

# **CRISTALOGRAFÍA**

## **Clases Teóricas**

1º Geología

*Javier Huertas, Fernando Nieto y Encarnación Ruiz Agudo*

La **numeración de las figuras** se refiere a los correspondientes Power Point, usados en clase, donde se encuentran reproducidas. Existen tanto en versión electrónica como en papel. El primer dígito corresponde al tema y los dos sucesivos indican el orden dentro de cada tema. Para la versión en papel, organizada en formato tipo folio, el segundo se refiere al folio dentro de cada tema y el tercero a la posición de la figura dentro de cada folio.

# Tema 1. Introducción

## 1. Materia cristalina y materia amorfa

De las numerosas sustancias tanto naturales como sintéticas, buena parte de ellas presentan unas propiedades que las definen como materiales cristalinos. Entre ellas podemos señalar no sólo los minerales, sino numerosos compuestos como el naftaleno, las proteínas, las vitaminas, la goma, el nylon, metales y aleaciones, cerámicas, materiales de construcción, la parte inorgánica de huesos y dientes, virus, etc. Frente a estas, otras muchas sustancias carecen de estas propiedades internas de ordenación periódica, denominándose materiales amorfos.

El desarrollo de la cristalografía ha estado ligado en su principio al avance de la Mineralogía y por tanto de la Geología, ya que los minerales presentan características cristalinas externas. No obstante hoy día otras ciencias como la Química (inorgánica, orgánica, física), la Física, la Metalurgia, la Ciencia de los Materiales, la Biología y la Medicina abordan el estudio de materiales que pueden presentar también una estructura cristalina.

Un cristal es un sólido formado por la disposición o empaquetamiento sistemático de átomos, iones o moléculas. La naturaleza repetitiva de este empaquetamiento puede dar lugar a superficies planas denominadas caras, desarrolladas durante el proceso de crecimiento del cristal. Las caras son pues una manifestación externa de la ordenación periódica. Un cristal se denomina anédrico, subédrico o euédrico si, respectivamente, faltan dichas caras, están presentes parcialmente o está completamente formado por caras (**Fig. 1.1.2**). Los sólidos formados por átomos, iones o moléculas empaquetados de forma desordenada, no sistemática, son incapaces de desarrollar caras durante su crecimiento, por lo que se dice que son amorfos. Son sólidos no cristalinos, que por definición carecen de la estructura sistemática interna de la materia cristalina. La falta de caras, como ocurre en cristales anédricos, no es una prueba en si misma de falta de cristalinidad,.

Los cristales y en general la materia cristalina presentan unas propiedades características que los diferencian de los sólidos amorfos. Inicialmente se definió el cristal como un sólido homogéneo, anisótropo y limitado por caras. Sin embargo posteriormente prefiere utilizarse el término materia cristalina, que tiene las siguientes propiedades:

- Forma: muchos cristales no sólo tienen caras planas, sino que en condiciones ideales de crecimiento desarrollan formas geométricas regulares.
- Exfoliación: Se rompe según direcciones y planos determinados, que se corresponden con planos de enlaces más débiles de la estructura periódica interna del cristal. Es típico sólo de los cristales
- Anisótropo: Las propiedades físicas varían según la dirección. Por ejemplo, un observador puede ver diferentes colores en un cristal de cordierita dependiendo de la dirección en la que se oriente el cristal; este fenómeno se denomina pleocroísmo (**Fig. 1.1.3**). La dureza de la distena o cianita depende de que se raye paralelamente a su longitud o perpendicularmente. El yeso presenta conductividad térmica anisótropa: cuando se recubre de cera y se le aplica a la superficie una punta metálica caliente, la fusión de la cera describe una elipse en lugar de un círculo.

La anisotropía en las propiedades físicas de los cristales es común, pero no universal, ya que algunas propiedades de algunos cristales son isotropas. La anisotropía responde a la estructura interna del sólido.

Toda la materia está compuesta por átomos por lo que a una escala inferior a 0.1 nm es intrínsecamente discontinua (**Fig. 1.2**). Sin embargo, a la escala de la visión humana, la materia es aparentemente continua. El estado de la materia se puede analizar en función de la tendencia a mantener un volumen y forma característicos.

En los gases, las moléculas que los constituyen se distribuyen ocupando todo el volumen en el que están contenidos, adaptándose a su forma, debido a las fuerzas de enlace débiles que unen a las moléculas o átomos. La distribución de átomos o moléculas en los gases es estadísticamente homogénea y las propiedades físicas son isotrópicas.

Al bajar la temperatura de un gas la energía cinética de las moléculas disminuye y el gas licúa; debido a las fuerzas de enlace, las moléculas se toquen entre sí, aunque sin mantener posiciones fijas. A corto alcance se pueden encontrar situaciones ordenadas, pero a larga distancia los líquidos también son estadísticamente homogéneos e isotrópicos.

Si el líquido se enfría la energía cinética se puede reducir tanto que las moléculas quedan unidas permanentemente unas a otras. Se establece una red tridimensional de fuerzas de interacciones atractivas que permite que el compuesto cristalice. Ahora el movimiento molecular se limita a vibraciones en determinadas posiciones de una estructura ordenada según una distribución periódica (no estadística), por lo que las propiedades cambian dependiendo de la dirección y resulta un sólido anisótropo. Un sólido cristalino presenta un diagrama de difracción de rayos X característico.

Toda la materia tiende a cristalizar si la temperatura es lo suficientemente baja, ya que el estado cristalino es el de mínima energía. Esta condición no la alcanzan nunca los vidrios. Un vidrio fundido es muy viscoso, por lo que sus átomos no pueden formar una red tridimensional periódica ordenada suficientemente rápido durante el enfriamiento de la masa. Los vidrios tienen un contenido energético mayor que los cristales y se pueden considerar líquidos sobreenfriados. Son amorfos e informes, sin caras o poliedros. Aun siendo sólidos, su diagrama de difracción corresponde a un compuesto amorfo. Si se funde y se le permite solidificar en condiciones adecuadas, el compuesto puede cristalizar y exhibir las propiedades características de los cristales.

## **2. Concepto de Cristalografía**

La cristalografía es una ciencia muy antigua, entre cuyos pioneros se pueden citar a Leonardo da Vinci o Agrícola. En el siglo XVII las observaciones de cristales realizadas por Steno le llevaron a enunciar la siguiente ley: En los cristales, independientemente del número de caras y de su extensión, la intersección de dichas caras originan ángulos constantes. Esta ley fue formulada en 1772 como la ley de la constancia de los ángulos diedros de Rome d'Isle, dando así nacimiento a la cristalografía.

De forma natural y como consecuencia del desarrollo de técnicas de estudio cada vez más potentes, que ha puesto de manifiesto la naturaleza ordenada de casi todos los sólidos, se ha producido una evolución del concepto de cristal. Un cristal se define como un sólido homogéneo, limitado por caras planas y formado en procesos naturales. Posteriormente se ha expandido al término materia cristalina, que se define como todo medio homogéneo, anisótropo, que consiste en una ordenación tridimensional periódica de átomos, iones o moléculas.

Centrándonos en la composición de la materia, se emplean métodos identificativos tales como análisis térmico diferencial, espectrometría de fluorescencia de rayos X, espectroscopia de adsorción atómica, microscopía de luz polarizada, espectrometría infrarroja o microscopía electrónica. Asimismo se han empleado diferentes técnicas para estudiar la ordenación periódica de los elementos que constituyen el cristal, como difracción de rayos X, de electrones o de neutrones, espectroscopia Mössbauer, de RMN o raman, entre otras muchas.

Todos los principios expuestos permiten definir la Cristalografía como "la rama de la ciencia que se ocupa de la descripción y conocimiento de la estructura y propiedades de la materia condensada en términos de relaciones atómicas y fuerzas interatómicas en la ordenación a largo rango" (Megaw, 1965).

# Parte 1. Teoría de la simetría

## Tema 2. Redes mono, bi y tridimensionales

### 1. Noción de redes mono, bi y tridimensionales

Los átomos, iones o moléculas que se unen para formar un cristal determinado lo hacen de forma tal que pueden recordar un mosaico. Mientras que un mosaico es una distribución en dos dimensiones, en un cristal la distribución es tridimensional.

La mayor parte de la materia sólida está compuesta por el medio cristalino, caracterizado por ser un medio periódico. Esto significa que a lo largo de cualquier dirección la materia que lo constituye se haya a distancias específicas y ordenada paralelamente una respecto a otra. La traslación o el periodo de identidades da la distancia a la cual se repiten las unidades estructurales a lo largo de una dirección determinada. Teóricamente una red es una extensión infinita constituida por puntos separados entre sí por una distancia denominada traslación. Estos puntos reciben el nombre de nudos de la red. Dos nudos definen una traslación. Siempre se pueden definir tres traslaciones no coplanares cuyas dimensiones son las mínimas posibles entre todas las traslaciones de la red, denominadas traslaciones fundamentales. Estas distancias submicroscópicas pueden ser iguales pero nunca inferiores a las distancias interatómicas entre dos átomos adyacentes.

El espaciado regular de objetos idénticos, cada uno idénticamente orientado en el espacio se puede denominar una cadena de objetos. En la **Figura 2.1.A**, las figuras del ajedrez representan una red lineal o monodimensional ya que se encuentran regularmente espaciadas a lo largo de una línea. Las **Figuras 2.1.B-C** representan las correspondientes redes bi y tridimensionales. Estas cadenas u ordenaciones representan un tipo de simetría conocido como simetría traslacional. Así, si el caballo de ajedrez 1 se mueve traslacionalmente (y una distancia igual) al vector **b**, sucesivamente coincidirá con los caballos 2, 3, 4..., denominándose el vector **b** unidad de traslación a lo largo de esa línea o fila. De forma similar, una disposición en el plano se puede considerar la resultante de trasladar una fila completa un vector **a**. Se podría considerar otra traslación **a'**, pero convencionalmente se considera **a** por ser la traslación mínima. De una manera análoga, la traslación del plano reticular un vector **c** da lugar a una red espacial. Los tres vectores definen una celdilla unidad, que alternativamente puede ser definida por seis parámetros de red: los módulos de los vectores (**a**, **b**, **c**) junto con los ángulos formados por cada pareja de vectores.

Estas disposiciones se describen más adecuadamente especificando la naturaleza del objeto repetido en el espacio (el caballo) y el esquema de repetición. El esquema de repetición que subyace en la disposición se simplifica si un punto idéntico se localiza en cada objeto de la red. Si ahora eliminamos los objetos y sólo permanecen los puntos idénticos señalados se obtiene una red de puntos. Dependiendo de que la red de puntos siga un esquema de repetición en una, dos o tres dimensiones, tendremos respectivamente una red lineal, una red plana o una red espacial (**Fig. 2.2.1**).

### 2. Notación de puntos, líneas y planos en redes espaciales

La red es un concepto abstracto. La red define el esquema de repetición. Por conveniencia se asigna a un cristal un conjunto de ejes de referencia ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) denominados ejes cristalográficos, indispensables para notar los puntos, las líneas y los planos. Se asume que los ejes interseccionan en un punto común, denominado el origen de la red, un punto

arbitrario dentro del cristal. En general los ejes cristalográficos se eligen de forma que se cumplan los siguientes requisitos:

- Son tres (ocasionalmente 4)
- Son perpendiculares entre sí si es posible
- Coinciden con los ejes de simetría del cristal, o en su ausencia con las normales a los planos de simetría.
- En los cristales en los que faltan suficientes ejes o planos de simetría para ayudar en la elección de los ejes cristalográficos, estos se eligen coincidiendo con las líneas de intersección de las caras de mayor área.

Los ejes cristalográficos forman entre sí tres ángulos:

$\alpha$  ángulo entre los ejes  $y^z$

$\beta$  ángulo entre los ejes  $x^z$

$\gamma$  ángulo entre los ejes  $x^y$

En las direcciones de los tres ejes cristalográficos ( $x, y, z$ ) se pueden elegir tres traslaciones (**a, b, c**) mínimas y paralelas a cada uno de los ejes cristalográficos, a partir de cuya combinación se pueden obtener todas las traslaciones posibles en el cristal. De esta manera la celdilla unidad queda definida mediante las constantes reticulares: tres traslaciones  $a, b, y$   $c$ , y tres ángulos entre dichas traslaciones,  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ . La celdilla unidad define completamente la red. Esta se puede definir como los volúmenes de forma, tamaño, orientación y composición idénticos que repetidos paralelamente uno a otro constituyen el espacio cristalino.

En la **Figura 2.2.2** se representa una red espacial. Cada uno de los puntos de la red se puede definir respecto al origen de la red mediante un vector  $\tau$ , resultante de la combinación lineal de los tres vectores de traslación, **a, b** y **c**:

$$\tau = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$$

Las longitudes de **a, b** y **c** son los parámetros de red, por lo que cada punto de la red vendrá representado por las coordenadas  $uvw$ , correspondientes al vector  $\tau$ .

En la **Figura 2.2.2** el vector  $\tau$  describe el punto 231. Las coordenadas  $u, v$  y  $w$  normalmente son enteros, pero pueden ser también valores fraccionarios  $+ \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$  o  $\frac{2}{3}$ , cuando corresponden a puntos de la red que se sitúan en posiciones internas de la celdilla unidad (ver redes de Bravais).

Una línea se puede definir matemáticamente en un sistema de coordenadas por dos puntos. En la **Figura 2.3.1** la línea I contiene los puntos 000 y 231. Ya que la línea pasa por el origen, el otro punto describe la dirección de la línea I en la celdilla. Y las coordenadas del punto definen la línea, que en este caso se nota [231], o de forma general [uvw], para indicar que dichas coordenadas representan una dirección.

La línea II' pasa por los puntos 100 y 212, siendo paralela a la línea II, que pasa por el origen y 112. Consecuentemente el símbolo de ambas líneas es [112]. Por tanto los índices [uvw] entre corchetes describen no sólo una línea de red que pasa por el origen y el punto  $uvw$ , sino el conjunto de infinitas líneas paralelas a esta con los mismos parámetros de red.

El conjunto de caras que se cortan según líneas mutuamente paralelas se denomina zona. Las coordenadas  $uvw$ , múltiplos de las unidades axiales,  $a, b$  y  $c$ , se denomina símbolos de zona.

La Figura 2.3.2 representa una proyección a lo largo del eje  $c$  sobre el plano  $ab$ . La línea A pasa por los puntos de red 000, 210, 420 y  $\bar{2}\bar{1}0$ . El signo negativo se coloca sobre los números a los que se aplica, en cualquiera de los ejes cristalográficos. Cada uno de los

puntos tienen diferentes valores de  $uvw$ , pero la relación  $u:v:w$  se mantiene en todos los puntos. Los índices más pequeños se utilizan para definir la línea de red. La línea B está dada por  $[\bar{1}30]$  o por  $[1\bar{3}0]$ ; las dos representaciones definen direcciones opuestas de la línea de red.

Además de las direcciones es necesario notar los planos de la red y las caras del cristal. La intersección de cualquier cara sobre los ejes puede expresarse como  $a/h$ ,  $b/k$  y  $c/l$ , donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  son números racionales sencillos o cero. Estos se denominan índices de una cara o índices de Miller. Corresponden con los recíprocos de la distancia de intersección del plano con cada eje (**Fig. 2.3.3**). Se expresan entre paréntesis y sin comas. Mediante ellos se representan todas las caras paralelas a aquella cara a la que corresponden los mínimos índices. Como ejemplo, la figura **2.3.3** representa los planos (112), que cortan a los tres ejes respectivamente a distancias  $1a$ ,  $1b$  y  $\frac{1}{2}c$ .

El plano paralelo, también representado, corta a distancias  $2a$ ,  $2b$ ,  $1c$ . Sus inversos serían  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $1$ , que multiplicado por 2 produce también (112). Se eligen los valores enteros más pequeños posibles de los inversos de las intercepciones y se notan mediante los índices (hkl), que, de esta forma, no sólo representan un plano de red, sino todo el conjunto infinito de planos paralelos.

En la **Figura 2.4.1** se observan los índices de Miller correspondientes a diversas familias de planos paralelos que cortan una red (arriba) y un cubo (debajo).

La forma genérica de los índices de Miller, (hkl), se utiliza para designar una cara en orientación general. Cuando una cara es paralela a un eje, esto es, lo corta en el infinito, el inverso de la distancia de corte sería 0. Por tanto, los índices (0kl), (h0l) y (hk0) indican caras paralelas respectivamente a los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Las caras paralelas a dos ejes se notan como (100), (010) y (001), pues se simplifican dividiendo respectivamente por  $h$ ,  $k$  y  $l$ . También se simplifica la cara unitaria (111), en lugar de (hhh). El índice de Miller general (hhl) indica una cara que corta a los dos primeros ejes a un número igual de unidades axiales y al tercero a un número de unidades diferente y así sucesivamente. Si una cara intercepta a alguno de los ejes por su parte negativa, este se nota mediante un signo negativo sobre el índice respectivo.

### 3. Ley de Weiss

Para que una línea  $[uvw]$  (zona) esté contenida en un plano (hkl), se debe de verificar la siguiente expresión, denominada ley de Weiss o ecuación de zona:

$$hu + kv + lw = 0$$

Esta expresión tiene dos corolarios. El *primer corolario* dice que dos líneas  $[u_1v_1w_1]$  y  $[u_2v_2w_2]$  (zonas) describen un plano reticular (hkl), cuyos índices se pueden determinar aplicando doblemente la ley de Weiss:

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$

$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

de donde se deduce que

$$h = v_1w_2 - v_2w_1$$

$$k = w_1u_2 - w_2u_1$$

$$l = u_1v_2 - u_2v_1$$

La resolución de estas ecuaciones se puede realizar de forma simple mediante una sencilla regla nemotécnica que permite resolver de manera sencilla los tres determinantes que dan los valores de  $h$ ,  $k$  y  $l$ .

$$\begin{array}{c}
 u_1 \\
 u_2
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{ccc|c}
 v_1 & w_1 & u_1 & v_1 \\
 \times & \times & \times & \\
 v_2 & w_2 & u_2 & v_2
 \end{array}
 \right|
 \begin{array}{c}
 w_1 \\
 w_2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 (h & k & l)
 \end{array}$$

Por ejemplo, el plano definido por las líneas (zonas) [101] y [210] es el plano  $(\bar{1}21)$ :

$$\begin{array}{c}
 1 \\
 2
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{ccc|c}
 0 & 1 & 1 & 0 \\
 \times & \times & \times & \\
 1 & 0 & 2 & 1
 \end{array}
 \right|
 \begin{array}{c}
 1 \\
 0
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 (\bar{1} & 2 & 1)
 \end{array}$$

El plano resultante  $(\bar{1}21)$  es equivalente a  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ .

El *segundo corolario* dice que la intersección de dos planos  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$  genera una línea (zona)  $[uvw]$  cuyo símbolo de zona viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0$$

$$uh_2 + vk_2 + wl_2 = 0$$

de donde se deduce que

$$u = k_1l_2 - k_2l_1$$

$$v = l_1h_2 - l_2h_1$$

$$w = h_1k_2 - h_2k_1$$

$$\begin{array}{c}
 h_1 \\
 h_2
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{ccc|c}
 k_1 & l_1 & h_1 & k_1 \\
 \times & \times & \times & \\
 k_2 & l_2 & h_2 & k_2
 \end{array}
 \right|
 \begin{array}{c}
 l_1 \\
 l_2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 [u & v & w]
 \end{array}$$

Asimismo, de la ley de Weiss se derivan las condiciones de coplanaridad de las caras y colinearidad de las zonas, respectivamente dadas por los siguientes determinantes:

$$\begin{vmatrix}
 h_1 & k_1 & l_1 \\
 h_2 & k_2 & l_2 \\
 h_3 & k_3 & l_3
 \end{vmatrix} = 0 \qquad
 \begin{vmatrix}
 u_1 & v_1 & w_1 \\
 u_2 & v_2 & w_2 \\
 u_3 & v_3 & w_3
 \end{vmatrix} = 0$$

#### 4. Generación de estructuras mediante la acción de redes sobre motivos de repetición

La acción de la red sobre el motivo genera una distribución tridimensional de este. La estructura del  $\alpha$ -polonio es muy simple, ya que existe una equivalencia entre los puntos

idénticos con los objetos idénticos (**Fig. 2.6.1**). Por lo general, las estructuras no son tan simples que se pueda reducir el motivo a un único punto.

Consideremos la construcción de un cristal mediante un ejemplo hipotético. La **Figura 2.6.2.a** muestra una celdilla unidad rectangular proyectada en el plano  $ab$ . Coloquemos ahora la molécula ABC en la red, de forma que A se sitúa en el origen de la celdilla mientras B y C se sitúan dentro de la celdilla unidad (**Fig. 2.6.2.c**). La posición de B y C dentro de la celdilla unidad se puede definir mediante un vector  $r$ , combinación de las traslaciones  $a$ ,  $b$ ,  $c$ :

$$r = xa + yb + zc$$

Las coordenadas de los tres átomos de la molécula son cualquier triplete  $xyz$  comprendido entre 0 y 1. En este ejemplo: A 000, B  $x_1y_1z_1$ , C  $x_2y_2z_2$ . Esta disposición de átomos dentro de la celdilla unidad se denomina motivo de repetición (**Fig. 2.6.2.c**). Para cada uno de los elementos del motivo (p.e., átomos de la molécula) actúa la red que los desplaza según las tres direcciones del espacio a distancias dadas por los parámetros reticulares  $a$ ,  $b$  y  $c$  (**Fig. 2.6.3**).

Los cristales son sustancias químicas sólidas con una disposición de átomos en una red periódica tridimensional. La combinación de la red y el motivo que repite se denomina estructura cristalina.

Si tenemos una red constituida por la repetición de una molécula mediante unas traslaciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ , las coordenadas atómicas  $(x,y,z)$  indican la posición de cada uno de los átomos de la molécula dentro de la celdilla (**Fig. 2.7.1**), referidos a las traslaciones unitarias  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Si tenemos un empaquetamiento cúbico de esferas (átomos) en los orígenes de la celdilla, que contiene otro átomo justo en el centro del hueco cúbico, las coordenadas de dicho átomo serían  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

La **Figura 2.7.3** muestra la acción de la red en una estructura real, en este caso de la hemimorfita.

## **Tema 3. Estructura y morfología**

### **1. Relación entre morfología externa y ordenación interna: caras y zonas**

La repetición ordenada de cualquier motivo, por irregular que este sea, es capaz de producir caras y relaciones de simetría (**Fig. 3.1.1**). La situación de las caras y aristas no es casual, sino que es consecuencia directa de la estructura interna del compuesto. En la **Figura 3.1.2** se observa cómo la disposición ordenada de iones de azufre y plomo da lugar a las caras y aristas de los cristales de PbS. Las caras responden a los planos de la red y las aristas a líneas o direcciones de la red, tal y como fueron definidas en el tema anterior.

Originalmente los índices de Miller (hkl) se introdujeron para designar las caras cristalinas.

#### *1.1. Ley de la racionalidad de los índices*

Los índices que definen las caras son siempre números racionales, casi siempre muy sencillos.

Las consideraciones sobre la forma de los cristales llevaron a Haüy a formular la ley de la racionalidad de los índices. Esta es probablemente la ley más importante de la cristalografía. Ya nos referimos indirectamente a ella al tratar en el Tema 2 la notación de planos y líneas.

En primer lugar hay que elegir ejes de referencia: tres líneas rectas cualesquiera, que no sean coplanares y que sean paralelos a aristas reales o posibles del cristal. No han de elegirse necesariamente ortogonales. Seguidamente elegimos un plano unidad o plano parametral para definir las unidades de medida a lo largo de cada uno de los ejes cristalográficos. Puede servir un plano paralelo a cualquier cara que corte a los tres ejes. Este plano intercepta a los tres ejes a distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente. Las intersecciones de cualquier otra cara sobre los ejes se pueden expresar como:  $a/h$ ,  $b/k$  y  $c/l$ , siendo  $h$ ,  $k$  y  $l$  números racionales sencillos o cero. Estos números se denominan índices de la cara. La ley de la racionalidad de los índices está implícita en esta última afirmación.

De acuerdo con esta formulación se debe seguir la siguiente regla para obtener los índices de una cara particular: divídanse las intersecciones hechas por la cara por las intersecciones parametrales estándares,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Multiplíquese el resultado por el factor necesario para eliminar las fracciones. De esta forma, los índices del plano parametral son 111.

#### *1.2. Ley de la constancia de los ángulos (Steno)*

En todos los cristales de la misma sustancia los ángulos entre caras correspondientes tienen un valor constante (a la misma presión y temperatura).

#### *1.3. Zona cristalográfica*

Los cristales presentan diferentes caras relacionadas entre sí. Es conveniente introducir el concepto de zona cristalográfica o conjunto de caras paralelas a una dirección común denominada eje de zona. Las caras de una zona se cortan según líneas mutuamente paralelas. Para especificar una zona nos referimos a su dirección, que notamos mediante el símbolo de zona  $[uvw]$ . Los símbolos de la zona  $u$ ,  $v$  y  $w$  son las componentes del vector que partiendo del origen de la celdilla es paralelo al eje de zona. (Ver Notación de líneas en Tema 2, apdo. 2.)

## 2. Concepto de simetría

La simetría es una característica intrínseca de las redes de repetición. La simetría se puede definir como la repetición exacta de forma, tamaño y disposición de las partes de un objeto situadas en los lados opuestos de un plano, de un eje o de un centro de simetría. No es una característica exclusiva de las traslaciones. Existen diferentes modelos de simetría que dan lugar a los operadores de simetría. En otras palabras, la simetría consiste en la repetición de un motivo mediante la aplicación de reglas específicas. Dichas reglas constituyen las operaciones de repetición, denominadas operadores de simetría.

## 3. Clases de operaciones de simetría

En la definición de simetría se ha hecho referencia a planos, ejes y centros de simetría. Seguidamente se procederá a describir en detalle los diferentes operadores de simetría.

### 3.1. Plano de reflexión

Existe simetría respecto a un plano de un objeto si un plano imaginario puede pasar a través del centro de un objeto de tal manera que cualquier punto tiene un homólogo respecto del plano de reflexión (**Fig. 3.3.1**) El plano de reflexión se comporta como un espejo, notándose como  $m$ , abreviatura de *mirror*.

Numerosos objetos presentan más de un plano de simetría, como puede ser el caso de un prisma hexagonal (**Fig. 3.3.2**). Un rectángulo tiene dos planos de simetría perpendiculares entre sí, paralelos a los lados. Sin embargo, la diagonal no es un plano de simetría en el rectángulo, a diferencia de un cuadrado.

Se denominan planos principales aquellos que son perpendiculares al eje de máxima simetría, y secundarios a los planos que contienen el eje de máxima simetría.

### 3.2. Ejes de rotación

La simetría respecto a un eje de rotación es menos común en la vida ordinaria. El eje de simetría se define como la línea tal que después de una rotación de  $360^\circ/n$  en torno a ella, el cristal llega a una posición congruente; el valor  $n$  se denomina el grado del eje (**Fig. 3.4.1**). Los ejes se notan mediante un número que corresponde con el grado del eje u orden. Sólo los ejes de orden 2, 3, 4 y 6 son compatibles con las redes.

No todos los órdenes son compatibles con la red. En la **Figura 3.4.2** se observa la acción de dos ejes de orden 5, separados una distancia  $t = AA'$ . La acción de los ejes da lugar a dos puntos  $B$  y  $B'$  no equivalentes. En otros términos es imposible diseñar un pavimento a base de baldosas pentagonales. Existen por tanto restricciones de la celdilla sobre la simetría de los ejes. Para demostrar la naturaleza de esta restricción, tengamos tres puntos  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la red, separados una traslación  $a$ , a lo largo de la línea de red  $LL'$  de un plano cualquiera (**Fig. 3.5.1**). Cualquier eje de simetría perpendicular al plano, si aparece en un punto de la red, tiene que estar presente en todos los puntos de la red. Por simplicidad el eje de simetría de orden genérico  $\theta$  sólo se dibuja en los puntos  $A$  y  $C$ . Sean  $B_A$  y  $B_C$  dos puntos de la red situados en una fila paralela a  $LL'$ , tales que la rotación de  $\theta^\circ$  sobre el eje en  $A$  lleva  $B$  a  $B_A$  y de  $\theta^\circ$  sobre  $C$  relaciona  $B$  y  $B_C$ . Para cualquiera dos puntos de la red en una línea paralela a  $LL'$ , la distancia entre  $B_A$  y  $B_C$  debe ser un número entero de traslaciones,  $n_a (= B_A - B_C)$ . En la figura se ha representado el ejemplo para  $n = 1$ . Esto define dos triángulos rectángulos iguales  $AB_{Ap}$  y  $CB_{Cq}$ . Por simetría,

$$AC = 2a = n_a + Ap + qC = n_a + a \cos \theta + a \cos \theta = n_a + 2a \cos \theta.$$

Esta ecuación se reduce a

$$\cos \theta = 1 - n/2$$

Como  $\cos \theta$  sólo puede variar entre -1 y 1, únicamente los valores de  $n$  iguales a 0, 1, 2, 3 y 4 ofrecen soluciones válidas de la ecuación. Esto se traduce en los siguientes ejes y ángulos de rotación:

$n$	0	1	2	3	4
$\theta$	360	60	90	120	180
Eje de rotación	1 ó $\bar{1}$	6 ó $\bar{6}$	4 ó $\bar{4}$	3 ó $\bar{3}$	2 ó $\bar{2}$

### 3.3. Centro de simetría

-Es el punto ideal situado en el interior del cristal que tiene la propiedad de dividir todas las rectas que pasan por él en dos partes iguales. Se nota como  $c$  ó  $z$  (**Fig. 3.6.1**). El centro de simetría, que es único, repite todos los motivos presentes en el cristal, invirtiéndolos. En los poliedros repite caras iguales e invertidas. La operación de un centro de simetría es una inversión.

Las **Figuras 3.6.2-4** muestran las diferencias y similitudes entre los tres operadores de simetría descritos. Los dos gatos son imágenes especulares a través de un plano de simetría, las dos piezas de las tijeras pueden ser descritas como el resultado de una rotación y un centro de simetría invierte completamente la posición de los dos gatos. Tanto los motivos relacionados a través de un plano de simetría como de un centro no son idénticos sino imágenes especulares (no superponibles) y se denominan enantiomorfos.

Resumiendo, una operación de simetría es el movimiento geométrico necesario para llevar un punto a coincidir con otro equivalente:

- Red: traslación
- Centro: Inversión ( $z, \bar{1}$ )
- Plano: reflexión ( $m, \bar{2}$ )
- Eje: rotación (2, 3, 4, 6)

Además de las operaciones simples de simetría se pueden realizar operaciones compuestas, que implican la actuación simultánea de dos operaciones. En la **Figura 3.7.1** se puede observar la diferencia entre la operación compuesta ( $\bar{4}$ ) y las dos operaciones simples o combinación de operaciones de simetría (4/m).

La combinación de ejes (o planos) y traslación de lugar a ejes helicoidales (o planos de deslizamiento), que se verán más adelante en un tema sucesivo.

La combinación de ejes y centro, por rotoinversión, producen ejes de inversión (también denominados ejes impropios).

La combinación de ejes y un plano, por rotorreflexión, produce ejes de reflexión. Los ejes de reflexión son todos equivalentes a algún eje de inversión. Por tanto en la práctica no se usan. La **Figura 3.8.A-E** ilustra las operaciones de simetría asociadas a los cinco ejes de inversión. Se pueden deducir las siguientes equivalencias:

- $\bar{1} = z$
- $\bar{2} = m$
- $\bar{3} = 3 + z$

- $\bar{4}$  es el único que no tiene equivalencia, como combinación de operaciones simples. También es el único caso en el que los ejes de rotoinversión y rotorreflexión del mismo orden son equivalentes.
- $\bar{6} = 3 + m$

## Tema 4. Redes planas

### 1. Tipos de redes planas

Antes de comenzar el desarrollo de las redes tridimensionales es conveniente desarrollar las redes planas. Se pueden definir tantas redes planas como combinaciones de ángulos y aristas se puedan hacer. Los cinco tipos de redes planas se pueden desarrollar por la traslación de una de una red lineal LL', cuyos puntos son producto de una traslación por un vector **a**, que a su vez se repite por un vector **b**, que forma un ángulo  $\gamma$  con **a**. Los tipos de red difieren si a y b son iguales o no, y si  $\gamma$  es igual a  $90^\circ$ , a  $60^\circ$  o es un ángulo arbitrario. Los cinco tipos de redes se representan en la **Figura 4.1**.

