



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA

COLEGIO DE GEOFÍSICA

Tesis de licenciatura

Simetría en cristales

Presentada por

Liliana Yadira Cortés Vázquez

para obtener el título de

Ingeniera Geofísica

Director de Tesis:

M.C. José Onésimo Filadelfo Aguilar Andrade

Agradecimientos

Este es un paso importante en mi vida, el cual no hubiera sido capaz de dar sin la ayuda de mi grande y maravillosa familia, especialmente mis padres, quienes gracias a su paciencia y apoyo esto ha podido ser realizado.

A mi Maestro Filadelfo Aguilar, no sólo en el aula pero también un gran maestro en sus enseñanzas de la vida, gracias a su paciencia, ayuda y apoyo por la realización de este trabajo.

A Don Daniel, encargado del almacén de la facultad de ingeniería, por su valiosa colaboración en el tamizado de nuestras muestras.

A los Doctores Javier Martínez y Gabriel Juárez, responsable y encargado del laboratorio de Difracción de rayos X, en el Instituto de Ciencias, de ésta universidad, por permitirnos utilizar el equipo para el análisis de nuestras muestras.

A todos y cada uno de mis profesores, porque de ellos siempre aprendí algo nuevo cada día.

A mis compañeros y a mis amigos por su amistad todos estos años; a Jannete Reyes, por no dejarme sola en esto, y por ser parte importante en las clases y esta etapa de mi vida. A Guillermo Tlapa, por tus palabras siempre honestas. A Silvia Morales Juárez, por su gran amistad. Arturo Ladino, por tus cursos y las perlas. A mi mejor amiga, Wendy García Jiménez por estar siempre a mi lado. Y a Eliana Vargas por todo.

Índice general

Agradecimientos	I
Lista de figuras	IV
Lista de tablas	VII
Introducción	1
1. Justificación	4
1.1. Antecedentes	5
1.2. Planteamiento del problema	7
1.3. Objetivo	7
1.3.1. Objetivos Particulares	8
1.4. Justificación	8
1.5. Hipótesis	9
2. Fundamentos	10
2.1. Ciencias de la Tierra	11
2.2. Mineralogía	12
2.3. Formación de Rocas y Minerales	14
2.3.1. Ambiente geológico	14

2.4. Cristalografía	17
2.4.1. Estructura Cristalina	18
2.4.2. Hábito cristalino	19
2.5. Aplicaciones	23
3. Simetría	24
3.1. Consideraciones	25
3.2. Simetría de los cristales	26
3.3. Definición de Simetría	27
3.4. Elementos y Operaciones de Simetría	28
3.4.1. Elementos de simetría	28
3.4.2. Traslación	36
3.5. Algunas aplicaciones inmediatas de la simetría	38
3.5.1. Actividad Óptica	38
3.5.2. Polaridad	39
4. Sistemas Cristalinos y su Geometría	40
4.1. Sistemas Cristalinos y su Geometría	41
4.1.1. Los Siete Sistemas Cristalinos	42
4.1.2. Las Catorce Redes de Bravais	44
4.1.3. Notación de Schönflies y Notación Hermann-Mauguin	45
4.1.4. Índices de Miller	48
5. Grupos Puntuales y Grupos Espaciales	49
5.1. Teoría de grupos	50
5.1.1. Principales Propiedades de un Grupo	51
5.2. Grupos Puntuales	52

5.2.1. Grupo Puntual Cúbico	54
5.3. Grupo Espacial	56
5.3.1. Grupo de Laue	61
5.3.2. Función de Patterson	62
6. Proyección Estereográfica	65
6.1. Trigonometría Esférica	66
6.1.1. Trazado de la Proyección por Procedimiento Analítico	68
6.1.2. Elementos de Proyección y Elementos Polares de Goldschmidt	69
6.2. Proyección Estereográfica	71
6.2.1. Red Estereográfica o Plantilla de Wulff	77
6.2.2. Numeración de la Proyección	77
6.3. Proyección Estereográfica Cúbica	78
Resultados	85
Conclusiones	96
Apéndice	98
Bibliografía	107

