$

que, si suponemos que $|x_1|, |x_2| \ll R$, podemos desarrollar en primer orden como

$$H_{int} \approx -\frac{2q^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3}$$

El hamiltoniano de los dos dipolos que interactúan es por tanto:

$$H = H_0 + H_{int} = \frac{1}{2M} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2M} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 - \frac{2q^2 x_1 x_2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (7.2)$$

El hamiltoniano (7.2) se puede simplificar introduciendo las variables x_s y x_a definidas como

$$x_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 \pm x_2)$$

☞ x_s y x_a corresponden a las coordenadas normales de los modos simétrico y anti-simétrico de los osciladores.

y sus momentos conjugados correspondientes, p_s y p_a . En términos de estas variables, (7.2) se escribe

$$H = \left[\frac{1}{2M} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2M} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_a^2 \right],$$

que corresponde a dos osciladores armónicos independientes de frecuencias

$$\omega_{\pm} = \left[\frac{1}{M} \left(C \pm \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right) \right]^{1/2},$$

es decir,

$$\omega_{\pm} \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 C R^3} - \frac{1}{8} \left(\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 C R^3} \right)^2 \right] + O(R^{-9})$$

La energía mínima del sistema sometido a interacción dipolo inducido-dipolo inducido es entonces

$$U = \frac{1}{2} \hbar (\omega_+ + \omega_-) = \hbar \omega_0 \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 C R^3} \right)^2 \right] + O(R^{-9}) = U_0 + \Delta U \quad (7.3)$$

Según (7.3), la interacción entre estos dipolos eléctricos inducidos conlleva un cambio en la energía del sistema de osciladores, dado en primera aproximación por

$$\Delta U = -\frac{1}{8} \left(\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 CR^3} \right)^2 \hbar\omega_0 \equiv -\frac{A}{R^6} \quad (7.4)$$

La energía (7.4) es negativa y, por tanto, corresponde a una interacción atractiva; además es inversamente proporcional a R^6 , lo que indica que su alcance es corto. La interacción descrita por el término (7.4) es la interacción de van der Waals-London. Tengamos en cuenta que, tal como la hemos deducido, la energía (7.4) es independiente tanto de la existencia o no de solapamientos parciales entre las funciones de onda electrónicas como de la naturaleza de los constituyentes y, por lo tanto, es universal, presente en todos los sistemas condensados. La importancia relativa de la interacción de van der Waals-London en el enlace depende de la existencia o no de otras interacciones atractivas de mayor intensidad. En general, se trata de una contribución débil al enlace cristalino.

Ahora podemos tratar el problema de la cohesión en cristales moleculares. La energía neta de dos átomos de gases nobles separados una distancia R en un cristal es igual a la suma del término atractivo (7.4) y del potencial repulsivo correspondiente. En particular, si describimos la componente repulsiva mediante el potencial de Born-Landé (7.1), esta energía es

$$U(R) = \frac{B}{R^n} - \frac{A}{R^6},$$

que se suele escribir, para $n = 12$, en la forma equivalente

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (7.5)$$

llamado *potencial de Lennard-Jones* (o potencial 6-12). En la figura 7.2 se representa este potencial, que usaremos en lo sucesivo para cristales moleculares.

☞ Se suele tomar $n = 12$ porque este valor justifica adecuadamente las observaciones experimentales en gases reales, además de simplificar mucho los cálculos teóricos.

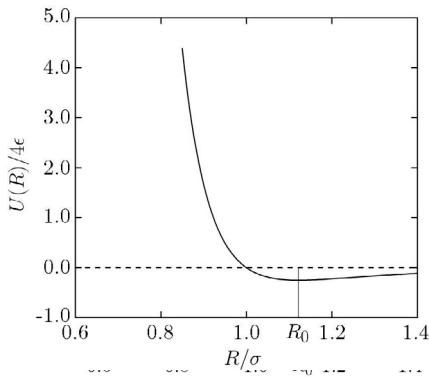


Figura 7.2: Potencial de Lennard-Jones.

En (7.5), las cantidades ϵ y σ son parámetros ajustables que se relacionan con la distancia y la energía de enlace. En efecto, el potencial de Lennard-Jones presenta un mínimo para

$$R_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma,$$

que corresponde a la distancia de enlace entre los dos átomos. Por otra parte, el valor del potencial para esa distancia es la energía del par de átomos en equilibrio:

$$U(R_0) = -\epsilon \quad (7.6)$$

En un cristal ligado mediante enlace molecular (llamado sencillamente *cristal molecular*), el cálculo de la energía de cohesión pasa por evaluar la energía de interacción (7.5) entre todos los pares de átomos. La energía de interacción de un átomo i con todos los demás es

$$U_i = 4\epsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (7.7)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre el átomo i y un átomo j arbitrario. Esta energía es independiente del átomo i tomado como referencia, siempre que se desprecien efectos de superficie. Así pues, la energía de interacción entre todos los pares de átomos se puede expresar como

$$U_{tot} = 4\epsilon \frac{N}{2} \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (7.8)$$

☞ En (7.8) despreciamos la energía cinética de las partículas reticulares, que es independiente de la posición de estas. Además aparece el factor $\frac{1}{2}$ para no contar dos veces la energía del mismo par.

donde N es el número total de partículas del sólido. Cada distancia r_{ij} se puede expresar en términos de la distancia entre primeros vecinos R como

$$r_{ij} = p_{ij}R, \quad (7.9)$$

donde $\{p_{ij}\}$ son un conjunto de coeficientes geométricos. Introduciendo estas cantidades, (7.8) queda

$$U_{tot} = 2N\epsilon \sum_{j \neq i} \left[\left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (7.10)$$

donde

$$A_n = \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-n}$$

Las cantidades A_n dependen exclusivamente de la estructura de cada sólido. En particular, las sumas que aparecen en (7.10) son

$$\begin{aligned} A_{12} &= \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12} = 12.13188 \\ A_6 &= \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6} = 14.45392 \end{aligned} \quad (7.11)$$

para una estructura tipo *fcc* con base monoatómica,

$$\begin{aligned} A_{12} &= 9.11418 \\ A_6 &= 12.2533 \end{aligned} \quad (7.12)$$

para una *bcc* con base monoatómica, y

$$\begin{aligned} A_{12} &= 12.13229 \\ A_6 &= 14.45489 \end{aligned} \quad (7.13)$$

para una *hcp*.

Las sumas (7.11), (7.12) o (7.13) permiten entonces calcular la energía de cohesión de los cristales moleculares con estas estructuras. Por ejemplo, la distancia de enlace R_0 está dada por

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \quad (7.14)$$

☞ Esta distancia se calcula imponiendo las condiciones:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_0} > 0$$

Esto es, para una estructura *fcc* de base monoatómica:

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1.09 \quad (7.15)$$

Los valores experimentales determinados a partir de los resultados de la tabla 7.2 son $\frac{R_0}{\sigma} = 1.14$ (Ne), 1.11 (Ar), 1.10 (Kr), 1.09 (Xe), lo que indica un acuerdo excelente entre el modelo, pese a su sencillez, y los experimentos. Las ligeras desviaciones (más importantes en los átomos ligeros) respecto al valor (7.15) se pueden explicar mediante efectos cuánticos que no estamos teniendo en cuenta en este tratamiento. En efecto, como vimos en la introducción, la energía del punto cero del cristal es tanto más importante cuanto menor es la masa de los átomos que lo forman. Debido a que esta energía es positiva, su aumento se traduce en una contribución repulsiva adicional que hace aumentar la distancia de enlace hasta valores mayores de los dados por (7.15).

La energía de cohesión de los cristales de gases nobles se calcula sustituyendo el valor de las sumas (7.11) en (7.10) y teniendo en cuenta (7.14). Se obtiene así

$$U_{coh} = U_{tot}(R_0) = -\frac{\epsilon N}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}}, \quad (7.16)$$

esto es, para una estructura *fcc* de base monoatómica,

$$U_{coh} = -8.6N\epsilon$$

Los valores experimentales de $\frac{U_{coh}}{N\epsilon}$ para los distintos gases nobles son -6.4 (para el Ne), -7.7 (para el Ar), -8.5 (para Kr y Xe), que también se ajustan razonablemente bien, bajo las limitaciones del modelo, a los resultados experimentales de la tabla 7.2. Nuevamente, la desviación con respecto a los valores experimentales es tanto mayor cuanto menor es la masa de los constituyentes.

☞ Los resultados (7.14) y (7.16) corresponden a un potencial de Lennard-Jones. Para un exponente del término repulsivo n arbitrario es:

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{nA_n}{6A_6} \right)^{1/(n-6)}$$

$$U_{coh} = -2\epsilon N \left(1 - \frac{6}{n} \right) A_6 \left(\frac{6A_6}{nA_n} \right)^{6/(n-6)}$$

Otro parámetro que se puede medir experimentalmente para comprobar la validez del modelo teórico es el *módulo de compresibilidad isoterma* B , definido como

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

☞ El inverso del módulo de compresibilidad es el módulo de rigidez χ :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

que mide el cambio de volumen de un cristal con la presión aplicada.

El módulo de compresibilidad se puede calcular en términos de ϵ y σ . Suponiendo que el sólido se encuentra en su estado fundamental ($T = 0$ K), la presión que se ejerce sobre él es

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V},$$

siendo U la energía total del sistema. Entonces

$$B = V \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{R_0},$$

donde el subíndice indica que la derivada se debe evaluar en el estado de equilibrio del sistema. Por ejemplo, para un sólido molecular *fcc* con base monoatómica descrito mediante el potencial de Lennard-Jones resulta, utilizando (7.10) y (7.14),

$$B = \frac{4\epsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} \quad (7.17)$$

La tabla 7.3 recoge los módulos de compresibilidad experimentales de los gases nobles, así como los valores teóricos obtenidos a partir de (7.17). De nuevo, el acuerdo es razonablemente bueno y las principales discrepancias aparecen en los cristales de los elementos más ligeros.

7.5. INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA: CRISTALES IÓNICOS

El *enlace iónico* aparece en sólidos cuyos constituyentes son elementos con muy distinta electronegatividad, como los haluros alcalinos (NaCl, LiF, CsCl, etc). Estos sólidos, llamados

	Ne	Ar	Kr	Xe
Experimental	1.1	2.7	3.5	3.6
Teórico	1.81	3.18	3.46	3.81

Tabla 7.3: Valores teóricos [ecuación (7.17)] y experimentales para el módulo de compresibilidad (en GPa) de cristales de gases nobles.

cristales iónicos, están formados por cationes y aniones dispuestos de forma que la repulsión coulombiana entre iones del mismo signo es compensada por la atracción entre los de signo opuesto. En este caso, la componente atractiva del enlace es puramente coulombiana.

☞ Las estructuras cristalinas NaCl y CsCl que estudiamos en el capítulo 1 son ejemplos arquetípicos de cristales iónicos.

Las características del enlace iónico se pueden comprender fácilmente en el caso del NaCl. Los metales alcalinos poseen un único electrón de valencia, mientras que a los halógenos les falta un electrón para completar su última capa. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas del sodio y del cloro son $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, respectivamente. Así, si se transfiere un electrón del elemento alcalino al halógeno se forman dos iones (Na^+ y Cl^- en este caso) con la configuración electrónica de capas cerradas de los gases nobles. Por tanto, cabe esperar que en un cristal iónico la distribución de carga electrónica en cada ion tenga simetría casi esférica, y que solo se deforme ligeramente cerca de los átomos vecinos. Esta configuración es, en efecto, la que se observa mediante difracción de rayos X, como revela la figura 7.3.

Suponiendo que la distribución de carga es esférica, la energía de interacción coulombiana entre los dos iones del NaCl es

$$U_{Coul} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \tag{7.18}$$

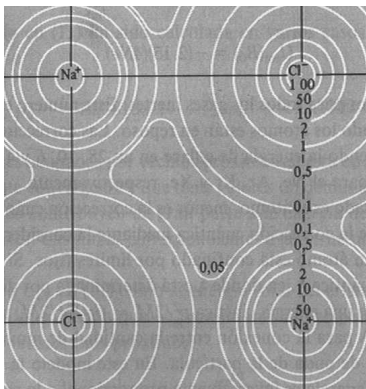


Figura 7.3: Distribución de carga electrónica en un cristal de NaCl.

donde R es la distancia que separa los iones. La energía (7.18) es, con mucho, la predominante en un cristal iónico, puesto que la interacción de van der Waals-London representa solo un 1 o 2 % de la energía puesta en juego al establecer el enlace. Así pues, la energía de interacción en una molécula aislada de NaCl está dada por

$$U(R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \lambda e^{-R/\rho}, \tag{7.19}$$

donde hemos modelado la componente repulsiva mediante el potencial de Born-Mayer por simplicidad.

✎ Ignoramos nuevamente la contribución de energía cinética de los iones, que es inversamente proporcional a su masa y, por tanto, pequeña en este caso.

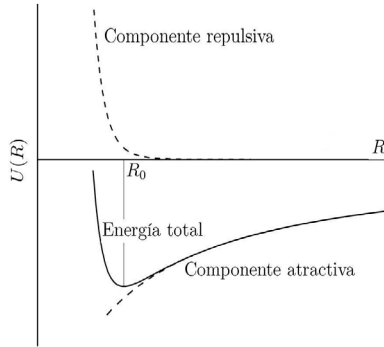


Figura 7.4: Componentes repulsiva y atractiva y energía total en el enlace entre dos iones.

La separación de equilibrio entre los dos iones (es decir, la distancia de enlace) corresponde al mínimo de la curva $U(R)$. En la figura 7.4 se representan las contribuciones atractiva y repulsiva a la energía, junto con la energía total (7.19).

Veamos entonces cómo aplicar las ideas anteriores, válidas para una molécula aislada, a un cristal de NaCl. En este, los seis vecinos más próximos de cada catión Na^+ son aniones Cl^- (y viceversa), de modo que la interacción electrostática anión-catión es máxima, y no existe contacto anión-anión o catión-catión. Por otra parte, la interacción

entre un ion cualquiera de la estructura y los demás que no sean sus vecinos próximos es exclusivamente coulombiana, mientras que la interacción entre primeros vecinos incluye tanto interacción electrostática como repulsión de Born. La energía de interacción entre dos iones del cristal es, por tanto,

$$U_{ij} = \begin{cases} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \lambda e^{-R/\rho} & \text{entre primeros vecinos} \\ \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} & \text{en otro caso,} \end{cases}$$

y la energía de interacción entre el ion i -ésimo y todos los demás iones del cristal es

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

que, despreciando efectos de superficie, debe ser independiente del ion tomado como referencia. La energía total de un cristal con $2N$ iones es

$$U_{tot} = NU_i$$

Utilizando nuevamente la notación (7.9), siendo R la distancia entre primeros vecinos, resulta

$$U_{tot} = N \left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right),$$

donde z es el número de coordinación (dependiente de la estructura cristalina) y α , llamada *constante de Madelung*, está dada por

$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm 1)}{p_{ij}} \quad (7.20)$$

Si R_0 es la distancia de enlace, se debe verificar

$$\left. \frac{dU_{tot}}{dR} \right|_{R_0} = 0,$$

es decir,

$$\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} - \frac{Nz\lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho} = 0,$$

o bien

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda}, \quad (7.21)$$

que define implícitamente la separación de equilibrio R_0 . De aquí, la energía de cohesión del cristal se calcula como

$$U_{coh} = U_{tot}(R_0) = -\frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right), \quad (7.22)$$

cuyo primer término, atractivo y de origen exclusivamente electrostático, se llama *energía de Madelung*. Este término constituye la principal contribución a la energía de cohesión puesto que, como veremos, $\frac{\rho}{R_0} \approx 0.1$.

La energía de cohesión (7.22) y la distancia de enlace, implícita en (7.21), se expresan en términos de la constante de Madelung α . Según su definición, esta depende únicamente de las características geométricas del cristal y, por tanto, tiene un valor bien definido *para cada estructura cristalina*. Así, $\alpha = 1.748$ para una estructura tipo NaCl, $\alpha = 1.638$ para la estructura ZnS (blenda), $\alpha = 1.763$ para la estructura tipo CsCl, etc.

☞ La serie (7.20) que define la constante de Madelung tiene una convergencia lenta y *condicional*, lo que significa que su valor depende del orden en que se dispongan los sumandos. Para comprender esto tomemos como referencia un ion Na^+ en la estructura NaCl. En torno a él se encuentran 6 iones Cl^- a una distancia R_0 (es decir, con $\{p_{ij}\} = 1$); estos seis iones Cl^- dan lugar a un sumando +6 en la serie (7.20). A continuación aparecen 12 iones Na^+ a una distancia $\sqrt{2}R_0$ del ion de referencia, que contribuyen con un término $-6\sqrt{2}$ a la constante de Madelung. A continuación aparecen 8 iones Cl^- , cada uno a distancia $\sqrt{3}R_0$ del Na^+ original, y luego 6 Na^+ , a distancia $2R_0$, y así sucesivamente. En definitiva, los primeros términos de serie que define la constante de Madelung para el NaCl son

$$\alpha = 6 - 6\sqrt{2} + \frac{8\sqrt{3}}{3} - \frac{6}{2} + \dots = 6.000 - 8.485 + 4.620 - 3.000 + \dots, \quad (7.23)$$

de modo que la serie (7.23) tiene, en efecto, una convergencia lenta.

Para resolver este problema de convergencia debemos tener en cuenta que, en cristales ideales, la suma de una serie infinita según un cierto orden corresponde en realidad a la construcción del cristal como una superposición de cristales finitos cada vez de mayor tamaño. Se puede demostrar que, si las interacciones electrostáticas son de alcance suficientemente corto, el valor límite de energía para cada par de iones no depende del modo en que se construya el cristal infinito. En cambio, si el alcance de la interacción es grande (y este es el caso de la interacción coulombiana), entonces se debe ir construyendo el cristal infinito de forma que se tengan distribuciones arbitrarias de carga superficial. Eligiendo adecuadamente la forma de esas cargas superficiales se puede conseguir que la energía de cada par de iones se aproxime a cualquier valor. Ésta es la causa física de la convergencia lenta de (7.23).

La solución a este problema es entonces sumar la serie (7.23) de forma que las cargas superficiales de los cristales progresivamente mayores den una contribución nula a la energía total del sistema. El método más comúnmente utilizado se debe a Haakon M. Evjen, y consiste en descomponer el cristal en celdas eléctricamente neutras, cuyas distribuciones de carga tengan la simetría del cristal.

La energía de un “subcristal” formado por n de estas celdas es entonces n veces la energía de una celda más la energía de interacción celda-celda. La energía de cada celda se puede calcular fácilmente, puesto que contiene un número finito (y, además, relativamente pequeño) de iones. Por otra parte, la interacción celda-celda disminuye con una cierta potencia de la distancia (con la quinta potencia en el caso de un cristal cúbico), con lo que la suma que define esta energía converge rápidamente y, en el límite de cristal infinito, es independiente del orden en que se realice la suma. Cuando algún ion se encuentre en el límite entre celdas, su carga debe distribuirse entre ellas de forma que se mantenga la simetría de las cargas.

En el ejemplo del NaCl, el método de Evjen considera cubos concéntricos que rodean a un ion de referencia. Las cargas situadas en las caras se cuentan como compartidas por dos celdas, las de las aristas por cuatro celdas, y las de los vértices por ocho celdas. El primer cubo intercepta 6 cargas negativas ($-\frac{1}{2}$) en las caras, 12 cargas positivas ($+\frac{1}{4}$) en las aristas, y 8 cargas negativas ($-\frac{1}{8}$) en los vértices. La contribución del primer cubo a α es, por tanto

$$\alpha_1 = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} = 1.456$$

El siguiente cubo (que encierra al primero) consta de 26 cubos como el primero en torno a él. La contribución de este cubo da $\alpha = 1.75$, próximo ya al real ($\alpha = 1.747565$).

Debemos tener en cuenta también que, según (7.22), la energía de cohesión del cristal está definida en términos de ρ y de λ , que aparecen en la expresión para R_0 . Estos parámetros se obtienen a partir de medidas del módulo de compresibilidad del cristal. En efecto, es lógico razonar que si se intentan acercar los iones aplicando presiones externas, la resistencia que ofrece el cristal esté relacionada con los parámetros que describen la parte repulsiva del potencial. El módulo de compresibilidad de un cristal de NaCl, calculado según un

procedimiento análogo al descrito en 7.4, está dado por

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right),$$

de donde

$$\frac{\rho}{R_0} = 2 + \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4 B}{\alpha e^2}$$

Por ejemplo, para el NaCl, es $B(0 \text{ K}) \approx 1.97 \cdot 10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, $R_0 \approx 3.14 \text{ \AA}$ y $\alpha \approx 1.75$. Así, para este compuesto, resulta $\rho \approx 0.30 \text{ \AA}$ y, según (7.21), $U_{coh} = -7.26 \text{ eV/molécula}$, en buen acuerdo con el valor experimental extrapolado a 0 K ($-7.397 \text{ eV/molécula}$). Conocido ρ se puede calcular λ a partir de (7.21). El parámetro ρ toma valores parecidos en un gran número de sólidos iónicos; el parámetro λ , en cambio, tiene una gran variabilidad.

7.6. INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO: CRISTALES COVALENTES

El tercer tipo de enlace cristalino que consideraremos es el *enlace covalente*. De forma muy general, este enlace aparece cuando los átomos comparten pares de electrones. Los electrones compartidos se tienden a distribuir en la región entre los núcleos atómicos, de forma que la densidad de carga $-e|\psi|^2$, donde ψ es la función de onda electrónica, es más alta en esa región. Como en el enlace iónico, el origen físico del enlace covalente es la tendencia de los átomos a cerrar sus capas adoptando la configuración de un gas noble. Debido a ello, el enlace covalente se satura, en el sentido de que un átomo solo puede establecer un número limitado de enlaces hasta completar sus capas externas. La figura 7.5 representa la distribución de carga electrónica en un cristal de germanio.

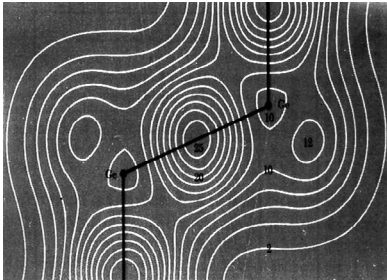


Figura 7.5: Distribución electrónica en un cristal de germanio.

Otra característica fundamental del enlace covalente es su alta intensidad. Así, la energía de cohesión en un cristal de carbono (en forma diamante) es de 7.3 eV/átomo . Además, el enlace covalente es direccional. Por ejemplo, el carbono puede participar en cuatro enlaces covalentes formando ángulos de 109.5° , dando lugar al ordenamiento tetraédrico característico del diamante, del silicio, del germanio y de muchos compuestos orgánicos. Por su parte, el azufre y el telurio forman enlaces a 105° y 102.6° ,

respectivamente.

🔗 El enlace covalente está íntimamente relacionado con el fenómeno de la hibridación de orbitales atómicos, responsable de estos ordenamientos tetraédricos.

El modelo que hemos utilizado para explicar la cohesión en cristales iónicos es razonablemente exacto porque la configuración de los electrones de valencia en estos sólidos no difiere mucho de la de los iones aislados. Esto deja de ser cierto en los cristales covalentes, que tienen una distribución electrónica radicalmente distinta a la de los átomos aislados de la misma sustancia. Esto hace que el cálculo de la energía de cohesión en estos sólidos no pueda consistir sencillamente en el de la energía potencial clásica de un conjunto de átomos ligeramente deformados colocados en la estructura cristalina adecuada. Por el contrario, incluso los modelos más sencillos deben considerar el comportamiento de los electrones de valencia sometidos al potencial periódico de las partículas reticulares. Por esta razón, no existe ningún modelo de cohesión en sólidos covalentes que se pueda exponer de manera sencilla.

✍ No obstante, la teoría de la cohesión en sólidos covalentes tiene bastantes puntos en común con la teoría del enlace químico en moléculas, que no expondremos aquí.

El modo en que la interacción electrostática aparece en el enlace covalente es bastante sutil. Consideremos como ejemplo el caso del diamante. Supongamos que se coloca un grupo de átomos de carbono en los nudos de una red tipo diamante, con parámetros reticulares tan grandes que la energía del conjunto sea simplemente la suma de las energías de los átomos aislados. En tal caso, la energía de cohesión del sistema es cero. Sólo hay cohesión si la energía del conjunto se puede reducir, disminuyendo la constante de red a su valor observado. Esto da lugar a cierto solapamiento de las funciones de onda atómicas, centradas en los distintos nudos. Las capas electrónicas llenas dan lugar a repulsión de Born y, por tanto, a un aumento en la energía del sistema, como sabemos. En cambio, los electrones se pueden reorganizar con cierta flexibilidad en las capas atómicas externas parcialmente desocupadas, dado que existen estados vacíos con energías parecidas.

Como consecuencia de este solapamiento en capas no completas, los electrones pueden formar estados deslocalizados en torno a una partícula reticular concreta. La contribución atractiva al enlace covalente proviene de la reorganización de estos electrones en configuraciones de menor energía que la de los átomos aislados. A su vez, este proceso tiene su origen en la ruptura de la degeneración de los niveles atómicos individuales, que pasan a formar un estado de menor energía (llamado *enlazante*) y otro de mayor energía (llamado *antienlazante*). El estado enlazante es un *singlete* (antisimétrico) de espín, en el que los electrones están acoplados a $S = 0$; el estado antienlazante es un *triplete* (simétrico) de espín, con $S = 1$. Según esto, el cambio de energía, y por tanto la parte atractiva del enlace, está asociado al espín neto de los electrones involucrados en el enlace. Esta interacción electrostática asociada al estado de espín se llama *interacción de intercambio*, y tiene un origen electrostático aunque su naturaleza sea netamente cuántica.

