

ESTRUCTURAS CRISTALINAS (P2)

Objetivos

- Visualización de estructuras de sólidos mediante el uso de modelos
- Estudio de redes cristalinas basadas en ordenamientos de esferas de igual tamaño
- Identificación de celdas unitarias y estudio de sus principales características

Introducción

Los sólidos se pueden dividir en dos categorías: cristalinos y amorfos. En un sólido cristalino, sus átomos, iones o moléculas ocupan posiciones específicas, con un ordenamiento regular bien definido y repetitivo de largo alcance. Gracias a la distribución regular de estas partículas en el sólido, se consigue que las fuerzas netas de atracción entre las mismas sean máximas. En cambio, un sólido amorfo como el vidrio, carece de un ordenamiento bien definido y de un orden molecular de largo alcance.

Las fuerzas responsables de la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas (como en el NaCl), covalentes (como en el grafito o los cristales metálicos), de van der Waals (en el yodo), de enlaces de hidrógeno (hielo) o una combinación de ellas.

El estudio de la disposición de los componentes en los sólidos cristalinos forma parte esencial de un curso de Química Inorgánica estructural. Esta tarea puede resultar muy árida si no se la aborda con algún criterio de sistematización. Afortunadamente, se ha encontrado que los tipos de estructuras observadas para la gran mayoría de las sustancias inorgánicas son limitadas, y en estos casos, la estructura de un compuesto dado generalmente puede derivarse a partir de una estructura común, llamada estructura típica.

Las estructuras cristalinas se determinan por lo regular mediante la técnica de *difracción de rayos X*. Esta técnica se basa en el hecho de que los espaciados atómicos en los cristales son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (del orden de 1 Å o 100 pm) y por lo tanto un cristal actúa como una rejilla de difracción ante el haz de radiación. El patrón de dispersión que se obtiene será característico de cada cristal y a partir de él se puede deducir el arreglo de las partículas en el retículo sólido.

Redes cristalinas y celdas unitarias

Los cristales son partículas sólidas con forma regular y caras planas y brillantes. Aunque los cristales de una misma sustancia pueden variar considerablemente en su forma, el ángulo entre caras similares de cristales diferentes de la misma sustancia es siempre idéntico.

La regularidad de la apariencia externa de los cristales es un reflejo de un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un “bloque de construcción” básico que se repite una y otra vez, en todas direcciones, de manera perfectamente regular. Este bloque de construcción se denomina *celda unitaria* o *celda unidad*.

Para poder describir y clasificar una estructura cristalina, es necesario definir la forma y la simetría de la celda unitaria, junto con su tamaño y las posiciones de los átomos dentro de ella.

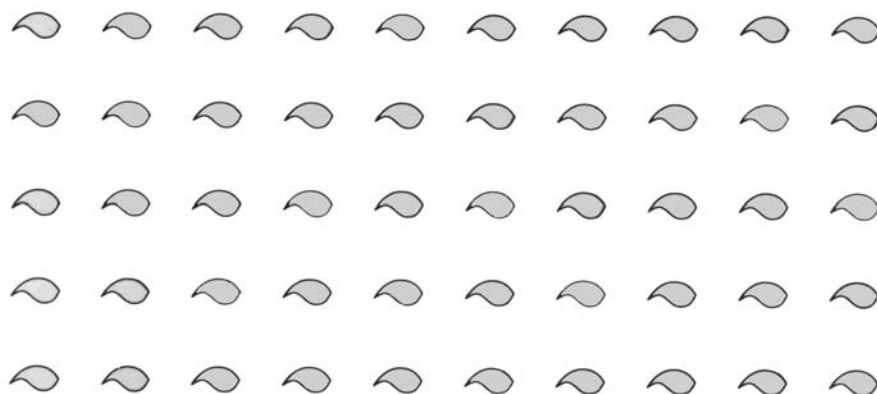


Figura 1

Conjunto de objetos espaciados de manera uniforme en dos dimensiones

El diseño que se ilustra en la figura 1, muestra un ordenamiento regular sencillo de formas u “objetos” en dos dimensiones. Si colocamos un punto en el mismo lugar de cada objeto (en su centro, por ejemplo) y quitamos luego los objetos, dejando únicamente los puntos, se obtiene un diagrama similar al de la figura 2. En este caso, se ha conseguido un arreglo de puntos que se pueden visualizar como los vértices de cuadrados contiguos, o de los azulejos sobre una pared. Esta malla de puntos se llama *red*, y cada *punto reticular* tiene obviamente entornos idénticos.

