

# CAP. 1: ESTRUCTURAS CRISTALINAS

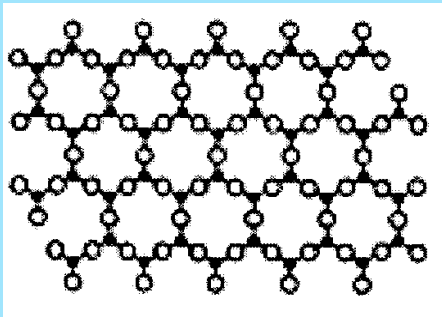
Sólidos cristalinos: Disposiciones periódicas en el espacio

amorfos: Disposición al azar

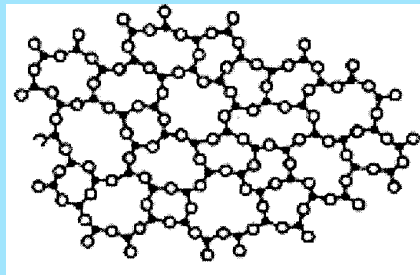
Situaciones intermedias: Estructuras moduladas

(no periódicas Casicristales (Nobel Química 2011: D Shechtman

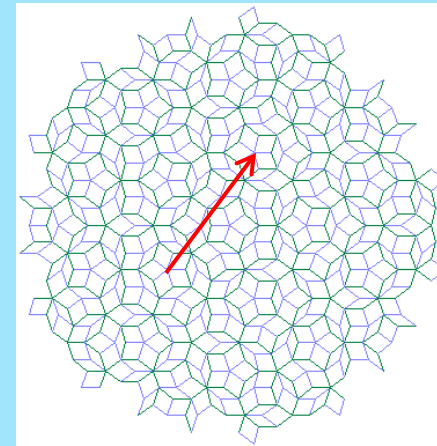
pero ordenadas) Cristales líquidos



Sólido cristalino



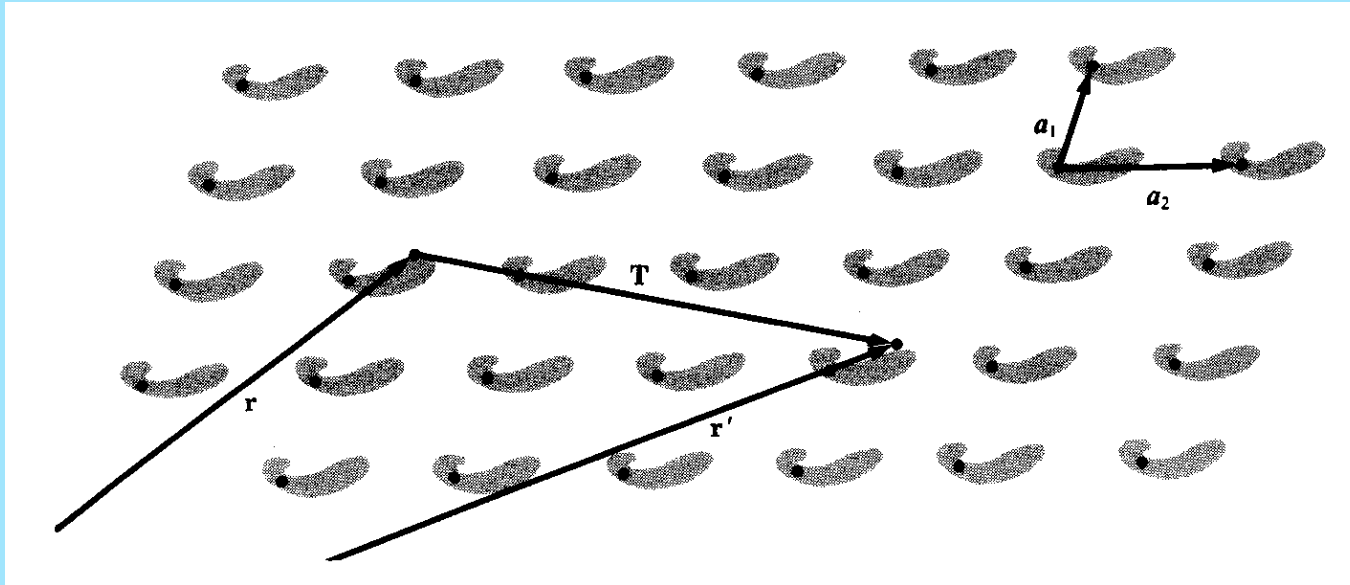
Sólido amorfo (vidrio)



Casicristal (R. Penrose)

Simetría pentagonal

# PERIODICIDAD DE LOS CRISTALES



Periodicidad:  $f(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r})$  si  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T}$ , con  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  = " periodos fundamentales" (vectores de traslación mínimos)

Celda unidad primitiva: paralelepípedo formado con  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$

Volumen celda:  $V_C = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  Independiente de la elección de  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

"base": motivo que se repite periódicamente en el espacio.

Algunas propiedades/convenciones:

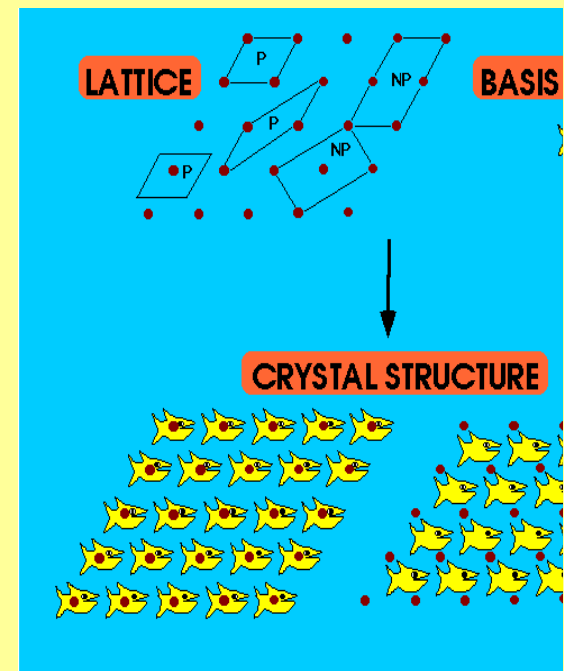
\* Las coordenadas de un punto P ( $x,y,z$ ) se expresan SIEMPRE (aunque no se diga expresamente) en unidades de los periodos fundamentales, o parámetros de celda  $a, b, c$ : Es decir el vector de posición de P es realmente  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ .

\*  $x,y,z$  son números sin dimensiones físicas.

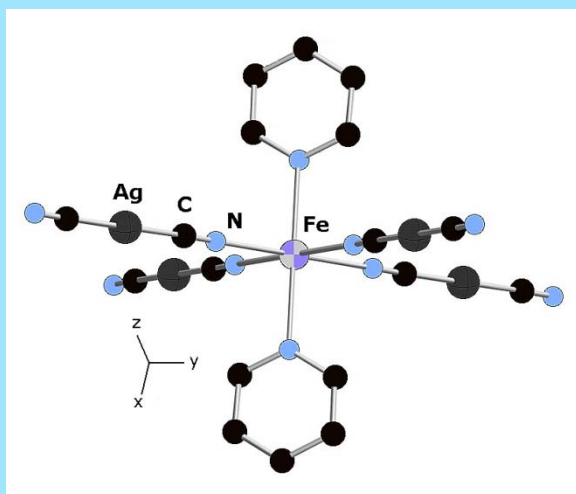
\* Debido a la periodicidad, si se suman o restan entero arbitrarios a las coordenadas se obtiene un punto equivalente por traslación  $\Rightarrow$  casi siempre se dan valores de  $x,y,z$  entre 0 y 1.

\*  $a,b,c$  se dan casi siempre en angstroms (si no se dice nada): ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

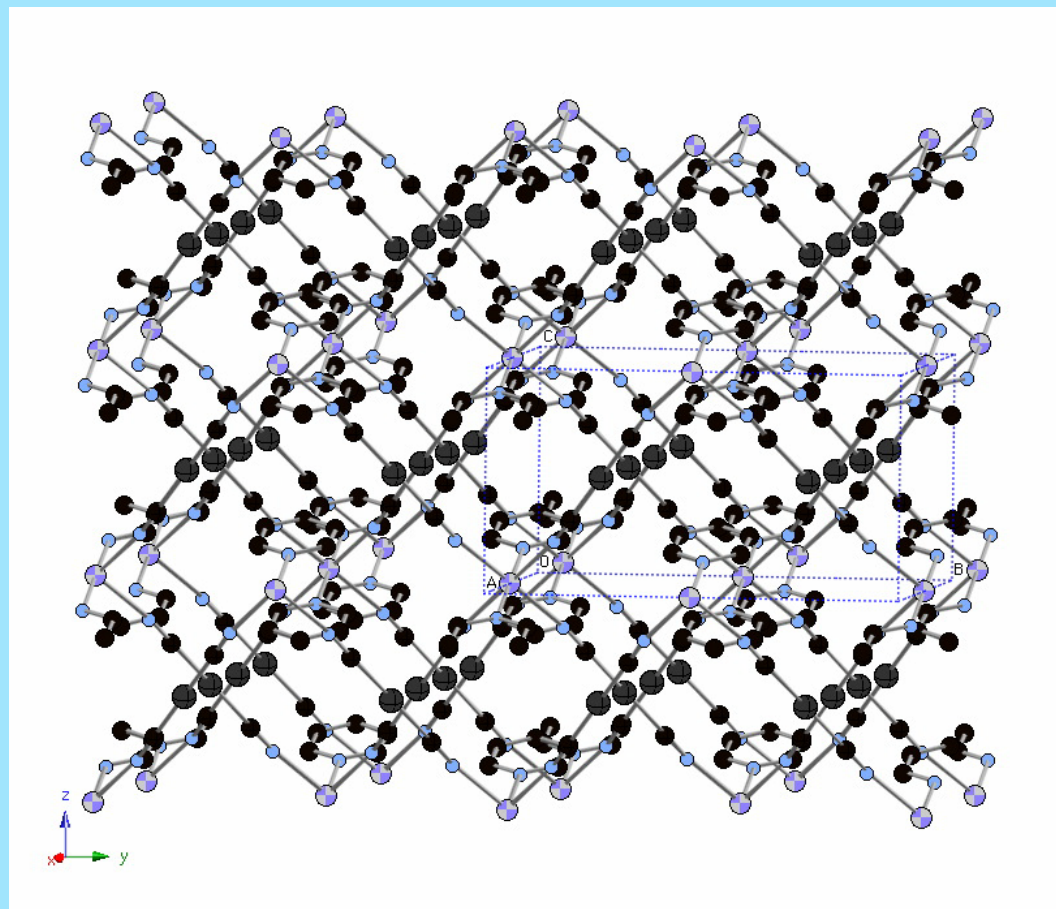
Alguna vez en nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )



# Ejemplo real: $[\text{Fe}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$



Molécula



Red y celda unidad ( $Z=2$ )

# ELEMENTOS DE SIMETRIA PUNTUALES

**1, 2, 3, 4 ó 6**: Ejes de simetría de orden  $n$ : rotación de  $2\pi/n$ ,

(en los cristales sólo puede ser  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ )

**$m$** : Reflexión especular respecto de un plano.

Ej1: plano  $x = 0$   $(x, y, z) \rightarrow (-x, y, z)$  Ej.2 plano  $x = x_0$   $(x, y, z) \rightarrow (2x_0 - x, y, z)$

**-1**: Centro de inversión. ej.1 centro de inversión en  $(0,0,0)$   $(x,y,z) \rightarrow (-x, -y, -z)$

ej2: centro de inversión en  $(x_0, y_0, z_0)$   $(x, y, z) \rightarrow (2x_0 - x, 2y_0 - y, 2z_0 - z)$

**-2, -3, -4 ó -6** Centros de rotoinversión de orden  $n$ : inversión + rotación de orden  $n$ .

## Elementos combinados de puntuales y traslaciones

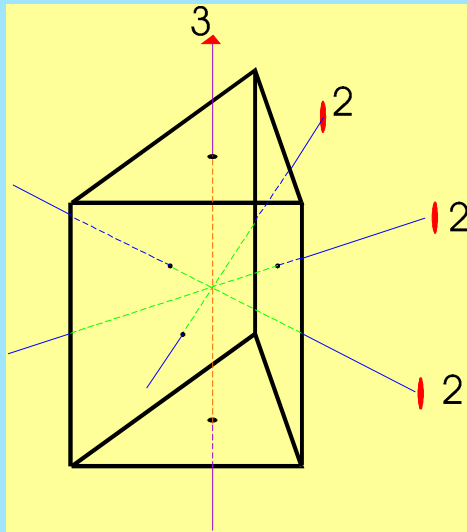
**$a, b, c, n, d$** : Planos de deslizamiento: Reflexión especular + traslación de  $1/2$  o  $1/4$  de periodo paralelamente al plano (la letra indica la dirección de desplazamiento)

