

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| NO<br>91              | AÑO<br>1970 |

01.70.06

1

PMM/A1

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia  
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a. edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO I

CRISTALOGRAFIA

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina

1970

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia  
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a. edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO I

CRISTALOGRAFIA

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina

1970

Las presentes notas constituyen una reedición, ligeramente modificada, de mis notas anteriormente publicadas sobre Difracción de Rayos X (1967) y sobre Cristalografía (1968). De las modificaciones introducidas, sin duda la más importante es la que deriva de la unificación del curso de Cristalografía y del de Difracción de Rayos X; hasta 1968 ambos cursos eran dictados independientemente. Otras modificaciones dignas de mención son el agregado de un capítulo de carácter general acerca de la observación de la materia en escala atómica y de un apéndice con nociones básicas sobre los números complejos y las ondas. Todo eso había sido ya presentado "fuera de programa" en Cursos Panamericanos anteriores.

El espíritu general, sin embargo, ha sido mantenido.

Alberto Bonfiglioli

Buenos Aires, Enero de 1970

## NOTA PRELIMINAR AL CURSO DE DIFRACCION DE RAYOS X (edición 1967 )

El objeto del presente curso es informar acerca de las posibilidades de la difracción de rayos X como técnica auxiliar de la metalurgia. Por lo tanto se ha volcado el esfuerzo en mostrar las aplicaciones que pueden ser de utilidad para el ingeniero ocupado en control y análisis. Al mismo tiempo, se ha incluido un capítulo que trata la difracción por cristales imperfectos dado la enorme importancia que dicho tema tiene para el metalurgista.

Con este espíritu, sólo se dan los fundamentos de la determinación de estructuras cristalinas - lo que constituye de por sí una especialidad - y de los métodos de cristal único utilizados para tal fin. Asimismo, se evitaron desarrollos matemáticos complicados o el uso de conceptos físicos muy elaborados. Se ha tratado sin embargo, de no perder generalidad ni corrección, en la deducción de las leyes básicas.

Es importante notar que se ha supuesto que quienes asisten a este curso de difracción de rayos X han asimilado perfectamente el curso de cristalografía que lo precede.

Finalmente, debe tenerse en cuenta que lo que sigue no es un libro de texto. Son simplemente notas de curso que se dan como una guía esquemática. Ellas deben ser complementadas, ante todo, por los problemas y ejercicios en laboratorio, y por la lectura de los diversos tratados de difracción de rayos X, varios de los cuales se dan en la bibliografía.

A.F. Bonfiglioli

Buenos Aires, Febrero de 1967

## NOTA PRELIMINAR AL CURSO DE CRISTALOGRAFIA (edición 1968)

Se hace cada día más necesario a quienes profesan una cierta disciplina científica o tecnológica el conocimiento de otras disciplinas bastante alejadas, a veces, de sus actividades específicas. En ciertos casos ya clásicos, esta necesidad se encuentra documentada en la profusa bibliografía destinada a satisfacerla: física para ingenieros, matemática para químicos, química para médicos... incluso, alguien pronosticó una física para abogados. Aunque menos clásico, la cristalografía es otro ejemplo de disciplina que se empaqueta en forma directa o velada para diversos destinatarios: geólogos, metalurgistas, físicos, biólogos... y de prosperar la clasificación y descripción de movimientos utilizadas en el sistema Laban, pronto veremos cristalografía para bailarines!

No viene al caso analizar aquí los extremos a que puede conducir esa producción adaptada a la necesidad del cliente. El hecho real es que si bien la física, la matemática, la química, la cristalografía, son únicas, lo que de cada una de ellas interesa al ingeniero, al biólogo, al metalurgista, ... al abogado o a la bailarina, es distinto. No es pues posible, en general, enseñar a todos de la misma manera en nombre del rigor lógico. Pero en este caso, qué debe enseñarse a cada uno conservando (o no!) la estructura y metodología de una dada disciplina? El problema está allí y no será precisamente en este curso que se brinden buenas soluciones. Debemos enseñar cristalografía para metalurgistas y metalurgistas-físicos y estamos acotados en el tiempo: 4 clases teóricas con otras tantas sesiones de problemas no dan lugar a demasiadas opciones. Los tópicos a tratar y los ejemplos a analizar han sido pues seleccionados tendenciosamente, aceptando, claro está, todos los riesgos que implica el ser tendencioso. Se ha tratado, sin embargo, de no perder generalidad en la introducción de los conceptos básicos. Hubiera sido deseable una mayor coherencia y unidad entre este curso de cristalografía y el de difracción de rayos X. Razones de tiempo hicieron imposible reestructurar este último -editado el año pasado- para refundirlo con la cristalografía. En realidad, es la primera vez que en un Curso Panamericano de Metalurgia ambas asignaturas son dictadas por la misma persona y es de esperar que la unidad entre ellas será mayor que lo que puede preverse a través de las notas editadas.

Los problemas a resolver en las sesiones de trabajos prácticos -complemento indispensable de las clases teóricas- son esencialmente los que hicieron conocer en cursos panamericanos anteriores nuestros amigos chilenos N. Joel y O. Wittke. La revisión cuidadosa de esos problemas con modificaciones y agregados ha sido llevada a cabo por R. Acuña, D. Arocena y D. Banchik, todos ellos miembros del grupo de difracción del Departamento de Metalurgia.

Finalmente, es de encomiar la labor de la señora M.E. de Artigas, que tuvo a su cargo todas las gestiones relativas a la impresión, así como el trabajo de dactilografía pacientemente realizado por la señorita Alicia Pellettieri.

## INTRODUCCION

La cristalografía tiene orígenes aún más remotos que la palabra "cristal"; y no es decir poco: Homero usó la palabra "kristallos" para designar a los copos de escarcha que se formaban sobre los escudos de los guerreros durante el sitio de Troya. En realidad, bien puede darse como origen de la cristalografía el atractivo que ha ejercido sobre el hombre el aspecto particular de ciertas piedras naturales. Con muchas de éstas - a las que se agregó después el calificativo de "preciosas" - es probable que se hayan adquirido y aplicado los primeros conocimientos cristalográficos: al pulirlas y tallarlas se adquirió noción de la dureza y del fenómeno de clivaje; se tuvo noción de sus propiedades ópticas (la razón de tallar en ciertas direcciones y pulir buscando efectos luminosos no es sino una comprensión empírica del comportamiento de la luz en los cristales).

Desde esos lejanos comienzos, la forma particular de ordenamiento de la materia en los cristales ha sido siempre un motivo de atracción aunque esta se haya ejercido por razones muy distintas en comerciantes joyeros, artistas, alquimistas, científicos. Bunn (1) hace una referencia interesante al grabado "La Melancolía" de Dürero (1471-1528), en el cual un ángel meditabundo (o melancólico...) está rodeado por un conjunto de objetos de los cuales hay uno con forma de gran cristal que ocupa una importante porción de primer plano. Dejemos a los críticos detenerse en apreciaciones subjetivas acerca del porqué de la melancolía (Bunn, por su parte, hace sus interpretaciones). Nos parece más importante destacar acá que el mencionado grabado (junto con "El Caballero, la Muerte y el Diablo" y "San Jerónimo en su estudio") corresponde a uno de los periodos más lúcidos del artista de Núremberg; y es justamente en ese período en que él se siente fascinado por la forma geométrica del tipo cristalino hasta el punto de constituirla en parte fundamental de lo que sería una de sus obras más importantes.

Otro ejemplo interesante es citado por Laue (2): el astrónomo Kepler publica en 1616 un opúsculo acerca de la forma hexagonal de los copos de nieve. Como el mismo Laue lo señala, no es de extrañar que un astrónomo de la talla de Kepler, habituado a la armonía del Universo, haya reparado en las formas particulares de los cristalitos de nieve. Pero el trabajo de Kepler va más allá de lo meramente anecdótico pues es la primera vez que se documenta un intento de explicación de las formas exteriores de los cristales en términos de una distribución ordenada de la materia que los constituye. Sin embargo, la casi totalidad de los estudios cristalográficos, hasta bien avanzado el siglo XX se centraron en las propiedades geométricas y de simetría en los cristales naturales, aún cuando llegaron a esbozarse, en base a esos estudios, modelos de estructura interna. De éstos, es particularmente notable el propuesto por Huygens en su "Traité de la lumière" (1690) para la calcita (figura i.1.). Más tarde, en 1782, el abad francés Haüy da una idea más precisa del apilamiento ordenado de las partículas que constituyen un cristal. (figura i.2.)

Una contribución particularmente importante es la que realiza el alemán Seeberg en 1824 tratando de explicar las propiedades térmicas y elásticas de los cristales. Yendo más allá de los modelos de Haüy, Seeberg propone un verdadero modelo atómico, utilizando la noción de átomo derivada de las leyes de la química, e introduce la idea -bien moderna por cierto- de un equilibrio de fuerzas interatómicas, el cual sería responsable de la distribución ordenada de átomos típica de un cristal. El estudio de Seeberg, puestos aparte de sus valores cristalográficos, es de real avanzada en el dominio del conocimiento científico:

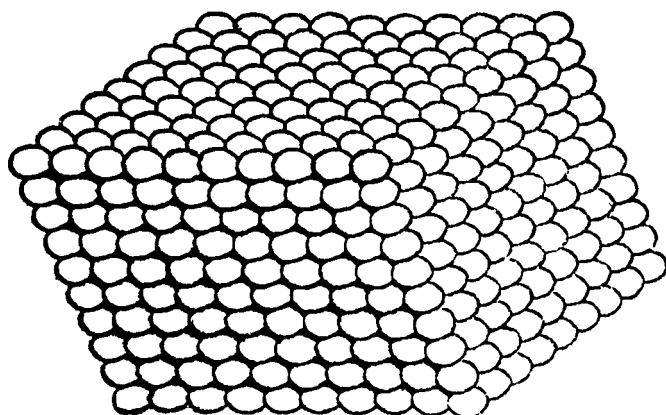


Figura 1.1.

Modelo imaginado por  
Huyghens para la calcita  
( $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) (Traité de la  
lumiere, 1690)

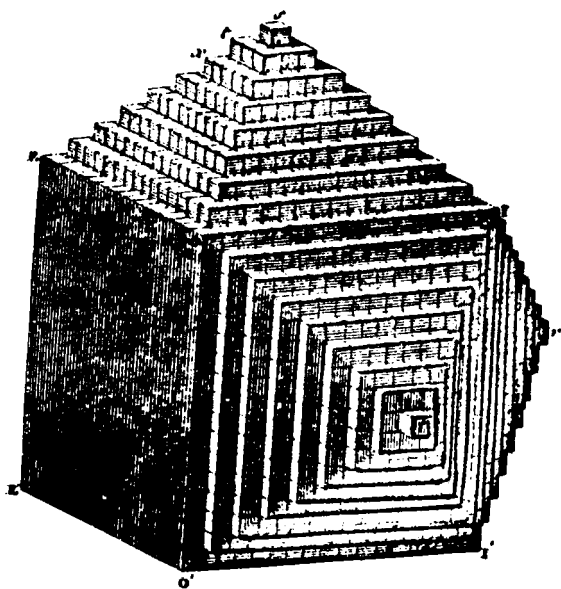


Figura 1.2.

Estructura de un cuerpo  
cristalino de acuerdo a  
Hally (Traité de Cristallo-  
graphie, 1822)

constituye - treinta años antes que la teoría cinética de los gases - el primer intento de explicación de un fenómeno físico en base a una teoría atómica.

Ya en las postrimerías del siglo XIX, correspondió a Hessel, Bravais, Fedorov y Barlow, "redondear" el conocimiento de la estructura de los cristales demostrando que solo existe un número limitado de formas cristalinas correspondientes a un número igualmente bien determinado de ordenamientos posibles de átomos. Se había pues completado la teoría de las estructuras de los cristales cuando Friedrich y Knipping llevaron a cabo la experiencia ideada por Laue para verificar la naturaleza ondulatoria de los rayos X. El objetivo de esa experiencia - que consistió en hacer difractar rayos X por un cristal de blenda de zinc - fué alcanzado: el fenómeno de difracción que se había podido observar confirmaba la naturaleza ondulatoria de la radiación descubierta por Roentgen en 1896 y abría el camino a la espectroscopía de rayos X que tanto debía contribuir al conocimiento del átomo. Pero además de alcanzar su objetivo, la experiencia de Laue confirmó las ideas acerca de la estructura de los cristales que se habían gestado a lo largo de siglos. Sin ese cúmulo de ideas, es muy probable que Laue no hubiese pensado en su experiencia, la cual, desde el punto de vista de las estructuras cristalinas, solamente permitió verificar lo que ya había sido bien establecido teóricamente. Sin embargo, esa experiencia mostró la posibilidad del estudio cuantitativo de las distribuciones atómicas en la materia cristalizada. En 1913, W.H. y W.L. Bragg convirtieron esa posibilidad en brillante realidad. Resultaría sumamente difícil resumir los progresos experimentados desde entonces y las relaciones que se establecieron entre la cristalografía y otras ramas del conocimiento que le eran originalmente ajenas. Así puede considerarse los años 1912-1913 como la fecha de nacimiento de la física del estado sólido incluyendo dentro de ésta a la metalurgia física. Cualquier estudio serio dentro de estas ramas del conocimiento se apoya, en una u otra forma, sobre una firme base cristalográfica (3) (4).

En lo concerniente a la cristalografía propiamente dicha, puede considerarse hoy que se halla dividida en dos grandes ramas:

1. Cristalografía morfológica: involucra el estudio clásico de los sólidos cristalinos en base, fundamentalmente, a sus formas exteriores y/o propiedades físico-químicas macroscópicas;
2. Cristalografía atómica: estudia a los sólidos cristalinos desde el punto de vista de las distribuciones de los átomos que lo componen, sin interesarse demasiado en las formas exteriores.

Diversos autores sostienen que ambas ramas constituyen una unidad inseparable y como tal debe enseñarse. Esa posición no es compartida por quien ha preparado el presente curso quien estima que existen casos en que una de las dos ramas tiene importancia predominante sobre la otra. La física de metales constituye uno de esos casos: es bien evidente que la forma exterior de un cristal metálico nada tiene que ver con su estructura atómica, mientras que de esa estructura dependen todas las propiedades de donde deriva el interés práctico de un metal. A lo largo del presente curso, por lo tanto, se preferirá el enfoque atómico.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) Bunn, Charles; Crystals: Their Role in Nature and Science  
Academic Press, New York, 1966
- (2) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I  
Kinoch Press, Birmingham, 1952
- (3) Kittel, Charles; Introduction to Solid State Physics  
3a. edición, Wiley, New York, 1967
- (4) Mehl, Robert F., en Physical Metallurgy  
(R.W.Cahn editor) North-Holland, Amsterdam, 1965

## I. LA ESTRUCTURA RETICULAR DE LOS SÓLIDOS CRISTALINOS

### I.1. GENERALIDADES

Cada estado de la materia está caracterizado por la forma en que se distribuyen los átomos que la constituyen. Las propiedades de un cuerpo gaseoso, líquido o sólido, dependen en última instancia de la distribución de los átomos en su interior.

Al estado gaseoso corresponde la distribución atómica más desordenada y la teoría cinética de los gases se apoya precisamente en ese caos para explicar las propiedades de un gas. Los líquidos y los sólidos amorfos constituyen un único estado en la materia (Un sólido amorfo—el vidrio por ejemplo—no es sino un líquido de muy alta viscosidad) en el cual existe un orden parcial entre sus constituyentes elementales (átomos o moléculas): éstos se nuclean formando pequeñas agrupaciones en las cuales la distribución atómica (o molecular) está bien diferenciada de la distribución caótica, al azar; sin embargo, no existe mayor relación entre una agrupación y otra. Suele decirse que en los líquidos existe un orden de corto alcance entre sus átomos.

Tenemos finalmente el estado cristalino, que constituye el estado sólido propiamente dicho. Un cuerpo cristalino está caracterizado por el ordenamiento riguroso de sus átomos a lo largo de toda su extensión: Se dice entonces que existe un orden atómico de largo alcance. Todas las propiedades de la materia cristalizada dependen directa o indirectamente de esa distribución ordenada, de la misma manera que las propiedades de los gases dependen del caos imperante entre sus átomos. El orden es para los sólidos lo que el desorden para los gases.

Esa distribución atómica ordenada se apoya en un esquema reticular tridimensional y resulta lógico empezar a estudiarla en base a una abstracción: la red geométrica de puntos. Como lo veremos más adelante, la red geométrica es el esqueleto sobre el que se construye el edificio cristalino.

### I.2. REDES GEOMÉTRICAS DE PUNTOS

Una red geométrica de puntos es el conjunto de puntos regularmente distribuidos en el espacio de manera que uno cualquiera de ellos tengan a su alrededor una distribución de puntos vecinos idéntica, a la que de cualquier otro punto. A cada punto de la red suele llamársele nodo.

Esta definición, quizás un poco difícil de visualizar, puede intuirse fácilmente en la práctica. Para facilitar esa visualización empezaremos por estudiar las redes planas.

#### I.2.1. REDES PLANAS

Consideremos una familia de rectas paralelas y equidistantes entre sí que intersecte según un ángulo cualquiera a otra familia de rectas también paralelas y equidistantes entre sí. Las intersecciones entre las rectas de las dos familias determinan puntos

que constituyen los nodos de una red plana: uno cualquiera de ellos, que es exactamente equivalente a cualquiera de los otros (Figura I.1.), puede elegirse como origen. A partir de él definimos dos vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  cuyas direcciones son las de las familias de rectas dadas y cuyos módulos son la longitud entre dos nodos vecinos según esas direcciones.

Según las direcciones de  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  los nodos se distribuyen en estratos regulares. Pero una estratificación, a intervalos diferentes se observa también según cualquier otra dirección definida por dos nodos cualquiera, a la cual en general, llamaremos fila reticular.

Cualquier otro nodo de la red puede identificarse con el vector:

$$\vec{r}_{uv} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

donde u y v son enteros primos entre sí. Si u y v no fueran primos entre sí podría ponerse:

$$\begin{aligned} u' &= nu \\ v' &= nv \end{aligned}$$

con lo cual:

$$\vec{r}_{u'v'} = n(u\vec{a} + v\vec{b}) = n \vec{r}_{uv}$$

Con lo cual  $\vec{r}_{u'v'}$  corresponde al n-simo nodo a partir del origen de la dirección de  $\vec{r}_{uv}$ .

Los nodos de la red dividen al espacio en celdillas a las cuales llamaremos simplemente celdas. Toda la red puede considerarse como una mera repetición de una celda convenientemente definida; pero en una red la elección de una celda no es única: la figura I.1 muestra algunos ejemplos de celdas posibles. El número de celdas imaginables cuya repetición permita describir una red es, sin embargo, muy limitado. En el caso de redes planas solo existen cinco tipos de celda posibles cuyas características se detallan a continuación:

|   | Forma de la celda                                                                                | ejes de la celda y<br>ángulo entre ellos |                 | Nombre del sistema<br>reticular que origina |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
| 1 | Paralelogramo general                                                                            | $a \neq b$                               | $\neq 90^\circ$ | oblicua                                     |
| 2 | Rectángulo {<br>con un nodo en<br>cada vértice<br>con un nodo su-<br>plementario en<br>el centro | $a \neq b$                               | $\neq 90^\circ$ | rectangular                                 |
| 3 |                                                                                                  |                                          |                 |                                             |
| 4 | Cuadrado                                                                                         | $a = b$                                  | $= 90^\circ$    | cuadrática                                  |
| 5 | Romboidal con lados a<br>60°                                                                     | $a = b$                                  | $= 120^\circ$   | hexagonal                                   |

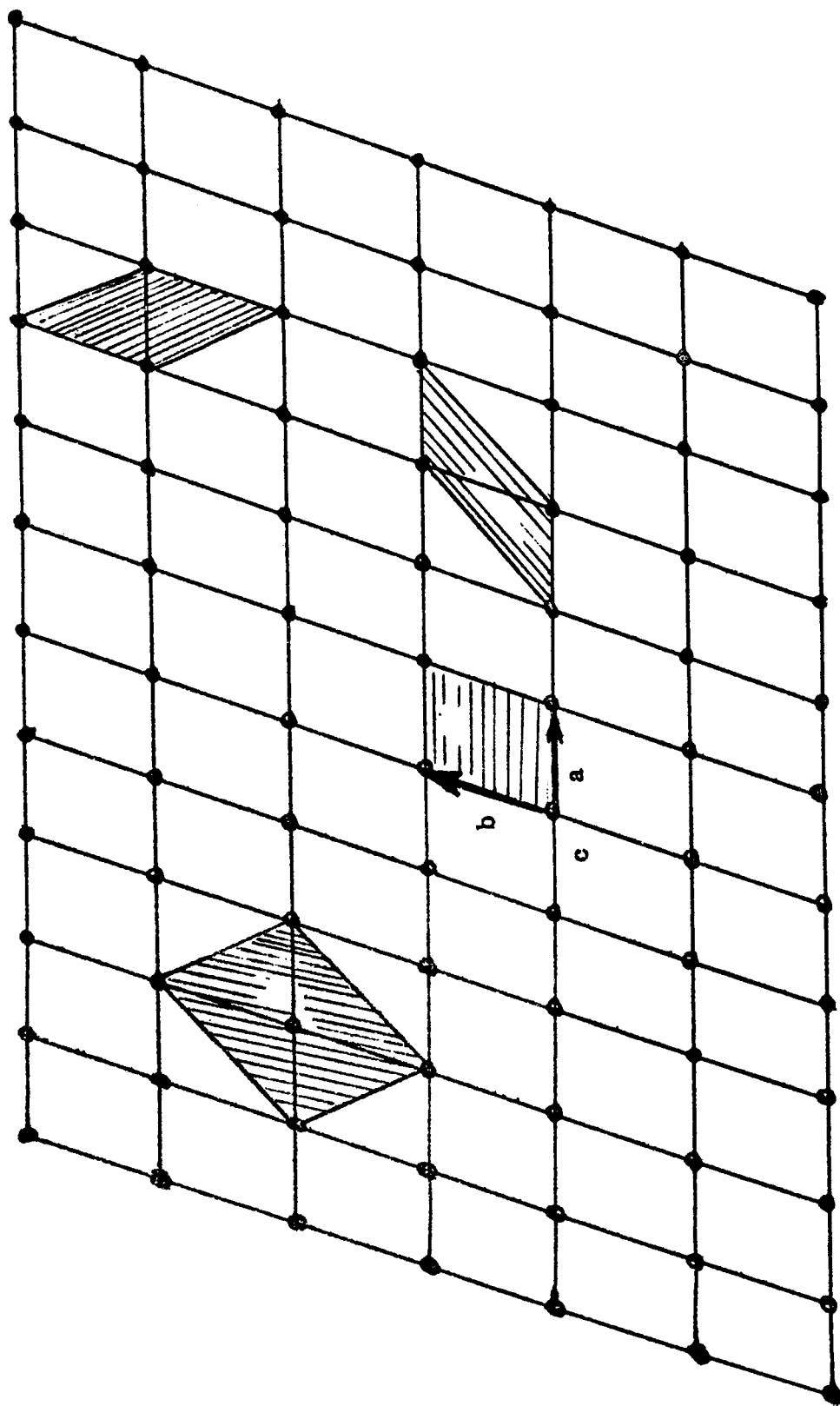


Figura I.1.

Dada una red, y elegida una celda, siempre es posible en general transformarla en otra, pero ésta siempre será un caso particular comprendido dentro de los cinco tipos tabulados. Más adelante se discutirá el criterio de elección de una celda y la manera de transformarla.

Es importante destacar que debe existir siempre una relación entre el área de una celda y el número de nodos que ella contiene. Consideremos en efecto, las celdas que contienen solamente nodos en sus vértices a las que en lo sucesivo llamaremos primitivas; cada celda tiene 4 nodos cada uno de los cuales es común a 4 celdas, con lo que, cada celda contiene, en total un solo nodo. El número de celdas primitivas en una red es pues, igual al número total de nodos que ella contiene. Como este número es independiente de la celda elegida, podemos concluir que una red dada contiene un número constante de celdas primitivas, independientemente de la forma que ésta tenga. Si además se tiene en cuenta que el área total de una red plana es independiente de las celdas elegidas, se deduce que en una dada red todas las celdas primitivas tienen igual área.

Si una celda contiene dos nodos (un nodo compartido en cada vértice y un nodo en el centro) el número de celdas deberá ser la mitad del número de nodos; es decir, una celda con dos nodos tendría un área igual al doble de la correspondiente a una celda primitiva. En general, si existiera una celda conteniendo  $n$  nodos, esta tendría un área  $n$  veces mayor que la correspondiente a una celda primitiva.

El área de una celda se determina fácilmente a partir de los vectores que la definen: Si estos son  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , por definición de producto vectorial se tiene que el área  $A$  de la celda es:

$$A = |\vec{a} \times \vec{b}|$$

en general, una celda cualquiera está definida por dos vectores

$$\vec{r}_{uv} = u\vec{a} + v\vec{b}$$

$$\vec{r}_{u'v'} = u'\vec{a} + v'\vec{b}$$

Con  $u$  y  $v$ , y  $u'$  y  $v'$  primos entre sí, la superficie de la celda será:

$$S = \left( \vec{a} \times \vec{b} \right) \cdot \begin{vmatrix} u & v \\ u' & v' \end{vmatrix}$$

La celda será primitiva si

$$\begin{vmatrix} u & v \\ u' & v' \end{vmatrix} = \pm 1$$

## I.2.2. REDES TRIDIMENSIONALES

Una red tridimensional se genera a partir de una red plana construida sobre los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , haciéndola desplazar según otro vector  $\vec{c}$  no coplanar con  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , de manera que un nodo en la dirección de  $\vec{c}$  se identifique por una traslación de la forma  $w\vec{c}$  siendo  $w$  un entero.

De esta manera, un nodo cualquiera queda identificado por el vector:

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Siendo  $u$ ,  $v$  y  $w$  enteros primos entre sí. Un vector  $\vec{r}_{uvw}$  determina una fila reticular a la que suele designarse como  $[uvw]$ .

Los nodos de la red dividen al espacio en celdas y, como en el caso de las redes planas, es posible considerar a la red como sucesivas traslaciones de una celda.

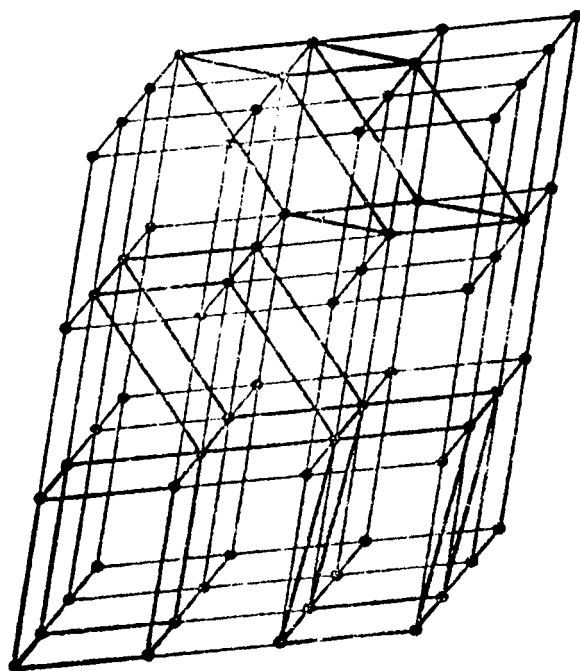


Figura I.2.

La figura I.2. muestra que dada una red es posible elegir la celda en diversas maneras. Sin embargo, análogamente a las redes planas el número de celdas imaginables, considerando cualquier red, es muy limitado: solo existen 14 formas de celda posibles que, por sucesivas traslaciones pueden describir una red. Estas celdas reciben el nombre de redes de Bravais y se muestran en la figura I.3.

Puede verse allí que hay celdas con nodos en los vértices, en el centro de las caras o del cuerpo de la celda. Siguiendo las reglas establecidas por la Unión Internacional de Cristalografía, las celdas, dependiendo de donde tengan ubicado sus nodos, se designarán por la manera siguiente:

P, primitiva (nodos en los vértices)

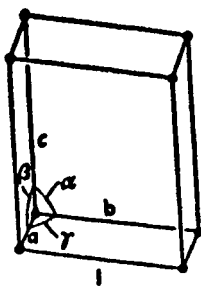
I, intracentrada (nodos en los vértices más un nodo suplementario en el centro de la celda)

F, centrada en las caras (nodo en los vértices más un nodo en el centro de cada una de las caras)

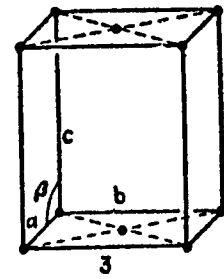
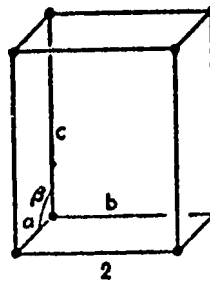
A, B, C, centrada en dos caras opuestas, normales al eje  $\vec{a}$ , al eje  $\vec{b}$  y al eje  $\vec{c}$  respectivamente (un nodo en cada vértice, más un nodo en el centro de dos caras opuestas).

Las características de las redes de Bravais están resumidas en el siguiente cuadro:

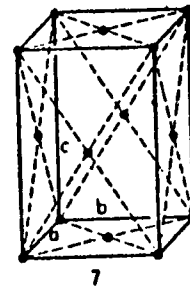
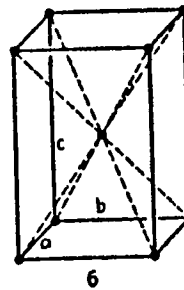
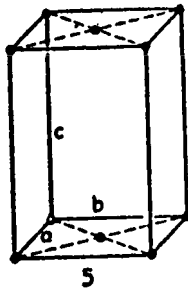
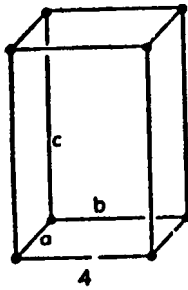
Figura I.3.



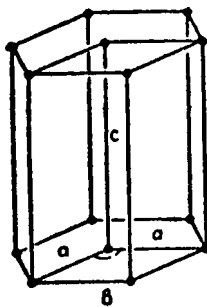
Triclínico



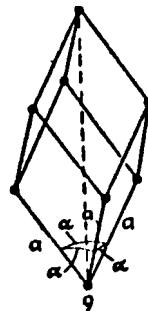
Monoclínico  
(P, C)



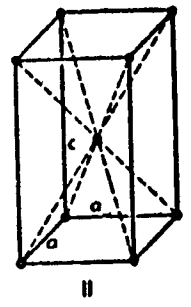
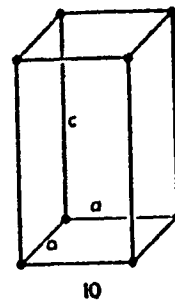
Ortorrómbico  
(P, C, I, F)



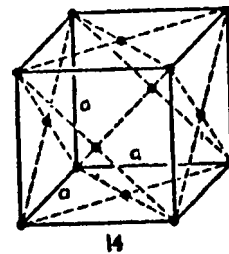
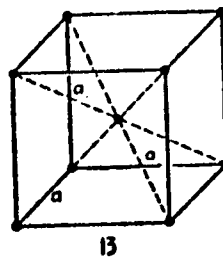
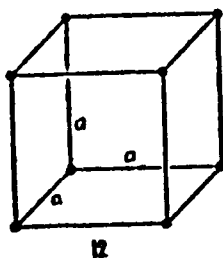
Hexagonal



Trigonal  
o romboédrico



Tetragonal  
(P, F)



Cúbico  
(P, I, F)

| Nombre del sistema reticular que origina | Número de redes posibles en ese sistema | Tipo de celdas   | relación entre los lados a, b, c y ángulos                         |
|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Triclínica                               | 1                                       | P                | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma$               |
| Monoclínica                              | 2                                       | P y B            | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$       |
|                                          |                                         | ó<br>P y C       | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$       |
| Ortorrómbica                             | 4                                       | P<br>C<br>I<br>F | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$          |
| Tetragonal                               | 2                                       | P<br>I           | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$             |
| Trigonal                                 | 1                                       | P                | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal                                | 1                                       | P                | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$  |
| Cúbica                                   | 3                                       | P<br>I<br>F      | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                |

Cualquier otra celda, no incluida entre las 14 enumeradas o bien, por sucesivas traslaciones no origina una red (cada nodo no tiene la misma configuración de vecinos que cualquier otro nodo), o bien puede reducirse a una de las celdas, ya enumeradas. Algunos ejemplos serán tratados en los problemas de aplicación.

Dada una red y elegida la celda, ésta siempre podrá en general ser transformada en otra (que debe ser un caso particular contemplado en las 14 redes de Bravais). La descripción de una estructura reticular en base a un cierto tipo de celda responde, fundamentalmente a razones de orden práctico: puede resultar cómodo utilizar una celda primitiva, pero es dable el caso de celdas múltiples que, por tener lados iguales entre sí, o ángulos rectos, resulten más adecuadas ya que se simplifican las relaciones angulares o es menor el número de parámetros necesarios para especificar la red. Un ejemplo interesante es el siguiente: una celda trigonal P cuyos lados  $a=b=c$  forman, dos a dos, ángulos de  $60^\circ$ , se puede transformar en la red cúbica F con 4 nodos por celda. \* En general se prefiere esta última

---

\* Debe notarse que la equivalencia entre la celda cúbica F y la trigonal vale para un caso muy particular de ésta última ( $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ ) y no puede decirse que por esa equivalencia deba suprimirse a una de las dos celdas de la lista de redes de Bravais, como ocurre en otros casos (ver problemas de aplicación).



representación porque a los efectos prácticos, es mejor utilizar un cubo que en romboedro.

Un razonamiento análogo al que se hizo con las redes planas muestre que existe una relación directa entre el volumen de una celda y el número de nodos que contiene. Cada celda primitiva contiene, en efecto, un nodo en cada uno de sus 8 vértices compartido con 8 celdas vecinas: debe haber igual número de nodos que de celdas primitivas. Si una celda contiene  $n$  nodos, habrá  $1/n$  celdas o sea, en una red dada, el volumen de una celda de orden  $n$  es  $n$  veces mayor que el de una celda primitiva.

El volumen de la celda, es directamente el producto doble mixto de los vectores que constituyen sus aristas. Sea la celda construida sobre los vectores

$$\vec{r}_{uvw} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

$$\vec{r}_{u'v'w'} = u' \vec{a} + v' \vec{b} + w' \vec{c}$$

$$\vec{r}_{u''v''w''} = u'' \vec{a} + v'' \vec{b} + w'' \vec{c}$$

siendo  $u, v, w; u', v', w'; u'', v'', w''$  primos entre sí. El volumen de esa celda es:

$$V_c = (\vec{r}_{uvw} \times \vec{r}_{u'v'w'}) \cdot \vec{r}_{u''v''w''}$$

es decir

$$V_c = \begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix} \cdot (abc)$$

donde  $(abc)$  representa el producto doble mixto de los vectores elementales  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ .

La celda será primitiva si:

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix} = \pm 1$$

y contendrá  $n$  nodos si :

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ u' & v' & w' \\ u'' & v'' & w'' \end{vmatrix} = \pm n$$

Consideremos nuevamente a título de ejemplo la equivalencia entre la celda trigonal  $P$  con  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$  y la celda cúbica  $F$ , y sean  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  ( $a = b = c$ ) las aristas de la celda trigonal. Sobre la base de esos vectores, la celda cúbica  $F$  equivalente está definida por las filas reticulares siguientes:

$$\vec{r}_{111} = -\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{r}_{1\bar{1}1} = \vec{a} - \vec{b} + \vec{c}$$

$$\vec{r}_{11\bar{1}} = \vec{a} + \vec{b} - \vec{c}$$

$$V_c \text{ (celda cúbica F)} = V_c \text{ (celda trigonal)} \cdot \begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix}$$

o sea

$$V_c \text{ (celda cúbica F)} = 4 V_c \text{ (celda trigonal)}$$

Efectivamente, la celda cúbica F contiene 4 nodos.

La red tridimensional presenta respecto de las redes planas estudiadas un elemento nuevo: el plano reticular. Se llama plano reticular al plano determinado por tres nodos cualesquiera (o también por dos filas reticulares).

En una red infinita, existen infinitos planos reticulares y dado un plano reticular cualquiera, existe una familia de infinitos planos paralelos a él, regularmente espaciados. La distancia entre dos planos paralelos se llama espaciado. Dado que siempre se puede hacer pasar un plano de una familia por el nodo origen, el espaciado es también la distancia al origen del plano de la familia que se encuentre más próximo a dicho nodo.

Dos planos que se cortan según una fila reticular se dicen que forman una zona, y esa fila reticular, a la que se da el nombre de eje de zona, sirve para identificar la zona. Se habla así de la zona  $[uvw]$ , si el eje de zona es la fila reticular  $[uvw]$ .

Sea una red en la que se ha definido el sistema de referencia sobre los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , y  $\vec{c}$  y consideremos al plano reticular que corte a los ejes de referencia en los puntos AB y C (Fig. I.4.). El plano reticular queda identificado por los múltiplos de a, b y c en que corta a los ejes coordenados. Así, el plano ABC puede designarse por los números: 121; el DEF por 243.

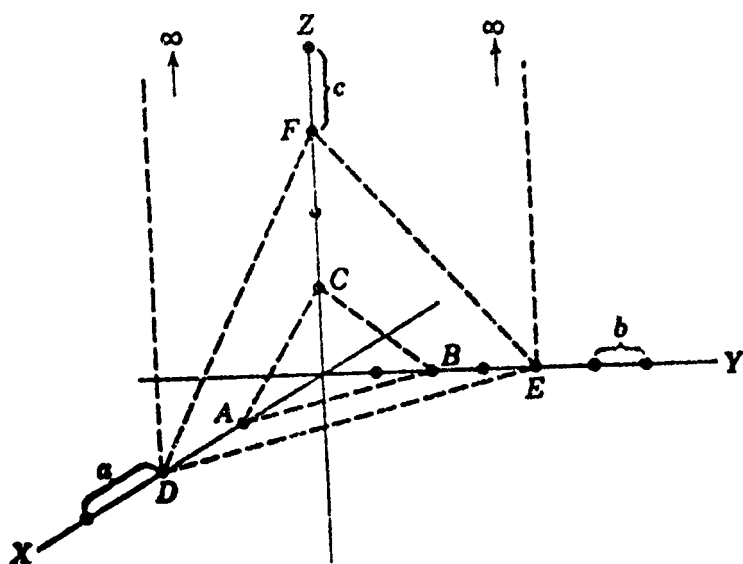


Figura I.4.