Índice de figuras

2.1. Modelo de Haüy	21
3.1. Operaciones de simetría aplicados a un triángulo equilátero. (Imagen tomada de Kiral, Eringen. 1990)	29
3.2. Molécula del agua. (Recuperada de http://dornsife.usc.edu/lee-chng/what-we-do/)	30
3.3. Ejemplos de rotaciones que hacen coincidir el motivo con una unidad idéntica para ejes de rotación de orden 1, 2, 3, 4 y 6. Los símbolos en el centro de los círculos representan las ilustraciones gráficas de estos ejes.	31
3.4. Ejemplo de simetría planos de espejo. (Imagen tomada de (Kiral, 1990)	32
3.5. Ejemplo de centro de simetría. (Imagen tomada de Tilley, Richard. 2006)	33
3.6. Patrones producidos por ejes cristalográficos de rotoinversión en proyección esférica. (Imágenes tomadas de (Klein, 2002)	35
3.7. Patrones producidos por ejes cristalográficos de rotoflexión (Imágenes tomadas de Allen, S. y Thomas E. 1998)	36
3.8. (a) eje 2_1 a b; (b) eje 3_1 paralelo a c; (c) eje 3_2 paralelo a c. (Fig.4-1 Sands. D. 1975)	38

5.1. Puntos equivalentes generados por las operaciones de simetría 4 y 4_2 respectivamente.	58
5.2. Estructura del PdS proyectada sobre (001) el grupo espacial es $P4_2/m$	61
5.3. (a) Dos celdas unidad de una estructura que contiene cuatro átomos. En (b) se muestra el Mapa vector de la estructura de (a)	64
6.1. Latitudes y Longitudes	66
6.2. Perspectiva Cónica de las Proyecciones Cristalográficas	67
6.3. Trazado de la Proyección Analíticamente	68
6.4. Proyecciones de Goldschmidt	69
6.5. Elementos de Proyección	70
6.6. Relación de Proyección Esférica y Estereográfica. (Por Wahlstrom. 1951)	72
6.7. Proyección estereográfica de las normales en las caras del cristal (figura reproducida de Fig. 1.9 en Introduction to conventional Transmission Electron Microscopy. De Graef, M. 2003)	73
6.8. Proyección Estereográfica Autógona	74
6.9. Proyección de un Círculo de la Esfera	75
6.10. Las curvas de zona son arcos de círculo	76
6.11. Red de Wulff a 5 cm. (Tomada de figura 6.9, Klein, C. 2002)	77
6.12. Proyección de un poliedro	78
6.13. La localización de los ejes de simetría en 432 respecto a un esquema similar a un cubo. (Tomada de fig 5.15 Klein, C. 2003).	79

6.14. Proyección estereográfica de las familias de direcciones $\langle 100 \rangle$ (a,b), $\langle 110 \rangle$, (c,d) y $\langle 111 \rangle$ (e,f). (g) muestra las zonas más importantes de la proyección [001]. En (h) las tres proyecciones están sobrepuestas en una sola. (Imagen tomada de Fig. 7.9. De Graef, M. 2007)	82
6.15. Proyección estereográfica cúbica.	83
6.16. Proyección estereográfica de los diferentes grupos puntuales del sistema cristalino cúbico.	84
6.17. Muestra en vidrio del mineral Plata (Ag)	87
6.18. Vista en microscopio petrográfico cristales de Plata	87
6.19. Muestra preparada de Fluorita (CaF ₂)	92
6.20. Vista en microscopio petrográfico cristales de Fluorita	92
21. Difracción de rayos X de las hileras de átomos o moléculas	99
22. Celda unidad de la estructura CaF ₂	100

Índice de tablas

4.1. Los Siete Sistemas Cristalinos y sus Ejes Cristalográficos	43
4.2. Los Siete Sistemas Cristalinos y las Catorce Redes de Bravais	47
5.1. Ejemplo tabla de multiplicación	51
5.2. Grupos de Punto Cristalográficos	54
5.3. Posiciones equivalentes del Grupo Espacial $P4_2/m$	59

Introducción

Las ciencias de la Tierra cuenta con un área muy amplia de investigación. Por lo que se ha considerado dividirla en varias subdisciplinas que se encargan del estudio de diferentes temas particulares pero relacionados entre si, pero que requieren un grado de especialización para así poder comprender los procesos globales de esta importante ciencia de la cual se ha encargado el hombre de estudiar.

Una de estas ramas es precisamente la Cristalografía, que en sus inicios formó parte de la mineralogía. Se utilizó para explicar la constancia de los ángulos interfaciales de los minerales, el desarrollo del poliedro, su propiedades fundamentales, entre otras.

Para poder entender los arreglos periódicos que son en tres dimensiones, se hace uso del formalismo matemático. Así podemos considerar este espacio, en función de un sistema coordenado tridimensional, donde se designan las direcciones de este sistema mediante los ejes x , y , z . Debido a este arreglo periódico, se considera que los cristales crecen a lo largo de estas direcciones, por lo que podremos encontrar cristales que poseen simetría respecto a alguno de estos ejes.

