

CRISTALOGRAFÍA ESTRUCTURAL

Esta es la parte de la Cristalografía que estudia las estructuras cristalinas, es decir la disposición de los átomos y moléculas que forman el edificio cristalino, las causas de su ordenación, las propiedades que esta implica, etc.

De hecho, las propiedades de cualquier compuesto están controladas, no únicamente por su composición química, sino también por como sus átomos están distribuidos y enlazados en la estructura cristalina. Un caso paradigmático es el carbono, que en sus formas diamante y grafito da lugar a dos minerales de propiedades bien diferentes (entre ellas el precio).

En estos apuntes sobre Cristalografía se supone que el lector está familiarizado con la estructura electrónica de los átomos, sus propiedades más significativas (potenciales de ionización, electronegatividad...), así como con los tipos de enlace químico más comunes.

Enlaces químicos en los cristales

La manera como se ordenan los átomos en una estructura cristalina depende de las medidas de estos átomos y de las fuerzas de unión (de enlace) que mantienen las partículas estructurales juntas. Para una presión y temperatura determinadas, el conjunto de átomos de un cristal en equilibrio adopta una estructura que minimiza la entalpia libre G

$$G = U + PV - TS$$

donde G es la entalpia de Gibbs, U la energía interna, P la presión, T la temperatura absoluta, V el volumen y S la entropía.

De acuerdo con esta expresión, a 0°K la estructura más estable es la más compacta (que minimiza V) y la que tenga menor energía interna (U tiene signo negativo).

Por lo que hace referencia a la energía interna de un cristal (en valor absoluto) es la suma de las energías de enlace, las cuales a la vez, dependen de las fuerzas de atracción y repulsión de los átomos. La naturaleza de estas fuerzas determina el comportamiento físico-químico del cristal, y de hecho por eso, más adelante, se clasificarán de acuerdo con el tipo de enlace químico predominante.

En física se conocen tres tipos de fuerzas:

- a) fuerzas gravitacionales, débiles y que operan a grandes distancias (astronómicas), vinculadas a la masa. Son las que mantienen en equilibrio el sistema planetario.
- b) fuerzas eléctricas y magnéticas, mayores que las anteriores, ligadas a las cargas eléctricas y a sus desplazamientos, operan a distancias mucho menores que las gravitacionales.
- c) fuerzas nucleares, aún más grandes, pero que operan a distancias muy pequeñas, prácticamente

en el interior de los núcleos atómicos.

En una estructura cristalina, las fuerzas gravitacionales son despreciables, y si se considera el núcleo atómico una unidad indivisible, es posible considerar que en el interior del cristal operan las fuerzas eléctricas y magnéticas. No obstante, estas no se pueden estudiar con las leyes de la electrostática clásica (la ley de Coulomb, por ejemplo) porque las cargas eléctricas (los electrones) están en movimiento y son demasiado pequeñas para que la mecánica newtoniana dé respuesta.. Su estudio requiere una aproximación a través de la mecánica cuántica.

No obstante se puede hacer una aproximación simple que permita explicar algunas de las estructuras cristalinas si se considera el núcleo atómico y las capas electrónicas saturadas como formando parte de un “interior” del átomo que no se modifica al formar parte de una estructura, y que los otros electrones (los de valencia) son los únicos que se reparten entre otros átomos para formar una molécula o una estructura cristalina.

Considerado de esta manera un cristal, la energía de este sistema se puede explicar con la electrostática clásica si se conocen las posiciones de los átomos y la repartición de la densidad electrónica entre estos.

La forma de los átomos y de los iones

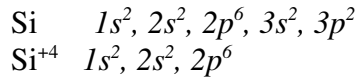
Una aproximación, suficiente para un primer nivel, a las estructuras de los cristales, es considerarlas como un empaquetado de esferas de diferentes tamaños que representan los átomos y los iones que las forman. Esto equivale a imaginar los átomos de forma esférica, la cual cosa no se corresponde con las distribuciones de probabilidad radial de los orbitales que los forman: excepto los s , el resto tienen una forma más o menos lobular. En general se puede afirmar que la forma de un átomo será la suma de sus orbitales más exteriores ocupados

La forma de los metales alcalinos y alcalinotérreos (Li, Na, K, Rb, Fr, y Ca, Mg, etc.) Es esférica porque lo es su orbital más externo (los $1s$, $2s$, $3s$, $4s$ y $5s$, respectivamente). Pero eso es diferente para los átomos que tienen ocupados orbitales p , como por ejemplo el boro ($Z=5$, configuración electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^1$), que tendrá una forma claramente alargada. La situación es ligeramente diferente para el C ($Z=6$, que tiene semillenos los orbitales $2p_x$ y $2p_y$) que tendría una forma de esfera aplanada, o para el N ($Z=7$) que con sus tres orbitales $2p$ semillenos, se parece más a la simetría esférica.