El cuadrado que aparece sombreado en la red de la figura 2 puede ser tomado como su celda unidad. Si se parte de esta celda unidad y se la repite una y otra vez a derecha e izquierda y hacia abajo y arriba se reproduce la red original completa. No existe una celda unidad única que sea la “correcta”. La figura 3 muestra varias celdas posibles para la misma red. La repetición de cualquiera de estas celdas también reproduce la disposición original. Por convenio, se elige la celda más pequeña que represente por completo la simetría de la estructura.

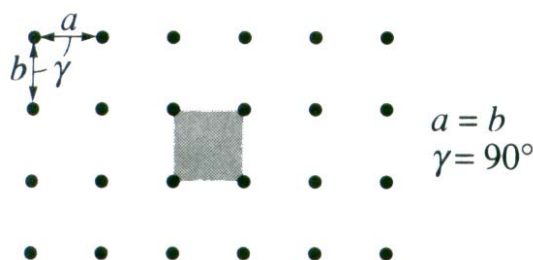


Figura 2

Red bidimensional cuadrada

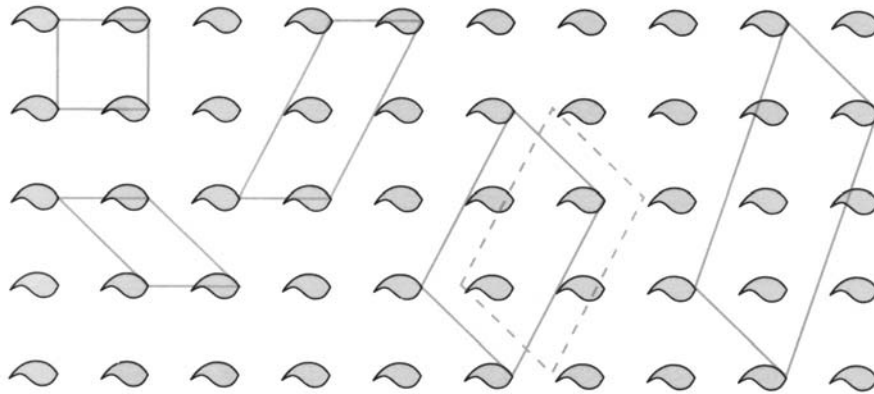


Figura 3
Elección de celdas unitarias en una red

La celda unitaria de una red tridimensional es un paralelepípedo definido por tres distancias, a , b y c , y tres ángulos, α , β y γ . En la figura 4 se muestran todas las formas posibles de celdas unitarias, las que se conocen como los *siete sistemas cristalinos*. La tabla I resume las características de cada sistema.