✍ Además de la contribución de intercambio que acabamos de mencionar existe una contribución al enlace que proviene de las energías cinéticas electrónicas. En efecto, según el principio de incertidumbre, cuanto menos localizado se encuentre un electrón,

menor es su momento electrónico, y menor también por tanto su energía cinética. El resultado neto es una disminución adicional de la energía del sistema.

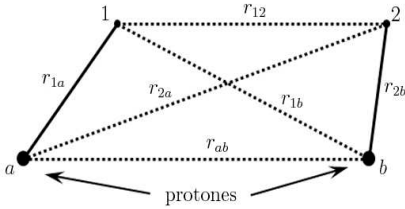


Figura 7.6: Configuración geométrica de la molécula de H₂.

Veamos entonces cómo tratar un caso sencillo: el del enlace covalente en una molécula de H₂, formada por dos átomos de hidrógeno en su estado fundamental (configuración 1s) que completan sus capas para formar un enlace de 4.5 eV de energía. La figura 7.6 representa la configuración geométrica de este sistema.

La ecuación de Schrödinger estacionaria para la molécula es

$$-\frac{\hbar^2}{2M} [\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi] + U_t \psi = E \psi, \quad (7.24)$$

donde M es la masa del átomo de hidrógeno, ∇_1^2 y ∇_2^2 denotan los laplacianos con respecto a las posiciones de los electrones 1 y 2 y U_t es la energía potencial total del sistema que, para la configuración de la figura 7.6, se escribe

$$U_t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} - \frac{e^2}{r_{1b}} \right]$$

Las distancias $\{r_{ij}\}$ están definidas en la figura 7.6. Debido a los términos de repulsión electrón-electrón, la ecuación (7.24) no es separable, y para resolverla se deben utilizar métodos numéricos. En concreto, se suele utilizar el llamado método del enlace de valencia, o *método HLSP* (de Heitler, London, Slater y Pauling), que considera a las moléculas formadas por *cores* atómicos y electrones de valencia, responsables del enlace.

El problema se resuelve entonces utilizando la teoría de perturbaciones estacionarias. Dado que, en su estado fundamental, la molécula de H₂ está formada por dos átomos de hidrógeno neutros en el estado de menor energía, el hamiltoniano no perturbado corresponde a un sistema de dos átomos de hidrógeno separados una distancia infinita, cuya ecuación de Schrödinger, que se obtiene de (7.24) sin más que hacer r_{2a} , r_{1b} , r_{ab} , $r_{12} \rightarrow \infty$, se escribe

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 \psi_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1a}} \psi_0 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 \psi_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2b}} \psi_0 = 2E_0 \psi_0,$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental de un átomo de hidrógeno aislado. La función de onda de orden cero, solución de esta ecuación no perturbada, es el producto de las funciones de onda del estado fundamental de los átomos de hidrógeno

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2),$$

que corresponde al caso en que los electrones 1 y 2 están ligados respectivamente a los núcleos a y b ; o bien

$$\psi_2 = \psi_a(2)\psi_b(1),$$

☞ Utilizamos aquí la notación

$$\psi(i) \equiv \psi(\vec{r}_i)$$

para simplificar las expresiones que aparecerán más adelante.

que corresponde al caso en que es el electrón 2 el que está ligado al núcleo a . Ambas funciones de onda dan lugar a un nivel de energía $2E_0$ que es, por tanto, doblemente degenerado. La teoría de perturbaciones de niveles degenerados establece entonces que la energía del hamiltoniano perturbado se obtiene en primer orden de la siguiente ecuación secular

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (7.25)$$

con

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

y

$$S_{12} = \int \psi_1^* \psi_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (7.26)$$

siendo H el hamiltoniano completo del sistema. La expresión (7.26) se puede escribir también como

$$\begin{aligned} S_{12} &= \int \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \int \psi_a(1)\psi_b(1)d\vec{r}_1 \int \psi_b(2)\psi_a(2)d\vec{r}_2 = S_{ab}^2, \end{aligned}$$

donde

$$S_{ab} = \int \psi_a(i)\psi_b(i)d\vec{r}_i$$

se llama *integral de solapamiento*. Esta integral representa el grado en que los orbitales de electrones en torno a los dos átomos de la molécula han solapado, ocupando la misma región del espacio.

Las soluciones de (7.26) para E son

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}},$$

y las funciones de onda perturbadas son, en primer orden,

$$\phi_1 = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \quad (7.27)$$

$$\phi_2 = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} \quad (7.28)$$

Según (7.27) y (7.28), ϕ_1 es espacialmente simétrica bajo intercambio de electrones, mientras que ϕ_2 es antisimétrica. El principio de exclusión obliga entonces a que las funciones de onda de espín asociadas a cada una de ellas sean antisimétrica y simétrica, respectivamente. Por tanto, las funciones de onda completas son de la forma:

$$\psi_1^{total} = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) - \sigma_+(2)\sigma_-(1)]$$

$$\psi_2^{total} = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} \begin{cases} \sigma_+(1)\sigma_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_+(1)\sigma_-(2) + \sigma_+(2)\sigma_-(1)] \\ \sigma_-(1)\sigma_-(2) \end{cases}$$

La función ψ_1^{total} representa así un estado singlete, que se denota como $^1\Sigma_g^+$, y la ψ_2^{total} corresponde a un triplete $^3\Sigma_u^+$. En ambas expresiones, σ_{\pm} son las funciones propias del operador de espín con autovalor $\pm \frac{\hbar}{2}$.

Las funciones de onda (7.27) y (7.28) no contienen información acerca de a qué núcleo se asocia cada electrón de la molécula. Esta característica de las funciones de onda en sistemas de muchas partículas es consecuencia de la indistinguibilidad de las partículas en Mecánica Cuántica, que es la responsable a su vez del fenómeno del intercambio. Aun cuando el sistema de dos átomos se puede construir aceptando que un electrón, digamos el número 1, se encuentra en las proximidades del núcleo a , y el número 2 en las proximidades de b , existe una cierta probabilidad de que la situación sea la inversa, esto es, que los electrones 1 y 2 estén asociados respectivamente a los núcleos b y a . Esta dos configuraciones tienen distintas energías electrostáticas, como veremos. Es importante remarcar que el fenómeno del intercambio no se puede considerar un proceso físico real, ya que no es posible determinar en qué estado (es decir, próximo a qué núcleo) se encuentra cada uno de los electrones.

Volvamos al análisis de las energías para el hamiltoniano perturbado. El hamiltoniano total se puede descomponer como

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H'$$

con

$$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{1a}},$$

$$H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{2b}}$$

y

$$H' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right]$$

☞ Aquí

$$H(i) \equiv H(\vec{p}_i, \vec{r}_i)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_a(1)\psi_b(2)[H_a(1) + H_b(2) + H']\psi_a(1)\psi_b(2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \\ &= \int |\psi_b(2)|^2d\vec{r}_2 \int \psi_a(1)H_a(1)\psi_a(1)d\vec{r}_1 + \int |\psi_a(1)|^2d\vec{r}_1 \int \psi_b(2)H_b(2)\psi_b(2)d\vec{r}_2 + \\ &\quad + \int \psi_a(1)\psi_b(2)H'\psi_a(1)\psi_b(2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = 2E_0 + Q, \end{aligned}$$

donde Q se llama *integral de Coulomb*:

$$Q = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{12}} |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - 2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{1b}} |\psi_a(1)|^2 d\vec{r}_1$$

La integral de Coulomb engloba la contribución al enlace covalente de todas las interacciones electrostáticas que no existen en los átomos aislados: repulsión entre los núcleos, repulsión de nubes de carga electrónica y atracción de la nube de un átomo por la del otro.

Por otra parte:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \psi_a(1)\psi_b(2)H_a(1)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 + \\ &\quad + \int \psi_a(1)\psi_b(2)H_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 - \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a(1)\psi_b(2) \left[\frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{ab}} \right] \psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (7.29)$$

La última integral en (7.29) se puede escribir como

$$\begin{aligned} I &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{ab}} \int \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 + \\ &+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{2a}} \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 - \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{1b}} \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2, \end{aligned}$$

es decir, teniendo en cuenta que los dos últimos sumandos son iguales,

$$\begin{aligned} I &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r_{ab}} S_{ab}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 - \\ &\quad - 2S_{ab} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{2a}} \psi_a(2)\psi_b(2)d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Por otro lado, para los dos primeros términos de (7.29), que son equivalentes, se puede escribir

$$\begin{aligned} &\int \psi_a(1)\psi_b(2)H_a(1)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 = \\ &= E_0 \int \psi_a(1)\psi_b(1)d\vec{r}_1 \int \psi_a(2)\psi_b(2)d\vec{r}_2 = E_0 S_{ab}^2, \end{aligned}$$

con lo que

$$H_{12} = 2E_0 S_{ab}^2 + I$$

y, finalmente,

$$E_{1,2} = 2E_0 + \frac{Q \pm I}{1 \pm S_{ab}^2}$$

Debido a que el valor de la integral de solapamiento es pequeño en general, se suele aceptar la aproximación

$$S_{ab} \approx 0,$$

con lo que

$$E_{1,2} \approx 2E_0 + Q \pm I,$$

con

$$I \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

La integral I se llama *integral de intercambio*, y su signo es negativo. Dado que la integral de intercambio da lugar a la principal contribución al enlace covalente conviene que nos detengamos en su estudio. Consideremos entonces las energías $E_1 - 2E_0 = Q + I$ y $E_2 - 2E_0 = Q - I$ puestas en juego en el enlace, descritas en términos de las integrales Q e I . La integral de Coulomb varía con r_{ab} y puede ser negativa. La integral de intercambio es siempre negativa y se verifica que $|I| \gg |Q|$. Así pues, E_2 es mayor que la energía de los dos átomos aislados y corresponde por tanto a un estado excitado que no tiene mínimos locales, aunque tiende a cero para $r_{ab} \rightarrow \infty$, lo que indica que la molécula se disocia espontáneamente en ese límite.

Por el contrario, E_1 es menor que la energía que poseen los átomos aislados. La curva $E_1 - 2E_0$ frente a r_{ab} presenta un mínimo absoluto para $r_{ab} = 0.80 \text{ \AA}$ de valor -3.2 eV , valores que son bastante próximos (teniendo en cuenta las hipótesis simplificadoras del modelo) a los experimentales 0.74 \AA y -4.75 eV . Este mínimo corresponde al estado en que los átomos están enlazados. Por ese motivo, el estado singlete $^1\Sigma_g^+$ es enlazante (S); por el contrario, el estado triplete $^3\Sigma_u^+$ es antienlazante (A). En la figura 7.7 se representa la situación para la molécula de H_2 .

En la figura 7.7 se representan además las densidades electrónicas $|\psi_1^{total}|^2$ y $|\psi_2^{total}|^2$. Resulta entonces que la densidad $|\psi_1^{total}|^2$ en el centro de la molécula es mayor que si los dos átomos se encontrasen a esa distancia pero sin formar el enlace. De ahí la afirmación de que la pareja de electrones está compartida y se encuentra entre los dos núcleos. Dado que la función correspondiente al enlace es ψ_1^{total} , y teniendo en cuenta que la parte de espín de esta función es antisimétrica, los electrones que entran a formar parte del enlace covalente deben estar inicialmente desapareados (en los átomos respectivos) y con espines opuestos. Por el contrario, la densidad electrónica $|\psi_2^{total}|^2$ tiene un valor muy pequeño entre los dos núcleos, menor en cualquier caso que la correspondiente a la suma de los dos átomos de hidrógeno aislados colocados a la misma distancia.

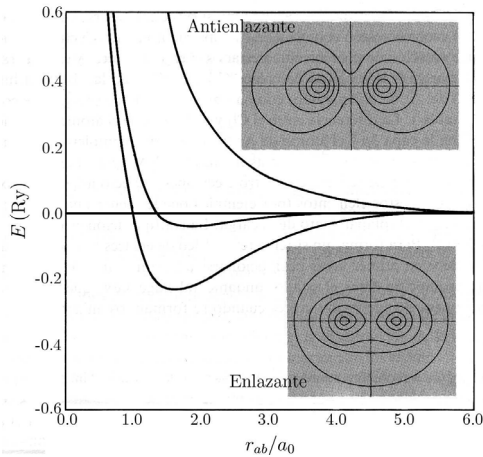


Figura 7.7: Energía y densidades electrónicas de los estados enlazante y antienlazante en la molécula de H_2 .

7.7. EL ENLACE METÁLICO

El último tipo de enlace que consideraremos es el *enlace metálico*, característico de la mayor parte de los elementos en estado sólido y de muchas aleaciones. Hay un cierto número de propiedades físicas (ductilidad mecánica, opacidad y reflectividad ópticas, altas conductividades térmica y eléctrica) que son típicamente metálicas. Muchos metales tienen configuraciones electrónicas que incluyen uno o dos electrones en la capa s más externa. Estos son, naturalmente, los electrones de valencia de los átomos aislados, y son responsables del carácter metálico de los cristales del elemento en cuestión. Sin embargo, existen otros átomos con valencia 3 o 4 (aluminio, estaño, plomo) que también son metálicos. Lo mismo ocurre con los elementos de transición, aunque sus propiedades metálicas son menos arquetípicas debido a su configuración de capas d semillenas.

Otra característica frecuente en los metales es que cristalizan en estructuras compactas (fcc y bcc con base monoatómica, hcp) con fracciones de empaquetamiento entre 0.68 y 0.74, mucho más altas que las de los sólidos covalentes (0.34 en el diamante, por ejemplo). Esta característica se debe a que el enlace metálico no es direccional.

A diferencia de los enlaces iónicos y covalentes, las propiedades del enlace metálico no se pueden derivar de la naturaleza del enlace molecular, y es necesario acudir a la teoría de bandas de la Física del estado sólido (que no presentaremos aquí) para estudiar este tipo de enlace. Sin embargo, el enlace metálico presenta analogías en algunos aspectos con los dos tipos anteriores. En primer lugar, prevalece la idea de que el enlace se debe al balance entre una serie de componentes atractivas y repulsivas que se equilibran. Además, mientras que al establecerse el enlace covalente se comparten pares de electrones, en el enlace metálico los electrones de valencia son compartidos por todos los átomos del cristal formando un

gas de electrones. La cohesión proviene esencialmente de la atracción entre el conjunto de partículas reticulares y el gas de electrones del metal. Así, el balance de componentes atractivas y repulsivas que se establece en un sólido metálico se produce entre las siguientes contribuciones:

- Repulsión mutua de las partículas reticulares. En algunos metales (alcalinos, alcalinotérreos, aluminio) esta repulsión es puramente electrostática. En otros (como el cobre) existe un cierto solapamiento entre partículas reticulares vecinas y, por tanto, aparece también repulsión de Born. En general, esta última contribución es despreciable.
- Repulsión de los electrones del gas. Los electrones de conducción de un metal pueden ser representados bajo ciertas condiciones mediante ondas aproximadamente planas propagándose por el cristal, con energía media $\epsilon = \frac{3}{5}\epsilon_F$, siendo ϵ_F la denominada *energía de Fermi* de los electrones. El valor de esta energía media depende de la valencia del elemento y de los parámetros reticulares.

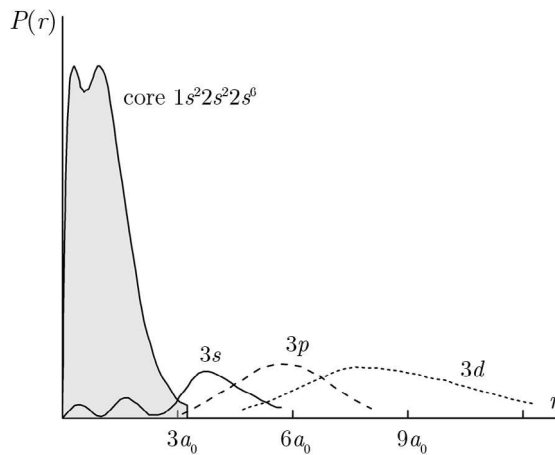


Figura 7.8: Distribuciones de probabilidad radial para el átomo de sodio.

- La primera componente atractiva que consideraremos se puede entender de manera sencilla estudiando el sodio metálico. La figura 7.8 representa las funciones de probabilidad radial para la configuración $1s^2 2s^2 p^6$ del ion Na^+ , junto con las correspondientes a los orbitales $3s$ (el estado fundamental), $3p$ y $3d$ (estados excitados ambos) del átomo neutro de Na. Según esta figura, la nube de carga del electrón en el estado $3s$ se encuentra alejada de la región del core (que mide, aproximadamente, 0.1 nm) una distancia del orden de $3a_0$, donde a_0 es el radio de Bohr. En otras palabras, el tamaño del átomo libre de Na excede considerablemente al del ion Na^+ . En el metal,

resulta que la distancia promedio del electrón de valencia al núcleo es menor que la correspondiente al átomo libre. Es decir, en el metal existe una mayor atracción por parte del núcleo, lo que reduce la energía del electrón. Este efecto atractivo, de origen puramente cuántico, es tanto mayor cuanto menor sea la separación entre partículas reticulares.

- d) La otra componente atractiva se debe a la diferente forma de las funciones de onda electrónicas en el cristal con respecto a las de los átomos aislados. Cerca de cada núcleo, estas funciones de onda se aproximan a las de los orbitales atómicos. Por el contrario, la mecánica cuántica demuestra que las funciones de onda tienen forma de onda aproximadamente plana lejos de los núcleos. Puesto que la energía cinética de los electrones es proporcional al laplaciano de la función de onda, la menor curvatura de las funciones de onda en la región entre partículas reticulares reduce la energía cinética promedio de los electrones, lo que favorece la formación del enlace.

Pese a que en rigor se deben tener en cuenta todas las contribuciones anteriores, se puede usar un tratamiento cuantitativo relativamente sencillo para evaluar la energía de cohesión en un cristal metálico. Tratemos en primer lugar la interacción atractiva coulombiana de los electrones del gas en el sodio metálico. Para ello consideremos una carga puntual $+e$ (el ion Na^+ , sin el electrón de valencia) rodeada de una esfera de volumen V y radio R con densidad de carga uniforme $-\frac{e}{V}$, como se representa en la figura 7.9. La carga contenida en una corteza esférica de radio dr es

$$dq = -\frac{e}{V}4\pi r^2 dr,$$

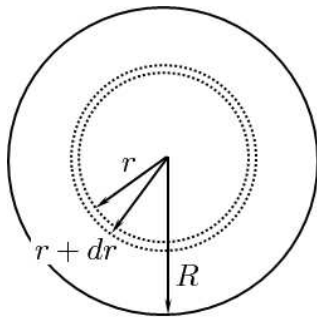


Figura 7.9: Representación de las distribuciones de carga en un metal.

y está sometida al potencial debido a la partícula reticular (es decir, $\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}$) y al potencial debido a la carga electrónica interior a la corteza esférica, dado por

$$V_{int} = -\frac{e}{V} \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Así pues, la energía potencial coulombiana es

$$\begin{aligned} U_{coul} &= \\ &= \int_0^R \left[\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{er^2}{3\epsilon_0 V} \right] \left[-\frac{e}{V} 4\pi r^2 \right] dr = \\ &= -\frac{9e^2}{40\pi\epsilon_0 R} = -\frac{A}{R}, \end{aligned}$$

que es negativa y, por tanto, de carácter atractivo.

En cuanto a las contribuciones repulsivas, la más importante es la asociada a la energía cinética de los electrones del gas que, en primera aproximación, está dada por

$$U_{cin} = \frac{B}{R^2},$$

de modo que, despreciando la repulsión de Born, la energía total de los átomos del metal es de la forma

$$U_{tot} = \frac{B}{R^2} - \frac{A}{R}$$

El radio de equilibrio de la esfera representada en la figura 7.9 es entonces

$$R_0 = \frac{2B}{A},$$

y su energía de cohesión:

$$U_{coh} = -\frac{A^2}{4B}$$

8. DEFECTOS ESTRUCTURALES

8.1. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores hemos aceptado implícitamente el modelo del sólido ideal para describir la estructura de los cristales. Este modelo es útil porque, debido a la regularidad de los cristales, su estudio se puede reducir al de una única celda unidad. De hecho, si únicamente nos interesa la estructura basta con estudiar la unidad asimétrica, que permite reconstruir el cristal por completo por aplicación de las distintas operaciones del grupo espacial. Naturalmente, el modelo del sólido ideal no solo permite simplificar el estudio estructural, sino también el de las propiedades físicas. En efecto, la Física de los sólidos ideales se puede estudiar de modo conceptualmente sencillo utilizando un resultado conocido como *teorema de Bloch*, que establece la forma funcional de los orbitales electrónicos en un sólido. De este modo, pese a su aparente simplicidad, el modelo del sólido ideal permite justificar una gran cantidad de propiedades físicas de los cristales; características como el calor específico de los sólidos, el comportamiento óptico de los metales o la propia existencia de conductores y de aislantes se pueden justificar sin necesidad de abandonar la hipótesis de idealidad de los sólidos. Otras, como la dependencia de los coeficientes de transporte con la temperatura, por ejemplo, no pueden ser estudiadas en el modelo del sólido ideal. De hecho, algunas de estas propiedades están fuertemente influenciadas por la existencia de defectos en los sólidos.

Como vimos en la introducción del capítulo 1, se dice que el sólido tiene un *defecto* cuando no se verifica alguna de las hipótesis que definen el sólido ideal, que enumeramos en la sección 1.1. Un sólido real puede ser considerado entonces como uno ideal que contiene defectos. En general se pueden definir dos grandes grupos de defectos. Si es la estructura del sólido la que se desvía de la situación ideal (en cuyo caso no se verifica alguna de las tres primeras condiciones de 1.1), se dice que los defectos son *estructurales* o imperfecciones. Por ejemplo, la existencia de una superficie en un sólido es un defecto estructural, y también la presencia de átomos extraños en sistemas impuros. Los defectos estructurales se caracterizan por estar

localizados en determinadas regiones del sólido. Por el contrario, si el sólido se encuentra en un estado excitado (y no se verifica, por tanto, la cuarta condición de 1.1), se dice que el defecto es *dinámico*; un sólido a una temperatura finita, aunque se encuentre en equilibrio, tiene entonces defectos dinámicos. A diferencia de los estructurales, los defectos dinámicos son no localizados, debido a que las partículas constituyentes del sólido están fuertemente acopladas entre sí por el enlace cristalino. El estudio de los defectos dinámicos constituye el objetivo fundamental de la Física del estado sólido; nuestro interés se centrará aquí en los estructurales.

8.2. TIPOS DE DEFECTOS ESTRUCTURALES. CLASIFICACIONES

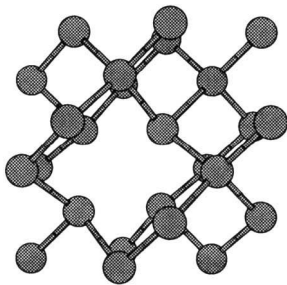


Figura 8.1: Vacante en un cristal de silicio.

Generalmente, los defectos estructurales se clasifican atendiendo a la *dimensionalidad* de la perturbación que introducen. Así pues, los defectos que rompen la simetría de traslación en posiciones localizadas del cristal se llaman *defectos puntuales*. Estos defectos pueden ser de varios tipos. Un átomo puede faltar de la posición en la que se debería encontrar según la simetría del grupo espacial, como se indica en la figura 8.1; este tipo de defecto se denomina *vacante*. Las vacantes de un sólido también

pueden ser de varios tipos. Las vacantes se llaman *constitucionales* si su formación está asociada a la propia existencia del sólido; más adelante veremos que un sólido a temperatura finita debe contener cierto número de vacantes. Por otra parte, muchas aleaciones contienen vacantes que acomodan las tensiones internas que pueden surgir como consecuencia de la solución sólida de dos fases. Cuando la relación entre los componentes atómicos de un sólido no se encuentra en la razón determinada por la fórmula química del compuesto aparece un segundo tipo de vacantes, llamadas *estequiométricas*. Finalmente, existe un tercer grupo de vacantes, llamadas *de compensación de carga*, que aparecen en sólidos iónicos cuando uno de los iones se sustituye por otro de tamaño similar pero de distinta carga atómica. En tal caso, la condición de neutralidad eléctrica obliga a la creación de un cierto número de vacantes para compensar la carga.

Consideremos ahora la situación de la figura 8.2, en la que existe un átomo en una posición en la que no debería estar según simetría de traslación; este átomo constituye también un defecto puntual llamado *intersticial*. Los intersticiales se pueden clasificar a su vez en *autointersticiales*, si el átomo en posición extraña pertenece a alguna de las especies químicas que forman el cristal, o *heterointersticiales*, si el átomo en posición extraña es una impureza.

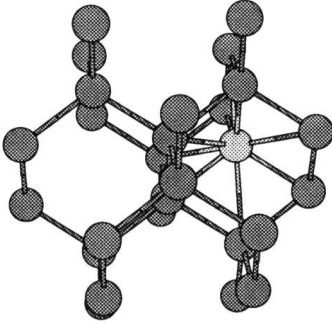


Figura 8.2: Intersticial en un cristal de silicio.

El tercer tipo de defectos puntuales está asociado precisamente a la presencia de *átomos de impureza* en algunos cristales. Estas impurezas pueden aparecer como consecuencia de procesos de fabricación o bien ser añadidas controladamente para modular algunas propiedades físicas del sólido. Los átomos de impureza se pueden localizar en *posición intersticial* (constituyendo un heterointersticial) o en *posición sustitucional*, si reemplaza uno de los átomos propios del cristal.

☞ El dopado de los semiconductores extrínsecos para modular su conductividad eléctrica o la formación de aleaciones metálicas con propiedades mecánicas optimizadas son ejemplos característicos de adición controlada de impurezas.

Además, los defectos puntuales pueden aparecer asociados entre sí formando los llamados *defectos múltiples* o complejos.