La simetría que poseen los cristales es una propiedad fundamental, conocida desde antes de los albores de la Cristalografía. Podemos encontrar dentro de los elementos de simetría, uno de los más simple, que es la rotación del cristal, pues este mantiene su forma sin ninguna alteración al ser rotado 360° . Otra de las ope-

raciones de simetría es la traslación (de la celda unitaria), la cual le da la forma característica al cristal.

Existen otras operaciones de simetría que se definirán a lo largo de este trabajo de investigación, y también se plantearán algunos ejemplos de las aplicaciones de las operaciones realizables con los elementos de simetría mismos, para algunos minerales en sus formas cristalinas.

El capítulo uno trata sobre la justificación de este trabajo de tesis, los antecedentes sobre trabajos anteriormente realizados, así como los objetivos que se intentan alcanzar y la hipótesis central sobre la que nos guiaremos en todo este proceso.

En el capítulo dos, abordamos los antecedentes generales tanto mineralógicos como cristalográficos que nos dan las bases que se encuentran presentes en la formación de un mineral.

El capítulo tres está relacionado con la descripción de los elementos de simetría así como de las operaciones realizables entre estos. Se introduce la notación empleada para identificar los elementos y las operaciones de simetría.

En el capítulo cuatro se discute y se define el concepto de estructura cristalina, así como los siete sistemas cristalinos en los que se ha subdividido al reino mineral (y donde los cristales sintéticos también forman parte), las 14 Redes de Bravais, y las notaciones empleadas para designar las simetrías en estos sistemas cristalinos. Estas notaciones son; la Notación de Schönflies, es la notación cristalográfica empleada en Espectroscopía y por los físicos. Y la Notación Internacional o Notación Hermann-Maugin empleada por los cristalógrafos.

El capítulo cinco, nos introduce en el concepto matemático de un Grupo, explicando la Teoría de Grupos que se utiliza en el cálculo de las operaciones de simetría para designar los correspondientes Grupos Puntuales y los Grupos Espaciales. La

importancia de estos grupos radica en su agrupamiento según la estructura cristalina y sus propiedades de simetría. Así también se introduce el Grupo de Laue, su importancia está en la descripción del patrón de difracción en muestras de minerales, a las cuales se les aplicó la técnica de Difracción de rayos X. Estas pruebas fueron realizadas en el Departamento de Dispositivos Semiconductores perteneciente al ICUAP en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

En el capítulo seis tocamos el tema conocido como Proyección Estereográfica, la cual es de utilidad para la representación en 2 Dimensiones de los cristales, y ayudara en la descripción geométrica del concepto de dirección que se asocia a los ejes del cristal, o bien, la de los planos cristalográficos, la cual es de ayuda para poder visualizar con mayor claridad el espacio interplanar en las diferentes estructuras cristalinas. Ejemplificamos los pasos generales a seguir para realizar la proyección estereográfica de la estructura cúbica.

El Grupo de Laue es un método que ayuda a determinar el tamaño y la forma de la celda unitaria , lo cual permitirá saber si hay presencia o ausencia de reflexiones producidas por la difracción en el cristal. Así también se define la función de Patterson, que es proporcional al cuadrado de la intensidad. Esta función se encuentra relacionada con la densidad electrónica y así poder conocer las posiciones de los átomos en la celda unitaria del sólido cristalino.

Capítulo 1

Justificación

1.1. Antecedentes

Desde principios del siglo XVII la Cristalografía fue una herramienta desarrollada para estudiar aspectos relacionados con las propiedades físicas de los minerales, dentro del campo en desarrollo de la mineralogía en el siglo XVII. Pero estas propiedades de la materia contaban con otra propiedad intrínseca de la misma, conocida como la simetría, que es una propiedad fundamental en la naturaleza.

Menciona (Fabregat, 1971) lo siguiente,

Ya desde los primeros investigadores se tuvo el acierto de introducir en el estudio de la materia cristalina el concepto de simetría, que no solo domina el aspecto externo, sino también su constitución interna y como consecuencia sus propiedades físicas.

A principios del siglo pasado sufrió una explosión de desarrollo científico, llegando a considerarse ya como una ciencia muy independiente. Las ramas que estudia, abarcan la teoría de grupos de simetría que influye principalmente en la estructura atómica de los cristales. Así como también permite conocer la estructura real y la formación de un cristal en menor grado de influencia. De igual forma tiene gran influencia en los métodos de difracción, y en la física del estado sólido, entre otros.