- Red oblicua:  $a \neq b$ ;  $\gamma \neq 90^\circ$ .
- Red rectangular:  $a \neq b$ ;  $\gamma = 90^\circ$ .
- Red rectangular centrada: Para obtener esta red la línea LL' de la **Figura 4.1.c** se traslada por un vector **b'** que forma un ángulo  $\gamma'$  con el vector **a** de tal forma que se cumple  $\cos \gamma' = a/2b'$ . La red resultante se puede ver como si tuviese dos vectores ortogonales **a** y **b**, los cuales definen rectángulos que contienen puntos de red en sus centros así como en las esquinas.
- Red hexagonal:  $a = b$ ;  $\gamma = 60^\circ$ .
- Red cuadrada:  $a = b$ ;  $\gamma = 90^\circ$ .

Asociados a cada una de las redes existen una serie de elementos de simetría: perpendiculares a la red, en cada punto, hay asociados ejes binarios, senarios y cuaternarios, mientras que a la distancia mitad entre dos puntos hay un eje binario en cualquiera de las cinco redes. En cada red, los ejes de simetría se muestran sólo en el ángulo inferior derecho, aunque no se indican los planos perpendiculares a las redes (**Fig. 4.1**). Obsérvese además que los ejes ternarios están también presentes en la red hexagonal. Cada tipo de red tiene asociado un conjunto característico de elementos de simetría. La coherencia entre el tipo de red y los elementos de simetría aconseja la introducción de las redes centradas. Si, alternativamente, definiéramos la red rectangular centrada mediante una oblicua, descartando la posibilidad del centrado, tendría los elementos de simetría de la rectangular con las características geométricas de la oblicua. Por ello se introduce la posibilidad de redes con puntos de repetición en los centros de polígonos o poliedros.

### 2. Las catorce redes tridimensionales de Bravais

En esencia, una red espacial consiste en un apilamiento de redes paralelas equidistantes o, dicho de otra manera, en una red plana que ha sido sucesivamente trasladada a lo largo de un vector de apilamiento. Solamente se pueden definir 14 redes espaciales que difieren en la forma en la que se apilan o trasladan las cinco redes planas, esto es en la longitud del vector de apilamiento y su ángulo con la red plana.

#### 2.1. Redes espaciales cúbicas

Se obtienen tres redes cúbicas ( $4/m \bar{3} 2/m$ ) por apilamiento de una red cuadrada plana en las tres formas indicadas en la **Figura 4.2.1**:

- Red cúbica primitiva, P (**Fig. 4.2.1.a**)
- Red cúbica centrada en el interior, I (**Fig. 4.2.1.b**)

- Red cúbica centrada en las caras, F (**Fig. 4.2.1.c**).

Los vectores que delimitan los bordes de la celdilla unidad se denominan vectores de la celdilla unidad. En las redes cúbicas los tres vectores son perpendiculares y de la misma dimensión, por lo que los tres se notan como **a**.

## 2.2. Redes espaciales tetragonales

La red plana cuadrada se puede apilar de dos formas diferentes, caracterizadas por una tercera traslación diferente a la de la red plana, para originar dos tipos de redes espaciales que configuran la estructura de cualquier cristal tetragonal (**Fig. 4.2.2**), de acuerdo con un grupo de simetría puntual  $4/m\ 2/m\ 2/m$ :

- Red tetragonal primitiva (P)
- Red tetragonal centrada en el interior (I)

## 2.3. Redes rómbicas

Si se utiliza como base una red rectangular se pueden definir cuatro redes espaciales rómbicas, cada una con simetría  $2/m\ 2/m\ 2/m$  (**Fig. 4.3.1**):

- Red rómbica primitiva (P), formada por apilamiento de la red plana rectangular mediante una traslación perpendicular pero de parámetro diferente .
- Red rómbica centrada en el interior (I), también por apilamiento de la red plana rectangular, pero generando puntos en el centro de la celdilla.
- Red rómbica centrada en una cara (A, B, C, dependiendo de la cara centrada), por apilamiento de la red plana rectangular centrada mediante una traslación perpendicular de parámetro diferente.
- Red rómbica centrada en las caras (F), por apilamiento de la red plana rectangular centrada, generando puntos en los centros de todas las caras.

Las redes rómbicas ofrecen ejemplos de las cuatro posibilidades en cuanto al centrado: P, I, F y (A, B, C).]

## 2.4. Redes monoclinicas

La estructura de los cristales monoclinicos corresponde a dos tipos de redes ( $2/m$ ) (**Fig. 4.3.2**):

- Red monoclinica primitiva (P), por apilamiento de una red plana rectangular, mediante un vector de apilamiento no perpendicular a los vectores de la red plana.
- Red monoclinica centrada en una cara (C), similar a la red anterior, pero a partir de una red plana rectangular centrada.

## 2.5. Red triclinica

La única red espacial que representa la distribución espacial de puntos con la estructura atómica de un cristal triclinico ( $\bar{1}$ ) se obtiene por apilamiento de una red plana oblicua de manera que el vector de apilamiento no forme ángulos de  $90^\circ$  con los vectores **a** y **b** de la red plana (**Fig. 4.4.1**). Para este tipo de red hay muchas formas de elegir la celdilla unidad, ya que esta no tiene ninguna restricción. De todas ellas se elige aquella que tiene las tres aristas más pequeñas. Es la red general y los parámetros no cumplen ningún requisito particular, por lo que no tiene sentido definir redes centradas.

## 2.6. Red hexagonal

La red espacial hexagonal se obtiene por apilamiento de una red plana hexagonal a lo largo de un vector de apilamiento perpendicular a la red plana ( $6/m\ 2/m\ 2/m$ ). Se denomina red hexagonal P, ya que la simetría de la red hace que sólo sea necesario una tercera parte del hexágono para describir la red completa (**Fig. 4.4.2**). La celdilla unidad es por tanto un prisma recto de base rómbica con un ángulo de  $60^\circ$ .

## 2.7. Red romboédrica

Un tipo especial de centrado de la red hexagonal da lugar a la red espacial romboédrica, mediante desplazamiento de  $\frac{1}{3}$  hacia atrás de cada nivel vertical sucesivo (**Fig. 4.4.2.c**). De esta forma se genera un romboedro (**Fig. 4.4.2.d**), que es la forma más apropiada de celdilla unidad trigonal. Convencionalmente se define como red espacial trigonal R.

La celdilla romboédrica también puede obtenerse por deformación de la cúbica P, con un ángulo  $\alpha \neq 90^\circ$  (**Fig. 4.4.2.e**).

No es posible obtener otras disposiciones espaciales distintas mediante centrados alternativos. No todos los centrados generan redes diferentes o posibles. Así por ej. las redes monoclinicas F e I pueden describirse como redes tipo C mediante la elección adecuada de las direcciones axiales a y c. Una red monoclinica B se puede describir mediante una red monoclinica P más pequeña (**Fig. 4.3.2**). No es necesario definir una red tetragonal C ya que puede ser descrita mediante una red tetragonal P orientada a  $45^\circ$  (**Fig. 4.3.3**). En otros casos las posibles redes no son compatibles con los elementos de simetría, como por ejemplo hipotéticas redes cúbica C o tetragonal B.

## 3. Los sistemas cristalográficos

Las 14 redes tridimensionales de Bravais se resumen en la **Figura 4.5**. Cualquier estructura cristalina puede describirse a partir de una de estas 14 redes. A cada una de ellas se asocia un conjunto definido de elementos de simetría.

Las 14 redes de Bravais se corresponden con siete modelos de relaciones axiales que dan lugar a los siete sistemas cristalinos (**Fig. 4.6**). Hay que tener en cuenta que las relaciones tienen carácter de restricción: = significa que tiene que ser equivalente, pero  $\neq$  indica que no necesita ser equivalente por simetría (pero puede serlo). Pertenecen al mismo sistema los cristales que admiten la elección del mismo tipo de parámetros cristalográficos. Además, cada sistema se caracteriza por la existencia de determinados elementos de simetría.

Los siete sistemas cristalográficos son los siguientes:

- Cúbico:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
- Hexagonal:  $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .
- Trigonal:  $a_1 = a_2 = a_3$ ;  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$ .
- Tetragonal:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
- Rómbico:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .
- Monoclínico:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ .
- Triclínico:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Los cristales con celdilla romboédrica pueden ser descritos, alternativamente, mediante una celdilla hexagonal con un tipo de centrado particular (descrito anteriormente). Esto hace que

existan dos convenciones que consideran que existen 6 ó 7 sistemas cristalográficos, de acuerdo con las escuelas americana y europea, respectivamente.

## Tema 5. Simetría de los sistemas cristalinos

### 1. Máxima simetría de cada sistema: holoedría

Para cada uno de los siete modelos de redes existe un conjunto definido de elementos de simetría. Hay que tener en cuenta que los diversos centrados no cambian la simetría y todas tienen centro.

Un grupo puntual es un conjunto de elementos de simetría compatibles en un punto. Una clase de simetría es un grupo de sustancias que cristalizan en un mismo grupo puntual. En la **Figura 5.1** se representan esquemáticamente los grupos puntuales de máxima simetría de cada sistema (holoedría).

- Triclínica: centro de simetría.
- Monoclínica: un eje binario y un plano perpendicular.
- Rómbica: Tres ejes binarios ortogonales, con una familia de tres planos perpendiculares a los ejes.
- Tetragonal: Un eje cuaternario y un plano perpendicular; dos familias de dos planos que contienen al eje cuaternario y dos familias de ejes binarios coplanares y perpendiculares al cuaternario.
- Hexagonal: Un eje senario y dos familias de tres planos que contienen al eje; un plano principal perpendicular al eje senario y dos familias de ejes binarios coplanares con este.
- Trigonal: un eje ternario de inversión y tres binarios coplanares y perpendiculares al ternario.
- Cúbico: tres ejes cuaternarios ortogonales, con un plano perpendicular; cuatro ejes ternarios de inversión, según las aristas de un cubo; 6 ejes binarios y 6 planos de simetría perpendiculares a los ejes binarios.

Estos siete modelos no representan la simetría de cualquier estructura. El motivo de repetición puede reducir la simetría de la estructura. Cuando la simetría del motivo es compatible con la simetría de la red, la simetría del cristal es la simetría de la red. Esta clase se denomina holoedría del sistema. Si el motivo reduce la simetría de la estructura surgen los correspondientes subgrupos de simetría.

Antes de detallar los diversos modelos de simetría es necesario establecer un sistema de notación de los grupos puntuales. La notación de Herman-Mauguin de un grupo de simetría se basa en las siguientes reglas: Se notan sólo los elementos de simetría imprescindibles. Los ejes se notan mediante un número y los planos mediante la letra m. La notación  $X/m$  (leído "X barra m") corresponde a un eje de simetría de orden X y un plano perpendicular al eje. La notación  $Xm$  corresponde a un eje de orden X y un plano o familia de planos que contiene al eje. En la **Figura 5.2.2** se pueden ver diferentes ejemplos, correspondientes a diferentes sistemas cristalográficos.

A excepción del sistema cúbico, los otros seis sistemas responden a un modelo similar, es decir, a un eje principal de máxima simetría que se hace coincidir con el eje c y una serie de planos que contiene al eje, y/o planos y ejes de simetría perpendiculares al eje principal. En el caso del sistema cúbico, la distribución de elementos de simetría sigue el denominado cubo guía: ejes cuaternarios, cuaternarios de inversión o binarios perpendiculares a las caras, ejes ternarios según las diagonales y ejes binarios perpendiculares a las aristas del cubo. Dos familias de planos de simetría se localizan conteniendo respectivamente a los ejes cuaternarios o binarios.

De todas las posibles combinaciones de elementos de simetría sólo son compatibles 32 grupos puntuales, que corresponden a las holoedrias y a sus posibles reducciones. Las reducciones posibles están muy limitadas por el hecho de que determinadas combinaciones de elementos de simetría implican la existencia de otros. Así,

- un eje de orden par, perpendicular a un plano de simetría implica un centro de simetría (**Fig. 5.3.1**)
- dos planos de simetría perpendiculares contienen un eje binario en su intersección.

## 2. Reducción de la simetría debido al motivo de repetición: los 32 grupos puntuales

La simetría es un atributo de red, por lo que tiene que ser coherente con ella. Para deducir los 32 grupos puntuales se procede a aplicar reducciones de la simetría a las holoedrias de cada sistema. Inicialmente se dejará el sistema cúbico, aplicando las reducciones de simetría al resto de los sistemas, que como se ha indicado siguen un patrón similar.

1ª reducción. Se parte del grupo puntual  $X/m\ 2/m\ 2/m$  y se considera la reducción por un centro de simetría.

- Existe centro de simetría: El plano perpendicular al eje X debe mantenerse; la desaparición de los ejes binarios laterales implica la desaparición de los planos, y viceversa. La clase resultante es  $X/m$ .
- No existe centro de simetría: Desaparece el plano perpendicular al eje X; de los elementos laterales, se pueden mantener los ejes binarios o los planos de simetría, pero no ambos. Se generan dos clases,  $X22$  y  $Xmm$  (**Fig. 5.4.2**).

2ª reducción. Se aplica sobre las tres clases obtenidas por la primera reducción y en todos los casos conduce sólo al eje principal X.

Otros grupos puntuales pueden generarse por combinaciones con ejes impropios. Sólo son posibles dos tipos:  $\bar{X}2m$  o  $\bar{X}m2$ , que posteriormente se pueden reducir a  $\bar{X}$  (**Fig. 5.4.3**).

Se tienen, por tanto, 7 tipos (clases) y cinco ejes, lo que da lugar a 35 combinaciones generales, además de las 5 clases cúbicas (**Fig. 5.5**). El número total se reduce, ya que existen repeticiones (p.e.,  $3/m$  equivale a  $\bar{6}$ ) y algunas holoedrias son a su vez subgrupos de otras (p.e., en los sistemas monoclinico o triclinico).

Finalmente hay que señalar la relación existente entre grupo puntual y sistema, que es función de los ejes de simetría característicos.

La deducción de las 32 clases de simetría se puede demostrar mediante trigonometría esférica, tal como se desarrolla a continuación (Bloss pag. 12 y ss).

### *Combinaciones permisibles de ejes*

La intersección de 2, y sólo 2, ejes de simetría es geoméricamente imposible; al menos un tercer eje de simetría debe pasar por el punto de intersección. La intersección de los tres ejes, X, Y, Z, define un triángulo esférico, cuyos lados coinciden con los ángulos interaxiales  $X^{\wedge}Y$ ,  $Z^{\wedge}X$ ,  $Z^{\wedge}Y$ . Se demuestra que los ángulos de este triángulo esférico son  $\theta_x/2$ ,  $\theta_y/2$ ,  $\theta_z/2$ , la mitad del ángulo de repetición asociado a X, Y, Z. Los ángulos de un triángulo esférico deben cumplir la siguiente desigualdad:

$$180^\circ < \frac{\theta_x}{2} + \frac{\theta_y}{2} + \frac{\theta_z}{2} < 540^\circ$$

Por definición,

$$\theta_x = 360^\circ/X, \theta_y = 360^\circ/Y, \theta_z = 360^\circ/Z,$$

que sustituidos en la desigualdad y simplificando por 180, se reduce a la expresión:

$$1 < \frac{1}{X} + \frac{1}{Y} + \frac{1}{Z} < 3$$

Esta desigualdad permite comprobar si una combinación de tres ejes cualquiera es compatible. Existen cinco excepciones cuando X,Y,Z son igual a 2,4,4; 3,3,3; 3,3,4; 3,4,4; y 4,4,4, que no cumplen la inecuación pero se pueden interceptar. Además X, Y, Z, se refieren a ejes de simetría *sensu stricto*.

Por otra parte, la intersección de tres ejes de simetría compatibles sólo es posible a ciertos ángulos, recogidos en la siguiente tabla. Las cuatro primeras combinaciones se ilustran en la **Figura 5.4.1**.

X	Y	Z	X^Y	X^Z	Y^Z
2	2	2	90°	90°	90°
3	2	2	90°	90°	60°
4	2	2	90°	90°	45°
6	2	2	90°	90°	30°
4	3	2	54°44'	45°	35°16'
2	3	3	54°44'	54°44'	70°32'

El símbolo X2 indica un eje de simetría no específico más una familia de ejes binarios relacionados a través de la operación de simetría de X y situados en un plano perpendicular a X. El ángulo entre las familia de ejes binarios es  $\theta_x/2$ , siendo  $\theta_x$  el ángulo de repetición de X.

Los dos últimos grupos de ejes contienen el ángulo formado por la perpendicular a la cara y la diagonal de un cubo. La notación de Hermann-Mauguin para la combinación de ejes relacionada con un cubo contiene tres elementos: i) el primer dígito identifica la simetría de tres ejes equivalentes mutuamente perpendiculares y orientados hacia las caras del cubo; ii) el segundo dígito identifica cuatro ejes orientados a lo largo de las diagonales del cubo, y iii) el tercer dígito identifica los 6 ejes equivalentes que unen los puntos medios de aristas opuestas del cubo guía. Esta notación siempre utiliza el símbolo 3 como segundo dígito para identificar una combinación de ejes compatibles con el cubo guía.

### Combinaciones de ejes y planos

Si un punto situado sobre un eje de orden 2, 4 ó 6 es un centro de simetría, entonces debe de existir un plano de simetría perpendicular al eje y que pasa por el citado punto (**Fig. 5.3.1**). Esto se representa en la notación de Hermann-Mauguin mediante el símbolo indivisible X/m.

Consecuentemente, si a un eje 2, 4 ó 6 se le añade un centro de simetría, se convierte en 2/m, 4/m o 6/m. Si el centro de simetría se añade a un eje 1 ó 3, estos se transforman simplemente en los ejes impropios  $\bar{1}$  y  $\bar{3}$ .

De la misma forma, si el centro de simetría se añade al punto de intersección de una combinación compatible de ejes, tal como 222, 32, 422, 622, 23 ó 432, entonces se genera un plano de simetría perpendicular a cada uno de los ejes de orden par y los ejes 3 se

transforman en  $\bar{3}$ . Las nuevas 6 combinaciones compatibles son:  $2/m\ 2/m\ 2/m$ ,  $\bar{3}\ 2/m$ ,  $4/m\ 2/m\ 2/m$ ,  $6/m\ 2/m\ 2/m$ ,  $2/m\ \bar{3}$  y  $4/m\ \bar{3}\ 2/m$  (**Fig. 5.2.3**).

La discusión realizada hasta ahora tiene implícito el siguiente principio: Si se produce una intersección entre dos de los siguientes elementos de simetría i) eje de orden par, ii) un plano perpendicular a dicho eje, y iii) un centro de simetría, entonces el tercer elemento del trío está necesariamente presente en ese punto.

#### *Combinación de ejes propios e impropios*

En los primeros 5 de los 6 tríos de combinaciones compatibles de ejes se pueden reemplazar dos ejes de orden par por los correspondientes ejes impropios, generando 7 nuevas combinaciones compatibles, en las que coexisten ejes propios e impropios:

- $222$  en  $2\ \bar{2}\ \bar{2}$  (2mm)
- $32(2)$  en  $3\ \bar{2}(\bar{2})$  (3m(m))
- $422$  en  $4\ \bar{2}\ \bar{2}$  (4mm) o  $\bar{4}2\ \bar{2}$  ( $\bar{4}2m$ )
- $622$  en  $6\ \bar{2}\ \bar{2}$  (6mm) o  $\bar{6}2\ \bar{2}$  ( $\bar{6}2m$ )
- $432$  en  $\bar{4}3\ \bar{2}$  ( $\bar{4}3m$ )

o reemplazando  $\bar{2}$  por su operación equivalente, un plano de simetría perpendicular al eje.

#### *Los 32 grupos puntuales de simetría*

Las combinaciones de elementos de simetría que pueden pasar a través de un punto se denominan grupo puntual. Sólo son posibles 32 grupos puntuales no idénticos. Estos incluyen los 10 ejes propios e impropios y las 22 combinaciones compatibles (**Fig. 5.5.1**).

Si un elemento simple de simetría (o una combinación compatible) es un componente de un elemento de simetría (o combinación) más complejo, el primero se denomina subgrupo y el segundo supergrupo.

### **3. Concepto de forma cristalográfica**

La forma cristalográfica se define como el conjunto de caras generadas por la acción de los elementos de simetría (grupo puntual) sobre una cara. El número de caras de una forma cristalográfica depende de la clase cristalográfica (grupo puntual) y de la situación u orientación de la cara respecto a los planos y ejes de simetría del cristal. En la **Figura 5.6.1** se observa cómo una misma cara  $a_1$  puede dar lugar a diferentes formas cristalográficas en diferentes grupos puntuales.

Cada una de las formas cristalográficas recibe un nombre concreto, como prisma, pirámide, tetraedro, monoedro, paraleloedro, etc. En la naturaleza, los cristales suelen combinar más de una forma cristalográfica, tanto abiertas como cerradas.

La **Figura 5.5.2** muestra como ejemplo distintas formas cristalográficas resultantes de la aplicación de un eje senario perpendicular (A), paralelo (B) o formando un ángulo al azar con una cara, así como sus correspondientes proyecciones estereográficas.

Para cada una de las clases cristalográficas, partiendo de la menos simétrica, se debe considerar la interacción de los elementos de simetría de esta clase con las (001), seguidamente (010) y (100); a continuación (101), (0kl), (110), (hk0), (111), (hhl), (hll), y finalmente (hkl). En este orden, una cara citada antes tiene una relación de perpendicularidad o paralelismo a un mayor número de elementos de simetría que una cara

que se cita con posterioridad. Por ejemplo, la cara (hkl) no es perpendicular o paralela a ningún elemento de simetría, independientemente de la clase considerada, por lo que se denomina forma general. Por el contrario, una cara perpendicular a uno o más elementos de simetría de esa clase más las caras generadas por aplicación de los elementos de simetría constituyen una forma especial.

Si los índices de una cara se notan entre llaves, simbolizan la forma en su totalidad. Por ejemplo, {111} representa la cara (111) y todas las resultantes de la aplicación de los elementos de simetría de la clase considerada. En la clase 1, {111} simboliza la cara simple (111), mientras que en la clase  $\bar{1}$ , {111} representa tanto a (111) como a ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), relacionadas a través del centro de simetría.

## Tema 6. Simetría interna: Grupos espaciales

### 1. Ejes helicoidales

Los diez elementos de simetría básicos en los 32 grupos puntuales representan la simetría de rotación, reflexión o inversión. Por otra parte, la simetría puramente de traslación queda representada por las 14 redes espaciales de Bravais. Sin embargo, la disposición de los átomos dentro de la estructura interna de los cristales se ajusta a operaciones de simetría que combinan rotación y traslación. Estas operaciones se corresponden con los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento.

Puesto que la simetría es un atributo de red, la traslación ( $t$ ) ha de ser coherente con ella.

Dentro de una estructura cristalina, un conjunto de átomos equivalentes  $a_1, a_2, a_3, a_4 \dots$  se pueden relacionar mediante operaciones que combinan i) una rotación en torno a un eje de orden 2, 3, 4, ó 6 con ii) una traslación paralela a ese eje.

#### 1.1. Ejes binarios helicoidales, $2_1$ .

En la **Figura 6.1.1** el átomo  $a_1$  se corresponde con el  $a_2$  por la rotación de  $180^\circ$  inherente a un eje binario, más la traslación correspondiente a la línea de puntos ( $t/2$ ). De forma similar se relacionan  $a_2$  y  $a_3$ . La operación realizada se denomina eje binario helicoidal,  $2_1$ . Nótese que  $a_1$  y  $a_3$  se relacionan por una traslación pura,  $t$ , paralela al eje.

El eje  $2_1$  y el eje 2 son los únicos tipos de ejes binarios posibles en la estructura interna de un cristal. Ambos pueden dar lugar un eje binario observado desde la simetría externa del cristal.

#### 1.2. Ejes ternarios helicoidales, $3_1$ y $3_2$ .

Un eje ternario externo puede resultar de la presencia en el cristal de un eje 3, o de uno de los dos tipos de ejes ternarios helicoidales,  $3_1$  y  $3_2$  (**Fig. 6.1.2**). El eje  $3_1$  relaciona los átomos  $a_1$  y  $a_2$  mediante un giro antihorario de  $120^\circ$  y una traslación  $t/3$ . Repitiendo la operación  $a_2$  se corresponde con  $a_3$  y finalmente  $a_3$  con  $a_1'$ . Una traslación pura  $t$  relaciona  $a_1$  y  $a_1'$ . Es decir, paralelos al eje helicoidal hay puntos equivalentes de la estructura interna del cristal separados por una traslación  $t$ .

Por su parte, el eje  $3_2$  relaciona  $a_1$  con  $a_2$ ,  $a_2$  con  $a_3$  y  $a_3$  con  $a_1''$  por rotaciones antihorarias de  $120^\circ$  y una traslación  $2t/3$ , mientras que  $a_1$  y  $a_1''$  se relacionan por una traslación pura  $2t$ . De forma alternativa se puede decir que la operación  $3_2$  relaciona  $a_1$  con  $a_3'$ ,  $a_3'$  con  $a_2$ ,  $a_2$  con  $a_1'$  y sucesivamente, mediante una rotación horaria de  $120^\circ$  y una traslación  $t/3$ . Cuando se considera de esa manera,  $3_2$  difiere de  $3_1$  en el sentido de la rotación. Ambas operaciones producen imágenes especulares o enantiomorfos.

#### 1.3. Ejes cuaternarios helicoidales, $4_1, 4_2, 4_3$ .

La simetría externa expresada por un eje cuaternario de un cristal puede resultar de ejes internos de simetría que relacionan los átomos mediante un eje 4, o ejes helicoidales  $4_1, 4_2, 4_3$  (**Fig. 6.2.1**). Los operadores  $4_1$  y  $4_3$  son enantiomorfos. El eje  $4_2$  relaciona a través de operaciones sucesivas  $a_1$  con  $a_2$ ,  $a_2$  con  $a_3$ ,  $a_3$  con  $a_4$ , mientras que la traslación de red  $t$  relaciona  $a_i$  con  $a_i'$ . Esto implica que  $4_2$  incluye en sí un eje binario.

#### 1.4. Ejes senarios helicoidales $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ .

La expresión externa de un eje senario procede de un eje 6 y cinco helicoidales (**Fig. 6.2.2**). De acuerdo con los discutido en los anteriores ejes, baste decir que  $6_1$  y  $6_5$ , son enantiomorfos, así como  $6_2$  y  $6_4$  y que  $6_3$  incluye un eje ternario.

## 2. Planos de deslizamiento

Aunque los planos de simetría observados en los cristales pueden resultar de la presencia de planos ordinarios dentro de la estructura interna del cristal, en muchos casos se trata de planos de deslizamiento. La operación de simetría de un plano de deslizamiento incluye i) reflexión perpendicular a través del plano más ii) traslación paralela a este plano por una distancia y dirección iguales a la componente de deslizamiento. En la **Figura 6.3.1** se observa la acción de un plano de reflexión y de un plano de deslizamiento.

Así como en los ejes helicoidales la traslación sólo puede producirse a lo largo del eje, en los planos de deslizamiento existen más posibilidades. La nomenclatura de los planos de deslizamiento se ilustra en la **Figura 6.3.2** para un cristal rómbico del que sólo se muestra la celdilla unidad:

- Axiales (a, b, c): la componente de deslizamiento es paralela a un eje cristalográfico y equivalente a la mitad de la unidad de repetición a lo largo del eje ( $a/2$ ,  $b/2$ ,  $c/2$ ).
- Diagonales (n): la componente de deslizamiento es el vector suma de cualquiera dos de los siguientes vectores:  $a/2$ ,  $b/2$ ,  $c/2$ .
- Diamantinos (d): se producen en estructura tipo diamante, con redes de Bravais cúbicas F. La componente de deslizamiento es el vector suma de dos de los vectores  $a/4$ ,  $b/4$ ,  $c/4$

## 3. Grupos espaciales: las Tablas Internacionales de Cristalografía

Los grupos puntuales describen la simetría compatible en un punto. Los grupos espaciales son la combinación de i) la red de Bravais y ii) el grupo puntual. Se obtiene un total de 72 grupos espaciales simples, que aumentan hasta 230 grupos espaciales por aplicación de los elementos de simetría traslacional. Cada grupo espacial corresponde al conjunto de posibles operaciones de simetría de una estructura cristalina, incluyendo las traslaciones reticulares.

Constituyen los 230 esqueletos básicos de simetría, los andamios sobre los que se construyen las estructuras. En la **Figura 6.4.1** se representa una porción del grupo espacial  $P 2_1/b 2_1/a 2/m$  tal como aparecería si todos los iones que lo forman fueran invisibles, observándose sólo las operaciones de simetría. Las Tablas Internacionales de Cristalografía habitualmente dibujan su apariencia como vista a lo largo de una línea normal al plano (001) (**Fig. 6.4.1-derecha**), es decir, la proyección en (001). En las proyecciones (001) se siguen las siguientes convenciones:

1. las letras x, y, z indican los ejes a, b, c, así como, en ocasiones, una traslación repetida a lo largo de ellas; en sistemas con más simetría se indican  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c$  ó  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ .
2. en la proyección (001) cuando x e y se encuentran en el plano del papel, +y se orienta horizontalmente hacia la derecha, mientras que +x se extiende hacia abajo de la página; el ángulo  $\gamma$  dependen del sistema cristalino.
3. Se emplean diferentes símbolos gráficos para las operaciones de simetría que son paralelas al plano de proyección, opuesto a aquellos que están perpendicular a él. Los planos de simetría paralelos al plano (001) de proyección se indican mediante dos pequeñas líneas que se cortan paralelas a los ejes x e y; si son planos de deslizamiento una flecha indica la dirección del deslizamiento. Un flecha  $\rightarrow$  indica un

eje binario paralelo al plano de proyección; media flecha (con una sola barba) representa un eje  $2_1$  paralelo al plano. Los planos de deslizamiento perpendiculares al plano de proyección se representan mediante diferentes trazados en función de la dirección de la traslación respecto al plano de proyección: una línea discontinua para una traslación contenida en el plano de proyección, línea de puntos para una traslación vertical. Una línea discontinua-punteada representa un plano  $n$ .

#### 4. Deducción de grupos espaciales. Multiplicidad y posiciones equivalentes.

Conviene aclarar ahora algunos conceptos e ideas para comprender el funcionamiento de las proyecciones de los grupos espaciales. Tomemos como ejemplo el grupo  $Pmm2$  (**Fig. 6.4.2.a**). La posición general  $(x,y,z)$  tiene tres grados de libertad. Se denomina multiplicidad el número de posiciones equivalentes en la celdilla, que en el caso de la posición general de este grupo es 4 (**Fig. 6.4.2.d**). Las posiciones especiales son aquellas que se ubican sobre los elementos de simetría; tienen notaciones particulares y su simetría es superior a 1. En la medida en la que una posición es “más especial”, es decir, se sitúa sobre más elementos de simetría, su multiplicidad es menor. Por ejemplo, una posición sobre un plano de simetría con multiplicidad 2 (**Fig. 6.4.2.b**), o sobre los dos planos y el eje 2, con multiplicidad 1 (**Fig. 6.4.2.c**).

Un ejemplo con planos de deslizamiento y ejes helicoidales lo constituye el grupo espacial  $Pna2_1$ , perteneciente al mismo grupo puntual  $mm2$ . El símbolo del grupo espacial indica que la celdilla unidad es rómbica primitiva, con un plano de deslizamiento diagonal perpendicular al eje  $a$  y componente de deslizamiento  $\frac{1}{2}|\mathbf{b} + \mathbf{c}|$ , un plano de deslizamiento axial perpendicular al eje  $b$  y ejes binarios helicoidales paralelos a  $c$ . La posición general,  $x,y,z$ , tiene multiplicidad 4. Sin embargo, cuando el punto se sitúa sobre el plano de deslizamiento  $a$  en  $x, \frac{1}{4}, z$ , la multiplicidad no cambia. No existe posición especial, ya que los planos de deslizamiento y los ejes helicoidales no cambian la multiplicidad de un punto.