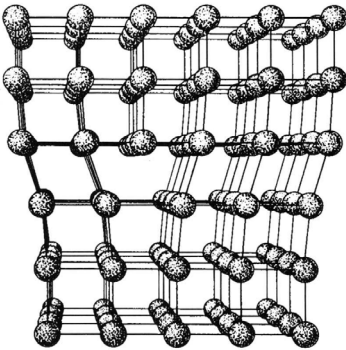


Figura 8.3: Dislocación en arista en un cristal cúbico.

Los defectos que rompen la regularidad estructural en una región del sólido que afecta a más de una posición atómica se llaman *extendidos*. En particular, si las imperfecciones se extienden a lo largo de una determinada línea se habla de *defectos lineales*, que pueden ser *dislocaciones*, como la que se representa en la figura 8.3, o disclinaciones. Si afectan a una región bidimensional se trata de *defectos bidimensionales*; a esta categoría pertenece la superficie de los sólidos reales, las *faltas de apilamiento*, las *maclas*, las *interfases*, las *fronteras de grano* en policristales, etc. Por ejemplo, la figura 8.4 representa un ejemplo

de frontera de grano en un policristal. Finalmente, si el desorden estructural afecta a una porción volumétrica del sólido el defecto se denomina *tridimensional*. Estos defectos suelen ser bien *cavidades*, bien *precipitados* de fases distintas de la que define el cristal; en la figura 8.5 se muestra un precipitado en un cristal de ZrO_2 . En definitiva, la clasificación de los defectos según su dimensionalidad se recoge en la tabla 8.1.

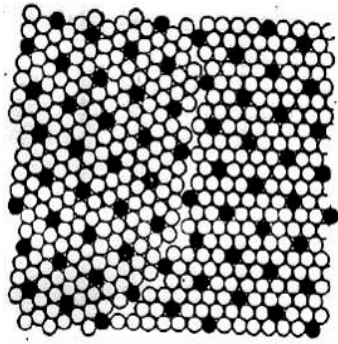


Figura 8.4: Frontera de grano en un policristal.

intrínsecos), pero no existe una concentración análoga para las dislocaciones, así que estas son defectos extrínsecos.

La clasificación anterior no es la única posible para los defectos. Estos también se clasifican en ocasiones en *intrínsecos*, si son defectos estables en condiciones de equilibrio, y *extrínsecos*, si aparecen como consecuencia de acciones externas sobre el cristal, como la irradiación con haces energéticos o el dopado intencional con impurezas. Como veremos, existe una concentración de equilibrio de vacantes o intersticiales en un sólido a una temperatura dada (de manera que estas son defectos

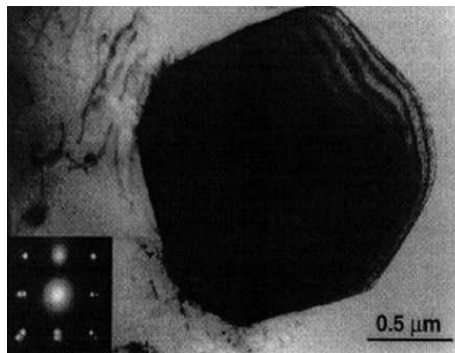


Figura 8.5: Precipitado en un cristal de ZrO_2 .

8.3. DEFECTOS PUNTUALES INTRÍNSECOS. CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO

8.3.1. Vacantes

Un mecanismo plausible para la creación de vacantes en cristales fue propuesto por Walter Schottky. Según este mecanismo, las vacantes se crean cuando un átomo abandona su posición de equilibrio y se coloca en una superficie, que puede ser la superficie exterior del sólido u otro defecto como una dislocación. La vacante creada de esta forma se puede mover hacia el interior del cristal mediante sucesivos “saltos” en sentido inverso de los átomos en un proceso difusivo.

Tipo de defecto	Nombre	Clasificación
Puntual	Vacante	Constitucional Estequiométrica Compensación de carga
	Intersticial	Autointersticial Heterointersticial
	Impureza	Sustitucional Intersticial
Lineal	Dislocación	En arista Helicoidal Mixta
	Disclinación	
Bidimensional	Falta de apilamiento	
	Macla	
	Superficie	
	Frontera de grano	
	Interfases	
Tridimensional	Cavidades	
	Precipitados	Coherentes Semicoherentes Incoherentes

Tabla 8.1: Clasificación dimensional de los defectos estructurales.

En un sólido a temperatura finita existe una concentración de vacantes intrínsecas en equilibrio. Por simplicidad, comencemos considerando un cristal formado por átomos de un solo elemento en equilibrio a una temperatura T . La formación de una cierta cantidad de vacantes en un cristal conlleva un incremento de *entalpía libre*, definida como

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

donde ΔH y ΔS son respectivamente los incrementos de entalpía y de entropía asociados a la existencia de los defectos.

☞ En la descripción de los defectos se utiliza la entalpía libre porque los sólidos se encuentran normalmente a presión y temperatura constantes.

Ambas magnitudes dependen de la cantidad de vacantes que existan en el cristal. El incremento de entalpía asociado a la creación de N_v vacantes está dado en primera aproximación

por

$$\Delta H = N_v \Delta h_{fv}, \quad (8.1)$$

donde Δh_{fv} es la entalpía de formación de una única vacante. Dado que la creación de vacantes es desfavorable energéticamente, debe ser $\Delta H > 0$.

☞ La expresión (8.1) es válida si la concentración de vacantes no es excesivamente alta. En ese caso se puede suponer que la entalpía de formación de una vacante es independiente del número de estas y, además, se puede ignorar la posible interacción entre vacantes para formar defectos múltiples, que definiremos más adelante. En general, (8.1) se verifica razonablemente bien a temperaturas moderadas.

El incremento de entropía ΔS consta de varios términos. En primer lugar, debemos considerar el incremento de entropía asociado a la creación de las N_v vacantes. Este término está dado por

$$\Delta S_f = N_v \Delta s_{fv}, \quad (8.2)$$

donde Δs_{fv} es la entropía de formación de una única vacante. Por otra parte, las frecuencias de las vibraciones reticulares del sólido cambian cuando hay defectos debido a que las vacantes producen una cierta relajación estructural. En otras palabras, las posiciones atómicas no son las mismas en el sólido ideal que en el sólido con vacantes, lo que cambia las frecuencias de vibración de los átomos. El cambio de entropía correspondiente se puede estimar como

$$\Delta S_{vib} = N_v \Delta s_{vib}, \quad (8.3)$$

siendo Δs_{vib} el cambio de entropía de vibración cuando existe una única vacante. Finalmente, debemos considerar el cambio de entropía configuracional debido a que N_v vacantes se pueden disponer de muchas formas en N_L posiciones atómicas. El número de formas de disponer las N_v vacantes está dado por

$$W = \frac{N_L!}{(N_L - N_v)! N_v!},$$

de modo que la entropía configuracional es

$$\Delta S_c = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N_L!}{(N_L - N_v)! N_v!} \quad (8.4)$$

La expresión (8.4) se puede simplificar utilizando la aproximación de Stirling:

$$\lim_{N \gg 1} \ln N! = N \ln N - N$$

En nuestro caso, teniendo en cuenta que N_L es del orden del número de Avogadro y aceptando que $N_v \gg 1$, resulta

$$\begin{aligned} \ln \frac{N_L!}{(N_L - N_v)! N_v!} &= \ln N_L! - \ln(N_L - N_v)! - \ln N_v! \approx \\ &\approx N_L \ln N_L - N_L - (N_L - N_v) \ln(N_L - N_v) + (N_L - N_v) - N_v \ln N_v + N_v = \\ &= N_L \ln N_L - N_v \ln N_v - (N_L - N_v) \ln(N_L - N_v), \end{aligned}$$

de manera que

$$\begin{aligned} \Delta S_c &\approx k_B [N_L \ln N_L - N_v \ln N_v - (N_L - N_v) \ln(N_L - N_v)] = \\ &= -k_B \left[(N_L - N_v) \ln \left(\frac{N_L - N_v}{N_L} \right) + N_v \ln \left(\frac{N_v}{N_L} \right) \right] \end{aligned}$$

El incremento neto de entropía es entonces

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_{vib} + \Delta S_c, \quad (8.5)$$

y el de entalpía libre:

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx N_v \Delta h_{fv} - N_v T (\Delta s_{fv} + \Delta s_{vib}) + \\ &+ k_B \left[(N_L - N_v) \ln \left(\frac{N_L - N_v}{N_L} \right) + N_v \ln \left(\frac{N_v}{N_L} \right) \right], \end{aligned}$$

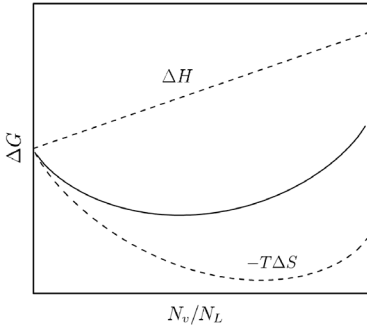


Figura 8.6: Variación de la entalpía libre de formación de vacantes con su concentración.

que se representa, junto a las contribuciones entálpica (8.1) y entrópica (8.5), en la figura 8.6. La concentración de vacantes en equilibrio N_v^0 corresponde al mínimo de la entalpía libre y está dado por

$$\frac{N_v^0}{N_L - N_v^0} = \exp \left(\frac{\Delta s_{fv} + \Delta s_{vib}}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\Delta h_{fv}}{k_B T} \right)$$

o bien, aceptando que el número de vacantes es mucho menor que el número de posiciones atómicas (esto es, $N_v^0 \ll N_L$),

$$n_v^0 = \frac{N_v^0}{N_L} \approx A \exp \left(-\frac{\Delta h_{fv}}{k_B T} \right), \quad (8.6)$$

donde A es una constante relacionada con las entropías de creación y de vibración. Así pues, en un sólido a una temperatura T existe en efecto una concentración de equilibrio de vacantes intrínsecas, que crece exponencialmente con la temperatura. Por ejemplo, en el cobre metálico (y en la mayor parte de los metales) la entalpía de formación de vacantes es del orden de 1 eV y n_v^0 es del orden de 10^{-5} incluso a temperaturas tan altas como 1000 K, lo que demuestra que el número de vacantes es muy inferior al número total de posiciones atómicas.

La entalpía de formación de vacantes está relacionada con la energía de cohesión por átomo del cristal. Como sabemos, esta energía es la que debe ser suministrada para desplazar un átomo desde su posición en el cristal hasta el infinito. En nuestro caso, el átomo

desplazado no se encuentra infinitamente lejos del sólido sino en una superficie de este, de modo que la energía de cohesión debe ser rebajada en una cantidad igual a la energía de adsorción del átomo en la superficie (que, de hecho, coincide en valor absoluto con la entalpía de sublimación del sólido Δh_s). En primera aproximación se puede suponer que expulsar un átomo de la superficie de un sólido conlleva romper la mitad de los enlaces que conllevaría expulsarlo de su interior, de manera que

$$\Delta h_s \approx \frac{1}{2} u_{coh}$$

Por otra parte, los átomos situados cerca de una vacante modifican ligeramente sus posiciones para disminuir la energía de deformación debida a la ausencia del átomo. Esta relajación depende del tipo de sólido donde aparezca la vacante y está caracterizada por una cierta entalpía Δh_{def} de manera que, en primera aproximación,

$$\Delta h_{fv} \approx \frac{1}{2} u_{coh} - \Delta h_{def}$$

☞ Por ejemplo, los átomos en los metales tienden a moverse ligeramente hacia el interior de la vacante para acomodar la deformación. En los sólidos iónicos, en cambio, los iones que rodean la vacante se mueven hacia el exterior de esta debido a las fuerzas repulsivas entre iones del mismo signo.

Las entropías Δs_{fv} y Δs_{vib} son difíciles de calcular, puesto que sus valores dependen no solo del número de enlaces cristalinos rotos cuando se forma una vacante y de la energía de enlace, sino también de las frecuencias de vibración cerca del defecto. En general, estas magnitudes no se pueden medir experimentalmente, y su valor se suele obtener mediante simulación numérica. En la tabla 8.2 se recogen valores de las entalpías y entropías de formación de vacantes en varios metales.

8.3.2. Intersticiales

Los intersticiales son átomos que ocupan posiciones anómalas en una red cristalina; de ellos, los autointersticiales son defectos intrínsecos. Un mecanismo comúnmente aceptado para la creación de autointersticiales se debe a Yakov Frenkel. Este mecanismo acepta que en un cristal en equilibrio a una cierta temperatura T la agitación térmica puede hacer que un átomo adquiera energía suficiente como para abandonar su posición de equilibrio, formando así una vacante. Este átomo “escapado” se puede mover por el cristal transfiriendo parte de su energía a la red hasta acabar ocupando una posición estable. Puesto que las posiciones reticulares están ocupadas por átomos del cristal, esta posición solo puede corresponder a una vacante preexistente (en cuyo caso el átomo “escapado” solo produce el movimiento de la vacante de una posición a otra) o a un intersticio; en este último caso se forma el intersticial. Según el mecanismo de Frenkel, la formación de un autointersticial en un sólido en equilibrio implica también la formación de una vacante en la posición original del átomo, y las vacantes asociadas a los intersticiales se deben considerar también como intrínsecas.

Elemento	Grupo espacial	Δh_f (eV)	$(\Delta s_{fv} + \Delta s_{vib}) / k_B$
Ag	$Fm\bar{3}m$	1.09	–
Al		0.66-0.68	0.6
Au		0.94-0.97	1.1
Cd	$P6_3/mmc$	0.41	–
Cu	$Fm\bar{3}m$	1.17-1.22	1.5
α -Fe	$Im\bar{3}m$	1.5	–
Mo		3.0-3.2	–
Ni	$Fm\bar{3}m$	1.6-1.7	–
Pb		0.49-0.58	0.7
Pt		1.49	1.3
W	$Im\bar{3}m$	3.7-4.0	2.0-2.3
Zn	$P6_3/mmc$	0.53	–

Tabla 8.2: Entalpías y entropías de formación de vacantes en algunos metales⁵.

El cálculo de la concentración de equilibrio de intersticiales en un cristal se puede realizar de forma análoga al de vacantes. Como antes, supongamos que el cristal solo contiene intersticiales y que su número es mucho menor que el de posiciones atómicas. Si N_i es el número de intersticiales, el cambio de entalpía debido a la formación de estos defectos es ahora

$$\Delta H = N_i \Delta h_{fi},$$

donde Δh_{fi} es la entalpía de formación de un autointersticial. Por otra parte, el incremento de entropía asociado a la presencia de N_i intersticiales contiene términos análogos a (8.2) y (8.3), correspondientes a la formación de estos defectos y a su vibración y, además, un término configuracional. Para calcular este último debemos tener en cuenta en primer lugar las posibles formas de distribuir N_i intersticiales en el número de intersticios que contenga el cristal (que llamaremos N) y, en segundo lugar, las posibles formas de distribuir las N_i vacantes que se crean entre las N_L posiciones reticulares. Así, el número de configuraciones equivalentes está dado por

$$W = \frac{N!}{(N - N_i)! N_i!} \frac{N_L!}{(N_L - N_i)! N_i!},$$

de manera que la entropía configuracional es

$$\Delta S_c = k_B \left[\ln \frac{N!}{(N - N_i)! N_i!} + \ln \frac{N_L!}{(N_L - N_i)! N_i!} \right]$$

⁵H. J. Wollenberger, *Point defects in Physical Metallurgy*, ed. por R. W. Cahn y P. Haasen. North-Holland Publishing Company, 1983, pp. 1146-1150.

esto es, utilizando de nuevo la aproximación de Stirling,

$$\Delta S_c \approx -k_B \left[(N - N_i) \ln \left(\frac{N - N_i}{N} \right) + (N_L - N_i) \ln \left(\frac{N_L - N_i}{N_L} \right) + N_i \ln \left(\frac{N_i^2}{NN_L} \right) \right]$$

El incremento de entalpía libre asociado a la formación de N_i intersticiales es entonces

$$\Delta G = N_i \Delta h_{fi} - N_i T (\Delta s_{fi} + \Delta s_{vib}) + k_B T \left[(N - N_i) \ln \left(\frac{N - N_i}{N} \right) + (N_L - N_i) \ln \left(\frac{N_L - N_i}{N_L} \right) + N_i \ln \left(\frac{N_i^2}{NN_L} \right) \right],$$

y la concentración de equilibrio de intersticiales, teniendo en cuenta que $N_i^0 \ll N$ y $N_i^0 \ll N_L$, es

$$\frac{N_i^0}{\sqrt{NN_L}} = \exp \left(\frac{\Delta s_{fi} + \Delta s_{vib}}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{\Delta h_{fi}}{k_B T} \right)$$

En general, las entalpías de formación de intersticiales son mucho mayores que las de formación de vacantes. Este hecho se puede comprender considerando que la formación de un intersticial conlleva la formación de una vacante y la colocación del átomo expulsado en un intersticio de la red. Además, la distorsión estructural asociada al intersticial es mucho más importante que la debida a las vacantes. En los metales con estructuras compactas, los valores típicos son del orden de 4 eV. Por este motivo, los defectos intrínsecos mayoritarios en los cristales suelen ser las vacantes.

☞ En los cristales no metálicos, en cambio, la formación de intersticiales puede ser tan favorable energéticamente como la de vacantes. Esto es relevante en las estructuras tipo diamante, en las que el tamaño de los intersticiales es relativamente grande.

8.3.3. Notación de Kröger-Vink

Antes de seguir estudiando las concentraciones de defectos puntuales en otras situaciones, conviene introducir la *notación de Kröger-Vink* para estos defectos. En esta notación, a cada defecto puntual se le asocia un símbolo de la forma

$$N_l^c,$$

donde N denota el defecto que ocupa una posición determinada. Si el defecto es una vacante, entonces $N \equiv v$; si se trata de un intersticial es $N \equiv i$, y si es el átomo de un determinado elemento, entonces N es el símbolo químico del elemento. Por otra parte, el subíndice l indica qué posición del sólido ideal ocupa el defecto. Así, una posición intersticial se denota mediante el símbolo “ i ”, y una posición atómica por el símbolo del elemento en cuestión. Finalmente, el superíndice c describe la carga relativa al cristal del defecto puntual. Cada carga positiva introducida por un defecto se denota mediante el símbolo “ \cdot ”, y cada carga negativa se denota mediante “ $''$ ”; los defectos neutros se denotan mediante “ \times ”.

☞ En ocasiones, como veremos, la formación de defectos implica también la liberación de electrones o de huecos. Los símbolos asociados a estos en la notación de Kröger-Vink son e' y h' , respectivamente. Puesto que los electrones y huecos no están ligados a ninguna posición atómica, en estos casos no se especifica el subíndice.

En la tabla 8.3 se incluyen algunos ejemplos de defectos y sus símbolos Kröger-Vink respectivos.

Defecto	Símbolo Kröger-Vink
Vacante neutra de silicio	v_{Si}^{\times}
Vacante de Cl en un cristal de NaCl	v'_{Cl}
Vacante de aluminio en Al_2O_3	v'''_{Al}
Átomo de C en posición intersticial en Si	C_i^{\times}
Átomo de C en posición sustitucional en Si	C_{Si}^{\times}
Átomo de P en posición sustitucional en Ge	P'_{Ge}

Tabla 8.3: Ejemplos de la notación de Kröger-Vink para algunos defectos puntuales.

8.3.4. Defectos puntuales en sólidos no elementales

En los sólidos no elementales también pueden existir defectos intrínsecos. Consideremos el caso más sencillo, que corresponde al cristal de un compuesto binario de la forma CA (donde C denota el catión y A el anión) de valencias $+1$ y -1 , respectivamente. Los tipos de defectos puntuales que pueden existir en este cristal son: vacantes en la subred A (v'_A), vacantes en la subred C (v'_C), intersticiales en la subred A (A'_{iA}) y en la subred C (C'_{iC}), átomo de la subred A en posición intersticial en la subred C (A'_{iC}) y viceversa, o átomos de la subred A alojados en vacantes de la subred C (A''_C) y viceversa. Está claro que, incluso en este caso sencillo, la composición de los defectos puntuales es mucho más compleja que en los sólidos elementales, y se puede complicar aún más si existen impurezas o defectos múltiples.

Pese a ello es posible obtener expresiones relativamente sencillas para las concentraciones de defectos en equilibrio en estos casos. En el compuesto binario CA , sean N_{iC} y N_{iA} los números de intersticiales en las subredes C y A , respectivamente, y N_{vC} y N_{vA} los números de vacantes respectivos. Aceptemos que el tipo y cantidad de defectos en cada subred son independientes de los existentes en la otra (lo que implica, en particular, que no existe interacción entre ellos para dar lugar a defectos múltiples). Suponiendo además que el número de vacantes es igual al de intersticiales en cada subred, y bajo las mismas hipótesis anteriores (fundamentalmente que el número de defectos es mucho menor que el número total de posiciones reticulares), se obtienen estas expresiones para la concentración

de equilibrio de los distintos defectos

$$N_{iC} = N_{vC} = \sqrt{2}N_C \exp\left(-\frac{\Delta h_{iC} + \Delta h_{vC}}{k_B T}\right)$$

$$N_{iA} = N_{vA} = \sqrt{2}N_A \exp\left(-\frac{\Delta h_{iA} + \Delta h_{vA}}{k_B T}\right),$$

donde N_C y N_A son el número de posiciones reticulares en las subredes C y A , respectivamente.

☞ En un caso general, la concentración de defectos en una subred depende de la concentración de defectos en la otra. Además, las concentraciones de vacantes y de intersticiales en cada subred no son necesariamente iguales.

8.3.5. Asociación de defectos puntuales. Defectos múltiples

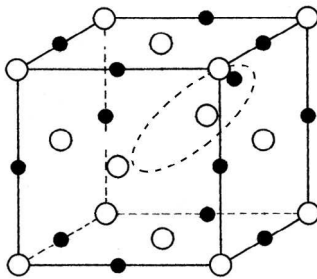


Figura 8.7: Defecto Frenkel en una estructura tipo NaCl.

Ya hemos mencionado que los defectos puntuales intrínsecos de un cristal se pueden asociar para dar lugar a defectos múltiples. Esta asociación se produce por interacción mutua de los defectos mediante fuerzas elásticas o electrostáticas. Por ejemplo, la aparición de un autointersticial conlleva la creación de una vacante, como hemos visto. Si ambos defectos están muy alejados entre sí se pueden considerar como independientes, en el sentido de que la existencia y características de uno de ellos (por ejemplo, la distorsión estructural

que introducen) no repercuten en las del otro. Ahora bien, si el intersticial y la vacante están suficientemente cerca es posible que sus campos de deformaciones respectivos se compensen parcialmente, en cuyo caso la existencia del par vacante-intersticial es más favorable energéticamente que la de cada uno de ellos por separado. Este par constituye un nuevo tipo de defecto, llamado *defecto (o par) Frenkel* y, si no existen recombinaciones, constituye una entidad propia en el interior del sólido. La figura 8.7 representa un par Frenkel en un cristal de estructura tipo NaCl. Otro ejemplo de defecto complejo es la *bivacante*, formada por la asociación de dos vacantes que ocupan posiciones contiguas en una red. En los metales, la formación de bivacantes es energéticamente favorable porque disminuye la energía de deformación elástica de la red. En estos sistemas, los intersticiales también se pueden aparear formando un defecto complejo; el resultado es un defecto complejo llamado *intersticial doble*.

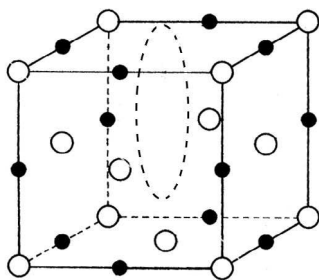


Figura 8.8: Defecto Schottky en una estructura tipo NaCl.

En cualquier caso, la existencia de defectos complejos es mucho más relevante (por su efecto en las propiedades físicas) en los cristales iónicos estequiométricos, debido a que en ellos se debe verificar la condición de neutralidad eléctrica. Consideremos, para fijar ideas, un sólido del compuesto CA , donde C representa el catión y A el anión; por simplicidad, supongamos que tienen valencias $+1$ y -1 , respectivamente. En este sólido, una vacante en la subred catiónica C se comporta como una

carga $-e$, la carga del electrón, en un medio que antes de la aparición de vacante era eléctricamente neutro. La carga adicional debe ser contrarrestada mediante la creación de una vacante en la subred aniónica, que se comporta como una carga $+e$ y neutraliza eléctricamente el sistema. Los pares de vacantes que aparecen en las subredes aniónica y catiónica de un cristal iónico binario se denominan *defectos* (o *pares*) *Schottky*. Estos defectos se encuentran comúnmente en los haluros alcalinos, en los óxidos metálicos y en los óxidos de tierras raras. En la figura 8.8 se representa un par Schottky en una estructura tipo NaCl.

En los sólidos iónicos también pueden aparecer defectos Frenkel. De hecho, los defectos Frenkel catiónicos predominan en estructuras tipo cloruro sódico. Los intersticios de esta estructura tienen coordinación 8 (de hecho, se trata de una doble coordinación tetraédrica con los iones Na^+ y con los Cl^-). Un catión Na^+ en este intersticio es entonces polarizable, y existe una cierta probabilidad de interacción covalente entre los cationes intersticiales y los aniones vecinos, que estabiliza la estructura. En los cristales iónicos con estructura tipo fluorita con aniones relativamente pequeños y cationes relativamente grandes (como los fluoruros de elementos alcalinos o el ZrO_2), los defectos múltiples más probables son los defectos Frenkel aniónicos, en los que los aniones ocupan los intersticios octaédricos de la estructura.

En general, la concentración de defectos complejos en equilibrio es pequeña en los cristales no metálicos porque también lo es la probabilidad de que existan dos defectos puntuales. En estos casos solo suelen aparecer algunos defectos Frenkel, en concentraciones muy inferiores a las de los defectos puntuales individuales. También pueden aparecer defectos de orden superior (i. e., ternarios, cuaternarios, etc.), aunque en proporciones aún menores.