No obstante, en una estructura cristalina los átomos no están libres, sino enlazados con otros átomos. La tendencia de los átomos cuando se enlazan es acerca su configuración electrónica a la de un gas noble, la cual cosa suele estar más cercana a la forma esférica que el átomo libre. Los iones C^{+4} o el B^{+3} han perdido los electrones de los orbitales $2p$ y $2s$, y su simetría esférica corresponde a la del nivel $1s$.

El átomo libre de oxígeno ($Z=8$) tiene una configuración electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^4$, mientras que el ión O^{-2} gana dos electrones respecto del átomo de oxígeno libre y como que tres orbitales $2p$ quedan saturados, adquiere una simetría más esférica. Igualmente pasa con el silicio ($Z=14$), las

configuraciones electrónicas de su átomo libre y de su catión Si^{+4} son



Es decir, que la aproximación a esferas de los átomos de las estructuras cristalinas, como un primer paso para su comprensión, no es descabellada, y se puede adoptar como modelo simple.

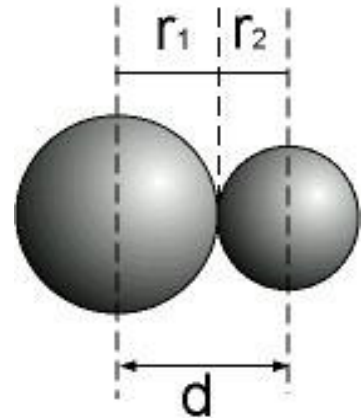
Los tamaño de los átomos y de los iones

De hecho, en un átomo libre, la probabilidad radial de cualquier orbital mantiene valores positivos para distancias muy grandes, y desde este punto de vista, cada átomo tendría un radio infinito. Pero a nivel práctico, la posición de un electrón en un orbital se limita a la zona de mayor probabilidad radial. Por tanto, es posible hacer un cálculo de la zona de máxima probabilidad radial de cada átomo para tener una buena aproximación a sus medidas reales.

Pero en una estructura cristalina los átomos no están libres, sino enlazados con otros, y además, hay cierta interpenetración de las capas electrónicas más externas, que participan del enlace. Por tanto, en una estructura cristalina se puede definir la *distancia de enlace* como aquella que separa los dos centros de dos átomos próximos.

En una aproximación un poco burda es posible admitir que la distancia del enlace es igual a la suma de los respectivos radios iónicos, de manera que

$$d = r_1 + r_2$$



Esta idea lleva necesariamente a admitir que el tamaño de los átomos será diferente de una estructura a otra, según sean los enlaces con los otros átomos y según cuales sean los átomos vecinos. De hecho, el tamaño de los átomos varía siguiendo dos factores:

- a) el tipo y la polaridad del enlace
- b) el número de átomos inmediatamente vecinos (el número de coordinación)

Existen algunas formulas empíricas que aproximan la distancia de enlace en función de los radios atómicos y de la diferencia de electronegatividades (que es una medida de la polaridad del enlace). Schomaker y Stevenson proponen la siguiente

$$d = r_1 + r_2 - 0.09|\chi_1 - \chi_2|$$

En las tablas que se pueden encontrar en muchos libros de Cristalografía, los radios iónicos están aproximadamente para una coordinación 6, y si el átomo entra en una estructura con otras coordinaciones hay que aplicar ciertas correcciones, como las que se muestran en la tabla

siguiente, donde también se indican las correcciones para enlaces metálicos (el 100% corresponde a la coordinación 12, la más frecuente)

NC	enlace iónico	enlace metálico
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Fuerzas de enlace

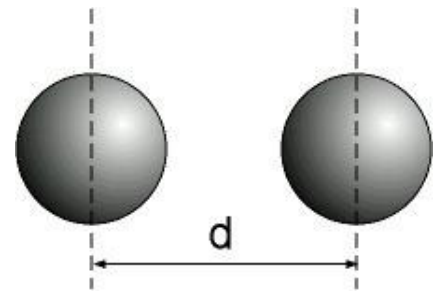
Los átomos tienen cierta tendencia a unirse con otros átomos. La experiencia diaria de observación de compuestos químicos de toda clase así lo sugiere, por tanto, imaginando un sistema muy simple formado por dos átomos aislados, es posible suponer que la interacción entre los dos es inversamente proporcional a la distancia d que los separa. La energía de atracción del sistema es

$$E_{at} = -\frac{A}{d^m}$$

donde A es una constante que depende del tipo de átomos y m una que depende del tipo de enlace.