Para un mismo grupo puntual pueden existir diversos grupos espaciales, fruto de la aplicación de los elementos de simetría puntual a diferentes redes de Bravais y a la posibilidad de elementos de simetría traslacional. Por ejemplo, la clase  $2/m$  monoclinica puede generar los siguientes grupos espaciales:  $P2/m$ ,  $C2/m$ ,  $P2_1/m$ ,  $P2/c$ ,  $C2/c$ ,  $P2_1/c$ .

En la **Figura 6.6.1** se observa un grupo espacial monoclinico  $P2/m$ . El tercer eje no está exactamente vertical. El eje binario convierte la coordenada  $z$  en  $1-z$ , mientras que el plano de simetría la mantiene. Contiene una posición general y tres posiciones especiales situadas en  $m$ ,  $2$  y  $2/m$  (**Fig. 6.6.2**).

Se denomina unidad asimétrica del grupo espacial a la parte más pequeña de la celdilla unidad a partir de la cual se puede reproducir toda la celdilla mediante la acción de todas las operaciones de simetría. Su volumen viene dado por el volumen de la celdilla dividido por la multiplicidad de la posición general. Contiene toda la información necesaria para una descripción completa de la estructura de un cristal. En el caso del grupo  $P2/m$ , previamente descrito, la unidad asimétrica es  $\frac{1}{4}V$ , con las coordenadas oscilando entre  $x = 0 - \frac{1}{2}$ ,  $y = 0 - \frac{1}{2}$ ,  $z = 0 - 1$ .

La información de los grupos espaciales viene recogida en las tablas internacionales de cristalografía (**Fig. 6.7**). Incluye la notación del grupo espacial (también en notación de Schoenflies), la clase de simetría y el sistema. Se representa la distribución de las posiciones generales y la proyección de los elementos de simetría. Seguidamente se incluye una tabla en la que se da al número de posiciones equivalentes (multiplicidad), la notación de Wyckoff de cada posición, la simetría puntual de la posición y las coordenadas de las posiciones equivalentes. A partir de las posiciones equivalentes se puede definir el grupo espacial aplicando relaciones matemáticas, por lo que para describir una estructura basta la unidad asimétrica.

## Parte 2. Cristaloquímica

### Tema 7. Cristaloquímica

#### 1. Distancia de enlace, radio atómico y radio iónico

La cristaloquímica es la disciplina que estudia la estructura de los elementos y compuestos químicos. Intenta explicar por qué se produce cada tipo de estructura en unas determinadas condiciones. La cristaloquímica estudia la relación existente entre las propiedades físicas y químicas de los cristales y su estructura interna. Se ha desarrollado en paralelo a la cristalografía morfológica. Se inicia con el enunciado de la ley de aditividad de los radios de Bragg, que indirectamente define el concepto de radio iónico y los factores de tamaño iónico y naturaleza del enlace.

El enlace químico es la fuerza que mantiene unidos los átomos o iones en un cristal, siendo el responsable de la estructura. Las partículas estructurales pueden ser átomos o iones. En principio, como una aproximación, se pueden considerar partículas esféricas cuyo tamaño lo determina el correspondiente radio iónico o atómico.

El radio no es un valor absoluto y no puede definirse de forma rigurosa debido a la propia naturaleza de los orbitales atómicos. Los átomos no son estructuras rígidas, sino que se comprimen o expanden según las relaciones con sus vecinos. Los límites de un átomo o ión los determina precisamente el átomo o ion contiguo. El valor del radio depende pues de todo el conjunto estructural.

Si dos átomos idénticos se unen, como ocurre en un cristal metálico puro, la distancia de enlace es igual a la suma de los radios de los átomos individuales. La distancia de enlace,  $L$ , entre dos iones de carga opuesta viene dada por la suma de sus radios iónicos (**Fig. 7.1**). A priori no es posible conocer qué parte de  $L$  corresponde a cada radio. En los años 20, como elementos iniciales de referencia se midieron los radios iónicos de  $F^-$  y  $O^{2-}$ . A partir de coordenadas atómicas o iónicas obtenidas por difracción de rayos X se pueden determinar los radios iónicos o atómicos. Actualmente se han resuelto miles de estructuras.

En el caso de estructura metálicas o covalentes, el problema es en principio más simple, limitándose el radio atómico a la mitad de la distancia de enlace. La dificultad aparece en estructuras iónicas, en las que es necesario tener algún valor absoluto de partida. Este valor absoluto es difícil de obtener y varía dependiendo de los diferentes autores. Esta discrepancia es la principal fuente de variación en las tablas de radios iónicos. Hoy día la principal fuente de información la constituyen los mapas de densidad electrónica obtenidos por difracción de rayos X (**Fig. 7.2**). No obstante el problema sigue residiendo en definir el límite entre los dos átomos o iones.

El radio iónico aumenta con el número de capas electrónicas y disminuye con la carga positiva del ion (**Fig. 7.3**). Existen además diferencias importantes entre los radios iónicos y atómicos, así como entre los radios correspondientes a diferentes estados de oxidación. Los datos recogidos en las tablas son valores medios. El valor real puede variar en función del porcentaje de enlace iónico-covalente, del número de coordinación y del carácter del enlace covalente (simple, doble, triple). De forma general se puede decir que los enlaces más fuertes están asociados a radios más pequeños.

Existen también diferencias entre el radio atómico y el radio de van der Waals. En cristales formados por moléculas biatómicas, el primero será el radio entre átomos pertenecientes a la misma molécula y el segundo entre átomos pertenecientes a moléculas adyacentes. El primero viene dado por la distancia de enlace entre átomos

## 2. Cristales moleculares y no moleculares

De forma general los cristales se pueden clasificar en dos grandes grupos: los cristales moleculares y los no moleculares. Los cristales moleculares son empaquetamientos regulares de moléculas, cuyos átomos están unidos por enlaces normalmente mucho más fuertes que los que mantienen a las moléculas en el cristal (**Fig. 7.4.1**). Las moléculas empaquetadas en el cristal son unidades con significado físico real, que pueden existir individualmente. Normalmente los enlaces intermoleculares son covalentes, mientras que los intramoleculares son enlaces de van der Waals.

Por el contrario, en los cristales no moleculares el enlace se extiende indefinidamente con el mismo carácter (**Fig. 7.4.2**). No es posible individualizar moléculas, ni hay una definición evidente de una fórmula. Es el caso de los cristales metálicos o los cristales iónicos.

## 3. Tipos de empaquetamiento

Se pueden estudiar los posibles empaquetamientos asumiendo modelos geométricos de partículas esféricas no interpenetrables, sin considerar el enlace (**Fig. 7.5.1**). Existen varias formas posibles de empaquetar esferas. Una capa de esferas situadas en un mismo plano A genera una estructura hexagonal, con huecos (B y C) entre cada tres esferas. La segunda capa de esferas se puede situar sobre los huecos B o C (**Fig. 7.5.2**). Ambos conjuntos de capas, A y B, son iguales pero girados uno respecto de otro  $180^\circ$ .

La incorporación de la tercera capa presenta dos opciones diferentes. Si se opta por situar la tercera capa sobre los huecos C de la capa inicial, se genera una estructura tipo ABCABCABC... en la que cada capa está desplazada respecto a la anterior en el mismo sentido y cada tres capas se recupera la posición inicial (**Fig. 7.5.3**). Este empaquetamiento se denomina cúbico compacto (CCP) y la simetría corresponde al grupo espacial  $F4/m\bar{3}2/m$  (**Fig. 7.5.4**). La celdilla unidad es cúbica centrada en las caras. El eje ternario característico del sistema cúbico se sitúa perpendicular a las capas.

Si la tercera capa se superpone en posiciones equivalentes a la primera, cada dos capas se recupera la posición inicial, generando una secuencia ABABABA... (**Fig. 7.6.1**). La segunda capa está desplazada  $(1/3, 2/3)$  respecto a la primera. La estructura se puede describir como una red hexagonal con un motivo de repetición constituido por dos átomos en posiciones  $(0,0,0)$  y  $(1/3, 2/3, 1/3)$ . Este empaquetamiento se denomina hexagonal compacto (HCP) y corresponde al grupo espacial  $P6_3/m 2/m 2/c$ .

## 4. Estructuras metálicas

Las estructuras metálicas están formadas por átomos iguales, por tanto del mismo tamaño, que aprovechan el espacio al máximo. No existe ninguna razón (por ejemplo, enlace dirigido) para lo contrario.

Por tanto los cristales metálicos presentan los empaquetamientos cúbico y hexagonal compactos previamente descritos. En estas estructuras el espacio ocupado es del 74% y el número de átomos vecinos de 12.

Existe una tercera posibilidad denominada empaquetamiento cúbico centrado en el interior, en el que los átomos metálicos se repiten según una red cúbica centrada en el interior (**Fig. 7.6**). En este caso el espacio ocupado desciende al 68%. El número de átomos vecinos es de 8, pero existen otros 6 más a una distancia sólo un 15% mayor, por lo que en la práctica, cada átomo tiene un entorno con 14 vecinos.

Las diferencias energéticas entre ambas estructuras son mínimas. De hecho, casi todos los metales responden a una o a varias de estas tres estructuras. El fenómeno por el que una

misma composición presenta más de un modelo estructural se denomina polimorfismo, es frecuente en los metales y será descrito en un tema sucesivo.

## Tema 8.

### 1. Huecos en empaquetamientos compactos

Existen diferentes tipos y números de huecos en un empaquetamiento compacto. En una capa compacta de esferas, cada esfera está rodeada de 6 huecos, tres de los cuales serán utilizados para colocar la siguiente capa (**Fig. 8.1.1.a**). Los huecos utilizados para situar la capa dejan huecos de geometría tetraédrica. Los forman 3 esferas de la propia capa y una de la siguiente (**Fig. 8.1.1.b-c**). En total hay dos por cada esfera, arriba y abajo.

Por el contrario, los huecos no ocupados en la colocación de la segunda capa tienen geometría octaédrica (**Fig. 8.1.1.d**). Están formados por tres esferas de cada capa, giradas  $180^\circ$ . Hay tantos como esferas. Por tanto la relación huecos tetraédricos:huecos octaédricos:esferas es de 2:1:1. Además existen huecos triangulares dentro del mismo plano de las esferas entre cada tres esferas contiguas; corresponden, en realidad, a las bases de los huecos tetraédricos, previamente descritos.

En la **Figura 8.1.2** se puede observar la disposición de los huecos tetraédricos y octaédricos dentro de la celdilla cúbica centrada en las caras característica del empaquetamiento cúbico compacto. Basta considerar dos tríos de esferas de capas contiguas para definir los huecos octaédricos. En coherencia con la estructura, la disposición de los octaedros se desplaza con la red a lo largo de la vertical, que corresponde con el eje ternario del empaquetamiento cúbico. .

En el EHC es más evidente, ya que las capas definen las bases de los prismas hexagonales; tanto los huecos octaédricos como los tetraédricos forman una especie de columnas a lo largo del eje c. Los octaédricos están girados  $180^\circ$  entre capa y capa, mientras los tetraédricos están invertidos, por parejas y enfrentan sus vértices y caras.

### 2. Cristales iónicos

El enlace iónico actúa en todas las direcciones del espacio, por lo que cada ion tiende a atraer en torno a sí el máximo número posible de iones de signo contrario. Normalmente en un cristal iónico el radio del anión excede al del catión, debido al exceso de cargas negativas. En primera aproximación, un cristal iónico consiste en un empaquetamiento compacto de (normalmente) aniones con (normalmente) cationes rellenando los huecos dejados por los aniones. Los cationes mantienen unidos a los aniones por atracción electrostática.

En la **Figura 8.2.1** se muestran tres casos posibles de ubicación de un catión en un hueco dejado por los aniones, en función de tres posibles relaciones de radios iónicos,  $R_X/R_A$ . Si esta relación es de 0.54, la situación es favorable ya que los aniones no entran en contacto; para 0.41 la situación es límite, debido que los aniones están tangentes; si la razón es de 0.25, el catión no es capaz de llenar el hueco y la situación es inestable. De aquí se deduce que el factor que determina si un catión es capaz o no de albergarse en un determinado hueco de un empaquetamiento de aniones es la relación de radios iónicos.

Cada catión tiene un hueco adecuado en función de su tamaño relativo respecto a los aniones. Los límites de tamaño de cada tipo de hueco se pueden calcular mediante consideraciones geométricas simples (**Fig. 8.2.2**). Por ejemplo, el tamaño de un límite de hueco octaédrico vendrá dado por un catión tangente a los cuatro aniones (**Fig. 8.2.1**). Las dimensiones del cuadrado central del octaedro serán;

$$\text{Diagonal: } 2R_X + 2R_A$$

$$\text{Arista: } 2R_X$$

El triángulo rectángulo debe de cumplir la siguiente relación:

$$(2R_X + 2R_A)^2 = 2 (2R_X)^2$$

$$R_X + R_A = \sqrt{2} R_X$$

$$R_A/R_X = \sqrt{2}-1 = 0.414$$

### 3. Relación de radios y poliedros de coordinación

Si aniones y cationes son de radio muy similar, es decir  $R_A/R_X \approx 1$ , entonces 12 X pueden rodear el catión A, formando un empaquetamiento hexagonal compacto (**Fig. 8.3.1.A**) o cúbico compacto (**Fig. 8.3.1.D**), que alterna aniones y cationes.

Si el catión es algo más pequeño, entonces bastan 8 aniones para rodear el catión. Se forma una estructura que se diferencia del empaquetamiento cúbico centrado en el interior porque la partícula estructural del interior es diferente de las de los vértices (**Fig. 8.3.2**). El poliedro de coordinación es un cubo. El límite de radios inferior para esta estructura es de 0.73.

Cationes más pequeños con una relación de radios de 0.73 a 0.41 se rodean de 6 aniones en un hueco octaédrico (**Fig. 8.3.3**), cuyo límite inferior se ha demostrado al final del apartado anterior.

Un poliedro de coordinación tetraédrico está favorecido por razones iónicas entre 0.41 y 0.22 (**Fig. 8.3.4**). Por debajo de 0.22 y hasta un límite de 0.15, tres aniones X pueden rodear y tocar a un catión A. Por debajo de 0.15, la disparidad de radios es tal que dos aniones situados en lados opuestos bastan para coordinarlo. En la tabla siguiente se resumen estos datos.

$R_A/R_X$	Número de coordinación	Poliedro de coordinación
$\sim 1.00$	12	CCP o HCP
$1.00 - 0.73$	8	Cubo
$0.73 - 0.41$	6	Octaedro
	4	Plano cuadrado
$0.41 - 0.22$	4	Tetraedro
$0.22 - 0.15$	3	Triángulo
$< 0.15$	2	A los lados de A

Para una relación de radios entre 1- 0.73 el hueco más apropiado es el cúbico, que no existe en empaquetamientos compactos. Por tanto las estructuras correspondientes a compuestos iónicos que presentan esta relación de radios dan lugar al denominado empaquetamiento cúbico simple (**Fig. 8.4.1**), en el que tanto los aniones como los cationes se organizan mediante redes cúbicas simples que se interpenetran, de forma que cada partícula esta rodeada de 8 de signo contrario en coordinación cúbica. Si todos los huecos están ocupados, los aniones y cationes están presentes en el mismo número.

Hasta ahora se han considerado poliedros regulares, indicando así que los aniones son equidistantes del catión. En las estructuras cristalinas reales se ha observado que existen ligeras distorsiones del poliedro que lo hacen irregular, sin modificar el número de coordinación. En algunos casos existen realmente poliedros irregulares, con números de coordinación 5, 7, 9 ó 10, con los aniones situados a diferentes distancias del catión central. Los átomos o iones tangentes al catión central se denominan primeros vecinos y juntos

constituyen la primera esfera de coordinación. Los tangentes a los primeros vecinos se denominan segundos vecinos, y forman la segunda esfera de coordinación. La fuerza de enlace entre el átomo central y las sucesivas esferas de coordinación disminuye rápidamente.

En la mayor parte de los minerales y compuestos inorgánicos hay una importante componente de enlace iónico. Sus estructuras en gran parte se rigen por los principios de la estructura de los cristales iónicos expuestos por Pauling (reglas de Pauling). Son un conjunto de principios lógicos que regulan las estructuras que cabe esperar en una sustancia. Estas se establecieron para cristales iónicos. Algunas son aplicables sólo a cristales iónicos, como es el caso de las que se basan en la estabilidad de cargas. Otras sin embargo son aplicables de forma general a las estructuras.

La *primera regla de Pauling* dice que la relación de radios de las partículas que constituyen una estructura determina el tipo de poliedro de coordinación que se forma en torno a cada átomo y por tanto su número de coordinación. Esta regla se materializa en las consideraciones geométricas que previamente han permitido calcular los poliedros de coordinación y los límites de relación de radios iónicos. Se basan en enlaces adireccionales o, dicho de otra forma, no consideran los efectos derivados del tipo de enlace.

#### **4. Relación entre tipo de enlace y coordinación: Cristales covalentes**

Hasta ahora las consideraciones sobre la geometría de las estructuras se han derivado independientemente del tipo de enlace. Los enlaces iónicos, metálicos o de van der Waals son enlaces no dirigidos. Una partícula ejerce una fuerza de atracción en todas las direcciones, adquiriendo por tanto la partícula la máxima coordinación posible.

La naturaleza del enlace covalente es direccional. En los compuestos covalentes el número y tipo de coordinación no está determinado por consideraciones geométricas, sino por la dirección de los orbitales de enlace. Por ejemplo, el carbono se presenta en dos estructuras frecuentes: diamante y grafito. La estructura tridimensional del diamante se explica mediante la formación de 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Cada uno de estos orbitales enlaza con un orbital equivalente de los 4 carbonos vecinos. La estructura hexagonal laminar del grafito se puede explicar mediante la formación de tres híbridos  $sp^2$ , que forman 3 enlaces en el plano con tres átomos vecinos. El cuarto orbital,  $p_z$ , forma un orbital  $\pi$  deslocalizado y explica las propiedades de conducción eléctrica del grafito.

Por tanto las reglas previamente explicadas para los enlaces no dirigidos no serían válidas para el enlace covalente, donde el número y tipo de coordinación es determinado por las direcciones de los orbitales y en general, presentan limitaciones en función del componente de enlace dirigido.

En los cristales moleculares los átomos que forman las moléculas se mantienen unidos por enlaces covalentes. Sin embargo, los enlaces que unen las moléculas en el cristal son fuerzas débiles de van der Waals. En los cristales covalentes, los enlaces covalentes unen cada átomo a su vecino mediante enlaces fuertes en todos los casos. Todo el cristal representa una molécula gigante. En consecuencia, los cristales covalentes son duros, con altos puntos de fusión. Por la naturaleza direccional del enlace covalente la coordinación de los átomos suele ser baja, los empaquetamientos abiertos y la densidad de los cristales baja.

El diamante es el cristal covalente por excelencia, con cada carbono unido a otros cuatro formando un tetraedro (**Fig. 8.6.1**). La estructura corresponde al grupo espacial  $F4_1/d\bar{3}2/m$ . A diferencia de las estructuras metálicas, la del diamante no es una estructura compacta. La estructura del grafito difiere de la del diamante. Los carbonos forman planos con una distribución hexagonal, unidos unos planos con otros mediante fuerzas de van der Waals.

En este caso los planos infinitos de carbonos representarían las moléculas, unidas entre ellas mediante enlace más débil.

La misma estructura del diamante la presentan también otras sustancias constituidas por átomos iguales unidos por enlace dirigido según los vértices de tetraedros; tal es el caso del Si elemental. Ello permite introducir el concepto de estructura tipo, es decir un modelo estructural aplicable a diferentes tipos de átomos, que se repite por tanto para sustancias diferentes y que se suele denominar de acuerdo con el ejemplo más emblemático, como es el caso de la *estructura tipo diamante*, previamente descrita.

La distribución geométrica de los átomos en la esfalerita (ZnS) es similar al diamante, aunque con dos especies atómicas, A y X, que se enlazan a través de los vértices de un tetraedro (**Fig. 8.6.2**). El grupo espacial de la *estructura tipo esfalerita* es el  $F\bar{4}3m$ . Esta estructura se puede describir mediante dos celdillas cúbicas centradas en las caras, interpenetradas un cuarto de celdilla.

El ZnS puede cristalizar además según la *estructura tipo wurtzita*, hexagonal ( $P6_3mc$ ) (**Fig. 8.6.3**). Cada Zn está coordinado a 4 S y viceversa. Cada tipo de átomos se distribuye según un empaquetamiento hexagonal compacto, interpenetrados uno respecto de otro, de forma que los átomos de una red ocupan huecos tetraédricos de la otra.

## 5. Propiedades de los cristales en relación con el tipo de enlace.

El tipo de enlace y su distribución espacial determina numerosas propiedades físicas y químicas de los compuestos cristalinos. Por ejemplo, en los cristales moleculares las moléculas se separan fácilmente, por lo que son blandos, presentan bajo punto de fusión, dan olor y sabor. Suelen ser sustancias aislantes y que se descomponen a baja temperatura.

En los cristales metálicos, el elevado número atómico de los átomos constituyentes y los elevados índices de empaquetamiento dan lugar a cristales de elevada densidad. Son buenos conductores, tanto sólidos como fundidos. Si admite polimorfismo, la estructura CCP será por lo general más dúctil y maleable que HCP o BCC. A diferencia, los cristales iónicos son malos conductores.

La diferencia entre las estructuras del grafito y el diamante explica su diferente dureza, conductividad, absorción de la luz y tipo de brillo.

La densidad aumenta con el empaquetamiento, debido a la menor proporción de espacios vacíos en la estructura. Por ello los cristales metálicos serán en general más densos y los cristales moleculares los menos densos.

Las propiedades ópticas dependen de la polarizabilidad y su asimetría y en definitiva del tipo y distribución de los enlaces en la estructura, como se explicará en detalle en la óptica cristalográfica.

## 6. Teoría del campo del cristal

Los metales de transición tienen los electrones de valencia en los 5 orbitales d (**Fig. 8.7**). La orientación de estos orbitales en el espacio hace que dependiendo del hueco ocupado por el catión los orbitales se dirijan contra los aniones o hacia las zonas libres de carga. Esta situación es mucho más acusada en la coordinación octaédrica que en la tetraédrica (**Fig. 8.8.1**).

Los 5 orbitales d de un catión en aislado están degenerados. Si este se sitúa en un teórico campo esférico negativo se mantiene la degeneración de los orbitales, pero aumentan su energía potencial debido a las repulsiones electrostáticas. Si el campo negativo está dirigido

según determinadas direcciones se rompe la degeneración de los orbitales. Cuando el campo eléctrico negativo sigue una distribución octaédrica, aumentará la energía de los orbitales orientados según las diagonales del octaedro (grupo  $e_g$ :  $dx^2-y^2$ ,  $dz^2$ ), mientras que disminuirá la energía de los otros tres orbitales (grupo  $t_{2g}$ :  $dxy$ ,  $dyz$ ,  $dxz$ ), dirigidos hacia las caras del octaedro y por tanto más alejados de los puntos en los que se concentra la carga negativa. La diferencia de energía entre los grupos de orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  se denomina  $\Delta_o$  o energía de estabilización del campo octaédrico (**Fig. 8.8.2**).

En un entorno tetraédrico el desdoblamiento de los orbitales es el contrario al descrito, estabilizándose los  $e_g$  y desestabilizándose los  $t_{2g}$ . La separación energética entre ambos grupos de orbitales es  $\Delta_t$ , energía de estabilización del campo tetraédrico. En general  $\Delta_o$  es mayor que  $\Delta_t$ , debido a la diferente geometría de ambos huecos, que da lugar a efectos de orientación de ambos grupos de orbitales más o menos fuertes.

El desdoblamiento de los orbitales en el campo del cristal tiende a estabilizar a determinados cationes en determinados huecos. El valor de  $\Delta$  depende de los aniones que conforma en campo del cristal. Las implicaciones geoquímicas son importantes para la distribución de los elementos en determinados tipos de minerales. Los aniones pequeños de alta carga producen campos muy fuertes. Dependiendo de la magnitud del desdoblamiento del campo, los cationes pueden adoptar configuraciones de alto (electrones desapareados) o bajo spin (electrones apareados). Esto afecta a numerosas propiedades físicas del cristal, entre ellas el color o el magnetismo. El campo del cristal es el origen del color más importante en minerales.

## Tema 9. Clasificación estructural de Lima de Faria. Estructuras tipo

### 1. Introducción

En el tema anterior se ha descrito cómo los aniones se distribuyen de acuerdo con tres tipos de empaquetamientos: cúbico compacto, hexagonal compacto o cúbico simple. Dentro de estas estructuras aniónicas, los cationes se localizan en los huecos cúbicos, octaédricos o tetraédricos que quedan entre los aniones.

En 1965 J. Lima de Faria clasificó las estructuras inorgánicas clásicas de acuerdo con el tipo de empaquetamiento de los aniones (X) y la ocupación de los huecos de la estructura. Las estructuras utilizan la notación simple AX (p.e., NaCl) o AX<sub>2</sub> (CaF<sub>2</sub>). Normalmente se usa la notación X<sup>c</sup>, X<sup>h</sup>, X<sup>sc</sup> para indicar respectivamente un empaquetamiento cúbico compacto, hexagonal compacto o cúbico simple. De la misma forma los cationes A se notan como A<sup>t</sup>, A<sup>o</sup>, A<sup>cb</sup> para indicar respectivamente que se localizan en huecos tetraédricos, octaédricos o cúbicos.

La relación de huecos tetraédricos a octaédricos y a aniones en una estructura compacta es 2:1:1. Por tanto las estructuras correspondientes con todos los huecos rellenos serían del tipo A<sub>2</sub><sup>t</sup>B<sup>o</sup>X<sup>c</sup> o A<sub>2</sub><sup>t</sup>B<sup>o</sup>X<sup>h</sup>. En el caso de la estructura cúbica simple, el llenado completo de todos los huecos cúbicos daría una estructura A<sup>cb</sup>X<sup>sc</sup>. En el caso de iones de carga equivalente y opuesta A y X en una estructura AX, la relación de radios R<sub>A</sub>/R<sub>X</sub> favorece la coordinación tetraédrica, octaédrica o cúbica de X en torno a A. Las estructuras más frecuentes son las que contiene el 50% de los huecos tetraédricos ocupados, el 100% de los huecos octaédricos o el 100% de los huecos cúbicos. Un compuesto tipo AX<sub>2</sub> en el que la carga de A es el doble que la de X, dependiendo de la relación de radios, puede adoptar una forma con el 25% de los huecos tetraédricos ocupados, con el 50% de los octaédricos o con el 50% de los cúbicos.

### 2. Estructuras tipo AX

#### 2.1. CsCl o A<sup>cb</sup>X<sup>sc</sup>

Este tipo de estructura se da entre iones de la misma carga con una relación de radios R<sub>A</sub>/R<sub>X</sub>>0.73, en la que los aniones adoptan un empaquetamiento cúbico simple y los cationes se sitúan en entornos de coordinación 8 (**Fig. 9.1.1**). En esta estructura también cada anión está rodeado por 8 cationes situados en los vértices de un cubo. La coordinación es 8 tanto para aniones como para cationes.

#### 2.2. NaCl o A<sup>o</sup>X<sup>c</sup>

La relación de radios R<sub>A</sub>/R<sub>X</sub> = 0.73-0.41 favorece la coordinación octaédrica de 6 aniones entorno a un catión A (**Fig. 9.2.1**). Esta estructura se obtiene en compuestos iónicos mediante un empaquetamiento cúbico compacto de aniones con los huecos octaédricos rellenos de cationes de la misma carga.

En este momento se puede enunciar la segunda regla de Pauling. Se puede definir la fortaleza de un enlace electrostático como el cociente entre la valencia del catión y su número de coordinación. En el caso del NaCl, la fuerza del enlace del Na<sup>+</sup> es de +1/6. La *segunda regla de Pauling* dice que una estructura iónica será estable si la suma de las fortalezas de los enlaces electrostáticos que rodean un anión es igual a la carga del anión.

#### 2.3. NiAs o A<sup>o</sup>X<sup>h</sup>

Los compuestos del tipo AX en los que hay una componente apreciable de enlace metálico tienden a adoptar la estructura  $A^{\circ}X^h$ . Por ejemplo, la niquelina (NiAs) consiste en átomos de Ni ubicados en los huecos octaédricos de un empaquetamiento hexagonal compacto (**Fig. 9.2.2**). Consecuentemente, 6 As rodean a cada Ni. Por el contrario, cada As está rodeado por 6 Ni situados en los vértices de un prisma trigonal. Los compuestos iónicos puros con relación de radios  $R_A/R_X = 0.73-0.41$  tienden preferentemente a adoptar la estructura tipo NaCl. La razón es que en el NiAs los octaedros comparten caras, mientras que en el NaCl comparten sólo aristas. Por tanto, como se verá después de enunciar la tercera regla de Pauling, en compuestos iónicos la estructura NaCl está favorecida frente a la NiAs (**Fig. 9.2.4**).

La *tercera regla de Pauling* dice que la estabilidad de un cristal iónico decrece a medida que los poliedros de coordinación de los cationes comparten aristas y caras. Esto es particularmente cierto si los cationes situados dentro del poliedro de coordinación son aniones de alta carga, tienen un número de coordinación bajo o la relación de radios se encuentra cerca del límite mínimo permitido por la estructura. Esta regla se puede reformular diciendo que los cationes de alta carga prefieren mantenerse tan separados como sea posible dentro de la estructura y tener aniones intermedios que apantallen al máximo la carga.

La tercera regla de Pauling se puede ilustrar mediante los tetraedros de sílice en los silicatos (**Fig. 9.2.3**). Los tetraedros frecuentemente comparten un vértice, pero raramente comparten una arista o una cara. Esta regla explica que ciertas estructuras iónicas en las que la razón de radios favorece la coordinación octaédrica adopten una estructura cúbica (NaCl) en lugar de hexagonal (NiAs). Asimismo explica que los compuestos con estructura tipo CsCl, en los que se los poliedros de coordinación comparte caras del cubo, estén casi restringidos a los haluros de cationes monovalentes de radio elevado.

La *cuarta regla de Pauling* señala que en una estructura cristalina con diferentes cationes, los de mayor valencia y bajo número de coordinación no tienden a compartir poliedros de coordinación unos con otros. Es una extensión de la tercera regla.

La *quinta regla de Pauling* señala que el número de tipos de constituyentes esenciales diferentes de un cristal tiende a ser bajo. Se puede reformular diciendo que el número de tipos de huecos presentes dentro de un empaquetamiento periódico regular tiende a ser bajo.

#### 2.4. $A^tX^c$ o $A^tX^h$ , esfalerita o wurtzita

La relación de radios entre 0.22 y 0.41 favorece que los cationes ocupen huecos tetraédricos. En estas estructuras se ocupan el 50% de los huecos tetraédricos de un empaquetamiento compacto cúbico o hexagonal. La estructura cúbica corresponde a la esfalerita (**Fig. 8.6.2**) y la hexagonal a la wurtzita (**Fig. 8.6.3**). Ambas estructuras se explicaron en el tema 8 al referirse a los cristales con enlace covalente. Además, los compuestos iónicos que adoptan estas estructuras tienen una importante componente de enlace covalente. La naturaleza de la coordinación es 4:4.

### 3. Estructuras tipo $AX_2$

Los compuestos iónicos en los que la carga de los cationes es el doble que la de los aniones adoptan estructuras tipo  $AX_2$  para alcanzar la electroneutralidad. En estos casos se ocupa el 25% de los huecos tetraédricos o el 50% de los octaédricos o cúbicos.

#### 3.1. $CdCl_2$ o $A^{\circ}X^c_2$

En esta estructura, los aniones Cl forman un empaquetamiento cúbico compacto con los cationes Cd ocupando el 50% de los huecos octaédricos, dispuestos en capas

perpendiculares a los ejes ternarios de inversión del cubo centrado en las caras (**Fig. 9.3.1**). Paralelas a estas capas están capas vacías de huecos octaédricos. La coordinación es 6:3.