La introducción a nuestro país del estudio de los cristales por el método entonces recién conocido, la Difracción de rayos X, estuvo comandada por tres científicos mexicanos; el primer contacto con esta nueva técnica de estudio la tuvo Carlos Graef Fernández, a la par continuaron esta labor científica, Octavio Cano Corona y Francisco José Fabregat Guinchard.

La contribución principal al estudio de los sólidos en el México colonial fue el descubrimiento del elemento químico número 23, en el año de 1800, por Manuel

Andrés del Río (España 1764-México 1849). Arturo Arnaiz y Freg publicó en 1948 los detalles de este descubrimiento.

En la Universidad de San Luis Potosí, el Dr. Miguel Angel Vidal Borbolla y sus colaboradores, en el Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, experimentan en el único laboratorio mexicano de Difracción de rayos X de alta resolución. Esta técnica resuelve variaciones relativas muy pequeñas (10^{-4}) en los parámetros cristalinos por lo que es idónea para estudiar ligeros desajustes de red, como los causados por fenómenos de difusión o implantación. En particular, han estudiado el origen físico de los esfuerzos mecánicos presentes en heteroestructuras de selenuro de zinc y arsenuro de galio.

En Puebla, los Drs. María Eugenia Mendoza Álvarez y Cristóbal Tabares Muñoz, en colaboración con otros investigadores del Instituto de Física de la Benemérita Universidad, sintetizaron soluciones sólidas con cobre que son isoestructurales al óxido de bismuto y titanio ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), y determinaron, por Difracción de rayos X, sus estructuras cristalinas. Previamente, la morfología de estas soluciones se caracterizó por microscopía óptica de polarización. La relevancia de estos estudios estructurales radica en que el óxido de bismuto y titanio, además de ser ferroeléctrico, puede producirse como un material cristalino bidimensional, por lo que es idóneo para fabricar dispositivos piezoeléctricos, electro ópticos y de memoria.

En la Universidad de Guadalajara, el Dr. Guillermo Castellanos Guzmán, del Centro de Investigación en Materiales, junto con la Universidad de Colima y la de Kiel en Alemania, descubrió, bajo el microscopio electrónico de transmisión, la existencia de dominios cristalinos, llamados “antifase”, en un miembro de la familia de las boracitas. La boracita es un mineral ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) que se presenta embebido en forma monocristalina en depósitos sedimentarios de anhidrita, yeso y halita, con propiedades fuertemente piezoeléctricas y piroeléctricas. El compuesto estudiado

($Mg_3B_7O_{13}Cl$) sufre transiciones de fase de una estructura cúbica a una estructura ortorrómbica, de propiedades ferroeléctricas y ferroelásticas. Se constató que los dominios antifase tienen fronteras planas paralelas a los planos cristalográficos (001). El descubrimiento de los dominios antifase en este compuesto pudiera indicar la existencia de una fase intermedia entre la cúbica y la ortorrómbica.

1.2. Planteamiento del problema

El estudio de la estructura atómica se ha extendido a cristales extremadamente complicados que contienen cientos y miles de átomos en la celda unidad.

Se desarrollará de manera descriptiva una de las propiedades más amplias dentro de la ciencias cristalográfica, la simetría. Se expondrá su aplicación principalmente a minerales con arreglo molecular cúbico, tales como, la Fluorita (CaF_2) y la Plata (Ag). Se explicará su configuración geométrica, aplicando la representación en dos dimensiones de este tipo de estructuras mediante la proyección estereográfica, que es parte de la conocida Cristalografía Geométrica, de la cual se ha desprendido el amplio campo de estudio que ahora se conoce, aplicado a ciencia de materiales.

1.3. Objetivo

Dotar al estudiante con las herramientas teóricas y prácticas para el consecuente desarrollo y aplicación de los conocimientos adquiridos en las áreas afines estudiadas durante la licenciatura, así como la introducción a las ciencias Cristalográficas.

1.3.1. Objetivos Particulares

- Exponer los fundamentos de la Teoría de la simetría, disciplina perfeccionada en el seno de la Cristalografía, para la comprensión de los sistemas cristalinos, especialmente el sistema cristalino cúbico, así como algunas de sus aplicaciones.
- Emplear la proyección estereográfica para representar las operaciones de simetría presentes en las redes cristalinas del sistema cúbico, así como la representación de la familia de planos con que cuenta este sistema, esto en perspectiva bidimensional.
- Aplicar los conocimientos teóricos y realizar la interpretación de la correspondiente simetría presente en las muestras de polvo de mineral analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X.