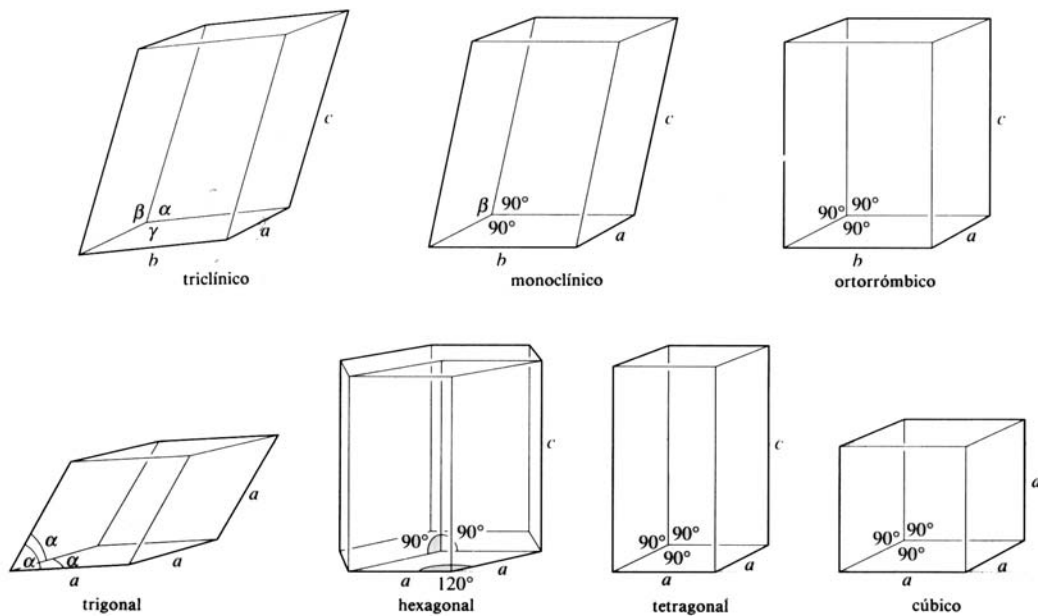


Figura 4
Celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos

A su vez, las celdas pueden clasificarse según el número de puntos reticulares que contienen y la disposición de los mismos, en cuatro tipos diferentes, según se ilustra en la figura 5.

1. La celda unitaria *primitiva* tiene un punto en cada vértice.
2. La celda unitaria *centrada en el cuerpo* tiene un punto en cada vértice y también uno en el centro de la celda.
3. La celda unitaria *centrada en las caras* tiene un punto en cada vértice y uno en el centro de cada cara.

4. La celda unitaria *centrada en un lado (o centrada en una cara)* tiene un punto en cada vértice y uno en los centros de un par de caras opuestas.

Cuando estos cuatro tipos se combinan con las siete formas de celda posibles, y además con todos los posibles elementos de simetría de estas redes, se obtienen 230 *grupos espaciales* tridimensionales, o sea 230 patrones diferentes de ocupación espacial.

Los puntos reticulares no representan a los átomos, sino a posiciones equivalentes en una red cristalina. En un cristal real, el lugar de un punto reticular puede estar ocupado por un átomo, un ion complejo, una molécula, un grupo de moléculas, o simplemente no estar ocupado. Los puntos reticulares sirven para representar la periodicidad de patrones repetitivos en una estructura, pero no dicen nada sobre las posiciones atómicas particulares, ni sobre la química o el enlace dentro del cristal.

Para la mayoría de los metales, sin embargo, se puede suponer que cada punto reticular coincide con un átomo de la red.

Tabla I
Los siete sistemas cristalinos

Sistema	Celda unitaria
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$
Ortorrómico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$

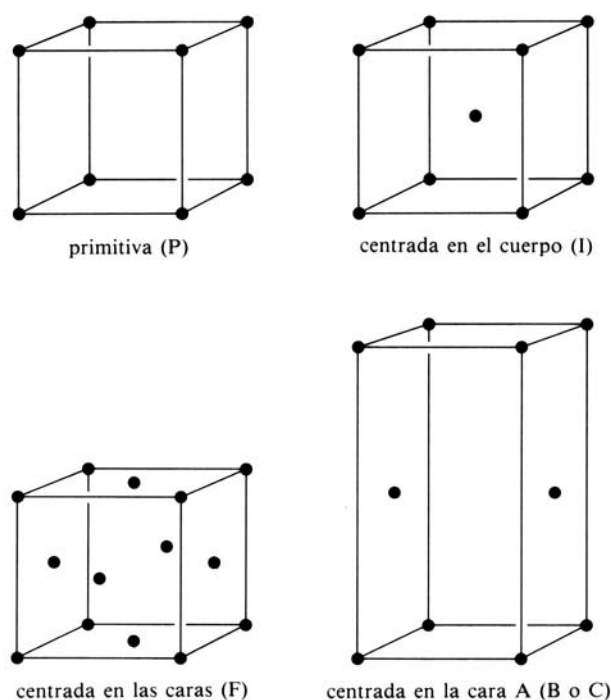


Figura 5
Los cuatro tipos de celdas unitarias

Empaquetamientos compactos

Los requerimientos geométricos para la formación de un cristal se pueden entender mejor al considerar las distintas formas en las que se pueden empaquetar varias esferas idénticas para formar una estructura tridimensional ordenada. Estos empaquetamientos pueden considerarse constituidos por la superposición de *capas* bidimensionales de dichas esferas.