### 3.2. $CdI_2$ o $A^oX^h_2$

En esta estructura los iones I se disponen de acuerdo con un empaquetamiento hexagonal compacto, con uno de cada dos huecos octaédricos ocupados por un Cd (**Fig. 9.3.2**). Como en la estructura del  $CdCl_2$ , esta estructura consiste en un apilamiento tipo sándwich XAX, unidos por enlaces de van der Waals. Consecuentemente, estas dos estructuras tienden a romperse según planos paralelos a los sándwich.

### 3.3. Fluorita $CaF_2$ o $A^{cb}X^{sc}_2$

Si la relación de radios de los iones excede de 0.73, se favorece la coordinación de 8 aniones en torno al catión. Esta estructura se parece a la estructura del CsCl, excepto que sólo la mitad de los huecos cúbicos están ocupados (**Fig. 9.3.3**). Los cubos de coordinación comparten caras con cubos vacantes (y aristas con cubos ocupados), por lo que la repulsión electrostática se reduce. Si se sitúan los calcio en el origen de la celdilla, se obtiene otra forma de visualizar la estructura, consistente en una red cúbica centrada en las caras de Ca, con los 8 huecos tetraédricos ocupados por F (**Fig. 9.3.4**). La coordinación es 8:4.

### 3.4. Rutilo $TiO_2$

Ciertos compuestos de tipo  $AX_2$  cuya relación de radios iónicos está entre 0.73 y 0.41 pueden adoptar la estructura tipo rutilo, en la que el catión está coordinado octaédricamente por 6 aniones (Bloss 9.22). Esta estructura es tetragonal, con los Ti ocupando los vértices y el centro de la celdilla. La coordinación es 6:3. La estructura consiste en cadenas de octaedros de aniones que comparten vértices a lo largo del eje c, unidas entre ellas a través de vértices.

## 4. Estructuras $A_2X$

Un tipo posible de estructura en la que la carga de los aniones dobla a la de los cationes se obtiene a partir de un empaquetamiento compacto de aniones, con los cationes ocupando todos los huecos tetraédricos (**Fig. 9.4.1**). Esta estructura se denomina antifluorita si el empaquetamiento es cúbico. No se conoce ninguna estructura basada en un empaquetamiento hexagonal y sería muy improbable en compuestos iónicos, ya que los tetraedros compartirían caras. La estructura cúbica no presenta este inconveniente, encontrándose en numerosos compuestos iónicos como  $Li_2O$ ,  $Li_2S$  u  $Na_2O$ .

## 5. Estructuras tipo $A_2X_3$

Se trata de estructuras complejas, pero muy importantes por los compuestos que las presentan. Entre ellas se encuentra la estructura tipo corindón,  $Al_2O_3$ . Los oxígenos se disponen aproximadamente según un empaquetamiento hexagonal compacto. Los átomos de Al ocupan 2/3 de los huecos octaédricos de la estructura. Esta distorsión de la estructura da lugar a una simetría trigonal. Algunos de los octaedros comparten caras, por lo que los Al no se encuentran centrados dentro del hueco..

## 6. Estructuras ternarias $A_m B_n X_z$

El espacio permite la descripción de sólo unas pocas estructuras posibles para compuestos ternarios,  $A_m B_n X_z$ , en los que A y B son cationes y X aniones.

### 6.1. Perovskita $CaTiO_3$

Numerosos compuestos adoptan la estructura  $ABX_3$  tipo perovskita. En primera aproximación, la estructura corresponde a un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, con  $\frac{1}{4}$  de estos oxígenos substituidos por iones Ca. Los iones Ti se sitúan en  $\frac{1}{4}$  de los huecos octaédricos de la estructura cúbica compacta de oxígenos y Ca que no son adyacentes al Ca (**Fig. 9.4.3**). Habitualmente la celdilla unidad se construye situando en el origen un Ti. Los iones Ca están coordinados por 12 oxígenos situados en los puntos intermedios de las aristas de un cubo.

### 6.2. Ilmenita $FeTiO_3$

Es una estructura derivada de la tipo corindón. Sin embargo, la ilmenita contiene en lugar de Al, dos tipos de iones (Fe y Ti) dispuestos en capas alternas, lo que reduce su simetría.

### 6.3. Espinela ( $MgAl_2O_4$ ) $A^t B_2^o X_4^c$

La estructura tipo espinela es la estructura ternaria más importante en mineralogía. Consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, con  $\frac{1}{8}$  de los huecos tetraédricos ocupados por el metal divalente y  $\frac{1}{2}$  de los huecos octaédricos ocupados por el catión trivalente.

En la espinela inversa la estructura corresponde a  $B^t[AB]^o X_4^c$ , siendo algunos ejemplos  $FeMgFeO_4$  o  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ .

## 7. Estructuras derivadas

Buerger definió una estructura derivada como aquella relacionada con la estructura básica por la supresión de una o más operaciones de simetría en el grupo espacial de la estructura básica. Consecuentemente, el grupo espacial de la estructura derivada será un subgrupo de aquel de la estructura básica. Existen dos tipos de estructuras derivadas: las de sustitución y las de distorsión.

En una estructura derivada de sustitución, dos o más elementos químicos pueden sustituir a un elemento de la estructura básica. Por ejemplo, la estructura de la calcopirita ( $CuFeS_2$ ) puede describirse como derivada de la estructura básica de la esfalerita (**Fig. 9.5.1**). Fe y Cu ocupan en la calcopirita en capas alternas las posiciones del Zn en la esfalerita. En este caso, son necesarias dos celdillas de la estructura básica para definir la celdilla de la estructura derivada, que pasa, por tanto, de simetría cúbica a tetragonal.

Una estructura derivada puede ser composicionalmente idéntica a la estructura básica, pero difiere porque determinados átomos han sufrido un ligero desplazamiento en sus posiciones, con la consiguiente reducción de la simetría. Por ejemplo, el cuarzo de alta es estable a temperaturas superiores a  $573^\circ C$ , mientras que el cuarzo de baja lo es por debajo de  $573^\circ C$ . La estructura hexagonal del cuarzo de alta se reduce a trigonal en el cuarzo de baja por un desplazamiento alterno de los átomos y consiguiente distorsión de la estructura (**Fig. 9.5.2**).

## Tema 10. Estructura de los silicatos

### 1. La red silicatada

Los elementos más abundantes en la corteza terrestre son el oxígeno (47%) y el silicio (28%). Los minerales compuestos mayoritariamente de estos elementos son los silicatos, que representan el 95% de los minerales constituyentes de las rocas. La corteza se puede entender como un esqueleto de silicatos organizados y relacionados entre sí de formas diversas, con la presencia más o menos anecdótica de otros minerales.

El silicio, o más propiamente el anión silicato, tiene una gran capacidad de polimerización. Los diferentes tipos de estructuras de los silicatos se derivan del diferente grado de polimerización que puede adoptar una red silicatada. Estas redes son estructuras complejas que no se pueden describir en los términos expuestos en la clasificación de Lima da Faria, siendo necesaria una clasificación específica de los silicatos, basada en la polimerización de los aniones silicato.

Otro factor a considerar es el carácter del enlace entre el silicio y el oxígeno. La diferencia de electronegatividades entre ambos elementos corresponde a un enlace mixto entre iónico y covalente. Esto supone otra desviación adicional de las estructuras descritas para los compuestos iónicos, debido a la direccionalidad del enlace parcialmente covalente.

La consecuencia última que se puede extraer de lo expuesto es que los silicatos presentan unas estructuras con un carácter particular, y es la causa de que con frecuencia se encuentren desviaciones en la estructura del empaquetamiento compacto de los oxígenos.

El silicio se presenta con coordinación cuatro. Su estructura electrónica es similar a la del carbono. El enlace del catión  $\text{Si}^{4+}$  se puede explicar como resultado de la formación de cuatro orbitales híbridos de tipo  $\text{sp}^3$  con una simetría tetraédrica. Cada uno de estos orbitales permite un enlace con un oxígeno de los cuatro que rodean el catión. Como resultado, la geometría del anión silicato es un tetraedro en el que la distancia Si-O es de 1.62 (1.60-1.64) Å y la distancia O-O es de 2.64 (2.5-2.7) Å. El ángulo de enlace O-Si-O es de  $109^{\circ}28'$ . La relación de radios iónicos es de 0.28, que también favorece desde un punto de vista iónico la ocupación de huecos tetraédricos. En la estructura de los silicatos los tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$  se presentan prácticamente en la forma ideal, como tetraedros regulares (**Fig. 10.1**). El tetraedro es la pieza elemental con que se organizan los silicatos, que combinados de diversos modos forman las unidades básicas de su estructura. De forma simplificada los tetraedros se pueden representar proyectados sobre el plano como triángulos (**Fig. 10.2**)

Globalmente, la estructura de los silicatos consiste frecuentemente en un empaquetamiento compacto de oxígenos, en otras ocasiones menos empaquetados. Además del Si, el resto de los cationes presentes en la estructura ocupan los huecos entre los oxígenos en función de la relación de radios específica de cada uno (**Tabla 10.2**). Los cationes que más frecuentemente ocupan los huecos entre los oxígenos son  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . El caso más particular es el del  $\text{Al}^{3+}$ , que puede ocupar tanto huecos tetraédricos como octaédricos, en el primer caso sustituyendo isomórficamente al Si. Además del oxígeno, otros aniones frecuentes son el  $\text{OH}^-$  y el  $\text{F}^-$

### 2. Los silicatos

Los diversos modos de compartir los oxígenos los silicatos dan lugar a diversos tipos estructurales. Machatschki concibió las bases modernas para su clasificación en 1928.

- Nesosilicatos. En los nesosilicatos la relación silicio/oxígeno es la más baja posible (1:4). Durante el proceso de cristalización magmática, el primer grupo de minerales que

cristaliza lo hace manteniendo los cationes lo más separados posible, de acuerdo con la tercera regla de Pauling. Los nesosilicatos están constituidos por tetraedros aislados de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , con una relación Si:O de 1:4.

- Sorosilicatos. A medida que los ambientes geológicos se van empobreciendo en oxígeno respecto a silicio, la cristalización da lugar a silicatos con una relación Si/O más alta. En los sorosilicatos los tetraedros cristalizan compartiendo vértices cada dos tetraedros ( $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ), con Si:O 1:3.5 (**Fig. 10.3.1**).
- Cadenas simples. A medida que la cristalización magmática progresa los silicatos cristalizan con mayor grado de polimerización. Si cada tetraedro comparte un vértice con dos tetraedros se forman cadenas simples (**Fig. 10.3.2**). La unidad es  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , con una relación Si:O de 1:3, ya que cada silicio comparte dos oxígenos y mantiene otros dos en exclusiva ( $2 \times \frac{1}{2} + 2$ ). Los piroxenos y los piroxenoides son los dos grupos principales de silicatos que forman estructuras con cadenas simples.
- Cadenas dobles. El estadio siguiente de la cristalización magmática en la formación de cadenas dobles de tetraedros (**Fig. 10.3.3**). Existen dos tipos de tetraedros,  $t_1$  aquellos que comparten vértices con dos tetraedros de la misma cadena ( $2 \times \frac{1}{2} + 2$  oxígenos por cada Si) y  $t_2$  los tetraedros que actúan de unión entre las dos cadenas y comparten por tanto tres vértices ( $3 \times \frac{1}{2} + 1$  oxígenos por cada Si). Esta estructura se presenta fundamentalmente en el grupo de los anfíboles. La unidad global responde por tanto a la suma de ambos tipos de tetraedros en proporciones iguales ( $\text{Si}_2\text{O}_{5.5}$ ), lo que produce como fórmula  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . El grupo de silicatos de cadenas simples y dobles se llaman genéricamente inosilicatos.
- Ciclosilicatos. En los ciclosilicatos los tetraedros de sílice comparten dos vértices, como en las cadenas simples, pero se cierran formando anillos de 3, 4 ó 6 miembros (**Fig. 10.4.1**). La relación Si:O es de 1:3, ya que los anillos representan una alternativa a la formación de cadenas simples. La fórmula general es  $[\text{Si}_x\text{O}_{3x}]^{2x-}$ .
- Filosilicatos. El último estadio de cristalización magmática ocurre a temperaturas inferiores a aquellas a las que cristalizan los anfíboles. La estructura básica es el grupo con En los filossilicatos los tetraedros comparten tres vértices y se disponen formando láminas (**Fig. 10.4.2**). La relación Si:O es de 1:2.5 ( $3 \times \frac{1}{2} + 1$  oxígenos por cada Si). Este grupo de silicatos lo integran numerosos minerales, entre ellos las micas. La fórmula resultante es  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  o  $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^{5-}$  debido a la sustitución parcial de Si por Al.
- Tectosilicatos. En los ambientes más pobres en oxígeno los tetraedros cristalizan compartiendo los cuatro vértices y generando estructuras tridimensionales (**Fig. 10.5**). Existen diversos grupos de minerales dentro de los tectosilicatos. Si sólo contiene Si la fórmula correspondiente es  $\text{SiO}_2$ , con la relación Si:O 1:2 y ausencia de cargas para ser compensadas por cationes. Este grupo lo constituyen los minerales del grupo de la sílice. Otros grupos de minerales se deben a la existencia de sustituciones isomórficas de Si por Al, y la consiguiente generación de carga que debe ser compensada por cationes. Si se sustituye uno de cada cuatro Si tenemos los feldespatos alcalinos,  $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ . Si se sustituye un Si de cada dos el mineral corresponde a la anortita,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Además de Si (y Al, que sustituye parcialmente al Si, fundamentalmente aunque no de forma exclusiva, en tecto- y filossilicatos) los silicatos contienen otros cationes cuyo papel fundamental es compensar las cargas y unir las unidades básicas (cadenas, láminas, etc.). Consecuentemente existirán enlaces fuertes y enlaces débiles dentro de la estructura. Los enlaces fuertes corresponden a los enlaces dentro de las unidades básicas y los enlaces más débiles a aquellos entre unidades básicas. Cada tipo de silicato presentará una proporción diferente de enlaces fuertes y débiles. Los enlaces fuertes corresponden a oxígenos situados en vértices compartidos, denominados oxígenos puente. El porcentaje de oxígenos puente aumenta desde los nesosilicatos a los tectosilicatos.

Por otra parte, las propiedades físicas de un compuesto dependen de su estructura y de la fortaleza de los enlaces químicos entre los elementos. Puesto que el tipo de unidad básica determina la distribución de enlaces fuertes y débiles, el tipo de unidad básica estará también relacionado con las propiedades físicas del mineral. Además, la estabilidad de los diferentes silicatos disminuye desde los filosilicatos a los nesosilicatos, en sentido inverso a la temperatura de cristalización durante el proceso de diferenciación magmática.

Además de la clasificación de Machatschki existen otras clasificaciones de los silicatos. Dada la dependencia de las propiedades físicas y de las condiciones genéticas del tipo de unidades básicas todas utilizan en un primer estadio este criterio . Más recientemente Liebau (1962) describió y dividió en subtipos las diferentes cadenas simples y dobles, láminas y estructuras tridimensionales (Bloss, pag. 266). Por su parte Zoltai (1960) detectó inconsistencias en la clasificación, relacionadas con la presencia de posibles sustituciones isomórficas del Si en los tetraedros.

## Tema 11. El cristal real

### 1. El cristal ideal y el cristal real

La cristalografía como disciplina se basa en una serie de postulados, que son un conjunto de razonamientos de tipo geométrico/matemáticos:

- Reticular: La red es infinita
- Estructural: Toda estructura responde a uno de los 230 grupos espaciales.
- Energético: Los átomos están fijos en posiciones de equilibrio.

El resultado es un modelo abstracto, un concepto que se denomina cristal ideal. Todas las celdillas tienen la misma dimensión. La estructura representa exactamente la composición química. Sin embargo en un cristal real siempre existen desviaciones locales respecto a una disposición perfecta, que denominamos defectos. (**Fig. 11.1**).

### 2. Tipos de imperfecciones

La naturaleza de estas desviaciones es diversa:

- Extensión: El cristal real tiene dimensiones limitadas, definidas por las caras o por los bordes de grano. Esta es justamente una curiosa paradoja; las caras, una de las características más definitorias del estado cristalino son precisamente una desviación del modelo ideal.
- Composición: Existen posiciones vacantes, átomos en posiciones intersticiales e impurezas, es decir átomos diferentes de los previstos por el modelo ideal..
- Integridad estructural: Dislocaciones, defectos de apilamiento (**Fig. 11.1**), dominios de antifase.
- Dinámica: Por encima de la temperatura de 0° K los átomos o iones están sometidos a giros y vibraciones que los mueven en torno a su posición de equilibrio.

Los defectos cristalinos son una característica esencial del cristal que afecta al comportamiento de los minerales. La difusión de átomos a través de un sólido está controlada por la presencia de defectos puntuales en la estructura. Es decir, la respuesta de una estructura a cambios en su ambiente físico o químico está controlada por los defectos puntuales, que pueden afectar tan sólo a una celdilla de cada 10.000. Los defectos puntuales pueden ser responsables del color. La deformación de minerales está estrictamente controlada por la forma en que los defectos lineales o dislocaciones se general y se mueven a través de un cristal.

El término defecto cristalino se debe entender sólo como una denominación, que permite organizar el estudio de la materia cristalina, desarrollando primeramente un modelo abstracto, el cristal ideal y estudiando después los defectos para completar el concepto de cristal real.

Incluso un teórico orden perfecto exigiría la existencia de cierta cantidad de defectos. Todos los cristales a temperatura por encima del cero absoluto contienen algunos defectos puntuales, que por lo general son posiciones atómicas vacantes o átomos sustituidos por impurezas. Hasta una cierta concentración, la presencia de tales defectos puntuales reduce la energía libre del cristal y por tanto contribuye a estabilizarlo (**Fig. 11.2.1**). Para comprender esto debemos considerar que la energía libre es la suma de dos componentes: la entalpía, H, y la entropía, S:

$$G = H - TS$$

La entalpía es la energía interna a presión constante, que es la suma de todos los términos electrostáticos debidos a fuerzas interatómicas y los términos cinéticos debidos a vibraciones atómicas. La entropía es una medida del estado de desorden del sistema.

La existencia de una vacante u otro defecto puntual requiere energía y por tanto aumenta la entalpía. La estructura está ligeramente distorsionada y los requisitos de enlace se encuentran parcialmente no satisfechos. Este aumento de entalpía está acompañado de un aumento de la entropía, ya que los defectos aumentan el desorden respecto a un cristal perfecto. El valor del cambio de entropía está asociado con el número de defectos y su distribución dentro de la estructura. Para una concentración baja de defectos el incremento de energía motivado por el término entrópico es mayor que el entálpico, por lo que la existencia de un defecto produce una reducción neta de la energía libre del cristal. La **Figura 11.2.1** muestra que existe un valor mínimo de energía libre asociado a una determinada concentración de defectos. Tanto el término de entalpía como de entropía presenta una dependencia relativamente baja con la temperatura, por lo que a temperaturas más altas el término  $T\Delta S$  se hace aún mayor y el mínimo de energía libre se desplaza hacia concentraciones más altas de defectos.

Para cada estructura el número ideal de defectos, es decir el que produce una mínima energía libre, se puede calcular mediante cálculos termodinámicos a cada temperatura. Por ejemplo, el número de equilibrio de defectos Schottky de una estructura AX viene dado por la siguiente expresión:

$$n_s = N e^{-\Delta H / 2RT}$$

Por tanto la mínima energía libre sólo se alcanza con un número de defectos igual a 0 para una temperatura de 0°K.

Frente a la red de un cristal ideal, la de un cristal real contiene defectos; esta es la situación termodinámicamente más favorable. El cristal real puede estar constituido por pequeños dominios coherentes, las zonas libres de defectos. El resultado es la formación de un cristal mosaico. Dentro de un dominio coherente se da orden a corta distancia, que sólo se rompe en el límite del dominio. Se define el orden a corta distancia por el hecho de que cada átomo está rodeado correctamente por los átomos que le corresponden, según el modelo de cristal ideal. En cambio el orden a larga distancia significaría que al hacer actuar las traslaciones reticulares un número entero de veces el desplazamiento lleva a la misma posición atómica.

Los defectos se suelen clasificar por su dimensión, es decir, puntuales, defectos de línea o unidimensionales, bidimensionales, que afectan a una superficie o tridimensionales a un volumen. El resto del tema está dedicado a los defectos puntuales.

### 3. Defectos puntuales

Los defectos puntuales son aquellos que se producen en un punto determinado de la estructura del cristal y corresponden a un error en la ocupación de una posición. Se han propuesto varios tipos de defectos puntuales:

- Sustitución: la posición está ocupada por un átomo incorrecto.
- Vacancia: la posición está vacía.
- Intersticial: existe un átomo adicional en una posición intersticial de un tipo que teóricamente no está ocupado en la estructura.

La presencia de defectos puntuales lleva asociados cambios en la carga, por lo que, en la práctica se producen asociaciones de defectos. Estas llevan el nombre de quien las propuso. Los defectos Schottky corresponden a un par de vacancias de signo contrario. Es decir, la vacancia de un catión se compensa mediante la vacancia de un anión (**Fig. 11.3.1**), manteniéndose la electroneutralidad. En cambio, un defecto Frenkel es el resultado del

desplazamiento de un átomo o ion desde su posición, dejando una vacancia, a una posición intersticial normalmente no ocupada (**Fig. 11.3.2**). La vacancia y la ocupación intersticial tienen el mismo signo. Se da más frecuentemente el defecto Frenkel catiónico, ya que su tamaño inferior al de los aniones permite más fácilmente su ubicación en posiciones intersticiales.

Los defectos Schottky y Frenkel se denominan defectos intrínsecos ya que su número está controlado por las propiedades intrínsecas de la estructura, relacionadas con la magnitud de las fuerzas interatómicas. Son termodinámicamente inherentes, ya que su presencia en cierta concentración estabiliza el cristal, como se ha demostrado más arriba, y por tanto vienen exigidos por la propia termodinámica del sistema. Las impurezas, los cambios de estado de oxidación, etc. son defectos extrínsecos, que pueden variar de un cristal a otro, dependiendo del ambiente químico en que se encuentran.

Los minerales no son nunca compuestos puros y contienen gran variedad de átomos sustituidos. Estas sustituciones se pueden tratar de la misma forma que los defectos. Si las sustituciones son entre átomos de distinta carga necesitan asociarse a una vacancia o a otra sustitución (**Fig. 11.3.2**). Por ejemplo, la sustitución en un cristal de AgCl de una  $\text{Ag}^+$  por un  $\text{Cd}^{2+}$  requiere una vacancia catiónica. En el caso de una red de NiO, la sustitución de un  $\text{Ni}^{2+}$  por un  $\text{Ni}^{3+}$  puede ir asociada a la sustitución de un  $\text{Ni}^{2+}$  por un  $\text{Li}^+$ .

Otro tipo de defectos puntuales son los centros de color. Las vacancias aniónicas, tales como una vacancia de cloruro en NaCl, generan regiones en las que localmente hay más carga positiva que negativa. Un electrón en la proximidad de una vacancia aniónica puede sentir la influencia de la carga positiva y quedar enlazado a ella. Un electrón atrapado de esa manera tendrá una serie de niveles de energía disponibles entre los que se pueden producir transiciones electrónicas, parte de las cuales implican cambios energéticos correspondientes a la zona del visible del espectro electromagnético. Estos defectos actúan como centros de color que producen un color característico al cristal.

La existencia de defectos puntuales se propuso por primera vez para explicar la difusión de átomos e iones en estructuras cristalinas simples, especialmente en metales y haluros alcalinos. En estas estructuras, para que un átomo se mueva tiene que haber una vacancia a la que pueda desplazarse, o bien debe ocupar un sitio intersticial antes de moverse a una vacancia vecina. En la **Figura 11.4.1** se muestran diferentes mecanismos de difusión atómica en una estructura idealizada. De ellos el más probable energéticamente es la difusión de vacancias, que a pesar de la baja concentración de defectos puntuales controla los procesos de difusión.

Mediante los mecanismos de difusión los átomos pueden recorrer largas distancias en el cristal, de forma análoga a como lo hacen los electrones en una corriente eléctrica. Por otra parte, los procesos de difusión son responsables de los cambios químicos de los minerales en estado sólido.

Para difundirse a través de la red cada átomo tiene que superar una barrera de energía de activación (**Fig. 11.4.2**), cuyo valor depende de la propia estructura y de la temperatura. Si la velocidad neta de difusión a través de diferentes cristales se representa en un diagrama de Arrhenius, los puntos caen generalmente en dos líneas, que muestran que hay dos mecanismos operando bajo dos regímenes de temperatura. La zona de baja temperatura tiene una energía de activación menor, mientras que en la de alta temperatura un proceso diferente con mayor energía de activación es el responsable del proceso de difusión.

A baja temperatura el número de defectos intrínsecos es bajo y la difusión se debe a impurezas extrínsecas del cristal, cuyo número es fijo e independiente de la temperatura. Al aumentar la temperatura aumenta exponencialmente el número de defectos intrínsecos hasta que, a una temperatura determinada, se convierten en el principal mecanismo de difusión. En el régimen de alta temperatura, la energía de activación medida es la suma de la energía de activación necesaria para producir los defectos intrínsecos más la energía de

activación del proceso de difusión. En definitiva, una mayor temperatura favorece de varios modos la difusión en estado sólido, haciendo el sistema más reactivo.

Otro factor a tener en cuenta es la influencia de los defectos puntuales en la estequiometría. Así los defectos Schottky y Frenkel son ambos estequiométricos, ya que no alteran la relación de cationes a aniones. Sin embargo algunos compuestos pueden acomodar un número relativamente elevado de sustituciones, vacancias o intersticiales no compensados, especialmente a alta temperatura, que inducen cambios significativos en la relación nominal cationes:aniones.

Por otra parte, existen elementos típicamente asociados a otros mayoritarios a los que sustituyen, como Cd (Zn), Ga (Al), Ge (Si) o Hf (Zr). Se trata de elementos relativamente abundantes en la naturaleza, en contradicción con la ausencia o escasez de minerales propios. El caso extremo de sustitución son las series de solución sólida en que existen huecos compartidos por más de un elemento, como por ej. en el olivino o los feldespatos. Será la materia tratada en el tema siguiente..

## Tema 12. Soluciones sólidas

### 1. Series de solución sólida

La composición química de un cristal se expresa mediante su fórmula química. En muchos casos y especialmente en los minerales, no se puede asignar una fórmula ideal, ya que sus estructuras contienen numerosos defectos e impurezas. Si los cristales de un mismo tipo recogidos en diferentes localidades tienen composiciones que caen dentro de los límites señalados por dos fórmulas ideales extremas, se dice que el conjunto de especímenes forman parte de una solución sólida.

Un ejemplo es el olivino. Si se analizan numerosas muestra se encuentra que todas tienen la misma estructura, propiedades físicas semejantes (que varían de forma continua con la composición) y se formaron en ambientes equivalentes. Los análisis químicos de estas muestras presentan, no obstante, composiciones que varían entre dos extremos,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  y  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , siendo posibles composiciones intermedias. Durante el crecimiento, la estructura acepta tanto  $\text{Mg}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{2+}$ , ya que ambos cationes tienen casi el mismo tamaño. Estos se sitúan en los denominados huecos M1 de la estructura (**Fig. 12.1**), de forma que para un determinado hueco concreto M1, se tiene una cierta probabilidad de encontrar Mg, frente a otra complementaria de encontrar Fe. De forma general e inespecífica, la fórmula del olivino se puede escribir  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ .

Los términos finales de una serie de solución sólida representan las composiciones extremas posibles. En el caso del olivino los términos extremos se denominan forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .) y fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .). En muchas de las series de solución sólida los términos extremos son más conceptuales que reales, ya que incluso en estos cristales existe siempre un pequeño grado de sustitución. La mayor parte de los miembros de una solución sólida tienen composición intermedia entre los términos extremos. Estas variedades intermedias se denominan usualmente cristales mixtos. La composición específica se puede expresar convenientemente en términos del porcentaje relativo de los términos extremos, por ej. la fórmula  $\text{Fo}_x\text{Fa}_{1-x}$  es una forma simplificada de expresar  $\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{SiO}_4$ .

El fenómeno por el que dos cristales presentan la misma estructura con composiciones diferentes, como es el caso de la forsterita y fayalita, se denomina isomorfismo.

Al variar la composición, las propiedades físicas pueden variar de forma proporcional a la composición. Esta variación continua y progresiva de las propiedades físicas se puede utilizar para conocer la composición concreta de las series de solución sólida (**Fig. 12.2**).

El olivino es un caso de serie de solución sólida sustitucional, ya que la serie se obtiene por sustitución de un catión por otro. Además representa un ejemplo simple de solución sólida completa, pues son posibles todas las composiciones entre los dos términos extremos.

En ciertas series de sustitución sólida es posible que el término extremo acepte en su red una cierta cantidad del otro elemento, pero que estén prohibidas las composiciones intermedias. Las composiciones intermedias inexistentes constituyen el denominado hueco de miscibilidad. Este caso se da cuando las estructuras de ambos términos extremos no son idénticas. Un número limitado de iones correspondientes al otro modelo no perturba excesivamente la estructura. Normalmente el ion grande admite mayor grado de sustitución del pequeño que al contrario. Un ejemplo de este tipo de soluciones sólidas es la serie albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) – ortosa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), en la que la ortosa admite más Na que la albita K.

Los ejemplos que se han descrito hasta el momento son relativamente simples. La realidad es mucho más complicada ya que asociados a la sustitución se pueden producir cambios de valencia, puede existir sustitución de más de dos iones, y las condiciones fisicoquímicas pueden afectar a la composición de la serie.

Un caso especial de las soluciones sólidas sustitucionales son aquellas en las que la sustitución se produce entre iones del mismo elemento pero con diferente estado de oxidación.

Otro tipo de serie de solución sólida es la omisional. En esta serie la solución sólida se produce entre la fase que contiene un ión y la misma en la que el hueco queda vacante. La pirrotina es un ejemplo. Este consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto de azufre con el hierro rellenando los huecos octaédricos entre los azufres. Como se describió en un capítulo precedente, existe un hueco octaédrico por cada átomo de azufre. Si todos los huecos estuvieran rellenos, la fórmula de la pirrotina sería FeS. Sin embargo hasta el 20% de los huecos pueden estar vacantes, por lo que la fórmula de la pirrotina se escribe  $Fe_{1-x}S$ , con  $x$  entre 0 y 0.2. Los cristales de pirrotina con diferentes valores de  $x$  constituyen una serie de solución sólida omisional. Evidentemente, las vacancias producen un déficit de carga positiva, que en este caso viene compensado por la serie sustitucional  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ . Los cristales en los que un sitio específico está parcialmente ocupado se suelen llamar estructuras con defectos, por lo que una solución sólida omisional se puede considerar una serie de sustitución sólida de defectos.

En las series de sustitución sólida intersticiales la serie se produce por la ocupación de huecos intersticiales por átomos o iones. Entre los iones y átomos empaquetados en una estructura cristalina existen intersticios o huecos dentro de los que se pueden alojar pequeños átomos o iones. Así, los cristales metálicos suelen contener pequeñas cantidades de carbono, boro, hidrógeno y nitrógeno, que son suficientemente pequeños para alojarse en los huecos entre los átomos metálicos. Algunas estructuras tienen grandes huecos o cavidades tubulares que pueden alojar otros átomos. Es el caso del berilo; que posee canales tubulares que contienen  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $Cs^+$ , o gases ocluidos.