1.4. Justificación

El principal interés de este trabajo de tesis es la explicación del estado sólido en los materiales, ya que se presenta a nivel microscópico los tipos de estructuras geométricas que se pueden describir mediante el empleo de técnicas físicas, matemáticas y químicas para dar una representación de los constituyentes en las rocas. A estos constituyentes, principalmente minerales, se les asocia su estructura y propiedades, los cuales son de alto interés intelectual.

El conocimiento de la simetría de un sistema cristalino es posible mediante la comprobación de las técnicas modernas, como la Difracción de rayos X.

Como se sabe la mineralogía es una de las ramas de la geología, que tiene aplicaciones directas en el uso del material donde se encuentra, el cual es de interés,

principalmente económico, ya que, si se conocen los porcentajes en un depósito, se puede planear una mejor explotación de los recursos. Esto se relaciona de igual forma con el volumen del material, la calidad y cantidad explotable.

Otra aplicación de importancia, es el permitir desarrollar algunas aplicaciones geofísicas para conocer, por ejemplo, una estimación de volumen y tipo de minerales asociados. Conociendo estas aplicaciones, el uso de técnicas específicas es relevante para un análisis detallado de la estructura de ciertos arreglos cristalográficos como lo menciona (Sands, 1993),

Muchas de las contribuciones más tempranas a la Cristalografía fueron basadas en observaciones de las formas, y el estudio de la morfología sigue siendo importante para reconocer e identificar especímenes.

1.5. Hipótesis

Analizaremos las propiedades de la simetría y la proyección estereográfica de las estructuras en especial la cúbica. Al conocer estas propiedades se pueden relacionar con los patrones de difracción de rayos X, aplicados a algunas muestras de mineral.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Ciencias de la Tierra

El estudio del planeta puede ser entendido mediante las **Ciencias de la Tierra**. Su campo es tan amplio y abarca tantos procesos, que estudiarlos como un todo general es realmente complejo, ya que los procesos que intervienen en el planeta Tierra son varios, no solo geológicos, pero también se encuentran las que el ser humano ha denominado ciencias naturales, y la relación tan cercana que guardan estas con cada subdisciplina de este amplio campo de investigación.

Una de las principales disciplinas de las ciencias de la Tierra y la que, quizá, se relaciona de una forma más íntima con otras ramas de esta, son las ciencias minerales, mejor conocida como **Mineralogía**.

Los minerales son producto de varios procesos que ocurren en un amplio rango de temperaturas y presiones, y son el material principal para entender el origen y la evolución del planeta Tierra y también poder entender otros planetas.

El estudio de los minerales ha proporcionado una visión diferente en varias aplicaciones de las Ciencias de la Tierra. Por ejemplo en *Geofísica*, que es el estudio de la física y dinámica de la Tierra, quienes en conjunción con los mineralogistas, han explorado el comportamiento mineral en ambientes extremos de altas presiones e importantes condiciones de temperatura producidas experimentalmente, y así proporcionar nuevo conocimiento de la composición mineralógica del manto y núcleo terrestre.

Por lo tanto, la mineralogía se ha podido dividir en cinco principales subdisciplinas: la *Cristalografía*, que a estas fechas se ha vuelto una rama ya muy independiente de la mineralogía, y a la vez muy amplia abarcando nuevos campos de estudio. Esta subdisciplina se relaciona de manera directa con otros campos de la ciencia como la física y la química, y estrechamente vinculada a dos subdisciplinas más

de la mineralogía, que son, la *mineralogía descriptiva* y la *química cristalina*. Esta última, colabora directamente con la *clasificación mineral*. Dentro de la categoría de colaboración en la mineralogía se menciona, la *ocurrencia geológica (Paragénesis)*. De ésta depende el tipo de mineral que se desarrollará, debido a la presencia de fluidos y volátiles que tienen una constitución definida, las condiciones bajo las cuales crecerá y su asociación con el medio geológico. (Klein, 2002)

Esto sirve como preámbulo para ubicar al lector en tiempo sobre lo que se intenta describir en este trabajo de tesis, el cual tiene por hipótesis principal el *Análisis de las propiedades de la simetría y la proyección estereográfica de las estructuras cristalinas, principalmente la cúbica*. Al conocer estas propiedades se pueden relacionar con los patrones de difracción de rayos X, aplicados a algunas muestras de mineral.