Estos números que se conocen como índices de Weiss podrían usarse para designar los planos reticulares. Sin embargo, resulta incómodo el uso de esos índices cuando hay que designar planos paralelos a los ejes coordenados. Así el plano paralelo a Z cuya traza en el plano XY es DE, debería designarse como  $24\infty$ , el plano paralelo a Y y Z que pase por A sería  $1\infty\infty$ . Mucho más práctica es la designación de los planos reticulares mediante la notación de Miller. Los llamados índices de Miller son los recíprocos de los índices de Weiss, y así el infinito en la notación de Weiss se transforma en cero en la notación de Miller: el plano  $1\infty\infty$  se transforma en 100. En general, un plano queda entonces identificado por tres enteros hkl que se suelen escribir así  $(hkl)$ . Si u, v y w son las intersecciones del plano reticular dado sobre los ejes X Y Z, sus índices hkl serán:

$$h = \frac{M}{u} \quad k = \frac{M}{v} \quad l = \frac{M}{w}$$

siendo M el mínimo común múltiplo de los índices de Weiss. Ejemplo: el plano ABC (fig. I.4.) de índices de Weiss 121. Tomando recíprocos:

$$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{1}$$

$$M = 2$$

$$h = 2$$

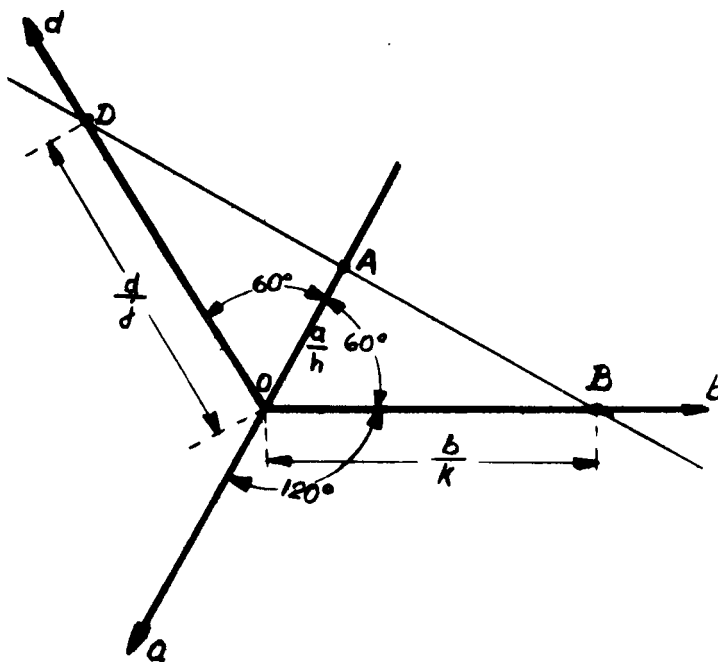
$$k = 1$$

$$l = 2$$

luego es el plano (232). Análogamente, el plano DEF, de índices de Weiss 243 es, en la notación de Miller el (634).

El espaciado de los planos (hkl) se designa por:  $d_{hkl}$  y si un plano reticular corta a los ejes en las direcciones negativas se indica por una barra arriba del índice correspondiente a la dirección negativa.

Existe un caso particular muy importante, el de la red hexagonal, en la cual se designan los planos reticulares por cuatro índices (hkjl). Estos corresponden (figura I.5.) a las intersecciones del plano reticular considerado con tres ejes a, b, d que se encuentran formando ángulos de 120° entre si en el plano basal de la celda, y con el eje c normal a dicho plano. Los tres vectores a, b, d son tales que  $a=b=d$ .



Los tres índices h, k, j están ligados por una relación directa que se deduce fácilmente observando la figura I.5. en donde resulta evidente la relación:

Los tres índices h, k, j están ligados por una relación directa que se deduce fácilmente observando la figura I.5. en donde resulta evidente la relación:

$$\text{area } \triangle OBD = \text{area } \triangle OAD + \text{area } \triangle OAB$$

esas areas pueden expresarse por los productos vectoriales en la siguiente manera:

$$\vec{OB} \times \vec{OD} = \vec{OA} \times \vec{OD} + \vec{OA} \times \vec{OB}$$

Figura I.5.

es decir:

$$\frac{a}{k} \cdot \frac{a}{j} \sin 120^\circ = - \frac{a}{h} \cdot \frac{a}{j} \sin 60^\circ - \frac{a}{h} \cdot \frac{a}{j} \sin 60^\circ$$

de donde:

$$h + k + j = 0$$

En muchos casos el plano (hkj) suele escribirse: (hk.l) entendiéndose que  $j = -h - k$ .

La notación con cuatro índices resulta cómoda porque pone de manifiesto las características propias del sistema hexagonal.

Diversos ejemplos serán analizados como problemas de aplicación.

### I.2.3. LA RED RECÍPROCA

La representación de redes en el espacio es engorrosa. Bravais ha ideado un artificio que permite visualizar más fácilmente las redes espaciales y sus propiedades. El artificio consiste en definir, a partir de una red dada, otra red en la cual un nodo representa un plano de la red original. La simplificación que involucra representar un plano por un punto es evidente.

La red recíproca, introducida inicialmente como un simple artificio, tiene una enorme importancia dentro del estudio de los sólidos. En particular, ella será utilizada continuamente en el curso de difracción de rayos X.

Sea una red en la que está definida la terna de vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Un nodo cualquiera uvw está definido por el vector

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

A partir de ella definimos otra red, cuyos vectores de referencia sean  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  tales que

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_c} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{V_c} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_c}\end{aligned} \quad (I.1.)$$

donde  $V_c$  es el volumen de la celda de la red original.\*

El sentido de dichos vectores queda definido por la orientación de la terna  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , tomando a ésta tal que, girando de derecha a izquierda, un observador parado sobre  $\vec{c}$  vea ir  $\vec{a}$  hacia  $\vec{b}$ . Si multiplicamos escalarmente  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  y  $\vec{c}^*$  por  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  respectivamente:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* \cdot \vec{a} &= \frac{(\vec{b} \times \vec{c}) \cdot \vec{a}}{V_c} = 1 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 1 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 1\end{aligned}\quad (I.2.)$$

y también

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad (I.2.bis)$$

(I.2. bis) resulta directamente de las propiedades del producto entre vectores.

(I.2.) y (I.2. bis) suelen darse también como definición de red recíproca, y de allí se deducen las ecuaciones (I.1.).

Si la red original es tal que los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  son ortogonales entre sí-caso de gran importancia-se tiene:

$$V_c = (\vec{a}\vec{b}\vec{c}) = (abc)$$

luego, de (I.1.) resulta:

$$|\vec{a}^*| = \frac{bc}{abc} = \frac{1}{a}$$

análogamente

$$|\vec{b}^*| = \frac{1}{b}$$

$$|\vec{c}^*| = \frac{1}{c}$$

También:

$$(\vec{a}^*\vec{b}^*\vec{c}^*) = V^* = \frac{1}{abc} = \frac{1}{V_c} \quad (I.3.)$$

Esta relación, que surge directamente en el caso en que los ejes sean ortogonales, tiene validez totalmente general y la demostración se hace fácilmente a partir de propiedades del producto de vectores.

Los ángulos  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  y  $\gamma^*$  entre  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  y  $\vec{c}^*$  se calculan en término de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de la celda original. En este curso no utilizaremos las transformaciones angulares por lo que nos limitamos a indicar la literatura adecuada.\*

---

\* International Tables for X Rays Crystallography, Vol. I, Kinosh Press, Birmingham, 1952

R.W. James: The optical principles of the diffraction of X rays, Bell and Sons, Londres, 1958

Vamos a demostrar ahora la propiedad fundamental de la red recíproca.

Sea una red en la cual se ha definido un sistema de referencia sobre los vectores  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; a un plano  $(hkl)$  de esta red, le corresponde el nodo  $hkl$ , definido por el vector

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

en la red recíproca de la red dada tal que su dirección es la de la normal al plano  $(hkl)$  y su módulo la recíproca del espaciado de dicho plano.

Por definición de índice de Miller, el plano  $(hkl)$  corta a los ejes definidos por las direcciones  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  en los puntos

$$\frac{a}{h}, \quad \frac{b}{k}, \quad \frac{c}{l}$$

Para mostrar que el vector  $\vec{r}_{hkl}^*$  es normal al plano  $(hkl)$  bastará demostrar que es normal a dos vectores de ese plano. Es decir, bastará mostrar que el producto escalar de  $\vec{r}_{hkl}^*$  por dos vectores de ese plano es nulo. Dos vectores del plano son (ver fig. I.6.)  $\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$  y  $\frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k}$

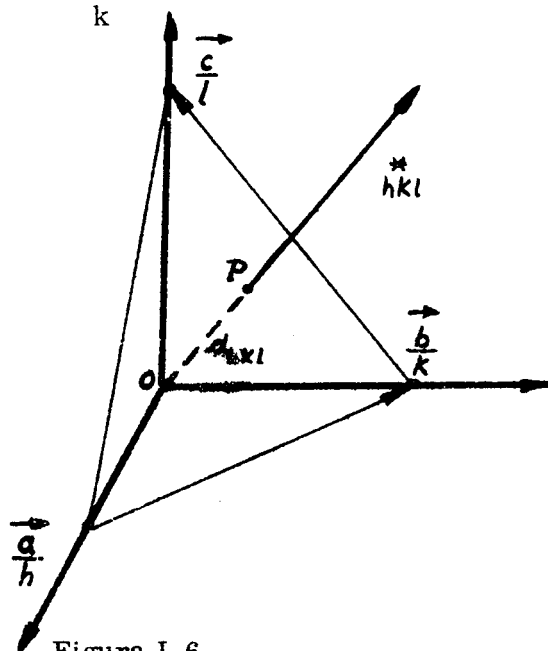


Figura I.6.

$$\vec{r}_{hkl}^* \cdot \left( \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \left( \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right)$$

y en virtud de (I.2.) y (I.2 bis)

$$\vec{r}_{hkl}^* \cdot \left( \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = 1 - 1 + 0$$

Análogamente

$$\vec{r}_{hkl}^* \cdot \left( \frac{\vec{c}}{l} - \frac{\vec{b}}{k} \right) = 0$$

Hemos probado que el vector  $\vec{r}_{hkl}^*$  es normal al plano  $(hkl)$ . Queda por probar que  $|\vec{r}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$ . Para ésto notemos que el punto P, Fig. I.6. es la proyección de O sobre el plano  $(hkl)$ , luego, OP tiene la dirección  $\vec{r}_{hkl}^*$  y su longitud es  $d_{hkl}$ . Calculemos el producto escalar

$$\vec{r}_{hkl}^* \cdot \frac{\vec{a}}{h} = \left| \vec{r}_{hkl}^* \right| \cdot \left| \vec{OP} \right| = r_{hkl}^* \cdot d_{hkl}$$

pues  $OP$  es la proyección del vector  $\frac{\vec{a}}{h}$  sobre  $h^*kl$ . Pero:

$$r_{hkl}^* \cdot \frac{\vec{a}}{h} = (\vec{h}a^* + \vec{k}b^* + \vec{l}c^*) \cdot \frac{\vec{a}}{h} = 1$$

luego:

$$\left| r_{hkl}^* \right| \cdot d_{hkl} = 1$$

o sea

$$\left| r_{hkl} \right| = 1/d_{hkl} \quad (I.4.)$$

### 1.2.3.1. ALGUNAS PROPIEDADES DE LA RED RECÍPROCA Y RELACIONES QUE DE ELLA PUEDEN DEDUCIRSE

1. La propiedad fundamental de la red recíproca que acabamos de demostrar nos dice que a un plano reticular de la red original o directa como diremos en lo sucesivo, le corresponde un nodo de la red recíproca. En consecuencia, a una familia de planos reticulares paralelos en la red directa corresponde una fila reticular en la red recíproca, que tiene la dirección de la normal a los planos dados. La distancia entre nodos de esa fila reticular es igual a la recíproca del espaciado entre los planos dados.

2. La red recíproca de la red recíproca es la red directa. En efecto, las relaciones (I.1.) ó (I.2.) y (I.2 bis) que se usan para definir la red recíproca son totalmente simétricas. La correspondencia enunciada en el punto 1, es por lo tanto recíproca y biunívoca: a cada nodo de la red directa le corresponde un plano en la red recíproca; una fila reticular de la red directa corresponde una familia de planos en la red recíproca, normal a la fila reticular dada.

3. Cuanto más grande es la distancia  $r_{hkl}^*$ , es decir, cuanto más grande son los índices  $hkl$ , menor es su recíproca, el espaciado  $d_{hkl}$ . Inversamente, cuanto menores son los índices mayor el espaciado entre planos. Dado que el número de nodos en un dado volumen es constante en toda la red, cuanto menores sean los índices y mayor el espaciado, mayor deberá ser el número de nodos que contiene cada plano. Inversamente, cuanto mayores sean los índices y menor el espaciado, menor será también el número de nodos en cada plano, para que la densidad de nodos en la red se conserve.

Suele decirse que los planos de pequeños índices son "los más importantes". Esta denominación proviene de la mineralogía. Supongamos por un momento, que los nodos son átomos. Entonces, los planos de pequeños índice serán los de mayor densidad atómica y de mayor espaciado. Las fuerzas interatómicas de cohesión se hacen pues sentir menos entre esos planos y es dable observar en ciertos casos que el cristal se rompe según esos planos, es decir, se cliva. En estas condiciones, el cuerpo ha quedado limitado por una cara que es un plano de pequeños índices, que define en cierta manera la forma macroscópica del cuerpo, la cual es de suma utilidad en el estudio de minerales. En metales, en donde la forma exterior de los cristales no tiene importancia alguna, un fenómeno parecido se presenta en el curso de la deformación plástica: el deslizamiento de planos atómicos se produce sobre los planos más densamente poblados. En el aluminio por ejemplo, el deslizamiento se produce preferencial-

mente en los planos (111) que son los de mayor densidad atómica y mayor espaciado.

4. La red recíproca permite deducir fácilmente las condiciones para que un plano pertenezca a una zona. En efecto, si dos planos se cortan según una fila reticular, ésta es paralela a los planos. La normal a uno de ellos será pues normal a la fila reticular en cuestión. Sea ésta:

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Sabemos que la normal al plano es el vector

$$\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Entonces:

$$\vec{r}_{uvw} \cdot \vec{r}_{hkl}^* = 0 \quad (1.5.)$$

Con lo que, la condición para que el plano (hkl) pertenezca a la zona uvw resulta

$$hu + kv + lw = 0$$

Si dos planos (hkl) y (h'k'l') pertenecen a la misma zona (uvw), debe verificarse simultáneamente

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1.6.a)$$

$$h'u + k'v + l'w = 0 \quad (1.6.b)$$

Tenemos dos ecuaciones con tres incógnitas pero podemos obtener las relaciones,  $u/v$ ,  $\frac{u}{w}$ ,  $\frac{v}{w}$ , dejando identificada la dirección [uvw]. En efecto, multiplicando 1.6.a) por el factor  $\frac{h'}{l'l'w}$  y (1.6.b) por  $\frac{h}{l'l'w}$ , se obtiene:

$$\frac{h h' u}{l l' w} + \frac{k h' v}{l l' w} + \frac{h'}{l'} = 0$$

$$\frac{h h' u}{l l' w} + \frac{h k' v}{l l' w} + \frac{h}{l} = 0$$

Restando miembro a miembro y reordenando resulta:

$$\frac{v}{w} = \frac{hl' - h'l}{kh' - k'h}$$

$$\text{o } \frac{v}{w} = \frac{\begin{vmatrix} h & h' \\ l & l' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k & k' \\ h & h' \end{vmatrix}}$$

Análogamente

$$\frac{u}{v} = \frac{\begin{vmatrix} k & k' \\ l & l' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h & h' \\ l & l' \end{vmatrix}} \quad \frac{u}{w} = \frac{\begin{vmatrix} k & k' \\ l & l' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k & k' \\ h & h' \end{vmatrix}}$$



5. La red recíproca fué definida a partir de los vectores de la celda de la red directa. Si hubiésemos elegido otra celda, esos vectores habrían sido diferentes y correspondientemente. Sin embargo, la red recíproca habría sido la misma. Esto resulta directamente de la relación entre los vectores de una red y los planos de la otra. La correspondencia entre las dos redes es independiente de la celda elegida.

6. Si en la red directa se lleva a cabo un cambio de celda, evidentemente, también se opera un cambio en los índices de los planos. La red recíproca permite hallar rápidamente los índices correspondientes a la nueva celda, en función de los índices determinados respecto de los ejes de la celda antes de la transformación. En efecto: sean  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  los vectores sobre los que está construida la celda vieja, y queremos definir la nueva celda en los vectores:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \\ \vec{B} &= u'\vec{a} + v'\vec{b} + w'\vec{c} \\ \vec{C} &= u''\vec{a} + v''\vec{b} + w''\vec{c}\end{aligned}$$

queremos hallar los índices HKL de los planos reticulares, en base a la celda construida sobre A, B, C, en término de los índices (hkl), definidos para la celda construida sobre a, b, c. Para esto, conviene recordar que la distancia en un espacio es la misma, independientemente del sistema de coordenadas.

Por lo tanto, si  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $C^*$  son los vectores recíprocos de A, B y C, se verifica:

$$HA^* + KB^* + LC^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

Multiplicando escalarmente miembro a miembro por  $A^*$ ,  $B^*$  y  $C^*$ , en forma sucesiva, se obtiene fácilmente:

$$\begin{aligned}H &= hu + kv + lw \\ K &= hu' + kv' + lw' \\ L &= hu'' + kv'' + lw''\end{aligned}$$

Que es la transformación requerida.

7. Utilizando la red recíproca resulta muy sencillo deducir expresiones para los ángulos entre planos reticulares y los espaciados de los mismos. El estudiante tendrá oportunidad de calcular esas expresiones para diversos sistemas reticulares en los problemas de aplicación.

### I.3. ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS SOLIDOS

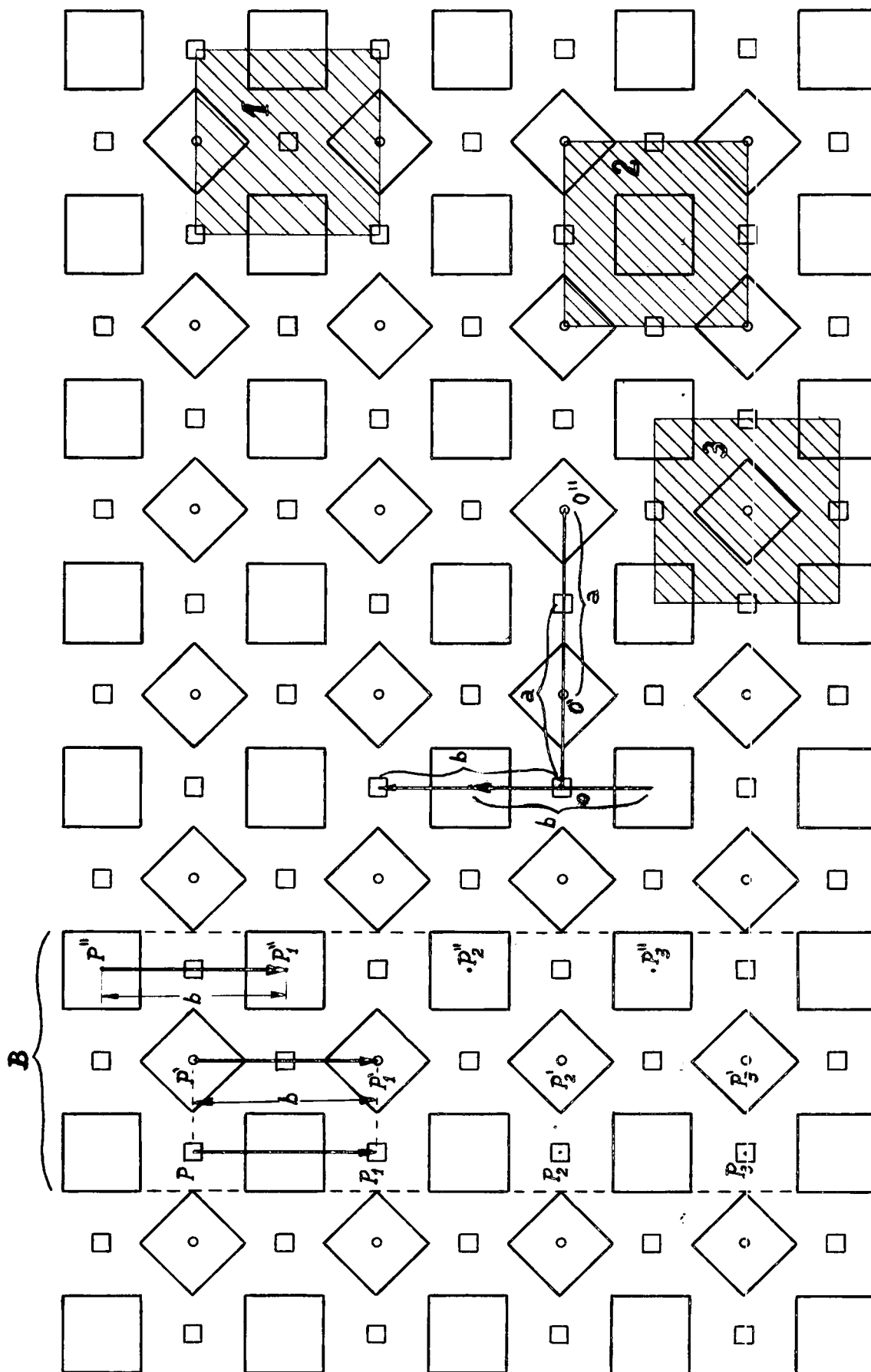
#### I.3.1. ESTRUCTURA PERIODICA

Hasta ahora hemos estudiado las redes geométricas y sus propiedades. Queremos ver ahora cómo, a partir de esa abstracción, puede generarse una estructura periódica.

Consideremos la figura I.7 que representa un dibujo periódico bidimensional. Si aislamos una columna como la indicada por B, tendremos un dibujo periódico monodimensional. En este dibujo monodimensional puntos del motivo como  $P$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , ..... se deducen unos de otros por una translación  $r = vb$ ; por lo tanto esos puntos son los nodos de una red geométrica. Lo mismo podría decirse de los puntos  $P'$ ,  $P'_1$ ,  $P'_2$  ... o de los puntos  $P''$ ,  $P''_1$ , .... En realidad todos los puntos homólogos de un motivo en un dibujo periódico se deducen unos de otros por una translación del tipo  $r = vb$ . Por lo tanto puntos homólogos de un dibujo periódico constituyen una red geométrica de puntos. Dicho de una manera más figurada: la red puede considerarse el esqueleto sobre el que se ha construido el dibujo periódico.

Análogas reflexiones pueden hacerse considerando un dibujo periódico bidimensional como el de la figura I.7 tomado ahora en toda su extensión ( los papeles para cubrir paredes o las telas estampadas son excelentes ejemplos de dibujos periódicos bidimensionales ). Esta vez el dibujo se produce trasladando un motivo en direcciones tales que  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}$ , siendo  $u$  y  $v$  enteros. Para aplicar las traslaciones podríamos tomar origen en puntos tales como  $O$ ,  $O'$ ,  $O''$ , etc. En cada caso el conjunto de puntos homólogos es tal que cada punto se deduce de otro por traslaciones de la forma  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b}$  y constituyen por lo tanto una red geométrica. Las distintas redes obtenidas tomando origen en  $O$ ,  $O'$ ,  $O''$ , ... son todas iguales a menos de una mera traslación  $OO'$ ,  $OO''$ ,  $O'O''$ , ...

Sin embargo, según donde se establezca el origen, el motivo que se repite cons-



- Figura I.7 -

tituyendo todo el dibujo periódico, es distinto en cada caso. Si tomamos origen en  $O$ , tenemos construida la celda 1: el dibujo contenido dentro de ella es el motivo de repetición.

Tomando origen en  $O'$ , el motivo es el contenido en la celda 2; tomando origen en  $O''$  el motivo es el de la celda 3. (Se dibujaron las 3 celdas separadamente por razones de claridad del dibujo). Evidentemente el dibujo periódico en conjunto es independiente del origen. Si en una red determinada por un conjunto de puntos homólogos operamos un cambio de celda, el motivo contenido en esta nueva celda será distinto del de la celda original pero, de nuevo, el dibujo periódico en conjunto será el mismo.

Es muy importante captar bien las ideas de red y dibujo periódico y las relaciones que entre ellos existen: la red está formada por un conjunto de puntos homólogos cualesquiera del motivo de repetición. No hay regla fija para elegir la red que esquematiza al dibujo periódico: en última instancia, depende del dibujo elegir puntos tales que, el motivo de repetición sea más evocador del conjunto total. Pero lo que importa tener siempre presente es que la red es el esquema base o esqueleto de una estructura periódica: una vez establecida la red el motivo queda distribuido alrededor de los nodos de la misma.

### 1.3.2. ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES

Las consideraciones que acabamos de hacer en cuanto a las estructuras periódicas bidimensionales se generalizan inmediatamente al caso espacial. Dado un motivo espacial y elegido un punto del mismo, la traslación

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

da lugar a una estructura periódica tridimensional en la cual el motivo se dispone alrededor de los nodos de la red definida por la traslación  $\vec{r}_{uvw}$ .

Si un motivo espacial está constituido por átomos, sus sucesivas traslaciones da lugar a la estructura cristalina.

En consecuencia, en forma análoga a las figuras bidimensionales, la estructura cristalina está definida por dos elementos fundamentales conceptualmente bien diferenciados: la red obtenida por traslaciones enteras de un punto del motivo y el motivo distribuido alrededor de cada uno de los nodos de esa red. El motivo de repetición dependerá del punto elegido como origen de las traslaciones de la celda, pero la estructura final obtenida será independiente de la elección.

La idea de red, es fundamental ya que permite especificar las características tan especiales de la estructura de los sólidos. Las nociones de filas y planos reticulares, conservan en el caso de los cristales, todo su valor. Lo que debe tenerse fundamentalmente en cuenta es que a cada nodo corresponde una distribución de átomos según el motivo. Así un plano reticular, contendrá nodos, pero además contendrá una porción del motivo atómico que corresponde a esos nodos. De esta manera, los planos reticulares más densos, tendrán también una mayor densidad de motivo.

Por el contrario no tiene sentido hablar de la red recíproca de un cristal: hay que referirse siempre a la red recíproca de la red del cristal.

Una vez establecida la red que corresponde a la estructura de un dado cristal, cada uno de los nodos se identificará por sus coordenadas  $u, v, w$ , siendo estas números enteros. Cada uno de los átomos del motivo, en cambio, se especifican respecto de un origen, que en general conviene tomar en un nodo de la red, por las coordenadas  $x, y, z$ . Dado la periodicidad de la estructura, basta especificar las coordenadas del motivo en una celda, y resulta así conveniente medir  $x, y, z$  en fracciones de las aristas  $a, b$  y  $c$  de dicha celda.

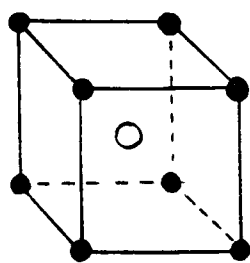
Aunque se harán ejercicios de aplicación sobre las estructuras periódicas, vale la pena discutir algunos ejemplos.

1. El motivo más elemental que podemos imaginar es el compuesto por un único átomo, al cual superponemos a un nodo de la red. En este caso, cristal y red, geométricamente, coinciden. Es el caso de muchos metales: el cobre, el aluminio, la plata, cristalizan sobre una red cúbica F; el hierro, el molibdeno, el tungsteno lo hacen sobre una red cúbica I. En todos esos casos, hay un átomo en cada nodo. Como las celdas F e I contienen nodos, en su interior (aparte los de los vértices) las coordenadas de estos se expresan en fracciones de la longitud de la arista. Así, en la celda cúbica I (a la que en lo sucesivo designaremos, como es habitual, por las iniciales bcc de "body centered cubic") los átomos se encuentran sobre los nodos de coordenadas:  $000$  y  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . En la celda cúbica F (a la que designaremos en lo sucesivo por las iniciales fcc de "face centered cubic"), los átomos se encuentran en los nodos cuyas coordenadas son:  $000$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ .

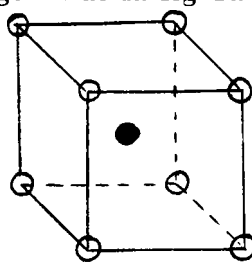
El hecho, frecuente en las estructuras metálicas de que los átomos se encuentran en los nodos de la red, hace que corrientemente se use en forma indistinta la noción de red y cristal. Esto es cómodo y aceptable como forma de simplificar el lenguaje, pero debe tenerse bien presente que se trata de estructuras sumamente particulares en las que el motivo es un átomo y que los nodos de la red se han tomado coincidiendo con el átomo del motivo.

2. La llamada estructura hexagonal compacta (designada frecuentemente por las iniciales hcp de hexagonal close-packed), se encuentra también a menudo entre los sólidos metálicos (Berilio, Magnesio, Cobalto, Zinc).

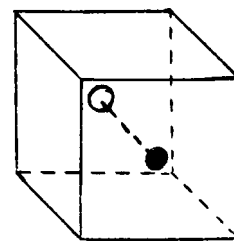
Consideremos la celda hexagonal de la figura I.8. Ella contiene un átomo en el



(a) origen en un ión  $\text{Cl}^-$



(b) origen en un ión  $\text{Cs}^+$



(c) origen entre ambos iones

Figura I.9.

Estructura del cloruro de Cesio. El motivo de repetición es distinto según donde se tome el origen de la celda.

punto 000 y otro en  $\frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ . Es fácil ver que puntos con esas coordenadas no tienen la misma configuración de vecinos. Ellos no pueden, por tanto formar una red. Se trata pues de una red hexagonal con un motivo de dos átomos: el origen se ha tomado sobre uno de ellos

3. El Cloruro de Cesio, es un ejemplo típico de cristal iónico en el cual los átomos están completamente ionizados aún en el estado sólido, manteniéndose unidos por fuerzas electrostáticas.

Dicha sustancia cristaliza sobre una red cúbica simple y el motivo está constituido por un ión  $\text{Cl}^-$  y un ión  $\text{Na}^+$ . Puede verse en la figura I.9. que el motivo que se repite toma formas distintas según como se haya establecido el origen.

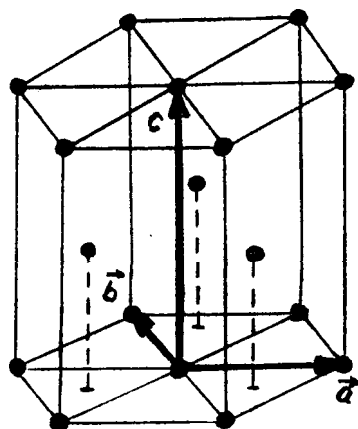


Figura I.8.

## REFERENCIAS

Curien H. Cours de Cristallographie, Notas publicadas por l'Association Corporative des Etudiants en Sciences, Paris 1962

International Tables for X-Rays Crystallography, Vol. I Knoch Press, Birmingham 1952

Guinier A, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964 (3a. edición)

Cohen J.B., Diffraction Methodes in Materials Science, Mac Millan, New York, 1966

## II. SIMETRIA EN LOS CRISTALES

### II.1. LA ANISOTROPIA

Teniendo presente la estructura triplemente periódica de los cristales que hemos estudiado en el capítulo anterior, resulta evidente que la densidad de nodos (y motivos atómicos) no es la misma a lo largo de todas las filas reticulares o sobre todos los planos reticulares, aunque la densidad considerada sobre elementos de volúmenes suficientemente grandes debe ser constante en todo el cristal. Quiere decir que, según las direcciones que se consideren, las distancias interatómicas serán distintas, lo que hace prever que la magnitud de las fuerzas que los átomos ejercen entre sí depende de la dirección particular considerada.

En estas condiciones, se intuye fácilmente que las propiedades de los cristales no pueden ser las mismas en todas las direcciones. Dado un cristal, su resistencia a la tracción, por ejemplo, depende de la dirección en que se lo traccione; lo mismo puede decirse en todas sus propiedades elásticas y mecánicas en general, propiedades térmicas, etc. La característica de tener propiedades variables según la dirección considerada es típica de los cristales, derivando directamente de la triple periodicidad de la estructura, y se conoce como ANISOTROPIA.

Un aspecto particular de la anisotropía se manifiesta en las formas exteriores de los cristales naturales. Hemos adelantado, en efecto, en el capítulo anterior que las caras que presentan los cristales naturales son paralelas a planos reticulares según los cuales el cristal se rompe fácilmente (planos de clivaje) adquiriendo la forma macroscópica que le es característica. De la misma manera puede decirse que al crecer un cristal, sea en la naturaleza, sea en el laboratorio (por ejemplo a partir de una solución saturada) hay caras que se desarrollan más que otras. Es objeto del presente capítulo analizar las particularidades de las formas macroscópicas de los cristales y establecer la relación entre estas y la estructura atómica triplemente periódica estudiada en el capítulo anterior.

### II.2. GEOMETRIA MACROSCOPICA DE LOS CRISTALES

En numerosos tratados de cristalografía morfológica o de mineralogía (1), al definir un cristal siempre se hace referencia a las caras planas y/o a las aristas agudas que presentan los cuerpos cristalinos. Definiciones basadas en tales características, hoy nos parecen impropias: un vidrio de forma particular podría considerarse como cristal (y es un líquido!) mientras que un cristal metálico crecido en un molde cilíndrico no lo sería. Sin embargo, esas definiciones se apoyan en lo que durante siglos, fué la principal fuente de conocimiento de la materia cristalizada: las formas exteriores de los cristales. Aún

---

(1) Ver, por ejemplo, A.K. Boldyrev, *Cristalografía*  
(Traducción española) Labor, Madrid, 1933

J. Olsacher, *Introducción a la Cristalografía*,  
Assandri, Córdoba (Argentina), 1946

hoy, que somos capaces de conocer las coordenadas de un átomo dentro de un cristal con una precisión mejor que el 1 o/oo, las formas exteriores constituyen un punto de partida para el estudio de una de las características más importantes de TODOS los cuerpos cristalinos: la simetría.

La enorme importancia de la simetría en los sólidos (1) deriva del hecho que esa propiedad no está limitada a las formas exteriores, las cuales a primera vista pueden no manifestarla, sino que afecta a todas las propiedades de los sólidos: si las formas de un dado cristal son tales que muestra una cierta dirección equivalente a cierta otra, en general ambas direcciones serán también equivalentes desde el punto de vista de las propiedades del cristal (según esas direcciones las constantes elásticas, la resistencia a la tracción, la conductividad térmica, etc. serán las mismas).

Consideremos, a título de ejemplo, el cuarzo que ha sido estudiado desde épocas inmemoriales. Puede encontrarse constituyendo cristales cuya forma es la que está esquematizada en la figura II-1.a. pero muy frecuentemente se lo halla también en la forma esquematizada por la figura II.1.b. A primera vista, se trata de dos formas distintas; en realidad, existen elementos comunes a ambas que permiten afirmar que se trata de dos aspectos distintos de la misma forma. Si, en efecto, trazamos las normales a las caras verticales de las dos formas consideradas ellas pasan por un punto, y a partir de ese punto se "irradiadan" como las diagonales de un hexágono. Es decir, en los dos casos la orientación de las caras es exactamente la misma y las normales a ellas se distribuyen con "simetría hexagonal", esto quiere decir que una de las normales se deduce de la anterior por un giro de  $1/6$  de vuelta completa, y es equivalente a cualquiera de las otras. Esta característica se manifiesta en los cristales de cuarzo, independientemente de la muestra o el origen de la misma. Es evidente que existen imponderables que hacen que una cara u otra se encuentre más o menos desarrollada según los casos, pero la orientación de las mismas es rigurosamente igual independientemente de la muestra o la proveniencia del cristal de cuarzo.

Ejemplos parecidos podrían citarse en base a otros cristales.

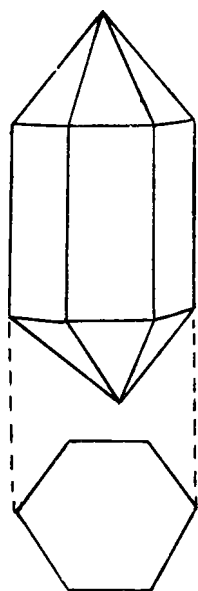


Figura II.1.a.

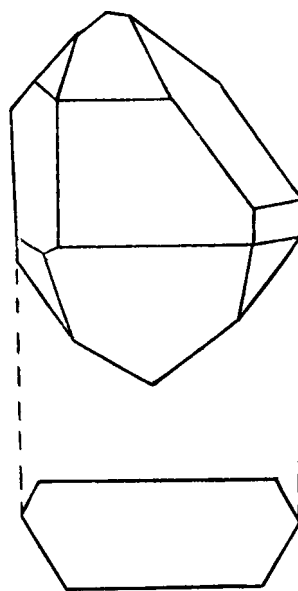


Figura II.1.b.

(1) En realidad, la simetría, bajo distintos aspectos, es una propiedad que impera en la naturaleza toda.



### II.2.1. OPERACIONES Y ELEMENTOS DE SIMETRÍA: LOS GRUPOS PUNTUALES

Así como vimos que el cristal de cuarzo presenta simetría hexagonal, podríamos analizar otros cristales cuyas formas permitirían descubrir otros tipos de simetría. Al mismo tiempo, un examen cuidadoso mostraría que ciertos tipos particulares de simetría no puede existir en los cristales: En efecto, las formas cristalinas deben ser tales que, ensambladas en una dirección para constituir un cuerpo de mayores dimensiones, llenen el espacio (conviene recordar aquí la imagen que Haüy se había hecho de los cristales, ver introducción, figura I.2.). Así por ejemplo, quedan excluidas formas geométricas con simetría pentagonal o heptagonal; puede verse esquemáticamente en la figura II.2. que si se tuvieran prismas de base pentagonal, estos dejarían entre si espacios vacíos al ensamblarse. Puede verse también en la figura II.2. que lo mismo ocurriría con prismas de base heptagonal.