8.3.6. Reacciones de formación y ley de acción de masas. Concentraciones de pares Frenkel y Schottky

Como hemos visto, los defectos múltiples pueden jugar un papel muy importante en el comportamiento físico de determinados tipos de sólidos. Para describir la formación de estos

defectos es útil utilizar las llamadas *reacciones de formación*, que están inspiradas en la notación para las reacciones químicas.

Consideremos por ejemplo la formación de un par Frenkel en un sólido de un cierto elemento A de valencia 1. La formación de este par se puede expresar mediante la reacción



donde el símbolo A_A^\times denota sencillamente un átomo de A en su posición reticular en el sólido ideal con carga (relativa) nula. El símbolo “ \rightleftharpoons ”, por su parte, indica que la reacción es reversible y que el par Frenkel se puede recombinar para dar lugar a un átomo del elemento en su posición de equilibrio.

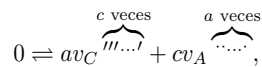
A su vez, la formación de un par Schottky en un compuesto iónico binario CA (donde C , como antes, denota un catión de valencia 1) se puede expresar mediante:



donde el símbolo 0 de la izquierda denota aquí que la formación del par requiere que exista una molécula de CA *de menos* en el cristal.

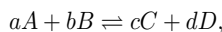
Las reacciones de formación tienen que conservar la masa y la carga de las distintas especies puestas en juego; a este respecto, las vacantes tienen masa nula. Las reacciones (8.7) y (8.8) verifican ambas condiciones.

☞ Así, si el compuesto binario es de la forma general C_aA_c , donde c y a denotan, respectivamente, las valencias del catión y del anión, la reacción de formación de un par Schottky es



que es consistente con las leyes de conservación de carga y masa.

Consideremos ahora una reacción de formación general de la forma



donde a , b , c y d son ciertos coeficientes que aseguran la conservación de la carga y de la masa. En condiciones de equilibrio, las concentraciones de los defectos A , B , C y D verifican la llamada *ley de acción de masas*:

$$\frac{n_A^a \cdot n_B^b}{n_C^c \cdot n_D^d} \equiv K(T), \quad (8.9)$$

donde $K(T)$ es la llamada *constante de equilibrio*.

La constante de equilibrio de una reacción de defectos depende de la temperatura como

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right),$$

donde ΔG_f es la *entalpía libre de formación* de los defectos, que se escribe a su vez como

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f,$$

siendo ΔH_f y ΔS_f la entalpía y entropía de formación del defecto, respectivamente, y T la temperatura absoluta.

☞ En general, la constante de equilibrio $K(T)$ es también función de la presión, aunque esta dependencia es débil y se suele ignorar en reacciones en estado sólido.

La ley de acción de masas permite calcular de manera relativamente sencilla las concentraciones de pares Frenkel y Schottky en un sólido en equilibrio. Consideremos por ejemplo la formación de un par Frenkel, descrita por la ecuación (8.7). La ley de acción de masas se escribe para ella:

$$n_i^F \cdot n_v^F \equiv K_{fF} = \exp\left(\frac{\Delta S_{fF}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{fF}}{k_B T}\right),$$

donde el subíndice “F” denota un par Frenkel. Puesto que, por construcción, las concentraciones de intersticiales y de vacantes son iguales, resulta

$$n_i^F(T) = n_v^F(T) = \exp\left(\frac{\Delta S_{fF}}{2k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{fF}}{2k_B T}\right) \equiv C_F \exp\left(-\frac{\Delta H_{fF}}{k_B T}\right), \quad (8.10)$$

siendo C_F una constante independiente de la temperatura. Análogamente, para la formación de un par Schottky, descrita por (8.8), se tiene

$$n_{v_A}^S \cdot n_{v_C}^S \equiv K_{fS} = \exp\left(\frac{\Delta S_{fS}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{fS}}{k_B T}\right),$$

donde “S” denota ahora un par Schottky. Teniendo en cuenta que la conservación de la carga requiere que las concentraciones de vacantes catiónicas y aniónicas sean iguales, resulta

$$n_{v_A}^S(T) = n_{v_C}^S(T) = C_S \exp\left(-\frac{\Delta H_{fS}}{k_B T}\right), \quad (8.11)$$

con C_S también independiente de la temperatura.

Las concentraciones de pares Frenkel y Schottky se expresan, por tanto, en términos de sus entalpías de formación respectivas. Los valores de estas entalpías se han medido experimentalmente en numerosos sólidos. La tabla 8.4 recoge algunas de ellas.

8.3.7. Situaciones de no equilibrio

Hasta ahora hemos supuesto que el sólido real se encuentra en equilibrio a una cierta temperatura, lo que nos ha permitido calcular la concentración de diversos tipos de defectos intrínsecos. En general, los sólidos se encuentran sometidos a agentes excitadores externos, por lo que su estado no es de equilibrio y, por tanto, la concentración de defectos tampoco es la indicada por las expresiones anteriores.

Tipo de defecto	Compuesto	Reacción	ΔH_f (eV)
Frenkel	AgBr	$Ag_{Ag}^{\times} \rightleftharpoons Ag_i^{\cdot} + v'_{Ag}$	1.13 - 1.28
	AgCl		1.45 - 1.55
	CaF ₂	$Ca_{Ca}^{\times} \rightleftharpoons Ca_i^{\cdot} + v''_{Ca}$	7.0
		$F_F^{\times} \rightleftharpoons F_i^{\cdot} + v'_F$	2.3 - 2.8
	Li ₂ O	$Li_{Li}^{\times} \rightleftharpoons Li_i^{\cdot} + v'_{Li}$	2.3
	TiO ₂	$O_O^{\times} \rightleftharpoons v_{\ddot{O}} + O''_i$	8.7
		$Ti_{Ti}^{\times} \rightleftharpoons Ti_i^{\cdot} + v''''_{Ti}$	12.0
	UO ₂	$O_O^{\times} \rightleftharpoons v_{\ddot{O}} + O''_i$	3.0
		$U_U^{\times} \rightleftharpoons U_i^{\cdot} + v''''_U$	9.5
	ZnO ₂	$O_O^{\times} \rightleftharpoons v_{\ddot{O}} + v'_O$	2.5
Schottky	α -Al ₂ O ₃	$0 \rightleftharpoons 2v''''_{Al} + 3v_{\ddot{O}}$	26.0
	BaO	$0 \rightleftharpoons v''_{Ba} + v_{\ddot{O}}$	3.4
	BeO	$0 \rightleftharpoons v''_{Be} + v_{\ddot{O}}$	6.0
	CaF ₂	$0 \rightleftharpoons v''_{Ca} + 2v'_F$	5.5
	CaO	$0 \rightleftharpoons v''_{Ca} + v_{\ddot{O}}$	6.0
	CsCl	$0 \rightleftharpoons v'_{Cs} + v_{\dot{Cl}}$	1.9
	FeO	$0 \rightleftharpoons v''_{Fe} + v_{\ddot{O}}$	6.5
	KBr	$0 \rightleftharpoons v'_{K} + v_{\dot{Br}}$	2.53
	KCl	$0 \rightleftharpoons v'_{K} + v_{\dot{Cl}}$	2.6
	LiBr	$0 \rightleftharpoons v'_{Li} + v_{\dot{Br}}$	1.80
	LiCl	$0 \rightleftharpoons v'_{Li} + v_{\dot{Cl}}$	2.12
	LiF	$0 \rightleftharpoons v'_{Li} + v_{\dot{F}}$	2.4-2.7
	LiI	$0 \rightleftharpoons v'_{Li} + v_{\dot{I}}$	1.34
	KCl	$0 \rightleftharpoons v'_{K} + v_{\dot{Cl}}$	2.6
	MgO	$0 \rightleftharpoons v''_{Mg} + v_{\ddot{O}}$	7.7
	MnO	$0 \rightleftharpoons v''_{Mn} + v_{\ddot{O}}$	4.6
	NaCl	$0 \rightleftharpoons v'_{Na} + v_{\dot{Cl}}$	2.2-2.4
	NaI	$0 \rightleftharpoons v'_{Na} + v_{\dot{I}}$	2.0
	TiO ₂	$0 \rightleftharpoons v''''_{Ti} + 2v_{\ddot{O}}$	5.2
	UO ₂	$0 \rightleftharpoons v''''_U + 2v_{\ddot{O}}$	6.4

Tabla 8.4: Entalpías de formación de pares Frenkel y Schottky en algunos sólidos⁶.

⁶Y.-M. Chiang, D. P. Birnie III y W. D. Kingery, *Physical Ceramics*. Ed. Wiley, Nueva York, 1997.

En términos muy generales, existen cuatro procedimientos por los que se puede modificar la concentración de defectos puntuales intrínsecos en un cristal con respecto a la de equilibrio. El primero se llama *templado*, un tratamiento térmico que consiste en calentar un cristal hasta una cierta temperatura T_1 y mantenerla el tiempo suficiente para que se establezca el estado de equilibrio. En ese momento, la concentración de defectos del cristal es la correspondiente a la temperatura T_1 . A continuación se enfría bruscamente el cristal hasta una temperatura $T_2 \ll T_1$. De esta forma, si el enfriamiento es lo suficientemente rápido, el sólido se encuentra a la temperatura T_2 pero con la concentración de defectos correspondiente a la temperatura T_1 .

El segundo proceso es la *irradiación*. Al bombardear al cristal con un haz de partículas energéticas, que pueden ser electrones o fotones de alta energía, se modifica la concentración de defectos estructurales debido a la interacción del haz con los constituyentes del sólido. Para fijar ideas consideremos la colisión elástica de las partículas del haz con los átomos del cristal. Tras una de estas colisiones, algunos átomos pueden adquirir energía suficiente como para abandonar sus posiciones de equilibrio iniciales; se crea así una vacante y un intersticial, que en muchas ocasiones dan lugar a un par Frenkel. La eficiencia de este proceso depende de la naturaleza y energía del haz incidente y del tipo de enlace del sólido. En general, la creación de defectos por irradiación solo tiene lugar si el haz incidente tiene una energía mayor que un cierto umbral ϵ_0 . Además, si el átomo expulsado tiene una energía suficientemente alta puede él mismo repetir el proceso, con lo que la concentración de intersticiales generados por irradiación puede aumentar.

El tercer proceso que modifica la concentración de defectos es el *dopado*, que consiste en la adición controlada de impurezas al cristal para modificar alguna de sus propiedades físicas. Por último, la concentración de defectos (en particular, de vacantes) puede aumentar en procesos de *deformación plástica* debido al movimiento de otro tipo de defectos, las dislocaciones. Más adelante volveremos sobre el movimiento de dislocaciones y su relación con la concentración de vacantes y la deformación plástica de los sólidos.

8.4. IMPUREZAS Y DEFECTOS PUNTUALES EXTRÍNSECOS

8.4.1. Impurezas

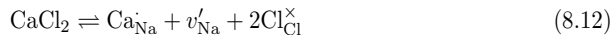
Consideremos ahora los átomos de impureza, que son ajenos a la composición química del sólido. Estos defectos se clasifican en intersticiales o sustitucionales, según su posición en el cristal. Debido a que en general las impurezas aparecen durante la fabricación de los cristales, no es posible derivar expresiones analíticas generales para su concentración en condiciones dadas. Son, por tanto, defectos extrínsecos.

Las características de las impurezas están asociadas fundamentalmente a su tamaño y a su valencia relativa a la de los átomos del cristal. En efecto, supongamos que un cristal de un elemento contiene impurezas de otro elemento cuyo radio atómico (o radio iónico, en su caso) es mucho mayor que el de los constituyentes. Si estas impurezas son sustitucionales, su presencia conlleva una importante distorsión de la red cristalina, que aumenta la energía

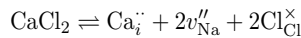
elástica almacenada en las proximidades de la impureza. Esta distorsión se relaja, estabilizando la estructura, mediante distintos procesos. Por ejemplo, mediante la aparición de vacantes próximas al átomo sustitucional o, sobre todo, mediante la expulsión del átomo extraño de su posición hacia una superficie libre (la externa o alguna interna) del cristal. Este último proceso se llama *segregación*, y juega un papel muy importante en ciertos policristales cuando las impurezas segregan a sus fronteras de grano. El efecto de tamaño es mucho más importante si las impurezas son intersticiales, puesto que el tamaño de los intersticios en las estructuras cristalinas es muy limitado.

☞ De hecho, las impurezas de tamaño relativamente grande no se disponen intersticialmente.

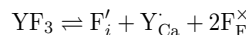
Una situación relevante tecnológicamente se da en compuestos iónicos cuando las impurezas son aliovalentes, esto es, cuando tienen una valencia distinta de la de los átomos que forman el cristal. En efecto, si un cristal contiene impurezas de mayor valencia que la de sus propios átomos, cada una de ellas aporta cargas positivas a la estructura que se deben compensar con la aparición de cargas negativas. Un ejemplo de esta situación se da cuando se dopa el NaCl con CaCl₂ con el catión Ca²⁺ sustituyendo al Na⁺. En ese caso, cada sustitución introduce una carga positiva, que se compensa creando una vacante de Na⁺ en las proximidades de la impureza, según la reacción



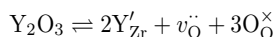
☞ El Ca²⁺ se puede incorporar también intersticialmente en NaCl. En tal caso aparecen dos cargas positivas adicionales que se pueden compensar, por ejemplo, creando dos vacantes catiónicas según la reacción



☞ Otra forma de compensar las cargas positivas introducidas por impurezas de mayor valencia consiste en crear aniones intersticiales. Esta situación se da, por ejemplo, en el dopado de CaF₂ con YF₃ según



Análogamente, la sustitución de un átomo por una impureza de menor valencia conlleva la aparición de cargas negativas adicionales, que se compensan mediante la creación de vacantes aniónicas o de cationes intersticiales. Un ejemplo del primer caso es el dopado de ZrO₂ cúbica con Y₂O₃ con sustitución del catión Zr⁴⁺ por el Y³⁺. Cada sustitución introduce una carga negativa, que se compensa creando vacantes de oxígeno según



La segunda situación se da, por ejemplo, en los denominados aluminosilicatos, en los que la sustitución de un ión Si⁴⁺ por un ión Al³⁺ con coordinación tetraédrica se compensa eléctricamente por la ocupación de un intersticio vacío por un catión alcalino como el Li⁺.

8.4.2. Defectos puntuales extrínsecos

Consideremos ahora brevemente algunos ejemplos de defectos puntuales extrínsecos, para los que no existe una concentración de equilibrio en condiciones dadas. Como sabemos, los defectos que aparecen fuera del equilibrio son extrínsecos. Además de estos, los más relevantes tecnológicamente son los que aparecen en cristales iónicos por desviaciones intencionadas de su fórmula estequiométrica. Por ejemplo, consideremos un cristal de NaCl expuesto a vapor de sodio en una cámara de crecimiento por deposición. Si la temperatura es suficientemente alta, los átomos de sodio gaseoso difunden hacia el interior del cristal de NaCl y se incorporan a la red, lo que da lugar a una concentración de alcalinos superior a la indicada en la fórmula estequiométrica. Este proceso no va acompañado de un aumento de densidad, lo que indica que los átomos de sodio extra no se incorporan al cristal intersticialmente, sino en posiciones reticulares. De hecho, la densidad del sólido no estequiométrico disminuye, lo que indica que la integración de los átomos de sodio está acompañada de la creación del mismo número de vacantes.

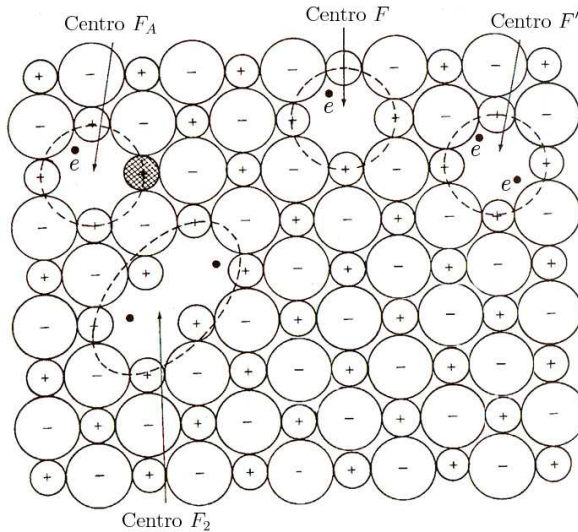


Figura 8.9: Ejemplos de centros de color en un cristal iónico.

Los átomos de sodio extra se ionizan cuando se integran en el cristal, lo que produce la liberación de un electrón por cada átomo. Estos electrones quedan ligados a las vacantes aniónicas, que actúan como cargas positivas, y pueden experimentar transiciones fotoinducidas entre distintos niveles de energía. El resultado de estas transiciones es un fenómeno de absorción óptica en la parte visible del espectro electromagnético. Debido a estas transiciones, los haluros alcalinos, transparentes cuando son estequiométricos, se colorean al hacerse no estequiométricos. Un defecto extrínseco que produce absorción óptica se denomina genéri-

camente *centro de color*. Entre ellos, el más importante es el que acabamos de describir, que se llama *centro F*. El *centro F_A* es análogo al centro *F*, con la diferencia de que uno de los cationes que rodean la vacante aniónica se sustituye por un ion de impureza de igual valencia. Un *centro F'* es como el tipo *F*, pero con un electrón adicional. Además, son posibles combinaciones de centros de color en forma de defectos complejos; estos defectos se denotan mediante un subíndice que indica cuántos centros de color individuales se asocian. Por ejemplo, un *centro F₂* (llamado también centro *M*) está formado por dos centros *F* contiguos en una dirección $\langle 100 \rangle$; un centro *F₃* (llamado también centro *R*) es un agregado de tres centros *F* formando un triángulo en un plano $\{111\}$, etc. La figura 8.9 muestra ejemplos de algunos centros de color en un sólido iónico.

El antimorfo de un centro *F* (esto es, una carga positiva atrapada en una vacante catiónica) se denomina *centro V*, y aparece en algunos óxidos. También existen defectos complejos asociados a esta configuración como los defectos X^- (que son cargas positivas atrapadas por un anión con una capa p^6 originalmente completa), los V_K (asociación de dos defectos X^- orientados en una dirección $\langle 100 \rangle$), etc.

8.5. DEFECTOS LINEALES: DISLOCACIONES

Los defectos lineales modifican la estructura del sólido a lo largo de una línea, no necesariamente recta. Se clasifican en *dislocaciones* (si modifican la simetría de traslación de los sólidos) y *disclinaciones* (si el desorden es rotacional). Entre ambos tipos, los primeros son, con mucha diferencia, los más importantes. El estudio de las dislocaciones es complejo debido sobre todo al número y carácter de las interacciones que tienen lugar entre estos defectos, a los intensos campos de deformación cerca de las líneas de dislocación y a las distintas formas en que las dislocaciones pueden aparecer. Aquí no haremos un estudio exhaustivo ni sistemático. Por el contrario, tomaremos un enfoque semifenomenológico que describa las dislocaciones y su relevancia en las propiedades físicas de los cristales.

8.5.1. Definición y clasificación de las dislocaciones

De acuerdo con Vito Volterra, la forma más sencilla de visualizar cómo se forma una dislocación en un cristal consiste en partir de un medio elástico isótropo con forma de corteza cilíndrica, como el representado en la figura 8.10a. Imaginemos un corte (virtual) axial en este medio, que define la superficie plana *S* en el interior del cilindro, como se indica en 8.10a. Supongamos que los bordes del corte se desplazan sobre la superficie *S* en una dirección perpendicular al eje del cilindro, como en la figura 8.10b. En tal caso, la estructura original presenta un defecto extendido en la superficie *S* a lo largo del eje del cilindro que se denomina *dislocación en arista* (o de borde). Si, por el contrario, el desplazamiento de los bordes del corte es paralelo al eje del cilindro, como en la figura 8.10c, entonces la línea correspondiente constituye una *dislocación helicoidal*. En general, el desplazamiento de los bordes del corte con respecto al eje del cilindro tiene una dirección arbitraria, en cuyo caso se habla de *dislocaciones mixtas*.

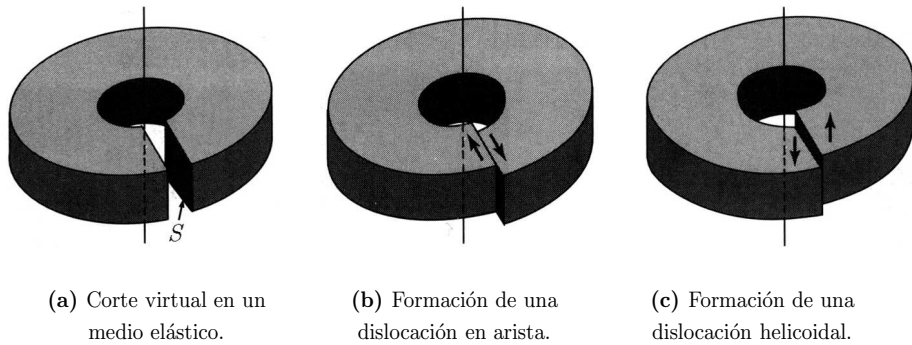


Figura 8.10: Construcción de Volterra para las dislocaciones.

En cualquier caso, el desplazamiento virtual de los bordes del corte introduce en el medio isotrópico un campo de tensiones que es característico de la dislocación introducida. De hecho, una dislocación se define formalmente como un campo de tensiones de forma determinada que se establece en una región lineal del cristal. Este campo de tensiones es más intenso en las proximidades de la línea de dislocación (región denominada *corazón*) que lejos de ella, naturalmente.

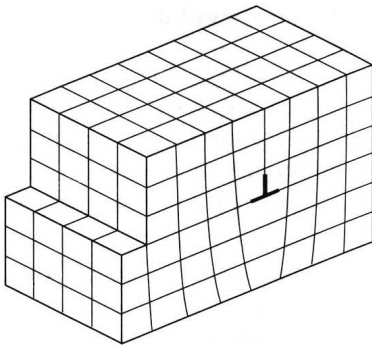


Figura 8.11: Dislocación en arista en un cristal.

apuntando hacia el semiplano extra.

Análogamente, se puede introducir una dislocación helicoidal si el desplazamiento de los bordes del corte es paralelo a la línea de dislocación. La figura 8.12 muestra una dislocación de este tipo en un cristal. En general, las dislocaciones tienen carácter mixto.

☞ Pese a la forma en que las hemos introducido, las dislocaciones no necesariamente forman líneas rectas en los cristales. De hecho, suelen adoptar formas curvas complejas.

Generalizar esto a un sólido cristalino es relativamente sencillo. Partiendo de una región cristalina sin defectos, podemos introducir un corte virtual a lo largo de un determinado plano. Si se separan los bordes de este corte en dirección perpendicular al plano y se introduce en él un semiplano para relajar las tensiones generadas se crea una dislocación en arista en el cristal, como la que se representa en la figura 8.11. La línea definida por el extremo de este semiplano en el interior del cristal se llama *línea de dislocación*; su posición se representa mediante el símbolo “ \perp ”

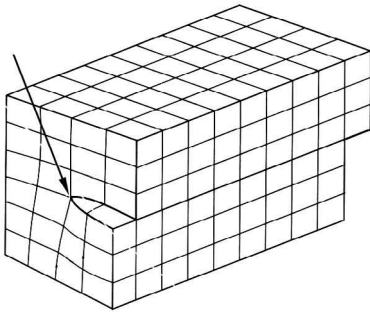


Figura 8.12: Dislocación helicoidal en un cristal.

Es importante remarcar que las dislocaciones no pueden tener un fin dentro del cristal. En efecto, el sólido es un sistema formado por un conjunto de partículas fuertemente acopladas entre sí, como sabemos. En este sistema no es posible desplazar localmente una región del sólido con respecto a otra sin que ese desplazamiento se extienda a una región extensa del mismo. Así pues, las dislocaciones terminan en la superficie del sólido, en otro defecto (que puede ser un defecto puntual u otra dislocación, por ejemplo), o bien se cierran sobre sí

mismas formando un *bucle de dislocación*.

En general, las dislocaciones aparecen en los cristales debido a la aplicación de tensiones. Se trata entonces de defectos extrínsecos, y no se puede calcular la concentración de dislocaciones en equilibrio a una cierta temperatura. Además, esta concentración puede variar como consecuencia de tratamientos térmicos o mecánicos, por ejemplo.

8.5.2. El vector de Burgers

Las dislocaciones se describen mediante la dirección de su línea de dislocación y mediante un vector, llamado *vector de Burgers*, que constituye una medida de la intensidad del desplazamiento de los átomos a lo largo de la línea de dislocación y que define su carácter (en arista, helicoidal o mixto).

El vector de Burgers de una dislocación se define a partir del razonamiento siguiente. Consideremos dos redes cristalinas, una de ellas ideal, libre de defectos, y otra conteniendo una dislocación, que supondremos en arista. Si el cristal real contiene una dislocación, únicamente se puede hablar de red cristalina en regiones suficientemente alejadas del defecto, puesto que solo en ese caso tiene sentido hablar de posiciones reticulares (aunque estas pueden no estar ocupadas por átomos si existen vacantes, por ejemplo). Las regiones de un cristal real en las que tiene sentido hablar de red cristalina se llaman *zonas de cristal bueno*. Naturalmente, el entorno de la dislocación no es una región de cristal bueno, puesto que allí existen fuertes tensiones y los átomos están desplazados de las posiciones que tendrían en un cristal real; estas regiones se denominan *zonas de cristal malo*.