No es materia del presente trabajo entrar en los bastos y rigurosos detalles que sugiere el análisis de la formación de un mineral, así como sus asociaciones y el análisis tan complejo de este proceso de formación. Pero algunos autores mencionan que esto debe ser estudiado como un conjunto donde la simetría tiene cabida por ser parte fundamental durante la cristalización. En estas páginas esperamos dar una idea general de lo que ocurre en particular al analizar la simetría de la estructura cristalina cúbica.

2.2. Mineralogía

Es de importancia mencionar las grandes contribuciones que se hicieron a las ciencias mineralógicas, por diferentes personalidades desde mediados del siglo XVI, utilizando diferentes técnicas, y aunque los minerales han sido empleados desde tiempos antiquísimos por el hombre primitivo para generar herramientas de caza,

y el uso que se le dio para la combustión, así también fueron estudiados por los griegos, quienes dieron sus primeras impresiones razonadas sobre su composición.

Pero si fuese preciso señalar un momento para el nacimiento de la mineralogía como ciencia, sería en 1556 con la publicación del libro *De Re Metallica*, escrito por el médico alemán Georg Bauer, cuyo nombre en latín es traducido como Georgius Agricola. Este escrito detalla la práctica de la minería en ese tiempo, además de una recopilación de varias clases de minerales.

Con el desarrollo de la Cristalografía a partir del año de 1669, el campo de la mineralogía abarca ahora un área muy amplia de estudio que incluye *Rayos X, Electrones y Difracción de Neutrones por Minerales, Síntesis de Minerales, Física de Cristales, Evaluación de la Estabilidad Termodinámica de Minerales, Petrografía, Petrología, Petrología Experimental y Aspectos de Metalurgia y Cerámica*.

En 1850 von Groth, es el primero que adopta sistemas químicos de clasificación, agrupando los minerales en diez clases. Esta clasificación se han ido modificando hasta llegar a la más utilizada hoy: la de Nickel-Strunz, que divide los minerales en diez clases atendiendo a criterios cristalocquímicos y estructurales.

1. Elementos nativos
2. Sulfuros y sulfosales
3. Haluros
4. Óxidos e hidróxidos
5. Nitratos, carbonatos
6. Boratos
7. Sulfatos, cromatos, molibdatos y wolframatos

8. Fosfatos, arseniatos y vanadatos

9. Silicatos

10. Sustancias orgánicas

(Tarbuck, 2005)

2.3. Formación de Rocas y Minerales

Un mineral está constituido en su estructura primaria fundamental por átomos, iones o moléculas. Su interacción en el ambiente geológico puede ser vista como un “dar y quitar” energía que resulta local y episódicamente en la creación de sólidos cristalinos, que permanecen intactos en varios lugares el tiempo suficiente para ser reconocidos y clasificados como minerales. (Hibbard, 2002)

Al considerar el origen y aparición de los primeros minerales se debe hacer mención a la litosfera, aunque la atmósfera, hidrósfera y biósfera estén relacionadas de forma secundaria con la formación de minerales.

Los procesos de “formación mineral” y de “pulverización mineral” en un rango que abarca desde instantáneos tales como: impactos meteóricos, fallamiento sísmico, erupciones piroclásticas; a casi imperceptiblemente lentos: climáticos, por diagénesis, o metamorfismo regional, ocurren en un ambiente dinámico, tanto químico como físico. (Hibbard, 2002)

2.3.1. Ambiente geológico

Como ya mencionamos, los minerales se forman en el interior de la Tierra, esto es, en la corteza y el manto pero también cerca de la superficie, por medio de diversos procesos geológicos los cuales pueden ser *ígneos*, *sedimentarios*, *procesos de*

meteorización y metamórficos. El origen de un mineral, es consecuencia directa de estos procesos relacionados entre sí a lo largo del tiempo geológico.

Los minerales formados por procesos *ígneos* sufren el enfriamiento y la solidificación de roca fundida conocida como magma, que alcanza temperaturas generalmente entre los 650 y 1200°C. Estas temperaturas son consideradas a profundidades variables.

Los **magmas** son material completa o parcialmente fundidos, que al enfriarse se solidifican y forman una roca ígnea. La mayoría de los magmas constan de tres partes: un componente líquido, un componente sólido y una fase gaseosa. (Tarbuck, 2005)

Conforme baja la temperatura del magma, los átomos o iones que lo componen dejan de tener la movilidad por las altas temperaturas y desaceleran este movimiento por la pérdida de energía que experimentan y así comienzan a ordenarse en estructuras cristalinas. Este proceso es conocido como **cristalización** y es lo que genera minerales que aun se encuentran en el fundido magmático remanente.