**$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$**  Ejes helicoidales de orden  $n_m$ :

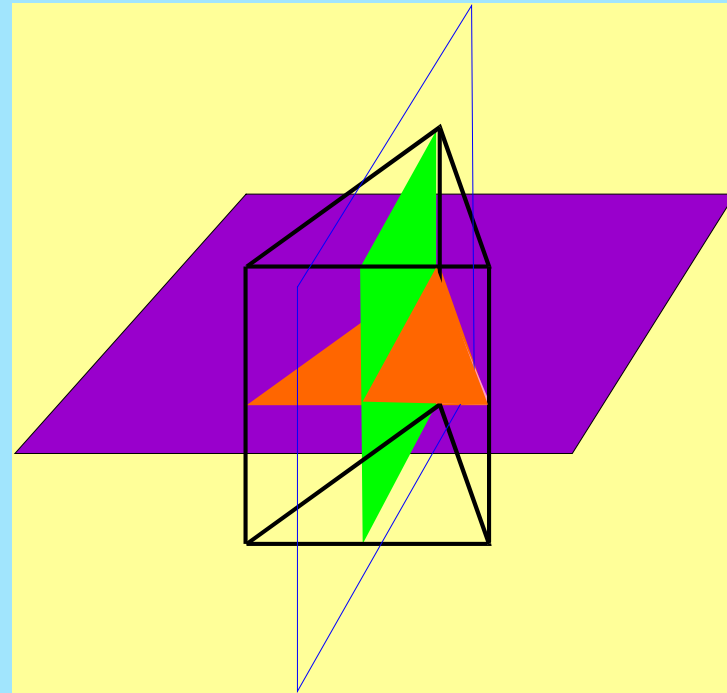
Rotación de  $2\pi/n$  + traslación de  $m/n$  de periodo, paralelamente al eje.

Ej. Escalera de caracol

# Ejemplo: elementos puntuales de simetría de un prisma de base triangular



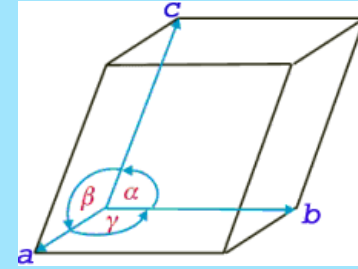
Ejes de simetría



DOS de los Planos de reflexión  
especular

# SISTEMAS CRISTALINOS I

**Celda unidad:** paralelepípedo construido con los vectores  $a$ ,  $b$  y  $c$  (el origen elegido arbitrariamente)



**Posición de un punto en la celda:**

$x, y, z$ , en unidades de  $a, b$  y  $c$ :  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$  ( $0 \leq x, y, z \leq 1$ )

**Parámetros de celda:**  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ :

$$a = |\mathbf{a}|, b = |\mathbf{b}|, c = |\mathbf{c}|, \cos \alpha = \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{bc}, \cos \beta = \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}}{ca}, \cos \gamma = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{ab}$$

**Puntos de la red:** vértices de la celda y otros equivalentes por *traslación pura*. Son puntos matemáticos ¡NO ATOMOS !

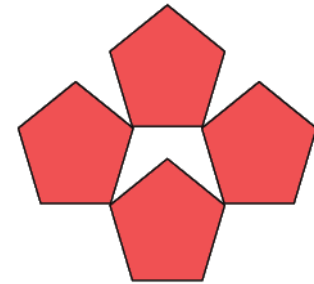
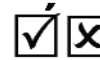
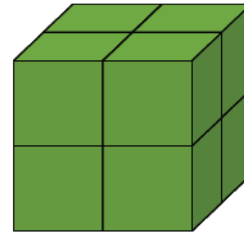
Red cristalina: conjunto de puntos de la red

**Grupo espacial:** (hay 230)

{elementos de simetría} = {traslaciones}  $\cup$  {puntuales}  $\cup$  {combinadas}

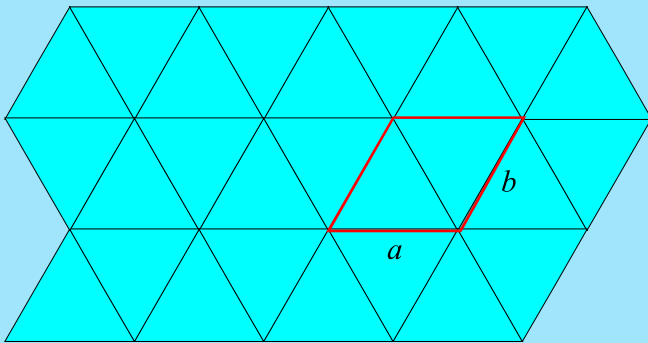
Elementos de simetría puntuales o combinados  $\rightarrow$  **SISTEMAS CRISTALINOS**

Imposibilidad de estructuras  
periódicas con ejes de 5° orden  
o de órdenes mayores al 6°

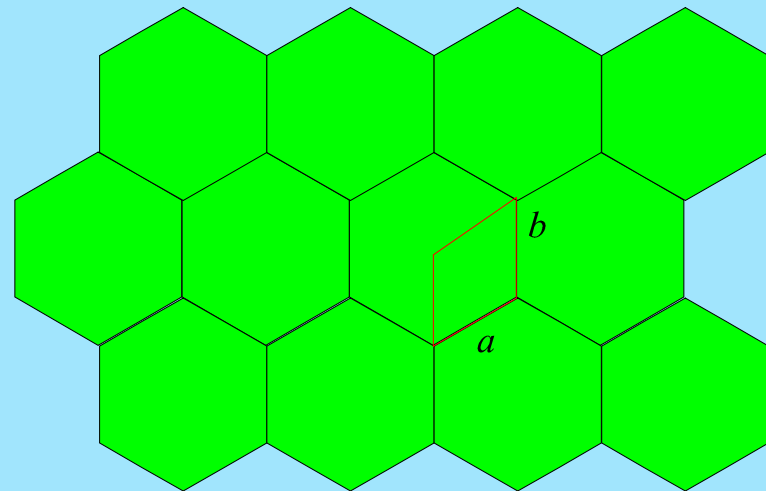


Sistema cúbico

"pentagonal"