Por tanto, la fuerza con que se atraen es la derivada de esta expresión:

$$F_{at} = \frac{mA}{d^{m+1}}$$



Pero si solo existiese esta fuerza, que es más grande para distancias pequeñas, el sistema llegaría a colapsar porque los dos átomos acabarían interpenetrados, y la experiencia demuestra que no es así, que los átomos tienen cierto tamaño y que los sistemas no colapsan. Debe existir, por tanto, una energía de repulsión que, a cierta distancia, contrarreste la de atracción. Por tanto, la energía del sistema debe ser

$$E_T = E_{rep} + E_{at} = \frac{A}{d^n} - \frac{A}{d^m}$$

y de la misma forma, la fuerza total se obtiene derivando las dos energías

$$F_T = \frac{mA}{d^{m+1}} - \frac{nA}{d^{n+1}}$$

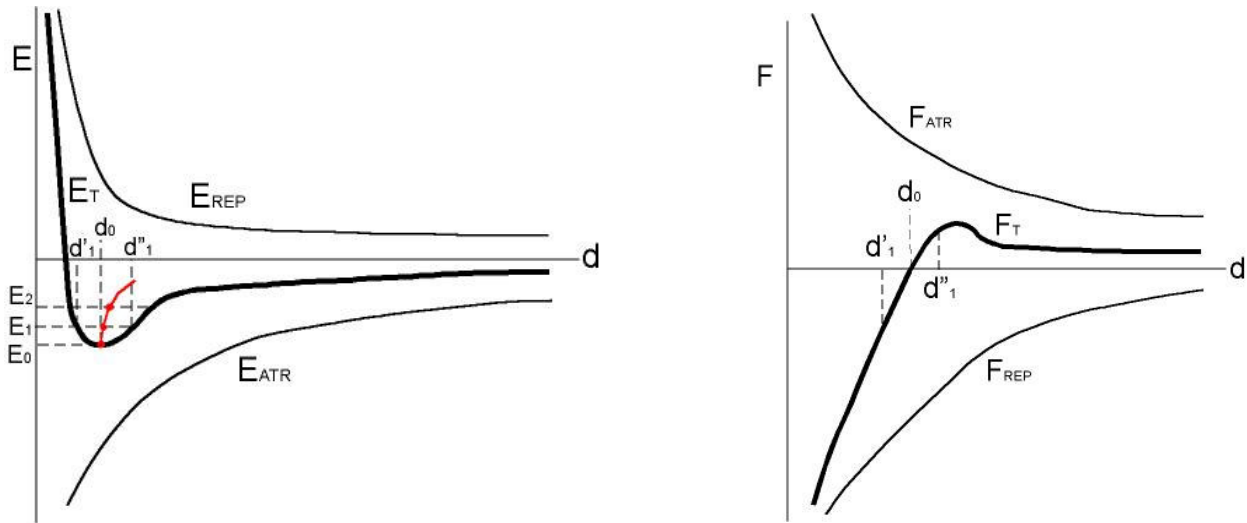
respecto de las constantes m y n , dependiendo de la clase de atracción y repulsión que tenga lugar, se pueden considerar tres posibilidades $m > n$, $m = n$, y $m < n$

Si $m > n$, la fuerza repulsiva es mayor a cualquier distancia, y por tanto los átomos no estarían unidos.

Si $m = n$, las dos fuerzas son iguales a cualquier distancia, y como antes, los átomos no estarían unidos.

Hay que admitir que $m < n$, la cual cosa implica que la atracción se manifiesta a mayores distancias que la repulsión, y que esta no actúa significativamente hasta distancias muy pequeñas (cuando los átomos están muy cerca los núcleos también lo están y entonces actúa la repulsión electrostática).