Algunos de los factores que influyen en la formación de este tipo de minerales son: la composición química, la temperatura de cristalización, la presión a la que se encuentra el magma y la velocidad de enfriamiento que sufre este.

Aunque esto se encuentra muy alejado de lo que realmente sucede en la cristalización de un magma, debido a que es un proceso mucho más complejo que esta simple explicación, se menciona como introducción para saber el proceso de formación de estructuras cristalinas, y así describir los elementos de simetría que es una propiedad fundamental de estos sólidos cristalinos y que, también es generada desde el momento de la cristalización del fluido o gas.

Los minerales de origen *meteórico* se forman por cristalización en condiciones superficiales, mediante reacciones químicas de estos con los agentes existentes en

la superficie terrestre, como son el agua y los gases. Los procesos de meteorización se pueden clasificar en: *procesos mecánicos* y *procesos químicos*, a su vez la meteorización mecánica se divide en cuatro procesos físicos importantes que producen la fragmentación de la roca: fragmentación por hielo, descompresión, fragmentación por expansión térmica y actividad biológica. Mientras la meteorización química se entiende como los complejos procesos que descomponen los constituyentes de las rocas y las estructuras internas de los minerales, convirtiendo estos constituyentes en minerales nuevos o minerales liberados en el ambiente periférico. (Tarbuck, 2005)

Los *minerales sedimentarios* se forman por la deposición de los fragmentos y la descomposición de minerales de otras rocas formando nuevos minerales, por evaporación de agua, así como también por los procesos de meteorización mecánica y química antes mencionados. Un ejemplo es la roca caliza, que esta fundamentalmente compuesta del mineral calcita (CaCO_3). Este mineral puede ser formado por procesos inorgánicos o procesos bioquímicos, en el correspondiente ambiente deposicional, que es como se le denomina al lugar donde ocurren estos procesos.

Los minerales *metamórficos* se producen como consecuencia de cambios en estado sólido los cuales son reacciones y recristalizaciones en el seno de una roca preexistente. Estos procesos provocan cambio de forma, cambios en la mineralogía y muy a menudo cambio en la composición química de las rocas preexistentes. El cambio sucede cuando estas rocas son sometidas a un ambiente tanto físico como químico diferente al que estuvo presente durante el proceso de su formación. Así la composición original mineral de esta roca determinará el grado en que cada agente de metamorfismo provocará estos cambios.

Como en las rocas sedimentarias existen *ambientes deposicionales*, en las rocas metamórficas a los diferentes grados de metamorfismo se les conoce como tipos de metamorfismo. Estos pueden ser: *metamorfismo de contacto o térmico*, *metamorfis-*

mo hidrotermal y metamorfismo regional.

Estos procesos de formación mineral, por sí mismos abarcan amplios campos de investigación y han sido tema central de discusiones que requieren una investigación formal y detallada, y que lamentablemente no son el rol central de este trabajo de tesis, el cual tiene por hipótesis central, el **análisis de las propiedades de la simetría y la proyección estereográfica de las estructuras en especial la cúbica. Al conocer estas propiedades se pueden relacionar con los patrones de difracción de rayos X, aplicados a algunas muestras de mineral.** Sin embargo no deben despreciarse de ninguna manera los procesos principales que intervienen en la formación de estos minerales que analizaremos más adelante en este trabajo.

2.4. Cristalografía

Desde sus inicios la Cristalografía fue una parte fundamental de la mineralogía, cuyo más perfectos objetos de investigación eran los cristales minerales. Posteriormente, tuvo una asociación mas estrecha con la química, debido a que se volvía evidente que el hábito cristalino dependía directamente de la composición del cristal, y que, esta composición solo puede ser explicada sobre la base de los conceptos atómico-molecular.

En el año 1669, Nicolás Steno contribuyó de manera notoria en el desarrollo de la **Cristalografía** con su estudio en cristales de cuarzo (SiO_2). Observó que el ángulo entre la intersección de las caras de los cristales eran constantes, sin importar su tamaño o constitución. En la segunda mitad del siglo XVIII Romé de L'Isle realizó de igual manera mediciones angulares en diferentes cristales que dieron confirmación al trabajo de Steno y así formuló la **ley de la constancia del ángulo interfacial**.