En un plano perpendicular a la línea de dislocación, construyamos un contorno cerrado de forma arbitraria que contenga la línea de dislocación y que pase sucesivamente (en sentido también arbitrario) de un átomo a otro pero siempre dentro de la zona de cristal bueno, como se representa en la figura 8.13a. Este contorno cerrado se llama *circuito de Burgers*; en la figura 8.13a, el circuito de Burgers es el *ABCDE*, en ese sentido. Puesto que hemos construido el circuito de Burgers en una zona de cristal bueno, se puede recorrer también

en un cristal perfecto, sin dislocación, como el de la figura 8.13b. A diferencia del caso real, en el cristal ideal el punto E no coincide con el A , y es necesario sumar un cierto vector \vec{b} para cerrar el circuito. Este vector adicional es el vector de Burgers de la dislocación. En las dislocaciones en arista, como vemos, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación.

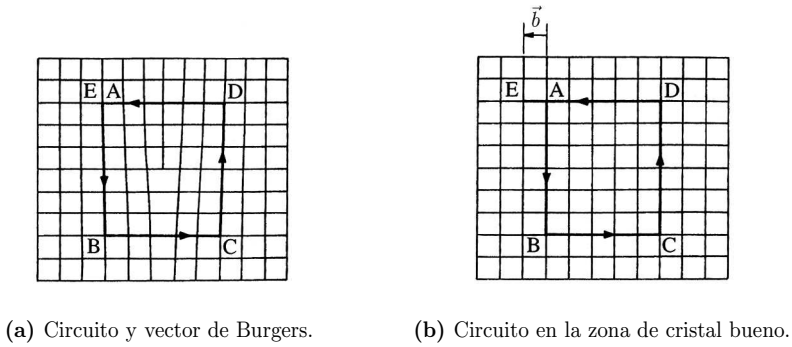


Figura 8.13: Circuito de Burgers para una dislocación en arista.

El circuito de Burgers se puede construir también para una dislocación helicoidal, como se representa en las figuras 8.14. En este caso, el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación. En las mixtas, el vector de Burgers y la línea de dislocación forman un ángulo comprendido entre 0° y 90° .

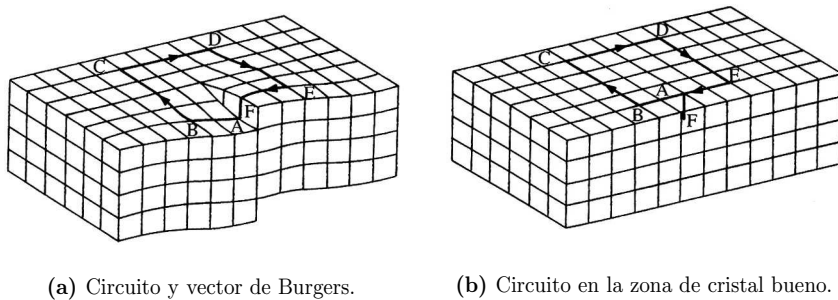


Figura 8.14: Circuito de Burgers para una dislocación helicoidal.

Según su definición, el vector de Burgers debe ser uno de los vectores del grupo de traslación del cristal. Además, este vector es constante a lo largo de la dislocación, puesto que el circuito de Burgers se puede construir arbitrariamente en cualquier punto de la misma. Tengamos en cuenta que solo tiene sentido hablar de vector de Burgers para una dislocación y no, por ejemplo, para una sucesión de defectos puntuales. En efecto, aunque vacantes e intersticiales son defectos que involucran átomos en posiciones extrañas (o ausencia de

átomos), ninguno de ellos altera la red cristalina del sólido. Por tanto, no se puede definir para ellos una zona de cristal malo ni tampoco un circuito de Burgers.

Como hemos dicho, una dislocación solo se puede cerrar sobre sí misma o terminar en la superficie el cristal u otro defecto. Cuando este defecto es una dislocación o un conjunto de dislocaciones se forma una *red de dislocaciones*. Por simetría, si dos o más dislocaciones confluyen en un mismo punto del sólido (denominado *nudo de dislocaciones*) debe ocurrir que la suma de sus vectores de Burgers sea igual a cero, esto es:

$$\sum_i \vec{b}_i = \vec{0} \quad (8.13)$$

en ese punto. La expresión (8.13) implica, además, que no todas las dislocaciones que confluyen en un nudo de dislocaciones pueden tener el mismo carácter.

El vector de Burgers de una dislocación caracteriza también su comportamiento dinámico. En efecto, lejos del corazón de la dislocación, la distorsión estructural creada por ella es lo suficientemente pequeña como para que el campo de tensiones asociado se pueda calcular mediante la teoría elástica. En este contexto, la energía de una dislocación resulta ser proporcional al módulo al cuadrado de su vector de Burgers con independencia de que sea en arista, helicoidal o mixta, aunque los factores de proporcionalidad son menores en el caso de las dislocaciones helicoidales.

8.5.3. Deslizamiento de dislocaciones

Las dislocaciones pueden modificar su posición en un cristal cuando este está sometido a tensiones externas, por ejemplo. En tal caso se dice que las dislocaciones se mueven. Básicamente, existen dos tipos de movimiento de dislocaciones, llamados *deslizamiento* y *subida*.

El deslizamiento es un movimiento de la dislocación en el plano que contiene tanto a la línea de la dislocación como a su vector de Burgers. La figuras 8.15 muestran un ejemplo de deslizamiento de una dislocación en arista. Bajo la acción de una tensión de cizalladura τ (*cf.* fig. 8.15a), el deslizamiento se produce por una reorganización de los enlaces atómicos cerca del corazón de la dislocación (*cf.* fig. 8.15b). El proceso continúa hasta que la dislocación interseca una superficie libre del cristal, en cuyo caso desaparece dando lugar a una deformación local igual al vector de Burgers (*cf.* fig. 8.15c). Según esto, el deslizamiento de dislocaciones no involucra transporte neto de materia, y se dice que el deslizamiento de dislocaciones es un *movimiento conservativo*.

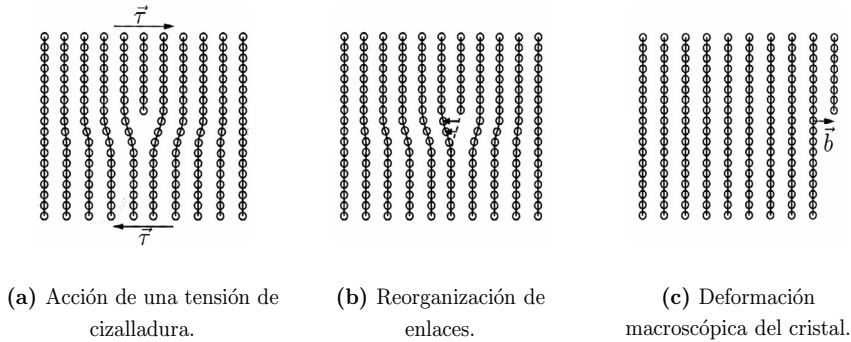


Figura 8.15: Deslizamiento de una dislocación en arista.

El plano en el que se produce el movimiento se llama *plano de deslizamiento* de la dislocación, y la dirección de movimiento se llama *dirección de deslizamiento*; ambos elementos constituyen el *sistema de deslizamiento* para la dislocación. En general, el plano de deslizamiento es un plano reticular compacto y la dirección de deslizamiento es una fila reticular densa. Esto indica que cuanto menor sea el vector de Burgers de una dislocación más fácil es que esta deslice, en general.

Puesto que el vector de Burgers de las dislocaciones en arista es perpendicular a la línea de dislocación, su plano de deslizamiento es único y está bien definido. Por el contrario, las dislocaciones helicoidales no tienen un único plano de deslizamiento, puesto que cualquier plano que pertenezca a la zona definida por la línea de dislocación es plano de deslizamiento. Esto hace que las dislocaciones puedan cambiar fácilmente de plano de deslizamiento en el transcurso de su movimiento (por ejemplo, para sortear un obstáculo) dando lugar a un movimiento característico llamado *deslizamiento cruzado*.

☞ Los movimientos de las dislocaciones helicoidales son siempre deslizamientos, por tanto.

8.5.4. Ley de Schmid y tensión de cizalladura resuelta crítica

Para que una dislocación se deslice es necesario que actúe sobre ella una cierta tensión de cizalladura cuando se aplica una fuerza externa \vec{F} . Supongamos que esta se aplica sobre el cristal en una superficie de área A . En tal caso, la tensión normal asociada es

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Por otra parte, supongamos que el deslizamiento tiene lugar en el plano definido por el vector normal unitario \hat{n} , y sea ϕ el ángulo que forma este vector con la dirección de la fuerza externa, como se representa en la figura 8.16. Finalmente, supongamos que la dirección de deslizamiento forma un ángulo λ con \vec{F} . En tal caso, la componente de cizalladura de la

fuerza externa, esto es, la componente paralela a la dirección de deslizamiento, es

$$F_{tan} = F \cos \lambda,$$

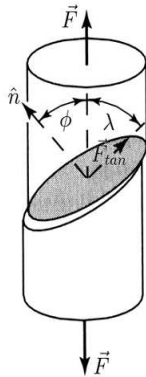


Figura 8.16: Tensión resuelta sobre una dislocación.

de manera que, teniendo en cuenta que la sección del plano de deslizamiento correspondiente a la superficie externa A (área sombreada en la figura 8.16) es $\frac{A}{\cos \phi}$, resulta para la tensión de cizalladura

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{F \cos \lambda}{\frac{A}{\cos \phi}} = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \phi = \\ &= \sigma \cos \lambda \cos \phi, \end{aligned} \quad (8.14)$$

resultado llamado *ley de Schmid*.

La tensión (8.14) se llama *tensión de cizalladura resuelta* (o RSS, del término inglés “resolved shear stress”). El factor $\cos \lambda \cos \phi$ que aparece en (8.14), que depende exclusivamente de la orienta-

ción del sistema de deslizamiento con respecto a las fuerzas externas, se denomina *factor de Schmid*. Teniendo en cuenta que los ángulos λ y ϕ están relacionados entre sí (cf. fig. 8.16), el valor de este factor está acotado entre 0 (mínimo factor de Schmid) y 0.5 (máximo factor de Schmid). La tensión de cizalladura resuelta necesaria para producir el deslizamiento de dislocaciones según un cierto sistema de deslizamiento se llama *tensión de cizalladura resuelta crítica* (o CRSS, del inglés “critical resolved shear stress”).

☞ Al derivar la ley de Schmid (8.14) hemos supuesto que la tensión de cizalladura que actúa sobre una dislocación es la misma independientemente de la orientación de la tensión aplicada. Sin embargo, esto no siempre se verifica en los sólidos reales, debido a la estructura fuertemente distorsionada y anisótropa del corazón de las dislocaciones. En él, las deformaciones son tan grandes que la teoría elástica deja de ser válida, y las tensiones puestas en juego solo se pueden estimar mediante cálculo numérico. El movimiento de la dislocación supone, a su vez, que la estructura de su corazón se modifica. El efecto es oponer al movimiento de las dislocaciones una fuerza con la periodicidad de la red cristalina, llamada *fuerza de Peierls*. Dependiendo de factores como la naturaleza de los enlaces o la estructura cristalina, esta fuerza tiene un efecto u otro sobre el deslizamiento. En general, su efecto es tanto más importante cuanto menor sea la temperatura.

En un cristal pueden existir varios sistemas de deslizamiento para las dislocaciones. En condiciones dadas, el sistema de deslizamiento más favorable es el que tiene mayor factor de Schmid. Estos sistemas se activan o no (esto es, adoptan valores de Schmid distintos de

cero o no) dependiendo del estado de tensión en el que se encuentre el sólido. Por ejemplo, en los metales *fcc*, las dislocaciones tienden a deslizar en planos $\{111\}$. El vector de Burgers de las dislocaciones en estos planos es la traslación más corta de la red, esto es:

$$\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle,$$

y los sistemas de deslizamiento son del tipo $\langle 110 \rangle \{111\}$; en este caso, las fuerzas de Peierls son despreciables. En los metales *bcc*, el vector de Burgers es

$$\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 111 \rangle,$$

y los planos más favorables para el deslizamiento son los planos densos $\{110\}$ y $\{112\}$; los sistemas de deslizamiento en este caso suelen ser del tipo $\langle 111 \rangle \{110\}$ o $\langle 111 \rangle \{112\}$.

En los sólidos iónicos, la ley de Schmid no se verifica tan bien como en los metales compactos, puesto que las distribuciones de carga pueden modificar la tendencia de deslizamiento en planos densos. Por ejemplo, el NaCl tiene red *fcc*, de manera que los planos de mayor densidad atómica son los planos $\{111\}$. No obstante, estos planos contienen solo iones de la misma carga (aniones o cationes) y no son eléctricamente neutros, de modo que las fuerzas electrostáticas impiden el deslizamiento. En este caso, el plano de deslizamiento es el $\{110\}$, que no es el más denso pero sí eléctricamente neutro. En los cristales covalentes, por su parte, las desviaciones de la ley de Schmid se deben a que las fuerzas de Peierls juegan un papel importante, en general.

8.5.5. Subida de dislocaciones

El segundo movimiento de las dislocaciones es la *subida*, que solo se da en las dislocaciones en arista. Este movimiento tiene lugar en un plano perpendicular al de deslizamiento debido a átomos del cristal que se disponen al final del plano extra introducido por la dislocación. Por ejemplo, consideremos el átomo A de la figura 8.17a. Este átomo se puede colocar en la intersección del plano definido por la dislocación y el propio plano de deslizamiento, como se indica en la figura 8.17b, con lo que se produce el movimiento de la dislocación (hacia abajo en este caso, como se representa en la figura 8.17c). El plano de movimiento de la dislocación, llamado *plano de subida*, es así el propio plano adicional introducido por esta. De acuerdo con esta discusión, el plano de subida de una dislocación en arista no contiene a su vector de Burgers.

A diferencia del deslizamiento, la subida de dislocaciones es un *movimiento no conservativo*, puesto que la dislocación deja tras de sí una serie de defectos puntuales. Por ejemplo, en la figura 8.17b se crea una vacante que puede difundir por el cristal [cf. fig. 8.17c]. Si los defectos puntuales difunden en el sentido de movimiento de la dislocación, la subida se llama *positiva*; en caso contrario, la subida es *negativa*. Así, la velocidad del movimiento de subida depende de la difusividad de las especies atómicas en el cristal (que definiremos en el capítulo siguiente). Cuando el trabajo mecánico realizado durante la subida de la dislocación

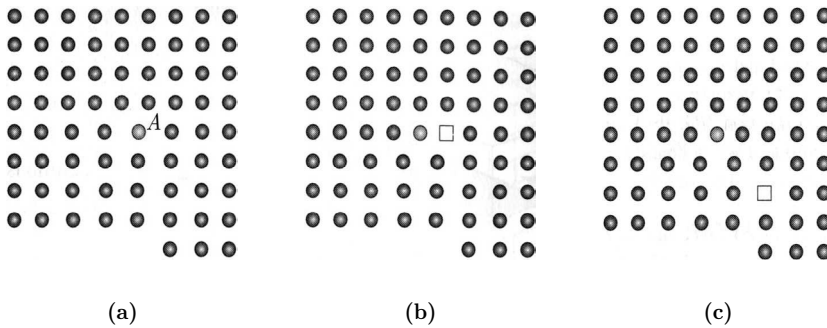


Figura 8.17: Esquema de la subida de una dislocación en arista.

es igual o superior a la energía puesta en juego en la difusión de defectos desde o hacia la dislocación se dice que la subida es *rápida*.

Las fuerzas que pueden hacer que una dislocación se mueva por subida rápida son de varios tipos: tensiones elásticas internas en el cristal, supersaturación de defectos puntuales o las asociadas al propio campo de tensiones introducido por la dislocación. En general, estas tensiones son grandes. Además, la subida solo es relevante a temperaturas altas, puesto que a baja temperatura la difusión atómica es lenta y las dislocaciones se mueven fundamentalmente por deslizamiento.

8.6. DEFORMACIÓN PLÁSTICA DE LOS SÓLIDOS

El movimiento de dislocaciones desempeña un papel fundamental en los procesos de deformación de los cristales. Consideremos por simplicidad un estado de tensión uniaxial, una compresión o una tracción puras. Bajo tensiones menores que un cierto umbral, llamado *tensión de límite elástico* (o tensión de cedencia), Y , los sólidos experimentan una deformación que es proporcional a la tensión aplicada y que, además, es reversible: la deformación desaparece cuando se deja de aplicar la tensión. Este tipo de deformación se llama *elástica*. Para tensiones mayores que el límite elástico, en cambio, la relación entre la deformación y la tensión ya no es lineal; además, la deformación es permanente. Este tipo de deformación se llama *plástica*. No es nuestro objetivo estudiar de manera sistemática la deformación plástica de los sólidos. Solo la trataremos para mostrar que la existencia de dislocaciones permite justificar de forma sencilla las características de este tipo de deformación. De hecho, la teoría de dislocaciones está en buen acuerdo con los resultados experimentales en muchos cristales de estructura sencilla, fundamentalmente metales de estructuras compactas.

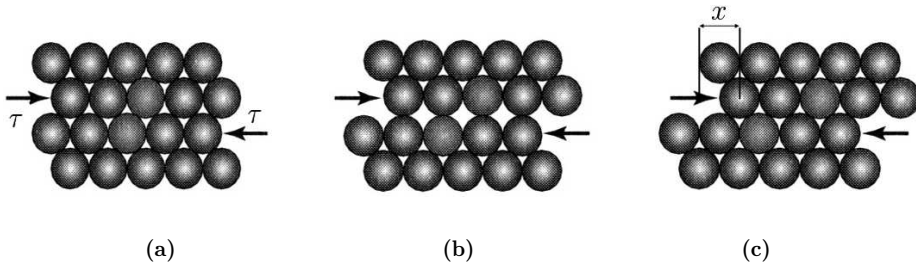


Figura 8.18: Deformación de un hipotético cristal bidimensional carente de defectos.

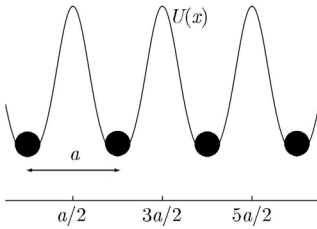


Figura 8.19: Esquema de una fila reticular y de la energía necesaria para desplazar la fila en el cristal.

Las figuras 8.18 muestran un hipotético sólido compacto bidimensional formado por átomos de un elemento representados mediante esferas. La tensión de cizalladura necesaria para deformar plásticamente el cristal se puede estimar calculando la fuerza requerida para desplazar una fila de átomos una cierta distancia x con respecto a la fila contigua a lo largo de una dirección determinada, como se indica consecutivamente en 8.18b y 8.18c. En efecto, la red ejerce una cierta resistencia al desplazamiento de una fila de átomos con respecto a otra, que se manifiesta como una cierta tensión de cizalladura τ que hay que vencer. Dada la simetría de la red de la figura 8.18a, la barrera de energía que hay que vencer para desplazar las dos filas de átomos debe tener la forma de la figura 8.19, donde a es el parámetro reticular del cristal en la dirección de desplazamiento de los átomos. Según esto, la tensión de cizalladura es nula para $x = \frac{(2n+1)a}{2}$, que corresponde a un punto de equilibrio inestable. Para $na < x < \frac{(2n+1)a}{2}$, la red se opone al desplazamiento de las filas de átomos, de manera que $\tau > 0$. Por el contrario, si $\frac{(2n+1)a}{2} < x < (n+1)a$, una vez vencida la barrera de potencial, la propia red favorece el movimiento de los átomos de la fila, de manera que $\tau < 0$. Una expresión sencilla para la ley tensión de cizalladura-desplazamiento compatible con el razonamiento anterior es de la forma:

$$\tau = \frac{\mu}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right), \quad (8.15)$$

donde μ es una magnitud llamada *módulo de cizalladura* del cristal.

☞ La expresión (8.15) se ajusta a la ley de Hooke en el límite $x \rightarrow 0$, puesto que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = \frac{2\pi x}{a}$$

Se define la *resistencia a la cizalladura teórica* del cristal como el valor máximo de la tensión (8.15), dado por

$$\tau_{teór} = \frac{\mu}{2\pi} \approx \frac{\mu}{6},$$

aunque se suelen utilizar valores más realistas que tienen en cuenta correcciones debidas a la energía de cohesión del sólido. Con estas correcciones, la resistencia teórica se puede estimar como

$$\tau_{teór} \approx \frac{\mu}{30} \approx 0.03\mu,$$

mientras que los valores experimentales son muy inferiores, del orden de $10^{-4}\mu$ o $10^{-5}\mu$.

Esta discrepancia entre las estimaciones teóricas y los resultados experimentales llevó a introducir el concepto de dislocación. De hecho, la inconsistencia desaparece si se piensa en la deformación plástica del cristal no como un desplazamiento de filas de átomos, como hemos hecho aquí, sino debida al movimiento de sus dislocaciones. El movimiento de las dislocaciones requiere aplicar tensiones relativamente pequeñas, ya que no es necesario vencer la barrera de potencial entre átomos contiguos. De hecho, el análisis detallado del movimiento de dislocaciones lleva a valores mucho más ajustados a los experimentales. El razonamiento que hemos seguido se ha basado en el deslizamiento de una dislocación en arista. Sin embargo, es válido con independencia del carácter de la dislocación, y también para el movimiento de subida.

En un metal no deformado, las densidades típicas de dislocaciones (longitud de dislocación por unidad de volumen) oscilan entre 10^{10} y 10^{12} m^{-2} . Estas densidades son relativamente altas, de manera que el movimiento de dislocaciones puede dar lugar a deformaciones considerables. Por otra parte, tengamos en cuenta que la deformación por movimiento de dislocaciones no es indefinida. Como hemos visto, la deformación está asociada a la capacidad de movimiento de las dislocaciones. Así pues, la magnitud relevante no es la densidad de dislocaciones, sino la *densidad de dislocaciones móviles*, capaces de moverse por el cristal. Cuando algunas dislocaciones alcanzan la superficie del sólido en el transcurso de su movimiento (o bien otro defecto donde puedan quedar ancladas), la densidad de dislocaciones móviles disminuye, lo que aumenta la resistencia mecánica del cristal y produce su endurecimiento.

8.7. DEFECTOS BIDIMENSIONALES

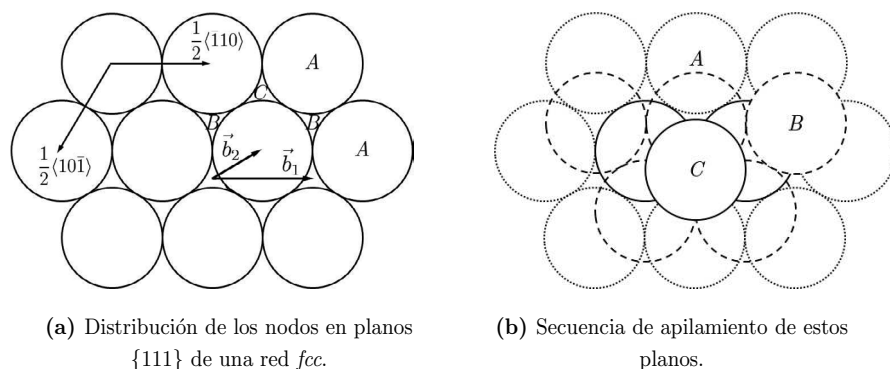
Los defectos bidimensionales modifican la estructura en superficies de un cristal. Existen muchos tipos de estos defectos; por ejemplo, la superficie externa de un cristal es un defecto, aunque este hecho se puede ignorar en muchas ocasiones (a menos que se quieran estudiar

efectos típicamente superficiales, claro). En este apartado solo consideraremos tres tipos de defectos bidimensionales: las faltas de apilamiento, las maclas y las fronteras de grano.

8.7.1. Faltas de apilamiento y dislocaciones parciales

Una *falta de apilamiento* es un defecto bidimensional que aparece cuando se altera la secuencia de apilamiento de planos reticulares en un cristal. Para describir este tipo de defecto tengamos en cuenta que, como vimos en el apartado 1.4, la red directa se puede describir mediante la secuencia de apilamiento de planos en distintas direcciones del espacio. Por ejemplo, la secuencia de la figura 1.7 corresponde a los planos $\{110\}$ de un cristal *fcc* con base monoatómica. Si llamamos *A* y *B*, respectivamente, a la disposición de átomos en los planos inferior y superior de la figura 1.7, esta secuencia es

$$\dots ABABAB \dots$$



(a) Distribución de los nodos en planos $\{111\}$ de una red *fcc*.

(b) Secuencia de apilamiento de estos planos.

Figura 8.20: Apilamiento y distribución de nodos en planos $\{111\}$ de una red *fcc*.

Análogamente, la figura 8.20a representa la distribución de átomos (representados mediante esferas, como en el capítulo 1) en planos $\{111\}$ del mismo cristal *fcc*. Si denotamos como *A* la posición de los átomos en el plano de la figura, los del plano superior se disponen en los intersticios etiquetados *B*, y los del tercer plano se colocan, a su vez, en los etiquetados *C*, dando lugar a la secuencia de apilamiento

$$\dots ABCABC \dots, \tag{8.16}$$

cuyos tres primeros planos se representan en la figura 8.20b. El cuarto plano vuelve a ser un plano *A*, en el que los átomos se superponen a los del primer plano de la secuencia.