La figura 6 muestra dos arreglos de capas posibles. En *6b*, las esferas se acomodan en forma compacta, ocupando de este modo el máximo de espacio posible. En *6a*, la eficiencia de llenado es menor.

Si se quiere construir un empaquetamiento compacto de esferas en tres dimensiones, se debe añadir una segunda capa a la indicada en la figura *6b*. Como puede verse en la figura 7, las esferas de esta segunda capa (capa B) descansan sobre la mitad de los intersticios triangulares de la primera capa (capa A). Arbitrariamente se han identificado con una cruz los espacios sobre los que descansa la capa B, y con un punto los espacios restantes.

Al colocar una tercera capa, aparecen dos posibilidades: la primera es que vaya directamente encima de la capa A. Si se sigue repitiendo esta secuencia de apilamiento se construirá un arreglo del tipo ABABABA... y así sucesivamente. Esto se conoce como *empaquetamiento hexagonal compacto* (ehc). Como unidad estructural de este empaquetamiento puede tomarse un prisma de base hexagonal que contiene tres esferas en su interior, una esfera en el centro de cada base y una esfera en cada vértice (figura *8a*). Sin embargo, la unidad más simple y por tanto la celda unidad, es un paralelepípedo de base rómbica cuyo volumen es un tercio del correspondiente al prisma hexagonal (figura *8b*).