Si las dos anteriores expresiones se dibujan sobre un gráfico, dando valores arbitrarios a las constantes, queda un esquema como el de la figura siguiente



En la figura que muestra la gráfica de la energía hay un mínimo de la curva E_T , que será la energía de estabilidad del sistema (la mínima posible, de acuerdo con las previsiones de la Termodinámica) a 0°K , en que los átomos estarán estabilizados a una distancia d_0 . La derivada de un mínimo vale cero, por tanto, en la curva de la fuerza total la F_T se anula para esta distancia d_0 . Sobre el sistema de los dos átomos no se ejerce ninguna clase de fuerza, y los átomos están quietos.

Si se calienta el sistema (que equivale a suministrar energía), el sistema se sitúa en un nivel de

energía E_1 . Para esta energía hay un intervalo de distancias (entre d'_1 y d''_1) para las cuales los dos átomos son estables. Si se observa la curva de fuerzas entre estas distancias se ve que para una distancia $d'_1 < d_0$ hay una fuerza de atracción, mientras que para $d''_1 > d_0$ la fuerza entre los dos átomos es repulsiva. Lo que sucede es que los dos átomos están vibrando entre estas distancias. Y si se calcula la distancia promedio entre ellos dos, como el pozo de la curva de E_T es de paredes asimétricas, se encuentra una distancia $d_1 > d_0$: es decir, calentando el sistema se dilata.

Si se aumenta la energía del sistema a E_2 , las distancias a las que el sistema es estable están más separadas (los átomos vibran más, la vibración térmica aumenta), y su distancia promedio aumenta también.

Este esquema tan simple da una imagen dinámica del cristal más cercana a la realidad que la de un cristal estático, con los átomos estables (y quietos) en posiciones concretas. La realidad es que los átomos vibran alrededor de las posiciones de equilibrio, y existen unas fuerzas alternantes de repulsión y atracción que lo mantienen vibrando alrededor de una posición concreta.

Si se continua aumentando la energía del sistema, llega un momento en el que la fuerza de atracción que recupera el equilibrio entre los dos átomos no es suficiente, y el sistema ya no retorna al equilibrio. En términos de estructura, esta colapsa (el cristal funde) o se transforma en otra disposición estructural estable en las nuevas condiciones.

Tipos de enlace

Estos apuntes no tienen voluntad de curso de Química, y por tanto, se asume que el lector dispone de unos mínimos conocimientos de esta materia. Por tanto, en este apartado no se pretende explicar los enlaces químicos, sino hacer un muy breve resumen y remarcar sus características importantes para el estudio elemental de la Cristalografía.

Enlace iónico

Tiene lugar entre dos átomos de electronegatividad muy diferente, de manera que es relativamente fácil que el átomo más electronegativo adquiera un electrón del otro, y los dos queden eléctricamente cargados y se pueda considerar una fuerza de atracción electrostática entre los dos iones.

En estas condiciones, la atracción electrostática no es direccional, y por tanto en una estructura cristalina con enlace preferentemente iónico, cada catión se rodea de tantos aniones como sea posible en función de los tamaños relativos de ambos y conservando la neutralidad eléctrica del conjunto.

Enlace covalente

Tiene lugar entre átomos de elevada electronegatividad. Estos átomos no pueden captar un

electrón del otro, pero sí pueden en cambio compartir electrones de orbitales no saturados, especialmente los orbitales p, d o f, de distribución radial en forma lobular y por tanto, con una dirección de máxima probabilidad electrónica.

La compartición de electrones de los orbitales no saturados por solapamiento de este orbital no altera la dirección de los mismos, y por tanto el enlace se establece sobre las direcciones en las cuales se solapan los orbitales de enlace. Por tanto, en las estructuras con enlace predominantemente covalente, el número y la posición de los átomos enlazados con un átomo determinado dependen del número y dirección de los orbitales de enlace.

Obviamente, si el enlace covalente no tiene lugar entre átomos del mismo elemento, la diferencia de electronegatividades dará lugar a enlaces más o menos polares, de tal forma que se puede imaginar una variación continua de enlaces polares desde uno covalente puro hasta uno típicamente iónico.

Enlace metálico

Los elementos que mantienen este tipo de enlace son de electronegatividad baja y similar entre ellos, y se corresponden con los elementos metálicos de la tabla periódica. En este enlace se comparten electrones, como en el enlace covalente, pero en este caso los electrones no quedan confinados en una región entre los dos núcleos, sino que pueden adquirir un abanico continuo de energías y, por tanto, moverse libremente: son los llamados electrones libres.