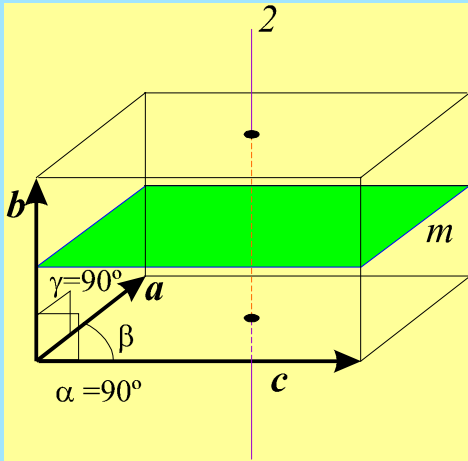
trigonal



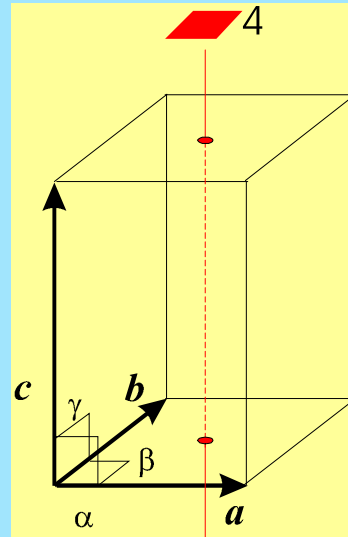
hexagonal



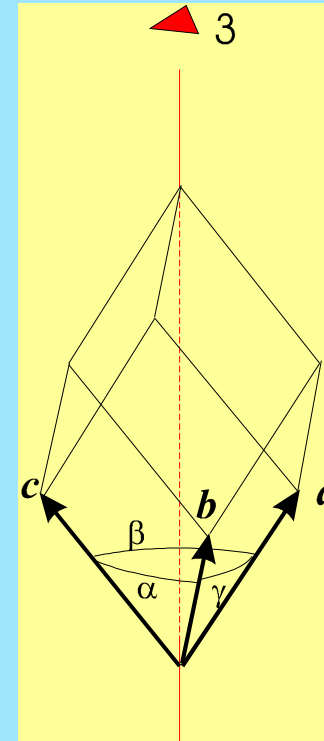
# SISTEMAS CRISTALINOS II: Elementos característicos de simetría



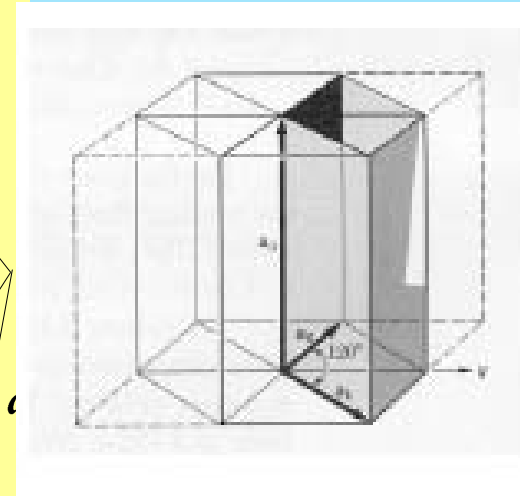
Monoclínico



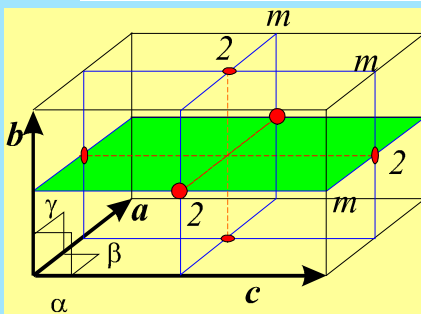
Tetragonal



Romboédrico



Hexagonal  
y Trigonal



Ortorrómbico

# SISTEMAS CRISTALINOS III

Sistema	Simetría mínima	Restricciones celda	Centrados posibles
Triclínico	1 o bien $-1$	ninguna	$P$
Monoclínico	2 $2_1$ $m$ $a$ $c$ $n$	$\beta = 90^\circ$	$PCA$
Ortorrómbico	3 ejes binarios o planos perpendiculares	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$PABCIF$
Tetragonal	4 $-4$ $4_1$ $4_2$ $4_3$	$a = b$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$PI$
Trigonal	3 $-3$ $3_1$ $3_2$	$a = b$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$PR$
Hexagonal	6 $-6$ $6_1$ $6_2$ $6_3$ $6_4$ $6_5$	$a = b$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P$
Romboédrico	3 $-3$ $3_1$ $3_2$	$a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (primitiva)	
		$a = b$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (hex)	$R$
Cúbico	Tetragonal + romboédrico	$a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$PIF$

# REDES DE BRAVAIS I

**Primitivas o tipo P:**  $a, b, c$  son los periodos de traslación pura mínimos.

**Centradas:**

$a, b, c$  se escogen mayores que los periodos mínimos para ver mejor la simetría.

**Red CENTRADA EN EL CUERPO o tipo I:**  $f(x,y,z) = f(x+1/2, y+1/2, z+1/2)$

\*\*\* ¡ para TODO punto  $x$  y  $z$  de la celda!

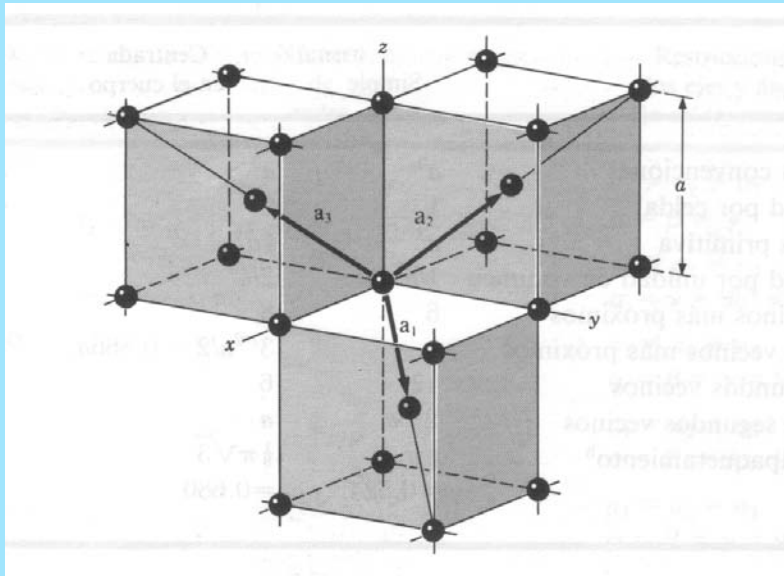
\*\*\* NO ES que haya un átomo en  $(0,0,0)$  y otro en  $(1/2,1/2,1/2)$