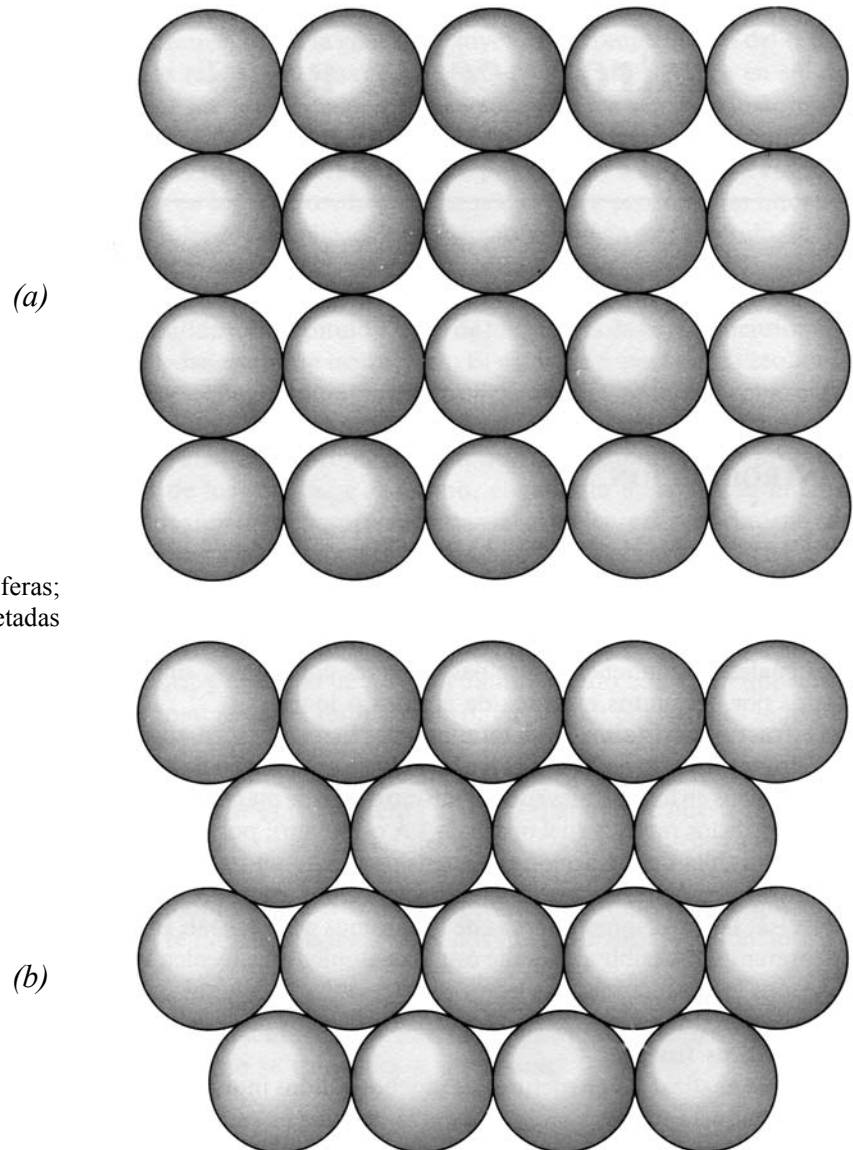


Figura 6

(a) Distribución cuadrada de esferas;
 (b) Una capa de esferas empaquetadas compactamente

La segunda posibilidad sería que la tercera capa se ubique sobre los intersticios marcados con puntos en la figura 7. Esta tercera capa, la C, no estaría directamente encima de A ni de B, y la secuencia de apilamiento al repetirse sería ABCABCAB... y así sucesivamente. Este es el esquema del *empaquetamiento cúbico compacto (ecc)*.

Aunque no resulta evidente en un primer momento, la celda unitaria de este empaquetamiento es *cúbica centrada en las caras*. Como se ve en las figuras 9 y 10, la diagonal de este cubo es perpendicular a las capas de esferas A, B y C.

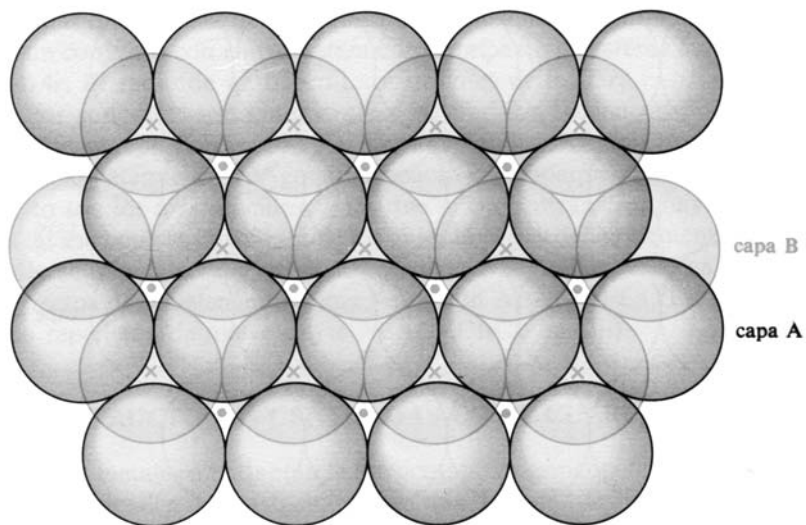
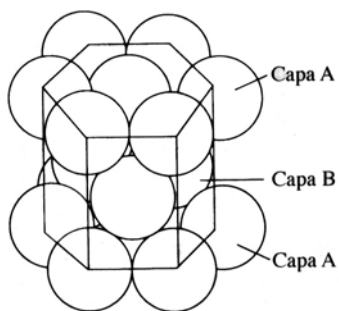


Figura 7
 Dos capas de esferas con empaquetamiento compacto



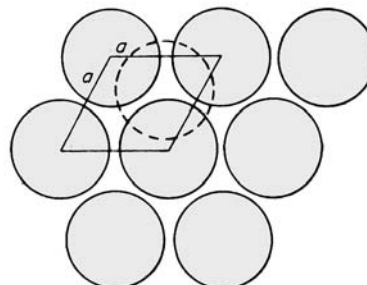
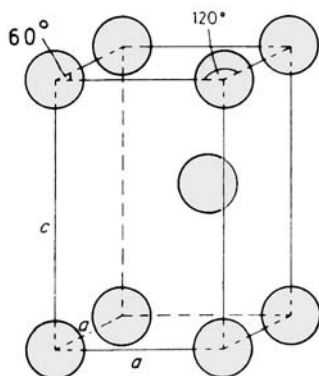
(a)