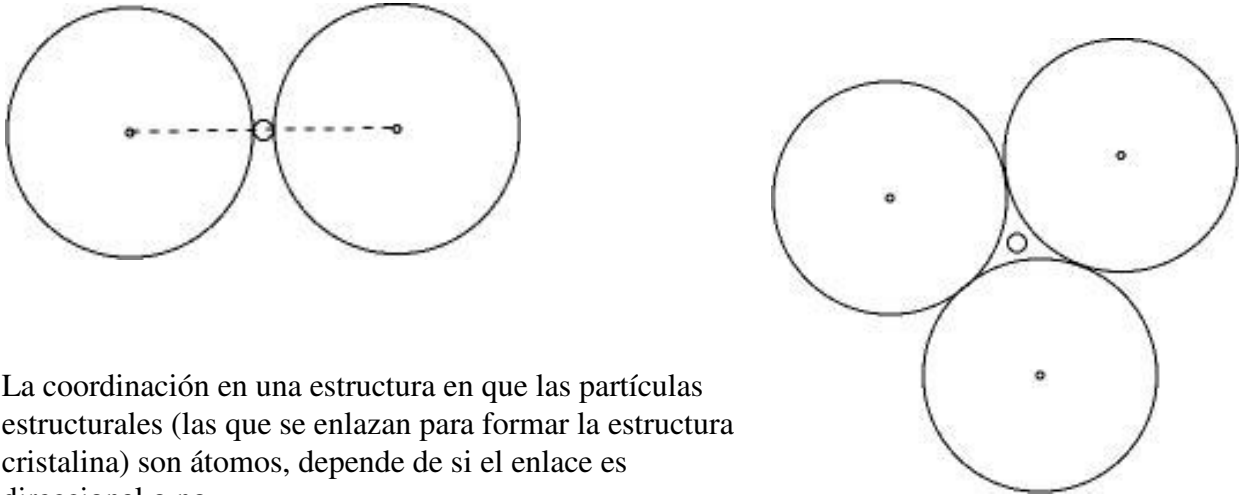
Se puede alcanzar una mejor comprensión del enlace metálico si se imagina que pasa cuando diversos átomos metálicos del mismo elemento, en reposo, se aproximan y interaccionan sus orbitales semillenos. Si dos átomos están separados a una distancia muy grande respecto de sus radios atómicos, las energías de los electrones de sus orbitales son idénticas. Cuando se acercan lo suficiente, tiene lugar una perturbación de las energías de los orbitales y, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, se forman orbitales con energías ligeramente diferentes.

Imaginemos el ejemplo del sodio, de configuración electrónica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$. Cuando están muy cerca un número importante (N) de átomos de Na, se forman N subniveles porque el principio de exclusión de Pauli prevé energías diferentes para los diferentes electrones que los ocupan. Los niveles electrónicos más alejados del núcleo formarán bandas de energía tan cercanas que pueden ser consideradas como una variación continua: este es el concepto de “banda de energía”.

En el sodio, la banda $3s$ está parcialmente llena de electrones, pero aún quedan energías disponibles no ocupadas. Esto quiere decir que los electrones pueden adquirir niveles energéticos superiores a los de reposo de manera prácticamente continua: en este caso esta banda es *de conducción*, ya que permite la libre circulación de los electrones con cambios energéticos muy pequeños respecto del estado de reposo.

Coordinación

Se entiende por *número de coordinación* el número de vecinos inmediatos de un átomo, y por *poliedro de coordinación*, el poliedro resultante de la unión de los centros de los átomos de coordinación. Así, si un átomo está rodeado de tres átomos vecinos formando un triángulo plano, el número de coordinación es tres, y el poliedro (en este caso plano) un triángulo.



La coordinación en una estructura en que las partículas estructurales (las que se enlazan para formar la estructura cristalina) son átomos, depende de si el enlace es direccional o no.

En el caso de los enlaces direccionales (covalente), el número de vecinos de un átomo depende del número de orbitales de enlace, y el poliedro de coordinación, de las direcciones de estos orbitales. Por el contrario, en los casos de los enlaces no direccionales (metálico e iónico), como que la estructura más estable es la más compacta, el número y el poliedro de coordinación depende de los tamaños relativos de los átomos de la estructura: cada catión se rodea de tantos aniones como sea posible en función de sus tamaños relativos.