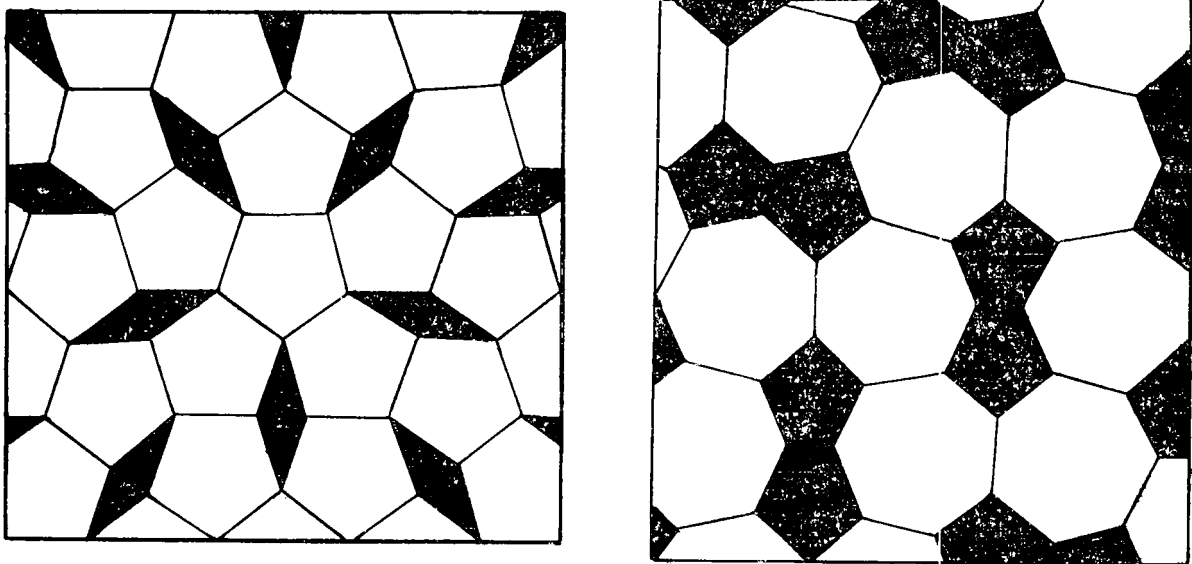


Figura II.2.

No es posible llenar el espacio con prismas pentagonales (eje de simetría de orden 5) ni heptagonales (eje de orden 7)

La clasificación de las simetrías en los cristales se hace en base a las llamadas operaciones de simetría; la posibilidad de existencia de las cuales está limitada a las formas susceptibles de llenar el espacio. Cada una de esas operaciones se designa con un símbolo y las combinaciones entre ellas se simboliza por una agrupación adecuada de símbolos que responde a una convención internacional (nomenclatura de Herman-Mauguin).

Para estudiar las distintas operaciones de simetría empecemos por considerar el esquema monodimensional de la figura II.3.

La figura es simétrica respecto del punto 0 y la operación de simetría que actúa se llama "reflexión" respecto del punto 0, el cual, por esa operación permanece invariado. La reflexión respecto de un punto, es la única operación

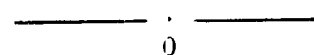


Figura II.3.

de simetría posible en una dimensión.

En dos dimensiones existen dos operaciones de simetría posibles: rotación alrededor de un punto y reflexión respecto de una línea. Por ejemplo, si rotamos la letra S  $180^\circ$  alrededor de su centro, se obtiene una figura superpuesta a la letra que coincide con ella, en su posición inicial; es decir, la letra S es simétrica respecto de rotaciones de  $\frac{2\pi}{2}$  alrededor de su centro, el cual en el curso de la rotación, permanece invariado. Las rotaciones se designan por su orden, esto es, por el número de veces en que una dada figura coincide con ella misma cuando se ha efectuado un giro completo de  $2\pi$  (un hexágono entra en coincidencia consigo mismo después de cada rotación de  $\frac{2\pi}{6}$ , es decir, 6 veces en un giro de  $2\pi$ , se dice entonces que tiene una simetría 6). Si nos limitamos ahora a las rotaciones que den lugar a figuras que llenen el espacio, solo son posibles las rotaciones de orden 2, 3, 4 y 6.

Un ejemplo típico de reflexión respecto de una línea se encuentra en la letra E. Una reflexión se indica con la letra m (de miroir, mirror) y es una operación tal que divide a la figura en que opera en dos partes, de las cuales una es imagen especular de la otra.

## II.2.1. GRUPOS PUNTUALES BIDIMENSIONALES

El conjunto de operaciones de simetría que al actuar dejan invariado un punto se llama grupo puntual.\* Es evidente que en una dimensión solo hay una única operación de simetría y por lo tanto un solo grupo puntual (además de la otra alternativa que es no tener simetría). En dos dimensiones las posibilidades se multiplican; sin embargo, el número de grupos puntuales que conducen a formas distintas es muy limitado: la combinación de ciertas operaciones de simetría, implica necesariamente la existencia de otras. Dentro del álgebra abstracta, la teoría de grupos permite hallar el número de combinaciones distintas posibles. Esa demostración no contribuye en nada al desarrollo de este curso por lo que será omitida, admitiendo simplemente que en dos dimensiones existen solo 10 grupos puntuales por combinación de líneas m y rotaciones de orden 2, 3, 4, 6. Las formas geométricas definidas por cada grupo puntual se dice que pertenece a una 'clase de simetría'.

Antes de enumerar los grupos puntuales bidimensionales conviene dar el orden de escritura de las distintas operaciones de simetría que intervienen. Para esto considere mos la figura plana cuya simetría se va a describir y tracemos en ella un eje de referencia x, en la dirección horizontal. En estas condiciones, las operaciones de simetría que actúan en la figura se escriben en el orden siguiente: primero la rotación respecto de un punto (2, 3, 4, 6); en segundo lugar la reflexión m respecto de una línea normal al eje x, y respecto a toda otra línea deducible de la primera por simetría\*\*

---

\*Quedan por lo tanto excluida de los grupos puntuales toda operación que involucre traslación.

\*\* Dado una rotación 2 y una línea m, la rotación no crea otras líneas m; simplemente relaciona las partes positivas y negativas de esa línea. Las rotaciones 3, 4 y 6 producen, a partir de una línea m, 3, 2 y 3 líneas m respectivamente. A título de ejercicio, haga dibujos y compruebe lo que se acaba de decir.

La combinación de una línea  $m$  con una rotación par da origen a otras líneas  $m$  distintas de la primera. El símbolo de la línea así generada se ubica en tercer lugar.

Ejemplos.

En la figura II.4. se ve que una rotación de orden 2 y  $m$  originan otra  $m$  a  $90^\circ$  con la primera.

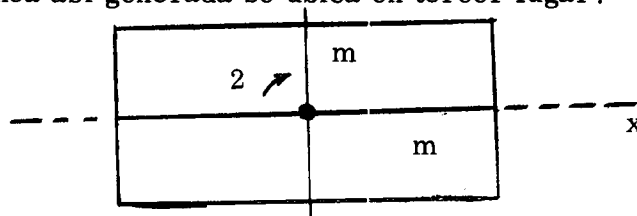


Figura II.4.

El grupo puntual correspondiente a la figura II.4. se indica pues  $2\,mm$

|          |                                                                             |                                                                   |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 2        | m                                                                           | m                                                                 |
| rotación | reflexión<br>respecto<br>de una lí-<br>nea normal<br>a la horizon-<br>tal x | reflexión<br>generada<br>por las dos<br>operaciones<br>anteriores |

En consecuencia, la aparición de una segunda  $m$  en el símbolo de un grupo indica que gracias a la combinación de la rotación y reflexión respecto de una línea se ha generado una nueva familia de líneas respecto de las cuales hay reflexiones. Debe notarse bien que ésto solo ocurre con las rotaciones de orden par. Normalmente no es necesario, sin embargo, escribir todos los símbolos, sino solo los estrictamente necesarios dejando el resto implícito.

Así  $2\,mm$  se escribe solo  $2\,m$ , aunque corrientemente se prefiere la forma totalmente equivalente de  $mm$ .

$4\,mm$  y  $6\,mm$  se escriben corrientemente como  $4\,m$  y  $6\,m$  respectivamente.

La tabla II.1. da la lista de los 10 grupos puntuales bidimensionales:

TABLA II.1.

GRUPOS PUNTUALES BIDIMENSIONALES

| Número de orden del Grupo | Operaciones de simetría que involucra                                               | Símbolo completo | Símbolo abreviado |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| 1                         | ninguna                                                                             | 1                | 1                 |
| 2                         | rotación de orden 2 alrededor de un punto                                           | 2                | 2                 |
| 3                         | reflexión respecto de una línea                                                     | 1 m              | m                 |
| 4                         | rotación de orden 2 y reflexiones respecto de dos líneas mutuamente perpendiculares | 2 mm             | mm                |
| 5                         | rotación de orden 4                                                                 | 4                | 4                 |
| 6                         | rotación de orden 4 y reflexiones respecto de dos líneas a $+ 45^{\circ}$           | 4 mm             | 4m                |
| 7                         | rotación de orden 3                                                                 | 3                | 3                 |
| 8                         | rotación de orden 3 y reflexión respecto de una línea                               | 3 m              | 3 m               |
| 9                         | rotación de orden 6                                                                 | 6                | 6                 |
| 10                        | rotación de orden 6 y reflexión respecto de dos líneas a $30^{\circ}$               | 6 mm             | 6 m               |

Los grupos puntuales enumerados en la tabla II.1. definen clases de simetría a los cuales pertenecen las distintas figuras planas generadas por las operaciones de cada grupo. Cuando dos o más clases de simetría presentan entre sí estrecha semejanza, se las agrupa en lo que denominaremos "un sistema". Cada sistema queda caracterizado porque las clases de simetría que lo componen están definidas por grupos puntuales que contienen un número mínimo de operaciones de simetría. Ese número mínimo da origen a figuras cuyas características esenciales pueden representarse muy bien mediante una "figura tipo" en las cuales existen ciertas relaciones entre longitud de los lados y ángulos que ellos forman. Esas relaciones pueden utilizarse también para definir un sistema.

De esta manera la forma tipo correspondiente a las clases de simetría definidas por los grupos 1 y 2 serían paralelogramas de lados desiguales y ángulos entre ellos cualesquiera; la correspondiente a los grupos  $m$  y  $2m$  serían un rectángulo, ... etc.

Así, las 10 clases de simetría definidas por los grupos puntuales bidimensionales pueden reagruparse en cuatro sistemas de acuerdo a lo indicado en la tabla II.2.

TABLA II.2.

| Número de orden del Grupo | GRUPO | Simetría mínima necesaria para pertenecer a un sistema | Relaciones entre ángulos y lados de las figuras tipo | Nombre del Sistema |
|---------------------------|-------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| 1                         | 1     | ninguna                                                | ninguna                                              | oblicuo            |
| 2                         | 2     |                                                        |                                                      |                    |
| 3                         | $m$   | $m$                                                    | ángulos rectos                                       | rectangular        |
| 4                         | $mm$  |                                                        |                                                      |                    |
| 5                         | 4     | 4                                                      | todos los lados iguales<br>ángulos rectos            | cuadrático         |
| 6                         | $4m$  |                                                        |                                                      |                    |
| 7                         | 3     | 3<br>ó<br>6                                            | lados iguales<br>ángulos a $120^\circ$               | hexagonal          |
| 8                         | $3m$  |                                                        |                                                      |                    |
| 9                         | 6     |                                                        |                                                      |                    |
| 10                        | $6m$  |                                                        |                                                      |                    |

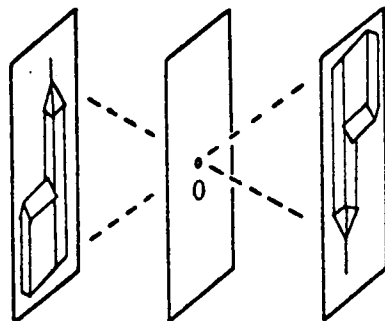
## II.2.2. GRUPOS PUNTUALES TRIDIMENSIONALES

El análisis que hicimos de las simetrías en figuras tridimensionales facilita el entendimiento de las simetrías en tres dimensiones que permiten describir a las formas cristalinas. Evidentemente, en tres dimensiones, el número de operaciones de simetría posibles que dejen invariado un punto, aumenta. Sin embargo, esas operaciones en tres dimensiones se entienden con toda sencillez recordando las operaciones utilizadas en dos dimensiones. La tabla II.3. indica las operaciones de simetría tridimensionales así como el nombre del elemento respecto del cual la operación se efectúa. Por otra parte, la figura II.5. esquematiza gráficamente las distintas operaciones.

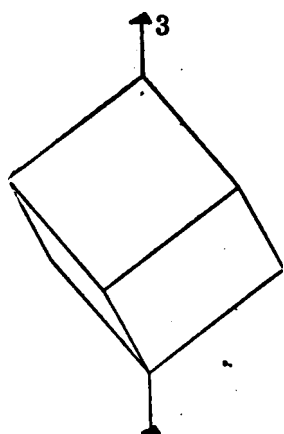
TABLA II.3.

### OPERACIONES DE SIMETRIA TRIDIMENSIONALES

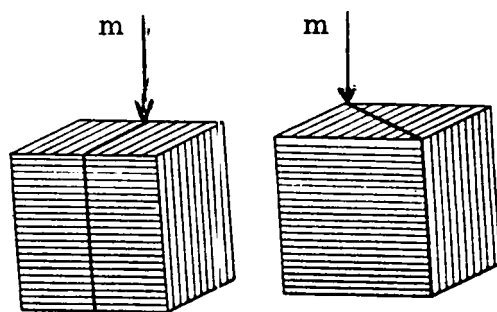
| Operación                                                | elemento respecto del que se realiza la operación | Símbolo de Herman-Mauguin            |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| inversión respecto de un punto                           | centro de simetría                                | $\bar{1}$                            |
| rotación respecto de una línea (eje) de orden 2, 3, 4, 6 | eje de simetría de orden 2, 3, 4, 6               | 2, 3, 4 6 6                          |
| reflexión respecto de un plano                           | plano de simetría                                 | m                                    |
| rotoinversión de orden 2, 3, 4, 6                        | eje de rotoinversión de orden 2, 3, 4, 6          | $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ |



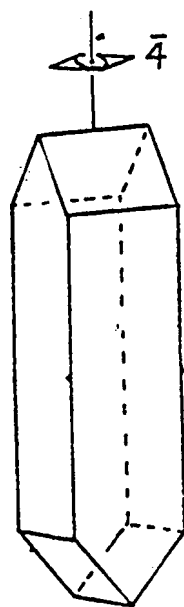
1. inversión  
( $O$  es el centro de simetría)



2. Rotación (ejemplo de un eje 3)



3. Reflexión



4. Rotoinversión  
(ejemplo de un eje  $\bar{4}$ )

Figura II.5.

Operaciones de simetría tridimensionales

Así como en el caso bidimensional la combinación de las operaciones de simetría dan lugar a 10 combinaciones diferentes que son los 10 grupos puntuales bidimensionales, en el caso tridimensional existen 32 combinaciones diferentes que constituyen los 32 grupos puntuales cristalinos.

Cada uno de ellos define una clase de simetría con lo que todo cristal debe pertenecer necesariamente a una de las 32 clases de simetría.

En la designación de los 32 grupos puntuales las convenciones de nomenclatura son semejantes a las utilizadas para los grupos bidimensionales:

Rotación (o rotoinversión) de orden  $n$   
con plano  $m$  normal al eje:  $n/m$  ( ó  $\bar{n}/m$  )

Rotación (o rotoinversión) de orden  $n$   
con plano  $m$  paralelo al eje:  $nm$  ( ó  $\bar{n}m$  )

Rotación de orden  $n$  con un plano  $m$   
normal y otro plano paralelo al eje:  $n/mm$

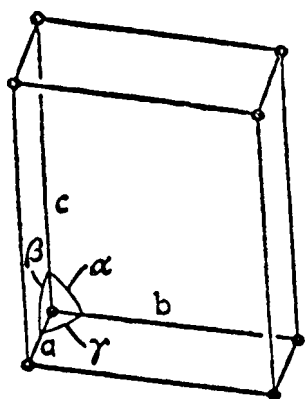
Análogamente lo que hemos visto en el caso bidimensional, la presencia de ciertos elementos implica otros por lo que no es necesario escribir todos los signos.

Análogamente a las figuras bidimensionales las formas cristalinas pertenecientes a clases de simetría que presenten una marcada semejanza se agrupan en sistemas. Las clases de simetría pertenecientes a un sistema están caracterizadas porque los grupos puntuales que la definen contienen un número mínimo de operaciones de simetría; evidentemente, pueden contener más operaciones que las mínimas requeridas, pero no menos. En este caso las clases definidas pasarían a constituir otro sistema de simetría menor. Las características de cada sistema pueden resumirse en "sólidos tipo". Estos no son sino paralelepípedos en que están contenidas las simetrías del sistema; en ellos existen relaciones particulares entre las longitudes de sus aristas (a las que designaremos por  $a, b$  y  $c$ ) y los ángulos que forman entre ellas (que se designan:  $ab = \alpha$ ,  $bc = \beta$ ,  $ac = \gamma$ ). De esta manera, puede decirse que un cristal pertenece a un dado sistema sea por los elementos de simetría que contiene, sea por las relaciones áxico-angulares del sólido tipo al cual el cristal puede ser asimilado.

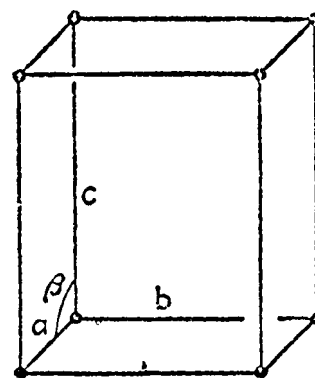
En la tabla II.4. se da la lista de los 32 grupos puntuales y cómo se reagrupan en sistemas las clases de simetría que ellos originan.

La figura II.6. muestra los "sólidos tipo" correspondientes a cada sistema. Conviene precisar, sin embargo, que si un cristal pertenece a un cierto sistema no tiene necesariamente que tener la forma del sólido tipo de ese sistema y en general no la tiene. Ya dijimos al principio del párrafo II.2. que las caras de un cristal pueden desarrollarse en forma muy variada. El sólido tipo da una imagen idealizada de las simetrías posibles del sistema, un número mínimo de las cuales deben estar contenidas en cristal que pertenezca a ese sistema. En la fig. II.7. se dan ejemplos de las formas cristalinas posibles.

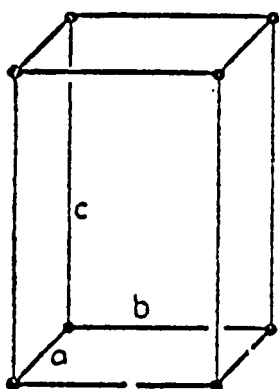




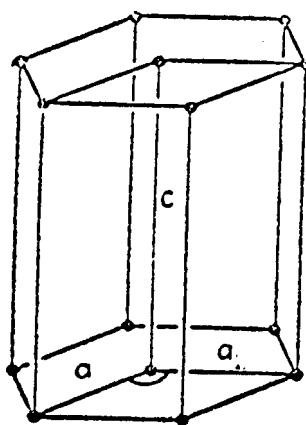
1. Triclínico



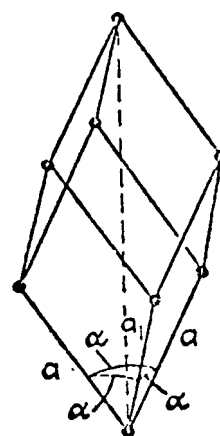
2. Monoclínico



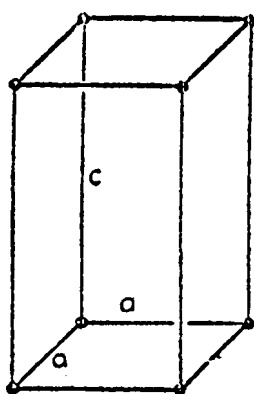
Ortorrómbico



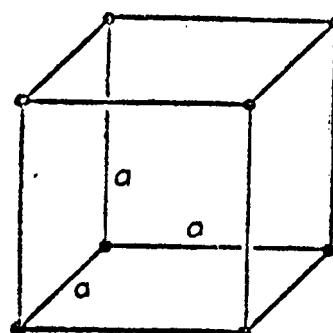
Hexagonal



Trigonal  
(romboédrico)



Tetragonal



Cúbico

Figura II.6.

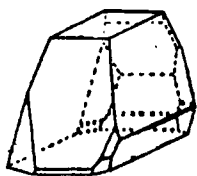
Sólidos tipo de los 7 sistemas cristalinos

TABLA II. 4.

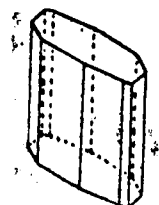
GRUPOS PUNTUALES Y SISTEMAS CRISTALINOS

| Número de orden del Grupo | GRUPO<br>(entre paréntesis se indica el signo abreviado) | Simetría mínima para pertenecer a un sistema | relaciones<br>eje-ángulos<br>que implica la<br>simetría mínima | nombre del Sistema |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|
| 1                         | 1                                                        | ningún elemento                              | $a \neq b \neq c$                                              | Triclinico         |
| 2                         | $\bar{1}$                                                |                                              | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$                                |                    |
| 3                         | 2                                                        | 2 ó m                                        | $a \neq b \neq c$                                              | Monoclínico        |
| 4                         | $m (\equiv \bar{2})$                                     |                                              | $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$                        |                    |
| 5                         | 2/m                                                      |                                              |                                                                |                    |
| 6                         | 2 mm (mmm)                                               | 222<br>o<br>mm                               | $a \neq b \neq c$                                              | Ortorrómbico       |
| 7                         | 222                                                      |                                              | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                           |                    |
| 8                         | 2/m 2/m 2/m (mmm)                                        |                                              |                                                                |                    |
| 9                         | 4                                                        | 4<br>6<br>4                                  | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$         | Tetragonal         |
| 10                        | $\bar{4}$                                                |                                              |                                                                |                    |
| 11                        | 4/m                                                      |                                              |                                                                |                    |
| 12                        | $\bar{4} 2m$                                             |                                              |                                                                |                    |
| 13                        | 4 mm                                                     |                                              |                                                                |                    |
| 14                        | 422 (42)                                                 |                                              |                                                                |                    |
| 15                        | 4/m 2/m 2/m (4/mmm)                                      |                                              |                                                                |                    |

|    |                             |                                      |                                                              |                             |
|----|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 16 | 3                           | 3<br>ó<br>3                          | a=b=c<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                | Trigonal<br>(o romboédrico) |
| 17 | $\bar{3}$                   |                                      |                                                              |                             |
| 18 | 3 m                         |                                      |                                                              |                             |
| 19 | 32                          |                                      |                                                              |                             |
| 20 | $\bar{3}2/m$ ( $\bar{3}$ m) |                                      |                                                              |                             |
| 21 | 6                           | 6<br>ó<br>6                          | a=b≠c<br>$\gamma = 120^\circ$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$ | hexagonal                   |
| 22 | $\bar{6}$                   |                                      |                                                              |                             |
| 23 | 6/m                         |                                      |                                                              |                             |
| 24 | $\bar{6}2$ m                |                                      |                                                              |                             |
| 25 | 6 mm                        |                                      |                                                              |                             |
| 26 | 6 22 (62)                   |                                      |                                                              |                             |
| 27 | 6/m 2/m 2/m<br>(6/mmm)      |                                      |                                                              |                             |
| 28 | 23                          | 4 ejes 3<br>diagonales de<br>un cubo | a=b=c<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                | Cúbico                      |
| 29 | 2/m 3 (m3)                  |                                      |                                                              |                             |
| 30 | $\bar{4}$ 3m                |                                      |                                                              |                             |
| 31 | 432 (43)                    |                                      |                                                              |                             |
| 32 | 4/m $\bar{3}2/m$<br>(m3m)   |                                      |                                                              |                             |



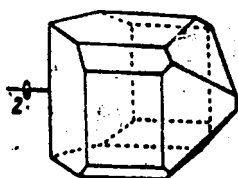
$S_2O_3Ca.6H_2O$   
(ninguna simetría: grupo 1)



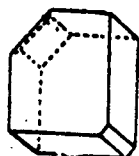
$SO_4Cu.5H_2O$   
(grupo  $\bar{1}$ )

Sistema triclínico

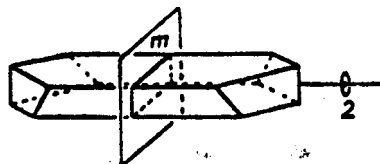
-----0-----



Acido tartárico (levogiro)  
(grupo 2)



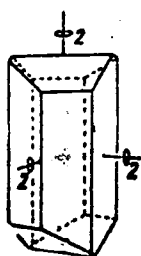
2,4,6 tribromoben-  
zonitrilo  
(grupo m)



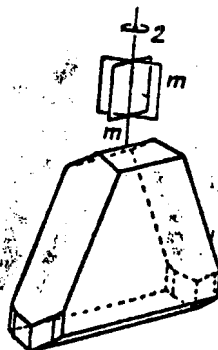
Paraquinona  
(grupo  $2/m$ )

Sistema monoclínico

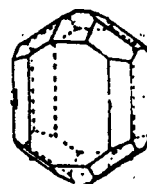
-----0-----



1-Bromo-2-hidroxi-naftaleno  
(grupo 222)



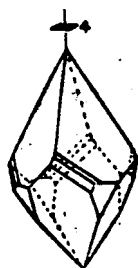
Meta-Bromonitrobenzeno  
(grupo  $2mm6mm$ )



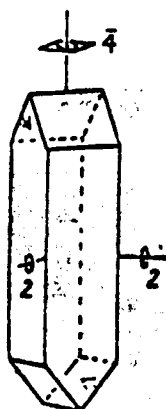
hexabromoetano  
(grupo  $2/m2/m2/m$   
o  $mmm$ )

Sistema ortorrómbico

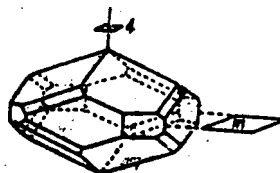
-----0-----



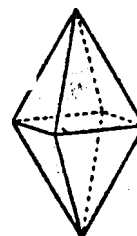
Wulfenita ( $MoO_4Pb$ )  
(grupo 4)



urea  
(grupo  $\bar{4}2m$ )



Floroglucinol dietil-eter  
(grupo  $4/m$ )



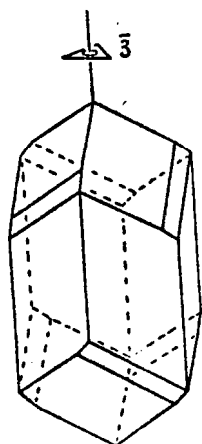
Anatasa ( $TiO_2$ )  
(grupo  $4/m2/m2/m$   
ó  $4mmm$ )

Sistema tetragonal

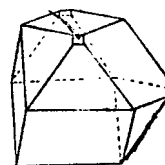
-----0-----

Figura II.7.

Ejemplos de cristales pertenecientes a los distintos sistemas cristalinos. Se indica en cada caso el grupo puntual que define la simetría.



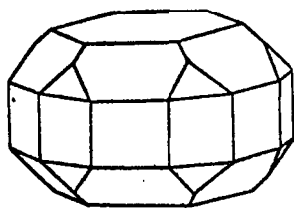
Diopside ( $\text{SiO}_4\text{H}_2\text{Cu}$ )  
(grupo  $\bar{3}$ )



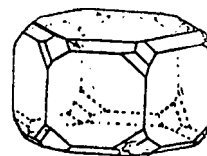
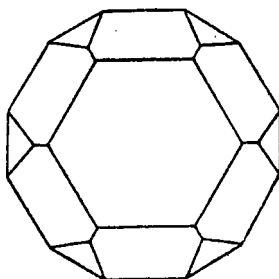
$\text{BrO}_3\text{K}$   
(grupo  $3m$ )

Sistema trigonal

-----0-----



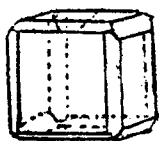
Dos vistas de un cristal de  
Ditionato de potasio ( $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2$ )  
(grupo  $6/mmm$ )



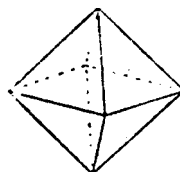
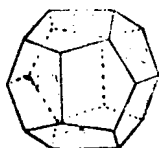
Apatita  $3(\text{P0}_4)_2\text{Ca}_3 \cdot \text{F}_2\text{Ca}$   
(grupo  $6m$ )

Sistema hexagonal

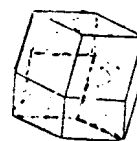
-----0-----



2 formas de la pirita ( $\text{S}_2\text{Fe}$ )  
(grupo  $3m$ )



espinela ( $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$ )  
(grupo  $m3m$ )



Al mandina ( $\text{SiO}_4)_3\text{Fe}_3\text{Al}_2$   
(grupo  $m3m$ )

-----0-----

Figura II.7. (cont.)

Todos los ejemplos mencionados han sido extraídos de C.W. Bunn,  
Chemical Crystallography, Oxford, 1946

## II.3. LAS FORMAS EXTERIORES Y LA ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS CRISTALES

A lo largo de todo lo expuesto hasta el momento en varias oportunidades se ha "sentido" que existe una relación estrecha entre las formas macroscópicas\* y la estructura atómica de los cristales. En efecto, para dar idea de la anisotropía, una de cuyas manifestaciones es la forma exterior de un cristal, debimos recurrir a la estructura reticular en virtud de la cual las distancias interatómicas son diferentes según las direcciones en que se midan; otro hecho significativo que seguramente ha llamado la atención es que la forma de los "sólidos tipos" de cada sistema cristalino coincide con la forma geométrica de las celdas de Bravais.

Sin embargo, pese a esas relaciones esporádicas, hemos tratado a los cristales desde dos puntos de vista que se presentan diferentes: en el capítulo anterior nos hemos referido a la estructura reticular y triplemente periódica; en el presente capítulo hemos tratado las propiedades de simetría de las formas exteriores. Queremos ahora aunar los dos puntos de vista, y para esto vamos a encarar el problema siguiente:

Dado un cristal que en virtud de sus formas exteriores pertenece a una de las 32 clases de simetría, cómo puede ser construido partiendo de motivos atómicos elementales (átomos, moléculas, iones) ?

Trataremos la cuestión primero en un caso simple para llegar después al caso general.

### III.3.1. CASO DE UN CRISTAL CONSTITUIDO POR UN UNICO TIPO DE ATOMOS CENTRADOS EN LOS NODOS DE LA RED

Tenemos como dato del problema un grupo puntual que define la forma exterior del cristal a construir; para materializarla, supongamos que esta sea la de uno de los "sólidos tipo" característico del sistema al cual pertenece el grupo dado.

Ante todo debe elegirse la red sobre la cual va a construirse el edificio atómico cristalino; para esto basta definir la celda que se repite por sucesivas traslaciones. En el caso presente sabemos por hipótesis que los átomos deben estar centrados en cada uno de los nodos, por lo cual la distribución de átomos en la red se hace sin dificultades. A la celda con los átomos en sus nodos le hacemos sufrir ahora sucesivas traslaciones enteras (tantas como sean necesarias para alcanzar el tamaño del cristal macroscópico) y la estructura así obtenida debe "encajar" en la forma del sólido tipo que tenemos como dato. Pero para

---

\* Debe quedar bien entendido que por ahora nos referimos a los cristales en el sentido más clásico, de acuerdo al cual la forma geométrica exterior manifiesta caras planas en base a las cuales es posible deducir las propiedades de simetría.

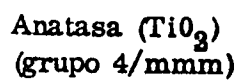
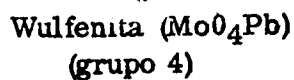
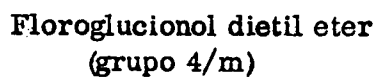
que esto sea posible es necesario partir de una celda cuya forma geométrica sea la misma que la de ese sólido tipo. Así para formar el sólido tipo tetragonal debemos partir de la celda tetragonal. Pero en la elección de la celda surgen ambigüedades: la lista de las redes de Bravais muestra que existen dos celdas tetragonales P e I. Evidentemente cualquiera de las dos conduciría al sólido tipo tetragonal: ambas tienen la misma forma geométrica con las simetrías que le son características. De la misma manera, el sólido tipo monoclinico podría alcanzarse trasladando las celdas monoclinicas P ó C; el ortorrómbico trasladando las celdas ortorrómbicas P, C, I ó F; el cúbico trasladando las celdas cúbicas P, I ó F.

Vemos pues que aún en el caso simple que estamos tratando, una forma cristalina macroscópica puede alcanzarse con distintas configuraciones atómicas según como se tome la celda de Bravais correspondiente. El mismo esquema simple nos permitirá hallar otras relaciones atómico-macroscópico.

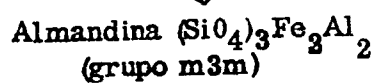
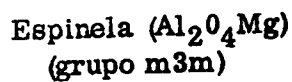
Consideremos un cristal cuyas dimensiones macroscópicas lineales sean de aproximadamente de 0.1 mm. Las dimensiones lineales de las celdas de los cristales inorgánicos suelen ser del orden de  $5 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). Así, el cristal contendrá en una dada dirección, del orden de  $10^5$  celdas. Vale decir que si pudiéramos "mirar" la estructura del cristal que hemos construido veríamos un panorama totalmente análogo al de una red tridimensional prácticamente infinita, en la que son válidas todas las propiedades estudiadas en el capítulo anterior. Se pueden definir planos reticulares cuya densidad atómica será variable; como la densidad volumétrica del cristal es constante; esto implica que los planos reticulares estarán separados entre sí, en mayor o menor grado según sean más o menos densos. Por esta razón, un cristal, tenderá a fracturarse o clivarse según esos planos (cf. capítulo I); si un cristal creciera, por ejemplo, a partir de una solución saturada, se le desarrollarán unas caras más que otras. Se tendrían así no ya los "sólidos tipo" sino las formas poliédricas ilustradas en la figura II.7. Cada una de cuyas caras vería paralela a un plano reticular designándose, como dichos planos, con la notación de Miller (hkl). Si un conjunto de caras planas están relacionadas por operaciones de simetría se dice que constituyen una forma de planos y el conjunto de índices que las designa se escribe  $\{hkl\}$ . En el caso del sólido tipo del sistema cúbico por ejemplo las caras corresponden a los planos (100), (010), (001): se trata de la forma de planos  $\{100\}$ ; planos (111) que constituyen las caras de un octaedro son  $(111)$   $(\bar{1}11)$   $(1\bar{1}1)$   $(11\bar{1})$   $(\bar{1}\bar{1}1)$   $(1\bar{1}\bar{1})$   $(\bar{1}1\bar{1})$   $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  y en conjunto definen la forma  $\{111\}$ . Análogamente, las filas reticulares  $[uvw]$  relacionadas por simetrías se dice que constituyen una forma de ejes y se designan por  $\langle uvw \rangle$ .

En la figura II.8. hemos repetido el esquema de algunas formas cristalinas de la figura II.7., pero esta vez hemos asignado índices a las caras.

Para terminar con este análisis, esquemático, conviene recordar (capítulo I) que en un cristal "infinito" (respecto de las dimensiones atómicas) es posible efectuar transformaciones de celda, aunque la estructura de todo el cristal no depende de cuál haya sido la celda usada como base de traslación. Así, un cristal cúbico por ejemplo puede constituirse por traslación de una celda cúbica F o por una trigonal cuyos lados formen  $60^\circ$  dos a dos, sin que ésto cambie la estructura del cristal. Es evidente que el número de celdas que va a caber en una cierta dirección del cristal, cuya forma y dimensiones macroscópicas están dadas, será distinto en cada caso pero la diferencia será despreciable (e imperceptible!) respecto del número total de celdas presentes.



**Tetraedrita  $\text{SbS}_3\text{-Cu}_3$**   
(grupo 4 3 m)



### Indices de las caras exteriores de algunos cristales



### II.3.2. CASO DE UN CRISTAL CONSTITUIDO POR MOTIVOS ATOMICOS DISTRIBUIDOS EN DIVERSAS POSICIONES RESPECTO DE LOS NODOS DE LA RED

Como en II.3.1. debemos partir de una red cuya celda tenga las simetrías del cristal macroscópico que queremos construir, pero ahora tenemos un problema más complicado: alrededor de cada nodo es necesario distribuir el motivo atómico y esta distribución no debe destruir la simetría del grupo que define a la forma macroscópica. Si esta condición se cumple es bien evidente que vale todo lo dicho en el párrafo anterior en cuanto a filas, planos reticulares y transformaciones de celda (cf. capítulo I)

Debemos empezar por ver pues cómo puede distribuirse un motivo atómico alrededor de un punto cualquiera. La figura II.9. muestra algunos ejemplos de iones y moléculas que presentan elementos de simetría análogos a los utilizados para definir las clases de simetría cristalinas. Vale decir, existen agrupaciones atómicas que ellas, de por sí, presentan simetrías. Si con una de esas agrupaciones queremos construir un cristal perteneciente a una clase de simetría dada, ella debe pertenecer a la misma clase. \* De esta manera, la agrupación (molécula o ión) "encajará bien" en la celda de Bravais correspondiente a esa clase. Por ejemplo, una molécula tetraedral encaja en una celda cúbica haciendo coincidir las diagonales del cubo con los ejes 3 de la molécula. \*\*

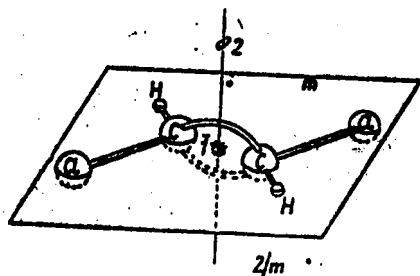
Una molécula de baja simetría, repitiéndose de acuerdo a las traslaciones de la red, no puede dar lugar a un cristal de alta simetría. Sin embargo, por regla general, los motivos alrededor de cada nodo de la red no están constituidos por un único átomo o molécula sino que puede estar constituido por un número muy variable de átomos (o moléculas). En este caso es a la agrupación en bloque que debe exigírsele la simetría correspondiente al cristal, macroscópico que queremos construir. Así, una molécula individual, puede ser de muy baja simetría, pero el conjunto formado por una agrupación conveniente de esas moléculas puede tener la simetría requerida. La figura II.10 ilustra algunos ejemplos. De esta manera podrían construirse un número ilimitado de formas de motivos atómicos. Pero, si una vez más, imponemos la condición que solo existan ejes 2, 3, 4 y 6 el número de combinaciones posibles de operaciones de simetría será 32: distribuir caras o átomos en base a simetrías alrededor de un punto es formalmente el mismo problema.

Consideremos ahora un punto alrededor del cual queremos distribuir átomos con una cierta simetría. A un punto cualquiera de coordenadas  $x$  y  $z$  le corresponde un conjunto de puntos equivalentes que se deducen del primero por las operaciones de simetría del grupo considerado. Sea por ejemplo el grupo  $2/m$  del sistema monoclinico (figura II.11), al punto  $x$  y  $z$  le corresponden los puntos equivalentes  $x \bar{y} z$ ,  $\bar{x} y \bar{z}$ ,  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ .

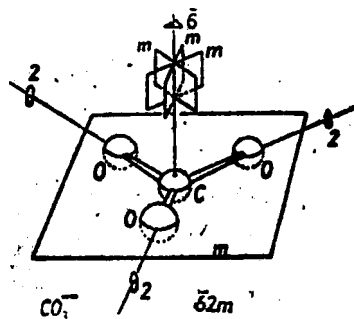
-----

\* Esta condición restringe el número de operaciones de simetría posibles en las moléculas. ellas no pueden tener otros ejes que los de orden 2, 3, 4, 6. En estado gaseoso, sin embargo, existen moléculas con ejes de orden 5.

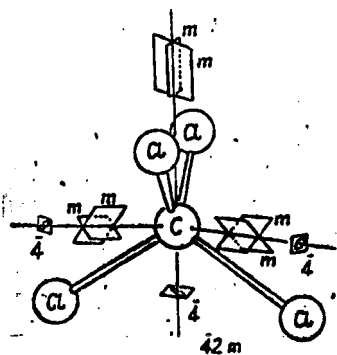
\*\* Es relativamente frecuente encontrar casos de moléculas de cierta simetría que, al formar cristales se distribuyen en celdas de simetría menor (por ejemplo una molécula de simetría 6, en una celda triclinica), pero en este caso existe en la molécula una tendencia a la distorsión que se manifiesta en mayor o menor grado.



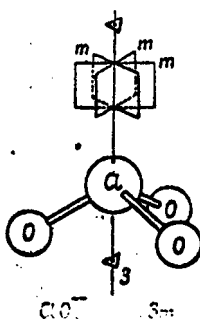
$\text{Cl HC} = \text{CHCl}$   
(1-2 dicloroetileno)



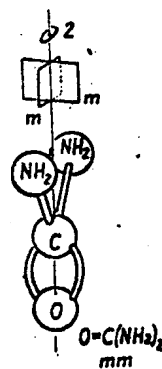
ión carbonato



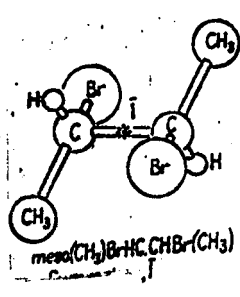
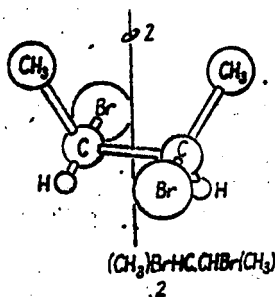
$\text{Cl}_4\text{C}$



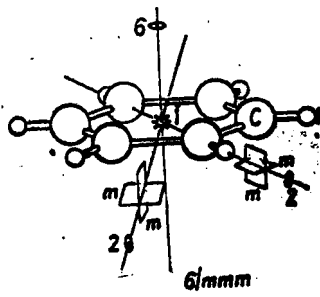
ión clorato



urea



dos variedades de dibromabutano



benzeno

Figura II.9.

Simetrías de algunos iones y moléculas

(Extraída de C. Bun, Chemical Crystallography, Oxford, 1946)

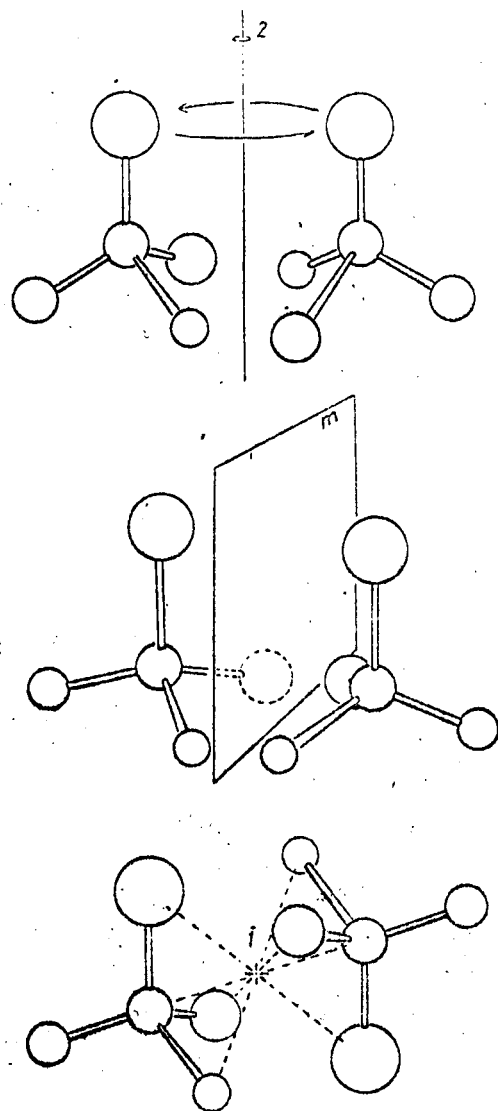


Figura II.10

Ejemplo de distribuciones simétricas de moléculas asimétricas  
(Extraído de C. Bunn, Chemical Crystallography, Oxford, 1946)

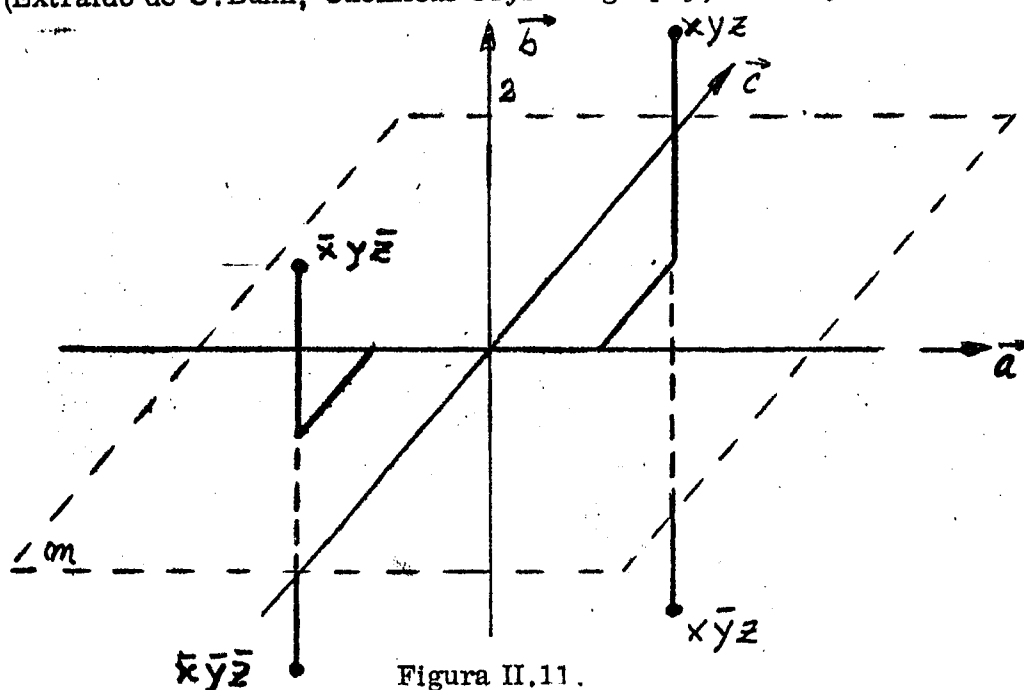


Figura II.11.

Puntos equivalentes deducidos del grupo  $2/m$  perteneciente al sistema monoclinico

Si en el punto de coordenadas  $x$  y  $z$  se encuentra un átomo de un dado tipo, en todos los puntos equivalentes debe haber átomos de ese tipo.

El número de puntos equivalentes para cada grupo puntual es un dato de gran importancia en los trabajos de estructura cristalina, y se hallan tabulados en las Tablas Internacionales de cristalografía. En ellas se considera no solo el número de puntos equivalentes a uno dado en una cierta posición general sino también cuando el punto inicial se halla en posiciones especiales\*, por ejemplo sobre un eje de simetría, o sobre un plano de simetría. Cuando el punto inicial está en una posición especial el número de puntos equivalentes es siempre menor que cuando se encuentra en posición general (el extremo sería cuando el punto inicial se halla sobre un centro de simetría, en cuyo caso todos los puntos equivalentes se confundirían en ese centro).

Ahora que hemos visto las posibilidades de distribuir átomos alrededor de un punto nos conviene volver a nuestro problema inicial de cómo construir un cristal de simetría macroscópica dada; para ver en qué etapa de su solución nos encontramos. Sea entonces construir un cristal perteneciente a la clase de simetría  $C$ , definida por el grupo puntual  $G_p$  del sistema cristalino  $S$ .

- 1º) elegimos un motivo que tenga alrededor de un punto las simetrías correspondientes al grupo  $G_p$
- 2º) definimos una red en base a una celda de Bravais que corresponda al sistema  $S$
- 3º) distribuimos el motivo alrededor de cada nodo de la red construida en base a esa celda.

El cristal así construido tendrá las simetrías del grupo  $G_p$  y pertenecerá por lo tanto a la clase  $C$ .

Parecería así que hemos contestado completamente a la pregunta formulada al comienzo del párrafo II.3. Pero no! ... No hemos analizado todas las posibilidades aún. En efecto, ya vimos que es posible alcanzar una forma de simetría macroscópica con varias celdas de Bravais ( $P, I, F, \dots$  según el sistema). Teniendo esto presente, es evidente que existen más de 32 formas posibles de combinar geoméricamente los átomos dentro de un cristal. Pero aún utilizando todas las redes de Bravais, no se han agotado todas las posibilidades. Es lo que analizaremos en el párrafo siguiente.

---

\* Supongamos un cristal del cual sabemos a qué clase de simetría pertenece. Siempre es posible, en general, determinar por difracción de rayos X, la longitud de las aristas de la celda. Con este dato y la densidad macroscópica se calcula la masa contenida en una celda, la cual debe ser un múltiplo entero de la masa del átomo, o molécula que constituye el cristal. Con esto se conoce el número de átomos que existe en la celda. Si el número de átomos así obtenido es inferior al número máximo de puntos equivalentes correspondientes a la clase de simetría del cristal (punto inicial en posición general), quiere decir que los átomos están ubicados en posiciones especiales. Se tiene pues así un dato de suma utilidad cuando se quiere conocer la posición de átomos en la celda.

### II.3.2.1. LOS GRUPOS ESPACIALES

Consideremos el motivo de la figura II.12a: se puede describir por el grupo  $m$ .

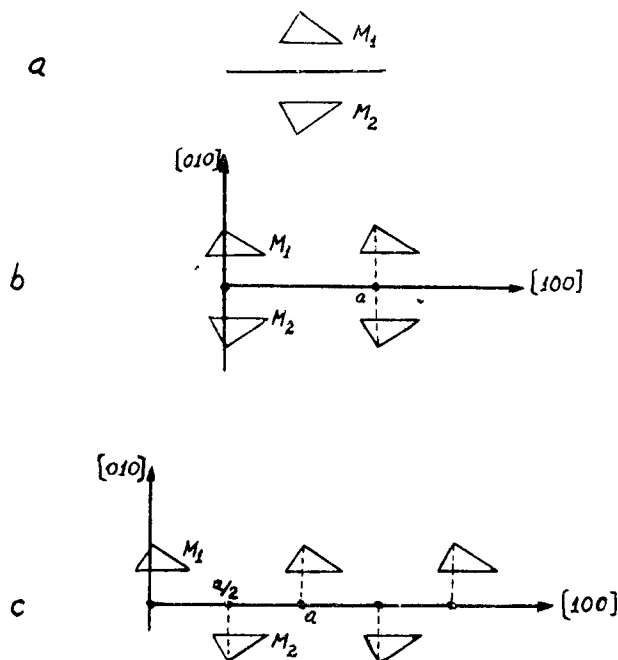


Figura II 12  
extraída de A. Guinier, *Théorie et  
Technique de la Radiocristallographie*,  
Dunod, Paris 1964)

De acuerdo a la discusión precedente, podríamos distribuir ese motivo en una de las dos celdas de Bravais correspondiente al sistema monoclínico (P ó C) y por sucesivas traslaciones tendríamos formado el cristal perteneciente a la clase  $m$  del sistema monoclínico. Tomemos, por ejemplo la celda P; en este caso la figura II.12.b representa el plano (101) del cristal y el plano (010) actúa como plano  $m$ . Pero consideremos ahora la distribución de la figura II.12.c: el semi motivo  $M_2$  se deduce de  $M_1$  por una reflexión seguida de una traslación de  $\frac{\vec{a}}{2}$ . Considerado en la escala atómica, el plano (010) ha dejado de ser un plano  $m$  al menos en la forma en que lo hemos entendido hasta ahora. Sin embargo, si observamos la distribución de motivos a lo largo de toda la extensión del cristal, resulta claro que el plano (010) actúa como plano  $m$ , pero en lugar de reproducir la imagen especular corriente de  $M_1$ , da esa imagen desplazada en una longitud igual a la mitad de la celda. Este desplazamiento desde el punto de vista macroscópico es totalmente inapreciable. En consecuen-

cia un motivo cuyas componentes esten relacionados por una reflexión con deslizamiento también conduce al cristal de simetría macroscópica perdida (en este caso, clase  $m$  del sistema monoclínico). Hemos introducido así un nuevo elemento de simetría: el plano con deslizamiento. En lugar de efectuar el deslizamiento según  $a$ , pudo haberse efectuado según  $c$  que está contenido también en el plano de reflexión (010). Análogamente, puede existir el deslizamiento según la diagonal de ese plano en cuyo caso la traslación habría sido  $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$ . Si el plano fuera el correspondiente a una cara centrada de la celda sería posible también la traslación  $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{4}$ .

En forma análoga a la reflexión con deslizamiento, podemos introducir otra operación que alterando la distribución atómica no afecta a la simetría exterior: la rotación con deslizamiento, cuyo elemento operante es el eje helicoidal. Un eje helicoidal de orden 2 es un eje tal que a la rotación se le asocia una traslación de  $\frac{\vec{a}}{2}$  paralela al eje; el eje helicoidal de orden 3, asocia a la rotación de orden 3 un desplazamiento de  $\frac{\vec{a}}{3}$ , etc. En cada caso, la hélice descrita por la rotación y el deslizamiento puede ser levógira o dextrógira. La tabla II.5. da la lista de los ejes helicoidales posibles con la respectiva notación.

TABLA II.5.

EJES HELICOIDALES

| Símbolo | orden del eje | Translación | Tipo             |
|---------|---------------|-------------|------------------|
| $2_1$   | 2             | $1/2$       |                  |
| $3_1$   | 3             | $1/3$       | dextrógiro       |
| $3_2$   | 3             | $1/3$       | levógiro         |
| $4_1$   | 4             | $1/4$       | dextrógiro       |
| $4_2$   | 4             | $1/2$       | incluye un eje 2 |
| $4_3$   | 4             | $1/4$       | levógiro         |
| $6_1$   | $1/6$         |             | dextrógiro       |
| $6_2$   | $1/3$         |             | dextrógiro       |
| $6_3$   | $1/2$         |             | incluye un eje 3 |
| $6_4$   | $1/3$         |             | levógiro         |
| $6_5$   | $1/6$         |             | levógiro         |

Resulta bien evidente que admitiendo la posibilidad de las nuevas operaciones de simetría que acabamos de introducir, el número de puntos equivalentes a un cierto punto de un motivo aumenta considerablemente respecto de los que se tiene con las solas operaciones de rotación, reflexión y rotorreflexión. Puede demostrarse que el número total (incluyendo las distintas celdas de Bravais) de combinaciones posibles es 230. Esas 230 formas giradas en otras tantas combinaciones de operaciones de simetría se llaman grupos espaciales.

Esta vez sí, hemos completado el análisis de las relaciones entre la estructura atómica y estructura macroscópica: los átomos en los cristales pueden ordenarse geométricamente en 230 formas; esas 230 formas de distribuciones atómicas generan en total 32 formas macroscópicas de cristales, las cuales se clasifican en 7 sistemas cristalinos. Quiere decir que varias distribuciones atómicas diferentes pueden generar formas macroscópicas caracterizadas por el mismo grupo puntual de simetría. Por ejemplo, el grupo puntual 2 del sistema monoclínico puede alcanzarse con dos grupos espacia-

les distintos; el  $2/m$  del mismo sistema con 5; el grupo puntual  $m\bar{3}m$  del sistema cúbico con 10, etc. Varios grupos puntuales ya lo hemos visto- pueden estar contenidos en un único sistema. Cada grupo espacial se designa por un símbolo cuya primera letra, una mayúscula, indica el tipo de red de Bravais: P, I, F, A, B, C, . A continuación se indica el grupo puntual del cual deriva el grupo espacial reemplazando, eventualmente, las rotaciones por rotaciones con deslizamiento y las reflexiones por reflexiones con deslizamiento. En la tabla II.5. ya se indicó la notación de los ejes helicoidales; en cuanto a los planos con deslizamiento se reemplaza la  $m$  de la reflexión ordinaria por  $a, b, c, n$  ó  $d$ , según que la traslación sea  $\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2}, \frac{\vec{c}}{2}, \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}, \frac{\vec{a}+\vec{b}}{4}$  respectivamente.

Los 230 grupos espaciales están catalogados en las Tablas Internacionales en donde se dan, para cada uno de ellos las coordenadas de los puntos equivalentes a un punto cualquiera, agregando los que se deducen por traslaciones de la red. Esa lista de puntos equivalentes se da para el caso en que el punto inicial se halle en posición general o en posiciones particulares. Todos estos datos son de capital importancia en el estudio de las estructuras cristalinas y su determinación por difracción de Rayos X. Por el contrario, en la gran mayoría de los problemas que pueden encontrarse en metalurgia física es posible prescindir de la teoría de los grupos espaciales.

Un punto interesante a notar, finalmente, es que ninguna información concerniente a los grupos espaciales puede obtenerse por métodos macroscópicos. Los métodos de difracción -el más generalizado de los cuales es el de difracción de rayos X- al brindar información en la escala atómica, son los que permiten decidir acerca del grupo espacial a que pertenece un dado cristal. De no existir esos métodos la teoría de los grupos espaciales no sería más que "un jeu d'esprit", como lo fué cuando Schoenflies y Fedorov la introdujeron muchos años antes de haber sido descubierta la difracción de los rayos X por los cristales.

#### II.4. NOMENCLATURA STRUKTURBERICHT

Independientemente de las designaciones que hicimos en las estructuras en base a la nomenclatura de Herman Mauguin, los editores del Strukturbericht del Zeitschrift für Kristallographie (en la actualidad Structure Reports) han adoptado una nomenclatura simplificada para designar tipos de estructuras que se encuentran frecuentemente. Así, las estructuras fcc se designan por A1, bcc por A2, hcp por A3; la estructura cúbica del diamante por A4, etc.

El esquema general se da en la tabla II.6.

TABLA II.6.

NOMENCLATURA STRUKTURBERICHT

| tipo de estructura | corresponde a                          |
|--------------------|----------------------------------------|
| A                  | elementos                              |
| B                  | compuesto de la forma AB               |
| C                  | compuestos de la forma AB <sub>2</sub> |
| D                  | compuestos de la forma Au Bm           |
| E - K              | compuestos más complejos               |
| L                  | aleaciones                             |
| O                  | compuestos orgánicos                   |
| S                  | Silicatos                              |

Las estructuras tipo A1 corresponden al grupo espacial Fm 3m (símbolo completo F4/m  $\bar{3}$  2/m: celda centrada en las caras un eje 4 según 100, normal a un plano m, un eje  $\bar{3}$  de roto-reflexión, según 111, un eje 2 según 110 normal a un plano m. Es una simetría típica del sistema cúbico). El símbolo A2 describe estructuras correspondientes al grupo espacial Im3m (igual distribución de simetrías que en A1 pero con celda centrada en el cuerpo). Las estructuras A3 corresponden al grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc (símbolo completo: P6<sub>3</sub>/m 2/m 2/c: celda primitiva; un eje helicoidal con traslaciones de  $\frac{c}{2}$  y un plano m normal a él; un eje 2 y un plano m normales entre sí; un eje 2 normal a un plano con deslizamiento de  $\frac{a+b}{2}$ )



## BIBLIOGRAFIA

Guinier, A. - Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964  
(3a. edición)

Bunn, C. - Chemical Crystallography, Oxford, 1946

Barret, C. - Massalski, T.B. - Structure of Metals (3a. edición) Mc Graw Hill,  
New York, 1966

Taylor, A. - X-Ray Metallography, Wiley, New York, 1961

International Tables for X-Rays Crystallography, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham  
1952

### III. LA PROYECCION ESTEREOGRAFICA

En base a lo expuesto hasta aquí, resulta bien evidente que estudiar cristales en base a dibujos o representaciones tridimensionales es sumamente engorroso. Surge entonces la necesidad de hacer representaciones en un plano que conserven las características que resultan de interés en las figuras espaciales. Esas representaciones planas de figuras espaciales se denominan proyecciones.

El pasaje del espacio al plano mediante una proyección puede hacerse de varias maneras. Cada tipo de proyección conserva en el plano ciertas propiedades de la figura espacial. Por lo tanto la forma de proyección dependerá de las propiedades que quieren conservarse en función del problema particular considerado. La cartografía da ejemplos de este tipo de problemas.

En cristalografía se está frecuentemente interesado en relaciones angulares entre planos y ejes de cristales. Es importante pues que esas relaciones existentes en el cristal tridimensional sean conservadas cuando éste se proyecte en un plano. La proyección llamada estereográfica cumple con esa condición y aunque también se usan otras proyecciones es la estereográfica la de uso más frecuente: ella da una imagen simple y precisa de las relaciones angulares y elementos de simetría eliminando detalles como el tamaño y forma de los planos que constituyen las caras de un cristal.

Las aplicaciones de la proyección estereográfica a los problemas de metalurgia física son numerosas (algunas de ellas serán tratadas en este curso). Es la razón por la que haremos un estudio detallado de esa proyección.

#### III.1 LA ESFERA DE REFERENCIA

La orientación de un plano cristalográfico puede hacerse midiendo su inclinación respecto de un plano de referencia, o midiendo el ángulo que forman las respectivas normales. Por lo tanto, el conjunto de planos de un cristal puede representarse por un haz de normales que son "irradiados" a partir de un cierto punto del cristal. Consideremos ahora a este cristal en el centro de una esfera, a la que llamaremos esfera de referencia, cuyo radio sea grande respecto de las dimensiones del cristal. El haz de normales intersectará a la superficie de la esfera de referencia en puntos a los que llamaremos polos.

Los polos correspondientes a la forma  $\{100\}$  están ilustrados en la Fig. III.1. y cada polo representa por su posición sobre la esfera la orientación de ese plano.

También es posible representar al plano por el plano mismo. En este caso (fig. III.2.) se prolonga el plano hasta que corte a la esfera. Si aquél pasa por el centro de ésta, la cortará según un círculo máximo, en caso contrario según un círculo menor. Dos planos que pasen por el centro de la esfera la cortarán según dos círculos máximos. La distancia entre ellos sobre la esfera da la medida del ángulo que forman entre sí los dos planos. Pero la distancia angular medida sobre la esfera entre los polos de las respectivas normales es también del ángulo entre los dados planos. De cualquier forma, la medida de ángulos entre planos se ha reducido ahora a la medida de distancias angulares sobre la esfera de referencia. Este resultado no nos hizo ganar gran cosa: estamos como el navegante que no quiere medir distancias sobre la esfera sino sobre un mapa. Queremos pues llevar nuestra representación a un plano.

La proyección estereográfica – una de las maneras de llevar la forma espacial al plano – se realiza proyectando la distribución de polos o formas sobre la esfera en un plano normal al diámetro (figura III.3.) y se usa el otro extremo del diámetro (punto B de la figura III.3.) como punto de proyección. Un plano que tenga su polo P, da su imagen P' en el plano de proyección, siendo ésta la traza de la recta PP en dicho plano. Equivale a decir que si suponemos a la esfera transparente y ponemos una luz en B, un observador puesto en la dirección del diámetro normal al plano de proyección ve la sombra de P en P'. El círculo máximo NSEW pasa por el centro de la esfera y se proyecta como círculo máximo N'S'E'W', y a éste le llamaremos círculo de referencia. Todo punto del hemisferio de la izquierda (siempre en Fig. III.3.) se proyectará dentro de ese círculo, mientras que los del hemisferio de la derecha se proyectarán fuera de él. Para representar estos puntos basta poner el punto de proyección en A y el plano en B, marcándose los puntos de ese hemisferio con – si a los del hemisferio de la izquierda se los identificó con +.

Es importante notar que el movimiento del plano de proyección según AB solo cambia el "aumento" pero no la distribución. Así, en lugar de tomar el plano tangente pudo haberse tomado el plano ecuatorial NSEW como plano de proyección.

Si giramos el círculo NSEW alrededor de sí mismo vemos que todo círculo máximo se proyecta como un arco de círculo en el círculo de referencia. Si al semicírculo WAB lo dividimos radialmente en 18 partes iguales según ángulos de  $10^\circ$  obtendremos la recta que representa a dicho círculo dividida en 18 partes cada una de las cuales equivale a  $10^\circ$ .

Los círculos menores también se proyectan como círculos pero su centro en la proyección no coincide con el centro proyectado.

### III.2. LA RED DE WULFF

Consideremos un globo en el cual se han trazado meridianos y paralelos (Fig. III.4.) . Si se proyecta ahora esa distribución de meridianos y paralelos sobre un plano paralelo al eje NS, se obtiene la llamada red de Wulff que resulta de una utilidad en el empleo práctico de la proyección estereográfica. La red de Wulff se muestra en la figura III.5. Si la proyección se hubiera hecho en un plano paralelo al plano ecuatorial, normal al

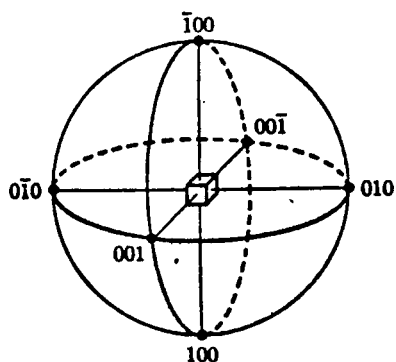


Figura III.1.

Polos de los planos  $\{100\}$   
en el sistema cúbico

(Adaptada de B.D.Cullity,  
Elements of X-Rays Diffraction,  
Addison Wesley, Reading, Mass., 1959)

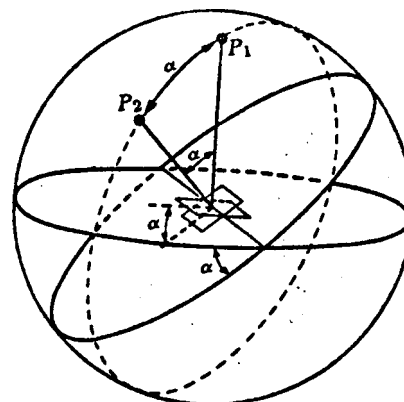


Figura III.2.

Angulos entre planos representados por sus  
polos y por sus trazas sobre la esfera  
(Adaptada de Cullity, obra citada)

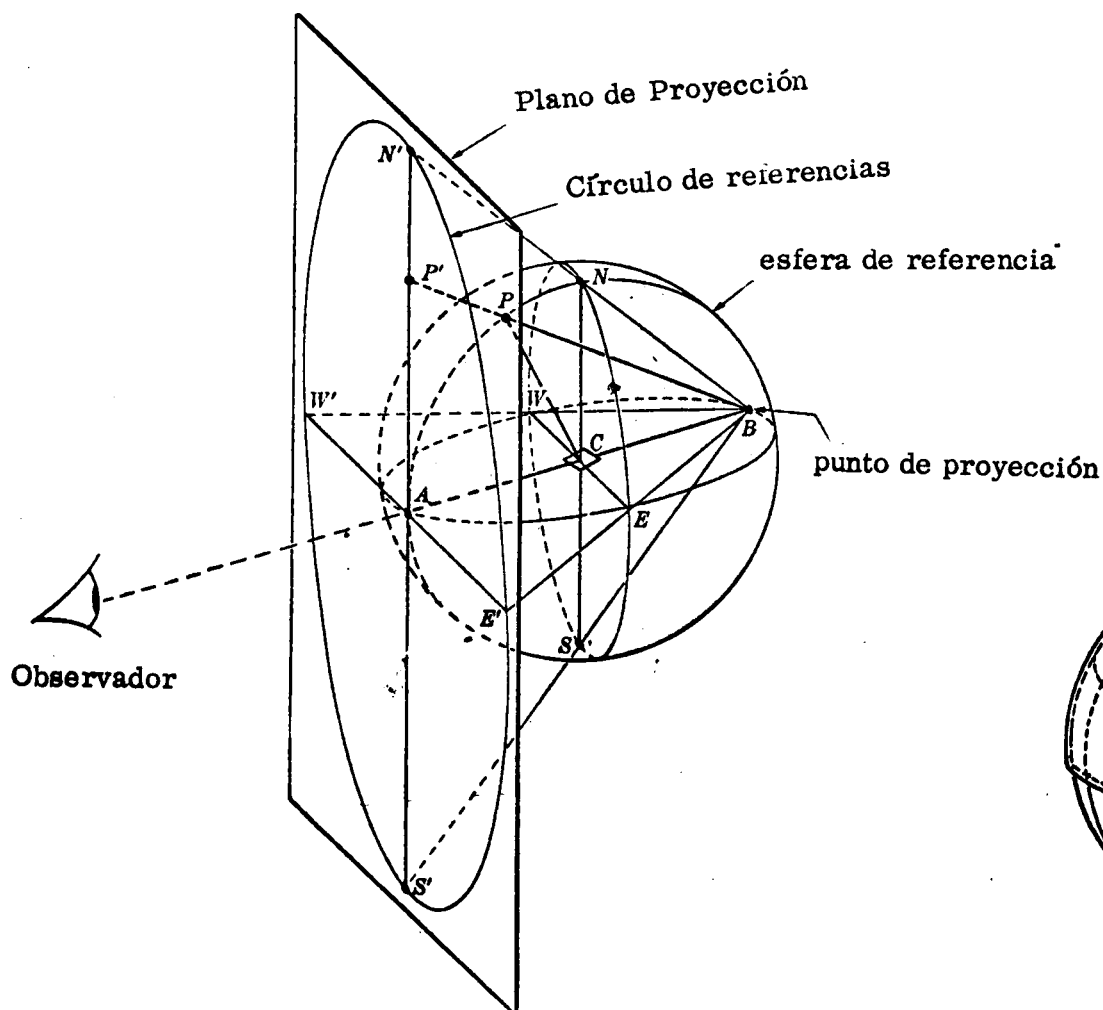


Figura III.3.

La Proyección estereográfica  
(Adaptada de B.D. Cullity, obra citada)

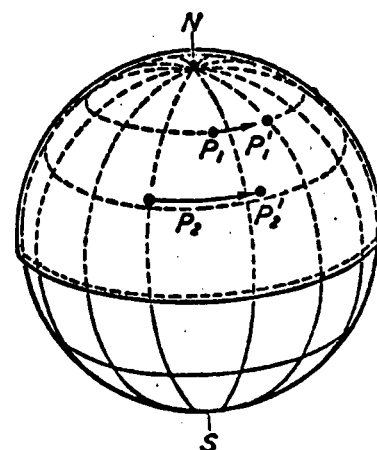


Figura III.4.

Globo graduado con un  
casquete transparente

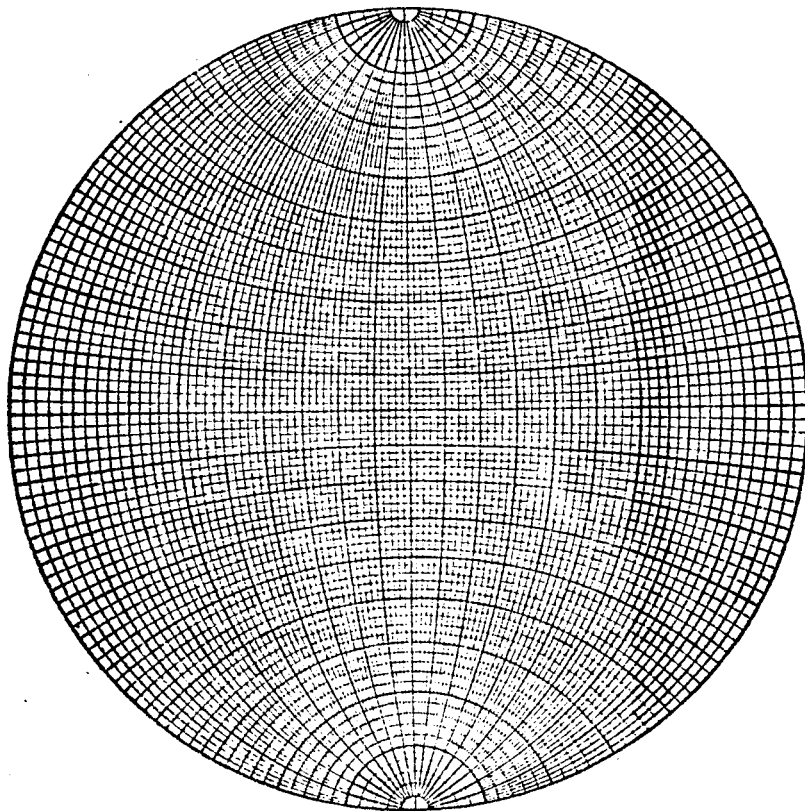


Figura III.5.  
red de Wulff

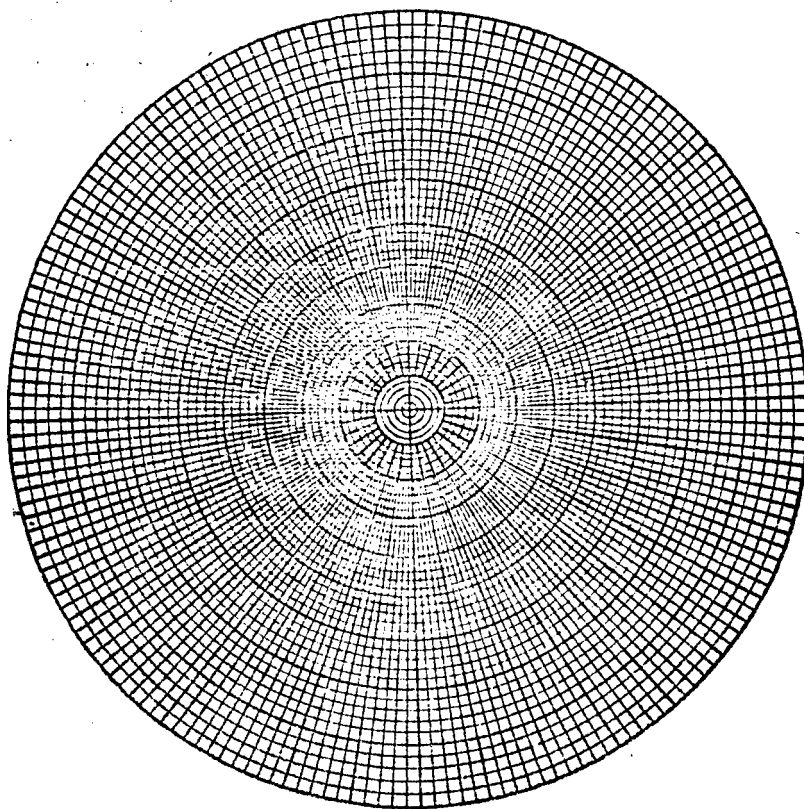


Figura III.6.  
red polar

eje NS se habría obtenido la llamada red Polar que se muestra en la figura III.6.

En los apéndices del presente capítulo se dan indicaciones prácticas para el uso de la proyección estereográfica que serán de utilidad en los ejercicios a resolver en clase de trabajos prácticos. Todo lo que el alumno pueda estudiar servirá para muy poco si no resuelve por sí mismo esos ejercicios.

### III 4. LA PROYECCION STANDARD

Se le da ese nombre a la proyección estereográfica de planos cristalinos en la que se utiliza uno de ellos, en general de índices pequeños, como plano de proyección. Normalmente suelen elegirse (100), (110), (111). Estas proyecciones son sumamente útiles pues se tiene en un golpe de vista las orientaciones relativas de los planos de un cristal.

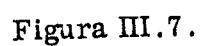
Para construir una proyección standard es necesario conocer los ángulos que forman entre sí los planos a proyectar. Esos ángulos dependen como se ha visto en los ejercicios, de los índices de los planos considerados y de las longitudes  $a, b, c$  de las aristas de la celda así como de los ángulos que forman entre ellas. O sea, en general, una proyección standard vale para un cristal dado. Existen, sin embargo, casos particulares que son los de mayor interés en los trabajos corrientes de metalurgia física, en los que una proyección standard vale para todos los cristales de un sistema. En efecto, se ha demostrado en los ejercicios, que los ángulos que forman entre sí dos planos cualquiera de cristales cúbicos solo dependen de los índices de esos planos. Luego, es posible tener una tabla de ángulos entre planos válida para todos los cristales de ese sistema, con lo cual en ese caso cada proyección standard también tiene validez para todos los cristales del sistema.

La figura III.7. muestra una proyección standard (001) del sistema cúbico. Otras proyecciones más completas pueden encontrarse en la guía de trabajos prácticos de Difracción de Rayos X.

#### III.4.1. EL TRIANGULO FUNDAMENTAL

Consideremos la proyección standard de la figura III.7. Se puede contar en ella 24 triángulos equivalentes en cuyos vértices se encuentran polos de las formas 100, 110 y 111. Cada uno de ellos se denomina triángulo fundamental.

En casos en que solo interesa representar la orientación de una dirección en un cristal (eje de un cristal en forma de alambre, normal a una lámina monocristalina, etc.) no es necesario mostrar toda la proyección standard sino que basta marcar el polo correspondiente a la dirección considerada en el triángulo fundamental. Esta forma de indicar las orientaciones no es sin embargo, completa. Representado un cristal por un polo correspondiente a una dada dirección en el triángulo fundamental, nada se altera en la representación si se rota el cristal alrededor de esa dirección. Pero esto no tiene importancia cuando sólo se tiene interés en la dirección considerada. Por ejemplo: si se determina la resistencia a la tracción en una cierta dirección de un cristal, la medida no se altera si en la disposición del cristal se operan cambios que solo impliquen rotaciones alrededor de la



A circular map projection showing latitude and longitude lines. The vertical axis is labeled N at the top and S at the bottom. The horizontal axis is labeled W on the left and E on the right. A central vertical line represents the Prime Meridian. A point A is located on the Western Hemisphere, and a point B is located on the Eastern Hemisphere. A curved line representing a parallel of latitude passes through points C and D. Points E and F are also marked near the center.

Figura III.A.1.

- 59 -

dirección considerada.

Tanto en ejercicios del presente curso como en otros cursos posteriores, el estudiante tendrá oportunidad de familiarizarse con este tipo de representación.