Existen diferentes factores que controlan la posibilidad de que los iones sean vicariantes, es decir que compartan un hueco:

- Como criterio general se admite que la diferencia de tamaño debe de ser inferior al 15%.
- Tipo de estructura. Pueden ser abiertas o cerradas. Las estructuras cerradas son menos tolerantes a la sustitución de un ion por otro que las abiertas.
- Temperatura. Las estructuras más tolerantes, si crecen a temperaturas más elevadas, pueden aceptar en el mismo hueco iones que difieren en tamaño más del 15%. En general el aumento de temperatura de formación favorece que un hueco acepte iones de radios más grandes. Esto se debe probablemente a que a temperatura más alta aumenta la vibración térmica de los átomos y hace los huecos más flexibles.
- Tipo de enlace. Si el enlace es parcialmente covalente los átomos son mutuamente reemplazables en tanto que el número y dirección de los enlaces sea similar en ambos.
- Aspectos geoquímicas. Existen soluciones sólidas que son posibles en el laboratorio, pero no existen en la naturaleza debido a la incompatibilidad geoquímica de los correspondientes elementos vicariantes.
- Carga. Las sustituciones entre iones de distinta carga son posibles. En tal caso, la serie de solución sólida necesita combinarse con otra que mantenga la neutralidad eléctrica de la estructura. Por ejemplo, en la serie de solución sólida de las plagioclasas, la sustitución de Na y Ca o de Si y Al no son independientes. Los términos extremos son albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) y anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) y la sustitución de Na por Ca de y Si por Al están acopladas.

## 2. Formulación cristalquímica de series de solución sólida

En el análisis químico normalmente se interrelacionan varias series, de diversos tipos, algunas con más de dos iones. Las fórmulas pueden ser bastante complejas. Si se dispone de suficientes datos (análisis químico, o equivalente) se puede determinar la fórmula detallada o fórmula cristalquímica. Por ejemplo, en el caso de una mica podría ser  $(K_{0.75}Na_{0.05})(Al_{1.9}Fe_{0.05}Mg_{0.1})(Si_{3.2}Al_{0.8})O_{10}(OH)_2$ . Sin embargo, si no se dispone de suficientes datos sólo se puede escribir una fórmula general, que en el caso de la mica anterior sería  $(K,Na)(Al,Fe,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ .

Se pueden aplicar ciertas simplificaciones, como por ejemplo agrupar los iones que se sustituyen entre sí en los silicatos y reemplazarlos por letras. La pertenencia a tales grupos depende fundamentalmente del radio iónico. Los más frecuentes son los siguientes:

- Z: Si, Al ( $R_A \approx 0.4$ )
- Y: Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Al ( $R_A \approx 0.75$ )
- X: Na, Ca ( $R_A \approx 1.0$ )
- W: K, Ba ( $R_A \approx 1.3$ )

De todas formas son posibles sustituciones no previstas en esta tabla, que es una simplificación.

Por otra parte, es necesario generar un sistema de representación gráfica de las series de solución sólida que permita una rápida visualización. En el caso de que sólo haya dos términos extremos, como en el olivino, basta representarlo en los extremos de una recta a lo largo de la que varía la cantidad (concentración) de uno de los dos iones (**Fig. 12.5.1.A**). Cuanto más cerca se encuentra un punto de uno de los extremos, mayor es la proporción de ese término en la solución sólida.

Si la solución sólida tiene tres componentes se recurre a un diagrama triangular (**Fig. 12.5.1.B**), como por ejemplo el diagrama Ortosa-Albita-Anortita para los feldespatos alcalinos y cálcicos. Los lados del triángulo corresponden a la solución sólida entre los dos términos situados en los correspondientes vértices.

Si la solución sólida tiene cuatro componentes los puntos se pueden situar sobre o dentro de un tetraedro. Normalmente esta representación sólo se utiliza de forma cualitativa. En la medida en que un punto se localiza más cerca de uno de los vértices significa que la composición es consistente con ese término extremo. Otras alternativas consisten en agrupar en un vértice átomos de comportamiento cristalquímico similar, o ignorar en la representación elementos que se encuentran en exceso en el sistema.

La **Fig. 12.5.2** ilustra el manejo de diagramas triangulares. Cada lado del triángulo representa composiciones que incluyen sólo dos componentes. El vértice representa el 100% del elemento correspondiente, mientras el lado opuesto del triángulo el 0%. Si localizamos sobre los lados Mg-Fe y Mg-Ca los puntos correspondientes a las composiciones Mg= 20% y los unimos tendremos una línea que incluye todas las composiciones con dicha cantidad de Mg. De la misma forma se pueden representar las líneas correspondientes a las composiciones Ca=45 % y Fe=35 %. Puesto que las tres proporciones de elementos especificadas suman el 100%, las tres líneas deben intersectar en un punto que representa la composición Ca=45 %, Fe=35 % y Mg= 20%. De esta forma es posible representar en el diagrama triangular cualquier composición entre los tres elementos.

## 3. Influencia de la temperatura

Cuando existe diferencia en el tamaño de los iones vicariantes (no excesiva) es posible que exista una serie de solución sólida incompleta, con la aparición de un hueco de miscibilidad. Así por ej. en el caso de los feldespatos existe una solución sólida completa en la serie

anortita-albita e incompleta en la serie albita-ortosa. Los radios iónicos correspondientes a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , que son, respectivamente, 1.05, 1.00 y 1.33 Å, explican el porqué de tales diferencias. En la **Figura 12.6.1** se muestra la variación de la solución sólida albita-ortosa en función de la temperatura, observándose que a medida que la temperatura se eleva el hueco de miscibilidad se reduce, cerrándose a unos 675°C.

El hueco de miscibilidad en función de la temperatura presenta una forma característica en campana (**Fig. 12.6.2**). Las zonas de solución sólida permitida se somborean de color oscuro, mientras que donde la solución sólida está prohibida se representa clara. En función de la temperatura, una determinada composición ( $X_1$ ) puede admitir solución sólida a alta temperatura ( $T_2$ ) y no a baja ( $T_4$ ,  $T_3$ ). El descenso de la temperatura en una determinada composición puede dar lugar a exoluciones o desmezclas. El término desmezcla se refiere a un proceso según el cual una solución sólida homogénea se separa en dos (o posiblemente más) minerales cristalinos sin la adición o eliminación de material al sistema; esto significa que ningún cambio tiene lugar en la composición global. La desmezcla tiene lugar generalmente durante el enfriamiento. Lo que inicialmente era un solo mineral de composición  $(\text{AB})\text{Si}_x\text{O}_y$  se convierte en  $\text{ASi}_x\text{O}_y + \text{BSi}_x\text{O}_y$ . En la exsolución la fase minoritaria aparece como laminillas dentro de la mayoritaria, la **Fig. 12.7.1** ofrece un ejemplo de desmezclas en piroxenos. Estos intercrecimientos de desmezcla de grano grueso, frecuentes en los feldespatos alcalinos, se denominan pertitas. Si la desmezcla se da a una escala que sólo puede observarse al microscopio se denomina micropertita.

El proceso de desmezcla exige el desplazamiento físico de los iones. Este proceso no es simple, teniendo lugar en procesos de enfriamiento suficientemente lento, como es el caso de las rocas plutónicas. En procesos de enfriamiento rápido la composición "prohibida" persiste como "congelada", aunque teóricamente no sea posible a temperatura ambiente. Esta fase metaestable se forma en rocas volcánicas. La composición de los minerales que se encuentran dentro de la roca refleja la cinética del proceso de enfriamiento/cristalización más que la termodinámica. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el estudio de la composición de los minerales de una roca puede informar sobre su historia térmica. La **Figura 12.7.2** muestra las curvas de solución sólida en función de la temperatura en el diagrama triangular Or-Ab-An. El estudio de la composición de los feldespatos presentes en rocas volcánicas y plutónicas informará sobre el proceso de formación de la roca, de su historia térmica.

#### 4. Orden-desorden

Las diferencias en la composición de las series de solución sólida no es el único cambio que se produce con el descenso de la temperatura. Existen también transformaciones denominadas de orden-desorden que no afectan a la composición global del mineral, pero sí a la particular de cada hueco. Estas son, en realidad, uno de los tipos de transformación polimórfica, sobre las que trata el tema siguiente.

Un ejemplo de este tipo de transformaciones son los polimorfos del  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (**Fig. 12.8**). La estructura contiene dos grupos de huecos tetraédricos, denominados  $T_1$  y  $T_2$ , no relacionados por ninguna operación de simetría. En la sanidina, polimorfo monoclinico de alta temperatura, Si y Al ocupan ambos huecos al azar. En la ortosa, polimorfo monoclinico de temperatura intermedia, el Al ocupa preferentemente los huecos  $T_1$ . En la ortoclasa ideal, el Al ocuparía el 50% de los huecos  $T_1$  y ninguno de los  $T_2$ , distribuidos de acuerdo con el plano de simetría. Sin embargo esta estructura ideal no se ha encontrado, con ocupaciones típicas del 35% de  $T_1$  y del 15% de  $T_2$ . En la microclina, el polimorfo de baja temperatura, el Al se concentra en los sitios  $T_1(0)$  y  $T_1(\bar{1})$ . En el caso extremo, la microclina máxima, el Al está totalmente confinado en los sitios  $T_1(0)$  y  $T_1(\bar{1})$ . Esto representa el máximo orden a lo largo de todas las celdillas del cristal, ya que tanto Al como Si tienen sus propios huecos y no existe en realidad serie de solución sólida. Por el contrario, el máximo desorden se da en

la sanidina ya que el Al se distribuye al azar en los huecos  $T_1$  y  $T_2$ , disminuyendo el orden a corto y a largo rango.

Existe una transición continua con el descenso de la temperatura. A alta temperatura es posible la solución sólida, mientras que no es posible a baja temperatura. A baja temperatura hay un aumento del orden y consecuentemente una pérdida de la simetría de la red. Como se puede apreciar en la **Figura 12.8**, la distribución ordenada del Al en la microclina destruye el plano de simetría y eje binario presentes en sanidina y ortoclasa, dejando sólo un centro de simetría. La estructura de baja temperatura es la más ordenada y menos simétrica.

El estudio de series de solución sólida y problemas de orden desorden puede suministrar valiosa información sobre las condiciones de temperatura y presión a las que han estado sometidas o se han formado las rocas. Esto tiene un gran interés en geología, en lo que se denomina información geotermométrica y geobarométrica.

## Tema 13. Polimorfismo

### 1. El cristal dinámico

Como se describió en el tema correspondiente, uno de los defectos ligados al concepto de cristal real está relacionada con la movilidad atómica. Por encima del cero absoluto los átomos están sometidos a vibraciones y giros. Las posiciones atómicas ideales de la red representan el punto medio de ese conjunto de vibraciones. Existe una zona del espacio con mayor porcentaje de probabilidad de que el átomo se localice. Dada la influencia de los átomos vecinos, la región donde existe una determinada probabilidad de encontrar el átomo adopta la forma de un elipsoide, que es coherente con la simetría del cristal (**Fig. 13.1.1**). El tamaño del elipsoide varía con el grado de vibración, es decir, con la temperatura.

La energía del sistema es suma de dos componentes, la energía potencial y la energía cinética. La energía potencial depende de las fuerzas de enlace, mientras que la energía cinética está asociada con la vibración térmica. Si la energía potencial es mayor que la cinética el sistema es cristalino (sólido). Si la componente de energía potencial es inferior a la cinética el compuesto es un fluido a esa temperatura. La mecánica estadística demuestra que al aumentar la temperatura aumenta la vibración, por tanto, en determinados compuestos la estructura con una energía libre mínima, o sea estable, puede cambiar con la temperatura. Este fenómeno se denomina polimorfismo; por el que una determinada sustancia adopta estructuras diferentes según las condiciones de formación. Los diferentes cristales corresponden a la misma sustancia, por lo que tienen la misma composición, pero diferente estructura.

Los ejemplos de polimorfismo son muy frecuentes, algunos de los cuales ya se han descrito:

- Diamante – grafito (C) (Fig. 13.1.2)
- Esfalerita – wurtzita (ZnS)
- Calcita – aragonito (CaCO<sub>3</sub>)
- Cuarzo – tridimita – cristobalita (SiO<sub>2</sub>)

Los diferentes modelos estructurales de una misma sustancia se denominan polimorfos.

### 2. Polimorfismo: aspectos termodinámicos y aspectos estructurales

Todo sistema tiende al estado de mínima energía libre. La energía libre del sistema es función de la entalpía, la temperatura y la entropía:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por tanto la energía libre es función de la temperatura, ya que esta representa la energía vibracional del sistema. La **Figura 13.2.1** muestra la variación de energía libre de un compuesto para dos estructuras posibles en función de la temperatura. Para cada estructura el efecto de la vibración sobre la energía libre es diferente. Existe una temperatura  $T_t$ , denominada temperatura de transición, a la que se cruzan las curvas que representan la variación de energía libre de cada una de las dos estructuras. La estructura más estable a cada temperatura es aquella cuya energía libre es menor. Al subir o bajar la temperatura el compuesto pasa de una a otra, buscando la mayor estabilidad. A la temperatura de transición ambas estructuras deben coexistir.

En teoría, para una determinada composición química se pueden imaginar infinitos modelos. La mayoría carecen de significado al no ser estables en ningunas condiciones (**Fig. 13.2.2**). Sólo son significativos aquellos modelos que pueden resultar ser los de mínima energía libre

para un conjunto de condiciones. Además, para una misma estructura pueden existir más de dos polimorfos (p.e., sílice) y por tanto más de una temperatura de transformación.

La **Figura 13.2.2** ilustra también otro problema relacionado con el polimorfismo; es la cristalización metaestable a partir de reactivos con una elevada energía libre, por ejemplo bajo condiciones de sobresaturación. La diferencia de energía libre entre los reactivos y cualquiera de los polimorfos es superior a las pequeñas diferencias energéticas entre los polimorfos, por lo que puede nuclear cualquiera de ellos. Esto significa que la estructura que se forma está más condicionada por factores cinéticos que termodinámicos.

En una transformación polimórfica que se produce en función de la temperatura, las curvas G-T se cruzan a  $T_c$  (**Fig. 13.3.1**). Por encima de  $T_c$  la fase estable es la denominada  $\beta$ , por ser la de menor energía libre, mientras que la fase  $\alpha$  es más estable por debajo de  $T_c$ . A la temperatura  $T_c$  las energías libres se igualan y la variación de energía libre de la transformación es 0. Una transformación de una fase a la otra está acompañada por un cambio de entalpía  $\Delta H = T\Delta S$ . Este valor se denomina calor latente de transformación. Es decir, el sistema necesita un aporte de energía para que la transformación se produzca. Esto explica porque cuando el agua alcanza la temperatura de ebullición su transformación en vapor no es instantánea, sino que, durante un tiempo, la energía suministrada no se emplea en elevar más su temperatura sino en superar la diferencia de entalpía entre el estado líquido y el estado vapor.

Por tanto además de los aspectos termodinámicos del proceso hay que considerar la cinética. En la práctica las transformaciones polimórficas no ocurren a la temperatura de equilibrio definida termodinámicamente, ya que a  $T_c$  la diferencia de energía libre entre ambas fases es cero. Sólo cuando se produce una reducción de energía libre se produce la transformación  $\beta$ - $\alpha$ . Es por tanto necesario un sobreenfriamiento para que  $\beta$  se transforme en  $\alpha$ . La magnitud de este sobreenfriamiento depende de los cambios estructurales requeridos en la transformación. Esto significa que es necesario superar una barrera de energía. Si la energía de activación es pequeña, el sobreenfriamiento necesario para nuclear  $\alpha$  será pequeño.

Cuando la transformación ocurre a una temperatura inferior a  $T_c$  durante el enfriamiento, es irreversible y la reacción inversa, en el calentamiento, tendrá lugar a una temperatura diferente ( $>T_c$ ). La cantidad de sobrecalentamiento es inferior a la de sobreenfriamiento, ya que al aumentar la temperatura aumenta la movilidad atómica. La temperatura a la que realmente se produce una transformación irreversible depende de la velocidad de calentamiento o de enfriamiento, es decir, de la cinética del proceso. Sin embargo hay que notar que siendo necesario que se produzca una reducción de energía libre para que tenga lugar la transformación, el comportamiento real del sistema va a depender de la velocidad a la que tenga lugar el proceso.

Un efecto de la disminución de la movilidad atómica a temperaturas inferiores es que los cambios estructurales son más difíciles, a pesar de que el aumento de energía libre conduce a una situación de sobreenfriamiento. En el caso extremo puede no llegar a pasar nada. Un ejemplo de esta última situación es el diamante. Los diamantes a temperatura y presión ambiente están lejos de su campo de estabilidad, sin embargo persisten de forma indefinida. "Un diamante es para siempre". Su conversión a grafito a temperatura ambiente es insignificante a pesar de que se produce una reducción de energía libre de 3 kJ/mol. El diamante es una fase metaestable que persiste en condiciones superficiales. Otros ejemplos que vale la pena mencionar son los polimorfos de la sílice, o las estructuras orden-desorden en el feldespato potásico, ya presentadas en el tema anterior.

Estas transformaciones polimórficas tienen un gran interés en geología ya que suponen un registro de condiciones antiguas. Sin embargo para que estas condiciones queden registradas en las rocas es necesario que de alguna manera se paralice el sistema, deje de evolucionar con el descenso térmico o de presión.

No todas las transformaciones polimórficas responden al tipo descrito en la sección anterior. Diamante y grafito presentan estructuras que no se parecen, incluso los poliedros de enlace son diferentes. Otras transformaciones polimórficas relacionan estructuras con la misma configuración de enlaces, pero con diferente disposición de átomos. Este es, por ej., el caso de la transformación calcita – aragonito.

No obstante, en otros casos la transformación polimórfica sólo supone un desplazamiento de átomos, un reajuste de los ángulos de enlace. La transformación de cuarzo de alta a cuarzo de baja (**Fig. 13.4**) se produce a 573°C. La diferencia entre ambas estructuras es la rotación de unos tetraedros respecto a otros. Es una transformación progresiva, sin ruptura. Aunque implica incluso un cambio de sistema cristalográfico por una reducción de la simetría en el cuarzo de baja, se puede producir de forma instantánea, pues sólo precisa un ligero desplazamiento de los átomos.

### 3. Tipos de transformaciones polimórficas

De lo expuesto se deduce que existen diferentes tipos de transformaciones polimórficas. Buerger las clasificó en los siguientes tipos.

- Transformaciones por desplazamiento: Se denominan también inversiones alta-baja o  $\alpha$ - $\beta$ . Son transformaciones instantáneas que ocurren con una variación progresiva de la energía. Un ejemplo es el cuarzo de alta – cuarzo de baja. Presentan las siguientes características:
  - La transformación se completa en pocos segundos cuando se alcanza la temperatura (presión) de inversión.
  - Es reversible.
  - Existe una pequeña diferencia de energía entre ambos polimorfos.
  - La presencia de otras fases en contacto con el cristal ni cataliza ni altera la inversión.
  - Presenta histéresis de temperatura.

El polimorfo de alta no existe en condiciones ambientales.

- Transformaciones reconstructivas. Implican mayor reorganización de la estructura del cristal, con la ruptura y formación de enlaces en los primeros o segundos vecinos de la esfera de coordinación. No es necesario que exista relación estructural o de simetría entre ambos polimorfos, aunque el hecho de que la composición química permanezca implica ciertas similitudes estructurales. Ejemplos típicos son las transformaciones calcita – aragonito, o diamante – grafito. Esta segunda afecta no sólo al tipo de enlaces, sino a la coordinación del átomo de carbono (primera esfera de coordinación).

En otros casos la primera esfera de coordinación puede permanecer inalterada y sólo la segunda esfera de coordinación cambia. Si estas transformaciones implican reconstrucción de enlaces de la primera esfera de coordinación se siguen considerando transformaciones reconstructivas. Por ejemplo cuarzo, tridimita y cristobalita difieren sólo en la distribución de los tetraedros de sílice, permaneciendo sin modificar la primera esfera de coordinación. Sin embargo, la transformación requiere la ruptura y reconstrucción de los enlaces Si-O.

Las transformaciones reconstructivas son siempre termodinámicamente de primer orden y producen grandes discontinuidades en volumen de celda, entalpía y entropía. Típicamente tienen alta energía de activación y son cinéticamente muy lentas.

- Transformaciones orden-desorden. La importancia del ordenamiento de los cationes y las consecuencias estructurales en un mineral, sus defectos y su termodinámica ya han sido considerados en el tema anterior.

Desde un punto de vista termodinámico las transformaciones de fase pueden ser de primer o de segundo orden. En una transformación de fase de primer orden, las derivadas parciales de la energía libre respecto a la temperatura y a la presión son discontinuas.

$$\partial G/\partial T = -S \quad \partial G/\partial P = V$$

Estas transiciones se caracterizan por discontinuidad en la entropía y en el volumen a la temperatura crítica. La discontinuidad en la entalpía implica la existencia de un calor latente de transformación.

En cambio en las transiciones de fase de segundo orden las primeras derivadas de G son continuas, pero las segundas derivadas son discontinuas.

$$\partial^2 G/\partial T^2 = -\partial S/\partial T = -C_p / T$$

$$\partial^2 G/\partial P^2 = -V\beta$$

$$\partial^2 G/\partial T\partial P = -V\alpha$$

No existe discontinuidad en la entalpía, por lo que no hay calor latente de transformación. Las discontinuidades aparecen en el calor específico, en la compresibilidad ( $\beta$ ) y en la expansión térmica ( $\alpha$ ).

Las transformaciones de fase por desplazamiento o de orden-desorden pueden ser tanto de primer como de segundo orden. Por tanto, las clasificaciones estructural y termodinámica no son equivalentes, pero a efectos prácticos funcionan de forma similar.

En geología son más importantes las transformaciones de fase de primer orden, mientras que las de segundo orden tienen más bien un interés cristalográfico.

Las transformaciones polimórficas pueden también obedecer a cambios de presión, ya que la energía libre también depende de la presión (**Fig. 13.5.1**). Se consideran los campos de estabilidad en función de ambas variables, T y P. En este caso las curvas de energía libre se transforman en superficies de energía libre en el espacio G-T-P. Para dos polimorfos  $\alpha$  y  $\beta$ , la intersección de ambas superficies define la línea de equilibrio de ambos polimorfos. La pendiente de esta línea de intersección proyectada en el plano P-T viene dada por la relación de Clapeyron, la cual se deriva de las condiciones de equilibrio,  $\Delta G = 0$ . En el equilibrio:

$$\Delta V dP = \Delta S dT$$

y por tanto,

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V$$

Una pendiente recta (línea de intersección de las curvas de G) implica que  $\Delta V$  y  $\Delta S$  son independientes de la temperatura y la presión, lo cual en muchas reacciones que involucran sólo un sólido de composición constante es una suposición razonable (**Fig. 13.5.2**). El incremento de la temperatura favorece coordinaciones menores, mientras que el aumento de la presión favorece volúmenes menores.

El polimorfismo en geología es muy importante, ya que los polimorfos presentes en una roca son indicadores de sus condiciones de formación. Un ejemplo típico en metamorfismo son los polimorfos del  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  andalucita – sillimanita – distena (**Fig. 13.5.3**). Dependiendo del polimorfo presente en una roca metamórfica se puede obtener información sobre las condiciones a las que el metamorfismo se produjo, y por tanto se ha usado clásicamente

para diferenciar tipos de metamorfismo En este ejemplo de polimorfismo cabe la posibilidad de coexistencia de dos fases o incluso de un punto triple.

Dado que según la composición de las rocas y por tanto de los minerales presentes, existen con frecuencia ejemplos de polimorfos con comportamientos similares al descrito para los  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  es muy frecuente el uso del polimorfismo en geología para establecer condiciones de formación.

#### **4. Politipismo**

El politipismo es una variedad de polimorfismo en el cual los polimorfos difieren sólo en la manera de apilar una estructura de láminas idénticas. Consiguientemente las dimensiones de la celdilla unidad no difieren entre politipos en direcciones paralelas a las láminas, mientras que en dirección normal (o aproximadamente normal) a las láminas serán múltiplos o submúltiplos unas de otras. La primera esfera de coordinación no cambia significativamente de un politipo a otro. Consecuentemente no hay diferencias medibles en densidad o en forma de cristalización de diferentes politipos de una sustancia. Ha sido estudiado en detalle en filosilicatos.

## Tema 14. Defectos lineales

### 1. Dislocaciones

Un defecto lineal (dislocación) es una discontinuidad estructural a lo largo de una fila reticular. El concepto de dislocación fue introducido inicialmente para explicar el proceso de deformación. Posteriormente su existencia fue confirmada mediante microscopía electrónica.

Los procesos dinámicos que tienen lugar continuamente a altas temperaturas dentro de la Tierra producen tensiones en los granos de los minerales que constituyen las rocas. Si un mineral se deforma más allá de su límite elástico se deforma permanentemente. A velocidades de tensión lentas y temperaturas relativamente altas, los minerales pueden deformarse, sin fractura, mediante un proceso de deslizamiento, en el que una parte de un mineral se desplaza respecto a la parte adyacente (**Fig. 14.1.1**).

La teoría de formación de cristales individuales se desarrolló en metales, donde se estableció que el deslizamiento se produce según planos cristalográficos, generalmente con empaquetamiento compacto, con la dirección de desplazamiento paralela al vector de red más pequeño. Los conceptos necesarios para describir la deformación de minerales son más fácilmente comprensibles con respecto a una red cúbica. Las ideas iniciales sobre deslizamiento en cristales consideraron las diversas formas por las que una parte del cristal podía pasar rígidamente sobre la parte inferior, con todos los átomos moviéndose simultáneamente (**Fig. 14.1.2**). Esto produciría los pasos de deslizamiento necesarios y el movimiento sucesivo sobre planos paralelos daría lugar a una deformación macroscópica. Sin embargo la magnitud del esfuerzo necesario para producir este movimiento de átomos sobre planos supera en miles de veces la medida experimentalmente. Esto dio lugar a la introducción del concepto de dislocación.

Una dislocación es un defecto lineal estrecho en el cual un plano reticular termina dentro del cristal produciendo una línea de enlaces “colgados” (dangling) (**Fig. 14.1.3**). La línea de dislocación se define por el borde del plano “extra” de átomos, y en el entorno de la línea de dislocación la estructura está deformada. Cuando se aplica un esfuerzo a un cristal, las dislocaciones se mueven de manera que el enlace “colgado” se desplaza desde un plano reticular al siguiente. En cualquier instante sólo se rompen los enlaces de los átomos correspondientes a la línea de dislocación. La deformación se propaga a lo largo del plano de deslizamiento por el movimiento de la dislocación, hasta que esta alcanza la superficie de cristal y se produce un escalón de deslizamiento (**Fig. 14.1.4**). El esfuerzo requerido para mover una línea de dislocación es mucho menor que el necesario para mover simultáneamente un plano completo de átomos sobre otro, en el cual es necesario romper al mismo tiempo todas las líneas atómicas. Así la teoría de la deformación se desarrolló bajo el supuesto de que las dislocaciones existen en los cristales, mucho antes de que estas fueran observadas experimentalmente.

Se pueden describir dos tipos básicos de dislocaciones. La dislocación de filo o cuña equivale a la introducción de un plano reticular extra en una parte del cristal, sin cambiar sus dimensiones. Este plano adicional produce una línea de discontinuidad en la estructura que es la dislocación de filo (**Fig. 14.2.2**). Se representa por el símbolo  $\perp$ . Alternativamente, el desplazamiento puede llevarse a cabo de tal manera que afecte a la mitad de la parte inferior y la mitad de la parte superior del cristal, sin alterar el resto (**Fig. 14.2.3**). Se producen dos peldaños parciales y el conjunto determina una línea de discontinuidad estructural denominada discontinuidad helicoidal, representada por el símbolo  $\curvearrowright$  (flecha curvada alrededor de la línea de dislocación).

Para cuantificar la magnitud de la alteración que estas dislocaciones producen en la red cristalina se utiliza el vector de Burger (**b**). Para describirlo es conveniente utilizar circuitos

cerrados equivalentes en el cristal ideal y alrededor de la dislocación. Supongamos un plano del cristal ideal, en el que podemos definir un circuito utilizando pares de filas homólogas (**Fig. 14.2.1**). Si partimos del nudo reticular A y aplicamos el mismo número de traslaciones en filas homólogas, el circuito marcado se cierra en el mismo punto de partida, A. Este circuito cerrado se denomina circuito de Burger.

Consideremos ahora un plano reticular perpendicular a la línea de dislocación de filo. Si partimos del punto A y aplicamos el mismo criterio que anteriormente, terminamos en el punto A' y el circuito no se cierra (**Fig. 14.2.2**). Para cerrar el circuito es necesario aplicar una nueva traslación representada por el vector **b** o vector de Burger, que nos indica cuantos planos adicionales han sido introducidos por la dislocación.

En el caso de una dislocación helicoidal también hace falta para completar el circuito introducir un nuevo vector **b**, que también es un vector traslación (**Fig. 14.2.3**). El vector nos indica cuántas traslaciones se ha movido una porción del cristal respecto a la otra.

El vector traslación que hay que añadir al circuito para cerrarlo alrededor de la línea de dislocación se denomina vector de Burger. Es perpendicular a la línea de una dislocación de filo (**Fig. 14.2.2**) y paralelo a la de una dislocación helicoidal (**Fig. 14.2.3**).

El movimiento de una dislocación helicoidal es más difícil de visualizar (**Fig. 14.2.4**). Para que una dislocación se mueva a través del cristal, el esfuerzo aplicado debe tener una componente paralela al vector de Burger.

Ya que una línea de dislocación define un borde entre una parte del cristal en la que está teniendo lugar el deslizamiento y otra a la que no ha llegado aún, se deduce que la dislocación no puede terminar dentro del cristal. Una dislocación puede formar un ciclo cerrado (dislocación en anillo) o sus dos extremos pueden terminar en la superficie del cristal. Dentro de un ciclo de dislocaciones el vector de Burger permanece constante, pero la línea de dislocación cambia de dirección. En una parte del ciclo la dislocación será una dislocación de filo, mientras que en las direcciones perpendiculares será helicoidal. En las zonas intermedias la dislocación tendrá propiedades mixtas. Para apreciar el desplazamiento de átomos alrededor de una dislocación en anillo hace falta un modelo tridimensional. La **Figura 14.3.1** muestra un esquema en el que dos capas de átomos paralelos al plano de deslizamiento contienen un cuarto de dislocación en anillo que cambia progresivamente de dislocación de filo pura a helicoidal pura.

Contrariamente a lo que ocurre con los defectos puntuales, las dislocaciones no están en equilibrio termodinámico con el cristal. La razón está en la deformación que la dislocación introduce en la red. En una dislocación de filo la red asociada al plano extra está sometida a una compresión, mientras que la parte opuesta e inmediata está sujeta a una tensión (**Fig. 14.3.2**). Esta deformación lleva asociada una energía, por lo que la dislocación es una región que posee una tensión almacenada. Se puede demostrar que esta energía es proporcional al cuadrado del vector de Burger.

Del cálculo de energía asociado a las dislocaciones se pueden extraer dos conclusiones:

- La energía de n dislocaciones unidad es menor que la asociada a una dislocación múltiple.
- Donde ya existe una dislocación, la energía para generar dislocaciones adicionales es menor.

Cuando una deformación tiene lugar a temperatura suficientemente alta para que se produzca difusión a una escala significativa, los defectos puntuales tales como las vacancias pueden migrar a través de la estructura e interactuar con las líneas de dislocación. Esto permite que una dislocación de filo se mueva de un plano de deslizamiento a otro. Cuando una dislocación se mueve a lo largo de un plano de deslizamiento se denomina deslizamiento de la dislocación (*dislocation glide*), mientras que el movimiento de un eje de

dislocación fuera del plano de deslizamiento se denomina escalada de la dislocación (*dislocation climb*).

Por otra parte, las dislocaciones helicoidales contienen tensión pura y normalmente no interactúan con vacantes. Las dislocaciones helicoidales no escalan de la misma forma que las dislocaciones de filo. Con el vector de Burger paralelo a la línea de dislocación, las dislocaciones helicoidales no están asociadas a planos de deslizamiento específicos. A temperaturas más altas pueden deslizarse (*cross-slip*) desde un plano a otro, cruzando planos que contienen el mismo vector de Burger.

La escalada y el deslizamiento cruzado de dislocaciones son mecanismos importantes de deformación a alta temperatura. También en ellos se basan los mecanismos de reconstrucción. Las dislocaciones enredadas almacenan energía de tensión dentro del cristal, que puede liberarse si las dislocaciones se pueden reorganizar de forma más estable. Uno de los procesos de reconstrucción es la formación de *límites de grano a bajo ángulo*, en el que las dislocaciones dentro de un cristal individual se alinean como se observa en la **Figura 14.3.3**. La red de dislocaciones produce una pequeña diferencia angular en la orientación del cristal entre ambos lados. Como consecuencia, el cristal deformado original se convierte en un cristal mosaico de pequeñas regiones libres de dislocaciones con un desajuste angular de  $1-2^\circ$ . Estos cristales observados al microscopio de luz polarizada producen la denominada extinción ondulante.