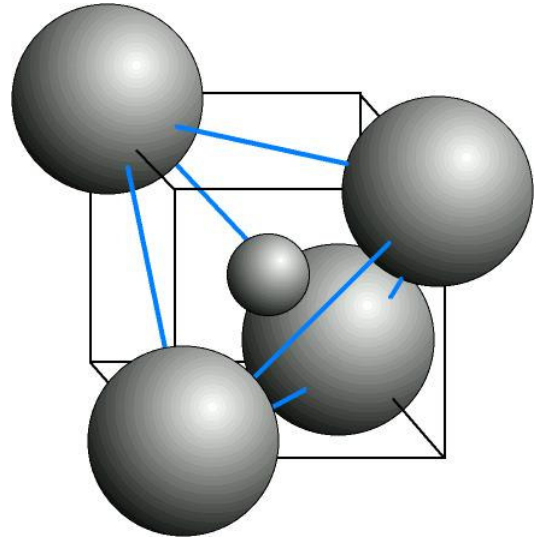
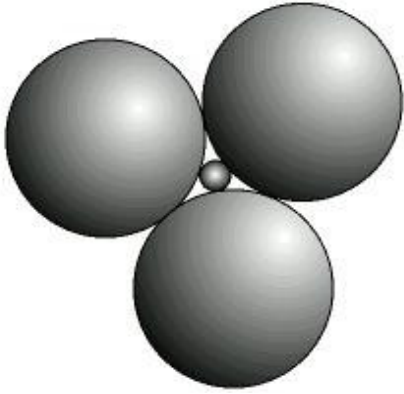
A continuación se hace un análisis de los posibles casos de coordinación en los enlaces NO direccionales:

a) si la diferencia de tamaños es muy grande, alrededor de un catión no hay lugar para tres aniones, y por tanto, solo habrá dos. En este caso la coordinación es lineal, y el número de coordinación dos.

En la figura se muestra este caso en una diagrama esquemático:

La estructura estable es de coordinación lineal porque si fuese una coordinación mayor, por ejemplo 3, el átomo central “bailaría” en el espacio intersticial entre los aniones y la entropía de la disposición estructural a lo mejor sería demasiado grande.

b) para que el catión tenga coordinación 3, debe ser tangente simultáneamente a los tres aniones,



como se muestra en la siguiente figura
 En el esquema de la derecha se puede comprobar que se cumple

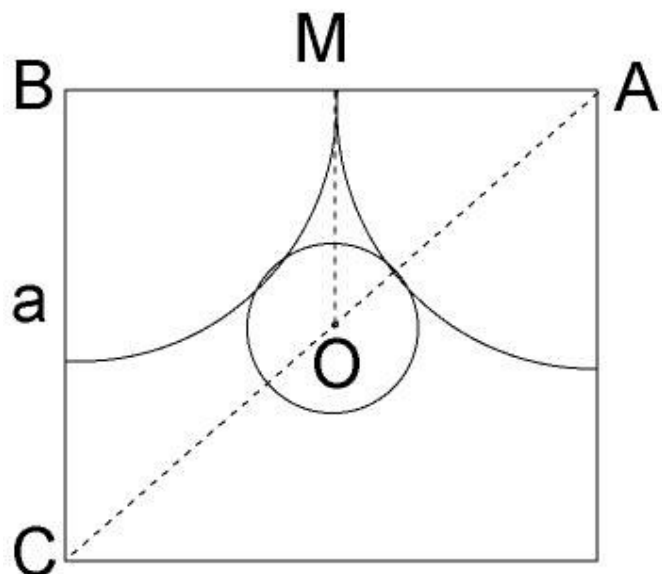
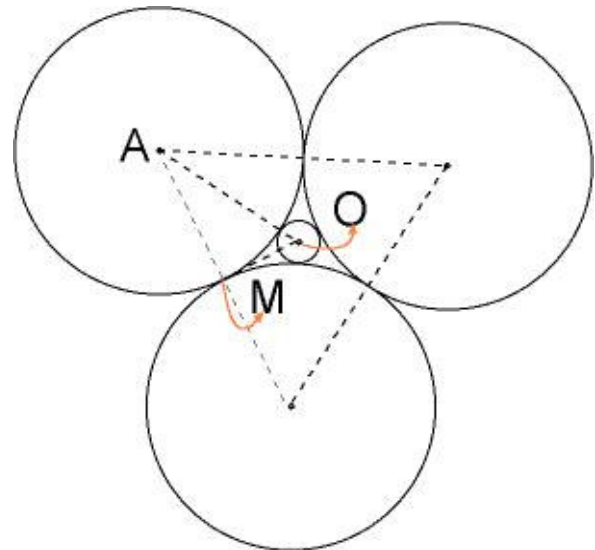
$$\frac{AM}{AO} = \frac{R}{R+r} = \cos 30^\circ$$

donde R y r son los radios del anión y del catión, respectivamente.