Supongamos ahora que los átomos *B* de la figura 8.20a se trasladan de su posición a otra equivalente, desplazada de la original un vector \vec{b}_1 ; este desplazamiento no modifica la secuencia de apilamiento característica. Sin embargo, si se desplaza un átomo *B* a la

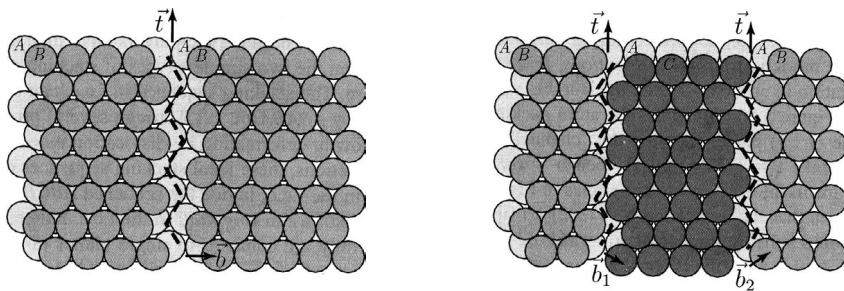
posición ocupada por un átomo del tipo *C* (desplazamiento descrito por el vector \vec{b}_2 de la figura 8.20a), entonces se produce una alteración de la secuencia de planos, que pasa a ser de la forma

$$\dots ABCACABC \dots$$

La región en la que se altera la secuencia de apilamiento de los planos constituye entonces una *falta de apilamiento por deformación* (o por desplazamiento). Para que se forme es necesario que una parte del cristal se traslade una cantidad

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{6}(2, 1, 1) \tag{8.17}$$

Supongamos ahora que la falta de apilamiento se extiende no a todo el sólido, sino solo a una parte de él. En tal caso, en los extremos de la falta existen regiones del cristal que están desplazadas una cantidad (8.17) a lo largo de la frontera de la falta de apilamiento. El desplazamiento de una parte del cristal con respecto a otra da lugar a una dislocación con cierto vector de Burgers. La particularidad en este caso es que el vector de Burgers de la dislocación que surge en el contorno de la falta de apilamiento no es un vector de traslación de la red, sino el vector (8.17) (para una falta de apilamiento en un cristal *fcc*). Las dislocaciones cuyos vectores de Burgers no son vectores de la red se denominan *parciales* (o imperfectas).



(a) Dislocación perfecta en un plano $\{111\}$ de un cristal *fcc* con base monoatómica. (b) Dislocaciones parciales en el borde de una falta de apilamiento en el mismo cristal.

Figura 8.21: Dislocaciones perfectas y parciales en un cristal *fcc* de base monoatómica.

La formación de dislocaciones parciales requiere un considerable aporte de energía, lo que hace que solo estén presentes en determinadas geometrías. En particular, estos defectos se forman en las estructuras metálicas compactas (*hcp* y *fcc* con base monoatómica), y siempre están asociados a las faltas de apilamiento. Las dislocaciones parciales se clasifican según la orientación de su vector de Burgers con relación al plano de la falta de apilamiento. Así, las dislocaciones parciales cuyo vector de Burgers se encuentra en el plano de la falta de apilamiento se llaman *dislocaciones Shockley*; estas dislocaciones se pueden mover por

deslizamiento. Las parciales cuyo vector de Burgers es perpendicular al plano de la falta se denominan *dislocaciones Frank*, y no pueden deslizar. Finalmente, las dislocaciones parciales con vector de Burgers orientado arbitrariamente con respecto al plano de la falta de apilamiento se llaman *mixtas*. En la figura 8.21a se muestra una dislocación en arista perfecta en un plano $\{111\}$ de un cristal *fcc* de base monoatómica. En esta figura, $\vec{t} = (\bar{1}, \bar{1}, 2)$, el vector de Burgers es $\vec{b} = \frac{1}{2}(\bar{1}, 1, 0)$ y la línea de dislocación es vertical (paralela al vector \vec{t}). Además, se muestran los planos *A* y *B* característicos de este apilamiento. En la figura 8.21b se representan dos dislocaciones parciales Shockley de vectores de Burgers $\vec{b}_1 = \frac{1}{6}(\bar{1}, 2, \bar{1})$ y $\vec{b}_2 = \frac{1}{6}(\bar{2}, 1, 1)$; la región entre ambas dislocaciones corresponde a planos tipo *C* y constituye, por tanto, una falta de apilamiento por deslizamiento.

Además del mecanismo de desplazamiento que hemos descrito, las faltas de apilamiento se pueden originar también si se elimina un plano de empaquetamiento por difusión de vacantes hacia ese plano; en ese caso se habla de *falta de apilamiento por sustracción*. Suponiendo que se elimina un plano *C*, entonces la secuencia de apilamiento es

$$\dots ABCABABC \dots$$

De igual modo, se puede insertar un plano en el intervalo entre dos planos contiguos por difusión de intersticiales hacia ese plano extra; esta falta se denomina *falta de apilamiento por inserción* o extrínseca, cuya secuencia (suponiendo de nuevo que el plano insertado es del tipo *C*) es

$$\dots ABCABCACBCABCABC \dots$$

8.7.2. Maclas

Las maclas son defectos bidimensionales que consisten también en una alteración de la secuencia de apilamiento de planos en un cristal. En este caso, la secuencia de planos se invierte a partir de un cierto plano (denominado *plano de macla*), de modo que una de las zonas del cristal separadas por el plano de macla es la imagen especular de la otra. La secuencia de apilamiento para una macla en la dirección $\langle 111 \rangle$ de un cristal *fcc* de base monoatómica es entonces

$$\dots ABC ABC AB C BA CBA CBA \dots$$

Debemos tener en cuenta que la estructura cristalina a ambos lados del plano de macla es perfecta, de modo que únicamente el plano de macla se considera un defecto. Solo algunos planos reticulares pueden ser planos de macla en un cristal. Por ejemplo, estos son los planos $\{102\}$ en metales *hcp*, los $\{111\}$ en los metales *bcc* y los $\{112\}$ en los *fcc*. Además, debido a que la distorsión real que produce una macla en la red cristalina es poco importante, la energía por unidad de superficie asociada a este defecto es pequeña.

8.7.3. Fronteras de grano

Las fronteras de grano son regiones de un policristal que separan granos contiguos de orientaciones distintas. La figura 8.4 representa esquemáticamente una de estas fronteras.

Según esta figura, el espesor de la región desordenada en la que se produce la transición de una orientación a la otra es del orden de unas cuantas distancias reticulares.

Existen muchas posibles clasificaciones de las fronteras de grano, y también han sido desarrollados muchos modelos para explicar su estructura y dinámica. Por ejemplo, Jan Burgers explicó la existencia de fronteras de grano de ángulo pequeño en términos de un apilamiento de dislocaciones perfectas, como se representa en la figura 8.22. En particular, si d es el espaciado entre las dislocaciones apiladas y b es el módulo de su vector de Burgers, el ángulo de desorientación entre las dos fronteras de grano es

$$\theta = \frac{b}{d}$$

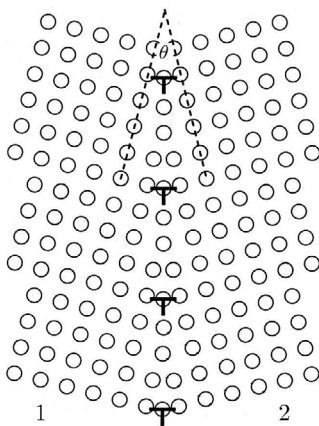


Figura 8.22: Apilamiento de dislocaciones en una frontera de grano de bajo ángulo.

Por otra parte, la estructura de las fronteras de grano de ángulo grande se suele describir mediante el *modelo de la red de coincidencias*. Cuando se forma una frontera de grano existen puntos en los que las redes correspondientes a los dos granos coinciden. Estos nudos forman, a su vez, una red de buen ajuste entre los dos cristales o red de coincidencias. Las fronteras de grano corresponden entonces a ciertas orientaciones de esta red de coincidencias. Por ejemplo, en la figura 8.4, los puntos negros son coincidentes en las redes de los dos granos separados por la frontera y forman, por tanto, la red de coincidencias para esa orientación de ambos granos.

8.8. DEFECTOS TRIDIMENSIONALES

Los defectos tridimensionales implican regiones volumétricas de los sólidos. Entre ellos se encuentran las *cavidades*, que son huecos de tamaño más o menos grande en el interior de un cristal o un policristal; si estas cavidades son alargadas y estrechas se denominan *fisuras* (o grietas). En monocristales, tanto las cavidades como las fisuras suelen aparecer debido a una aglomeración de defectos puntuales. En policristales, en cambio, pueden deberse a otros factores, como la existencia de tensiones internas no acomodadas en condiciones de no equilibrio.

Otro tipo de defectos tridimensionales son los *precipitados*, que aparecen a veces en soluciones sólidas. Consideremos para fijar ideas una aleación completa. Si la solubilidad de

uno de los elementos que la forman varía fuertemente con la temperatura, en determinadas condiciones puede ocurrir que este deje de ser soluble y precipite formando un defecto volumétrico. El mecanismo por el que se produce la precipitación es la difusión; cuando la solubilidad ya no es completa, el exceso de átomos de soluto se distribuye de forma metaestable en la estructura, evolucionando por difusión hacia un aglomerado de átomos (el precipitado), cuya formación rebaja la energía del sistema.

Dependiendo de su estructura relativa a la del sólido matriz, los precipitados se clasifican en *coherentes*, si ambas estructuras son iguales y la existencia del precipitado no produce alteración estructural, *semicoherentes*, si las estructuras no son iguales, aunque sí parecidas, de manera que la formación del precipitado introduce una distorsión estructural que no es excesivamente grande, e *incoherentes*, si la matriz y el precipitado son disimétricas y la alteración estructural es importante.

9. DIFUSIÓN EN SÓLIDOS

9.1. INTRODUCCIÓN

En términos generales, se llama *difusión* al movimiento de átomos a través de un medio material. La difusión es la responsable, por ejemplo, de la percepción de olores, de la formación de disoluciones en líquidos o de la conductividad iónica de algunos sólidos. Las características de este transporte dependen de la estructura microscópica de los medios en los que se produce, y conviene establecer estas características antes de abordar el estudio atomístico de la difusión en los sólidos.

Consideremos en primer lugar el comportamiento de los fluidos. Desde el punto de vista macroscópico, estos sistemas no pueden ser sometidos a tensiones de cizalladura. En efecto, cuando se somete un fluido a una tensión de este tipo, el fluido experimenta una deformación apreciable (se dice que “*fluye*”) que es independiente de la intensidad de la tensión aplicada. Desde el punto de vista microscópico, los fluidos se caracterizan porque sus constituyentes describen movimientos más o menos complejos en su interior, de forma que las posiciones de un constituyente en dos instantes de tiempo diferentes no están correlacionadas. Los sólidos, por el contrario, pueden ser sometidos a tensiones de cizalladura que los deforman en mayor o menor medida, pero no fluyen. Microscópicamente, como sabemos, los constituyentes de los sólidos ocupan posiciones determinadas por su grupo espacial de simetría, por lo que estas posiciones sí que están correlacionadas.

Llamemos $\rho(\vec{r}, t)$ a la densidad de partículas localizadas, con respecto a una de ellas tomada arbitrariamente como origen, en la posición \vec{r} en el instante t , y definamos la *función de autocorrelación* para el material como el valor medio espacial y temporal en todos los microestados del sistema del producto $\rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}, 0)$:

$$\langle \rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}, 0) \rangle_n = \left\langle \iint \rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}, 0) d\vec{r} dt \right\rangle_0$$

Un sistema se comporta entonces como un fluido si

$$\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, 0) \rangle_n = 0,$$

mientras que puede ser considerado sólido si existe correlación entre las posiciones atómicas, en cuyo caso

$$\langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, 0) \rangle_n \neq 0,$$

El hecho de que las posiciones atómicas en los sólidos estén correlacionadas no implica que no pueda existir difusión, esto es, que los átomos no se puedan mover bajo la acción de fuerzas motrices apropiadas. Como veremos, la difusión en los sólidos está íntimamente relacionada con la existencia de defectos estructurales. El movimiento de átomos individuales está mediado generalmente por defectos puntuales, mientras que los movimientos colectivos están asociados a los defectos extensos. La relación entre defectos estructurales y difusión permite comprender, por ejemplo, por qué las difusividades dependen de la temperatura.

9.2. LEYES DE FICK. ALGUNAS SOLUCIONES SENCILLAS

Comencemos estudiando la difusión en sólidos desde el punto de vista macroscópico. Consideremos para ello un sólido heterogéneo en cuyo interior existe un gradiente de concentración de cierto tipo de partículas; por simplicidad, supongamos que estas partículas son del tipo que constituye el sólido (o algunas de ellas en sólidos no elementales), en cuyo caso el proceso se denomina *autodifusión*.

☞ Si las partículas que difunden son impurezas se habla de *heterodifusión*.

En este sólido se observa entonces experimentalmente un flujo de partículas, $\vec{j}_p(\vec{r}, t)$ cuyo módulo es proporcional al gradiente de concentración de partículas y cuyo sentido es opuesto al del propio gradiente. La expresión matemática de este flujo constituye la *primera ley de Fick*

$$\vec{j}_p(\vec{r}, t) = -D\nabla n(\vec{r}, t), \tag{9.1}$$

donde $n(\vec{r}, t)$ es la concentración local de las partículas que difunden en el instante t , y D se llama *difusividad* de las partículas en el cristal. En sistemas isótropos, la difusividad es un escalar llamado en ocasiones *coeficiente de difusión*; en general, la difusividad es un tensor de segundo rango.

Por otra parte, el flujo de partículas está relacionado con la propia concentración de partículas mediante la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_p(\vec{r}, t) = 0 \tag{9.2}$$

de manera que, tomando la divergencia de (9.1),

$$\nabla \cdot \vec{j}_p(\vec{r}, t) = -\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot [D\nabla n(\vec{r}, t)],$$

esto es,

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot [D \nabla n(\vec{r}, t)] = 0, \quad (9.3)$$

llamada *segunda ley de Fick*, o *ecuación de difusión*. Si la difusividad es constante, la segunda ley de Fick se escribe

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 n(\vec{r}, t) = 0 \quad (9.4)$$

La ecuación de difusión permite calcular el perfil de concentración de la especie que difunde dadas unas condiciones iniciales y de contorno para el problema. Consideremos por ejemplo un sistema monodimensional (que supondremos en la dirección del eje OX) en el que inicialmente existen N átomos localizados en $x = x_0$. En ese caso, la segunda ley de Fick se escribe

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = 0,$$

cuya solución es

$$n_k(x, t) = n_i^0 e^{-k^2 D t} e^{i k x}, \quad (9.5)$$

como se puede comprobar por sustitución directa; en (9.5), n_i^0 y k son dos constantes. La solución general corresponde a una superposición de (9.5) para todos los valores de k , de la forma

$$n(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n_k(x, t) dk = n_i^0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k^2 D t} e^{i k x} dk \quad (9.6)$$

La condición inicial para esta configuración es

$$n(x, 0) = N \delta(x - x_0)$$

que, teniendo en cuenta la relación (9.6) y la representación integral de la función delta de Dirac,

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i k (x - x_0)} dk,$$

lleva a

$$n_i^0 = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i k x_0} dk$$

y, por tanto, a

$$n(x, t) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-k^2 D t} e^{i k (x - x_0)} dk \quad (9.7)$$

La integral que aparece en (9.7) se puede calcular introduciendo el cambio de variable

$$y = k - i \frac{(x - x_0)}{2Dt},$$

en cuyo caso (9.7) resulta:

$$n(x, t) = \frac{N}{2\pi} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dty^2} dy, \quad (9.8)$$

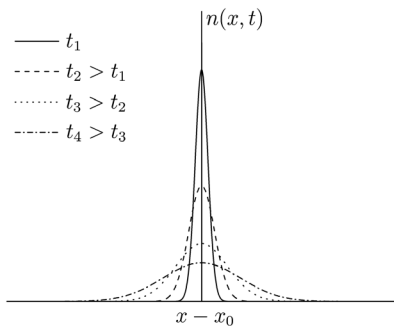


Figura 9.1: Perfil de concentración de especies difusoras con una fuente puntual.

La integral que aparece en (9.8) está tabulada. Su valor es

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

de manera que, finalmente,

$$n(x, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \quad (9.9)$$

La figura 9.1 muestra los perfiles de concentración (9.9), calculados para distintos instantes de tiempo. Según esta figura, el perfil de concentración se va haciendo cada vez más ancho y más

uniformemente espaciado conforme las partículas difunden.

☞ Otra solución interesante de la ecuación de difusión corresponde a un sistema vacío inicialmente en contacto con una fuente de partículas. Por simplicidad, supongamos que este sistema es monodimensional. Aceptando además que la fuente se extiende indefinidamente para $x < 0$, la condición inicial del problema es

$$n(x, 0) = n_i^0$$

para $-\infty < x \leq 0$. La ecuación de difusión se puede resolver en este caso considerando la fuente de partículas como una superposición continua de fuentes puntuales. En tal caso, el perfil de concentración está dado por

$$n(x, t) = \frac{n_i^0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right), \quad (9.10)$$

donde

$$\operatorname{erfc}(y) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_y^{\infty} e^{-w^2} dw$$

es la función complementaria de error. La figura 9.2 muestra el perfil (9.10).

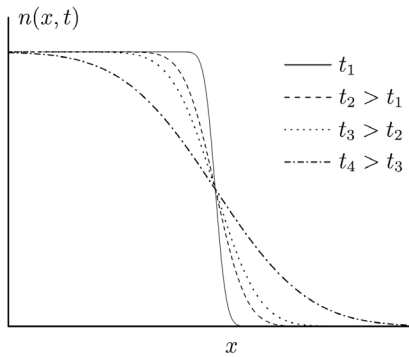


Figura 9.2: Perfil de concentración de especies difusoras con una fuente semiinfinita.

donde $\langle \vec{v} \rangle$ es la velocidad media de las especies difusoras en el seno del campo externo. El segundo sumando de (9.11) se llama *término de transporte*.

$$\vec{j}_p(\vec{r}, t) = -D\nabla n(\vec{r}, t) + \langle \vec{v} \rangle n(\vec{r}, t), \quad (9.11)$$

9.3. MECANISMOS MICROSCÓPICOS DE DIFUSIÓN

A escala microscópica, la difusión en estado sólido implica el transporte de átomos a través de la red cristalina, que puede tener lugar por varios mecanismos.

9.3.1. Intercambio directo e intercambio en anillo

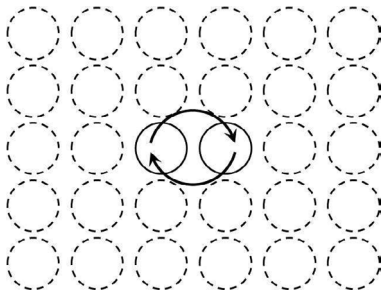


Figura 9.3: Intercambio directo de dos átomos en una red bidimensional.

El más sencillo de estos mecanismos es el llamado *intercambio directo*, que consiste en el intercambio de dos átomos situados en posiciones contiguas de la red, como se indica en la figura 9.3. El intercambio directo es un proceso muy poco probable en los cristales reales, porque requiere que los átomos que rodean el par se desplacen hacia fuera y esto conlleva un aumento de energía elástica por distorsión de la red cristalina. Cálculos teóricos han demostrado que la energía puesta en juego en el proceso de intercambio directo es alta,

muy superior a la necesaria para activar algunos de los mecanismos alternativos, por lo que este mecanismo es poco relevante en condiciones ordinarias.

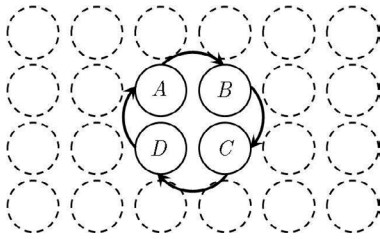


Figura 9.4: Intercambio en anillo de átomos en una red bidimensional.

Una variante del intercambio directo es el *intercambio en anillo* o *intercambio Zener*. Este mecanismo acepta que la energía de vibración térmica de los átomos en un sólido a temperatura finita es lo suficientemente alta como para que un cierto número de átomos modifiquen coherentemente sus posiciones. Consideremos para fijar ideas la situación de la figura 9.4, en la que aparecen remarcados los átomos *A*, *B*, *C* y

D que forman un anillo en la red bidimensional. El intercambio en anillo requiere que el átomo inicialmente en la posición *A* pase a ocupar la posición *B*, mientras que, simultáneamente, el átomo en *B* ocupe la posición *C*, y así sucesivamente, como indican las flechas en 9.4. Cálculos teóricos indican que este movimiento coherente implica una menor distorsión reticular (sobre todo en metales *bcc*, cuya estructura no es compacta) y, por tanto, que el mecanismo de intercambio en anillo es energéticamente más favorable que el intercambio directo.

Pese a ello, el mecanismo de intercambio en anillo es también poco relevante en condiciones ordinarias. La razón fundamental es que este mecanismo predice que las velocidades de difusión de especies químicas distintas deberían ser iguales. La evidencia experimental indica, por el contrario, que la velocidad de difusión depende de la especie difusora (lo que constituye, como veremos, el efecto Kirkendall).

9.3.2. Mecanismo intersticial

Hemos visto que los distintos mecanismos de intercambio son poco probables debido a que producen una distorsión reticular que aumenta la energía del sistema. Esta distorsión reticular se produce porque los constituyentes de los sólidos ocupan ciertas posiciones de equilibrio, definidas por su grupo espacial de simetría y relacionadas con la interacción de enlace. Sin embargo, el transporte atómico se puede facilitar si el sólido contiene alguno de los defectos estructurales que estudiamos en el capítulo anterior.

Uno de los mecanismos asociados a la existencia de defectos es el *mecanismo intersticial*, o mediado por intersticiales. Aunque es más relevante cuando existen impurezas (esto es, cuando se produce heterodifusión), el mecanismo intersticial también puede aparecer en sólidos puros. En este caso, el transporte atómico tiene lugar cuando un átomo en posición intersticial abandona su lugar en el sólido para ocupar progresivamente otras posiciones intersticiales, como se esquematiza en las figuras 9.5. Según esto, es claro que el mecanismo intersticial no conlleva intercambio de átomos y es menos costoso energéticamente que los mecanismos anteriores.

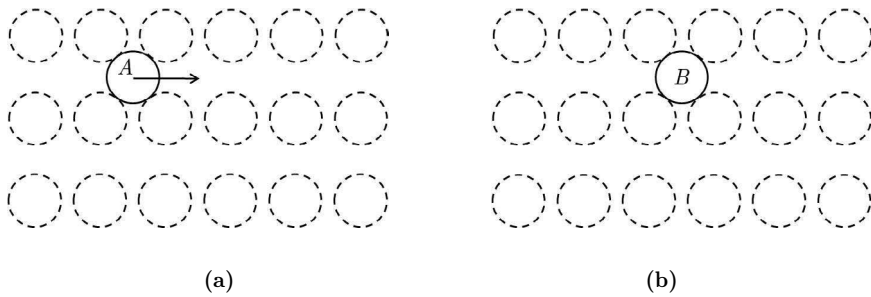


Figura 9.5: Esquema del mecanismo de transporte intersticial.

☞ El ejemplo más importante de este mecanismo es la difusión de carbono en el hierro α , de red *bcc*, que tiene lugar en los tratamientos siderúrgicos para fabricar acero.

Una variante del mecanismo intersticial es el esquematizado en las figuras 9.6. En 9.6a se representa el átomo *A* ocupando una posición intersticial y un átomo *B* en una posición reticular del sólido. La difusión también puede tener lugar si el átomo intersticial *A* pasa a ocupar una posición reticular y el átomo *B* pasa a situarse en posición intersticial, como indica la figura 9.6b. Este mecanismo se denomina *mecanismo de intersticialidad*, y suele aparecer en sólidos iónicos que contienen defectos Frenkel.

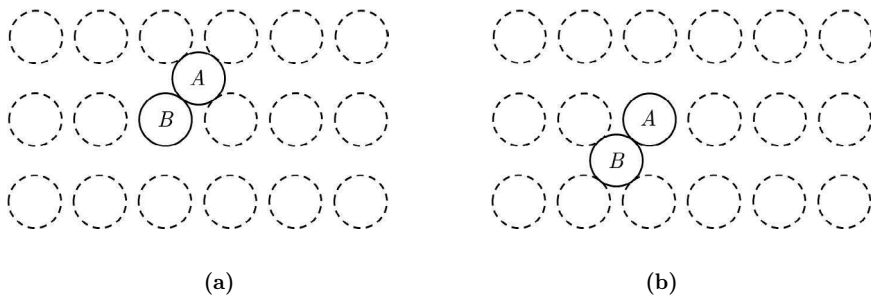


Figura 9.6: Esquema del mecanismo de intersticialidad.

9.3.3. Transporte por vacantes

El tercer mecanismo mediado por defectos se debe a la presencia de vacantes. Según este mecanismo, la difusión tiene lugar cuando los átomos del cristal se mueven a vacantes contiguas, como se indica en las figuras 9.7. Alternativamente, el proceso de difusión se puede describir como un movimiento de vacantes en sentido contrario al de los átomos.

☞ De hecho, la existencia de vacantes fue postulada teóricamente para explicar la difusión en estado sólido.

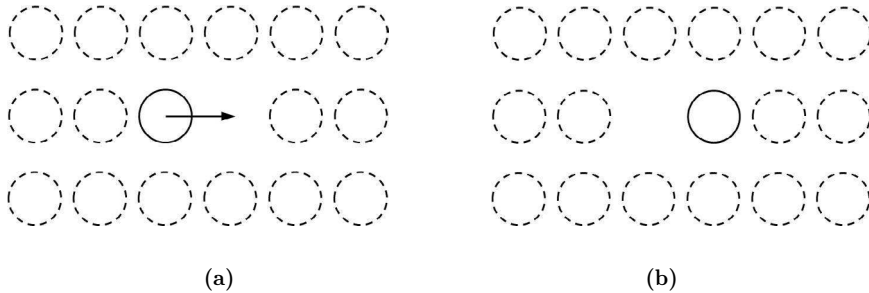


Figura 9.7: Esquema del mecanismo de transporte por vacantes.