Las dislocaciones no son defectos termodinámicos inherentes. Sin embargo existen en todos los cristales, con una densidad típica de  $10^6$  dislocaciones por  $\text{cm}^2$ . En la **Figura 14.4.1** se observa en microscopía electrónica una dislocación de filo en un cristal, con la línea de dislocación paralela al haz de electrones.

## 2. Defectos bidimensionales

Un defecto bidimensional es una violación del orden a largo rango y de la simetría del cristal a lo largo de una superficie bidimensional. No todos los defectos bidimensionales son estrictamente planos, algunos pueden curvarse en formas bastante complejas. Los defectos bidimensionales incluyen defectos de apilamiento, planos de macla, defectos Wadsley (poco importantes en minerales) y dominios de antifase.

### 2.1. Defectos de apilamiento

Se puede definir un defecto de apilamiento como una irregularidad en la secuencia de planos atómicos de una estructura. Suponen un error en la forma de colocarse una lámina en relación a la anterior. Este tipo de defectos son más frecuentes en estructuras que de un modo u otro pueden describirse en términos de capas (no necesariamente estructuras planares). De todas las posibles irregularidades en la secuencia de planos atómicos, sólo aquellos cuya energía total sea mínima tienen probabilidad de existir. Un criterio que disminuye la energía total es la conservación del número de coordinación y de las distancias interatómicas, pero no la forma del poliedro de coordinación.

Un empaquetamiento compacto de esferas puede presentar dos secuencias de apilamiento:

- Cúbica: ...ABCABCABC...
- Hexagonal: ...ABABABAB...

Si en un plano de un empaquetamiento cúbico la secuencia se invierte y una vez invertido, el paso se mantiene (...ABCACBACBA...) (**Fig. 14.5.1ab**), el cristal queda dividido en dos partes simétricas con respecto al plano donde se produce la inversión. Este defecto da lugar a una macla, como se verá en un tema posterior. Si la energía necesaria para invertir la secuencia es demasiado alta, el resto del cristal puede volver a seguir la secuencia normal

una vez superado el primer defecto (...ABCACABCABC...) (**Fig. 14.5.1c**). En realidad en el cristal se ha producido un borde de macla que afecta sólo a un plano atómico. Este tipo de defecto de apilamiento se conoce como defecto de apilamiento intrínseco. Pero también puede suceder que la inversión de la secuencia afecte a dos o más plano atómicos (...ABCACBCABCABC...) (**Fig. 14.5.1d**). La consecuencia es que en el cristal aparece una laminilla maclada. Puede ocurrir que la secuencia se repita, apareciendo una serie de laminillas macladas o macla polisintética. Este se denomina defecto de apilamiento extrínseco.

De manera análoga se pueden definir el mismo tipo de defectos en la secuencia para los empaquetamientos hexagonales compactos.

Un tipo particular de defecto de apilamiento, especialmente interesante en Geología son los defectos de multiplicidad de la cadena. En muchos sistemas minerales el mecanismo de reacción en estado sólido que incluye un cambio en la composición química tiene lugar bajo ciertas condiciones de propagación de defectos planares desde la superficie hacia el interior del cristal. El ejemplo mejor estudiado son las reacciones de hidratación en inosilicatos, desde cadenas simples anhidras de piroxenos  $\Rightarrow$  anfíboles  $\Rightarrow$  filosilicatos.

Esta evolución es paralela a la de alteraciones progresivas de las condiciones geológicas desde profundas a superficiales. El proceso de alteración del mineral consecuente puede producirse, por tanto, mediante un incremento de la multiplicidad de las cadenas.

El reemplazamiento de piroxenos anhidros por anfíboles y de estos por filosilicatos es un fenómeno común que se produce cuando estos minerales entran en contacto con fluidos acuosos durante el descenso térmico a alta temperatura. A menudo el reemplazamiento es topotáctico, lo que significa que las fases heredan ciertas orientaciones cristalográficas. El primer estadio de esta reacción puede tener lugar por la formación de cadenas dobles de anfíbol dentro de la cadena simple de un piroxeno (**Fig. 14.6.2**), lo que supone un defecto de multiplicidad de cadena en el piroxeno. La lámina de anfíbol es más ancha por lo que se puede reconocer en una imagen de microscopía electrónica. El defecto puede estar constituido por varias cadenas dobles (**Fig. 14.7**). Este reemplazamiento implica una tensión neta insignificante en la estructura del piroxeno que la hospeda.

Los defectos de multiplicidad de cadena son comunes en anfíboles. Durante el retrometamorfismo se desarrollan cadenas triples, cuádruples o más anchas, como pasos intermedios a su alteración a filosilicatos, que supondrían la multiplicidad de cadena infinita.

## 2.2. Politipismo

El politipismo es un concepto relacionado con los modos de apilamiento. Si se analizan las últimas consecuencias de los defectos de apilamiento se deduce que en realidad son la consecuencia de la preservación del orden próximo, pero con alteración del orden a larga distancia. Puede acontecer que el apilamiento de pisos contenga discontinuidades tales como las que se han descrito, pero que estas secuencias "anómalas" se repitan después de un cierto número de pisos de forma regular. Los politipos son modelos estructurales de un mineral diferenciados sólo por el modo de apilarse las unidades estructurales.

El politipismo es un fenómeno típico de filosilicatos, pero presente también en otros grupos minerales. Está relacionado con el polimorfismo, pero las diferencias estructurales afectan sólo al apilamiento. En la **Figura 14.8** se observan diferentes modelos de apilamiento de capas en cloritas. Las unidades básicas estructurales son siempre las mismas, pero superpuestas de diferente manera.

Aunque el politipismo no es un defecto, pueden existir defectos de apilamiento consistentes en presencia minoritaria de un politipo dentro de otro mayoritario.

Una situación extrema es el caso de un desorden total en el modo de apilamiento, lo que genera politipos desordenados.

### 2.3. Dominios de antifase.

Los dominios de antifase se producen en transformaciones sólido-sólido, motivadas por descenso térmico. Un borde de antifase es una interfase dentro de un cristal a través de la cual hay un error en la simetría traslacional. La interfase, generalmente curva, se genera cuando un cristal se transforma desde una simetría mayor a otra menor reteniendo una estructura similar, pero con la pérdida de algún elemento de simetría traslacional. La nueva fase presenta alguna característica por la cual elementos que sólo podían tener una forma en la fase antigua en la nueva tienen dos.

Por ejemplo, la pigeonita a alta temperatura presenta el grupo espacial  $C2/c$  con todas las cadenas de piroxenos equivalentes. A temperatura inferior las cadenas se distorsionan súbitamente por rotación de los tetraedros individuales. El sentido de rotación en las cadenas en los vértices de la celdilla unidad original es contrario a la de las cadenas en el centro de la celdilla. Las cadenas pierden su equivalencia, y la simetría del grupo espacial se reduce a  $P2_1/c$ . El cambio de una celdilla unidad Centrada a una Primitiva se esquematiza en la **Figura 14.9.1**. Las cadenas blancas y las sombreadas tienen ángulos de rotación diferentes. Si la distorsión de las cadenas en una parte del cristal no se correlaciona con la otra, es posible que se forme una interfase a través de la cual la secuencia es incorrecta. Dentro de cada dominio el orden cristalográfico se respeta, pero se rompe en los límites de los dominios de antifase. La **Figura 14.9.2** es una fotografía de microscopio electrónico de transmisión típica de bordes de antifase en pigeonita. La forma y tamaño diferentes de los dominios de antifase entre ambas fotografías está relacionada con, y es indicativa de, diferencias en la velocidad de enfriamiento.

## 3. Defectos tridimensionales

### 3.1 Inclusiones

Las inclusiones son material sólido, líquido o gaseoso atrapado durante el proceso de cristalización. La **Figura 14.10.1** muestra una inclusión de diamante dentro de un granate. En la **Figura 14.10.2** una inclusión líquida contiene un cristal de sal (cubo) y una burbuja de gas.

Las inclusiones fluidas han adquirido, en los últimos tiempos, un interés especial para la determinación de la temperatura a la que cristalizó el material en el que están inmersas.

Las inclusiones pueden tener tamaños extraordinariamente variados, desde detectables a simple vista hasta sólo mediante microscopía electrónica de alta resolución (**Figura 14.11**). Su entidad, por tanto, varía desde verdaderos granos minerales hasta simples defectos, asumibles dentro de los fenómenos variados que se incluyen en el concepto de cristal real. La presencia de estos fenómenos, sólo reconocibles por debajo de la escala del microscopio óptico, es de gran interés en Geología, pues informan sobre toda la historia previa del mineral y por tanto de la roca en que este se encuentra.

### 3.2. Exoluciones

Otro tipo de defectos tridimensionales son las exoluciones o desmezclas, motivadas por un descenso de temperatura a partir de soluciones sólidas preexistentes (Ver tema 12).

Cuando son grandes, visibles ópticamente, son, de hecho, otro mineral. No obstante, también pueden aparecer a un tamaño sólo reconocible mediante microscopía electrónica de alta resolución, por lo que pueden ser consideradas como defectos.

# Tema 15. Formación y crecimiento de los cristales

## 1. Introducción

Muchas de las transformaciones de primer orden reconstructivas tienen lugar por mecanismos de nucleación y crecimiento, en los que una nueva fase se inicia por la fluctuación en la composición y/o estructura, la cual se desarrolla y crece dentro de la fase inicial. El proceso de nucleación da lugar a la formación de embriones de la fase  $\beta$  dentro de la fase  $\alpha$ . El proceso de crecimiento transforma los embriones en partículas que pueden ser consideradas cristales, aumentando su tamaño.

La formación de cristales puede tener lugar en fase sólida (metamorfismo, alteración, etc.), líquida (cristalización a partir de un magma o una solución) o gaseosa (por ejemplo, por sublimación; es mucho menos frecuente que los otros). En líneas generales estos mecanismos son similares, salvo matices particulares.

## 2. Nucleación

Consideremos el caso más simple, la nucleación de partículas esféricas de la fase  $\beta$  dentro de una matriz de la fase  $\alpha$ . El factor que desencadena el proceso es un cambio de condiciones, como puede ser, por ej. un descenso de la temperatura. Por debajo de la temperatura de transformación,  $T_c$ , la formación de la fase  $\beta$  reduce la energía libre total por unidad de volumen del sistema,  $\Delta G_r$ , que pasa a ser negativa. Existen zonas dentro de la fase  $\alpha$  en la que los átomos se disponen según la nueva estructura  $\beta$ . Estas pequeñas zonas se denominan embriones (**Fig. 15.1.1**).

Existen dos términos positivos que se oponen a la formación de embriones, núcleos de radio  $r$ :

$$\Delta G_r = -\Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{tensión sup}} + \Delta G_{\text{deformación}}$$

El primer término,  $\Delta G_v$ , corresponde a la diferencia de energía libre entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . El segundo término corresponde a la energía asociada a la tensión superficial en la interfase  $\alpha/\beta$ . El tercer término de energía libre está asociado a la diferencia de volumen entre ambas fases  $\alpha$  y  $\beta$ . En la **Figura 15.1.2** se representa la variación de la energía libre total y de cada una de las componentes en función del radio de los núcleos. De esta gráfica se deduce que el crecimiento de núcleos de tamaño inferior al crítico aumenta la energía libre total, ya que dominan los términos positivos debidos a interfase y deformación, y que hay que superar una energía de activación  $\Delta G^*$  antes de que el núcleo pueda continuar creciendo con una disminución neta de la energía libre.

La variación de  $\Delta G_r$  es una función de la temperatura (**Fig. 15.2.1**). A la temperatura de transformación la nucleación no es posible, ya que  $\Delta G_r$  y  $r_c$  tienden a infinito a medida que  $T$  se aproxima a  $T_c$ , por lo que es necesario cierto grado de sobresaturación (sobreenfriamiento). La energía de activación y  $r_c$  disminuyen a medida que la sobresaturación,  $T_c - T$ , aumenta. Es decir, a temperaturas más bajas (sobresaturación más elevada) se forman más núcleos, más pequeños. Este es el motivo por el cual las rocas formadas en procesos de enfriamiento rápido o en condiciones de alta sobresaturación presentan tamaños cristalinos más pequeños.

### 2.1. Mecanismos que disminuyen la energía de activación

Otra alternativa para reducir  $\Delta G_r$  es reducir los términos positivos. Cualquier mecanismo que consiga esta reducción estará cinéticamente favorecido. Hay dos factores relacionados a considerar: la relación estructural entre las fases y la naturaleza del sitio de nucleación.

### 2.1.1. Coherencia de la interfase

Si la fase nueva y la antigua tienen estructuras semejantes puede existir continuidad entre sus direcciones estructurales. El grado de ajuste de las celdillas a través de la interfase se describe por el término coherencia. La **Figura 15.2.2** ilustra varias posibilidades.

- El precipitado y la matriz tienen idéntica estructura, por lo que ajustan perfectamente y la energía de interfase es cero. Si existen pequeños cambios de composición entre ambas fases se producirán pequeñas diferencias en los parámetros reticulares, por lo que el precipitado estará sometido a un cierto estrés para preservar la coherencia de la interfase. En la **Figura 15.2.3** se puede observar una fotografía de un caso real de límite coherente.
- Si las diferencias estructurales son demasiado grandes para que ambas estructuras se ajusten, energéticamente es favorable mantener la coherencia generando dislocaciones en la interfase. Se reduce así la energía de deformación aunque aumente la tensión superficial. Esta interfase se denomina semicoherente (**Fig. 15.3.1**).
- Si aumentan las diferencias estructurales, el número de dislocaciones tiene que aumentar, hasta que los campos de tensión entorno a los núcleos de las dislocaciones se superponen. En esta situación corresponde a una interfase incoherente. Las estructuras no se ajustan, la tensión de la interfase es baja, pero la energía de la interfase es alta debido al desorden atómico de la estructura y a los enlaces “colgados” (**Fig. 15.3.2**).

### 2.2. Nucleación heterogénea

El término positivo asociado a la energía de nucleación se puede reducir si se produce sobre alguna discontinuidad en el medio, tales como vacancias, dislocaciones, defectos de apilamiento, límites de grano o superficies libres. En cada caso, si la creación del núcleo destruye parte de los defectos, algo de la energía asociada a ellos se libera y la barrera de energía se reduce. El mecanismo por el que se forma el precipitado se denomina de nucleación heterogénea, ya que aprovecha una heterogeneidad del medio en el que su continuidad no existía. Consecuentemente no hay variación de la energía asociada a la tensión superficial, ya que en el punto donde se produce la nucleación ya existía la tensión

Si la cristalización se produce a partir de un líquido, la nucleación heterogénea aprovecha partículas pequeñas preexistentes. Si nuclea a partir de un sólido utiliza defectos.

Este mecanismo es contrario de nucleación homogénea, en el que no se aprovechan las discontinuidades.

La **Figura 15.4.1** incluye dos ejemplos de nucleación heterogénea. En el primer caso se trata de la nucleación de pigeonita sobre bordes de grano de augita. En el segundo se observan laminas de augita nucleadas sobre dominios de antifase de pigeonita. Las lamelas largas y finas son una generación previa de augita desmezclada y los bordes de antifase de la pigeonita se muestran como franjas en forma de S.

## 3. Mecanismos de crecimiento

Cuando los embriones formados en el proceso de nucleación superan el tamaño crítico se entra en la fase de crecimiento y desarrollo de los cristales a partir de los núcleos. El proceso de crecimiento se produce por una simple aposición de átomos en posiciones estructurales correctas (**Fig. 15.4.2**).

La cristalización se produce porque el estado cristalino está termodinámicamente favorecido. Por tanto, los átomos liberan energía al unirse al cristal. La energía liberada es

diferente según el sitio al que se unen los átomos. Existen unos lugares más favorables que otros: rincón (3 direcciones de enlace) > escalón (2 direcciones de enlace) > superficie (1 dirección de enlace). Ya que los átomos tienden a rellenar primero rincones y después escalones, los cristales tienden a desarrollar caras planas al crecer.

Las dislocaciones helicoidales producen rincones no rellenables. Al mantenerse como tales durante el proceso de crecimiento, lo favorecen enormemente según la dirección de la dislocación, generando espirales de crecimiento. Estas permiten que los cristales crezcan en condiciones muy desfavorables, como situaciones de baja sobresaturación.

#### 4. Hábito: relación con la estructura interna

Los cristales de una misma sustancia procedentes de diferentes localidades pueden exhibir ciertas formas o conjunto de formas que son importantes por corresponder a las caras de mayor superficie. Se han propuesto diferentes hipótesis para explicar la presencia (o ausencia) de las diversas formas en los cristales de una sustancia concreta. De las posibles caras que pueden crecer en un cristal, sólo algunas se manifiestan.

El núcleo de la **Figura 15.5.2** presenta inicialmente dos tipos de caras que crecen a velocidades  $v_1$  y  $v_2$ . Si las velocidades de crecimiento son diferentes, las caras que crecen más despacio se hacen progresivamente más extensas, mientras que las de crecimiento más rápido tienden a desaparecer. Por tanto, con el crecimiento los cristales tienden a reducir el número de sus caras. Las caras que se desarrollan en un cristal dependen de las condiciones de temperatura, presión y grado de saturación de la solución, desarrollándose preferentemente aquellas de menores índices de Miller y más densamente pobladas de átomos.

La velocidad de crecimiento de las diversas caras determina el hábito del cristal. Este término se usa para describir las dimensiones relativas de sus caras y por tanto su apariencia externa.

La teoría de Hartman y Perdock subraya la importancia de las denominadas Cadenas de Enlace Periódico (PBC, *Periodic bond chains*) en el control de la forma externa de los cristales. Estas se definen como cadenas de enlaces fuertes que de forma ininterrumpida unen un átomo con su vecino en la estructura. Los átomos se unen de forma similar a cuentas en una cuerda, repitiendo la secuencia con una periodicidad igual al espaciado entre puntos equivalentes a lo largo de la cuerda (**Fig. 15.5.3**). La línea que une dos puntos idénticos sobre la misma cadena de enlaces es la dirección del vector PBC. Hartman y Perdock indican que si una cadena contiene enlaces de diferente tipo, el más débil de la cadena es el que condiciona la fuerza de la misma. Las direcciones de zona importantes tienen que ser paralelas a cadenas que contienen sólo enlaces fuertes. Esto significa que si hay una zona preeminente en un cristal, el eje de zona debe ser paralelo al vector PBC de una cadena de enlaces fuertes.

Hartman y Perdock definen tres tipos de caras en un cristal: Caras F o planas, paralelas a dos o más vectores PBC importantes; caras S o en escalón (stepped), paralelas a un solo vector PBC; y caras K o en esquina (kinked), no paralelas a vectores PBC importantes. Si una cadena PBC es una dirección de crecimiento rápido, cuantas más cadenas sean paralelas a la cara esta crecerá más lentamente. Las caras de crecimiento más lento serán las que en última instancia determinen el hábito del cristal.

La aplicación estricta de la teoría de Hartman y Perdock llevaría a que cada sustancia presente siempre el mismo hábito. Esto no se cumple, ya que el crecimiento es un fenómeno complejo. Este puede sufrir importantes variaciones según el ambiente de formación. La presencia de sustancias químicas en cantidad de trazas puede inhibir el crecimiento de determinadas cadenas PBC, alterando el hábito. Desde este punto de vista, el hábito puede ser un indicador del ambiente de cristalización. Por ejemplo, la **Figura**

**15.6.1** muestra un cristal de barita natural y otro en el que el crecimiento se ha producido en presencia de un polímero.

En mineralogía se suelen emplear diferentes términos para designar hábitos, en función del desarrollo relativo del cristal según las tres direcciones (Fig. 15.6.2):

- Acicular: en forma de aguja; si los cristales son flexibles, el hábito es fibroso.
- Columnar o prismático.
- Equidimensional (*equant*)
- (*bladed*) En forma de ladrillo (sin equivalente definido en castellano)
- Tabular
- Laminar

Suele existir una relación inversa entre el hábito y los parámetros reticulares. Los parámetros más cortos indican menores distancias entre átomos y por tanto mayor fortaleza de enlace. Los cristales aciculares indican una estructura dominada por una PBC paralela al eje de la aguja. En los cristales tabulares las PBC dominantes son paralelas a dos o más direcciones dentro del plano principal de la morfología, pero nunca perpendiculares a él. El hábito prismático se asocia a una PBC fuerte según el eje mayor del cristal y dos PBCs más débiles formando un ángulo alto con la longitud del cristal.

El hábito de crecimiento y el hábito de exfoliación no son exactamente equivalentes, pero están íntimamente relacionados, en tanto que los planos de exfoliación se asocian a direcciones con enlaces más débiles.

No siempre los cristales presentan un desarrollo externo de sus caras. En función del grado de desarrollo de caras los cristales se clasifican en (**Fig. 15.6.3**):

- Idiomorfos o euhédricos : con sus caras bien desarrolladas
- Hipidiomorfos o subhédricos): Con sólo algunas caras bien desarrolladas o formas reconocibles sin caras desarrolladas.
- Xenomorfos o anhédricos: sin caras desarrolladas y sin forma identificable

El desarrollo de caras depende de múltiples factores físico-químicos como temperatura, presión, grado de sobresaturación, impurezas, situación o cronología de la cristalización. Cada mineral presenta, no obstante, una cierta tendencia a formar o no cristales desarrollados. También es una cuestión de escala o tamaño de los cristales. Existen pocos cristales macroscópicos, bastantes microscópicos y muchos a la escala de observación del microscopio electrónico.

## 5. Pseudomorfismo

A veces un mineral crece por la transformación de otro durante fenómenos de metamorfismo, meteorización etc. y tiene que cristalizar en el hueco que ocupaba su antecesor. Consecuentemente su forma no es propia, sino heredada de su antecesor. Cuando un cristal muestra una forma que no es propiamente la suya, y por tanto puede no ser coherente con su grupo puntual, el fenómeno se denomina pseudomorfismo. El fenómeno del pseudomorfismo tiene gran interés geológico como indicador de la existencia previa del mineral antecesor.

## 6. Descomposición espinodal

Los procesos de formación de cristales descritos en las secciones anteriores se denominan de nucleación y crecimiento. Aunque son con diferencia los mecanismos más frecuentes, no

son los únicos. Existen otras posibilidades alternativas que se producen en transformaciones sólido-sólido cuando la estructura de las dos fases es similar.

Uno de estos mecanismos alternativos se produce fundamentalmente en procesos de desmezcla. En los procesos de nucleación y crecimiento desde el inicio del proceso existe una zona con la composición de la nueva fase, el núcleo (**Fig. 15.7**). Sin embargo, en la descomposición espinoidal la composición se altera progresivamente en forma de onda. Posteriormente las ondas se acentúan hasta alcanzar la composición de la nueva fase. En la **Figura 15.8** se observan diferentes estadios de la evolución de un proceso de descomposición espinoidal:

- a-b, se observan ligeras ondulaciones de la composición.
- c-d, las ondulaciones son claramente perceptibles,
- e-f, se forman minerales de composición diferente, y
- g-h, muestra el crecimiento de las láminas.

Este proceso necesita menos aporte inicial de energía que otras transformaciones en estado sólido, puesto que no es necesario superar ninguna barrera energética inicial, al no existir nucleación.

## 7. Reemplazamiento topotáctico

Otro posible mecanismo en las transformaciones sólido-sólido, cuando las estructuras de las dos fases son similares, es el reemplazamiento topotáctico. En este caso se mantiene la mayor parte de la red original, ganándose o perdiéndose iones con el mínimo reajuste posible de la estructura. En consecuencia se pueden reutilizar fragmentos de la estructura antigua para construir la nueva. Puede ocurrir con ganancia o pérdida de iones, como por ejemplo es el caso de la transformación de biotita en clorita, o sin ella, como transformaciones polimórficas, por ejemplo de andalucita en sillimanita.

El reemplazamiento topotáctico, como la descomposición espinoidal, puede necesitar menos energía de activación que la nucleación. En ciertos casos la energía de activación es mayor, pero como contrapartida este mecanismo progresa más rápidamente y es cinéticamente favorable.

## Tema 16. Agregados cristalinos

### 1. Introducción

Los cristales no son entes aislados, sino que crecen rodeados de otros cristales. En la nucleación se forman cristales aislados, que al crecer presentan relaciones entre ellos. Los agregados cristalinos se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos, según que estén constituidos por cristales de la misma o distinta sustancia. Las relaciones entre las direcciones cristalográficas de los diferentes cristales dan lugar a un segundo criterio de clasificación: regulares o irregulares.

En general una roca es el resultado del crecimiento independiente de diversos núcleos, que pueden crecer al azar y, según la naturaleza de la roca, ser homogéneo o heterogéneo. La relación entre unos y otros puede impedir el desarrollo de caras y formas del cristal. En lugar de ello, el resultado suele ser un agregado de cristales o policristal. En la **Figura 16.1.1** se observa un ejemplo en una fase del desarrollo de tales agregados. Los cristallitos individuales del agregado son a su vez monocristales.

### 2. Morfología de los bordes de grano: procesos de recristalización

En el proceso de crecimiento cada núcleo crece y genera un grano. Donde los granos interaccionan unos con otros se genera un límite o borde de grano, que es una delgada capa desordenada, con una estructura más cercana a un líquido o vidrio que a un cristal. En esta capa los átomos se encuentran en situaciones de alta energía, por lo que es una zona de gran inestabilidad en la que se pueden iniciar los procesos de transformación. En el borde de grano los átomos tienden a incorporarse al cristal más grande, que es la situación termodinámica más favorable, por difusión atómica. Finalmente este proceso se materializa en un movimiento del límite de grano. (**Fig. 16.1.2**).

Los granos grandes tienden a crecer a expensas de los pequeños según un proceso denominado recristalización (**Fig. 16.1.3**). La temperatura aumenta la energía del borde de grano y favorece, por tanto, la capacidad de difusión atómica, por lo que acelera el movimiento del límite de grano y consecuentemente favorece el proceso de recristalización.

Un tipo especial de límite de grano, previamente descrito en el tema de las dislocaciones son los límites de grano a bajo ángulo.

### 3. Maclas

Las maclas son el más importante de los agregados cristalinos. Dos o más cristales están maclados cuando sus direcciones cristalográficas están relacionadas por operaciones de simetría: un plano normal de simetría; un eje binario o, menos frecuentemente, otro elemento de simetría (**Fig. 16.2**). Estas relaciones geométricas entre individuos deben observarse en varias circunstancias para descartar la posibilidad de un contacto casual entre dos cristales independientes que crecen en zonas adyacentes.

*Ley de macla.* Es la operación de simetría que relaciona los individuos de la macla. La dirección de un eje de macla en un cristal puede especificarse designando los índices  $[uvw]$  de la zona a la cual es paralela, o si no es paralela a ninguna zona indicando los índices  $(hkl)$  de la cara a la cual es perpendicular, esto es definiéndolo como  $\perp(hkl)$ . Ocasionalmente ninguno de los dos métodos basta y el eje de macla sólo se puede describir como la dirección en el plano  $(hkl)$  que es perpendicular a  $[uvw]$ , una dirección de red contenida en ese plano. En este último caso se nota  $\perp[uvw]/(hkl)$ .

Por ejemplo, en la **Figura 16.2.2** el plano del dibujo representa (001) de una red triclinica. La dirección indicada por la flecha, si se extiende hacia fuera desde el origen, no corta ningún punto de la red y por tanto no se puede describir mediante un símbolo [uvw]. Sin embargo, es perpendicular a [100] y puede por tanto describirse como la perpendicular a [100] contenida en el plano (001), simbolizado como  $\perp[100]/(001)$ .

La **Figura 16.2.3** ilustra numerosos ejemplos de maclas. Se pueden mencionar la fluorita (6) con ley de macla  $[11\bar{1}]$  o  $(11\bar{1})$ , la tetraedrita (8) con (010) o [100], la punta de flecha del yeso (9) con ley de macla (010), o la cruz de San Andrés (18) de la estaurólita, dos prismas rómbicos repetidos por (032).

Las maclas se clasifican y nombran por la forma del intercrecimiento. Si los dos individuos maclados están en contacto a lo largo de un plano bien definido, de manera que un corte a lo largo del plano separaría los individuos, se denominan macla de contacto y el plano de contacto se denomina plano de composición. (**Fig. 16.2.3**, ejemplos 10, 11, 14, 15). El plano de composición puede ser distinto al plano de macla. Por ejemplo, en la anortita (**Fig. 16.2.3**, 11), la ley de macla es [010]. Alternativamente, los dos individuos maclados pueden estar en contacto a través de una superficie irregular y aparecer intercrecidos. Este caso se denomina macla de compenetración.

Atendiendo a la repetición, las maclas pueden ser simples o múltiples. En la macla simple sólo hay dos individuos. En la macla múltiple hay varios individuos que se repiten múltiples veces por la operación de simetría. Si los diferentes planos de composición son paralelos entre sí la macla se denomina polisintética (**Fig. 16.3.1**).

Si los planos de composición están a un ángulo  $\theta$  unos de otros, de forma que  $360^\circ/\theta$  es próximo en valor a 3, 4 ó 6, el resultado es una macla cíclica (**Fig. 16.3.2**). Un ejemplo es el eje pseudo-hexagonal en el aragonito, el cual resulta a causa de dos planos de composición (y maclado) (110) (cristales I y II) y  $(1\bar{1}0)$  (cristales I y III), que tienen un ángulo interfacial en torno a  $60^\circ$ , lo que genera maclas con aspecto pseudo-hexagonal.

En microscopía óptica las maclas se reconocen por la aparición, al cruzar los nícoles, de partes del cristal que se extinguen independientemente, correspondientes a los individuos maclados. La **Figura 16.4.1** corresponde a la macla [100] en piroxenos y la **Figura 16.4.2** a una macla polisintética en albita.

En las maclas existen ciertas restricciones impuestas por la simetría del cristal. Del análisis de lo expuesto se deduce que la ley de macla no puede coincidir con los elementos de simetría del propio cristal, ya que en tal caso sería un único cristal (**Fig. 16.4.3**). Por ejemplo, un plano de macla no puede ser paralelo a un plano de simetría. Por la misma razón, el eje de macla de tipo binario no puede coincidir con un eje de simetría de orden 2, 4 ó 6. Sin embargo sí puede coincidir con un eje de orden 3 ó  $\bar{3}$ , ya que un binario no es un subgrupo de simetría del ternario.

Existen diversos orígenes de las maclas, tal vez no todos conocidos. No siempre el origen de una macla es identificable. Buerger clasificó las maclas según su formación en maclas de transformación, de crecimiento y de deformación.

Una macla de transformación puede formarse en el paso de un polimorfo de alta temperatura (más simetría) a otro de más baja temperatura (menos simetría), siendo en este caso la ley de macla el elemento de simetría perdido. Por ejemplo, el feldespato potásico de alta temperatura, monoclinico, se transforma en un polimorfo de baja temperatura, triclinico (**Fig. 16.5.1**). Tras la transformación existen 4 orientaciones posibles, relacionadas por simetría (**Fig. 16.5.2**) y cada zona del cristal puede adoptar cualquiera de ellas; la distorsión de la red monoclinica a la triclinica implica la pérdida de un plano de simetría y del correspondiente eje binario. Las cuatro posibles orientaciones de la nueva celdilla triclinica pueden formar dominios maclados relacionados por alguno de los elementos de simetría

perdidos en la transición. Así, la macla de la albita tiene como ley el plano de simetría y la macla de la periclina el eje binario.

Un defecto de apilamiento puede producir el mismo efecto (**Fig. 14.5**), pero en este caso representa un maclado primario ya que se desarrolla por un emplazamiento accidental de átomos o grupos de átomos en sitios incorrectos durante el proceso crecimiento. Este defecto de apilamiento se puede producir durante el crecimiento (maclas de crecimiento) o ya desde el núcleo en el proceso de nucleación (maclas de nucleación). Este último es el origen de macla más recientemente conocido, ya en la década de 1980. La **Figura 16.6.2** corresponde a una fotografía de microscopía electrónica de alta resolución de una macla polisintética de crecimiento

Las maclas por deformación se originan como consecuencia de una deformación mecánica. El cristal se ve sometido a un esfuerzo dirigido en una dirección favorable, capaz de inducir el maclado (**Fig. 16.6.1**).