Figura 8

(a) Prisma de base hexagonal en el ehc;
 (b) celda unidad del ehc y (c) proyección de la celda unidad anterior sobre la capa A de esferas

(b)

(c)



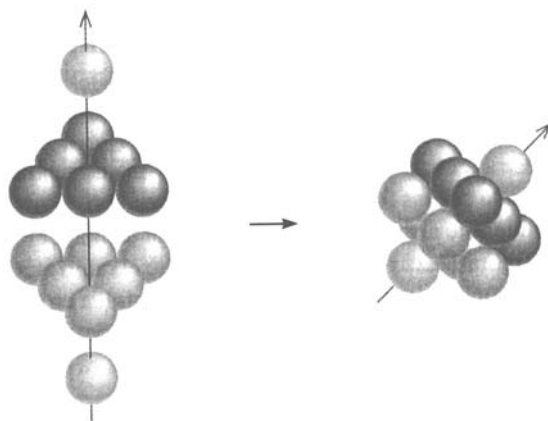
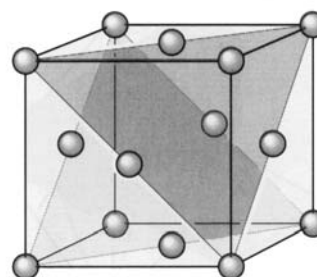


Figura 9

Vista de la celda unidad de la estructura cúbica de empaquetamiento compacto. La flecha inclinada muestra con claridad la diagonal del cubo

Estos empaquetamientos compactos representan el aprovechamiento más eficaz del espacio cuando se empaquetan esferas iguales: las esferas ocupan el 74% del espacio, y se dice que la *densidad del empaquetamiento* es de 74 %. En estas estructuras, cada esfera está rodeada por doce vecinos equidistantes: seis en la misma capa, tres en la capa inmediata superior y tres en la inferior. Por lo tanto, se dice que el *índice de coordinación* de cada átomo en una estructura con empaquetamiento compacto es 12.

Figura 10
Celda unidad del ecc, mostrando los planos de esferas compactas



Otra característica importante de estas estructuras es la forma y la cantidad de pequeños espacios o *huecos* que quedan entre las esferas. En las estructuras compactas, éstos pueden ser de dos tipos: tetraédricos y octaédricos (figura 11). Un *hueco tetraédrico* se genera en el espacio formado por tres esferas contiguas de una misma capa y una cuarta esfera ubicada encima de las anteriores. Cada hueco está rodeado por cuatro esferas, y los centros de estas cuatro esferas constituyen los vértices de un tetraedro.

Un *hueco octaédrico* se genera en el espacio entre tres esferas en contacto en una capa y otras tres en contacto en la capa contigua. Los centros de estas seis esferas definen así un octaedro.

Para un conjunto de n esferas se encuentra que hay n huecos octaédricos y $2n$ huecos tetraédricos. Además, los huecos octaédricos en una estructura compacta son mucho más grandes que los tetraédricos de la misma estructura; están rodeados por seis

átomos en lugar de cuatro. Por último, es importante notar que los centros de los huecos están ubicados siempre en planos situados entre las capas de las esferas.