De aquí se deduce que $r = 0.155R$.

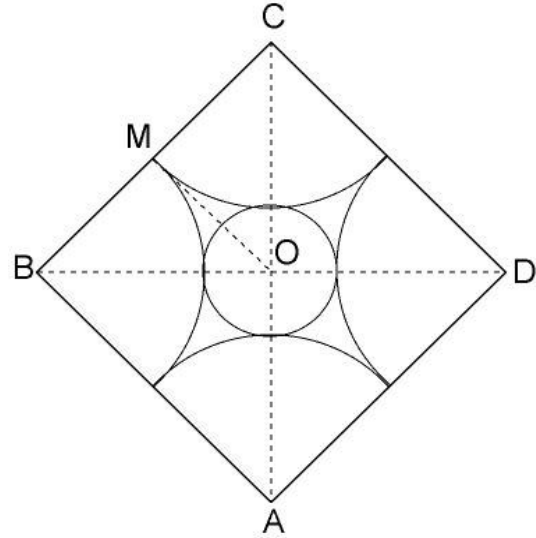
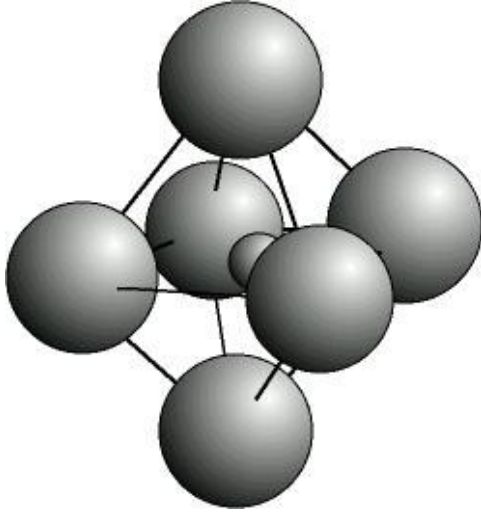
Esta relación es el límite inferior para que tenga lugar la coordinación triangular. Por debajo de este tamaño relativo habrá coordinación lineal, y por encima triangular, por bien que con tamaños ligeramente superiores, los tres aniones no serán tangentes entre ellos, y solo lo serán con el catión.

c) Si el catión es mayor, puede llegar a un tamaño tal que quepan cuatro aniones a su alrededor, y por tanto se alcanza la coordinación cuatro. En estas circunstancias, la disposición que tendría lugar es aquella que mantenga los aniones lo más separados posible para que se minimice la repulsión electrostática entre ellos: esta forma es un tetraedro, de manera



que los centros de los aniones ocupan el vértice de un tetraedro, en el centro del cual está el catión.

Si se hace una sección para un de los planos diagonales del cubo de la figura de la izquierda, se obtiene el esquema de la derecha, en el cual



$$\frac{AM}{AO} = \frac{AB}{AC} = \frac{R}{R+r} = \frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{3}}$$

de donde se deduce que $r = 0.225R$, que representa el límite inferior para la coordinación tetraédrica, y por tanto se puede afirmar que entre las relaciones $0.155R$ y $0.225R$ existirá coordinación triangular, mientras que por encima de $0.225R$ la coordinación será tetraédrica.

d) Para cationes de tamaños relativos respecto de los aniones más grandes puede llegar a darse coordinación octaédrica, es decir seis aniones alrededor del catión, los centros de los cuales dibujan un octaedro de coordinación alrededor del catión central.