#### **4. Otros tipos de agregados cristalinos**

Las maclas tienen dos direcciones comunes (biáxicos). Son posibles también agregados uniáxicos o triáxicos. El primer caso representa una drusa o el crecimiento sobre una superficie común, que obliga a los cristales a adoptar durante el crecimiento con una orientación con un eje paralelo (**Fig. 16.6.3**). Los agregados triáxicos o agregados paralelos (**Fig. 16.6.4**) son en realidad un solo cristal a nivel de estructura interna.

La agrupación heterogénea más interesante es la epitaxia o el crecimiento orientado de una sustancia sobre otra. En este caso no es necesaria una relación química. Las superficies en contacto han de presentar semejanza estructural con un margen en la diferencia de dimensiones inferior al 15%. La orientación de los parámetros no tiene porqué ser igual (**Figs. 16.7.1, 16.7. 2 y 16.7.3**).

Un concepto relacionado es la topotaxia, en el que una sustancia producida por transformación de otra hereda sus direcciones estructurales.

## Parte 3. Difracción

### **Tema 17. Introducción a la difracción. La ecuación de Bragg. Principales métodos.**

#### **1. Introducción**

Cuando una onda incide sobre una abertura o un obstáculo que impide su propagación, todos los puntos de su plano se convierten en fuentes secundarias de ondas (emiten nuevas ondas), denominadas ondas difractadas. A este fenómeno se le conoce como **difracción**. Se produce cuando la longitud de onda es mayor que las dimensiones del objeto, por tanto, los efectos de la difracción disminuyen hasta hacerse indetectables a medida que el tamaño del objeto aumenta comparado con la longitud de onda.

Las principales diferencias entre los fenómenos de difracción y reflexión son:

- el haz difractado se forma tanto por difusión de los átomos superficiales como por los interiores (mientras que en caso de la reflexión el haz se refleja sólo por la superficie)
- la difracción sólo se produce a determinados ángulos
- sólo una mínima fracción de la onda incidente es difractada

La difracción es un fenómeno común a todas las ondas y que se presenta en numerosos casos. Por ejemplo, es básico para el funcionamiento de los microscopios. La resolución del microscopio depende de la longitud de onda de la radiación. Dicho en otros términos, es imposible obtener información sobre objetos pequeños mediante una sonda cuyas dimensiones son claramente mayores.

La longitud de onda de los rayos X (0.01 a 1 nm) y de los electrones son adecuadas para estudiar la estructura cristalográfica. Sin embargo, en el caso de los rayos X no existen lentes capaces de modificar la trayectoria de los haces de radiación, por lo que no se puede completar la formación de la imagen. La información sobre la organización de la materia suministrada por los rayos X sólo se puede obtener mediante el estudio matemático del fenómeno de la difracción.

Los rayos X se producen cuando un haz de electrones, u otro tipo de radiación de alta energía, choca contra un material. Este proceso tiene lugar en los tubos de rayos X cuando un haz de electrones se acelera suficientemente y choca contra un anticátodo metálico. Los electrones acelerados, al interactuar contra los átomos del anticátodo, provocan la salida de electrones de la capa electrónica más interna. Esto desencadena una serie de transiciones electrónicas desde las capas externas a las internas. La diferencia de energía entre las capas electrónicas se emite en forma de radiación electromagnética, que corresponde a la región del espectro de los rayos X y su energía es característica de cada elemento. La longitud de onda de la radiación,  $\lambda$ , viene dada por:

$$\lambda = c h / \Delta E$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz,  $h$  la constante de Planck y  $\Delta E$  la energía asociada a la transición electrónica.

Puesto que cada elemento emite un espectro de rayos X característico, dependiente de las diferencias de energía entre capas, la identificación y medida de los rayos X producidos al excitar los electrones de los elementos presentes en una sustancia es la base de la mayoría de las técnicas modernas de análisis químico.

## 2. La ecuación de Bragg

Cuando un haz de rayos X interacciona con un electrón, este oscila en respuesta al campo eléctrico periódico de la radiación. Esta oscilación hace que el electrón emita en todas las direcciones rayos X de la misma longitud de onda y frecuencia que el haz primario. El electrón dispersa una pequeña cantidad de la energía dirigida del haz primario, disipando esta energía en todas las direcciones. Si es un átomo el que interacciona con la radiación, todos sus electrones actuarán dispersando el haz de rayos X, por lo que el poder de dispersión de un átomo o ion dependerá de su número de electrones. En primera aproximación, un átomo se puede considerar como una fuente puntual de rayos X.

Si un cristal se irradia con un haz de rayos X, todos los átomos del cristal se comportan como emisores de radiación en todas las direcciones del espacio. De todas las ondas, sólo las que están en fase producen interferencia constructiva y pueden ser detectadas, mientras que el resto de las ondas se anulan unas a otras.

Las direcciones en las que las ondas producen interferencia constructiva se pueden conocer a partir de la geometría de la interferencia de la radiación con una red periódica. Para dos rayos O y O' que interaccionan con una serie de planos (hkl) separados una distancia d, la diferencia de caminos recorridos por los O y O' es BCD:

$$BCD = 2d \sin \theta$$

siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Los dos rayos estarán en fase si la diferencia de caminos es un número entero de longitudes de onda:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Esta ecuación que relaciona la geometría de la estructura del cristal con la geometría de la difracción se denomina **ecuación de Bragg** y es la ecuación básica para la interpretación de los rayos X en cristalografía.

Para identificar más fácilmente las direcciones que satisfacen las condiciones de difracción se utiliza la **esfera de Ewald**, la cual proporciona una solución geométrica de la ecuación de Bragg. Para ello es necesario definir previamente la red recíproca.

La **red recíproca** es una red imaginaria relacionada unívocamente con la red real, conteniendo por tanto toda la información de esta. Sobre esta red recíproca se puede definir también una celdilla (celdilla recíproca) cuyas traslaciones periódicas vienen determinadas por tres ejes recíprocos que forman entre sí unos ángulos recíprocos. Si los ejes y ángulos de la celdilla directa se denominaban con las letras a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , los de la celdilla recíproca se denominan con las mismas letras, añadiéndoles un asterisco:  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ . Existe una relación geométrica definida entre los ejes de la celdilla directa y los de la celdilla recíproca:

$$a^* b^* c^* \left( \frac{1}{V} \right) \quad b^* c^* a^* \left( \frac{1}{V} \right) \quad c^* a^* b^* \left( \frac{1}{V} \right)$$

De acuerdo con las definiciones anteriores, el módulo de  $a^*$  es igual a la inversa del espaciado  $d_{100}$  ( $|a^*| = 1/d_{100}$ ), que  $|b^*| = 1/d_{010}$  y que  $|c^*| = 1/d_{001}$ .

Para construir la red recíproca se escoge un punto cualquiera de la red como origen, O. A partir de este se trazan normales a todos los planos reticulares,  $\sigma_{hkl}$ . A lo largo de las normales se dibujan puntos a distancia igual al recíproco del espacio reticular,  $|\sigma_{hkl}| = 1/d_{hkl}$  a partir del origen de la red correspondientes a cada conjunto de planos (hkl). De esta forma se crea un espacio recíproco en el que los planos se sustituyen por puntos y las distancias se miden en inversos,  $\text{Å}^{-1}$ .

En la esfera de Ewald, el cristal se encuentra centrado y orientado en una esfera de reflexión de radio  $1/\lambda$  y el origen de la red recíproca coincide con el punto de salida de los rayos X de la esfera. Cada vez que un nudo de la red recíproca coincide con la esfera de Ewald se cumple la ley de Bragg y hay difracción:

$$\text{sen}\theta = \frac{1/2 \cdot 1/d_{hkl}}{1/\lambda},$$

Esta expresión es la Ley de Bragg en función de  $\text{sen}\theta$ . Los diferentes métodos utilizados en difracción son las diversas formas de hacer coincidir los puntos de la red recíproca con la esfera de Ewald.

### 3. Principales métodos de difracción

#### 3.1. Cristal único

El modo más simple de difracción es el cristal rotatorio, que consiste en hacer rotar un cristal único en torno a un eje. Al rotar el cristal, los puntos de la red describen circunferencias perpendiculares al eje de rotación, a diferentes alturas dependiendo de sus posiciones en la red recíproca, de manera que los diferentes niveles cristalográficos cortan a la esfera de Ewald según planos paralelos a diferentes alturas.

Si se rodea el cristal con una película fotográfica cilíndrica, los puntos correspondientes al impacto de los rayos X difractados por cada plano cristalográfico dibujan líneas correspondientes a cada uno de los niveles cristalográficos. La distancia entre las diferentes líneas de puntos es proporcional al espaciado reticular entre niveles cristalográficos.

Otros métodos, más complejos, basados en cristal único son los de Weisemberg y precesión.

Los métodos basados en registros fotográficos son lentos y laboriosos, por lo que progresivamente han sido desplazados por sistemas que utilizan contadores, que además permiten una medida mucho más exacta de la intensidad de la onda difractada por cada uno de los planos reticulares.

En un difractómetro de cristal único, un ordenador controla los movimientos del cristal y del contador para hacer coincidir los diversos puntos de la red recíproca con la esfera de Ewald. El contador mide exactamente la intensidad difractada por cada plano reticular, utilizando, al menos, cuatro círculos o ángulos de rotación  $\theta$ ,  $\Omega$ ,  $\phi$  y  $\chi$ .

Los diferentes métodos de cristal único descritos permiten: 1) obtener las relaciones geométricas entre los puntos de la red recíproca y, por tanto conocer la red real, es decir los parámetros de red y el grupo espacial, y 2) medir la intensidad difractada por cada cara (hkl).

La principal limitación de los métodos de cristal único es que sólo son aplicables a materiales de los que se puede obtener un cristal único de más de 100  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2. Polvo cristalino

Existe otra alternativa para hacer coincidir la esfera de Ewald con la red recíproca; es mediante un polvo policristalino formado por múltiples cristalitas orientados al azar en todas las direcciones del espacio. Este caso representa el **método de polvo**. En una preparación existirán siempre algunos cristales orientados de forma correcta. En lugar de un solo haz difractado, se formará un cono de haces difractados correspondientes a todos los cristales que cumplen la ecuación de Bragg. Se producirán diversos conos de difracción correspondientes a los órdenes de difracción de un determinado plano (hkl) que cumple la ecuación de Bragg para un ángulo  $2\theta$ .

El método de polvo es menos potente que los métodos de cristal único para conocer las relaciones geométricas entre puntos de la red recíproca y, por tanto, de la geometría del cristal.

Actualmente, igual que en los métodos de cristal único, se emplea la detección mediante contadores. El contador describe un determinado arco alrededor de la muestra, barriendo el ángulo  $\theta$ . El detector va registrando la intensidad en función del ángulo de difracción. La salida de la señal se registra mediante un sistema gráfico de intensidades frente a ángulo o en ficheros electrónicos. Los picos en el difractograma corresponden a las condiciones de difracción.

Cada sustancia produce un difractograma característico, ya que tiene una estructura y una composición determinada, que da lugar a una serie de espaciados  $d_{hkl}$  propios de cada mineral. Por este motivo, la principal aplicación de los métodos de polvo es el análisis mineralógico de cualquier tipo de material, por fino que sea. Esta información se recoge en una serie de fichas, que actualmente se encuentran en ficheros informatizados.

## Tema 18. Determinación de estructuras. Utilidad de los métodos de difracción en geología. Difractómetro de texturas

### 1. Factores que determinan la intensidad

La intensidad difractada,  $I_{hkl}$ , que es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura,  $F_{hkl}$ , viene modificada por una serie de coeficientes que reflejan factores que afectan a la medida de la intensidad de los Rayos X difractados, de forma que la ecuación que los relaciona viene dada por:

$$I_{hkl} = T \cdot M \cdot l \cdot P \cdot L \cdot A \cdot |F_{hkl}|^2$$

donde T es el Factor de temperatura, P es el de polarización, M el de multiplicidad, L el de Lorenz, l el de longitud de arco y A el de absorción. Algunos de estos factores se describen a continuación:

- *Factor de temperatura (T)*. Este factor es una corrección empírica de la intensidad en función de la temperatura. A mayor temperatura, el error en la medida de la intensidad sube debido al mayor movimiento de los átomos, que no están en posiciones fijas en la estructura (incertidumbre en los valores de u,v,w)
- *Factor de Lorenz (L)*. Es un factor geométrico (depende del tipo de método de difracción). La intensidad integra tanto la altura como el área del pico, por lo que l depende del valor de  $\theta$ , es mayor para valores altos y bajos de  $2\theta$  y baja para valores intermedios.
- *Factor de absorción (A)*. Los Rayos X se debilitan al atravesar un cristal o un polvo cristalino, según la ecuación

$$I = I_0 e^{\left(\frac{-\mu}{\rho}\right) \cdot x \cdot \mu}$$

Donde  $I_0$  es la intensidad incidente, I la transmitida, y el exponente tiene en cuenta el espesor de la muestra y su coeficiente de absorción (dependiente de la densidad).

### 2. Determinación de estructuras

Anteriormente se ha indicado que cuando los rayos X interactúan con un sólido, cada uno de los átomos o iones se convierte en una fuente de rayos X. Cada uno de estos átomos difracta los rayos X con una intensidad distinta, dependiente del número de electrones, lo que se expresa mediante el factor atómico,  $f_a$ .

Por otra parte, el conjunto de los átomos de la estructura difracta ondas de diferente intensidad en diferente situación de fase. Para sumarlas se tratan como vectores, mediante números imaginarios. El módulo del vector representa la intensidad de la onda y su dirección la fase. La suma de las diferentes componentes del factor atómico ( $f_a$ ) teniendo en cuenta su fase, extendida a todos los átomos del cristal es el **factor de estructura**  $F_{hkl}$ , y permite conocer la intensidad difractada por cada cara (hkl), según las coordenadas de cada átomo (uvw):

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_a e^{2\pi(hu+kv+lw)}$$

La función inversa del factor de estructura, su transformada de Fourier, permite conocer la densidad electrónica ( $\rho$ ) en cada punto ( $xyz$ ) de la celdilla en función de los factores de estructura ( $F_{hkl}$ ) de cada cara, en definitiva de las intensidades difractadas:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi(hx+ky+lz)}$$

A partir de los mapas de densidad electrónica se conocen las posiciones de los átomos en la estructura.

Como se ha presentado en el primer apartado del tema, la intensidad difractada es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

En un experimento de difracción se mide  $I_{hkl}$  y por tanto se determinan solo el valor del módulo de  $F_{hkl}$  pero no se puede determinar su fase. Esto se conoce como el **problema de las fases**. Se resuelve mediante potentes métodos estadísticos que permiten obtener una estructura aproximada (es decir,  $\rho(xyz)$ ) a partir de las  $I_{hkl}$ . Estos métodos resuelven la estructura mediante aproximaciones sucesivas. El factor de acuerdo, R, cuantifica el acuerdo existente entre la estructura verdadera y la aproximación conseguida en un momento dado:

$$R = \frac{\sum |\Delta|}{\sum F_0}$$

siendo  $\Delta$  la diferencia entre el factor de estructura observado en el experimento de difracción,  $F_0$ , y el calculado para la estructura aproximada,  $F_c$ . Cuando se alcanza un factor de acuerdo de 0.1 o inferior las posiciones atómicas calculadas son esencialmente correctas y faltan sólo ajustes de detalle de las coordenadas y densidades electrónicas, lo que se conoce como **refinamiento estructural**.

### 3. Condiciones de anulación de los factores de estructura: Extinciones sistemáticas

Veamos cómo se calculan y qué valores tienen  $F_{hkl}$  de las celdillas elementales P y C

Recordemos que  $e^{n\pi i} = -1$  si  $n = \text{impar}$  y  $e^{n\pi i} = 1$  si  $n = \text{par}$

- *Cálculo del Factor de estructura de una red P.*

El caso más simple sería una estructura con un átomo en un punto de coordenadas (0,0,0).

$$F_{hkl} = f_a e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} = f_a e^{2\pi i(0)} = f_a; |F_{hkl}|^2 = f_a^2$$

Por tanto,  $I = F_{hkl}^2$ , es independiente de  $h, k, l$  y tiene el mismo valor para todas las reflexiones.

- *Cálculo del Factor de estructura de una red C.*

Consideramos de nuevo un átomo situado en una posición de coordenadas fraccionarias (0,0,0); en este caso, por el tipo de centrado de la celdilla, existiría necesariamente otro átomo de la misma naturaleza en una posición (1/2,1/2,0).

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_a e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_a e^{2\pi i(h \cdot 1/2 + k \cdot 1/2 + l \cdot 0)} = f_a e^{2\pi i(0)} + f_a e^{2\pi i(h/2 + k/2)} = \\ &= f_a + f_a e^{\pi i(h+k)} = f_a(1 + e^{\pi i(h+k)}) \end{aligned}$$

Si h y k son ambos pares o ambos impares, h+k sería par, luego  $e^{\pi i (h+k)} = 1$ ,  $F_{hkl} = f_a (1+1) = 2f_a$ ; por tanto,  $I = F_{hkl}^2 = 4f_a^2$ . Si h y k son uno par y otro impar, h+k sería impar, luego  $e^{\pi i (h+k)} = -1$ ,  $F_{hkl} = f_a (1-1) = 0$ ; por tanto,  $I = F_{hkl}^2 = 0$ . Vemos que el valor de I no influye en la intensidad; así las reflexiones 111, 112, 113, 021, 022, 023...etc. tendrán todas el mismo valor de  $F_{hkl} = 2f_a(h+k)$  para (h+k) = par y  $F_{hkl} = 0$ , para (h+k) = impar. Las reflexiones 011, 012, 101, 102, 210, etc. tendrán  $F_{hkl} = 0$ , es decir, no se producirá reflexión y son, por tanto, **extinciones sistemáticas** de la red.

- *Eje helicoidal.*

Los ejes helicoidales son también responsables de huellas claras en el espectro de difracción, en el sentido de extinguir sistemáticamente determinados puntos recíprocos (es decir, anular ciertas intensidades). Un eje binario helicoidal paralelo a c hace que por cada átomo de coordenadas (x, y, z) haya otro idéntico en la posición  $(-x, -y, \frac{1}{2} + z)$ . Para un átomo en un punto con coordenadas (0,0,0), el factor de estructura de la pareja sería:

$$F_{hkl} = f_a e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + f_a e^{2\pi i (-hx-ky+l[(1/2)+z])} = f_a (e^{2\pi i (h0+k0+l0)} + e^{2\pi i (-h0-k0+l(1/2)+l0)}) = f_a (1 + e^{\pi i l})$$

Lo cual implica que para reflexiones del tipo 00l el factor de estructura se anula ( $F_{hkl} = 0$ ) si l es impar. Generalizando, y dependiendo del tipo de eje helicoidal, y de su dirección, nos podemos encontrar con diferentes extinciones sistemáticas que, observadas en la práctica, nos indican la existencia de este tipo de operaciones de simetría en el cristal. Así,

Eje helicoidal binario paralelo a	Reflexiones existentes
a	h00 h= par
b	0k0 k= par
c	00l l= par

- *Plano de deslizamiento.*

Los planos de deslizamiento son igualmente responsables de extinciones sistemáticas. Un plano de deslizamiento perpendicular a c y con traslación a/2 hace que por cada átomo de coordenadas (x, y, z) haya otro idéntico en la posición  $(x+1/2, y, -z)$ . El factor de estructura de una pareja (0,0,0) y (1/2,0,0) sería:

$$F_{hkl} = f_a e^{2\pi i (hx+ky+lz)} + f_a e^{2\pi i (h(x+1/2)+ky-lz)} = f_a (e^{2\pi i (h0+k0+l0)} + e^{2\pi i (h/2+k0-l0)}) = f_a (1 + e^{\pi i h})$$

Lo cual implica que para reflexiones del tipo hk0 el factor de estructura se anula ( $F_{hkl} = 0$ ) si h es impar.

En definitiva, tras el estudio de la posible existencia de reglas de extinción sistemática, se puede concluir la presencia de elementos de simetría del tipo reseñado: ejes helicoidales y planos de deslizamiento, y en su caso, la existencia de redes centradas (no-primitivas), lo que hace posible la determinación del Grupo Espacial del cristal.

## 4. Análisis estructural a partir de difractogramas de polvo: Método Rietveld

Aunque el método más adecuado para llevar a cabo determinaciones estructurales es el de cristal único, existen materiales, que por su propia naturaleza, no ofrecen cristales únicos de la suficiente calidad o del suficiente tamaño. En tales casos la única alternativa en difracción de rayos X es trabajar con un polvo. El método de Rietveld es una técnica de refinamiento (es decir, necesita de una estructura de partida) que tiene la capacidad de determinar con

mayor precisión los parámetros estructurales de la muestra, a partir del cálculo de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste posible entre ambos. El patrón de difracción calculado o teórico se basa en un modelo que incluye aspectos:

- *estructurales* (grupo espacial, posiciones atómicas, factores térmicos, etc)
- *microestructurales* (tamaño de cristal, microdeformaciones, etc)
- *instrumentales* (anchura instrumental del pico de difracción a mitad de altura, anchura de las rendijas utilizadas en el difractómetro, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.).

A partir de este patrón, se calculan unas intensidades teóricas de difracción, incluyendo el fondo. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina *residuo* ( $S_y$ ) y se calcula por la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2$$

donde  $y_{i(obs)}$  son las intensidades medidas,  $y_{i(calc)}$  las intensidades calculadas y  $W_i$  es el peso respectivo dado a esas intensidades. Este método permite simular también patrones de difracción de mezclas minerales en distintas proporciones, de ahí su interés para el análisis cuantitativo.

## 5. Utilidad del análisis estructural en mineralogía

La determinación de estructuras, normalmente, se hace a partir de datos obtenidos por métodos de cristal único. Actualmente las estructuras de la mayoría de los minerales se conocen y se encuentran descritas en los textos de mineralogía. Nuevas determinaciones se limitan a minerales muy raros y minoritarios. El análisis estructural por difracción de rayos X aporta información particular sobre la composición química de cada hueco estructural, que generalmente no se puede obtener mediante un análisis químico convencional o por microsonda electrónica. Son ejemplos la distribución de un elemento entre huecos, por ej.  $Al^{IV}/Al^{VI}$ , las diferencias en la relación Fe/Mg entre los diversos huecos octaédricos M1/M2, la proporción  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , el contenido en elementos ligeros (Li, H) o la proporción entre enlace iónico y covalente para un determinado hueco de la estructura.

Por tanto, los estudios estructurales de minerales en la actualidad parten de su estructura, ya conocida, se limitan a la fase del refinamiento estructural y buscan encontrar las pequeñas diferencias existentes entre diversos ejemplares de un mismo mineral, para deducir de ellas sus condiciones geológicas de formación. Un ejemplo clásico de esto es la geotermometría de intercambio intracristalino en piroxenos. Hay dos tipos de huecos octaédricos: M1, M2, que suelen estar ocupados por  $Fe^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . El hierro prefiere el hueco M2 (ya que es un hueco más grande y deformado). Puesto que el orden en la estructura aumenta conforme disminuye la temperatura (ver tema 12), podemos relacionar el grado de orden entre los huecos M1 y M2 con su temperatura de formación. Otro ejemplo clásico de relación orden / temperatura, ya presentado en el tema 12, lo ofrecen los feldespatos K.

## 6. Texturas cristalográficas

La mayoría de los sólidos naturales o artificiales (rocas, cerámicos, aleaciones metálicas o polímeros) están formados por multitud de cristalitos de diferente tamaño, forma y con diferente orientación. La textura cristalográfica de un sólido describe la orientación espacial tridimensional de los distintos granos individuales que lo componen. Una muestra en la cual

estas orientaciones son completamente al azar se dice que no tiene textura. En muchos casos, los granos no están dispuestos en el material de forma aleatoria, sino que aparecen orientados según determinadas orientaciones. Esto se conoce con el nombre de *orientación preferencial o textura cristalográfica*.

En una roca se puede dar por numerosos motivos, como esfuerzos tectónicos durante el metamorfismo, direcciones de flujo en una roca volcánica u orientación preferencial durante la sedimentación. Su estudio puede ser fundamental para conocer tales fenómenos.

### 6.1. Figuras de polos

Con el objeto de entender cómo se forman las texturas cristalográficas y cómo influyen en las propiedades de los materiales cristalinos, es necesario tener un método para representarlas o caracterizarlas. Se representan gráficamente utilizando dos importantes herramientas: la *figura de polos*, basada en la proyección estereográfica y la *Función de Distribución de la Orientación* (ODF, por sus siglas en inglés), que se basa en los tres ángulos de Euler de rotación requeridos para co-orientar una celdilla unidad utilizando un sistema de coordenadas de referencia.

Para materiales policristalinos, se puede representar un conjunto de polos de cada grano individual para generar la figura de polos del material. Si los granos no tienen una orientación preferencial, los polos de cada uno de los granos aparecerían distribuidos de forma aleatoria por toda la figura de polos. En el caso de que el material presente una orientación preferencial o textura cristalográfica, los polos estarán concentrados en ciertas áreas de la figura de polos.

Tal orientación obtenida mediante el microscopio óptico es lenta, tediosa y limitada por el tamaño de los granos. La difracción de rayos X se puede usar para determinar texturas, ya que éstas crean variaciones sistemáticas en las intensidades de los picos de difracción en función de su orientación. Estas variaciones pueden ser analizadas cualitativamente usando patrones de difracción lineales. También se pueden construir figuras de polos a partir de la intensidad de una determinada reflexión en función de la inclinación y rotación de la muestra, que permiten cuantificar la textura de la muestra.

Se han utilizado diversos métodos para obtener esta información cuantitativa, bien expresada como figuras de polos o como un parámetro que cuantifique el grado de orientación de una fase cristalina en la muestra estudiada. El difractómetro de texturas fija un determinado ángulo de Bragg  $2\theta$  y mediante varios círculos orienta la muestra en todas las direcciones del espacio, registrando las diferentes intensidades producidas por la proporción de cristales orientados según cada dirección. La herramienta XRD2DScan, de reciente desarrollo, es un software que utiliza un difractómetro dotado de detector areal para registrar un arco amplio del cono de difracción, en lugar del único punto de corte de la trayectoria del detector puntual con el cono de difracción. De esta forma se pueden medir de manera instantánea las diferencias de intensidad a lo largo del arco producidas por la diferente orientación de los cristales de la muestra, así como registrar los diferentes conos de difracción de forma simultánea.

### 6.2. Control de la textura cristalográfica sobre las propiedades de materiales policristalinos

Si un material cristalino presenta anisotropía en sus propiedades físicas debido a su estructura cristalográfica, una textura regular en la que los cristalitas de este material tengan la misma orientación preferencial da lugar a un material policristalino con la misma anisotropía que el monocristal, sería el caso típico de una pizarra, que reproduce el modelo de la anisotropía de los filosilicatos que contiene. Si, en cambio, presenta una textura en la que todas las orientaciones aparecen con la misma probabilidad, el material policristalino se comporta como isótropo.

Produciendo sistemáticamente distintas texturas en los materiales cristalinos, las propiedades anisotrópicas de un material policristalino pueden ser modificadas entre los dos casos límites anteriormente descritos y por tanto pueden ser adaptadas dependiendo del

uso del mismo. Los principales procesos, tanto naturales como artificiales que modifican la textura de los materiales policristalinos incluyen procesos de deformación, recristalización, transformación de fases, síntesis de capas mediante plasma, láser o haz iónico y crecimiento epitaxial.

## Parte 4. Cristalofísica

### Tema 19. Propiedades físicas de los minerales

#### 1. Isotropía y anisotropía

Las propiedades físicas de un cristal se derivan de su estructura, su composición y la naturaleza y abundancia de cualquier defecto estructural. Determinadas propiedades físicas pueden dar valor económico a una sustancia. Además, las propiedades de un material permiten su identificación.

Las propiedades físicas de los cristales pueden ser de dos tipos:

- No direccionales: Carecen de sentido de la dirección. Entre los ejemplos se encuentran la temperatura, la densidad, el sabor o el olor.
- Direccionales: Las propiedades direccionales se miden a lo largo de determinadas direcciones del cristal. Si su valor cambia con la dirección de la medida, el cristal es anisótropo respecto a esa propiedad direccional; si no, el cristal es isótropo. Un cristal isótropo para unas propiedades puede ser anisótropo para otras. Las propiedades direccionales se representan mediante vectores.

Como se desarrollara en un tema sucesivo, existe una relación entre simetría e isotropía, de forma que los cristales más simétricos tienden lógicamente a producir un comportamiento más isótropo de las propiedades físicas.

#### 2. Propiedades no direccionales

De las diferentes propiedades no direccionales la única que presenta un mayor interés en mineralogía es la densidad. La densidad se define como la masa por unidad de volumen,

$$\rho = m / V$$

siendo  $\rho$ ,  $m$  y  $V$  la densidad, la masa y el volumen, respectivamente, de un fragmento de un mineral. Cuando la temperatura aumenta un mineral usualmente se expande, mientras que su masa permanece constante, y por tanto la densidad disminuye con la temperatura. Por otra parte, la densidad aumenta ligeramente con la presión. En cada caso concreto hay que indicar la temperatura y presión a las que se ha realizado la medida de densidad.

El peso específico de una sustancia,  $G$ , es el peso de una sustancia dividido por el peso del mismo volumen de agua. No tiene por tanto unidades.

Existen numerosos métodos de medida del peso específico o de la densidad, la mayoría de ellos basados en el principio de Arquímedes. Depende de si se dispone de un cristal suficientemente grande, sin poros o inclusiones de material extraño, o si sólo se dispone de un fragmento o de polvo. Un fragmento se puede pesar en el aire (1) y después inmerso en agua (2), obteniéndose los pesos  $m_1$  y  $m_2$ . La diferencia de peso equivale al peso del volumen de agua desplazado. Por tanto, el peso específico del cristal será:

$$G = m_1 / (m_1 - m_2)$$

Cuando sólo se dispone de granos muy pequeños se puede medir el peso específico mediante un picnómetro (**Fig. 18.1**). El procedimiento incluye pesar la muestra (1), pesar el picnómetro lleno de agua (2) y pesar el picnómetro con la muestra y lleno de agua (3). El peso específico se calcula:

$$G = m_1 / [(m_1 + m_2) - m_3]$$

El método de suspensión permite medir la densidad de una sustancia de la que se dispone simplemente de un grano pequeño por comparación. El grano se suspende en líquidos de densidad conocida hasta que se consigue un líquido en el que el grano ni flota ni se hunde. En ese momento la densidad de ambos materiales coincide.

En aquellos minerales que pertenecen a series de solución sólida la densidad no varía exactamente de forma lineal con la composición. A menudo la densidad de una sustancia permite su identificación. La variación de la densidad de los minerales es una propiedad de gran interés para su reconocimiento, ya que permite identificar y separar mezclas de minerales empleando líquidos de densidad intermedia entre la densidad de los cristales a separar.

Uno de los factores que afecta a la densidad es el índice de empaquetamiento, P.I. Este se define como el cociente entre el volumen ocupado por los iones o los átomos y el volumen de la celdilla, multiplicado por 10:

$$P.I. = 10 \times V_i/V_c$$

Las propiedades sensoriales como sabor y olor son más propiamente químicas que físicas. La mayoría de los minerales y cristales inorgánicos están unidos por enlaces suficientemente fuertes para que no presenten ningún olor.

### 3. Propiedades direccionales

Las propiedades direccionales necesitan ser definidas de acuerdo con la dirección en la que actúan, junto al valor de su módulo. Normalmente son magnitudes vectoriales o tensoriales.