El mecanismo esquematizado en las figuras 9.7 implica también un intercambio de posiciones reticulares. Sin embargo, debido a que en este caso una de las posiciones está vacía, la distorsión elástica es mucho menor que en el intercambio directo, y también lo es el cambio de energía asociado al movimiento de los átomos. De hecho, es el mecanismo que implica menor cambio energético en sólidos no iónicos.

☞ El movimiento de vacantes se puede deber también a la subida de dislocaciones en un cristal, como discutimos en el capítulo anterior. En este caso, la difusión surge debido a la necesidad de mantener la neutralidad eléctrica del cristal cuando sus dislocaciones se mueven, de manera que la dependencia con la temperatura de la difusividad es distinta que en el mecanismo aislado que estamos discutiendo aquí.

9.4. CAMINO ALEATORIO Y DIFUSIVIDAD

9.4.1. El camino aleatorio

En cualquiera de los mecanismos mediados por defectos, el transporte de materia tiene lugar cuando los constituyentes del sólido ocupan sucesivamente posiciones contiguas en la red. La difusión transcurre entonces mediante saltos discretos sobre distintas posiciones reticulares separadas entre sí por barreras de potencial. Los átomos experimentan estos saltos cuando adquieren energía suficiente (mediante fluctuaciones térmicas, por ejemplo) para sortear esas barreras. El tiempo requerido por cada salto es del orden de varios periodos de vibración atómica.

Según esto, la difusión se puede describir microscópicamente considerando un conjunto de pasos temporales elementales, de duración Δt . A partir de su posición inicial, cada constituyente se desplaza un cierto vector $\Delta \vec{r}$ en cada intervalo Δt , de manera que las direcciones de los distintos vectores desplazamiento no están correlacionadas entre sí. Una secuencia de

desplazamientos a lo largo de n pasos temporales no correlacionados se llama *camino aleatorio*. La característica fundamental del camino aleatorio es que el desplazamiento medio tras n pasos temporales es cero. En efecto, supongamos que en un cierto paso se produce un desplazamiento $\Delta\vec{r}_1$; puesto que el proceso es aleatorio, el desplazamiento $\Delta\vec{r}_2 = -\Delta\vec{r}_1$ es equiprobable al $\Delta\vec{r}_1$.

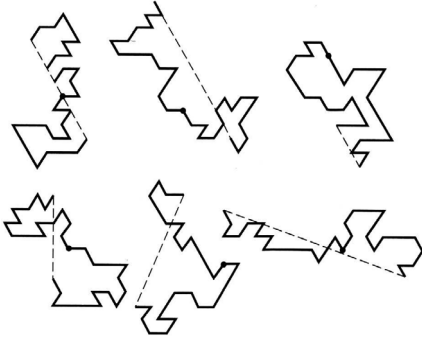


Figura 9.8: Representación de varios caminos aleatorios en una red hexagonal.

Existe una gran cantidad de caminos aleatorios dependiendo de la dimensionalidad del sistema, de la longitud de los desplazamientos (que puede ser constante o variable) o de la existencia de restricciones a la dirección de estos desplazamientos. Por ejemplo, en un sistema desordenado, como un líquido o un vidrio, los constituyentes atómicos pueden ocupar posiciones aleatorias (en cuyo caso el camino aleatorio se llama *no reticular*), mientras que en los sólidos cristalinos solo son posibles posiciones reticulares (*camino reticular*).

En la figura 9.8 se esquematizan varios

caminos aleatorios en una red plana hexagonal; cada línea discontinua representa el desplazamiento neto después de 30 pasos.

Consideremos entonces un átomo que describe un camino aleatorio de n pasos temporales, y supongamos por simplicidad que todos los desplazamientos tienen la misma longitud l (lo cual solo ocurre en el sistema cúbico). Si \vec{r}_i es el desplazamiento del átomo en el paso temporal i -ésimo, el desplazamiento neto al cabo de los n pasos es

$$\Delta\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \Delta\vec{r}_i, \tag{9.12}$$

con $|\Delta\vec{r}_i| = l$. Como hemos visto más arriba, el valor medio (en un colectivo) del vector $\Delta\vec{R}_n$ debe ser cero:

$$\langle \Delta\vec{R}_n \rangle = \vec{0}$$

Ahora bien: el conjunto $\{\Delta R_n\}$ formado por los módulos de los vectores (9.12) presenta una cierta distribución (acotada entre los valores 0 y nl). La distancia radial promedio recorrida por un átomo tras n pasos a través de la red está relacionada con el llamado *recorrido libre medio*, r_{ms} , que se define como

$$r_{ms} = \langle \Delta\vec{R}_n^2 \rangle^{1/2} = \langle \Delta\vec{R}_n \cdot \Delta\vec{R}_n \rangle^{1/2}$$

o bien, teniendo en cuenta (9.12),

$$r_{ms} = \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j \right\rangle^{1/2} \tag{9.13}$$

El producto escalar $\Delta\vec{r}_i \cdot \Delta\vec{r}_j$ se puede escribir como

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l^2 \cos \theta_{ij}, \quad (9.14)$$

donde θ_{ij} es el ángulo que forman los vectores $\Delta\vec{r}_i$ y $\Delta\vec{r}_j$. Sustituyendo (9.14) en (9.13) resulta:

$$r_{ms} = l \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} \right\rangle^{1/2} \quad (9.15)$$

Escribamos ahora el doble sumatorio que aparece en (9.15) agrupando los términos para los que $i = j$ y los términos con $i \neq j$:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} = \sum_{i=1}^n \cos \theta_{ii} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{ij} \quad (9.16)$$

En el primer sumando del miembro de la derecha de (9.16) $\cos \theta_{ii} = 1$, naturalmente. Por otra parte, la suma de términos con $i \neq j$ tiende a cero para n suficientemente grande. En efecto, los valores de $\cos \theta_{ij}$ que aparecen en esta suma corresponden a ángulos fijos determinados por la estructura cristalina, y estos ángulos son tales que cada coseno de signo positivo aparece junto al correspondiente coseno negativo. En definitiva, (9.16) se escribe, para $n \rightarrow \infty$,

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} = n,$$

de modo que

$$r_{ms} = n^{1/2}l,$$

que indica que el desplazamiento cuadrático medio de un átomo en un camino aleatorio escala con la raíz cuadrada del número de pasos recorridos.

9.4.2. Cálculo de la difusividad. Ecuación de Einstein

El razonamiento anterior permite calcular el coeficiente de autodifusión. En efecto, consideremos un sólido en el que las especies atómicas difunden a lo largo de la dirección OX debido a la existencia de un gradiente de concentración $\frac{\partial n}{\partial x}$, como se representa en la figura 9.9. Supongamos también que los átomos del cristal difunden mediante un camino aleatorio y sea a la distancia recorrida por un átomo en cada paso; esta distancia debe ser, naturalmente, del orden de los parámetros reticulares del cristal. Las concentraciones de átomos en dos planos adyacentes paralelos 1 y 2 separados una distancia a se relacionan como:

$$n_2 = n_1 + a \frac{\partial n}{\partial x}$$

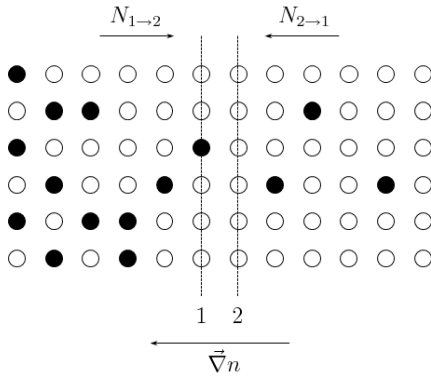


Figura 9.9: Esquema de un sólido para el cálculo de la difusividad. Las especies difusoras aparecen en negro.

En consecuencia, el flujo neto de átomos es

$$J = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1} = \frac{\Gamma a}{2}(n_1 - n_2) = -\frac{\Gamma}{2}a^2 \frac{\partial n}{\partial x}$$

que, por comparación con (9.1) permite calcular la difusividad como

$$D = \frac{\Gamma}{2}a^2 \tag{9.17}$$

Hemos calculado la difusividad para un sólido unidimensional. En un caso general, un átomo se puede desplazar a las posiciones reticulares contiguas en las tres direcciones del espacio. Por ejemplo, en una celda cúbica simple de base monoatómica los átomos pueden desplazarse con igual probabilidad a seis posiciones contiguas. Un cálculo análogo al anterior da entonces

$$D = \frac{\Gamma}{6}a^2$$

o bien, para una estructura cristalina arbitraria,

$$D = g\Gamma a^2, \tag{9.18}$$

donde g es un parámetro geométrico. La relación (9.18) se llama *ecuación de Einstein* para la difusividad.

La cantidad Γ que aparece en (9.18) se puede calcular a partir de la frecuencia entre saltos atómicos γ como

$$\Gamma = \xi\gamma, \tag{9.19}$$

donde ξ es un factor que depende del mecanismo de salto y de la estructura local en la posición del átomo. Por ejemplo, para el mecanismo intersticial

$$\xi = z,$$

Sea además Γ el número medio de saltos por unidad de tiempo que experimentan los átomos que difunden por el cristal. Puesto que, en promedio, la mitad de estos átomos difunden en sentido positivo de x y la mitad en sentido negativo (en ausencia de campos externos), el número de átomos por unidad de área que se desplazan del plano 1 al plano 2 está dado por

$$N_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Gamma a n_1}{2},$$

y los que se desplazan en sentido contrario por

$$N_{2 \rightarrow 1} = \frac{\Gamma a n_2}{2}$$

siendo z el número de intersticios de la estructura que los átomos pueden alcanzar en un único salto. Para difusión mediada por vacantes ξ es proporcional a la probabilidad de que exista una vacante que el átomo pueda alcanzar en un único salto y, por tanto, a la concentración local de vacantes:

$$\xi = \frac{n_v^0}{N}$$

Por otra parte, la frecuencia γ se puede calcular teniendo en cuenta que, en cualquiera de los mecanismos microscópicos, la difusión implica que los átomos deben vencer una cierta barrera de potencial para ocupar posiciones contiguas, aun cuando estas puedan estar vacías. La frecuencia γ debe ser entonces proporcional a la probabilidad de que un átomo tenga energía superior a la barrera de potencial, que llamaremos p . Además, γ depende también de la frecuencia de vibración ν de los átomos. Así,

$$\gamma = p\nu$$

de manera que, en definitiva,

$$D = gp\nu\xi a^2,$$

esto es,

$$D_{int} = gp\nu z a^2$$

para el mecanismo intersticial, y

$$D_{vac} = gp\nu \frac{n_v^0}{N} a^2 \tag{9.20}$$

para el mecanismo de vacantes.

☞ Hemos derivado los resultados anteriores aceptando implícitamente que los distintos saltos atómicos no estaban correlacionados entre sí. Sin embargo, esta hipótesis no es correcta si la difusión es asistida por vacantes o por intersticiales. Por ejemplo, en el caso de transporte por vacantes, cuando un átomo se mueve a una vacante contigua en un determinado paso temporal, el movimiento más probable en el paso siguiente es el inverso (esto es, que el átomo vuelva a su posición original), de manera que ambos pasos están fuertemente correlacionados entre sí. El efecto de esta correlación es reducir el coeficiente de difusión que aparece en la ecuación de Einstein, que se escribe ahora

$$D = g f_c \Gamma a^2,$$

donde $f_c \leq 1$.

9.4.3. Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

El coeficiente de difusión es función de la temperatura. Esta dependencia está asociada por una parte a la creación de defectos y, por otra, a la movilidad de los átomos en el cristal, puesto que ambos factores requieren un aporte de energía térmica.

Según los resultados del capítulo anterior, la creación de vacantes intrínsecas está gobernada por la entalpía libre correspondiente. En particular, la concentración de equilibrio de vacantes en un sólido a la temperatura T está dada por la ecuación (8.6):

$$n_v^0 = \exp\left(-\frac{\Delta g_{fv}}{k_B T}\right),$$

donde Δg_{fv} es la entalpía libre de formación de una vacante.

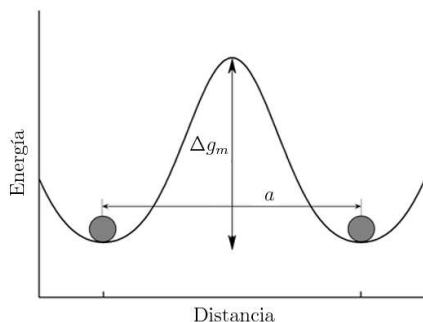


Figura 9.10: Esquema de la barrera de potencial entre dos posiciones atómicas.

Así pues, la probabilidad ξ que aparece en (9.19) coincide en el mecanismo de difusión por vacantes con la concentración de estas y, por tanto, varía con la temperatura como

$$\xi = \exp\left(-\frac{\Delta g_{fv}}{k_B T}\right),$$

mientras que la probabilidad p es

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right),$$

con lo que

$$\gamma = \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right)$$

y

$$D = g\nu a^2 f_c \exp\left(-\frac{\Delta g_{fv} + \Delta g_m}{k_B T}\right) \quad (9.21)$$

En general, el coeficiente de difusión (9.21) se suele expresar como una función tipo Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta h_{dif}}{k_B T}\right), \quad (9.22)$$

donde la *entalpía de activación* para la difusión Δh_{dif} está dada por

$$h_{dif} = \Delta h_{fv} + \Delta h_m \quad (9.23)$$

Por otra parte, el movimiento de un átomo de una posición reticular a otra requiere vencer una barrera de potencial de cierta altura Δg_m , como se indica en la figura 9.10. Esta entalpía libre se puede escribir como

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s_m,$$

donde Δh_m es la entalpía de migración atómica. Si la difusión es mediada por vacantes, $\Delta h_m \leq \Delta h_{fv}$, mientras que para intersticiales se verifica $\Delta h_m \ll \Delta h_{fi}$; por ejemplo, $\Delta h_m = 0.1$ eV para el cobre metálico.

y el factor preexponencial es

$$D_0 = g\nu a^2 f_c \exp\left(\frac{\Delta s_{fv} + \Delta s_{vib} + \Delta s_m}{k_B}\right) \quad (9.24)$$

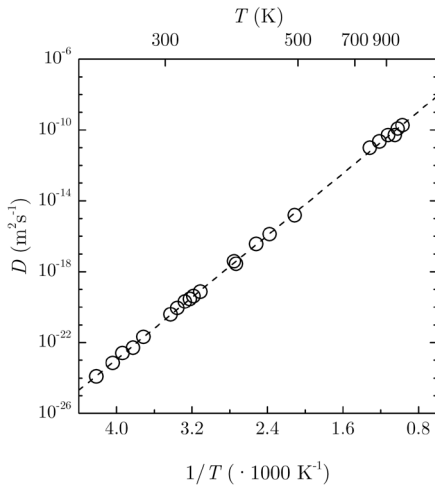


Figura 9.11: Variación con la temperatura del coeficiente de difusión de C en Fe *bcc*.

En (9.23), Δh_{fv} y Δh_m son respectivamente las entalpías de formación de una vacante y de migración atómica por el cristal. En (9.24), Δs_{fv} y Δs_m son las entropías correspondientes, y Δs_{vib} es el incremento de entropía debido al cambio de las frecuencias de vibración atómicas en un cristal con vacantes. La ley (9.22) es válida también para el transporte intersticial, naturalmente; la energía de activación para la difusión está relacionada en este caso con las entropías y entalpías para intersticiales. Por ejemplo, la figura 9.11 representa la variación con la temperatura del coeficiente de difusión intersticial de carbono en hierro *bcc*. La tabla 9.1 recoge factores preexponenciales y entalpías de activación de difusión para distintas especies difusoras en sólidos elementales.

☞ La difusividad es también función de la presión. Es fácil comprender esto si tenemos en cuenta que la entalpía libre que aparece en (9.21) depende de la presión como

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s = \Delta \varepsilon - T\Delta s + p\Delta v,$$

donde $\Delta g = \Delta g_f + \Delta g_m$, $\Delta \varepsilon$ es la *energía de activación* para la difusión y Δv es el volumen de activación para difusión. En muchos casos se ignora esta dependencia y se reportan como iguales los valores de energía de activación y de entalpía de activación. Sin embargo, a presiones altas la contribución $p\Delta v$ puede ser importante. En lo sucesivo ignoraremos la dependencia con la presión de la difusividad.

9.5. INTERDIFUSIÓN. EL EFECTO KIRKENDALL

Si existe interdifusión, debemos modificar el tratamiento anterior para tener en cuenta que ahora difunde más de una especie química y que, en general, sus coeficientes de difusión son distintos. En efecto, en las leyes de Fick (9.1) y (9.3) los flujos de partículas se relacionan únicamente con los gradientes de concentración de dichas especies. Sin embargo, el flujo de

Especie difusora	Cristal	D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Δh_{dif} (eV)
Cu	Cu	$2.0 \cdot 10^{-5}$	2.04
Ag	Ag	$4.0 \cdot 10^{-5}$	1.91
Cu	Ag	$1.2 \cdot 10^{-4}$	2.00
Na	Na	$2.4 \cdot 10^{-5}$	0.45
Al	Si	$8.0 \cdot 10^{-4}$	3.47
Ga	Si	$3.6 \cdot 10^{-4}$	3.51
As	Si	$3.2 \cdot 10^{-5}$	3.56
Li	Si	$2.0 \cdot 10^{-7}$	0.66
Ge	Ge	$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.10
C	Fe	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.87

Tabla 9.1: Factores preexponenciales y energías de activación para difusión de varias especies en cristales [de Kittel (1998)].

materia se relaciona con el *gradiente del potencial químico*, en general, que es proporcional a la concentración de una especie difusora solo en sistemas diluidos o soluciones sólidas ideales. La presencia del gradiente de potencial químico da lugar a una fuerza motriz intrínseca para la difusión de partículas que se puede describir mediante un coeficiente de difusión que depende de las concentraciones. Este se llama *coeficiente de interdifusión*, o *coeficiente de difusión químico*.

Para estudiar la interdifusión consideremos un sistema compuesto en el que la composición química varía en una región apreciable, que es la zona en la que tiene lugar la difusión. En este caso, los átomos que difunden tienen distintos entornos químicos y, por tanto, distintas difusividades que dependen de sus concentraciones. La segunda ley de Fick para la i -ésima especie difusora se escribe entonces como

$$\frac{\partial n_i(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot [D(n_i) \nabla n_i(\vec{r}, t)] = 0, \tag{9.25}$$

esto es,

$$\frac{\partial n_i(\vec{r}, t)}{\partial t} - D(n_i) \nabla^2 n_i(\vec{r}, t) = \frac{\partial D(n_i)}{\partial n_i} |\nabla n_i(\vec{r}, t)|^2 \tag{9.26}$$

Por comparación con (9.4), el segundo miembro de (9.26) representa el papel de una fuerza motriz interna para la interdifusión, relacionada con $D(n_i)$. La expresión (9.26) constituye una ecuación no lineal en derivadas parciales. En general, para una función $D(n_i)$ arbitraria, esta ecuación no se puede resolver analíticamente y las soluciones de las leyes de Fick que estudiamos en 9.2 no son aplicables.

Un tratamiento relativamente sencillo de (9.26) se debe a Ludwig Boltzmann, quien demostró que esta ecuación se puede transformar en una ecuación diferencial ordinaria, aunque también no lineal.

☞ Existe un tratamiento alternativo para resolver la ecuación (9.26) llamado *método de Boltzmann-Matano*. Sin embargo, este tratamiento es sensiblemente más complejo y no lo estudiaremos aquí.

Para simplificar el tratamiento supongamos que la difusión tiene lugar en una dimensión e introduzcamos el cambio de variable

$$\eta = \frac{x - x_M}{2\sqrt{t}},$$

donde x_M es una cierta constante. En tal caso,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{d}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{d}{d\eta}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{d}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \frac{d}{d\eta}$$

Para el segundo miembro de (9.25) se tiene entonces

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D(n_i) \frac{\partial n_i(x, t)}{\partial x} \right] = \frac{d}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \left[\frac{D(n_i)}{2\sqrt{t}} \frac{dn_i(\eta, t)}{d\eta} \right] = \frac{1}{4t} \frac{d}{d\eta} \left[D(n_i) \frac{dn_i(\eta, t)}{d\eta} \right],$$

de manera que la ecuación equivalente a (9.26) es

$$-2\eta \frac{dn_i(\eta, t)}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[D(n_i) \frac{dn_i(\eta, t)}{d\eta} \right]$$

Consideremos ahora un sistema formado por dos sólidos elementales A y B puestos en contacto en $x = 0$. Esta interfaz constituye la región a través de la cual tiene lugar la difusión mutua de especies químicas. Supongamos además que el sistema es isótropo en la dirección del eje OY . En el instante inicial, las concentraciones de átomos A y B son, respectivamente,

$$n_A^0 = n_A \theta(x)$$

y

$$n_B^0 = n_B [1 - \theta(x)],$$

donde $\theta(x)$ es la función escalón de Heaviside. Los elementos A y B tienen en general distintas difusividades, D_A^i y D_B^i , que denominaremos *intrínsecas* de cada componente. Por otra parte, debido al distinto entorno químico que tienen las especies A y B , en el sistema se establecen flujos de átomos A y B , y cada uno de ellos sigue la ley de Fick:

$$j_A = -D_A^i \frac{\partial n_A}{\partial x} \tag{9.27}$$

$$j_B = -D_B^i \frac{\partial n_B}{\partial x} \tag{9.28}$$

Ambos procesos de difusión son inseparables desde el punto de vista macroscópico, y el efecto neto es simplemente la interdifusión de A y B caracterizada por un cierto coeficiente

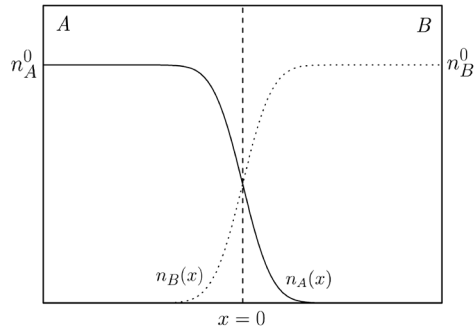
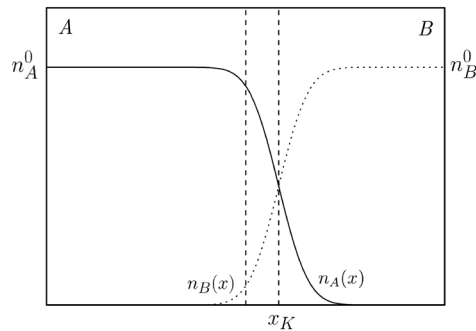

 (a) Perfiles de interdifusión con $D_A^i = D_B^i$.

 (b) Perfiles de interdifusión con $D_A^i > D_B^i$.

Figura 9.12: Perfiles de concentración para interdifusión.

de difusión D_{AB} . Si $D_A^i = D_B^i$ los flujos (9.27) y (9.28) son iguales de modo que, al alcanzarse el estado de equilibrio, los perfiles $n_A(x)$ y $n_B(x)$ en la muestra son los que se representan en la figura 9.12a. El sistema es simétrico con respecto al plano de interdifusión $x = 0$ en este caso. En cambio, si $D_A^i \neq D_B^i$ (supongamos para fijar ideas que $D_A^i > D_B^i$), la desigualdad de los flujos (9.27) y (9.28) conlleva un flujo neto de masa que hace que el tamaño de la región ocupada por los átomos A crezca a expensas de la región ocupada por los átomos B . Debido a esto la interfaz ya no ocupa la posición $x = 0$ de partida sino una cierta posición x_K , como se representa en la figura 9.12b. Este efecto se llama *efecto Kirkendall*, identificado por primera vez en una aleación de cobre y bronce.

🔍 El efecto Kirkendall fue determinante no solo por su valor tecnológico (evidente, por ejemplo, en los procesos de crecimientos de cristales), sino porque puso de manifiesto

la existencia del mecanismo de difusión mediada por vacantes que hemos expuesto más arriba.

El plano definido por x_K se denomina *plano de Kirkendall*. Su posición varía en el tiempo según una ley de la forma

$$x_K(t) = \alpha\sqrt{t},$$

donde α es un parámetro que depende de la temperatura. La velocidad con la que evoluciona el plano de Kirkendall, llamada *velocidad de Kirkendall*, es

$$v_K = \frac{dx_K}{dt} = \frac{x_K}{2t}$$

9.6. DIFUSIÓN CON FUERZAS MOTRICES EXTERNAS. RELACIÓN DE NERSNT–EINSTEIN

En los apartados anteriores hemos tratado exclusivamente la difusión asociada al movimiento aleatorio de los constituyentes de un sólido. En tal caso, los flujos de materia solo están asociados a gradientes de concentración (en rigor, de potenciales químicos). Pero los constituyentes de un sólido pueden experimentar un movimiento de arrastre si existen fuerzas motrices externas. Este movimiento de arrastre se superpone al movimiento aleatorio que hemos considerado hasta ahora y da lugar a una *difusión forzada*. Los agentes externos pueden ser muy variados: campos eléctricos, gradientes de potencial químico o de temperatura, etc. La difusión bajo agentes externos tiene una gran importancia científica y tecnológica en muchos casos, por lo que nos detendremos brevemente en su estudio.

Consideremos entonces una fuerza motriz externa arbitraria \vec{F} que actúa sobre los átomos de un sólido. En el estado estacionario, estos átomos adquieren una velocidad \vec{v}_a , llamada *velocidad de arrastre*, debido a la existencia de esta fuerza. La velocidad de arrastre es proporcional a la fuerza aplicada; la constante de proporcionalidad entre ambas magnitudes se llama *movilidad* μ del átomo:

$$\vec{v}_a = \mu\vec{F} \tag{9.29}$$

☞ En sistemas anisótropos, la movilidad es un tensor.