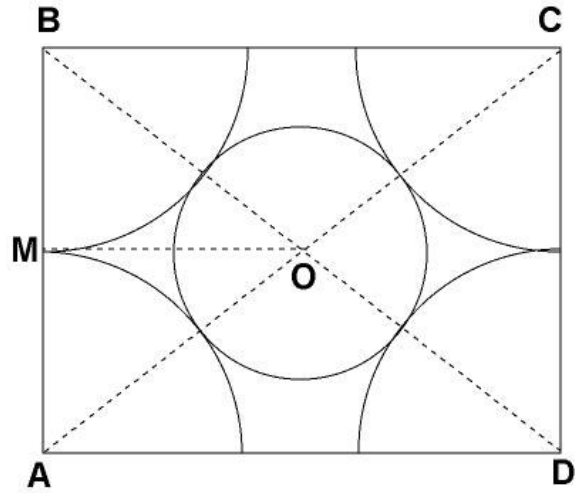
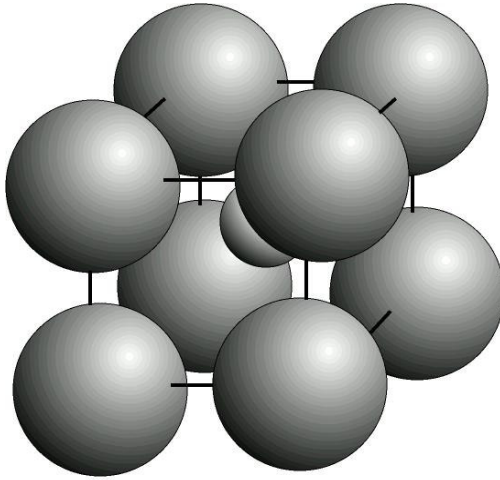
Haciendo una sección que pase por el centro de este octaedro queda un esquema como el de la figura siguiente:

En la cual
$$\frac{BM}{BO} = \frac{BC}{BD}; \quad \frac{R}{R+r} = \frac{a}{a\sqrt{2}}$$

donde a es la resta del octaedro, y de donde se deduce

$$r = 0,414R$$

que es el límite inferior para la coordinación octaédrica, de manera que entre esta relación y la anteriormente determinada habrá coordinación tetraédrica.

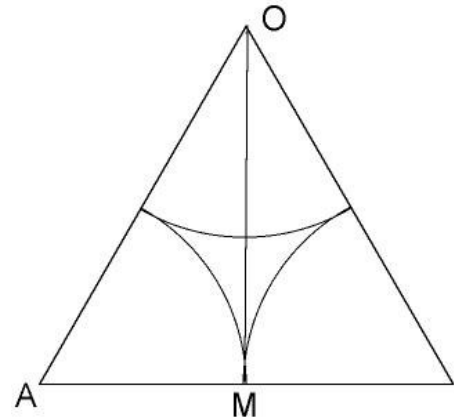


e) La siguiente coordinación posible es cúbica, con número de coordinación 8, como se muestra en la figura, una sección diagonal la cual permite establecer la relación de tamaños de radios necesaria para que se dé esta coordinación

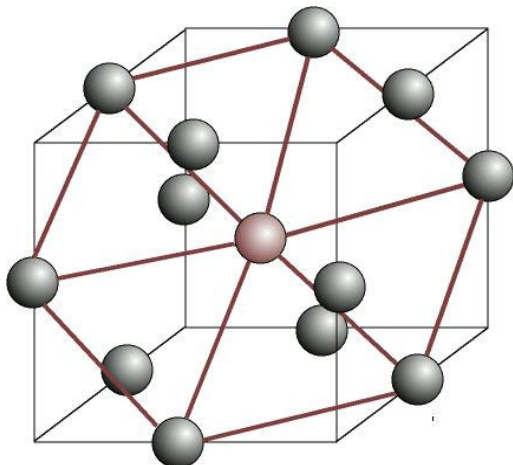
En la figura de la derecha se puede deducir:

$$\frac{AM}{AO} = \frac{AB}{AC}; \quad \frac{R}{R+r} = \frac{a}{a\sqrt{3}}$$

y de aquí $r = 0.732R$



que, como en los otros casos, es el límite inferior para la coordinación cúbica.



f) Si los tamaños de los átomos son iguales, la coordinación que se da es 12, con un poliedro de coordinación, la forma del cual se puede ver en la siguiente figura, en que los átomos que rodean el central ocupan las posiciones de los centros de las aristas de un cubo:

Y considerando uno de los triángulos en que se divide el hexágono dibujado en la figura con líneas marrones:

$$\frac{AM}{AO} = \frac{R}{R+r} = \sin 30^\circ \quad \text{Y como que } \sin 30^\circ = 0.5, \text{ hay que concluir que } r=R$$

Es decir que para que se de coordinación 12 hace falta que todas las esferas a empaquetar sean de la misma medida.