Existen dos tipos de propiedades direccionales: las centrosimétricas y las no centrosimétricas. Una propiedad centrosimétrica por su propia naturaleza no permite distinguir entre una dirección  $[uvw]$  y la dirección opuesta  $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$  (**Fig. 18.3**). Un ejemplo de propiedad centrosimétrica es la expansión térmica de un cristal. Una propiedad centrosimétrica dota de centro de simetría aparente al cristal, incluso si no lo tiene. Así un cristal responde a la expansión térmica como clase  $\bar{1}$ , aunque sea clase 1. Las propiedades centrosimétricas sólo permiten distinguir los 11 grupos de Laue. Cada grupo de Laue contiene una clase cristalina centrosimétrica además de aquellas clases equivalentes por adición de un centro de simetría. Por este motivo son muy importantes las propiedades no centrosimétricas.

Si se trazan vectores hacia el exterior desde un centro común en el cristal, de manera que la longitud de los vectores es proporcional a la magnitud de la propiedad dependiente de la dirección, la envolvente de los extremos de los vectores define una superficie tridimensional (elipsoide) cuyo grupo puntual, de acuerdo con el principio de Neumann, incluye los elementos de simetría presentes en el grupo puntual del cristal. Dicho de otra manera, la simetría observada de una propiedad es igual que la de la clase de simetría del cristal o es el resultado de añadirle elementos de simetría (supergrupo de simetría).

### 4. Propiedades discontinuas

Las propiedades discontinuas son particularmente importantes en el reconocimiento de los minerales.

Cuando un cristal se golpea o se muele puede romperse mediante:.

-*Fractura*. Se rompe a lo largo de una superficie irregular o curva. Puede ser:

- Concoide (en el vidrio, por ejemplo)

- Irregular
- Astillosa

La superficie de fractura no presenta ninguna relación angular bien definida con los ejes cristalográficos.

*-Exfoliación.* La mayoría de las estructuras presentan planos que pasan a través de enlaces más débiles. El cristal se rompe más fácilmente a través de dichas superficies, que se denominan planos de exfoliación. En la **Figura 18.4.1** se esquematiza la estructura de los piroxenos. Las líneas punteadas corresponden a las superficies a través de los enlaces más débiles. Las líneas continuas representan las direcciones macroscópicas de tales superficies que corresponden a los planos (110) y  $(1\bar{1}0)$ . Como consecuencia, los piroxenos se rompen siempre según prismas {110}. En el caso de las micas, las superficies de enlaces más débiles y por tanto los planos de exfoliación, son los planos basales (001).

Los planos de exfoliación son siempre paralelos a planos cristalinos, frecuentemente aquellos que tiene índices de Miller sencillos. Si un cristal presenta exfoliación paralela a una cara, todos los planos de la forma cristalina correspondiente presentan exfoliación de igual calidad. Por ejemplo, la galena exfolia en cubos {100}. La forma de exfoliación no es necesariamente la que el cristal adopta en el crecimiento. La fluorita,  $\text{CaF}_2$ , usualmente crece en cubos {100}; sin embargo la exfoliación suele ser paralela a las caras del octaedro, {111}.

Por otra parte, todos los planos paralelos tienen la misma probabilidad de actuar como superficies de ruptura, generando un aspecto típico de cristales exfoliados. En la **Figura 18.4.2** se muestra un cristal que exfolia según tres planos perpendiculares de igual calidad y otro en el que los planos son de diferente calidad. Los planos que desarrollan mayor área corresponden con los de mayor calidad.

La exfoliación se define mediante los índices del plano de exfoliación (hkl) y la calidad, que puede ser perfecta, buena, perceptible o imperceptible.

La **Figura 18.5** presenta un ejemplo característico de exfoliación tal y como se observa al microscopio óptico, las líneas paralelas, producidas por la exfoliación de anfíboles, dispuestas a  $120^\circ$ .

*Partición.* Ocasionalmente ciertos especímenes de una sustancia cristalina se pueden fracturar a lo largo de un plano (hkl) concreto, mientras que habitualmente no lo hacen. Esto ocurre frecuentemente en especímenes que están maclados polisintéticamente y los planos de composición constituyen los planos débiles a lo largo de los que puede producirse la fractura. La partición es una ruptura según planos paralelos, que es indistinguible, en su aspecto, de la exfoliación, pero que tiene distintos orígenes.

*Tenacidad.* La tenacidad describe la reacción de un material a los esfuerzos mecánicos, como molienda, plegamiento, corte, etc.

- Frágil: se rompe o desmenuza fácilmente cuando se golpea o muele (pirita)
- Maleable: al golpearlo se puede laminar (oro).
- Sécil: se corta fácilmente con el cuchillo.
- Dúctil: se estira en hilos.
- Elástico: recupera su posición original cuando se suelta.
- Flexible: puede permanecer doblado incluso después de eliminar la presión.

*Dureza.* Es una propiedad compleja que incluye diversos tipos de procesos mecánicos (plásticos, frágiles, etc.). La dureza de Mohs expresa la capacidad de un mineral para rayar o pulir a otro. Es una escala cualitativa representada por diversos minerales:

1. Talco
2. Yeso
3. Calcita
4. Fluorita
5. Apatito

6. Ortosa      7. Cuarzo      8. Topacio      9. Corindón      10. Diamante

Algunas medidas prácticas son la uña (2.5), la navaja (acero 5.5) o el vidrio (6.5).

La dureza de indentación es la resistencia de un material a ser marcado por una presión puntual. Según el tipo de punta utilizado recibe diversos nombres correspondientes a los autores que los propusieron (**Fig. 18.6.1**). La dureza de indentación es más cuantitativa que la dureza de Mohs, pero requiere mayor preparación de la muestra. En la **Figura 18.6.2** se representa de forma cuantitativa la escala de Mohs, mostrando cómo no es una escala exactamente lineal.

La dureza es además una propiedad anisótropa, pudiendo variar según la dirección, es decir la cara sobre la que se aplica y la dirección dentro de dicha cara. La dureza depende de la estructura y del quimismo y en series de solución sólida varía con la composición, por lo que puede constituir una herramienta identificativa.

## Tema 20. Tensores y propiedades tensoriales. Propiedades eléctricas y magnéticas.

### 1. Concepto de tensor y propiedades tensoriales: Conductividad eléctrica

Las propiedades físicas representan la respuesta de un cristal a un estímulo físico. Este estímulo puede ser una cantidad que se puede describir mediante:

- Un escalar: una magnitud simplemente,
- Un vector: una magnitud y una dirección,
- Un tensor, cuya naturaleza es más compleja y se puede aclarar a partir de la descripción de la conductividad eléctrica.

Sea  $\mathbf{E}$  un vector cuya dirección y longitud indican la dirección y magnitud del campo eléctrico causado por el flujo de corriente desde un punto  $O$  en el cristal (**Fig. 26.1**). Sean  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  sus componentes perpendiculares a lo largo de los ejes desde  $O$  y que pueden representar a  $\mathbf{E}$ . La cantidad de electricidad producida por cada una de las componentes no sólo dependen de  $\mathbf{E}$ , sino también de la conductividad,  $\sigma$ . En cristales isótropos  $\sigma$  tiene el mismo valor en todas las direcciones (se representa mediante un escalar), pero en cristales anisótropos  $\sigma$  depende de la dirección, como consecuencia de las diferencias estructurales.

Un campo eléctrico suficientemente fuerte  $\mathbf{E}_1$  aplicado a lo largo del eje  $x_1$  en un medio anisótropo produce una corriente  $\mathbf{I}_{E_1}$ , cuya dirección no tiene necesariamente que coincidir con  $\mathbf{E}_1$ , ya que el medio es anisótropo.  $\mathbf{I}_{E_1}$  se puede describir, a su vez, mediante tres componentes  $I_{11}$ ,  $I_{21}$  e  $I_{31}$  a lo largo de los ejes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  (**Fig. 26.1c**). Sea  $I_{re}$  la intensidad de corriente según el eje  $r$  producida por la componente  $e$  del estímulo.  $I_{re}$  dependerá tanto del estímulo que la produce  $\mathbf{E}_e$  como del material ( $\sigma_{re}$ ). Ahora se pueden definir las conductividades cristalinas para corrientes producidas a lo largo de los ejes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  por el estímulo  $\mathbf{E}_1$  aplicado a lo largo de  $x_1$ , esto es la conductividad  $\sigma_{11}$  a lo largo de  $x_1$ ,  $\sigma_{21}$  a lo largo de  $x_2$  y  $\sigma_{31}$  a lo largo del  $x_3$ , mediante las siguientes ecuaciones aplicables a cada una de las componentes del campo eléctrico:

$$\begin{array}{l|l|l} I_{11} = \sigma_{11} \mathbf{E}_1 & I_{12} = \sigma_{12} \mathbf{E}_2 & I_{13} = \sigma_{13} \mathbf{E}_3 \\ I_{21} = \sigma_{21} \mathbf{E}_1 & I_{22} = \sigma_{22} \mathbf{E}_2 & I_{23} = \sigma_{23} \mathbf{E}_3 \\ I_{31} = \sigma_{31} \mathbf{E}_1 & I_{32} = \sigma_{32} \mathbf{E}_2 & I_{33} = \sigma_{33} \mathbf{E}_3 \end{array}$$

El campo eléctrico  $\mathbf{E}$  aplicado en una dirección diferente de cada uno de los ejes produce una corriente eléctrica  $\mathbf{I}$ , cuyas componentes a lo largo de los ejes son  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ :

$$\begin{aligned} I_1 &= I_{11} + I_{12} + I_{13} = \sigma_{11} \mathbf{E}_1 + \sigma_{12} \mathbf{E}_2 + \sigma_{13} \mathbf{E}_3 \\ I_2 &= I_{21} + I_{22} + I_{23} = \sigma_{21} \mathbf{E}_1 + \sigma_{22} \mathbf{E}_2 + \sigma_{23} \mathbf{E}_3 \\ I_3 &= I_{31} + I_{32} + I_{33} = \sigma_{31} \mathbf{E}_1 + \sigma_{32} \mathbf{E}_2 + \sigma_{33} \mathbf{E}_3 \end{aligned}$$

De este modo se necesitan 9 componentes de la conductividad para describir el comportamiento del cristal anisótropo, para así poder determinar la magnitud y la dirección de la corriente  $\mathbf{I}$  resultante de aplicar el campo eléctrico  $\mathbf{E}$ . La conductividad eléctrica del cristal anisótropo es una propiedad tensorial que se describe mediante un tensor, en este caso de segundo orden. Las ecuaciones anteriores que establecen la relación matemática entre la intensidad, la conductividad y el campo eléctrico se puede expresar de manera más sintética en forma matricial:

Respuesta	Tensor	Estímulo
Vector <b>I</b>	T(1)	Vector <b>E</b>

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

Las matrices columna representan el vector respuesta **I** y el vector estímulo **E**, que corresponden a tensores de primer orden ya que contienen  $3^1$  componentes. Todas las propiedades físicas que se pueden representar mediante vectores se representan convenientemente mediante tensores de primer orden. De la misma manera, un escalar como es la temperatura, que carece de dirección, se puede representar por un escalar o, lo que es lo mismo, un tensor de orden cero, con  $3^0$  componentes.

Finalmente pues, todas las magnitudes físicas se pueden representar mediante tensores de diferente orden. El orden de la propiedad es igual al orden del estímulo más el orden de la respuesta. Por ejemplo, en el caso de la conductividad es  $3^1 \times 3^1 = 3^2 = 9$  (orden  $1 + 1 = 2$ ). Algunos casos concretos de tal relación entre los órdenes tensoriales son:

Vector x Vector = Tensor orden 2	$3^1 \times 3^1 = 3^2 = 9$
Vector x Escalar = Vector	$3^1 \times 3^0 = 3^1 = 3$
Tensor orden 2 x Tensor orden 2 = Tensor orden 4 (máximo)	$3^2 \times 3^2 = 3^4 = 81$

Esta relación es simplemente una consecuencia de la propiedad matemática según la cual para multiplicar potencias de la misma base se suman sus exponentes.

## 2. Influencia de la simetría

Ciertos componentes de un tensor pueden igualarse o anularse si los ejes de referencia  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  se eligen de forma coherente con los ejes del sistema o están situados sobre planos de simetría. Los ejes así seleccionados se denominan ejes principales. En la **Figura 26.3** se comparan las direcciones de la corriente  $I_{E1}$  resultante de aplicar un campo eléctrico  $E_1$  a lo largo del eje  $x_1$ :

- En A,  $x_1$  no es ningún eje principal.
- En B,  $x_1$  coincide con un eje de simetría binario; si el campo  $E_1$  produjera una corriente  $I_{E1}'$  en una dirección diferente de  $x_1$ , se produciría, como consecuencia de la simetría estructural, otra corriente  $I_{E1}''$  relacionadas ambas por una rotación de  $180^\circ$ . Cuando una componente del estímulo coincide con un eje de simetría, la respuesta coincide también con él.
- En C,  $x_1$  está en un plano de simetría por lo que si  $E_1$  produjera una corriente  $I_{E1}'$  fuera del plano de simetría, debería producirse también otra corriente  $I_{E1}''$ ; la composición de ambas,  $I_{E1}$ , debe de estar consecuentemente situada en el plano de simetría. Cuando el estímulo coincide con un plano de simetría la respuesta está contenida en el plano.

En el sistema triclinico no existen ejes ni planos de simetría, por lo que no cabe ninguna simplificación. Ninguna de las 9 componentes del tensor es nula.

Se pueden analizar las restricciones impuestas a la conductividad en los cristales monoclinicos si los ejes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  coinciden con los ejes o planos de simetría. La conductividad eléctrica es centrosimétrica, por lo que todos los cristales monoclinicos se comportan para esta propiedad según la clase de Laue 2/m. El eje  $x_3$  debe coincidir con el eje binario y los ejes  $x_1$  y  $x_2$  se situarán sobre el plano de simetría. Aplicando un campo eléctrico  $E_3$  a lo largo de  $x_3$  produce una corriente  $I_{E3}$ , que, debido al eje binario, se sitúa a lo largo de  $x_3$ , sus componentes  $I_{13}$  e  $I_{23}$  son, consecuentemente, cero (**Fig. 26.4A**). Por otra

parte, un campo  $\mathbf{E}_2$  aplicado según  $x_2$  produce una corriente  $\mathbf{I}_{E2}$  confinada en el plano de simetría, con una componente perpendicular al plano nula (**Fig. 26.4B**). De la misma forma se comporta un campo  $\mathbf{E}_1$  aplicado según  $x_1$ . Por lo tanto, el tensor conductividad que relaciona  $\mathbf{I}$  con  $\mathbf{E}$  adquiere para el sistema monoclinico la forma siguiente:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Para una propiedad centrosimétrica los cristales rómbicos pertenecen a la clase de Laue  $2/m\ 2/m\ 2/m$ . Si los ejes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  se hacen coincidir con los ejes binarios, por los mismos motivos que se han razonado en los cristales monoclinicos, las componentes  $I_{12}$  e  $I_{21}$  de la corriente son nulas. El tensor conductividad toma la forma siguiente:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Para los grupos de Laue  $4/m$ ,  $6/m$  y  $\bar{3}$ , si  $x_3$  coincide con el eje de simetría se puede demostrar que el tensor conductividad adopta la forma:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ -\sigma_{12} & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

En el caso de los grupos de Laue  $4/m\ 2/m\ 2/m$ ,  $6/m\ 2/m\ 2/m$  y  $\bar{3}2/m$ , si  $x_3$  se elige coincidente con el eje  $4$ ,  $6$  o  $\bar{3}$  y  $x_1$  y  $x_2$  son ejes binarios o binarios de inversión, las componentes  $I_{11}$  e  $I_{22}$  son iguales, por estar relacionadas por eje principal y el tensor de conductividad es:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Para los grupos de Laue  $2/m\ \bar{3}$  y  $4/m\ \bar{3}2/m$  del sistema cúbico el cristal es isótropo y por propiedades de simetría las tres componentes de la corriente a lo largo de los ejes son iguales y las restantes son nulas:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{11} \end{bmatrix}$$

Se puede observar que la simetría evoluciona desde el sistema triclinico al cúbico reduciendo la anisotropía, lo que afecta a las propiedades tensoriales. Todas las propiedades tensoriales de segundo orden reciben un tratamiento matemático similar al desarrollado para la conductividad eléctrica. Existen diferencias sólo en las propiedades que relacionan dichos tensores y en el carácter centrosimétrico o no. Por otra parte se pueden proponer esquemas matemáticos similares, aunque lógicamente más complejos, para los tensores de tercer y cuarto orden.

### 3. Otras propiedades eléctricas

Se denominan clases polares aquellos grupos puntuales cuya simetría tolera la existencia de vectores que, al sumarse sus simétricos, la resultante es no nula (**Fig. 26.5**). Las direcciones de dichos vectores se denominan direcciones polares. Esta situación es posible sólo en 10 de los 21 grupos puntuales, que no son centrosimétricos.

Un grupo puntual como el 222 provocaría la aparición de vectores simétricos cuya suma es nula al describir propiedades desarrolladas internamente en el cristal en respuesta a estímulos no dirigidos, como la temperatura (**Fig. 26.5**). Algunos cristales reaccionan a un cambio en su temperatura produciendo un campo eléctrico. Esta propiedad se denomina piroelectricidad. Sólo es posible en clases polares. La propiedad que relaciona el cambio de temperatura (escalar, orden 0) con el campo eléctrico (vectorial, orden 1) que este produce se denomina piroelectricidad (vector, orden  $1+0=1$ ). El campo eléctrico desarrollado aparece sólo en direcciones cristalográficas definidas (polares).

De forma similar una deformación mecánica puede producir la aparición de un campo eléctrico o viceversa, propiedad denominada piezoelectricidad. El efecto campo eléctrico (orden 1) se relaciona a partir del estímulo deformación (orden 2) mediante el tensor de piezoelectricidad [orden  $1+2=3$ , 27 ( $3 \times 9$ ) componentes]. Se puede demostrar que en todas las clases centrosimétricas y en la 432 las 27 componentes del tensor son nulas, por lo que la piezoelectricidad sólo aparece en direcciones concretas de clases no centrosimétricas.

La piroelectricidad y la piezoelectricidad tienen interés cristalográfico, ya que son de las pocas propiedades capaces de distinguir entre cristales centrosimétricos y no centrosimétricos. Además la piezoelectricidad tiene aplicaciones tecnológicas, como los cristales de cuarzo. La piezoelectricidad, al relacionar deformaciones mecánicas con campos eléctricos, permite transformar la vibración asociada a un sonido en una corriente alterna, tratar esta mediante circuitos eléctricos y transformarla nuevamente en sonidos convenientemente tratados y amplificados.

### 4. Propiedades magnéticas

Una partícula cargada en movimiento crea un campo magnético. Así, una corriente  $I$  que fluye a través de una espira de área  $S$  genera dos polos magnéticos perpendiculares al plano de la espira (**Fig.26.7.1**). La intensidad del campo magnético,  $m$ , es igual  $m = IS$ . El campo magnético es una magnitud vectorial. El sentido del vector depende del sentido de giro de la corriente eléctrica y viene dado por la denominada regla de la mano derecha (**Fig.26.7.1**), por lo que corrientes que circulan en direcciones opuestas producen campos magnéticos de sentido contrario. Si ambas corrientes son de igual intensidad los campos magnéticos se anularán. Por ejemplo, este es el caso de dos electrones con spin opuesto.

Los átomos y los iones contienen cargas en movimiento de tres tipos, siendo la más importante la asociada a los electrones en sus órbitas. Por el principio de exclusión de Pauli, los momentos magnéticos de los electrones apareados se anulan, siendo el momento magnético del átomo el debido a los electrones desapareados. La unidad natural para expresar el momento magnético de un átomo es el magnetón de Bohr,  $m$ , que es aproximadamente igual al momento magnético de un electrón desapareado. Los elementos de transición (1ª serie) producen un número de magnetones equivalente al número de electrones desapareados en los orbitales 3d (**Fig. 26.7.2**).

El **diamagnetismo** resulta de la presencia de pares electrónicos apareados en el mismo orbital. Por ejemplo, los dos electrones de la **Figura 26.7.3A** tiene spin opuesto, por lo que generan dos momentos magnéticos  $m_1$  y  $m_2$  que en ausencia de un campo magnético externo se anulan. Si este átomo se aproxima a un campo magnético  $B$  tal como se indica en la **Figura 26.7.3B** se produce una disminución de  $m_1$  y un aumento de  $m_2$ , siendo la

diferencia  $m_2 - m_1$  la intensidad del campo magnético resultante. Este efecto se presenta débilmente en todos los materiales.

Si se compara una barra cuyos átomos tienen sus momentos magnéticos orientados al azar con otra cuyos átomos carecen de momento magnético efectivo, ninguna de las dos posee campo magnético neto (**Fig. 26.8**). No obstante, si ambas barras se suspenden dentro de un campo magnético, la diamagnética sufre una débil repulsión en los polos, mientras que los dipolos de la primera son atraídos por los polos y orientados dentro del campo magnético externo. Este fenómeno se denomina **paramagnetismo**. Las sustancias paramagnéticas son capaces de orientar sus dipolos magnéticos dentro de un campo magnético externo.

Ante un campo magnético externo, un cristal siempre lo modifica. Si es diamagnético reduce el campo externo, mientras que si es paramagnético lo refuerza. La propiedad que relaciona el campo magnético de un cristal (**M**) y el campo externo (**H**) es la susceptibilidad magnética (**k**), característica de cada cristal:

$$\mathbf{M}_i = \mu_0 k_{ij} \mathbf{H}_j$$

siendo  $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío. Tanto **M<sub>i</sub>** como **H<sub>j</sub>** son vectores, por lo que la susceptibilidad magnética es un tensor de segundo orden. Esta relación es similar a la descrita para el campo eléctrico, la conductividad y la corriente eléctrica. La susceptibilidad magnética es positiva del orden de  $10^{-5}$  en paramagnéticos y negativa del orden de  $10^{-6}$  en diamagnéticos. Un cristal puede ser paramagnético en unas direcciones y diamagnético en otras. En ambos tipos de sustancias se mantiene la proporcionalidad entre **M** y **H**.

Existen algunas sustancias que presentan un momento magnético **M** que puede ser hasta 6 órdenes de magnitud superior al observado en sustancias paramagnéticas y que no es proporcional al campo externo **H**. Este fenómeno, denominado **ferromagnetismo**, se debe a la existencia de dominios magnéticos dentro del cristal, es decir dominios dentro de los cuales los átomos tienen sus dipolos magnéticos orientados en la misma dirección. Es característico del hierro, de donde toma su nombre.

En las sustancias ferromagnéticas, un cristal presenta inicialmente diversos dominios desorientados entre ellos, separados por barreras de Bloch. Inicialmente el material no presenta momento magnético neto, ya que los momentos asociados a los diversos dominios se anulan entre sí. Una vez que los dominios han sido alineados por acción de un campo magnético externo, la sustancia presenta un único dominio y se produce un fuerte efecto de magnetización. Aunque cese la acción del campo externo se mantiene la alineación de los dominios. Para suprimir la magnetización es necesario aplicar un campo magnético externo opuesto o calentar el cristal hasta la denominada temperatura de Curie,  $T_c$ , que anula los dominios magnéticos previos. Cuando la temperatura desciende otra vez los nuevos dominios aparecen desalineados.

Los dominios magnéticos dentro del cristal están asociados a orientaciones cristalográficas particulares. Así, el efecto del campo magnético depende de la orientación. En el caso del Fe, el efecto de magnetización es máximo según las direcciones  $\langle 100 \rangle$ .

## Tema 21. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas, como esfuerzo, deformación y elasticidad, describen la forma en que reaccionan los materiales ante presiones dirigidas.

### 1. El tensor esfuerzo

El tensor esfuerzo (*stress* en la bibliografía en inglés; no existe acuerdo generalizado sobre su traducción al castellano) describe el juego de presiones que actúan sobre un material, como tensiones, compresiones y cizallas.

Considérese un cubo infinitamente pequeño, con sus caras perpendiculares a los ejes  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  (**Fig. 27.1.1**). Para describir adecuadamente una presión es necesario especificar la fuerza que la produce y la superficie sobre la que actúa. Si la presión actúa de forma homogénea sobre todo el volumen, como por ejemplo la presión litostática, atmosférica o hidrostática, se puede describir mediante un escalar.

No obstante, si la presión es dirigida, la relación entre la fuerza (vectorial, orden I) y la superficie (orden I) es el tensor esfuerzo (orden II). El efecto es la cizalla, tensión o compresión. Esta situación se puede ejemplificar mediante una fuerza que actúe siempre en la misma dirección, pero se aplique sobre tres superficies distintas. El tensor esfuerzo,  $\sigma$ , tiene 9 componentes  $\sigma_{ij}$ , indicando  $i$  la dirección en que se aplica la fuerza y  $j$  la superficie sobre la que se aplica. Las componentes  $\sigma_{ii}$  corresponden a fuerzas perpendiculares a superficies y su efecto son tensiones (valores positivos) o compresiones (negativos). Las componentes  $\sigma_{ij}$  representan fuerzas paralelas a una superficie y su efecto son cizallas.

El tensor esfuerzo describe situaciones estáticas (**Fig. 37.1.2**). En la sección del cubo perpendicular a  $x_1$ , las componentes  $\sigma_{22} = \sigma_{22}$  y  $\sigma_{33} = \sigma_{33}$ , pues de lo contrario habría desplazamiento. De manera análoga  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$  ya que en caso contrario el cubo rotaría. En general se cumple  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , por lo que el tensor esfuerzo es simétrico y bastan sólo seis componentes para describirlo. Las componentes  $\sigma_{ii}$  de la diagonal corresponden a tensiones o compresiones según los tres ejes, mientras que las componentes  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  y  $\sigma_{23}$  representan cizallas en la dirección  $i$  actuando sobre la cara  $j$ .

El tensor esfuerzo es externo al cristal y no depende de su simetría, por lo que es un tensor de campo.

### 2. El tensor deformación: dilatación térmica

Una deformación en un cristal se puede producir por diversos motivos, como un cambio de temperatura (dilatación térmica), un cambio de presión estática o un esfuerzo. Existe una explicación simple que permite una descripción válida independientemente del origen de la deformación.

En la **Figura 27.2.1** se representa un cubo infinitesimal cortado en un cristal anisótropo. Fijado un vértice en el origen, el desplazamiento térmico de  $(x_1, 0, 0)$ ,  $(0, x_2, 0)$  y  $(0, 0, x_3)$  es capaz de describir completamente la deformación del cubo debida a tres vectores  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$  y  $\mathbf{u}_3$ , cada vector  $\mathbf{u}_j$  con tres componentes  $u_{11}$ ,  $u_{21}$  y  $u_{31}$  para  $\mathbf{u}_1$ ,  $u_{12}$ ,  $u_{22}$  y  $u_{32}$  para  $\mathbf{u}_2$ , y  $u_{13}$ ,  $u_{23}$  y  $u_{33}$  para  $\mathbf{u}_3$ . El desplazamiento traslada el vértice  $(x_1, x_2, x_3)$  del cubo a la posición  $(x_1', x_2', x_3')$ . La componente del desplazamiento a lo largo de cada eje es la resultante de las componentes de cada vector  $\mathbf{u}_j$  a lo largo del eje.

Si duplicamos la dimensión del cubo, pero manteniendo su infinitesimalidad, las componentes del desplazamiento térmico también se duplican. Es decir, el desplazamiento

de un punto por efecto térmico es proporcional a la distancia. Puesto que no estamos interesados en el valor absoluto del desplazamiento sino el relativo, definimos la dilatación como el desplazamiento de un punto respecto a su vecino, dividido por la distancia inicial desde el vecino. Para ello se transforman las componentes del tensor de desplazamiento térmico  $u_{ij}$  por las componentes normalizadas del tensor de desplazamiento relativo  $a_{ij}$  (**Fig. 27.3A**).

Todo tensor se puede descomponer en la suma de dos tensores, uno antisimétrico y otro simétrico. En el caso de la dilatación o deformación térmica esta es suma de los efectos de deformación y de rotación. El tensor antisimétrico contiene los términos asociados a la deformación por rotación (**Fig. 27.3BC**):

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{a_{12} - a_{21}}{2} & -\frac{a_{31} - a_{13}}{2} \\ -\frac{a_{12} - a_{21}}{2} & 0 & \frac{a_{23} - a_{32}}{2} \\ \frac{a_{31} - a_{13}}{2} & -\frac{a_{23} - a_{32}}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

Mientras que la deformación pura viene expresada por el tensor simétrico:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & \frac{a_{12} + a_{21}}{2} & -\frac{a_{31} + a_{13}}{2} \\ \frac{a_{12} + a_{21}}{2} & a_{22} & \frac{a_{23} + a_{32}}{2} \\ \frac{a_{31} + a_{13}}{2} & \frac{a_{23} + a_{32}}{2} & a_{33} \end{bmatrix}$$

En los minerales interesa el efecto del esfuerzo sobre la deformación, que viene expresado por el tensor simétrico. Si se sustituyen las componentes del tensor deformación (strain en la bibliografía en inglés) por  $\alpha_{ij}$ ,

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \quad \text{ó} \quad \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Las componentes  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$ , representan el alargamiento o acortamiento según cada uno de los 3 ejes. Si uno o más de los ejes  $x_1$ ,  $x_2$ , y  $x_3$  coincide con un eje o plano de simetría se consigue una simplificación del tensor de expansión térmica referido a ellos. Las componentes  $\alpha_{ij}$ , (cuando no existen reducciones por simetría) representan los desplazamientos de los ejes o distorsiones.

### 3. La elasticidad: ley de Hooke

Si un cristal se somete a un esfuerzo se produce una deformación. Si no se superan ciertos límites, como el límite de elasticidad, al cesar el esfuerzo desaparece la deformación y el cristal recupera la fisonomía inicial. Sin embargo, por encima del límite de elasticidad la deformación es permanente. A parte de los comportamientos elásticos de los cristales existen otros comportamientos denominados plásticos, frágiles, etc.

En la zona de comportamiento elástico se cumple que la deformación  $\alpha_{ij}$  es proporcional al esfuerzo aplicado  $\sigma_{kl}$  a través del coeficiente de elasticidad, característico del cuerpo. La expresión de la ley de Hooke aplicada a la materia cristalina tiene una formulación tensorial:

$$\alpha_{ij} = E_{ijkl} \sigma_{kl}$$

Tanto  $\alpha_{ij}$  como  $\sigma_{kl}$  son tensores de segundo orden, por lo que  $E_{ijkl}$ , el tensor elasticidad, es de cuarto orden. La simetría de los tensores  $\alpha_{ij}$  y  $\sigma_{kl}$  simplifica el tensor de elasticidad:

$$E_{ijkl} = E_{jikl}, E_{ijkl} = E_{ijlk}$$

que se reduce a 36 (6x6) componentes. A su vez, el tensor elasticidad es simétrico ( $E_{ijkl} = E_{klij}$ ), por lo que finalmente se reduce a sólo 21 componentes. Además, la simetría introduce reducciones drásticas en el número de componentes primero en la deformación y después en la propia elasticidad. Esta simplificación varía con el sistema cristalino de la forma siguiente:

Triclínico (21) Monoclínico (13) Hexagonal (5) Cúbico (3) Isótropo (2)

Por tanto, ningún cristal es isótropo para la elasticidad.

Por comodidad es frecuente hacer determinadas simplificaciones en los subíndices de los tensores simétricos del esfuerzo y la deformación:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{31} \\ \sigma_{11} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{11} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}$$

Esto permite reformular la notación de la ley de Hooke aplicada a cristales:

$$\alpha_i = E_{ij} \sigma_j \quad i, j: 1 \rightarrow 6$$

A pesar de la simplificación introducida, en realidad representan tensores de II y IV orden.

Para tratar de comprender el significado de los módulos del tensor elasticidad veamos algunos ejemplos.

- $E_{34}$  corresponde a una deformación  $\alpha_{33}$  (alargamiento o acortamiento según el eje  $x_3$ ) producida por un esfuerzo  $\sigma_{23}$  (cizalla en dirección del eje  $x_2$  sobre la cara perpendicular al eje  $x_3$ ) (**Fig. 27.5.1**).
- $E_{23}$  corresponde a una deformación  $\alpha_{22}$  (alargamiento o acortamiento según el eje  $x_2$ ) producida por un esfuerzo  $\sigma_{33}$  (tensión o compresión según el eje  $x_3$ ) (**Fig. 27.5.2**).