### APENDICE DEL CAPITULO III

#### OPERACION PRACTICA CON LA PROYECCION ESTEREOGRAFICA Y LA RED DE WULFF\*

##### 1. Medición de ángulos entre dos planos de un cristal.

a) determinando la distancia entre los polos respectivos. Recordemos la figura III.2. El ángulo entre dos planos se miden sobre la esfera a lo largo del círculo máximo que une a los polos  $P_1$  y  $P_2$  correspondientes a esos planos. La medida puede hacerse también en la proyección pero teniendo bien presente que los polos deben encontrarse sobre círculos máximos. Sean los pares de polos A, B; C, D; E, F; de la figura III.A.1. marcados en un papel transparente. \*\* Se superpone el papel a la red de Wulff y en el caso considerado, la medida de los ángulos correspondientes a cada par de polos se hace directamente contando el número de grados que los separa sobre cada círculo máximo.

Si los polos no se encuentran sobre un círculo máximo se rota la proyección (o la red de Wulff) hasta que se encuentren en un círculo máximo y se miden los ángulos como en el caso anterior. La figura III.A.2. ilustra el procedimiento.

b) Determinando el ángulo entre las trazas de los planos sobre la esfera de referencia.

En la Figura III.2. se ve que un plano puede representarse por su traza sobre la esfera de referencia. Esta traza es un círculo máximo y se proyecta como tal. El polo del plano es la intersección de su normal con la esfera; luego, ese polo debe encontrarse a  $90^\circ$  de cualquier punto del círculo máximo que define la traza del plano. Dado el polo el círculo máximo de su traza se encuentra en la proyección, rotándola de manera tal que el polo caiga en el ecuador. A partir de allí se miden  $90^\circ$  en la forma ilustrada en la figura III.A.3. el meridiano que pase por el punto así definido es la traza buscada.

-----  
\* Todos los dibujos que ilustran el presente apéndice han sido tomados de B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Reading, Mass. 1959

\*\* Es muy frecuente disponer de redes de Wulff impresas sobre papel transparente. En este caso se usa un papel cualquiera para la proyección y se hacen las mediciones a través del papel transparente sobre el cual está impresa la red.



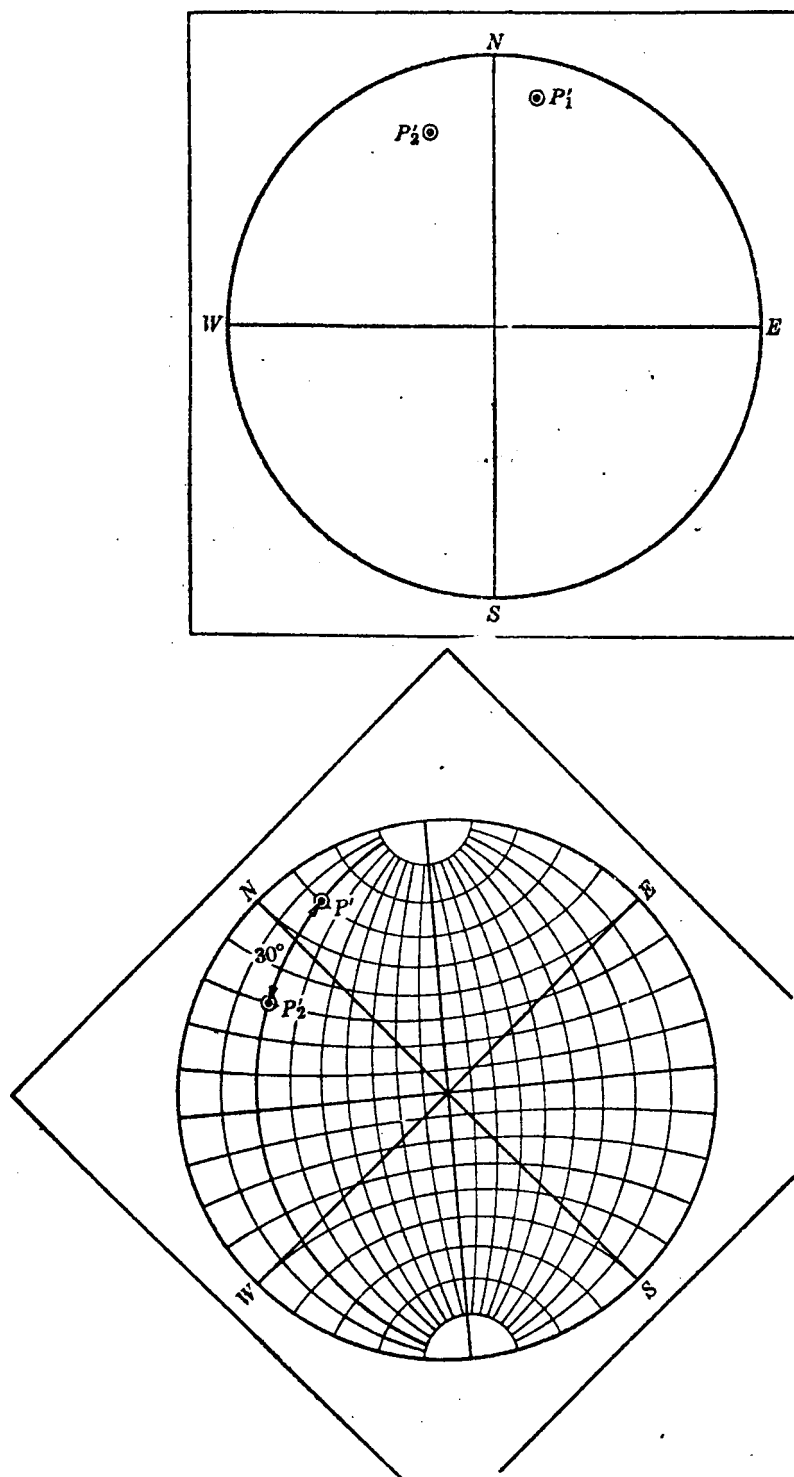


Figura III.A.2.

Si dos polos no están sobre un círculo máximo debe rotarse la proyección (o la red de Wulff) de manera que ambos estén sobre uno de esos círculos. Recien entonces puede medirse el ángulo entre ambos polos.

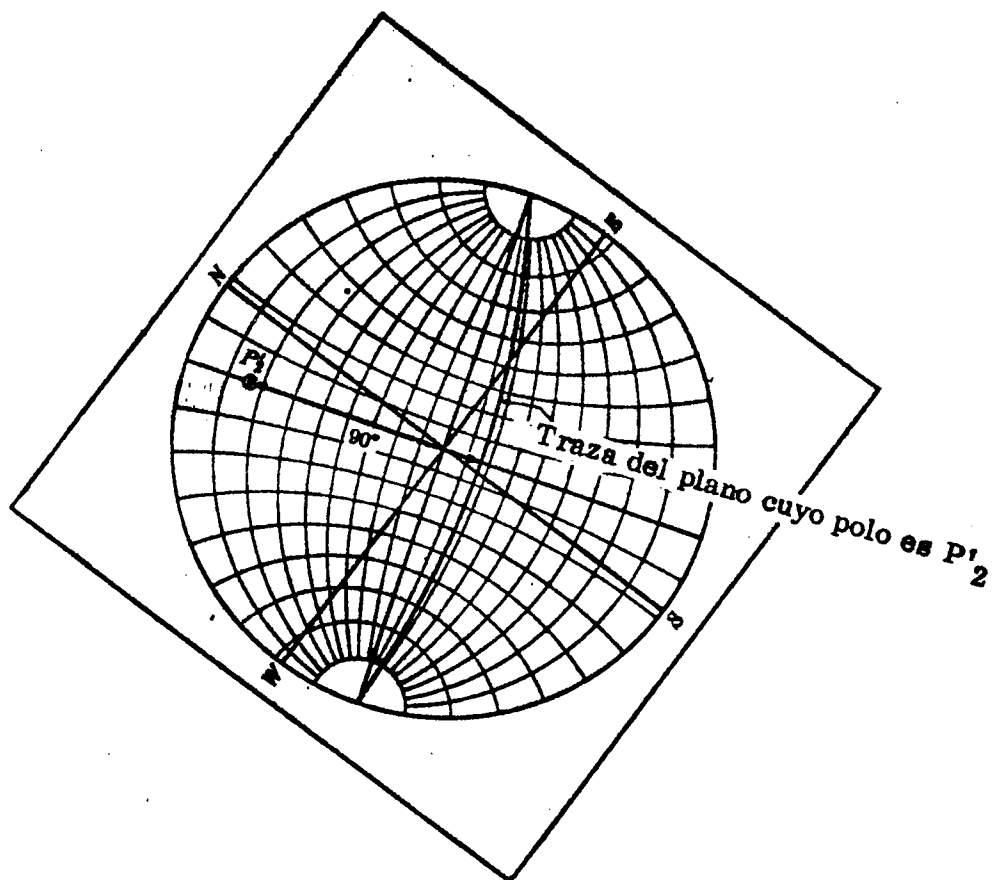


Figura III.A.3.  
Método para encontrar la traza de un plano dado el polo correspondiente

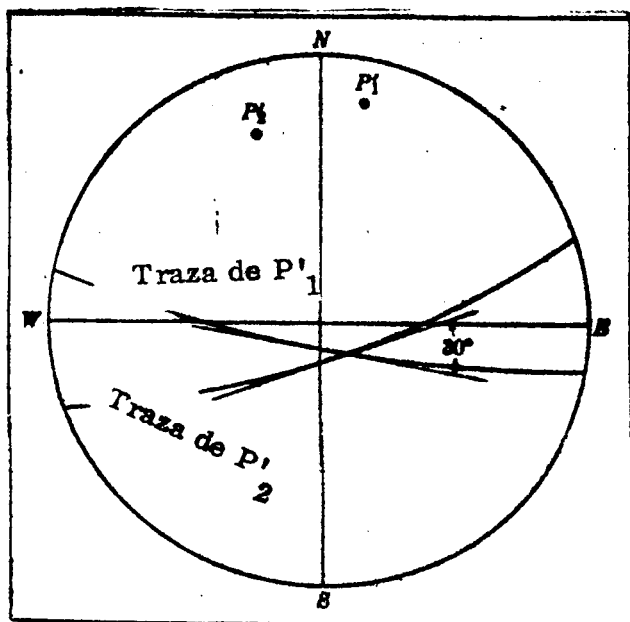


Figura III.A.4.  
Medida de ángulos entre planos utilizando sus trazas en la proyección

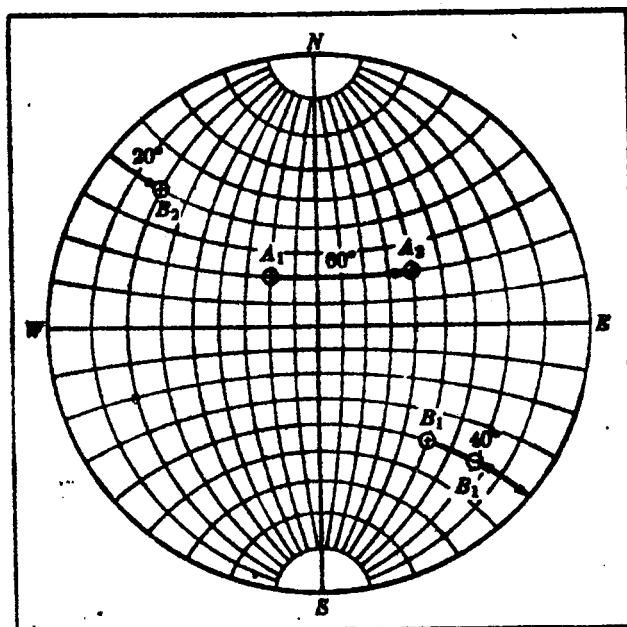


Figura III.A.5.  
Rotación de polos alrededor del eje NS

Si se tienen dos polos (Figura III A 4 ) el ángulo entre los planos correspondientes puede medirse también determinando el ángulo de intersección de los dos círculos máximos de las trazas. Se prefiere sin embargo por razones de precisión, medir los ángulos determinando la distancia angular entre los polos

## 2. Rotación de polos

En numerosos problemas es necesario rotar los polos alrededor de ejes orientados en distintas direcciones.

### a. Rotación alrededor de un eje normal al plano de proyección

Es la rotación que hemos realizado alrededor del centro de la red de Wulff para colocar dos polos sobre el mismo círculo máximo.

### b. Rotación alrededor de un eje contenido en el plano de la proyección

Se nota primero el eje alrededor del centro de la red de Wulff hasta que coincida con el eje NS y después se desplazan los polos sobre sus respectivos paralelos (líneas de latitud) el número de grados requeridos en la rotación. El procedimiento es simple pero puede surgir una complicación. Supongamos en efecto que los polos  $A_1$  y  $B_1$  (figura III A 5.) deban rotarse  $60^\circ$  alrededor del eje NS en la dirección WE.  $A_1$  se desplaza sobre su paralelo y va a dar a  $A_2$ , pero  $B_1$  luego de haberse desplazado  $40^\circ$  sobre su paralelo llega al borde de la proyección; los  $20^\circ$  restantes los recorre del otro lado de la proyección y va a dar al punto  $B_1'$ . El punto  $B_2$ , producto de la rotación de  $60^\circ$  de  $B_1$  aparece en el lado positivo de la proyección diametralmente opuesto a  $B_1'$  (para visualizar esta operación es aconsejable dibujar un globo con meridianos y paralelos en tres dimensiones y estudiar la proyección en la forma descripta por la figura III 3 ).

### c. Rotación alrededor de un eje inclinado respecto del plano de la proyección

Esta rotación se lleva a cabo componiendo una rotación alrededor de un eje perpendicular al plano de proyección y otra rotación alrededor de un eje contenido en dicho plano. Es importante notar que en cada rotación todos los polos presentes en la proyección deben rotar.

Para ilustrar el procedimiento consideremos la figura III 6 a, y supongamos que deba rotarse  $A_1$   $40^\circ$  alrededor de un eje cuyo polo es  $B_1$  en el sentido de giro de las agujas de un reloj. Primero llevamos  $B_1$  al ecuador mediante una rotación alrededor de un eje normal a la proyección (figura III 6 b); ahora rotamos alrededor del eje NS los  $48^\circ$  necesarios para llevar  $B_1$  al centro de la proyección,  $B_2$ . Al mismo tiempo que  $B_1$  fué a dar a  $B_2$ , las rotaciones realizadas llevaron  $A_1$  a  $A_2$ . Ahora efectuamos la rotación requerida de  $40^\circ$  alrededor de  $B_2$  que se encuentra en el centro de la proyección y  $A_2$  se desplaza hasta  $A_3$ . Una vez cumplida la rotación pedida debemos devolver  $B_2$  a su posición inicial  $B_1$ : desplazamos  $48^\circ$   $B_2$  por una rotación alrededor del eje NS en sentido contrario al efectuado anteriormente con lo que  $B_2$  fué a dar a  $B_3$  y  $A_3$  a  $A_4$ . La posición final de los polos  $A_4$  y  $B_1$  se muestra en la figura III A 6 c. Durante su rotación alrededor de  $B_1$   $A_1$  se mueve sobre el círculo menor que se muestra en III 6 A c. Este círculo, sin embargo está centrado en C y no en  $B_1$  que es el centro proyectado. Para hallar C debe tenerse

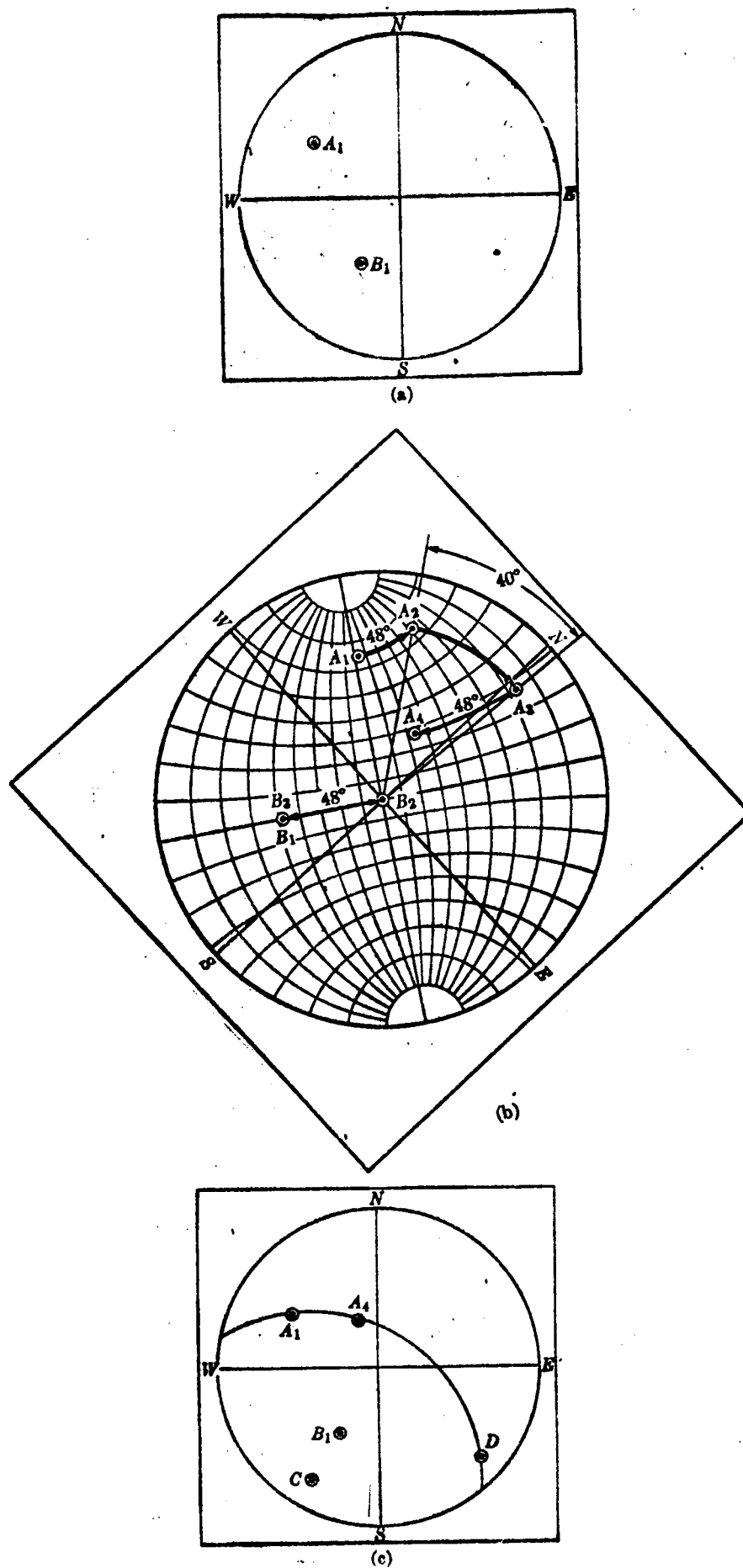


Figura III.A.6.

Rotación de polos alrededor de un eje inclinado respecto del plano de proyección

en cuenta que todos los puntos del círculo deben encontrarse a igual distancia angular de  $B_1$ . Con la red de Wulff entre  $A_1$  y  $B_1$  y  $A_4$  y  $B_1$ , la cual, en ambos casos es de  $76^\circ$ ; podemos ubicar ahora un tercer punto D, también a  $76^\circ$  de  $B_1$ . Conociendo tres puntos de un círculo, queda automáticamente determinado su centro C.

### 3. Construcción de una proyección standard

Sea construir la proyección standard (001) para el sistema cúbico que se muestra en la figura III.7. A partir de la figura III.1. se ubican fácilmente los polos 100. Un esquema simple y la tabla de ángulos permiten ver inmediatamente que los planos de la forma 110 se hallan a  $45^\circ$  de los 100 con lo que se ubican sin dificultades los polos 110.

Para seguir adelante conviene recurrir a las relaciones entre planos de una zona: En efecto, las normales a todos los planos de una zona son coplanares y se hallan a  $90^\circ$  del eje de zona, así todos los polos correspondientes a los planos de esa zona se hallan sobre el mismo círculo máximo en la proyección y el eje de zona se encontrará a  $90^\circ$  de dicho círculo. Aplicando pues las relaciones que hemos demostrado en el primer capítulo para planos y ejes de una zona se halla que el plano (111) pertenece a las zonas cuyos ejes son 101 y 011. El polo (111) debe encontrarse entonces en la intersección de los círculos máximos correspondientes a esas dos zonas: estos círculos son los definidos por (010), (101), (010); y (100), (011), (100). La tabla de ángulos da el valor  $54,7^\circ$  para el ángulo entre (111) y (010) ó (100). Este valor puede verificarse con la red de Wulff sobre la proyección.

Si se quisiera construir la proyección (110) podría simplemente rotarse la (100)  $45^\circ$  alrededor del eje NS con lo que (110) iría a dar al centro de la proyección.

En la figura III.7. puede notarse la simetría de rotación de orden 4 alrededor del centro de la proyección. El eje 100 que se encuentra en el centro es, en efecto un eje 4.

### 4. Dado un polo en una proyección hallar los índices de Miller del plano que representa

Sea determinar los índices del polo A, correspondiente a un plano del sistema cúbico (figura III.A.7.). Pueden seguirse dos caminos:

a) si se dispone de una buena proyección standard (con un número suficientemente grande de polos) conviene tener la proyección con el nodo incógnita en la misma escala que la standard. Por simple superposición de ambas pueden identificarse los índices de dicho polo.

b) El polo A define una dirección en el espacio normal al plano (hkl) cuyos índices se quieren encontrar. Sean p, q y r los cosenos directores de esa normal. Entonces, por definición de coseno director:

$$p = \frac{d}{a/h} = \cos \quad q = \frac{d}{b/k} = \cos \quad r = \frac{d}{c/l} = \cos$$

siendo  $d$  el espaciado del plano  $(hkl)$ . O sea

$$\frac{pa}{qb} = \frac{h}{k} \quad \frac{pa}{rc} = \frac{h}{l} \quad \frac{qb}{rc} = \frac{k}{l}$$

En el sistema cúbico la normal a un plano tiene los mismos índices que éste. Dicho de otra manera: los índices de Miller del plano están entre sí en la misma relación que los cosenos directores de su normal

$$\frac{h}{k} = \frac{p}{q} \quad \frac{h}{l} = \frac{p}{r} \quad \frac{k}{l} = \frac{q}{r}$$

Midiendo pues los ángulos  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$  con la red de Wulf como se indica en la figura III.A.7 se obtiene directamente los índices del plano correspondiente al polo A.

Algunas aplicaciones de la proyección estereográfica de interés metalográfico serán analizadas más adelante en el presente curso. Un catálogo interesante de aplicaciones se encuentra en el libro de Barret Massalski, The Structure of Metals, McGraw Hill, New York 1966 (3a. edición), o en las ediciones anteriores de la misma obra.

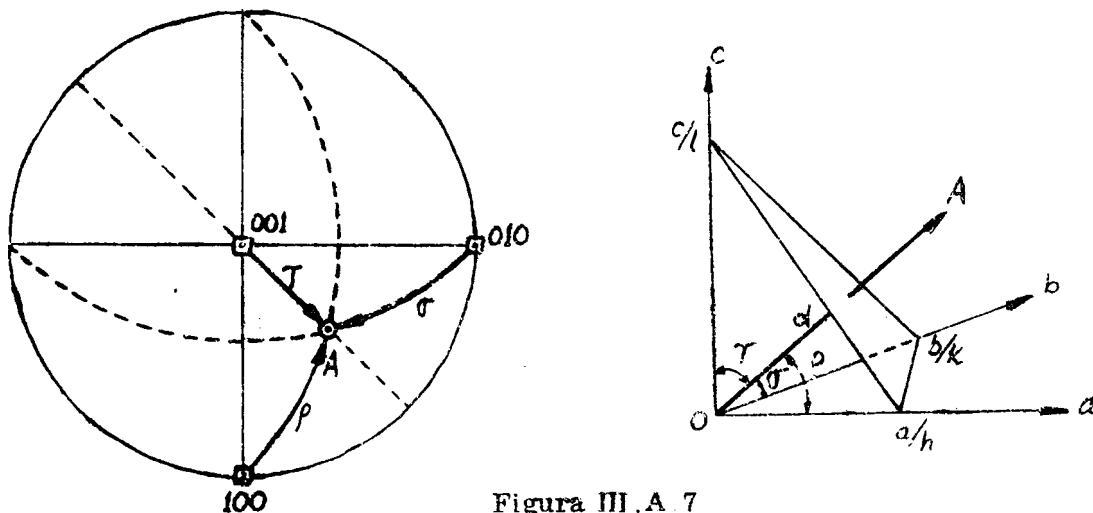


Figura III.A.7

Dado un polo en la proyección estereográfica, encontrar los índices del plano correspondiente

## BIBLIOGRAFIA

- B.D.Cullity, Elements of X Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass 1959
- C. Barret, T.B. Massalski, The Structure of Metals (3a edición) McGraw-Hill, N York, 1966
- E.A. Wood, Crystal Orientation Manual, Columbia

## IV. ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS METALES

### IV.1. LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS ELEMENTOS Y LA CLASIFICACION PERIODICA

Como es bien sabido, los elementos se ordenan en la tabla periódica formando grupos verticales y períodos horizontales. En la tabla IV.1. puede verse que existe una regularidad en la distribución de estructuras cristalinas: elementos del mismo grupo tienden a tener la misma estructura a temperatura ambiente. Por ejemplo los elementos alcalinos (grupo IA) cristalizan todos como bcc; los elementos de los grupos IIA y IIB son hcp; los del grupo IB fcc.

Los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica son los típicamente metálicos\* y tienen estructura cristalina muy simple. Los del lado derecho son los llamados no metales o metaloides: algunos son gases o líquidos a temperatura ambiente pero en general poseen una estructura cristalina compleja. Los elementos intermedios son los llamados de transición y las tierras raras; ellos tienen características esencialmente metálicas.

Las relaciones entre la estructura cristalina de un elemento y la posición que él ocupa en la tabla periódica se interpreta en términos de la estructura electrónica de los átomos. En base a esta estructura se han considerado diversas formas en las cuales los átomos de los distintos elementos pueden reunirse entre sí, preveyéndose las principales características estructurales de los sólidos que se originan. Así, los distintos sólidos cristalinos han podido clasificarse en base al tipo de unión que liga a los átomos que lo componen. La clasificación, sin embargo, es fundamentalmente empírica y se está lejos de un entendimiento acabado de las relaciones entre la estructura cristalina de un sólido y las características electrónicas de los átomos que lo componen.

### IV.2. DISTINTOS TIPOS DE UNIONES INTERATOMICAS

Queremos analizar someramente ahora la clasificación a que hicimos referencia en el párrafo anterior. Debemos decir enseguida que como ocurre con toda clasificación, la que queremos hacer con los distintos sólidos en base al tipo de enlace atómico, es arbitraria. En general, en un dado sólido existen simultáneamente varios tipos de enlace. Sin embargo, hay cuerpos sólidos muy típicos cuyas uniones interatómicas tienen características bien definidas y convienen a los fines prácticos hacer la clasificación en base a ellos.

1. Cristales iónicos: los sólidos más representativos de este tipo son los alcalinos (ClNa, ClK, FLi, ...) Los átomos alcalinos pierden fácilmente su único electrón de valencia; con igual facilidad, los átomos de halógenos ganan un electrón. Así,

-----

\* Utilizamos el término "metálico" en el sentido clásico, entendiéndose que ese carácter lo tiene un cuerpo dúctil, opaco, que conduce bien la electricidad y el calor. Esta idea de elemento metálico no es una definición rigurosa pero basta para los fines de este curso.

TABLA IV.1.

CLASIFICACION PERIODICA DE LOS ELEMENTOS  
(Incluyendo sus estructuras cristalinas a temperatura ambiente)

| Metales              |          |          |                      |           |           |           |           |           |           | No metales              |           |           |           |           |           |           |           |           |    | gases inertes |      |     |    |     |      |       |
|----------------------|----------|----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|---------------|------|-----|----|-----|------|-------|
| grupos               |          |          |                      |           |           |           |           |           |           |                         |           |           |           |           |           |           |           |           |    |               |      |     |    |     |      |       |
| periodos             | IA       | IIA      | IIIA                 | IVA       | VA        | VIA       | VIIA      | VIII      | IB        | IIB                     | IIIB      | IVB       | VB        | VIB       | VII       | VIII      | IX        | X         | XI | XII           | XIII | XIV | XV | XVI | XVII | XVIII |
| 1                    |          |          |                      |           |           |           |           |           |           |                         |           |           |           |           |           |           |           |           |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 2                    | 3<br>Li  | 4<br>Be  |                      |           |           |           |           |           |           |                         |           |           |           |           |           |           |           |           |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 3                    | 11<br>Na | 12<br>Mg |                      |           |           |           |           |           |           |                         |           |           |           |           |           |           |           |           |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 4                    | 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc             | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni                | 29<br>Cu  | 30<br>Zn  | 31<br>Ga  | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br  | 36<br>Kr  |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 5                    | 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y              | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd                | 47<br>Ag  | 48<br>Cd  | 49<br>In  | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I   | 54<br>Xe  |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 6                    | 55<br>Cs | 56<br>Ba | 57-71<br>Lanthanides | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt                | 79<br>Au  | 80<br>Hg  | 81<br>Tl  | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At  | 86<br>Rn  |    |               |      |     |    |     |      |       |
| 7                    | 87<br>Fr | 88<br>Ra | 89-103<br>Actinides  | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds               | 111<br>Rg | 112<br>Cn | 113<br>Nh | 114<br>Fl | 115<br>Mc | 116<br>Lv | 117<br>Ts | 118<br>Og |    |               |      |     |    |     |      |       |
| ferramenteos básicos |          |          |                      |           |           |           |           |           |           | elementos de transición |           |           |           |           |           |           |           |           |    | gases inertes |      |     |    |     |      |       |

- fcc      ○ hcp      □ cúbico tipo diamante      □ Monoclínico  
 ◇ bcc      □ cúbica, - Mn      □ Tetragonal I      ◇ Rombohédrico  
 △ Trigonal      ◇ ortorrómbico      ○ Líquido



los primeros constituyen iones positivos y los segundos iones negativos. Cuando los iones positivos y negativos constituyen un cristal, entre ellos se ejercen fuerzas electrostáticas del tipo coulombiano, originándose entonces una distribución de iones que hace mínima la energía del sistema. Esta condición se logra cuando cada ión negativo se rodea de 6 positivos (o viceversa) dando origen a una estructura eléctricamente neutra con igual cantidad de iones de ambos signos.

2. Cristales covalentes: El elemento de unión en este caso es un electrón que se comparte entre átomos vecinos, es decir, está simultáneamente en la capa exterior de dos átomos adyacentes completando en conjunto una capa electrónica análoga a la del gas inerte más próximo en la tabla periódica. Todo el cristal se comporta entonces como una gran molécula; obteniéndose así sólidos estables, muy duros y con alto punto de fusión. Un ejemplo típico es el diamante: entre 4 átomos vecinos se comparten 4 electrones de valencia los que completan, en conjunto, una capa exterior de 8 electrones, análoga a la del neón.

3. Cristales moleculares: Los cristales orgánicos son un ejemplo representativo de este tipo. Los átomos se unen entre sí para formar moléculas con un enlace covalente, éstas, aunque eléctricamente neutras, poseen configuraciones electrónicas distorsionadas cuyo centro de gravedad no coincide con el centro de gravedad de la carga positiva del conjunto de núcleos positivos. De esta manera, las moléculas se comportan como dipolos que ejercen entre sí fuerzas llamadas de Van der Waals. Esas fuerzas son débiles y muchos cuerpos orgánicos (altos polímeros) dan origen a estructuras desordenadas. Por la misma razón los cristales moleculares tienen muy bajo punto de fusión.

4. Cristales metálicos: En un metal, los iones positivos se mantienen unidos por el conjunto de todos los electrones de valencia que se comporta como un fluido cargado negativamente, susceptible de moverse en todo el cristal (gas de electrones, o gas de Fermi). Esto explica la conductividad eléctrica de los metales.

En realidad, el número de electrones de valencia en cada átomo metálico es muy pequeño. No puede pensarse entonces que dos átomos cualesquiera vecinos inmediatos forman iones positivos y negativos estables como en los cristales iónicos, ni enlaces covalentes. El gas de electrones de valencia "baña" a todos los átomos por igual y debe considerarse como perteneciente a la red cristalina toda y no a un átomo o a un pequeño conjunto de átomos particular.

No forma parte de los objetivos de este curso hacer un análisis más detallado de los distintos tipos de enlace. Por otra parte, las características electrónicas de los metales serán analizadas en un curso posterior. Nosotros nos limitaremos a analizar aquí las características geométricas más importantes de las principales estructuras metálicas.

#### IV.3 LA ESTRUCTURA ATOMICA DE LOS METALES Y SU REPRESENTACION POR MODELOS DE ESFERAS RIGIDAS

Dado las características particulares de la unión entre átomos en un cristal metálico (gas de electrones que baña a los iones positivos), el enlace entre ellos no es direccional sino que cada átomo tiende a enlazarse con sus vecinos en cualquier dirección\* tratando de alcanzar distribuciones muy compactas. Estas distribuciones están caracterizadas porque el número de vecinos inmediatos que rodea a cada átomo (lo que se denomina corrientemente número de coordinación) es considerablemente grande.

En virtud de esa característica no direccional del enlace metálico resulta sumamente útil representar a las estructuras metálicas como un empaquetamiento compacto de esferas rígidas, impenetrables entre sí. Consideremos una capa de esferas rígidas en contacto como se ilustra en la figura IV.1a. Tenemos allí una estructura periódica como las que hemos analizado en el capítulo I, en la cual cada esfera tiene 6 otras esferas como vecinas inmediatas. Esta estructura periódica sigue un esquema reticular cuya celda ha sido marcada en líneas de puntos.

Cada celda contiene dos tipos de espacios vacíos o intersticios que hemos indicado con las letras B y C en la figura IV.1b; los dos tipos intersticios son triangulares pero difieren en la orientación: el tipo B tiene la base abajo y un vértice arriba, mientras que el tipo C tiene la disposición contraria. De acuerdo a lo establecido en el capítulo I, es posible también elegir el origen de la celda en los intersticios. Resulta así evidente que todos los intersticios del mismo tipo estén relacionados entre sí por traslaciones enteras idénticas a las que relacionan entre sí a las esferas. Quiere decir que si las esferas se trasladaran en el plano ocupando los sitios B ó C, se tendría también una distribución compacta descrita por las traslaciones de la misma red.

Una estructura compacta en tres dimensiones puede construirse apilando capas de esferas como las que hemos considerado, cada una de las cuales es compacta y puede describirse por el mismo sistema reticular. Las formas en que las capas de esferas pueden apilarse para dar lugar a una estructura compacta son infinitas. Sea en efecto una capa A, como la indicada en la figura IV.1a. Sobre ella podemos apilar otra capa compacta ubicando las esferas sea sobre los intersticios B ó C. Supongamos que sea B como se muestra en la figura IV.2; si sobre ésta se apila una nueva capa, ella puede ser A ó C; y así siguiendo.

Eligiendo al azar la ubicación de cada capa que se apila podrían construirse infinitas estructuras compactas. Afortunadamente solo dos son las formas de apilamiento que se encuentran frecuentemente. una presenta la secuencia ABABAB..., lo cual conduce a una estructura tipo  $A_3$ ; otra sigue la secuencia ABCABC..., lo que origina una estructura tipo  $A_1$ . Ambos tipos de apilamientos están ilustrados en la figura IV.3. En las dos estructuras cada esfera está rodeada por otras 12 esferas.

---

\*Esta característica explica la ductilidad de los metales: si una distribución atómica del tipo metálico se deforma, cada átomo forma inmediatamente nuevos enlaces que son tan fuertes como en la primitiva distribución y, así un metal puede soportar deformaciones considerables sin fracturarse.

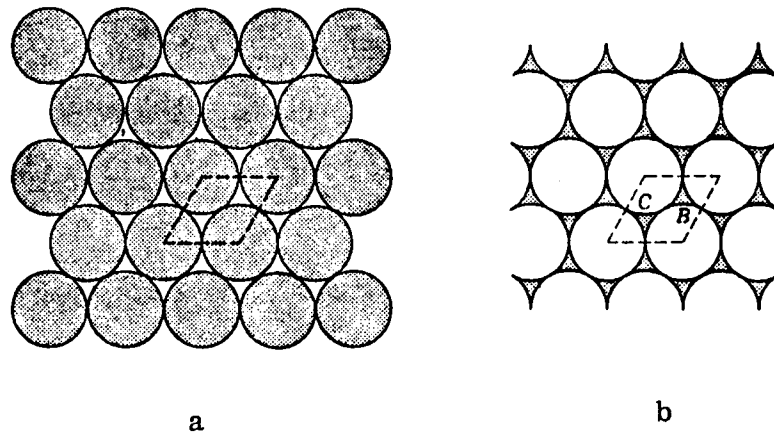


Figura IV.1.