**Puntos de la red** en los vértices y en el centro de la celda

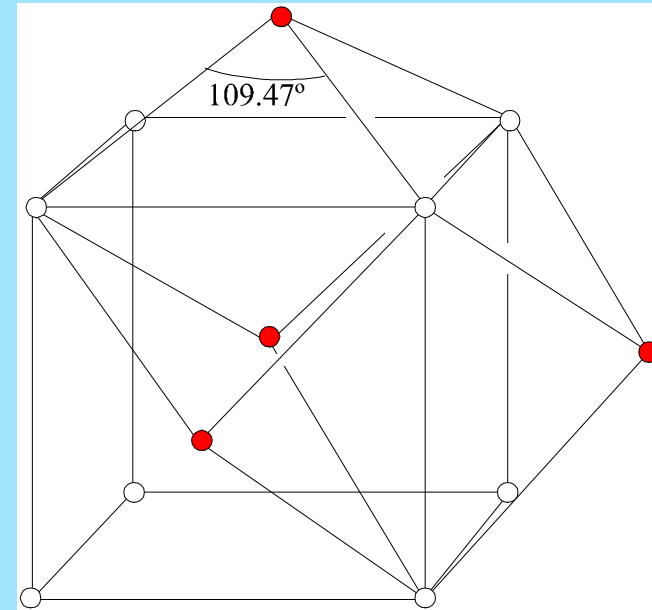
Puede ocurrir en los sistemas **Ortorrómico, Tetragonal y Cúbico**

**Grupo espacial:** Ejemplos:  $I 2_1 2_1 2_1$  (orto)  $I 4/mmm$  (tetr),  $I m-3m$  (cúbico)

Nombre del grupo: tipo de centrado+ algunos elementos puntuales o combinados de simetría) Cuando es **cúbico** también se llama **bcc** (body centered cubic)



Vectores de traslación  
primitivos en una bcc



Red primitiva de una bcc

# REDES DE BRAVAIS II

**Red CENTRADA EN UNA CARA:**  $\exists x, y, z$  de la celda se cumple:

**tipo A:**  $f(x,y,z) = f(x, y+1/2, z+1/2)$

**tipo B:**  $f(x,y,z) = f(x+1/2, y, z+1/2)$

**tipo C:**  $f(x,y,z) = f(x+1/2, y+1/2, z)$

Puede ocurrir en los sistemas **Monoclínico y Ortorrómbico**

**Grupo espacial:** Ejemplos:  $C 2/m$  (monoclínico)  $Bmab$  (ortorrómbico)

# REDES DE BRAVAIS III

Red centrada **EN LAS CARAS**, o **tipo F**: Centrada en las tres bases:

✂  $x, y, z$  de la celda:

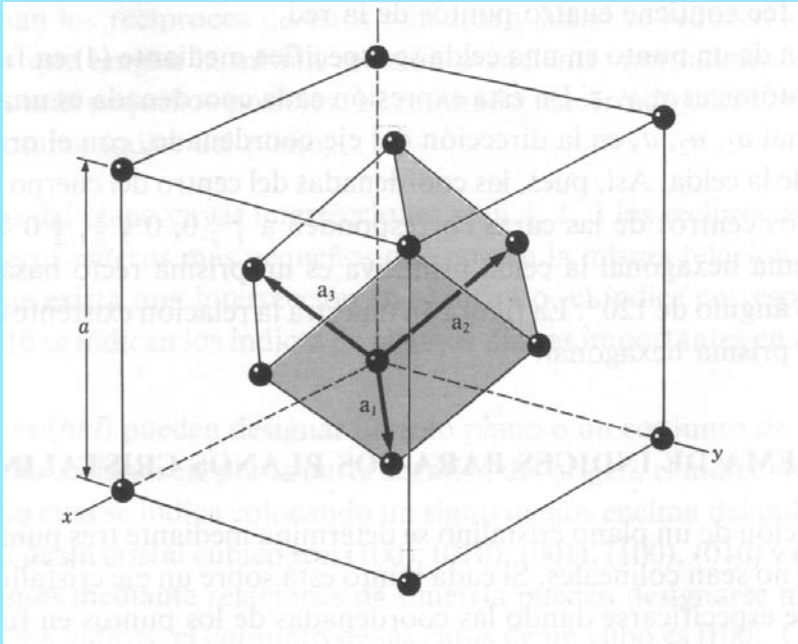
$$f(x, y, z) = f(x, y + 1/2, z + 1/2) = f(x + 1/2, y, z + 1/2) = f(x + 1/2, y + 1/2, z)$$

**Puntos de la red** en los vértices y en el centro de cada cara de la celda

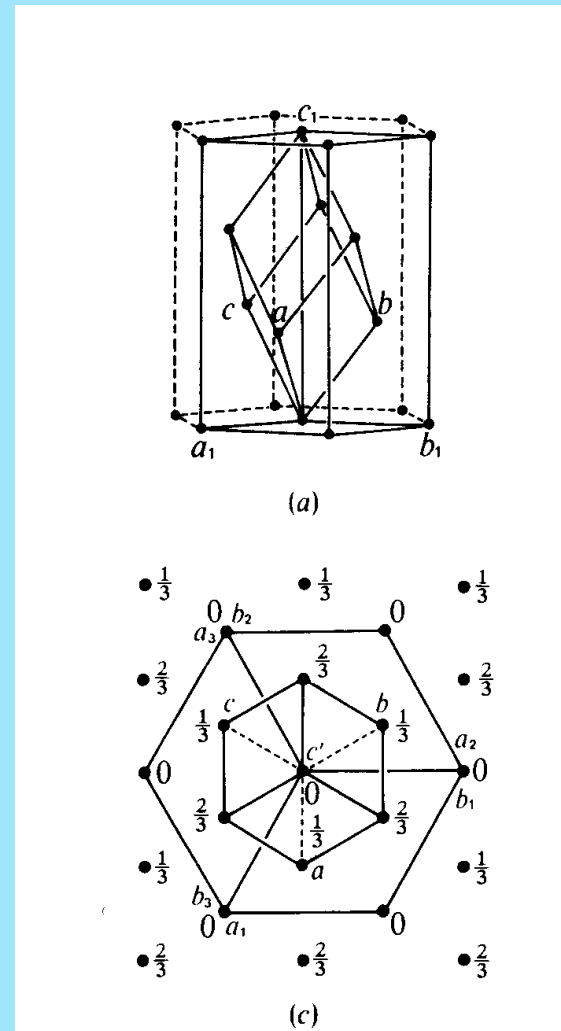
Puede ocurrir en los sistemas **Ortorrómbico** y **Cúbico**

**Grupos espaciales:** Ejemplos:  $F mmm$  (ortorrómbico)  $F m-3m$  (cúbico)

**Caso cúbico:** se llama también **fcc** (face centered cubic)



Vectores de traslación y celda primitiva en una red fcc



Celda romboédrica primitiva y relación con los ejes hexagonales

# REDES DE BRAVAIS IV: el romboédrico

Caso particular de trigonal(ver fig. anterior).

**TOMANDO EJES HEXAGONALES (lo más frecuente):**

$\times x, y, z$

$$f(x, y, z) = f(x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3) = f(x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3)$$

**Puntos de la red** en los vértices, en  $(2/3, 1/3, 1/3)$  y en  $(1/3, 2/3, 2/3)$

Puede ocurrir en los sistemas **Ortorrómico** y **Cúbico**

**Grupos espaciales:** Ejemplos:  $R-3m$ ,  $R 3c$

La **celda primitiva (EJES ROMBOÉDRICOS)** se usa porque se compara con el cúbico.

*Relación entre la celda primitiva (romboédrica) y la hexagonal:*

$$\mathbf{a}_H = \mathbf{a}_R - \mathbf{b}_R$$

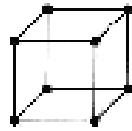
$$\mathbf{b}_H = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R$$

$$\mathbf{c}_H = \mathbf{a}_R + \mathbf{b}_R + \mathbf{c}_R$$

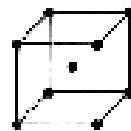


# RESUMEN DE LOS SISTEMAS CRISTALINOS

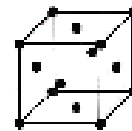
Las 14 redes de Bravais



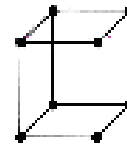
Simple cubic



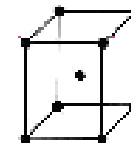
Body-centered  
cube (bcc)



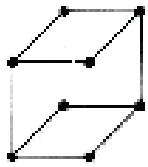
Face-centered  
cube (fcc)



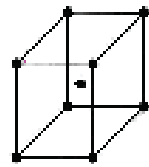
Simple  
tetragonal



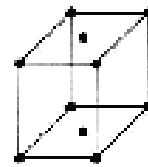
Body-centered  
tetragonal



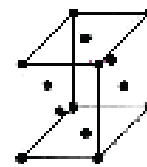
Simple  
orthorhombic



Body-centered  
orthorhombic



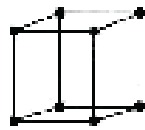
Base-centered  
orthorhombic



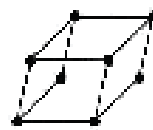
Face centered  
orthorhombic



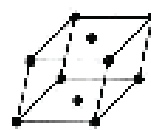
Rhombohedral



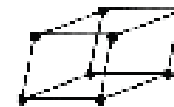
Hexagonal



Simple  
monoclinic



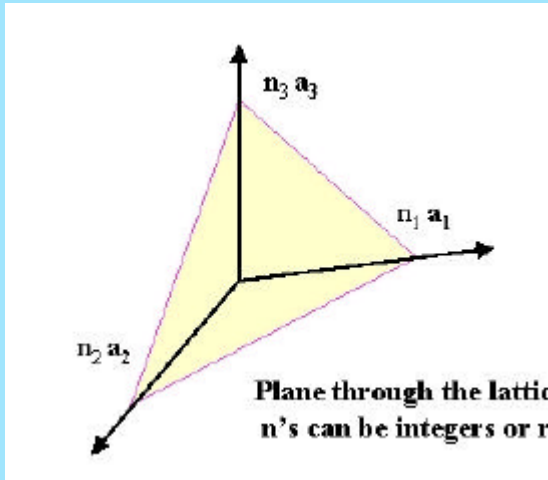
Base-centered  
monoclinic



Triclinic

# PLANOS CRISTALINOS:

## INDICES DE MILLER ( $hkl$ )



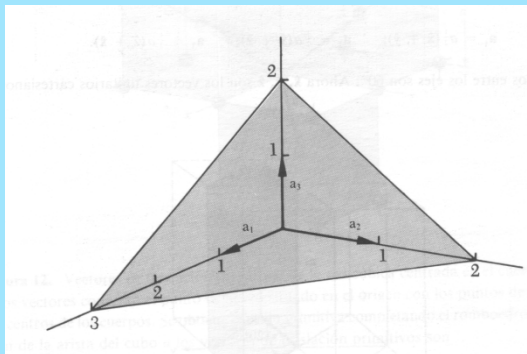
Indican **la orientación** de un plano cualquiera en el cristal

Se obtienen mediante la siguiente regla:

1) Buscar los cortes con los ejes:  $n_1, n_2, n_3$  (en unidades de los parámetros de celda  $a, b, c$ ) no siempre enteros. Si el plano es paralelo a un eje se pone  $\infty$

2) Calcular los inversos  $1/n_1, 1/n_2, 1/n_3$

3) Multiplicarlos por un factor adecuado hasta obtener tres enteros, lo más pequeños posible  $\rightarrow h, k, l$

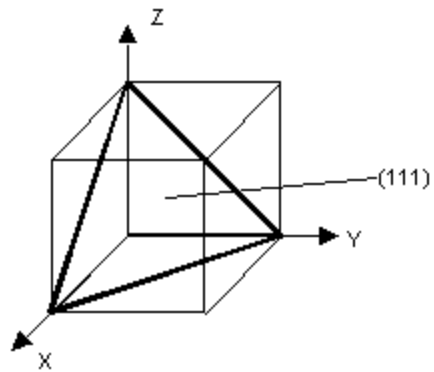
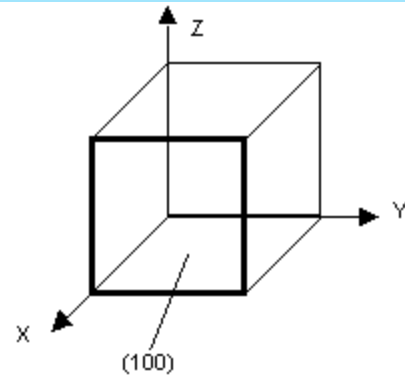
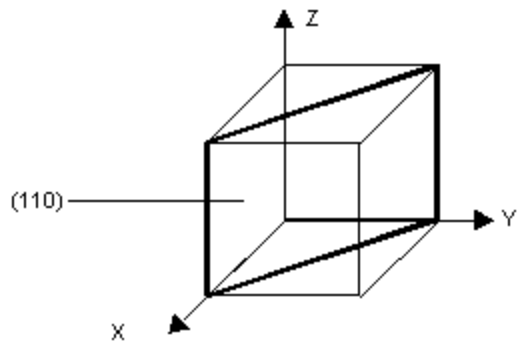