Según (9.29), la movilidad se puede definir como la velocidad de arrastre por unidad de fuerza motriz aplicada. El flujo de partículas asociado a la velocidad (9.29) es entonces

$$\vec{j}_a(\vec{r}, t) = \vec{v}_a n(\vec{r}, t) = \mu n(\vec{r}, t)\vec{F}$$

y, puesto que este movimiento se superpone al aleatorio descrito por las leyes de Fick, el flujo neto de partículas es

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \vec{j}_p(\vec{r}, t) + \vec{j}_a(\vec{r}, t),$$

donde $\vec{j}_p(\vec{r}, t)$ está dado por (9.1). Así pues, la primera ley de Fick en presencia de fuerzas motrices externas se escribe

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D\nabla n(\vec{r}, t) + \mu n(\vec{r}, t)\vec{F}$$

Teniendo en cuenta ahora la ecuación de continuidad (9.2) para el flujo neto de partículas, resulta

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot [D\nabla n(\vec{r}, t)] + \nabla \cdot [\mu n(\vec{r}, t)\vec{F}] = 0, \quad (9.30)$$

que es la expresión de la segunda ley de Fick en este caso. En muchos casos prácticos, tanto la difusividad como la movilidad y la fuerza motriz externa son constantes, de forma que (9.30) se simplifica a

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} - D\nabla^2 n(\vec{r}, t) + \mu\vec{F} \cdot \nabla n(\vec{r}, t) = 0 \quad (9.31)$$

Resolvamos (9.31) en el caso sencillo del apartado 9.2: el de un sistema monodimensional (que supondremos paralelo al eje OX) con N átomos localizados inicialmente en $x = x_0$. La ecuación (9.31) se escribe entonces

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} - D\frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} + \mu F\frac{\partial n(x, t)}{\partial x} = 0, \quad (9.32)$$

y se puede simplificar introduciendo una variable $n'(x, t)$ relacionada con la concentración real como

$$n(x, t) = n'(x, t) \exp\left(\frac{\mu F}{2D}x - \frac{\mu^2 F^2}{4D}t\right) \quad (9.33)$$

Introduciendo (9.33) en (9.32) se obtiene la ecuación para $n'(x, t)$:

$$\frac{\partial n'(x, t)}{\partial t} - D\frac{\partial^2 n'(x, t)}{\partial x^2} = 0$$

que, para las condiciones de contorno del problema, admite una solución de la forma (9.9) para $n'(x, t)$; para $n(x, t)$ resulta entonces, teniendo en cuenta (9.33),

$$n(x, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\mu Ft)^2}{4Dt}} \quad (9.34)$$

La solución (9.34) corresponde a una función gaussiana cuyo centro se desplaza en el tiempo con una velocidad igual a la de arrastre a la vez que se ensancha. El término proporcional a la difusividad en la ecuación (9.32) es el responsable del ensanchamiento de la función, mientras que el término de arrastre hace que su centro se desplace en el tiempo.

La difusividad y la movilidad de una partícula están relacionadas entre sí. En efecto, consideremos por simplicidad un sistema monodimensional con un único constituyente móvil sometido a una fuerza motriz externa, y supongamos que el flujo aleatorio contrarresta exactamente al flujo de arrastre en el estado estacionario. En tal caso la primera ley de Fick se escribe

$$-D\frac{\partial n(x)}{\partial x} + \mu F n(x) = 0, \quad (9.35)$$

que admite la solución

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{\mu F}{D}x\right),$$

donde n_0 denota la concentración estacionaria en $x = 0$. Supongamos, además, que la fuerza motriz externa se escribe como el gradiente de una cierta función potencial U ; esta hipótesis no es restrictiva en la mayor parte de los casos de interés. En el equilibrio termodinámico a una cierta temperatura T , la concentración de partículas difusoras está dada por la distribución de Boltzmann

$$n(x) = A \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right),$$

donde A es una constante. Entonces

$$\frac{\partial n(x)}{\partial x} = -\frac{n(x)}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{n(x)}{k_B T} F$$

que, teniendo en cuenta (9.35), lleva a

$$D = \mu k_B T, \tag{9.36}$$

llamada *relación de Nernst-Einstein*. La expresión (9.36) determina la relación entre el coeficiente de difusión y la movilidad de una especie. Aunque aquí la hemos derivado utilizando un argumento simplificado, su validez es general.

9.7. CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Para finalizar nos referiremos a una propiedad física de los aislantes de relevancia tecnológica y que está relacionada con la difusión atómica en cristales. Consideremos un sólido sometido a un campo eléctrico externo \vec{E} . Debido a la acción de este campo, en el sólido aparece una densidad de corriente eléctrica \vec{j} que, para campos no excesivamente intensos, se relaciona con el campo aplicado mediante la *ley de Ohm*:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

donde σ es la conductividad eléctrica del sólido. En medios anisótropos, el campo aplicado y la densidad de corriente eléctrica no son paralelos en general, y la conductividad eléctrica es un tensor de segundo orden, como sabemos. En lo sucesivo, supondremos que σ es escalar.

El proceso de conducción eléctrica tiene lugar por varios mecanismos, dependiendo del tipo de enlace característico del sólido. Por ejemplo, en los metales existe un gas de electrones débilmente ligados a los núcleos atómicos; hablamos de ellos en el capítulo 7. Estos electrones son móviles y pueden ser excitados con relativa facilidad por un campo eléctrico externo. El mecanismo de conducción en metales es, por tanto, electrónico. En general, la conductividad eléctrica en los metales es alta, lo que constituye una de las características físicas fundamentales de estos sistemas. Además, disminuye con la temperatura y con la cantidad de impurezas que tenga el cristal.

Los aislantes (que tienen enlaces covalentes o iónicos, fundamentalmente) carecen de electrones móviles. En ellos, la conducción está relacionada con el transporte de iones que, al moverse, dan lugar a la corriente que se observa macroscópicamente. En este caso se habla de *conductividad iónica*.

Para estudiar este fenómeno consideremos por simplicidad un sólido iónico binario de la forma CA , donde C y A representan, respectivamente, un catión y un anión de igual valencia. Como vimos en el capítulo anterior, los principales defectos que aparecen en estos sistemas son pares Schottky, debido a que debe garantizarse la neutralidad eléctrica en todo el sólido. Así pues, el número de vacantes aniónicas debe ser prácticamente igual al de vacantes catiónicas:

$$n_v^+ \approx n_v^-$$

Estas vacantes aniónicas y catiónicas se comportan como si tuvieran unas cargas efectivas iguales, respectivamente, a la valencia del catión y del anión. Por otra parte, su evolución bajo un campo externo es distinta, puesto que el anión y el catión suelen tener distinta masa y distinto volumen; en general, los cationes tienen menor volumen que los aniones y se pueden mover con mayor facilidad por el cristal. En términos de la movilidad definida en (9.29), resulta entonces, en general,

$$\mu^+ \gg \mu^-$$

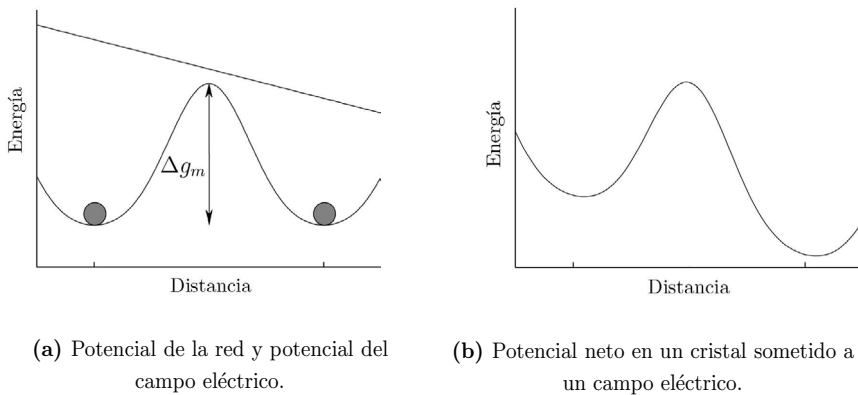


Figura 9.13: Potencial de la red en presencia de un campo eléctrico.

Volvamos entonces al razonamiento del apartado 9.4.3. Allí indicamos que el paso de un átomo (en nuestro caso, de un catión) de una posición reticular a otra requería vencer una cierta barrera de potencial Δg_m , relacionada con el enlace cristalino. Cuando se aplica un campo eléctrico \vec{E} , a la energía reticular se le debe añadir la energía potencial eléctrica asociada al campo, que varía linealmente con la distancia. Estas dos contribuciones a la energía se representan en la figura 9.13a. La suma de ambas da lugar a una barrera de potencial asimétrica, como la que aparece en la figura 9.13b. Según esto, la probabilidad de que un catión en la posición 1 pase a la posición 2, que denotaremos p_{\rightarrow} es

$$p_{\rightarrow} = \Gamma \exp \left(-\frac{(\Delta g_m + \frac{eEa}{2})}{k_B T} \right)$$

donde a es la distancia de salto, de manera que el flujo de carga asociado a las partículas que se desplazan hacia la derecha en la figura 9.13b es

$$j_{\rightarrow} = neap_{\rightarrow} = nea\Gamma \exp\left(-\frac{(\Delta g_m + \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right),$$

☞ El factor a aparece aquí porque n representa el número de partículas por unidad de volumen, mientras que el flujo j corresponde a número de partículas por unidad de área.

donde n denota el número de cationes por unidad de volumen. Análogamente, la probabilidad del proceso inverso es

$$p_{\leftarrow} = \Gamma \exp\left(-\frac{(\Delta g_m - \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right),$$

y la densidad de corriente asociada a las partículas que se desplazan hacia la izquierda es

$$j_{\leftarrow} = neap_{\leftarrow} = nea\Gamma \exp\left(-\frac{(\Delta g_m - \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right)$$

El flujo neto de carga en la dirección del campo es entonces

$$j = j_{\leftarrow} - j_{\rightarrow} = nea\Gamma \left[\exp\left(-\frac{(\Delta g_m - \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{(\Delta g_m + \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right) \right] \quad (9.37)$$

Supongamos que el campo es débil, verificando la condición

$$eEa \ll k_B T,$$

en cuyo caso las exponenciales que aparecen en (9.37) se simplifican como

$$\exp\left(-\frac{(\Delta g_m \pm \frac{eEa}{2})}{k_B T}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right) \left[1 \mp \frac{eEa}{2k_B T} \right],$$

de manera que

$$j \approx \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right) \frac{ne^2 a^2 \Gamma}{k_B T} E \equiv \sigma(T) E,$$

donde la conductividad iónica $\sigma(T)$ está dada por

$$\sigma(T) = \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k_B T}\right) \frac{ne^2 a^2 \Gamma}{k_B T} \quad (9.38)$$

La expresión (9.38) relaciona la conductividad iónica y los movimientos atómicos en sólidos a través de la probabilidad de salto Γ y de la entalpía libre de migración Δg_m . Esta expresión pone de manifiesto que la conductividad iónica es un proceso térmicamente activado, como la difusión. En una representación logarítmica de $T\sigma(T)$ frente a la inversa de la temperatura, los datos deben ajustarse a una línea recta cuya pendiente está relacionada con la entalpía de migración de los cationes. En la figura 9.14 se representan las conductividades iónicas experimentales de diversos aislantes.

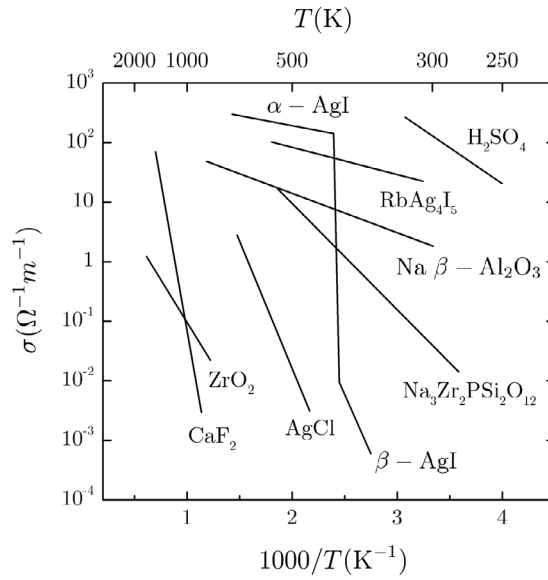


Figura 9.14: Conductividad iónica en función del inverso de la temperatura para distintos aislantes.

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Amplitud de dispersión, 150
- Ángulo
 - de Bragg, 159
 - de torsión, 42
- Anisotropía, 115
- Aproximación de Stirling, 232

- Base estructural, 24
- Blenda, *ver* ZnS

- CaF₂, 47
- Cámaras, 182
 - cilíndrica, 182
 - de Debye-Scherrer, *ver* Método de Debye-Scherrer
 - de precesión, 184
 - de transmisión, 192
 - de Weissenberg, 184
- Camino aleatorio, 271
 - no reticular, 271
 - recorrido libre medio, 271
 - reticular, 271
- CaTiO₃, 48
- Celda unidad, 28
 - de proximidad, *ver* celda de Wigner-Seitz
 - de Wigner-Seitz, 30
 - múltiple, 30
 - primitiva, 29

- Clase
 - cristalina, 95
 - de Laue, 99
- Coefficiente
 - de absorción, 178
 - de Cromer-Mann, 153
 - de repulsión de Born, 204
 - fenomenológico, 129
- Concentración de equilibrio
 - intersticiales, 236
 - vacantes, 233
- Conductividad
 - eléctrica, 121
 - iónica, 282
 - térmica, 129
- Constante
 - de equilibrio, 240
 - de Madelung, 213
 - elástica, 138
- Correlación microestructura-propiedades, 115
- Cristal
 - acéntrico, 78
 - centrosimétrico, 77
 - covalente, 216
 - iónico, 211
 - molecular, 208
- CsCl, 44
- Cuasi-cristales, 25

- Defecto, 19
 - bidimensional, 229
 - bivacante, 238
 - cavidad, 229
 - centro de color, 246
 - difusión, 264
 - dinámico, 19
 - disclinación, 246
 - dislocación, *ver* Dislocación
 - estructural, 19
 - extrínseco, 230
 - falta de apilamiento, *ver* Falta de apilamiento
 - Frenkel, 238
 - frontera de grano, *ver* Frontera de grano
 - impureza, *ver* Impureza
 - intersticial, *ver* Intersticial
 - intersticial doble, 238
 - intrínseco, 230
 - lineal, 229
 - macla, *ver* Macla
 - múltiple, 229
 - precipitado, *ver* Precipitado
 - puntual, 228
 - Schottky, 239
 - tridimensional, 229
 - vacante, *ver* Vacante
- Deformación
 - elástica, 138
 - tensión de límite elástico, 254
 - plástica, 254
 - plástica
 - resistencia a la cizalladura teórica, 256
- Diamante, 45
- Difractometría, 143
 - condición de Fraunhofer, 145
 - conos de difracción, 190
 - de monocristal, 181
 - diagrama de difracción, 144
 - difractómetros, 188
 - electrones, 168
 - geometría ecuatorial, 188
 - neutrones, 170
 - patrón de difracción, 143
 - policristal, 190
 - rayos X, 144
 - resolución estructural, 168
 - técnicas experimentales, 173
- Difractómetro, 182
 - de cuatro círculos, 188
 - de policristal, 195
 - de tres círculos, 190
- Difusión, 263
 - autodifusión, 264
 - coeficiente de difusión, 264
 - difusividad, 264
 - intrínseca, 278
 - entalpía de activación, 275
 - forzada, 280
 - heterodifusión, 264
 - interdifusión, 277
 - término de transporte, 267
- Dirección reticular, 37
- Dislocación, 246
 - bucle de dislocación, 248
 - circuito de Burgers, 248
 - corazón, 247
 - densidad de dislocaciones, 256
 - en arista, 246
 - helicoidal, 246
 - línea de dislocación, 247
 - mixta, 246
 - movimiento de dislocaciones, *ver* Movimiento de dislocaciones
 - nudo de dislocaciones, 250
 - parcial
 - Franck, 259
 - mixta, 259
 - Schockley, 258
 - red de dislocaciones, 250
 - vector de Burgers, 248
- Dispersión Thomson, 146
- Dopado, 243

- Ecuación
 - de continuidad, 264
 - de difusión, 265
 - de Einstein, 273
 - de Poisson, 169
- Ecuaciones de Laue, 157
- Efecto
 - Compton, 147
 - Kirkendall, 279
 - Peltier, 129
 - piezoeléctrico, 135
 - Seebeck, 129
- Eje de rotación
 - binario, 75
 - cuaternario, 76
 - senario, 76
 - ternario, 76
 - unario, 75
- Energía
 - de cohesión, 202
 - de Fermi, 223
 - de Madelung, 213
 - del punto cero, 203
 - eléctrica, 128
 - reticular, 202
- Enlace
 - covalente, 215
 - cristalino, 201
 - intramolecular, 201
 - iónico, 210
 - metálico, 222
 - molecular, 204
- Entalpía
 - de formación
 - de autointersticiales, 235
 - de vacantes, 232
 - de migración, 275
- Entalpía libre
 - de formación, 241
 - de intersticiales, 236
 - de vacantes, 231
- Entropía
 - configuracional, 232
 - de formación
 - de autointersticiales, 235
 - de vacantes, 232
 - de vibración, 232
- Esfera
 - de Ewald, 158
 - límite, 158
- Espacio
 - directo, 54
 - dual, 67
 - recíproco, 52
- Espectrometría, 143
 - difractometría, *ver* Difractometría
- Estado
 - antienlazante, 216
 - enlazante, 216
- Estructuras moduladas, 25
- Experimento
 - de Laue, 141
 - de Davisson y Germer, 168
- Extinciones sistemáticas, 164
- Factor
 - atómico de dispersión, 153
 - de electrones, 169
 - desplazamientos térmicos, 155
 - elipsoides térmicos, 155
 - factor de Debye-Waller, 154
 - factor térmico isótropo, 155
 - de estructura, 156
- Falta de apilamiento, 257
 - dislocación parcial, *ver* Dislocación parcial
 - por deformación, 258
 - por inserción, 259
 - por sustracción, 259
- Fila reticular, 37
 - familia de filas, 37
 - índices, 38
- Fluorita, *ver* CaF₂
- Forma cuadrática, 119
 - cónica, 119
- Fórmula de Mott, 170

- Frontera de grano, 259
 - de ángulo pequeño, 260
 - red de coincidencias, 260
- Función
 - de autocorrelación, 263
 - muestreo, 63
 - reticular, 60
 - cristales finitos, 63
 - cristales ideales, 61
 - espacio directo, 61
 - espacio recíproco, 61
 - ventana, 63
- Gases nobles, 204
- Grupo
 - cúbico, 87
 - de traslación, 23
 - diédrico, 86
 - espacial, 75
 - acéntrico, 113
 - multiplicidad, 112
 - notación internacional, 108
 - simbólico, 108
 - octaédrico, 87
 - puntual, 75
 - acéntrico, 101
 - centrosimétrico, 101
 - generadores, 123
 - notación de Schönflies, 98
 - notación internacional, 95
 - tetraédrico, *ver* Grupo cúbico
- H₂, 217
- Halita, *ver* NaCl
- Holoedría, 71
- Imperfección, *ver* Defecto estructural
- Impureza, 229
- índices
 - de Miller, 39
 - de Miller-Bravais, 40
 - de Weber, 40
- Integral
 - de Coulomb, 220
 - de intercambio, 221
 - de solapamiento, 218
- Interacción
 - coulombiana, 211
 - de intercambio, 216
 - de van der Waals-London, 205
 - dipolo inducido-dipolo inducido, 205
 - radiación-materia, 142
- Intercambio, *ver* Interacción de intercambio
- Intersticial, 228
- Intersticio, 26
 - cúbico, 28
 - octaédrico, 28
 - tetraédrico, 28
- Invariancia traslacional, 25
- Involución, 56
- Irradiación, 243
- Isometría, 20
- Isotropía, 115
- Ley
 - de acción de masas, 240
 - de Bragg, 159
 - de Fick
 - primera ley, 264
 - segunda ley, 265
 - de Fourier, 129
 - de Friedel, 162
 - de Hooke, 138
 - de Hooke generalizada, 138
 - de Lambert, 180
 - de Ohm, 282
 - de Schmid, 252
- Macla, 259
- Mecanismos de difusión
 - intercambio
 - directo, 267
 - en anillo, 268
 - Zener, *ver* Intercambio en anillo
 - intersticial, 268
 - intersticialidad, 269
 - por vacantes, 269

- Método
 - de Boltzmann-Matano, 278
 - de cristal giratorio, 182
 - de Debye-Scherrer, 193
 - de Evjen, 214
 - de Laue, 181
 - de Rietveld, 198
 - de Straumanis, 193
 - dispersivo, 192
 - HLSP, 217
- Módulo
 - de compresibilidad, 210
 - de Young, 138
 - piezoeléctrico, 135
- Movilidad, 280
- Movimiento de dislocaciones
 - conservativo, 248
 - deslizamiento, 248
 - deslizamiento cruzado, 251
 - dirección de deslizamiento, 251
 - factor de Schmid, 252
 - fuerza de Peierls, 252
 - no conservativo, 253
 - plano de deslizamiento, 251
 - plano de subida, 253
 - subida, 250
 - tensión de cizalladura resuelta, 252
 - tensión de cizalladura resuelta crítica, 252
- NaCl, 45
- Neutrones, 196
 - calientes, 196
 - espejos, 197
 - filtros, 197
 - fríos, 196
 - fuelle estacionaria, 196
 - fuentes pulsadas, 197
 - guías, 198
 - moderadores, 196
 - monocromadores, 197
 - rápidos, 196
 - térmicos, 196
 - TOF, 196
- Notación de Kröger-Vink, 236
- Nudo de una red, 23
 - coordenadas fraccionarias, 37
- Número de coordinación, 48
- Operaciones de simetría, 72
 - directas, 73
 - eje helicoidal, 90
 - impropia, 20
 - inversas, 73
 - inversión, 77
 - involutivas, 82
 - magnitud invariante, 122
 - no puntuales, 90
 - plano de deslizamiento, 93
 - propia, 20
 - puntuales, 75
 - reflexión, 77
 - rotación, 75
 - rotación impropia, 73
 - rotación-inversión, 78
 - rotación-reflexión, 79
- Operador de Seitz, 74
- Parámetros reticulares, 30
- Partícula reticular, 202
- Perovskita, *ver* CaTiO₃
- Plano reticular, 37
 - espaciado entre planos de una familia, 51
 - familia de planos reticulares, 37
 - índices de Miller, 39
 - vector normal, 51
- Poder de resolución, 142
- Policristal, 190
- Posición
 - especial, 112
 - general, 112

- Postulado
 - de Bravais, 22
 - de Schönflies-Fedorov, 72
- Potencial
 - de Born-Landé, 204
 - de Born-Mayer, 204
 - de Lennard-Jones, 207
- Precipitado, 260
- Primera zona de Brillouin, 55
 - contorno de zona, 160
- Principio
 - de exclusión, 203
 - de Onsager, 129
 - de von Neumann, 122
 - tensores de segundo rango, 123
 - tensores de tercer rango, 137
- Producto de convolución, 58
- Proyección basal, 40
- Puntos
 - congruentes, 22
 - equivalentes, 73
- Rayos X
 - borde de absorción, 178
 - colimadores, 182
 - filtros, 178
 - monocromadores, 179
 - radiación característica, 175
 - radiación de frenado, 174
 - radiación sincrotrón, 176
 - tubos de rayos X, 174
- Reacción de formación, 240
- Red
 - cúbica
 - bcc*, 30
 - fcc*, 27
 - simple, 26
 - de Bravais, 23
 - directa, 23
 - generadores, 23
 - hexagonal
 - hcp*, 27
 - simple, 27
 - plana, 32
 - recíproca, 51
 - cristales finitos, 64
 - definición formal, 52
 - definición geométrica, 51
 - teorema fundamental, *ver* Teorema fundamental de la red recíproca
- Reducción de Voigt, 137
- Relación
 - de Euler, 86
 - de Nernst-Einstein, 282
- Repulsión de Born, 204
- Rutilo, *ver* TiO_2
- Segregación, 244
- Símbolos de Pearson, 43
- Simetría, 20
- Singlete, 216
- Sistemas cristalinos, 32, 100
 - cúbico, 32, 100
 - hexagonal, 34, 98
 - monoclínico, 34, 100
 - ortorrómbico, 33, 100
 - romboédrico, *ver* trigonal
 - tetragonal, 33, 100
 - triclínico, 34, 100
 - trigonal, 34, 100
- Sólido
 - ideal, 19
 - real, 227
- Strukturbericht*, 43
- TEM, 199
- Templado, 243
- Tensión mecánica, 130
 - homogénea, 131
 - tensiones de cizalladura, 130
 - tensiones normales, 130
- Tensor, 115
 - antisimétrico, 119
 - conductividad térmica, 129

- de n -ésimo rango, 118
- de deformaciones, 133
- de segundo rango, 118
- de tensiones, 128
- ecuación secular, 121
- ejes principales, 120
- elástico, 138
- métrico, 41
- notación de Einstein, 118
- permitividad eléctrica, 127
- piezoeléctrico, 136
- representación cuádrada, 120
- restricciones impuestas por la simetría, 122
- simétrico, 119
- valor direccional, 122
- valores principales, 120
- Teorema
 - de Bloch, 227
 - de Chasles, 20
 - de Sylvester
 - primer teorema, 84
 - segundo teorema, 85
 - de Thales, 186
 - fundamental de la red recíproca, 56
 - enunciado directo, 56
 - enunciado inverso, 57
- Teoría
 - cinemática de la difracción, 145
 - de perturbaciones, 217
 - TiO₂, 48
- Triplete, 216
- Unidad asimétrica, 21
- Vacante, 228
- Vector
 - de Burgers, 248
 - de dispersión, 148
 - polarización, 126
- Velocidad de arrastre, 280
- Wurtzita, *ver* ZnS
- ZnS, 45
- Zona, 68
 - eje de zona, 68

oleo

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA



manu

115