(Extraída de L.Azaroff, J.J. Brophy, *Electronic processes in Materials*, McGraw Hill, New York, 1963)

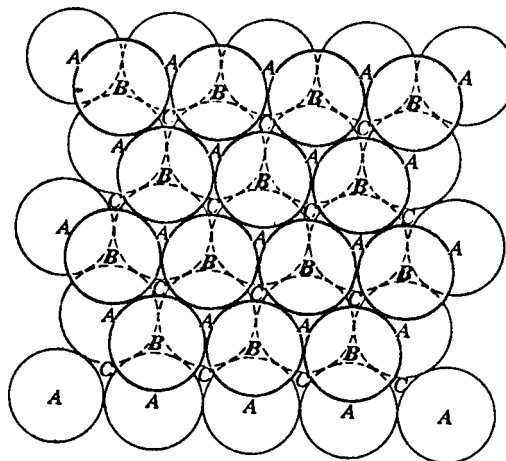
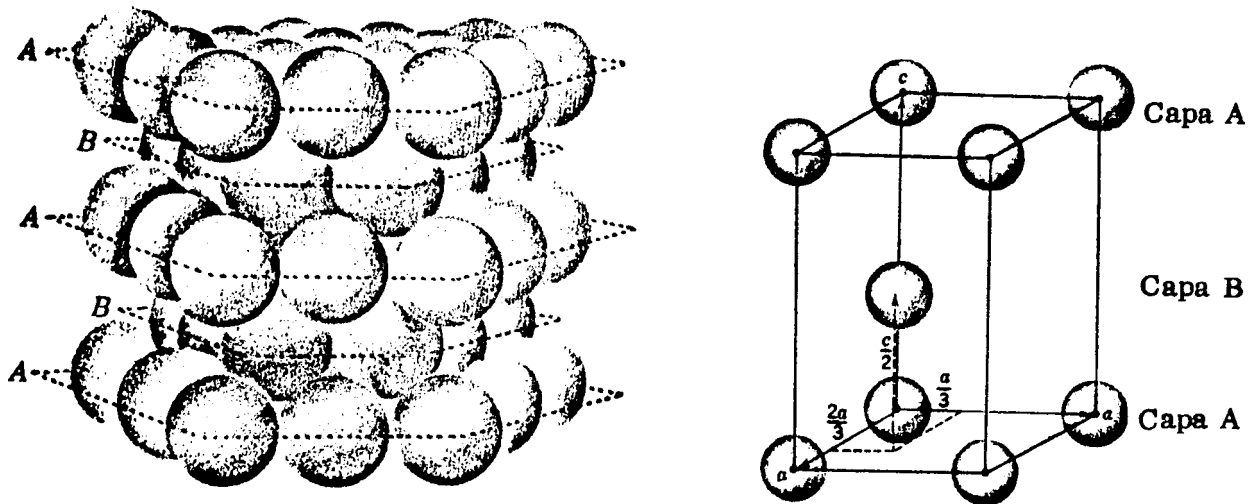
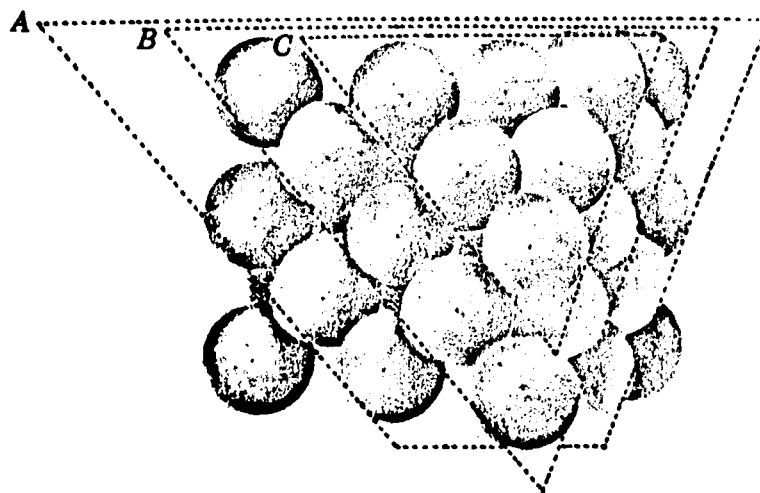


Figura IV.2.

(Extraída de L.Azaroff, J.J. Brophy, obra citada)



Estructura hexagonal compacta generada por el apilamiento de capas compactas de esferas según la secuencia ABABAB... En el dibujo de la derecha se ha representado la celda exagonal con el radio de las esferas reducido para mayor claridad.



Apilamiento de capas compactas de acuerdo a la secuencia ABCABC

Figura IV.3

Apilamiento de capas compactas  
(Adaptada de L. Azaroff, J. J. Brophy obra citada)

Si se forma una capa con esferas de radio  $r$  distribuidas de manera tal que la distancia entre esferas vecinas sea  $a = (4/3)r$  y sobre esa capa se apilan capas idénticas colocando siempre las esferas de la capa superior sobre los huecos de la capa inferior se obtiene (figura IV.4) una estructura tipo  $A_2$ .

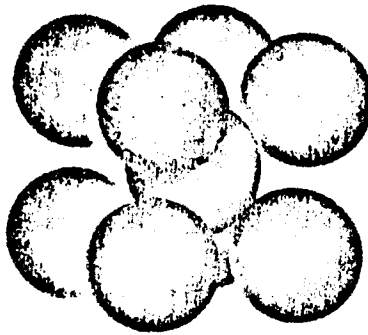


Figura IV. 4  
Estructura bcc (tipo  $A_2$ ) generada al  
apilar capas no compactas.

#### IV. 5. ESTRUCTURAS METALICAS MAS COMUNES

##### IV, 5.1. ESTRUCTURAS TIPO $A_1$ ( $\delta$ fcc)

Hemos representado nuevamente a esta estructura en la fig. IV. 5. donde puede observarse otra vista del empaquetamiento de esferas. Ella se describe por el grupo espacial  $F m\bar{3}m$ .

Los átomos están ubicados en los nodos de la red de Bravais fcc, siendo sus coordenadas  $(000)$ ,  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ .

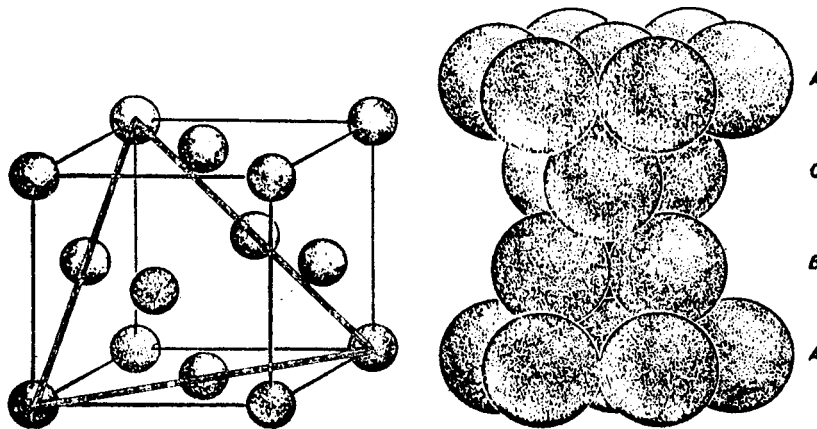


Figura IV. 5.

Estructura fcc (tipo  $A_1$ ) generada por apilamiento compacto según los planos (111) de acuerdo a la secuencia ABCABC... En la figura de la izquierda se ha representado la estructura tipo  $A_1$  habiendo reducido el tamaño de las esferas para poner de manifiesto la simetría cúbica.

(Extraída de A. Taylor, X Ray Metallography, Wiley, New York, 1961)

En la clase de problemas se demostrará como ejercicio que la distancia entre vecinos inmediatos es  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ , siendo  $a$ , la arista de la celda y que los átomos, supuestos esféricos ocupan el  $74\frac{1}{2}\%$  del volumen de la misma. Se demostrará también que los planos más compactos según los cuales se lleva a cabo el apilamiento ABCABC... son los (111) y que las direcciones más compactas son las (110).

Pueden definirse 4 planos diagonales (111) y 12 direcciones  $[111]$  según las diagonales de las caras del cubo. En estas condiciones, la estructura  $A_1$ , con sus 4 planos y 12 direcciones compactas es la distribución de mayor compacidad y simetría entre todas las estructuras cristalinas.

Pese a que en la estructura fcc se aprovecha al máximo el espacio con la distribución de los átomos quedan, entre éstos, intersticios que pueden dar cabida a átomos más pequeños. Para estudiar estos intersticios resulta de gran utilidad el modelo de esferas rígidas.

En una estructura como la que estamos considerando el intersticio que se indica en la figura IV.6., tiene directamente arriba una esfera. Por lo tanto, él está rodeado por 4 esferas que se distribuyen en los vértices de un tetraedro; por esta razón a un intersticio de ese tipo se le llama tetraedral.

Consideremos ahora (figura IV.7.) un intersticio como el anterior, pero orientado en sentido contrario: base hacia abajo y vértice hacia arriba. Al aplicar otra capa de esferas, sobre ese intersticio se dispone otro orientado en sentido contrario (vértice hacia abajo, base hacia arriba). Se tiene así un intersticio rodeado por 6 esferas dispuestas en los vértices de un octaedro. Este tipo de intersticio se llama octaedral.

La figura IV.8.a. muestra la disposición de esferas alrededor de un intersticio tetraedral mientras que la figura IV.8.b. indica la disposición del tetraedro dentro de la celda cúbica y un esquema que será de utilidad en los ejercicios para calcular el radio de una esfera que puede tener cabida en uno de esos intersticios. En la figura IV.9. se han representado a los átomos por esferas pequeñas de manera que queden en evidencia la posición de los intersticios tetraedrales en la celda indicando las dimensiones de los mismos en función de la arista  $a$ , de dicha celda.

En la figura IV.10.a. se muestra la disposición de esferas alrededor de un intersticio octaedral, indicando en la figura IV.10.b. un corte que será de utilidad en el cálculo a realizar como ejercicio del diámetro máximo de una esfera que cabe en ese intersticio. En la figura IV.11. se ha reducido el tamaño de las esferas para mostrar la ubicación de los intersticios octaedrales, indicándose la longitud de sus lados.

El resultado de los cálculos a hacer en los ejercicios muestra que si se apilan esferas de radio  $r$ , en el intersticio tetraedral tiene cabida como máximo una esfera cuyo radio es  $0,225 r$  mientras que en el intersticio octaedral cabe una esfera cuyo radio máximo es  $0,414 r$ .

Es importante notar que si bien es posible obtener infinitas estructuras compactas variando las secuencias de apilamiento, solo existen en esas estructuras los dos tipos de intersticios estudiados (siempre suponiendo que los átomos son esféricos).

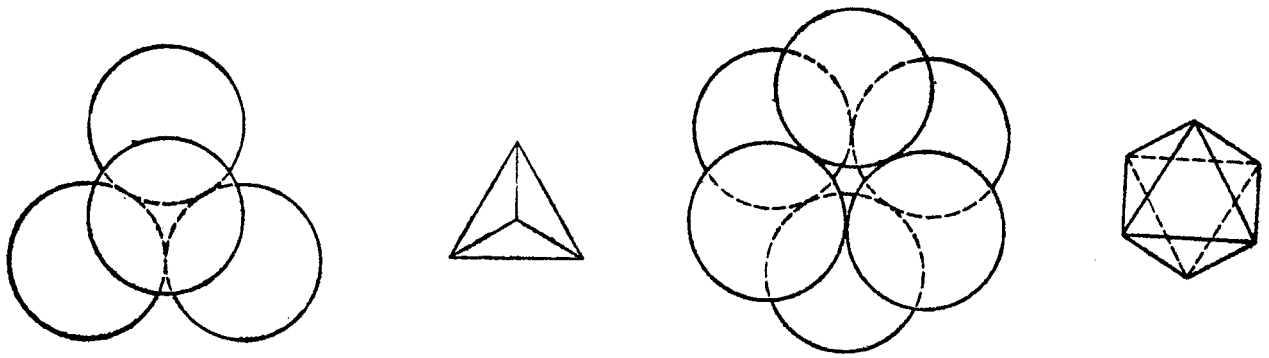


Figura IV.6.

Figura IV.7.

Extraídas de L. Azaroff, J.J. Brophy, obra citada

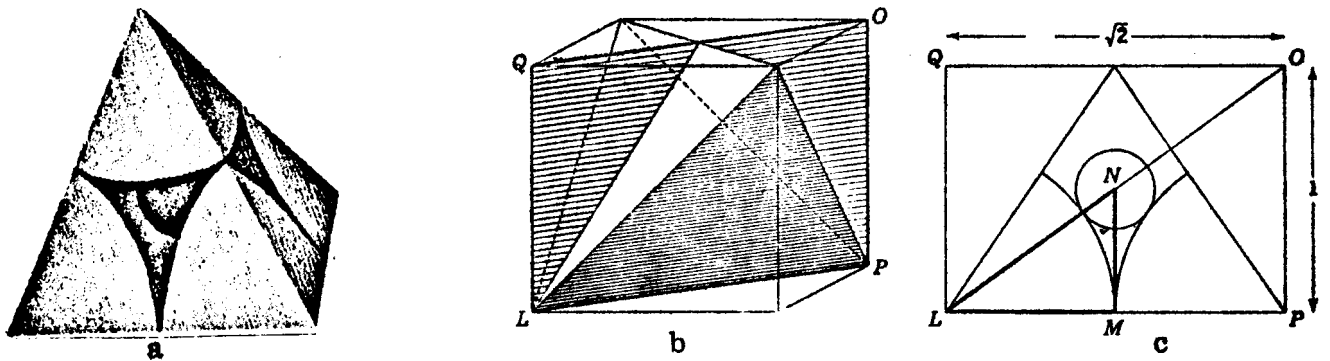
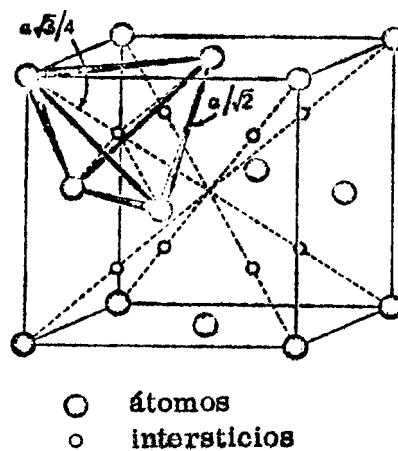


Figura IV.8.

Intersticio tetraedral en una estructura  $A_1$

- a) disposición de esferas alrededor de un intersticio
  - b) ubicación del tetraedro dentro de la celda cúbica
  - c) esquema que facilita el cálculo del diámetro máximo de una esfera que puede caber en el intersticio (a utilizar en la clase de problemas)
- (Adaptada de L. Azaroff, J.J. Brophy, obra citada )



- átomos
- intersticios

Figura IV.9.

Ubicación de intersticios tetraedrales en la celda fcc.

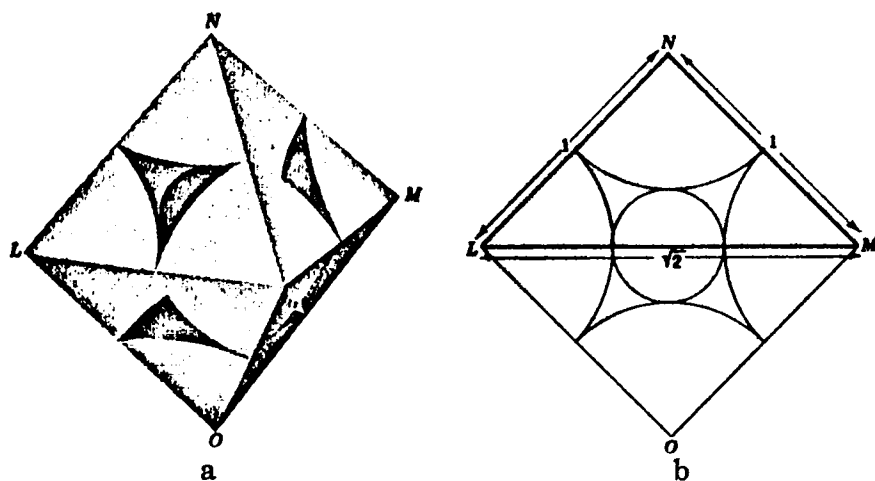


Figura IV.10 .

- a) Distribución de esferas alrededor de un intersticio octaedral  
 b) Esquema para facilitar el cálculo del diámetro de la esfera más grande que cabe en ese intersticio

( tomado de L. Azaroff, J.J. Bophy, obra citada )

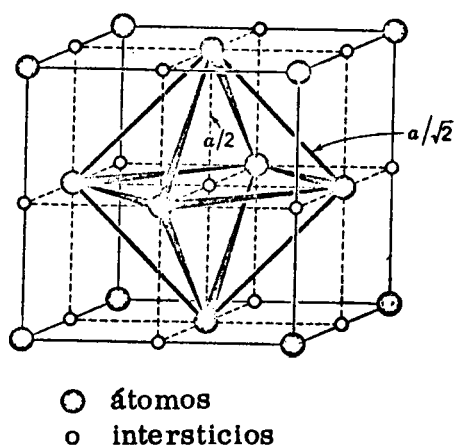


Figura IV.11.

Disposición de los intersticios octaedrales en la celda fcc

(Adaptada de Barret Massalski, obra citada)



#### IV.5.2. ESTRUCTURA TIPO $A_3$ (hcp)

Esta estructura difiere de la  $A_1$  en la manera de apilar distintas capas compactas. Como se ha mostrado ya en la figura IV.3. el empaquetamiento de las dos primeras capas es análogo al de la estructura  $A_1$ . La tercera capa se apila, en cambio, de manera tal que las esferas estén justo sobre las que corresponden a la capa A.

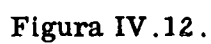
De esta manera se obtiene una estructura con dos átomos por celda cuyas coordenadas son:  $(000)$  y  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ , la cual puede describirse por el grupo espacial  $P6/mmc$ . En esta estructura los átomos no ocupan los nodos de una red de Bravais; la celda es primitiva pero contiene un motivo cuyo centro de simetría se halla entre los dos átomos que lo componen. En las Tablas Internacionales esta estructura se halla catalogada tomando el origen en el centro de simetría con lo que las coordenadas de ambos átomos resultan  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  y  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ .

Como en la estructura  $A_1$ , el número de coordinación es 12 y los planos más compactos son los  $(0001)$  que son idénticos a los  $(111)$  de la mencionada estructura. Sin embargo en la estructura  $A_3$  solo existe un conjunto de planos compactos contra los 4 conjuntos de la  $A_1$ . Las direcciones más compactas son las  $[11\bar{2}0]$ , paralelas a los planos  $\{10\bar{1}0\}$  que constituyen las caras del prisma elemental. (figura IV.12).

En un apilamiento tipo  $A_3$  de esferas, la relación áxica  $c/a$  vale 1.633. La figura IV.13. facilita el cálculo de ese valor que se hará en las clases de problemas. Sin embargo, en las estructuras hcp reales de los elementos se encuentran apartamientos más o menos pronunciados de ese valor como puede verse en los ejemplos de la Tabla IV.2.

TABLA IV. 2

| Elemento | c/a    |
|----------|--------|
| Be       | 1,5847 |
| Ti       | 1,5873 |
| Zr       | 1,5893 |
| Mg       | 1,6235 |
| Zn       | 1,8556 |
| Cd       | 1,8859 |



- 78 -

Para la relación axial ideal (1, 633) se calcula fácilmente que las esferas ocupan el 74% del espacio como en las estructuras fcc.

Ya hemos indicado que en el empaquetamiento compacto de esferas los intersticios no dependen de la forma particular de apilamiento por lo que en las estructuras  $A_3$  existen intersticios de idéntico tipo y dimensiones que en las  $A_2$ . La figura IV.14. muestra la ubicación de los intersticios octaedrales y tetraedrales en la celda hcp.

#### IV.5.3. ESTRUCTURA TIPO $A_2$ (bcc)

Esta estructura ya ha sido ilustrada. Cada átomo en la celda ocupa un nodo de la red de Bravais bcc, por lo que sus coordenados son (000) y  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  y la estructura se describe por el grupo espacial  $I m \bar{3} m$ .

La estructura  $A_2$  no es tan compacta como la  $A_1$  o la  $A_3$ . En ella los átomos esféricos ocupan el 68% del espacio contra el 74% en las otras dos. Los planos más compactos son los  $\{110\}$ , de los cuales existen 6 conjuntos. Existen sin embargo, otros planos como los  $\{112\}$  y  $\{123\}$  que tienen una compacidad parecida a los más compactos  $\{110\}$ . Por esta razón, en este tipo de estructura existe una tendencia al deslizamiento por deformación plástica que se manifiesta alternativamente en las tres formas de planos. (Recordemos lo señalado en el capítulo I, que el deslizamiento en los cristales del tipo  $A_1$  se produce preferencialmente sobre los planos  $\{111\}$ ). La dirección de deslizamiento es mucho más marcada: éste se produce según las direcciones más compactas  $\langle 111 \rangle$ .

Pese a que, como se ha indicado, la estructura bcc es menos compacta que la fcc y la hcp, los intersticios que en ellas se encuentran son más pequeños que en las otras dos estructuras.

Los intersticios octaedrales se hallan en el centro de un octaedro distorsionado cuyo plano medio es una cara común a dos celdas adyacentes (figura IV.15.a.). Los intersticios tetraedrales (figura IV.15.b.) se encuentran en el centro de un tetraedro distorsionado definido por dos átomos de los vértices y dos átomos de los centros de dos celdas adyacentes.

En la figura IV.15 se dan las dimensiones de los intersticios. Es notable cómo ellos son más pequeños que los correspondientes a las estructuras  $A_1$  y  $A_3$  y que, en contraposición a esas estructuras, el sitio octaedral es más pequeño que el tetraedral.

La figura IV.16. se muestra la posición de ambos tipos de intersticios en la celda bcc.

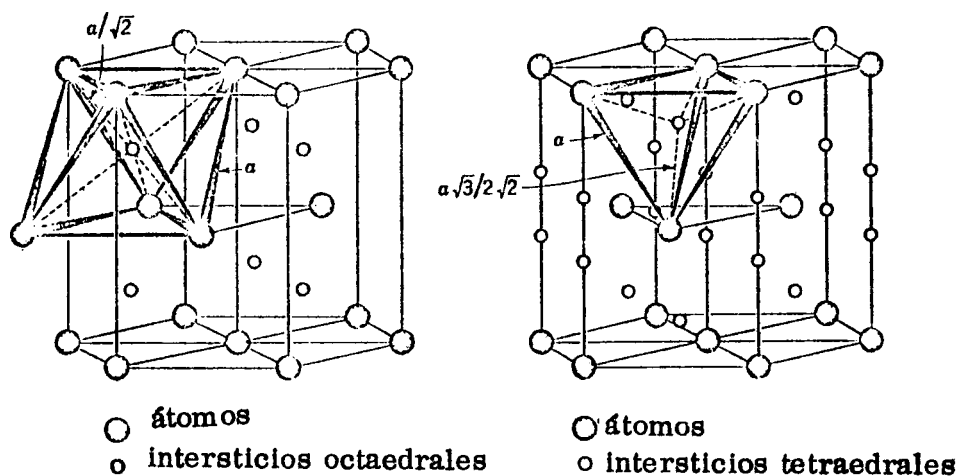


Figura IV.14.

Intersticios octaedrales y tetraedrales en la estructura  $A_3$  -cuya relación áxica  $c/a = 1,633$  ( Adaptado de Barret - Massalski, obra citada )

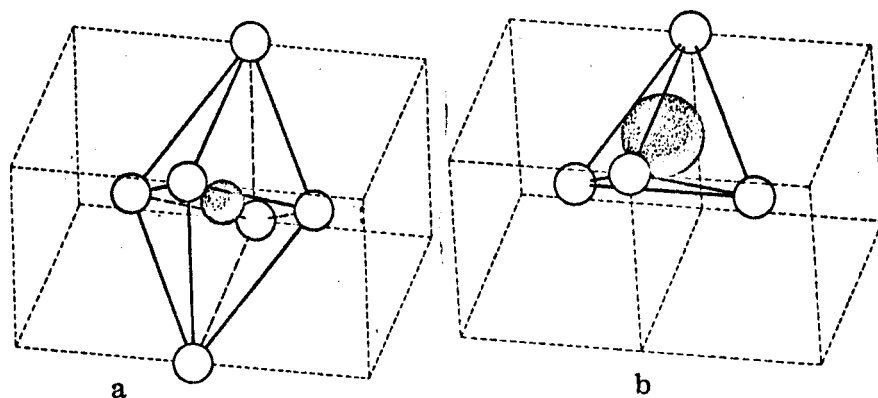


Figura IV.15.

Intersticios en la estructura  $A_2$

- a) Intersticio octaedral. Si las esferas tienen radio  $r$ , el intersticio puede dar cabida a una esfera de radio  $0,154 r$ .
- b) Intersticio tetraedral: puede dar cabida a una esfera de radio  $0,219 r$
- ( Extraído de L.Azaroff, obra citada)

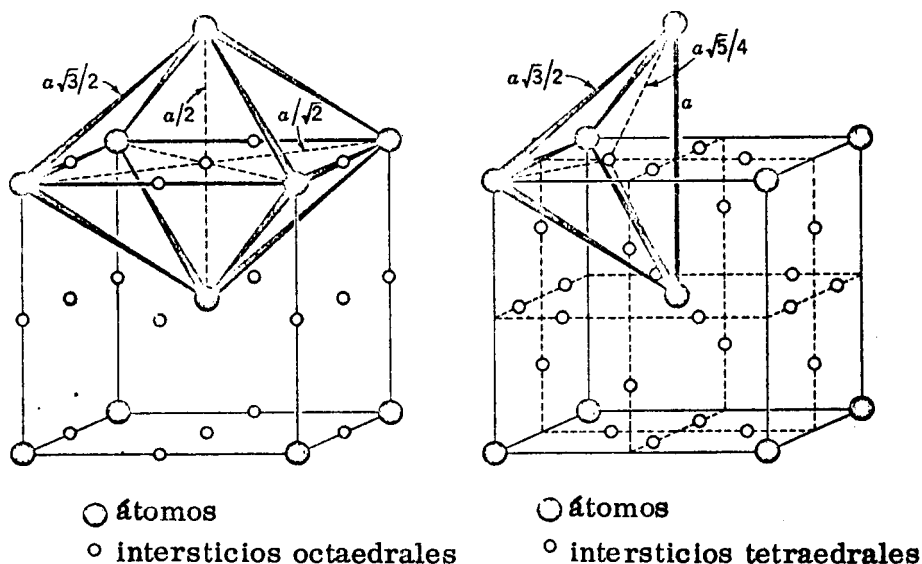


Figura IV.16.

(Extraída de Barret-Massalski, obra citada)

#### IV.6. FALLAS DE APILAMIENTO

Hasta ahora hemos visto que las estructuras compactas pueden considerarse constituidas por el apilamiento de capas atómicas en distintas secuencias. La sola condición de compacidad es que dos capas sucesivas no sean iguales: sobre una capa A debe encontrarse una capa B ó C pero no otra capa A y la secuencia de apilamiento está definida por la estructura cristalina: si ésta es  $A_1$  la secuencia será ABCABC... y si es  $A_3$  ABAB... Es muy frecuente encontrar, sin embargo, alteraciones en la regularidad de las secuencias que se denominan fallas de apilamiento.

Las fallas de apilamiento pueden ser de distinto tipo. Si la falla consiste en la remoción de una capa en la secuencia, se dice que es intrínseca (por ejemplo: ABC/BCABC en el lugar marcado por la barra falta una capa A); si por el contrario, la falla consiste en la inserción de un plano extra, se dice que ella es extrínseca (ejemplo: ABC/CABCABC). Un caso particular importante es cuando la falla de apilamiento divide al cristal en dos porciones de orientación diferente tales que, con respecto a dicha falla, una porción del cristal es la imagen especular de la otra porción. En este caso se tiene una macla.\*

Si las fuerzas interatómicas son tales que una estructura  $A_3$  es la que minimiza la energía del sistema, la estructura  $A_1$  será energéticamente casi tan favorable como la primera. En efecto, si se consideran las interacciones entre los átomos de dos capas vecinas inmediatas, no existe diferencia entre las dos estructuras pues las dos se inician con la misma secuencia AB. Ellas difieren en la segunda capa de vecinos que será A en  $A_3$  y C en  $A_1$ . En consecuencia, las estructuras  $A_1$  y  $A_3$  difieren en la interacción de los segundos vecinos, que es muy pequeña. Por lo tanto la diferencia de energía entre ellas será pequeña también. Por esta razón es muy frecuente encontrar fallas de apilamiento en las estructuras compactas.

La importancia de este tipo de fallas en metalurgia física deriva del hecho que ellas se crean en los metales por deformación plástica. Supongamos por ejemplo un cristal fcc sometido a deformaciones tales que provoquen deslizamiento; ya sabemos que éste se producirá preferencialmente sobre los planos  $\{111\}$  y según las direcciones  $\langle 110 \rangle$ . La figura IV.17. muestra el plano (111) de un cristal fcc. Un deslizamiento sobre dicho plano en la dirección  $[\bar{1}10]$  (diagonal de la cara inferior del cubo) debería llevar a los átomos de la capa inmediatamente superior de un sitio B a otro sitio B mediante un desplazamiento  $\vec{b} = \frac{1}{2}a[\bar{1}10]$ , donde hemos designado por  $\frac{1}{2}a[\bar{1}10]$ , a la mitad de la longitud de la diagonal en la celda cúbica. Así, una capa B mediante el deslizamiento representado por el vector  $\vec{b}$  seguiría siendo una capa B. Sin embargo, el deslizamiento no se produce "en línea recta" según  $\vec{b}$  sino que resulta energéticamente más favorable un deslizamiento "en zig-zag": los átomos en posición B pasan a las posiciones C por el desplazamiento  $\vec{b}_1$ . Así, la capa B ha pasado a ser una capa C y la capa que sigue inmediatamente que era C, al tener ubicado sus átomos en los intersticios de la nueva capa C (ex-B) pasa a ser una capa A (figura IV.17). Hemos pasado así de su apilamiento que seguía la secuencia ABCABCABC... a otro apilamiento según la secuencia ABCACABC: se ha removido pues una capa B, es decir hemos introducido una falla de apilamiento intrínseca.

-----  
\* Como veremos enseguida, la macla puede afectar a muchos planos cristalinos y no solo a uno, por lo que la falla de apilamiento en este caso sería una macla de espesor mínimo.

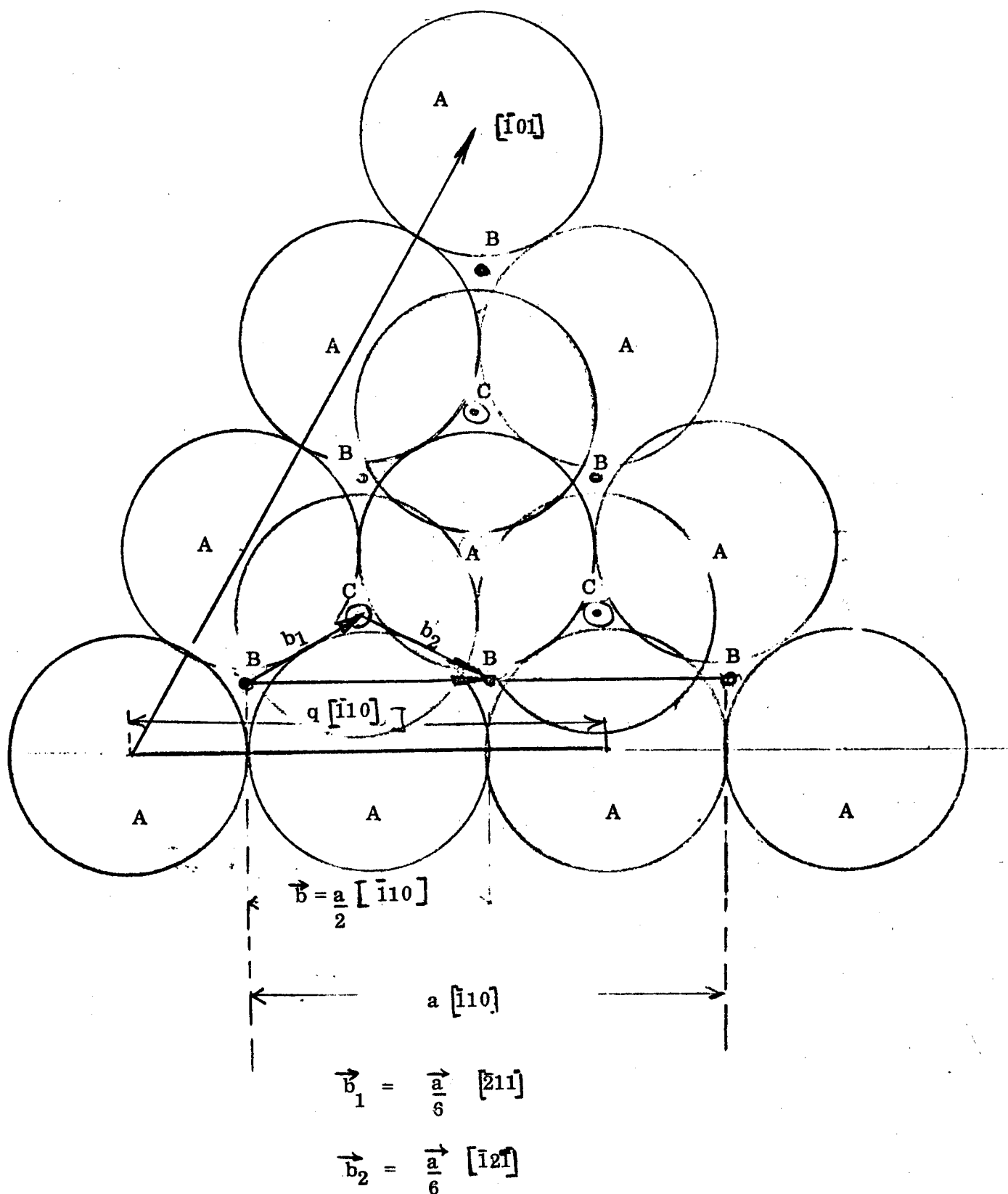
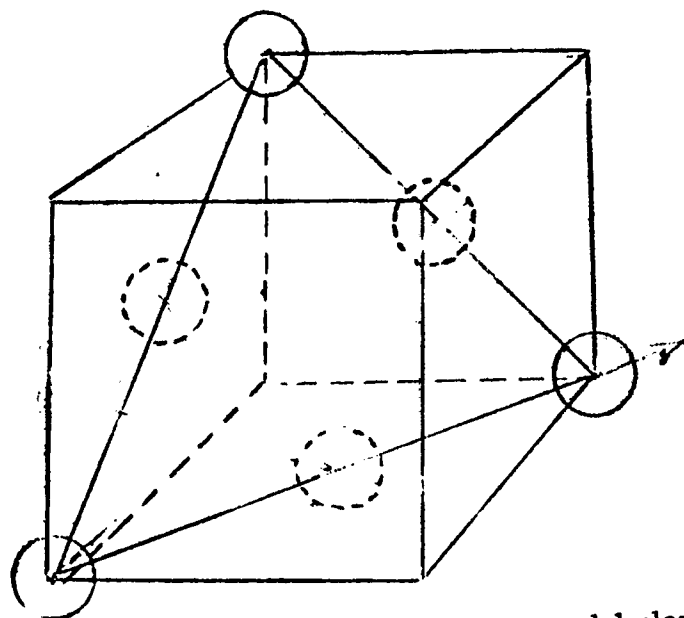


Figura IV.17.



Solo se indican los átomos del plano (111)

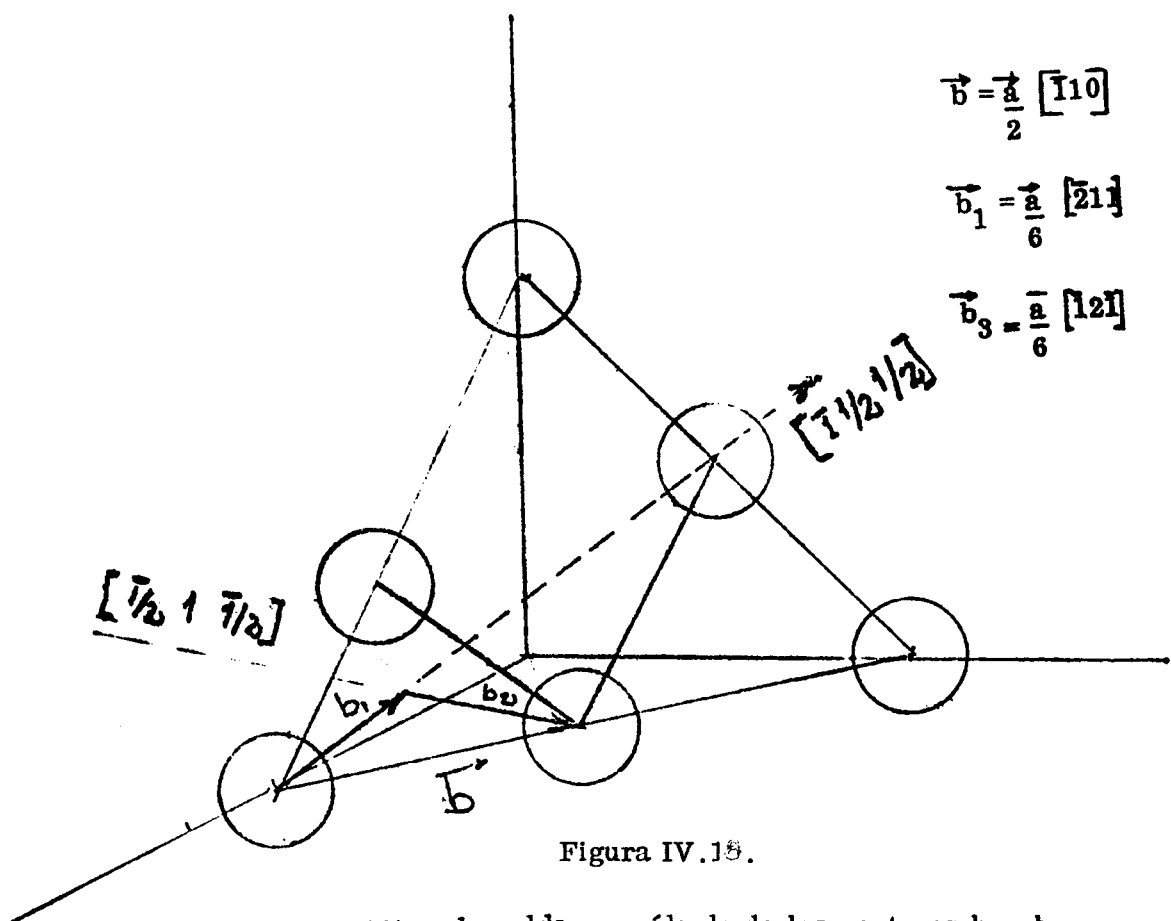


Figura IV.18.

Ubicación del plano (111) en la celda y cálculo de los vectores  $b_1$  y  $b_2$

(adaptada de J.E.Dorn, Energetics in Dislocation Mechanics, UCRL, 10455 -

Berkeley, 1963)

Si se produce ahora un deslizamiento ulterior, éste se hace según  $\vec{b}_2$ . La capa C pasa a ser nuevamente una capa B es decir, la falla se ha aniquilado y la secuencia es nuevamente ABCABCA... (ver figura IV.17.).

Los vectores  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$  se calcularán en la clase de problemas. Para ese cálculo resultará útil la figura IV.18. En ella se ha representado, como en IV.17. el plano (111) solo que se ha reducido el diámetro de los átomos para facilitar la visualización de los vectores  $b_1$  y  $b_2$ .

#### IV.7. MACLAS

Dos cristales cualesquiera se dice que constituyen una macla si, formando parte del mismo cuerpo, ellos están ligados por relaciones de orientación bien definidas a través de ciertos elementos de simetría

Si la orientación de uno de los dos cristales puede deducirse de la orientación del otro mediante la reflexión en un plano, se tiene una macla de reflexión. Evidentemente este plano no debe corresponder al mismo plano reticular en los dos cristales sin embargo, debe tenerse en cuenta que no se trata de un plano de simetría como los que hemos estudiado en el capítulo II que divide especularmente al mismo cristal. Si las dos orientaciones de los cristales que corresponden la macla están relacionadas entre sí por rotaciones de orden 2, 3, 4 y 6 se tiene una macla de rotación. El eje de rotación puede encontrarse en el plano común a ambos cristales (plano de composición) o normal a él y no tiene porqué ser un elemento de simetría de cada uno de ellos individualmente.