### Ejemplo:

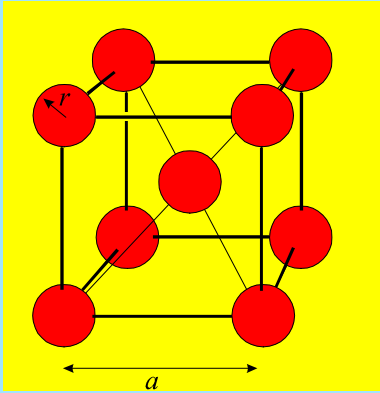
1)  $n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 2$

2)  $1/3, 1/2, 1/2$

3) Multiplicamos por 6:  $(h, k, l) = (2 \ 3 \ 3)$



# ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE ELEMENTOS METALICOS



CUBICA CENTRADA EN EL CUERPO (elegimos el origen en un átomo)

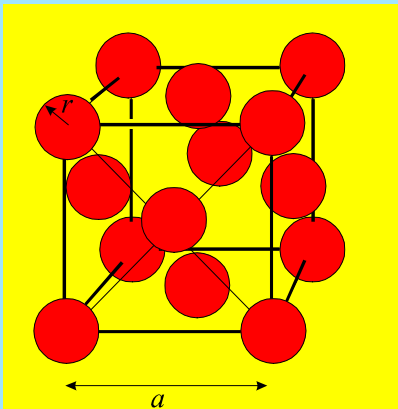
bcc, con átomos en  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,1/2)$

$Z = 2$ , SG  $Im-3m$ ,

Distancia vecinos:  $d = 2r = \frac{\sqrt{3}}{2}a = 0.866a$

Fracción empaquetamiento:  $V_{\text{atomos}}/V_{\text{total}} = \pi \times 3/8 = 0.680$

Ejemplos:  $\alpha$ -Fe, Ba, K, Cr, metales halógenos (unos 13 casos en total a  $P$  y  $T$  ambiente)



CUBICA COMPACTA:

fcc, con átomos en  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$   $(0, 1/2,1/2)$

$Z = 4$ , SG  $Fm-3m$ ,

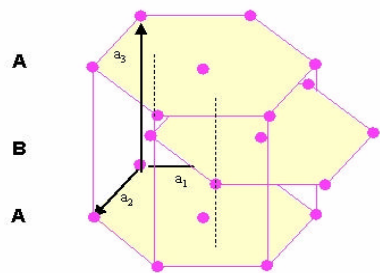
Distancia vecinos:  $d = 2r = \frac{\sqrt{2}}{2}a = 0.707a$

Fracción empaquetamiento:  $\pi \times 2/6 = 0.740$

Vol por átomo:  $a^3/4$  (ej:  $16.61 \text{ \AA}^3$  para Al)

Ejemplos:  $\gamma$ -Fe, Al, Cu, Ag, Au, unos 25 ejemplos

## Hexagonal close packed



Hexagonal Bravais Lattice  
Two atoms per cell

## HEXAGONAL COMPACTA

átomos en  $(0,0,0)$ ,  $(2/3, 1/3, 1/2)$

$Z = 2$ , SG , P-6m2  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  (ideal)

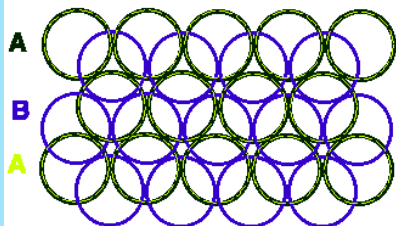
Distancia vecinos:  $d = 2r = \frac{\sqrt{2}}{2}a = 0.707a$

Fracción empaquetamiento:  $\pi \times 2/6 = 0.740$

Ejemplos:

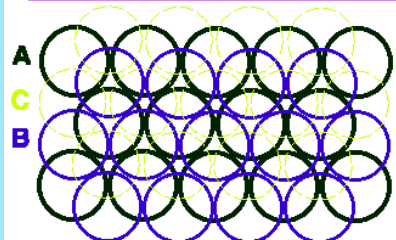
$\alpha$ -Co, Be, Mg, Ti, Zr... unos 30 elementos

### 3 Layers



ABA Hexagonal Close-Packing (HCP)

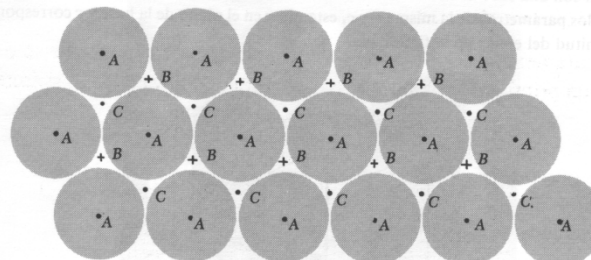
ABC Cubic Close-Packing (CCP)

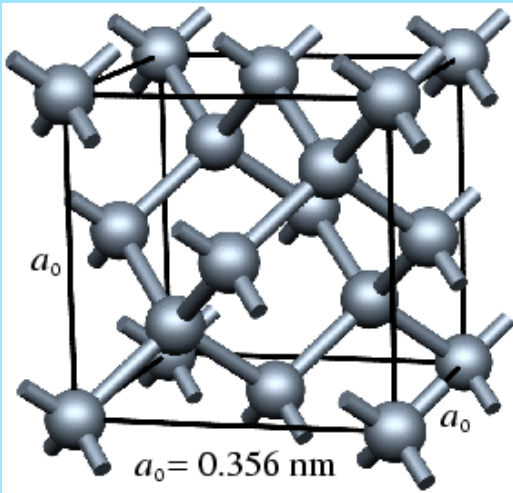


## EMPAQUETAMIENTO EN CUB y HEX COMPACTAS

Cúbica: ABCABC....

Hexagonal: ABABAB...