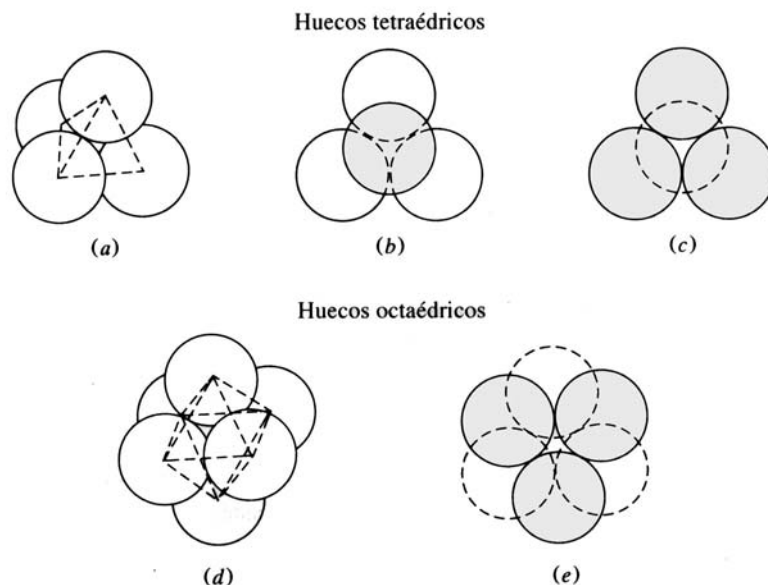


Figura 11

Diferentes formas de visualizar huecos tetraédricos y octaédricos: un hueco tetraédrico en el centro de (a) un tetraedro visto desde un lado, (b) un triángulo de esferas con una cuarta situada encima, o (c) debajo; un hueco octaédrico en el centro de (d) un octaedro visto como cuatro esferas en un cuadrado con una encima y otra debajo o bien (e) visto como un triángulo de esferas sobre otro rotado 60°

Un dato generalmente muy importante, sobre todo cuando se trate de estructuras más complicadas, es el número de elementos contenidos en una celda unidad. Considérese por ejemplo, la celda unidad de la estructura cúbica compacta de la figura 12. Una esfera ubicada en una cara del cubo está compartida por dos celdas unidades contiguas, por lo tanto se dice que esa esfera pertenece por mitades a cada celda unidad. Una esfera ubicada en un vértice del cubo se comparte por ocho celdas unidades vecinas, y por tanto sólo $1/8$ de ella pertenece a cada una de esas celdas.

En total, el número de esferas en una celda unidad será:

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ (vértices)}$$

$$6 \times 1/2 = 3 \text{ (caras)}$$

$$n = 4$$

A su vez, los huecos octaédricos se ubican en el centro del cuerpo y en los centros de cada arista, por lo que su número será:

$$1 \text{ (centro del cubo)}$$

$$12 \times 1/4 = 3 \text{ (centro de aristas)}$$

$$4$$

Luego, los huecos tetraédricos se ubican en el centro de cada uno de los ocho cubos menores que resultan de dividir la celda unidad con tres planos perpendiculares entre sí que pasan por los centros de las aristas. Resulta entonces un total de ocho huecos tetraédricos que pertenecen a la celda unidad pues están por completo en su interior.

De ahí que la relación esferas:huecos octaédricos:huecos tetraédricos sea 4:4:8 o bien $n:n:2n$ como ya se dijo anteriormente.

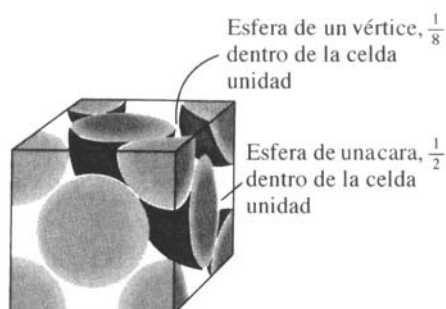


Figura 12
Celda unidad centrada en las caras que muestra
cómo se comparten las esferas con las celdas
vecinas

Estructuras similares en la naturaleza

La discusión sobre los empaquetamientos compactos se ha basado en un modelo ideal de distribución de esferas iguales. Cabe preguntarse si en la naturaleza realmente existen estructuras similares a estos modelos.

Efectivamente, los cristales metálicos son estructuras formadas por un sólo tipo de átomos que responden a estas estructuras simples. Casi todos los metales presentan estructuras compactas, en algunos casos hexagonal y en otros cúbica. No obstante existe también una tercera estructura importante, que se observa por ejemplo en los metales alcalinos, en la cual los átomos forman un cubo centrado en el cuerpo (figura 13).

En esta estructura no tan compacta como las anteriores, el índice de coordinación ha bajado a ocho y la densidad de empaquetamiento es del 68 %. El número de esferas por celda unidad es de dos (una en el centro más un octavo por cada vértice).

Figura 13
Empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo