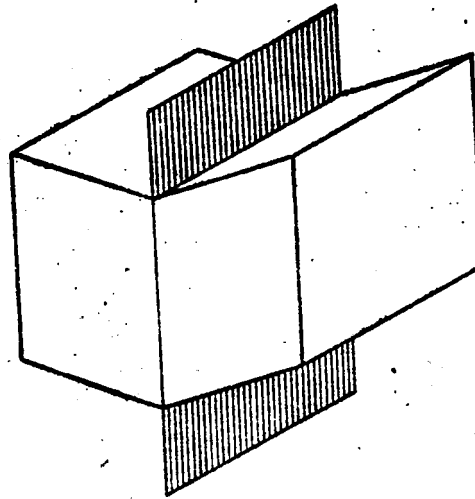
En estructuras no centrosimétricas, puede existir un centro de simetría que ligue a ambas partes de la macla.

La figura IV.19 indica dos ejemplos esquemáticos de macla: uno cuando el elemento de simetría que relaciona a las dos orientaciones es un plano y otro cuando ese elemento es una rotación de  $180^\circ$ .

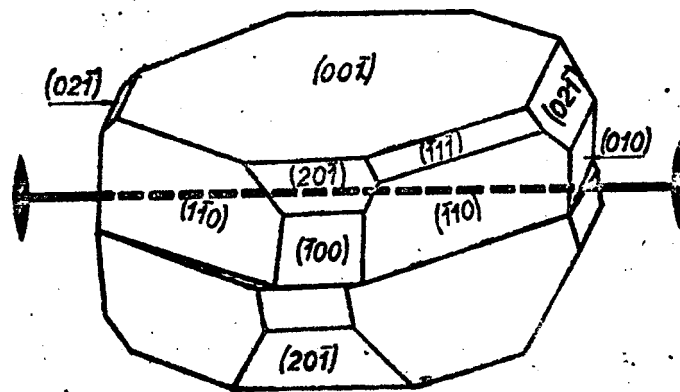
Las maclas de dos o más cristales se encuentra frecuentemente en la naturaleza. Dentro de la metalurgia física, evidentemente las maclas de mayor interés son aquellas que se presentan en las estructuras tipo  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , las cuales pueden clasificarse en dos tipos:

- 1) MACLAS DE RECRISTALIZACION: se presentan en metales y aleaciones que cristalizan sobre una red fcc, después que ellos han sido deformados y sometidos a un tratamiento de recristalización a altas temperaturas.
- 2) MACLAS DE DEFORMACION: Consisten en una forma particular de deslizamiento de planos atómicos provocados por la deformación plástica en metales hcp y bcc.





(a)



(b)

Figura Iv.19  
Ejemplos de maclas: a) con un plano de  
macla y b) con un eje binario

#### IV.7.1. MACLAS DE RECRISTALIZACION

La figura IV.20. muestra esquemáticamente cómo se ve una macla en el microscopio metalográfico. Las porciones  $C_1$  y  $C_2$  del cristal tienen exactamente la misma orientación mientras M es una macla respecto de esas dos partes que la rodean y se llama banda de macla. La relación de orientaciones entre  $C_1$  y M (o M y  $C_2$ ) es una rotación de  $180^\circ$  alrededor de un eje de la forma  $111$  por lo que estamos en presencia de una macla de rotación. La gran simetría de esta estructura hace que la relación de orientación sea también una rotación de  $60^\circ$  alrededor de dicho eje, o bien una reflexión sobre un plano de la forma  $111$ , con lo cual la macla considerada sería también de reflexión respecto de los planos  $111$ .\*

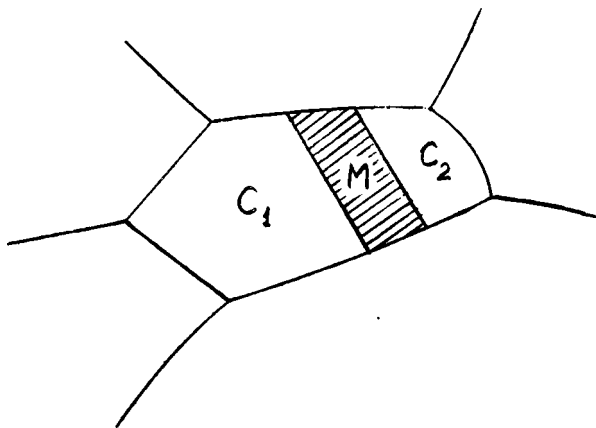


Figura IV.20.

En la figura IV.21.a. se muestra la ubicación del plano  $(\bar{1}\bar{1}0)$  en la celda fcc; el cual se corta a  $90^\circ$  con el  $(111)$  según el eje  $[11\bar{2}]$ . La dirección  $[111]$  normal al plano de igual índices se encuentra contenida en el plano  $(110)$ . El aspecto de este plano se indica en la figura IV.21.b.

Consideremos ahora la figura IV.22. en la que el plano del dibujo es el  $(110)$  (los círculos indican los átomos de ese plano y los puntos negros los átomos pertenecientes a otros planos). Se ve allí que el plano de macla es el  $(111)$  y se ha marcado con líneas punteadas los puntos "reflejados" en ese plano.

El origen de esta macla ha sido un cambio en la dirección de crecimiento del cristal. Supongamos que éste crece según un frente de recristalización paralelo a los planos  $(111)$  que avanza en la dirección  $[111]$  normal a dichos planos. Según esos planos el cristal crece por apilamiento de capas atómicas de acuerdo a la secuencia ABCABC... Si esta secuencia se altera, por ejemplo porque una capa A no se ha depositado: ABCABC/B... tendremos una falla de apilamiento. Hora, a partir de esa falla el cristal puede seguir creciendo con una misma secuencia tal que cada tres capas se repite la primera (ABCA..., BCABCA..., etc.) con lo cual la forma de apilamiento sigue siempre en la secuencia propia de la estructura fcc pero con distinta orientación. Si ulteriormente, se produce una nueva falla en la secuencia, volveremos a la secuencia y orientación iniciales. Se ha constituido así una banda de macla que puede representarse por el esquema:

-----

\* maclas que son simultáneamente de reflexión y rotación suelen llamarse de tipo compuesto.

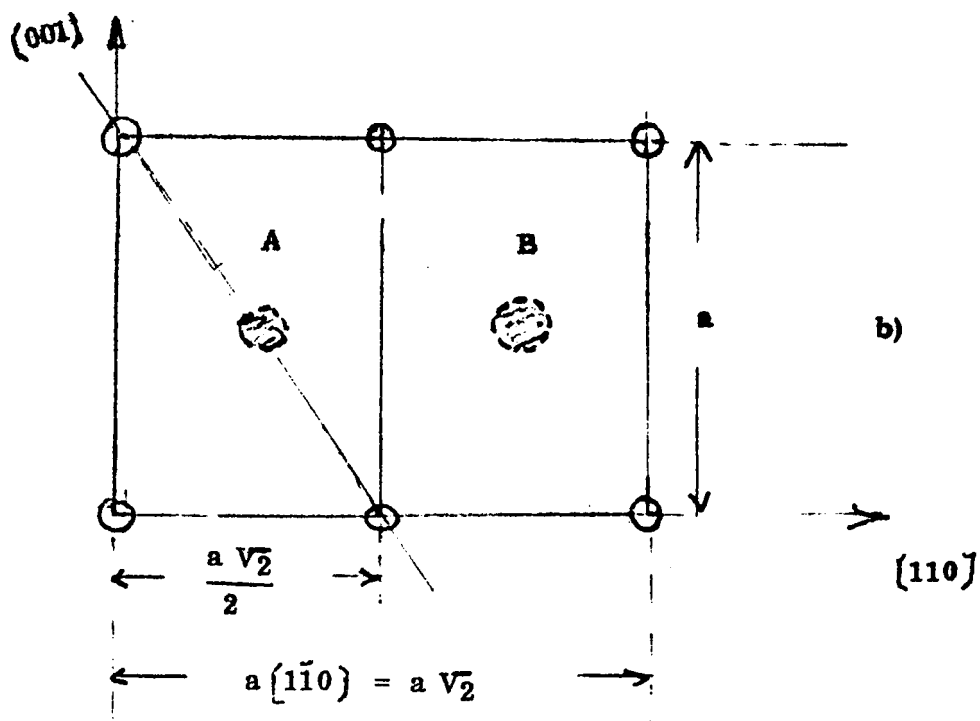
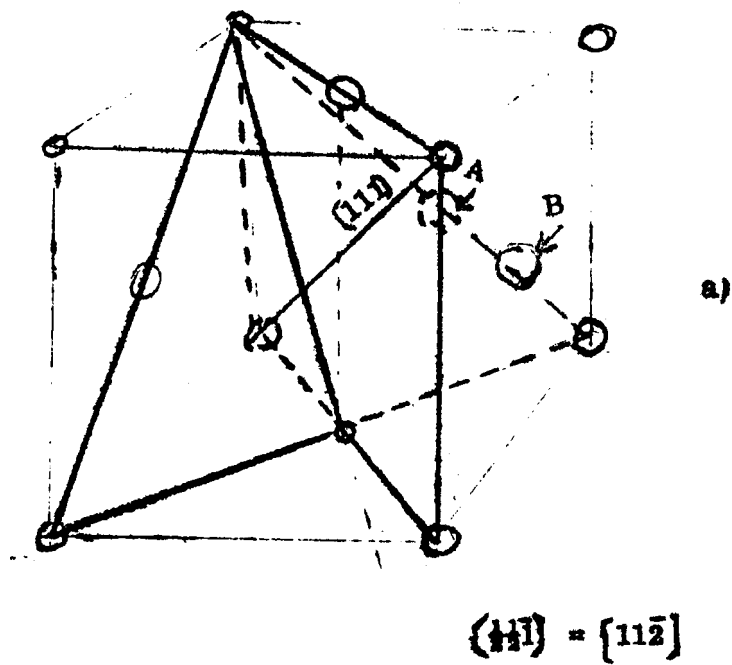


Figura IV.21.

a) Ubicación de los planos  $(\bar{1}\bar{1}0)$  y  $(111)$  en la celda fcc y b) aspecto del plano  $(\bar{1}\bar{1}0)$  los átomos A y B son los que se han indicado en las caras del cubo.

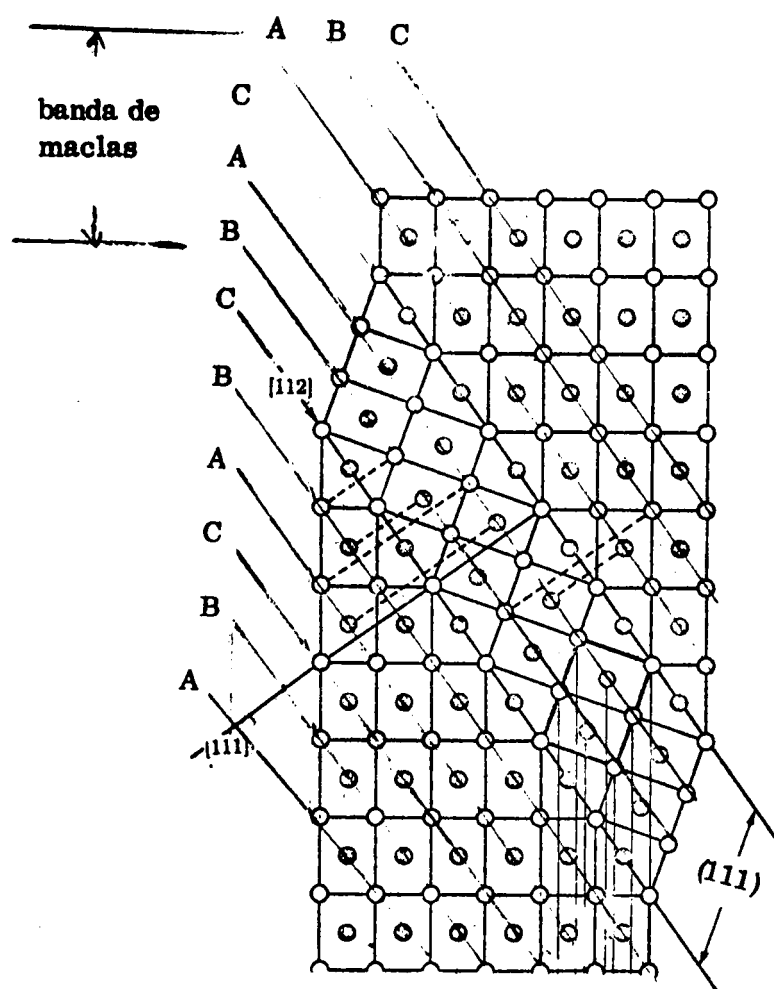


Figura IV.22

Plano  $(110)$  de un cristal fcc indicando una banda de macla cuyo plano es el  $(111)$

|                  |                |                                            |
|------------------|----------------|--------------------------------------------|
| ABCABC           | BAC            | ABCABC                                     |
| cristal original | banda de macla | misma secuencia que en el cristal original |

Puede verse en ese esquema que las capas C marcadas se comportan como un plano de reflexión respecto de las secuencias que tiene a ambos lados. Si la banda de macla se redujera a una sola capa atómica, tendríamos uno de los tipos de falla de apilamiento a que nos referimos en el párrafo anterior. Resulta claro ahora porqué hemos señalado que ese tipo de falla es una macla de espesor mínimo.

#### IV.7.2. MACLAS DE DEFORMACION

La formación de este tipo de macias constituye un mecanismo importante dentro de los procesos de deformación plástica de metales y un análisis está fuera de los objetivos de este curso, nos limitaremos por lo tanto a mencionar algunos elementos cristalográficos importantes.

Prácticamente el único ejemplo de macla de deformación en cristales bcc es el observado en el Fe- $\alpha$  (o en la ferrita que de él deriva) deformado por impacto a temperatura ambiente o por deformación lenta a bajas temperaturas, en donde las bandas de macla son muy estrechas (bandas de Newman). El plano de macla es el (112) y la dirección de deslizamiento la  $[1\bar{1}\bar{1}]$ . En cristales cúbicos las macias según planos  $\{112\}$  y  $\{111\}$  producen las mismas relaciones de orientación, pero varían las distancias interatómicas. Los cristales fcc se macian preferencialmente a través de los planos  $\{111\}$  y los bcc a través de los planos  $\{112\}$  porque las variaciones de distancias interatómicas son tales que este proceso sea energéticamente más favorable respecto de unos u otros planos según la estructura.

En los metales hcp normalmente el plano de macla es el (10 $\bar{1}$ 2) y la dirección del deslizamiento suele ser la  $[2\bar{1}1]$  para metales con  $\frac{c}{a} < \sqrt{3}$  (Be, Ti, Mg) y la  $[2\bar{1}\bar{1}]$  para aquellos metales con  $\frac{c}{a} > \sqrt{3}$  (Zn, Cd).

En clase de problemas se hará la representación de macias en la proyección estereográfica.

#### BIBLIOGRAFIA

Taylor, A. X Ray Metallography, Wiley, New York, 1961

Azaroff L. Brophy J. J., Electronic Processes in Materials, McGraw Hill, New York, 1963

Barret C., Massalski I. B., Structure of Metals (3a edición) McGraw Hill, New York, 1966

Cullity B. D., Elements of X Ray Diffraction, Addison Wesley, Reading (Mass.) 1959.

## V. ESTRUCTURA ATOMICA DE ALGUNAS ALEACIONES

En varias materias de este Curso Panamericano se han analizado ya, o se analizarán en un futuro inmediato, distintos tipos de aleaciones y las transformaciones que en ellas pueden llevarse a cabo.

Nosotros queremos limitarnos aquí al análisis cristalográfico de algunos casos particulares simples, a título de aplicación de los conocimientos vertidos en los capítulos precedentes.

### V.1. SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES

Se origina cuando átomos soluto se introducen en los intersticios de la estructura del metal solvente.

Un ejemplo típico de solución sólida intersticial es la austenita: los átomos de carbono están ubicados en los intersticios de la estructura  $A_1$  del Fe  $\gamma$ .

Ya hemos visto en el capítulo IV. que los intersticios tetraedrales y octaedrales de la estructura  $A_1$ , supuesta constituida por átomos esféricos de radio  $T$ , pueden dar cabida a átomos cuyos radios máximos sean  $0,225 r$  y  $0,44 r$  respectivamente. Suponiendo que el Fe  $\gamma$  satisface al modelo de esferas rígidas y sabiendo que su parámetro de red (longitud,  $a$ , de la arista de la celda cúbica) vale  $3,65 \text{ \AA}$  se halla fácilmente\* que los sitios tetraedrales pueden dar cabida a un átomo cuyo radio sea  $0,28 \text{ \AA}$  y los octaedrales a un átomo cuyo radio sea  $0,52 \text{ \AA}$ .

TABLA V.1

| Elemento                          | H    | B    | C    | N    | O    |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| radio atómico<br>( $\text{\AA}$ ) | 0,46 | 0,97 | 0,77 | 0,71 | 0,60 |

Puede verse en la tabla V.1. donde se dan los radios atómicos de algunos elementos, que los átomos de carbono podrán acomodarse en los intersticios octaedrales del Fe- $\gamma$  provocando distorsiones considerables en la estructura. Es poco probable, por otra parte, que esos átomos tiendan a ocupar los intersticios tetraedrales.

En la estructura  $A_2$  del Fe  $\alpha$ , cuyo parámetro de red es  $a=2,87 \text{ \AA}$ , caberían átomos de  $0,36 \text{ \AA}$  de radio en los intersticios tetraedrales y de  $0,19 \text{ \AA}$  en los octaedrales.

-----  
\* El cálculo se hará en clase de problemas donde se demostrará además que los átomos de carbono en un acero austenítico, se ubican en posiciones intersticiales.

Con estas cifras resulta evidente que será más fácil la constitución de una solución sólida intersticial en la estructura  $A_1$  del Fe  $\gamma$  que en la  $A_2$  del Fe  $\alpha$ . Pero contrariamente a lo que puede suponerse, en esta última existen evidencias que los átomos de carbono no se ubican en los intersticios tetraedrales sino en los octaedrales que son más pequeños. Esto se explica porque la inserción de un átomo de carbono en un sitio tetraedral provocaría distorsiones que involucran a los cuatro átomos de Fe vecinos de ese sitio; la inserción de un sitio octaedral, por el contrario, solo provoca el desplazamiento de los dos átomos vecinos inmediatos del sitio, con lo que la red cúbica pasa a ser tetragonal. Sobre estas bases es posible explicar porqué cuando se temple rápidamente austenita no se obtiene la estructura  $A_2$  basada en la red bcc del Fe  $\alpha$  más los carburos formados por el carbono que estaba disuelto sino la martensita basada en una celda tetragonal I.

## V. 2. SOLUCIONES SOLIDAS SUSTITUCIONALES

Dados dos metales A y B se dice que ellos constituyen una solución sólida sustitucional cuando un cierto número de átomos del soluto B reemplaza a átomos del solvente A en la red cristalina de este último. En general, el volumen de los átomos que componen la solución sólida son distintos por lo que el reemplazo de átomos del solvente por los del soluto provoca una variación en las dimensiones de la celda del solvente. La ley de Vegard establece que las dimensiones de la celda varían linealmente con la concentración de soluto. En realidad la validez experimental de esa ley es solo aproximada.

Los átomos de A y los de B pueden distribuirse en tres formas distintas\*:

- 1) al azar; es decir, los átomos A y B se distribuyen indistintamente en los sitios atómicos previstos por el grupo espacial de la aleación.
- 2) los átomos A y B se distribuyen de manera tal que cada átomo A tiende a rodearse por átomos B como vecinos inmediatos.
- 3) los átomos de la misma naturaleza tienden a agruparse entre sí.

En el caso 1) se dice que hay desorden total y prácticamente no se presenta en los sistemas de aleaciones conocidos; por el contrario, los casos 2) y 3) se hallan con frecuencia; en el primero se dice que hay una tendencia al ordenamiento y en el segundo una tendencia a la segregación\*\*.

-----  
\* No tomaremos en cuenta las distorsiones locales originadas en las diferencias de radio atómico. Ellas pueden llegar, sin embargo, a desempeñar un papel muy importante.

\*\* Fenómenos de ordenamiento se encuentran también en las soluciones sólidas intersticiales, pero aquí nos limitaremos a las soluciones sólidas sustitucionales.

Es importante notar que con este tipo de distribuciones atómicas todo cuanto dijimos acerca de la triple periodicidad y de la simetría ha dejado de ser válido pues puntos equivalentes pueden estar ocupados por átomos diferentes. Las consideraciones de triple periodicidad y simetría nos permitan describir una estructura limitándonos a una celda, la que quedaba individualizada con pocos parámetros ( aristas y ángulos en el peor de los casos ) . Pero en el caso de las soluciones sólidas, si quisiéramos una descripción fiel de la estructura de las mismas necesitaríamos especificar la posición individual de cada uno de los átomos en toda la solución sólida. Es evidente que una descripción de ese tipo no puede hacerse y debemos limitarnos a una descripción estadística de tales estructuras. Así, si tenemos una solución sólida completamente desordenada solo podremos decir que en las posiciones equivalentes de la estructura existe un " átomo promedio ", es decir, un átomo ficticio cuyas características serán un promedio de las características de los átomos que componen la solución sólida con un factor de " peso " que depende de la composición.

Si las distribuciones atómicas locales en la solución sólida se apartan de la distribución al azar la descripción de esas distribuciones se hacen en términos de los llamados parámetros de orden de corto alcance. La definición de tales parámetro no es única; la que nosotros adoptaremos se justificará posteriormente. Sea  $\vec{r}_m$  un vector de la red ( para simplificar la nomenclatura hemos reemplazado a los tres enteros u, v, w por el índice m ) y consideremos a todos los pares de átomos separados por el vector  $\vec{r}_m$ , suponiendo que en el origen de dicho vector hay un átomo B. En estas condiciones, definiremos al parámetro de orden de corto alcance de Warren-Cowley  $\alpha_m$ , por la relación :

$$\alpha_m = 1 - \frac{p_m^{BA}}{C_A}$$

donde  $p_m^{BA}$  es la probabilidad de hallar un átomo A en el extremo del vector  $\vec{r}_m$  cuando hay un átomo B en el origen, y  $C_A$  es la concentración atómica del metal A.

Si la solución sólida está completamente desordenada, la probabilidad de encontrar un átomo A en cualquier punto definido por la red cristalina es  $C_A$ ; luego, en el desorden total  $\alpha_m = 0$  para todo m salvo para m=0 en que vale 1 ( por hipótesis en el origen hay un átomo B ). Si la solución sólida tiende al ordenamiento existirán, en general, dominios en los que cada átomo tiende a rodearse por átomos de naturaleza diferente, separados entre sí por otros dominios de solución sólida en que hay desorden total. En este caso, la probabilidad de encontrar un átomo A vecino del átomo B tomado como origen será tal que  $p_m^{BA} > C_A$  y  $\alpha_m$  será negativo para todos los vectores  $\vec{r}_m$  correspondientes a la primera capa de vecinos del origen. Si el extremo del vector  $\vec{r}_m$  cae en la segunda capa de vecinos del átomo B tomado como origen, la probabilidad de encontrar un átomo A será  $p_m^{BA} < C_A$  y  $\alpha_m$  será positivo. Puesto que los dominios ordenados son pequeños y están separados por dominios en que la solución sólida está desordenada, al aumentar  $\vec{r}_m$ ,  $p_m^{BA}$  tiende a  $C_A$  y correspondientemente  $\alpha_m$  tiende a cero.

Si la solución sólida tendiera a la segregación se constituirían dominios en los que los átomos B (ó A) tienden a agruparse. En este caso  $p_m^{BA} < C_A$  y  $\alpha_m$  resulta positivo.



En esquemas bidimensionales que se distribuirán en la clase de problemas, el estudiante tendrá oportunidad de familiarizarse con los parámetros de orden de corto alcance. Por otra parte, en difracción de rayos X se discutirá la determinación experimental de dichos parámetros.

### V.2.1. ORDEN DE LARGO ALCANCE: SUPERESTRUCTURAS

Un caso particular muy importante es aquel en que la tendencia al ordenamiento es tan marcada que ella se manifiesta en todo el volumen de la solución sólida. Así se suceden los átomos en la secuencia ABABAB. En este caso, para la primera capa de vecinos  $p_m^{BA} = 1$  y  $\varphi_m = 1 - \frac{1}{C_A}$ ; para la segunda capa de vecinos  $p_m^{BA} = 0$  y  $\varphi_m = 1$ ; así  $\varphi_m$  oscila alternadamente entre los valores  $(1 - \frac{1}{C_A})$  y 1 en todo el volumen del cristal. Se dice entonces que existe orden de largo alcance.

Consideremos una solución sólida completamente desordenada como la que se indica en el esquema bidimensional de la figura V.1.: la celda se define con un átomo promedio en sus vértices. En el esquema de la figura V.2. se han representado la misma solución sólida, pero esta vez ella, está ordenada; se ve claramente que la celda puede definirse ahora en la forma corriente (átomos idénticos en puntos equivalentes). Sin embargo, esta celda es más grande que la celda correspondiente a la solución sólida desordenada. Este hecho ha conducido a que se de el nombre de superestructuras a las soluciones sólidas con orden de largo alcance.

#### V.2.1.1. ALGUNOS TIPOS COMUNES DE SUPERESTRUCTURAS

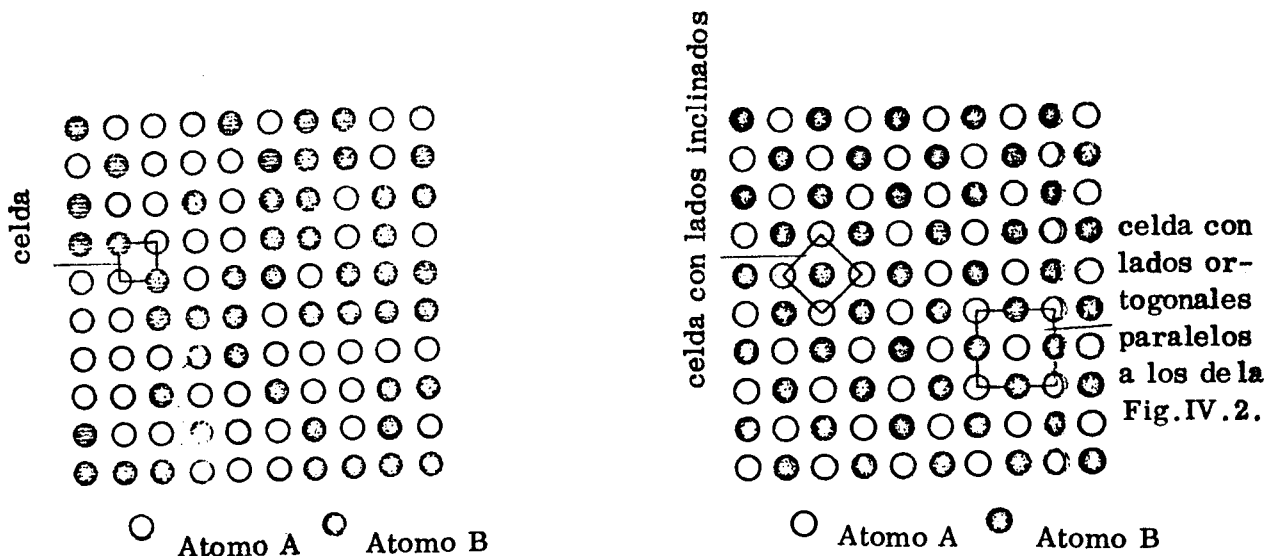
Numerosos son los sistemas de aleaciones que dan lugar a superestructuras, sin embargo prácticamente todas ellas pueden clasificarse en unos pocos tipos basados en las principales estructuras metálicas  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ . Nos limitaremos acá a mencionar los ejemplos más conocidos.

##### 1. $\text{Cu}_3 \text{Au}$ (designación Strukturbericht L 1<sub>2</sub>)

En el estado desordenado la estructura es del tipo  $A_1$  con un átomo promedio en cada nodo de la red (figura V.3.a.), describiéndose por el grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . En el estado ordenado la estructura corresponde al grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ; es decir, ella está basada en la celda cúbica simple, alrededor de cuyos nodos se ha distribuido un motivo compuesto por un átomo de oro en  $(000)$  y tres átomos de cobre en  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  y  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$  (figura V.3.b.)

Se puede ver sin dificultades en la figura V.3 que tanto en el estado ordenado como en el desordenado de la celda es la misma salvo que en el primero es primitiva y en el segundo es fcc.

El tipo de superestructura L 1<sub>2</sub> ha sido observado en alrededor de 60 sistemas.



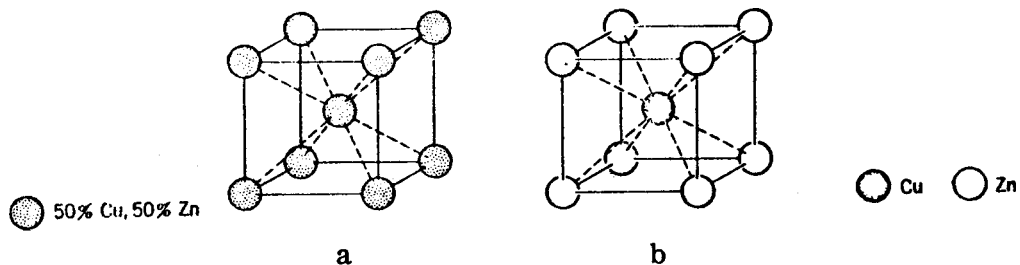
**Figura V.1.**  
Modelo bidimensional de una solución sólida B<sub>1</sub> AB completamente desordenada

**Figura V.2.**  
Modelo bidimensional de una solución sólida ordenada.

(Adaptadas de H. Lipson, Progr. Met. Phys. Vol. II, 1950)



**Figura V.3.**  
Aleación Cu<sub>3</sub> Au  
a) Completamente desordenada, estructura tipo A<sub>1</sub>.  
b) Superestructura tipo L1<sub>2</sub>    ○ Cu    ○ Au  
(Adaptada de Barret-Massalski, obra citada)



**Figura V.4.**  
Aleación Cu Zn  
a) completamente desordenada (estructura tipo A<sub>2</sub>)  
b) superestructura tipo B<sub>2</sub>  
(Adaptada de Barret-Massalski, obra citada)

Además del ya mencionado  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , son de ese tipo  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Al}_3\text{U}$ ,  $\text{AlZr}_3$ ,  $\text{FeNi}_3$ , etc.

## 2. Cu Zn o latón $\beta$ (designación strukturbericht B2)

En el estado desordenado la estructura es del tipo  $A_2$ . Al ordenarse la celda bcc pasa a ser cúbica primitiva en la cual cada nodo tiene asociado un motivo de dos átomos: uno de cobre y otro de zinc (ver figura V.4.).

Este tipo de superestructura se halla muy frecuentemente. Además del latón pueden citarse  $\text{AuCd}$ ,  $\beta\text{-AlNi}$ ,  $\beta\text{-NiZn}$ , etc.

## 3. Cu Au (designación strukturbericht L1<sub>0</sub>)

En el estado desordenado la estructura es del tipo  $A_1$ . En el estado ordenado la superestructura es tal que los planos (001) contienen alternadamente solo átomos de cobre y solo átomos de oro. El resultado es una estructura tetragonal con relación  $c/a = 0,93$ . Es decir la celda es ligeramente más grande en la dirección  $[100]$ . El grupo espacial es  $P4/mmm$ ; los átomos de cobre ocuparon las posiciones (000)  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$  y los de oro  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  y  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ .

La estructura desordenada y la superestructura se ilustran en la figura V 5.

Como ejemplos de este tipo de superestructura pueden citarse (se señala en cada caso la relación  $c/a$  entre paréntesis):  $\text{AgTi}$  (0,993),  $\Theta\text{-CdPt}$  (0,914),  $\text{AlTi}$  (1,020),  $\text{FePt}$  (0,968),  $\Theta\text{-PdZn}$  (0,816),

## 4. Sistema Fe-Al

Las aleaciones FeAl dan lugar a dos superestructuras: FeAl y  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (designación strukturbericht  $L2_1$  y  $\text{DO}_3$  respectivamente). Ambas están basadas en la estructura  $A_2$  del Fe- que es la estructura de las dos soluciones sólidas completamente desordenadas. Al ordenarse, la aleación FeAl tiene una estructura basada en una celda cúbica simple, alrededor de cuyos nodos se distribuye un motivo de dos átomos uno de Fe en la posición (000) y otro de Aluminio en la posición  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  (o viceversa). La solución sólida  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , al ordenarse posee una estructura basada en una red fcc. Alrededor de cuyos nodos se ha asociado un motivo compuesto por 1 átomo de aluminio y 3 átomos de Fe, con lo cual la celda fcc de la superestructura contiene 16 átomos: 4 de aluminio y 12 de hierro. (ver figura V.6.).

En los trabajos prácticos de difracción de rayos X se analizarán en detalle las superestructuras aquí mencionadas.

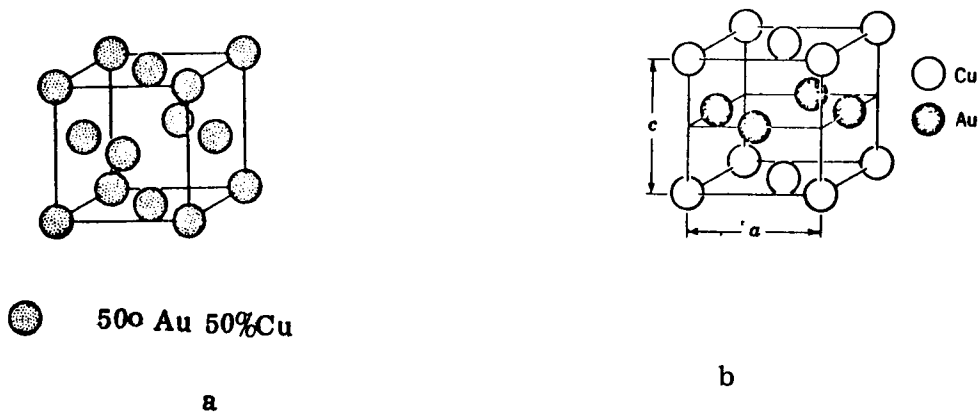


Figura V.5.  
Aleación Cu Au

- a) Completamente desordenada (estructura tipo  $A_1$ )  
b) Superestructura tipo  $L1_0$

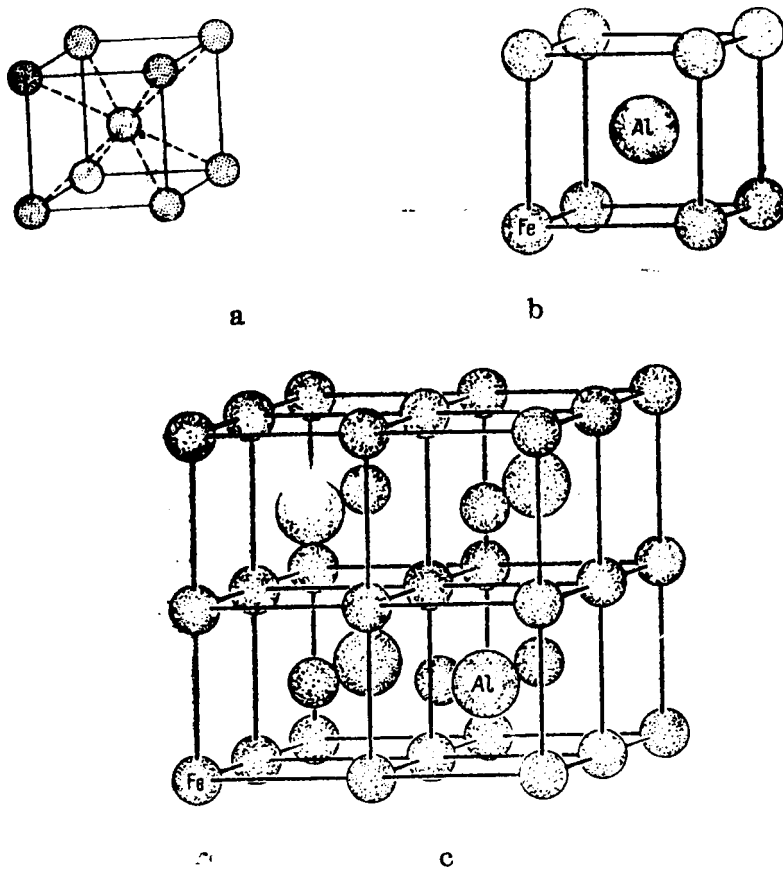


Figura V.6.  
Aleación Fe-Al

- a) Completamente desordenada (estructura tipo  $A_2$ )  
b) Superestructura FeAl (tipo  $L2_1$ )  
c) Superestructura  $Fe_3Al$  (tipo  $DO_3$ )

### V.2.1.2. PARAMETRO DE ORDEN DE LARGO ALCANCE

Se comprende fácilmente que en general una solución sólida aunque tienda a formar una superestructura, nunca presenta un ordenamiento completo sino que presentará apartamientos más o menos pronunciados de ese estado. Si esos apartamientos no son muy grandes resulta adecuado especificar cuantitativamente el estado de orden mediante el llamado parámetro de orden de largo alcance (Bragg y Williams). Para definirlo consideremos una solución sólida de átomos A y B en proporciones relativas  $C_A$  y  $C_B$ ; distingamos ahora los sitios atómicos en el cristal de la aleación en dos tipos:  $\alpha$  y  $\beta$  tales que si ésta se encuentra ordenada, todos los sitios  $\alpha$  están ocupados por átomos A y todos los sitios  $\beta$  por átomos B. Si el ordenamiento no es completo, solo una fracción  $r_\alpha$  del número total de sitios  $\alpha$  estará ocupada por átomos A; correspondiente solo una fracción  $r_\beta$  del número total de sitios  $\beta$  estará ocupada por átomos B. En estas condiciones se define al parámetro de orden de Bragg y Williams por la relación:

$$S = \frac{r_\alpha - C_A}{1 - C_A} = \frac{r_\beta - C_B}{1 - C_B}$$

Si el orden es perfecto  $r_\alpha = r_\beta = 1$  y  $S = 1$   
 Si el desorden es total  $r_\alpha = C_A$ ,  $r_\beta = C_B$  y  $S = 0$

El parámetro S define así el estado de orden de una aleación, globalmente, en todo su volumen. Por lo que la descripción que de dicho parámetro resulta es mucho menos detallada que con los parámetros de orden de corto alcance. Así por ejemplo en un estado para el cual  $S=0$  pueden existir numerosas configuraciones atómicas con parámetros  $\alpha_m \neq 0$ .

En los trabajos prácticos de difracción de rayos X se hará la determinación experimental de un parámetro de orden de largo alcance en la aleación  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

### V.2.1.3. DOMINIOS ANTIFASE

Cuando una solución sólida está parcialmente ordenada pueden distinguirse en ella dominios dentro de los cuales existe orden de largo alcance, separados por límites o bordes en los cuales el ordenamiento se destruye localmente. Supongamos por ejemplo que en cierta dirección tenemos la secuencia de átomos ABABAB/BABABA; el lugar marcado por la barra representa un borde entre dominios.

Si se considera a la secuencia ABAB... como una onda en la cual A y B representan sus partes positiva y negativa, el borde de un dominio correspondería a un cambio de fase de  $\pi$  en esa onda. Los dominios estarían pues en oposición de fase y esto ha originado el nombre de "dominios antifase".

La figura V.7. ilustra dominios antifase en un esquema bidimensional.

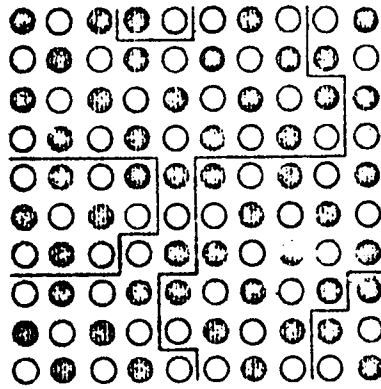


Figura V.7.  
Esquema bidimensional de una solución sólida  
AB en donde se han marcado los dominios antifase.

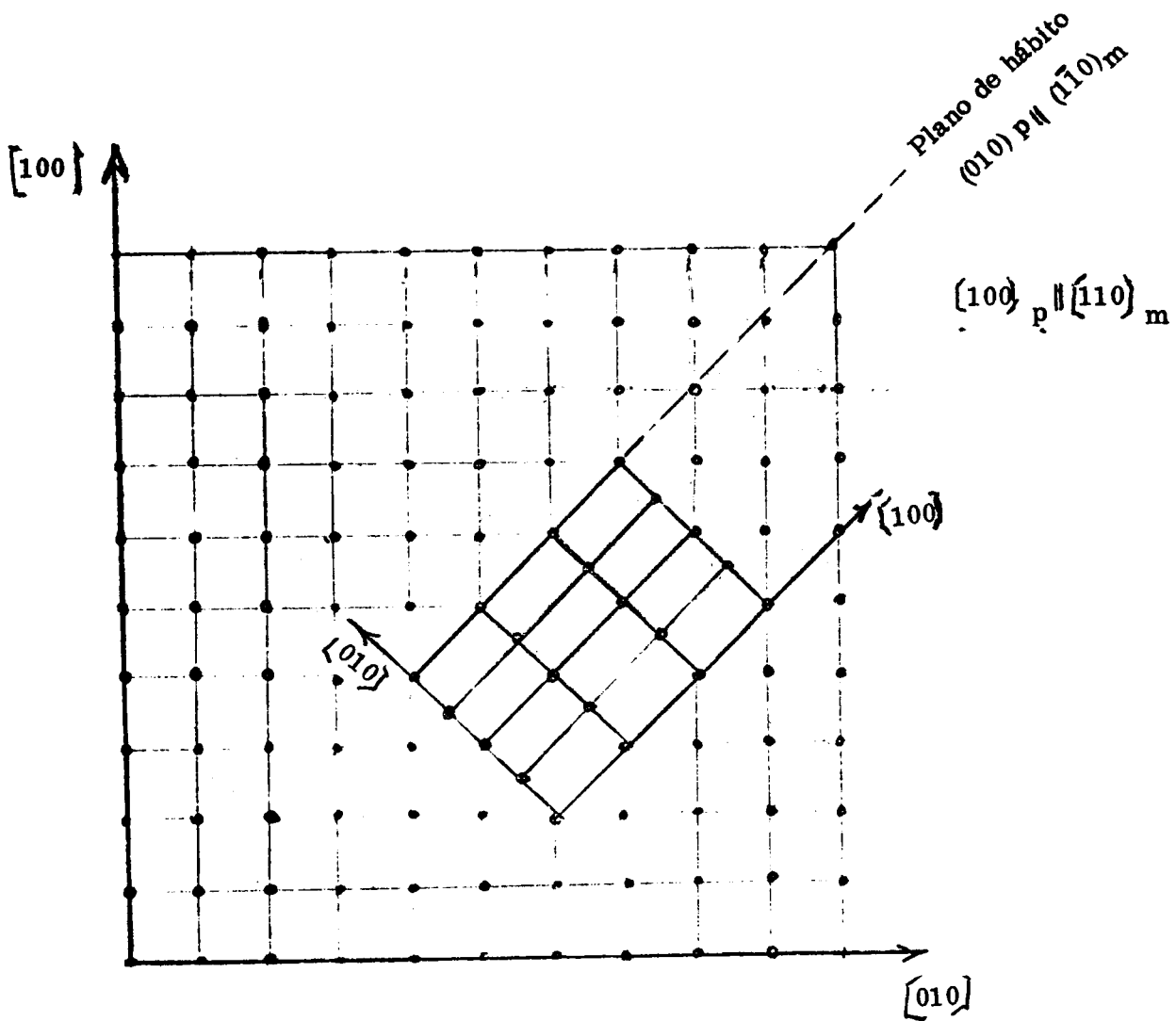


Figura V.8.  
Crecimiento de una fase precipitada con un plano de hábito

### V.3. PRECIPITACION: RELACIONES DE ORIENTACION PRECIPITADO-MATRIZ

Si a una cierta temperatura  $T_0$  la concentración en B supera el valor  $C_B^0$  la configuración de equilibrio de la aleación no será ya una solución sólida homogénea (fase  $\alpha$ ) sino una mezcla de fases ( $\alpha + \beta$ ). En general, si la precipitación de una nueva fase se lleva a cabo en condiciones de temperatura tales que se alcancen los correspondientes estados de equilibrio, el precipitado no guarda relaciones de orientación definidas respecto de la matriz en que se forma. En numerosos casos, sin embargo, la precipitación se produce en soluciones sólidas sobresaturadas retenidas por templeado a temperaturas más bajas que la correspondiente a la aparición de la nueva fase. En estos casos es posible que la configuración de equilibrio estable no se alcance, teniendo lugar en cambio un conjunto de transformaciones que pueden ir desde la segregación de átomos de soluto en zonas coherentes con la estructura cristalina de la matriz (zonas de Guinier-Preston) hasta precipitados con estructura diferentes de la de la solución sólida madre. En esta última situación, la fase precipitada crece en general con uno de sus planos cristalinos paralelo a una cierta familia de planos de la matriz. Se dice entonces que existe un plano de hábito.

En la figura V.8. se ilustran esquemáticamente el plano (001) de un cristal cúbico en el cual crece una fase tetragonal con su plano (010) paralelo al plano (110) de la matriz. La dirección 100 del precipitado es paralela a la 110 de la matriz. Estas relaciones se indican:

$$(010)_p \parallel (1\bar{1}0)_m \quad [100]_p \parallel [110]_m$$

Debe notarse que si el precipitado crece sobre el plano de hábito (hkl) de la matriz, crecerá sobre cada uno de los planos de la forma  $\{hkl\}$ , por lo que en la observación en el microscopio metalográfico se tendrá la impresión que el precipitado ha tomado diversas orientaciones. Un ejemplo de este tipo de precipitación con plano de hábito lo constituyen las bien conocidas estructuras de Widmanstätten.

En la clase de problemas se hará un ejercicio relativo a la precipitación con plano de hábito utilizando la proyección estereográfica.

### BIBLIOGRAFIA

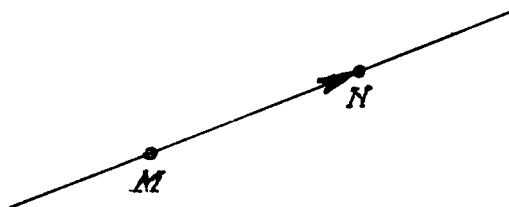
- Barret C., Massalski T., The Structure of Metals, McGraw Hill, New York, 1966
- Guinier A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie (3a. edición) Dunod, Paris, 1964
- Guinier A., Las Imperfecciones Cristalinas y su importancia en la Física del Estado Sólido, 3er. Curso Panamericano de Metalurgia, ediciones de la CNEA, Buenos Aires, 1967
- Lipson, H. Progress Metal Physics, Vol. 2, Pergamon Press, Londres, 1959

## APENDICE

### REVISION DE NOCIONES ELEMENTALES DEL ALGEBRA VECTORIAL

Un vector es un segmento de recta MN ( figura A . 1 . ) el cual queda completamente definido especificando :

1. la magnitud o módulo que es la cantidad aritmética que mide la longitud del segmento;
2. la dirección, que es la dirección definida en el espacio por la recta portadora del segmento, la cual suele llamarse recta de acción;
3. el sentido, que es el que tendría un móvil dirigiéndose desde M hacia N ;
4. el origen o punto de aplicación, que es el punto a partir del cual se mide el segmento que representa al vector .



- Figura A . 1 . -

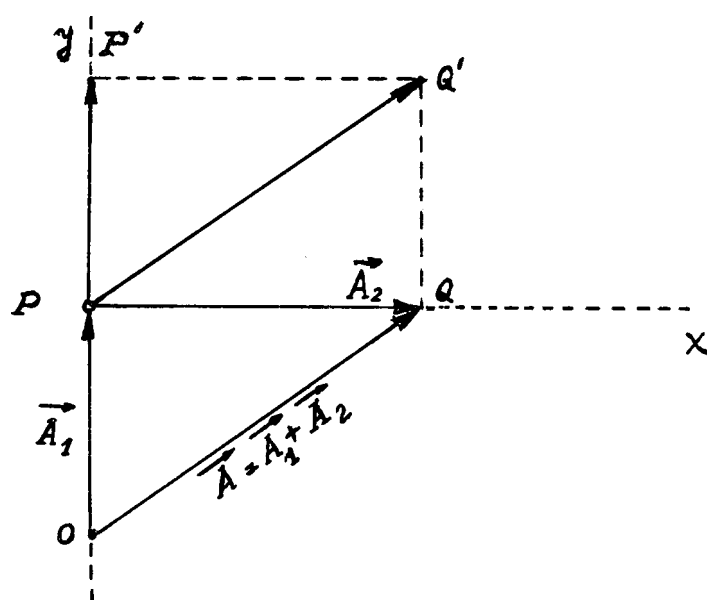
Vemos pues que un vector es un ente que para su completa definición requiere especificar no solamente una cantidad aritmética sino además una dirección y un sentido en el espacio. Los vectores resultan imprescindibles para la representación de magnitudes físicas ( desplazamientos, fuerzas, velocidades, etc . ) las cuales solo quedan especificadas cuando, además de un número que mide la intensidad de la magnitud considerada, se dan la dirección y el sentido en los cuales esa magnitud actúa o varía. Estas magnitudes se llaman vectoriales en oposición a las magnitudes escalares que, como la temperatura, la densidad, la masa, quedan completamente definidas por un único número.

Si al definir un vector no se especifica su origen, el vector se llama libre pues puede deslizarse a lo largo de su recta de acción y ésta, a su vez, puede desplazarse paralela a si misma. En el caso en que el origen quede



definido el vector se llama ligado. Para muchos casos, basta con considerar vectores libres y así lo haremos en este curso: a menudo desplazaremos pues un vector y a su recta de acción.

Se dice que dos vectores son iguales cuando tienen igual módulo, igual dirección e igual sentido. Si, teniendo igual módulo e igual dirección dos vectores tienen sentido contrario, se dice que ellos son opuestos.



— Figura A.2. —

## OPERACIONES CON VECTORES

1. Suma : Para intuir el efecto de la suma de dos vectores consideremos un punto 0 y hagámoslo recorrer la distancia 0P en la dirección 0y ( figura A.2. ); cuando el punto 0 ha llegado a P hagámoslo recorrer la distancia PQ en la dirección Px. Resulta obvio que un desplazamiento 0Q tiene el mismo efecto que los desplazamientos sucesivos 0P y PQ. Podemos decir entonces que el vector  $\vec{A}$ , determinante del desplazamiento 0Q es la suma de los vectores  $\vec{A}_2$  y  $\vec{A}_1$  que determinan los desplazamientos sucesivos 0P y PQ y se indica

$$\vec{A} = \vec{A}_1 + \vec{A}_2$$

Este resultado es el mismo que el que obtendríamos aplicando el principio del paralelogramo para la composición de fuerzas; puede verse, en efecto en la figura A.2. que trasladando el vector  $\vec{A}_1$  de manera de llevar el punto 0 a P y construyendo el paralelogramo PP'Q'Q la diagonal de dicho paralelogramo es un vector de igual dirección y módulo que  $\vec{A}$ .

Podemos definir entonces la suma de dos vectores en la manera siguiente : dados dos vectores  $\vec{A}_1$  y  $\vec{A}_2$  se dice que el vector  $\vec{A}$  es el vector suma de  $\vec{A}_1$  y  $\vec{A}_2$  si, llevando el extremo de  $\vec{A}_1$  en coincidencia con el origen de  $\vec{A}_2$ ,  $\vec{A}$  une el origen de  $\vec{A}_1$  con el extremo de  $\vec{A}_2$ .

Resulta bastante obvio ( y por ello no haremos demostración ) que

$$\vec{A}_1 + \vec{A}_2 = \vec{A}_2 + \vec{A}_1$$

Es decir, la suma de vectores goza de la propiedad conmutativa. Resulta obvia también la generalización de la suma para más de dos vectores : el vector  $\vec{A} = \vec{A}_1 + \vec{A}_2 + \vec{A}_3 + \dots + \vec{A}_n$  se halla haciendo coincidir el extremo de  $\vec{A}_1$  con el origen de  $\vec{A}_2$ , el extremo de  $\vec{A}_2$  con el origen de  $\vec{A}_3$  y así sucesivamente; el vector  $\vec{A}$  será el que une el origen de  $\vec{A}_1$  con el extremo de  $\vec{A}_n$ .

La suma de vectores goza también de la propiedad asociativa.

La resta de vectores se lleva a cabo como la suma teniendo en cuenta que  $\vec{A} - \vec{A}_1 = \vec{A} + (-\vec{A}_1)$ . En el caso considerado se ve fácilmente ( figura A.2. ) que  $\vec{A} - \vec{A}_1 = \vec{A}_2$ ; vale decir que el vector diferencia entre dos vectores dados es un vector que une los extremos de esos dos vectores.

Consideremos ahora n vectores iguales; puesto que ellos tienen módulo, dirección y sentido iguales, se sumarán simplemente poniéndolos uno a continuación del otro sobre la misma recta de acción; la longitud del vector suma será entonces n veces la longitud de los vectores componentes. En consecuencia, la suma de n vectores iguales es otro vector de igual dirección y sentido que los vectores dados y cuyo módulo es n veces el módulo de los vectores sumados. Esto define entonces el producto de un vector  $\vec{A}$  por un escalar entero positivo n : es otro vector de igual dirección y sentido que el vector dado y cuyo módulo es el producto del número n por el módulo del vector  $\vec{A}$ . Esta definición se generaliza inmediatamente para n cualquiera, positivo o negativo: el producto de un vector  $\vec{A}$  por un escalar cualquiera es otro vector de igual dirección cuyo módulo es  $x\vec{A}$  y cuyo sentido depende del signo de x. La división de un vector por un escalar x se define simplemente como la multiplicación del vector por el escalar  $1/x$ .

Si  $x = 1/A$  ( módulo del vector  $\vec{A}$  ), convendremos en llamar vector unitario al vector  $\vec{a} = (1/A)\vec{A}$ .

2. Multiplicación de vectores : Están definidas dos operaciones de multiplicación entre vectores: una de ellas es el producto escalar cuyo resultado es una cantidad escalar, y el producto vectorial cuyo resultado es un vector.

Se llama producto escalar de dos vectores  $\vec{A}$  y  $\vec{A}'$ , indicándolo  $\vec{A} \cdot \vec{A}'$ , al número  $AA' \cos \alpha$ , siendo  $A$  y  $A'$  los módulos de los vectores  $\vec{A}$  y  $\vec{A}'$  respectivamente y  $\alpha$  es el ángulo que esos vectores forman entre si. Se tiene pues :

$$\vec{A} \cdot \vec{A}' = AA' \cos \alpha$$

En otras palabras, puede decirse que el producto escalar de dos vectores es igual al producto del módulo de uno de los vectores por la proyección del otro sobre el primero. Puesto que el coseno es función par, es decir,  $\cos \alpha = \cos (-\alpha)$ , no interesa el sentido en que se mida el ángulo entre los dos vectores por lo que el producto escalar goza de la propiedad conmutativa, es decir  $\vec{A} \cdot \vec{A}' = \vec{A}' \cdot \vec{A}$ . Obviamente, el producto escalar de dos vectores será positivo si el ángulo que ellos forman es agudo y negativo si ese ángulo es obtuso. Si los dos vectores son ortogonales el producto escalar es nulo ya que  $\cos \alpha = 0$ . Si

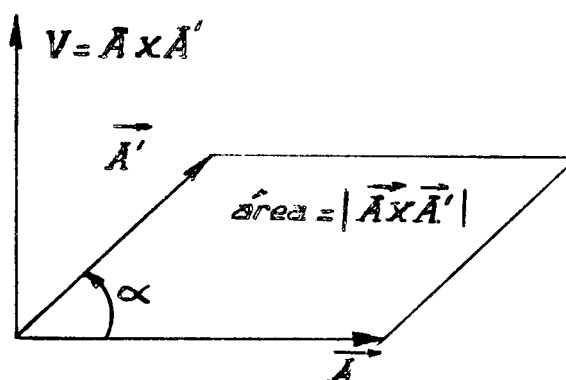
$\alpha = 0$ , es decir, los dos vectores tienen la misma dirección,  $\cos \alpha = 1$  y se tiene, simplemente  $\vec{A} \cdot \vec{A}' = AA'$ . En particular el producto escalar de un vector por si mismo es igual al cuadrado del módulo  $\vec{A} \cdot \vec{A} = A^2$ .

Las diversas reglas del cálculo algebraico permanecen válidas en el caso del producto escalar. Así es posible escribir :

$$(\vec{A}_1 + \vec{A}_2) \cdot (\vec{B}_1 + \vec{B}_2) = \vec{A}_1 \cdot \vec{B}_1 + \vec{A}_2 \cdot \vec{B}_1 + \vec{A}_1 \cdot \vec{B}_2 + \vec{A}_2 \cdot \vec{B}_2$$

El producto vectorial de dos vectores  $\vec{A}$  y  $\vec{A}'$  es, por definición, otro vector  $\vec{V}$  perpendicular al plano determinado por  $\vec{A}$  y  $\vec{A}'$  cuyo módulo vale  $AA' \sin \alpha$

Geométricamente, el módulo de  $\vec{V}$  es numéricamente igual al area del paralelogramo determinado por  $\vec{A}$  y  $\vec{A}'$  (figura A.3.). El producto vectorial se expresa  $\vec{V} = \vec{A} \times \vec{A}'$ . Si los dos vectores dados son ortogonales, ellos determinan un rectángulo cuya area vale  $AA'$ ; si los dos vectores son paralelos ( $\alpha = 0$ ), el producto vectorial es nulo.



— Figura A.3. —

Es importante notar (figura A.3.) que el ángulo puede medirse desde  $\vec{A}$  hacia  $\vec{A'}$  en el sentido positivo de rotación o bien desde  $\vec{A'}$  hacia  $\vec{A}$  en el sentido negativo de rotación; en ambos casos el ángulo entre los dos vectores tendrán igual valor absoluto pero el signo del ángulo habrá cambiado y ahora contrariamente al caso del producto escalar, el ángulo entre los dos vectores interviene en una función impar como lo es la función seno, es decir  $\sin \alpha = -\sin(-\alpha)$ . En consecuencia el producto vectorial no es independiente del orden de los factores pues  $\vec{A} \times \vec{A'} = \vec{V}$  y  $\vec{A'} \times \vec{A} = -\vec{V}$  con lo que  $\vec{A} \times \vec{A'} = -\vec{A'} \times \vec{A}$

Vale decir, el producto vectorial no goza de la propiedad conmutativa; la inversión del orden de los factores da como resultado vectores iguales pero de distinto sentido. Por lo tanto si se aplican las reglas algebraicas corrientes al producto vectorial debe cuidarse de no invertir el orden de los factores.

Podemos combinar ahora el producto escalar y el producto vectorial. Dados tres vectores,  $\vec{A_1}$ ,  $\vec{A_2}$  y  $\vec{A_3}$  llamaremos producto mixto de los tres vectores a

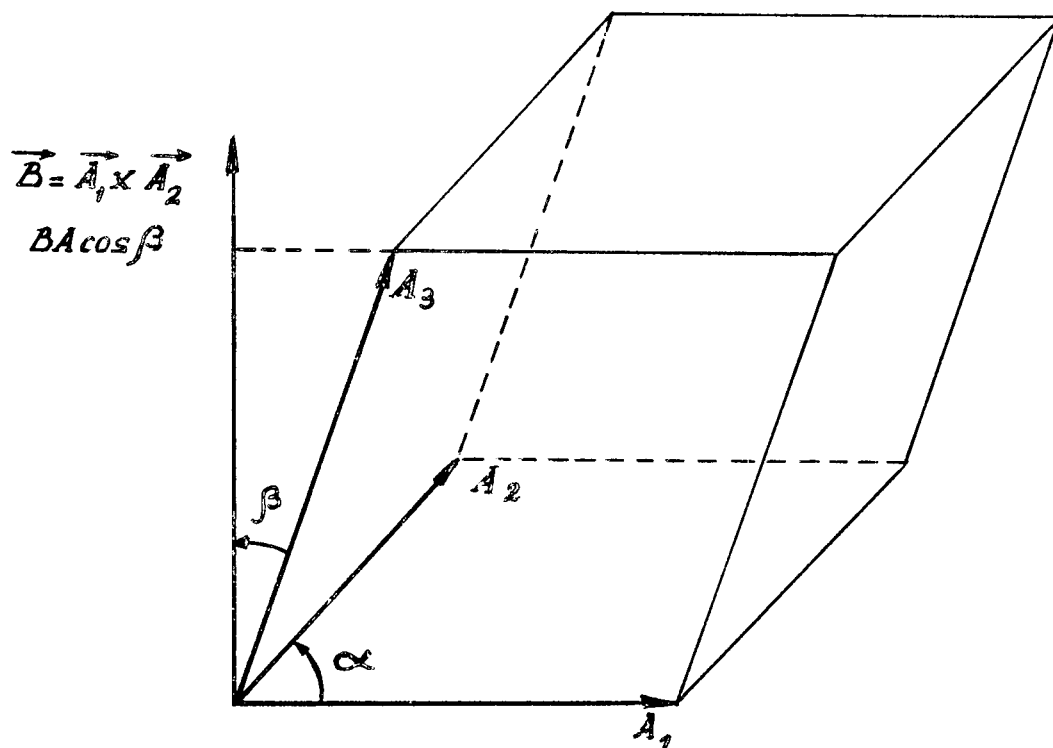
$$(A_1 A_2 A_3) = (\vec{A_1} \times \vec{A_2}) \cdot \vec{A_3}$$

Evidentemente es una cantidad escalar. Busquemos su significado geométrico:  $\vec{A_1} \times \vec{A_2}$  es un vector  $\vec{B}$  normal al plano definido por los dos vectores y su módulo  $A_1 A_2 \sin \alpha$  es numéricamente igual al área del paralelogramo que ellos determinan. Consideremos ahora el paralelepípedo determinado por  $\vec{A_1}$ ,  $\vec{A_2}$  y  $\vec{A_3}$  (figura A.4.)  $\vec{A_1} \times \vec{A_2} = \vec{B}$  determinan el área de la base y  $\vec{B} \cdot \vec{A_3}$  representa, de acuerdo a la definición de producto escalar, la proyección de  $\vec{A_3}$  sobre  $\vec{B}$ , lo cual es la altura del paralelepípedo considerado. En consecuencia, el producto mixto es igual al producto del área de la base por la altura del paralelepípedo determinado por los tres vectores. O sea, el producto mixto de tres vectores es numéricamente igual al volumen del paralelepípedo que ellos determinan. Puede mostrarse fácilmente que

$$(A_1 A_2 A_3) = (\vec{A_1} \times \vec{A_2}) \cdot \vec{A_3} = (\vec{A_2} \times \vec{A_3}) \cdot \vec{A_1} = (\vec{A_3} \times \vec{A_1}) \cdot \vec{A_2}$$

Resulta evidente de esas expresiones que si dos cualesquiera de los tres vectores son paralelos el producto mixto es nulo pues el área de la base del paralelepípedo sería nula.

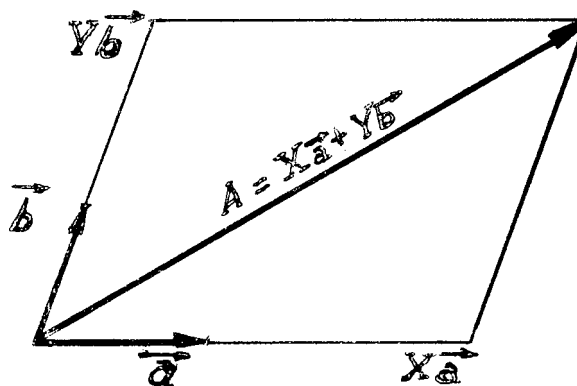
Dada las características del producto escalar y del producto vectorial, puede invertirse el orden de los factores multiplicados escalarmente, una inversión de los factores dentro del producto vectorial dará, en cambio, una inversión en el signo del resultado.



— Figura A.4. —

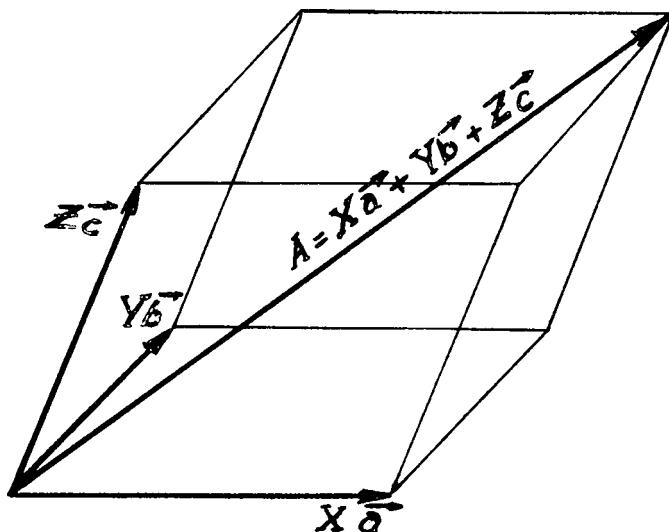
#### COMPONENTES DE UN VECTOR

Dado un cierto vector  $\vec{A}$ , en un plano, siempre es posible considerarlo como suma de dos vectores a los cuales escribiremos  $X\vec{a}$  e  $Y\vec{b}$  siendo  $X$  e  $Y$  escalares adecuados y  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  vectores unitarios. Análogamente, un vector en el espacio puede considerarse suma de tres vectores no coplanares. En el primer caso, el vector  $\vec{A}$  es la diagonal del paralelogramo determinado por  $X\vec{a}$  e  $Y\vec{b}$  (figura A.5.), en el segundo caso es la diagonal del paralelepípedo



— Figura A.5. —

construido sobre  $\vec{Xa}$ ,  $\vec{Yb}$  y  $\vec{Zc}$  ( figura A.6. ). Los tres números X, Y, Z dejan perfectamente determinado al vector A respecto de la terna de referencia definida por  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ . Estos vectores se llaman vectores fundamentales o vectores base y los números X, Y, Z, las componentes del vector A. El mismo vector A podría definirse respecto de otro sistema de referencia pero en este caso



— Figura A.6. —

sus componentes serían distintas de las componentes en el sistema primitivo. En este curso se tratan algunos ejemplos cristalográficos que requieren cambio de sistema de referencia. Un caso particular de gran importancia es cuando la terna de vectores base es tal que dichos vectores son ortogonales entre sí.

Consideremos dos vectores  $\vec{A'}$  y  $\vec{A''}$  cuyas componentes respecto de una terna  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  son, respectivamente  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  y  $X''$ ,  $Y''$ ,  $Z''$  y calculemos la suma  $\vec{A} = \vec{A'} + \vec{A''}$  :

$$\vec{A} = (X'\vec{a} + Y'\vec{b} + Z'\vec{c}) + (X''\vec{a} + Y''\vec{b} + Z''\vec{c})$$

y también :

$$\vec{A} = (X' + X'')\vec{a} + (Y' + Y'')\vec{b} + (Z' + Z'')\vec{c}$$

Análogamente podríamos mostrar, para la diferencia entre dos vectores

$$\vec{A} = \vec{A'} - \vec{A''}$$

$$\vec{A} = (X' - X'')\vec{a} + (Y' - Y'')\vec{b} + (Z' - Z'')\vec{c}$$

Vale decir, dados dos vectores por sus componentes respecto de una terna de referencia las componentes del vector suma ( o vector diferencia )

de los vectores dados se obtienen sumando ( o restando ) las componentes de dichos vectores sobre cada una de las direcciones de la terna .

Lo que acabamos de afirmar se generaliza inmediatamente para el caso de la suma de un número  $n$  de vectores .

Resulta obvio también que la multiplicación de un vector por un escalar equivale a multiplicar por ese escalar cada una de las componentes del vector .

La utilización de una terna de referencia ortogonal permite hallar expresiones particularmente simples y útiles para los productos escalar, vectorial y mixto.

Sean  $\vec{A}_1$  y  $\vec{A}_2$  dos vectores tales que :

$$\vec{A}_1 = X_1 \vec{a} + Y_1 \vec{b} + Z_1 \vec{c}$$

$$\vec{A}_2 = X_2 \vec{a} + Y_2 \vec{b} + Z_2 \vec{c}$$

donde  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  son ortogonales entre sí y calculemos el producto escalar. Simplemente multiplicamos escalarmente cada uno de los sumandos de  $\vec{A}_1$  por cada uno de los sumandos de  $\vec{A}_2$  como es habitual en álgebra; debemos tener en cuenta sin embargo : que  $\vec{a} \cdot \vec{a} = a^2 = 1$ , pues  $a$  es unitario . Análogamente  $\vec{b} \cdot \vec{b} = 1 = \vec{c} \cdot \vec{c}$ .

De la misma manera, aplicando la definición de producto escalar y teniendo en cuenta que  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  son ortogonales entre sí, resulta :

$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{c} = \vec{c} \cdot \vec{a} = 0$  . Se llega así fácilmente a la expresión :

$$\vec{A}_1 \cdot \vec{A}_2 = X_1 X_2 + Y_1 Y_2 + Z_1 Z_2$$

Un caso particular importante es cuando  $\vec{A}_1 = \vec{A}_2 = \vec{A}$

$$\vec{A} \cdot \vec{A} = A^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

donde  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  son las componentes del vector  $\vec{A}$ . Esta última expresión no es sino el resultado que nos hubiera dado el teorema de Pitágoras en el espacio.

Otras relaciones -por otra parte fácilmente previsibles- pueden demostrarse con toda sencillez en base a las propiedades del producto escalar. En efecto, multipliquemos escalarmente y en forma sucesiva  $\vec{A}$  por los vectores unitarios  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ ; en estas condiciones no estaremos sino calculando las proyecciones de dicho vector sobre las direcciones definidas por los vectores bases (las cuales, recordemos, son ortogonales entre si):

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{a} \cdot (X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}) = X$$

Análogamente :

$$\vec{b} \cdot \vec{A} = Y \quad \vec{c} \cdot \vec{A} = Z$$

por lo tanto, las componentes X, Y, Z del vector  $\vec{A}$  son las proyecciones de dicho vector sobre las direcciones de  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  respectivamente. Si llamamos  $\alpha, \beta, \gamma$ , los ángulos que forma  $\vec{A}$  con  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  respectivamente tendremos:

$$X = A \cos \alpha \quad Y = A \cos \beta \quad Z = A \cos \gamma$$

Entonces :

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = A^2 = A^2 \cos^2 \alpha + A^2 \cos^2 \beta + A^2 \cos^2 \gamma$$

de donde resulta :

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

Los ángulos que forma el vector con las direcciones de referencia no son pues independientes : si se dan dos de ellos el tercero queda fijado por la relación entre los cosenos que acabamos de deducir; esos cosenos reciben el nombre de cosenos directores del vector.

Para calcular ahora el producto vectorial entre dos vectores  $\vec{A}_1$  y  $\vec{A}_2$  debemos, ante todo, tomar buen cuidado de definir el orden de multiplicación pues sabemos que el producto vectorial depende de ese orden; éste quedará establecido de la manera siguiente : llamaremos sentido positivo al sentido de giro de derecha a izquierda (de  $\vec{a}$  hacia  $\vec{b}$ ) tal como lo apreciaría un observador parado sobre el eje  $\vec{c}$ . (Figura A.7.). Tendremos entonces :

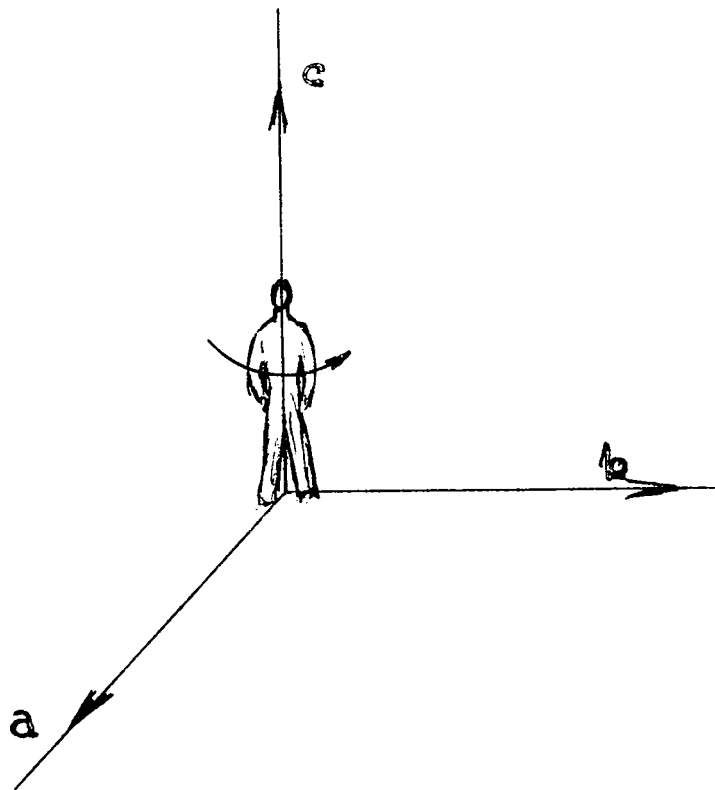
$$\begin{aligned} \vec{A}_1 \times \vec{A}_2 &= (X_1 \vec{a} + Y_1 \vec{b} + Z_1 \vec{c}) \times (X_2 \vec{a} + Y_2 \vec{b} + Z_2 \vec{c}) = X_1 X_2 \vec{a} \times \vec{a} + X_1 Y_2 \vec{a} \times \vec{b} + \\ &+ X_1 Z_2 \vec{a} \times \vec{c} + Y_1 X_2 \vec{b} \times \vec{a} + Y_1 Y_2 \vec{b} \times \vec{b} + Y_1 Z_2 \vec{b} \times \vec{c} + Z_1 X_2 \vec{c} \times \vec{a} + Z_1 Y_2 \vec{c} \times \vec{b} + \\ &+ Z_1 Z_2 \vec{c} \times \vec{c} \end{aligned}$$

Debemos tener en cuenta que el producto vectorial de un vector por sí mismo es nulo (por ser nulo el ángulo entre los factores) y que el producto vectorial de los dos vectores unitarios  $\vec{a} \times \vec{b}$  es, con el sentido positivo que se ha definido, el otro vector unitario  $\vec{c}$ , ortogonal al plano definido por  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ ; invirtiendo el orden de los factores resulta  $\vec{b} \times \vec{a} = -\vec{c}$ .

De esta manera se halla :

$$\begin{array}{lll} \vec{a} \times \vec{a} = \vec{b} \times \vec{b} = \vec{c} \times \vec{c} = 0 & \begin{array}{l} \vec{a} \times \vec{b} = \vec{c} \\ \vec{b} \times \vec{a} = -\vec{c} \end{array} & \begin{array}{l} \vec{a} \times \vec{c} = -\vec{b} \\ \vec{c} \times \vec{a} = +\vec{b} \end{array} & \begin{array}{l} \vec{b} \times \vec{c} = \vec{a} \\ \vec{c} \times \vec{b} = -\vec{a} \end{array} \end{array}$$





— Figura A.7. —

Con lo cual resulta

$$\vec{A}_1 \times \vec{A}_2 = (Y_1 Z_2 - Z_1 Y_2) \vec{a} + (Z_1 X_2 - X_1 Z_2) \vec{b} + (X_1 Y_2 - Y_1 X_2) \vec{c}$$

Esto puede expresarse en forma de determinantes:

$$A_1 \times A_2 = \begin{vmatrix} Y_1 & Y_2 \\ Z_1 & Z_2 \end{vmatrix} \vec{a} + \begin{vmatrix} Z_1 & Z_2 \\ X_1 & X_2 \end{vmatrix} \vec{b} + \begin{vmatrix} X_1 & X_2 \\ Y_1 & Y_2 \end{vmatrix} \vec{c}$$

o, en forma más compacta :

$$A_1 \times A_2 = \begin{vmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \\ X_1 & Y_1 & Z_1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 \end{vmatrix}$$

En forma análoga puede hallarse -siempre teniendo en cuenta las definiciones de producto escalar y de producto vectorial aplicadas a los vectores ortogonales unitarios  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ - la siguiente expresión para el producto mixto de tres vectores  $\vec{A}_1$ ,  $\vec{A}_2$  y  $\vec{A}_3$

$$(\vec{A}_1 \vec{A}_2 \vec{A}_3) = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 \end{vmatrix}$$

#### BIBLIOGRAFIA

1. BRUHAT, G., Cours de Physique Générale, Vol. 1 Mécanique (Revisión de A. Foch), Masson, Paris 1955.
2. SOKOLNIKOFF I.S. y E.S., Matemática Superior para Ingenieros y Físicos (traducción castellana de la 2a. edición en inglés), Nigar, Buenos Aires, 1947.