## ESTRUCTURA DE DIAMANTE

fcc, átomos en  $(0,0,0)$ ,  $(1/4,1/4,1/4)$ , + centrado  $F$

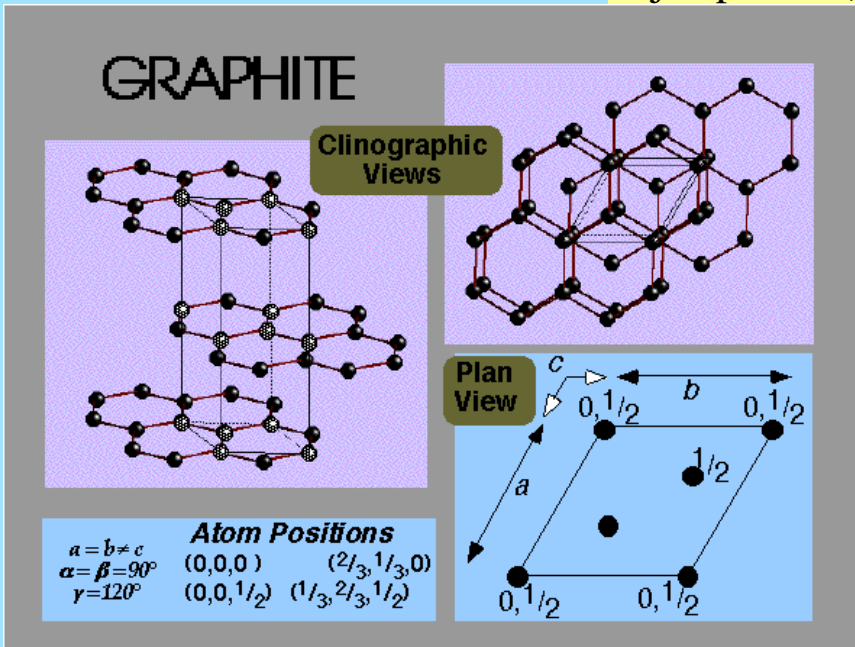
$Z = 8$ , SG:  $Fd-3m$ ,

Distancia vecinos:  $(\sqrt{3})a/4$

Fracción empaquetamiento:  $(\sqrt{3})\pi/16 = 0.34$

Volumen por átomo:  $a^3/8$  ( $=5.64 \text{ \AA}^3$  para C)

Ejemplos: C, Si, Ge, Sn



## ESTRUCTURA DE GRAFITO (C puro)

Hexagonal  $(0,0,0)$ ,  $(2/3,1/3,0)$ , (no hcp)

$(0,0,1/2)$ ,  $(1/3, 2/3, 1/2)$

$Z = 4$ , SG  $P6_3mc$ ,  $a = 2.4619$ ,  $c = 6.7079$

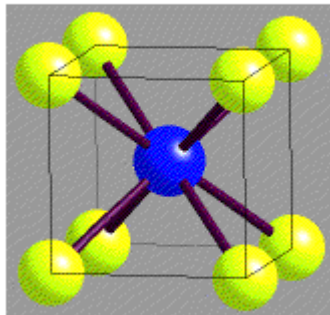
Distancia vecinos: plano  $d_{xy} = a/\sqrt{3} = 1.421 \text{ \AA}$

interplanos:  $d_z = c/2 = 3.354 \text{ \AA}$

Volumen por átomo:  $\sqrt{3}a^2c/8 = 8.80 \text{ \AA}^3$

# ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE COMPUESTOS SIMPLES (pocas)

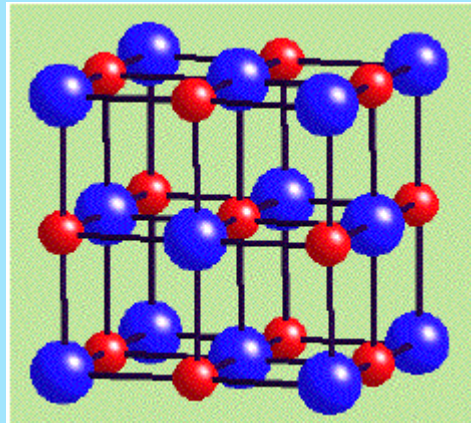
**CsCl 8:8**



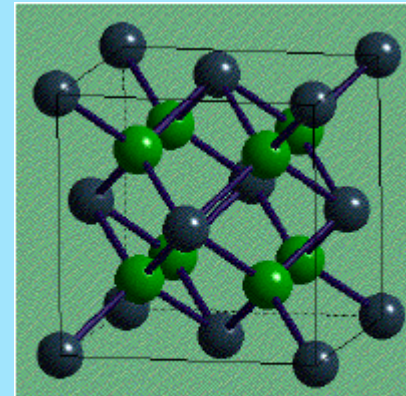
*unit cell*

CsCl ( $Pm-3m$ )

CUBICA SIMPLE , no bcc

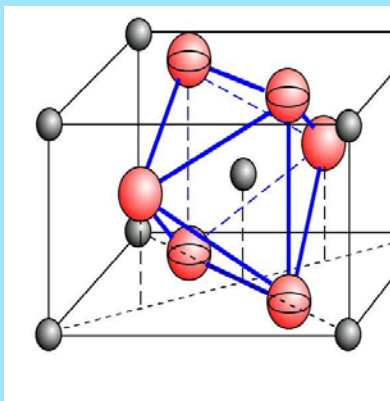


NaCl ( $Fm-3m$ )

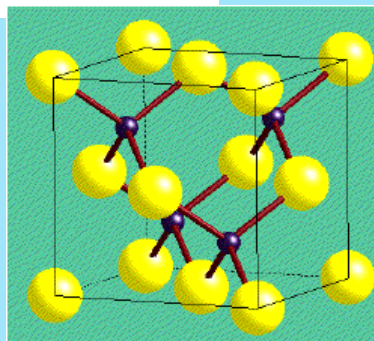


*Fluorite A-cell*

Fluorita  $CaF_2$

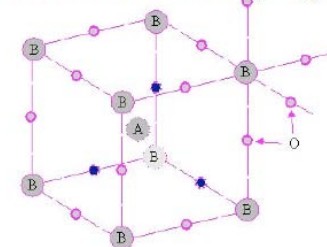


Rutilo  $TiO_2$



Cincblenda: ZnS  
fcc pero diferente

Perovskite Structure  $ABO_3$ , e.g.  $BaTiO_3$



Perovskita ( $Pm-3m$ )