En la última parte del siglo XIX, Ferodov, Schönflies y Barlow, desarrollaron su

trabajo de forma independiente pero casi al mismo tiempo, sobre las teorías para la simetría y la ordenación en el interior de los cristales que fueron los fundamentos para el trabajo que se desplegó después en Cristalografía de Rayos X.

En 1912 Max von Laue, dio indicaciones a Frederich y Knipping para que realizaran un experimento; demostraron que los cristales podían difractar los Rayos X. De esta forma se probó por primera vez la distribución ordenada y regular de los átomos en un material cristalino. Su método se utilizó para determinar los ángulos axiales, simetría y orientación en cristales simples, pero principalmente en el estudio de texturas.

Los métodos de difracción son los únicos capaces de dar una visión directa y detallada del orden de los agregados atómicos que conforman una estructura cristalina.

2.4.1. Estructura Cristalina

Las sustancias cristalinas están caracterizadas por una perfecta (o casi perfecta) *periodicidad* en el espacio tridimensional de la estructura atómica. Por lo tanto, esta estructura tiene bajo las condiciones de formación adecuadas, la forma de un *poliedro*.

Esta regularidad de la estructura es una imagen conceptual muy simple de un cristal y simplifica la labor de entender y calcular sus propiedades físicas. Por esta razón los sólidos cristalinos son mejor entendidos físicamente que los sólidos amorfos y que los líquidos.

Conocer el funcionamiento de la estructura cristalina de los minerales es importante ya que de esta podemos conocer sus propiedades físicas tales como el clivaje, la dureza, su punto de fusión, la densidad así como también sus índices de

difracción y los patrones de difracción de rayos X.

La estructura cristalina puede ser determinada mediante la relación entre varias de las propiedades fundamentales de los cristales tales como, la simetría externa del mineral, los efectos de la difracción de radiación X aplicada al cristal, la densidad y por supuesto su composición química. Esta determinación de la estructura proporciona el conocimiento sobre el arreglo geométrico de los átomos en la *celda unitaria*, los enlaces químicos que permiten la unión entre estos átomos y como están coordinados entre ellos. La celda unitaria esta caracterizada por su configuración geométrica y por su composición química. Esta, también forma parte de un concepto geométrico idealizado en diagramas tridimensionales conocido como *red espacial* y puede ser racionalizado en función del apilamiento de poliedros de coordinación (átomos).

El tamaño y la forma de este ente geométrico se describe mediante el uso de ejes cristalográficos, de los cuales se consideran el ángulo entre ellos y la longitud. Existen siete arreglos fundamentales de estos ejes que definen y dan forma a los sistemas cristalinos.

2.4.2. Hábito cristalino

Además de las propiedades internas de *homogeneidad* y *anisotropía* una sustancia cristalina posee una propiedad más que es macroscópica. En el transcurso de su crecimiento, bajo condiciones de equilibrio, los cristales adquieren una forma natural de poliedro con superficies (o caras) planas.

Considerando esta propiedad macroscópica - no entraremos en detalle acerca de la sustancia cristalina lo cual llevaría a abordar temas variados que no se presentan en este trabajo de investigación - se discutirá en esta sección sobre el individuo

cristalino, un cuerpo finito construido de esta sustancia.

Se distingue que las caras poliedrales de cristales individuales satisfacen los requerimientos de homogeneidad, anisotropía y simetría pero no son determinados completamente por estos principios. Como ya hemos mencionado la formación de caras también es la manifestación de la estructura regular inter-atómica de la materia cristalina.

Debido a esta manifestación, la primera ley que mencionamos en el preámbulo de esta sección, también es conocida como la ley del hábito cristalino o **ley de constancia del ángulo**. El ángulo entre caras correspondientes de cristales de una sustancia dada es constante y característico de estos cristales.

En 1784 el cristalógrafo francés Abbé Rene-Just Haüy dedujo la segunda ley principal del hábito cristalino, la **ley de parámetros racionales**, la cual establece que, ciertas aristas de un cristal son escogidas por sus tres ejes coordenados de acuerdo a ciertas reglas.

Para deducir esta segunda ley del hábito cristalino Haüy construyó modelos de cristales apilando bloques rectangulares de tal forma que el ensamblaje de estos se asemejara al aspecto externo (o **forma**) de los cristales macroscópicos.

Haüy fue capaz de construir varias formas diferentes, asumiendo la existencia de solo un aspecto o forma, haciendo esto explicó una gran variedad de formas cristalinas observadas en la naturaleza.

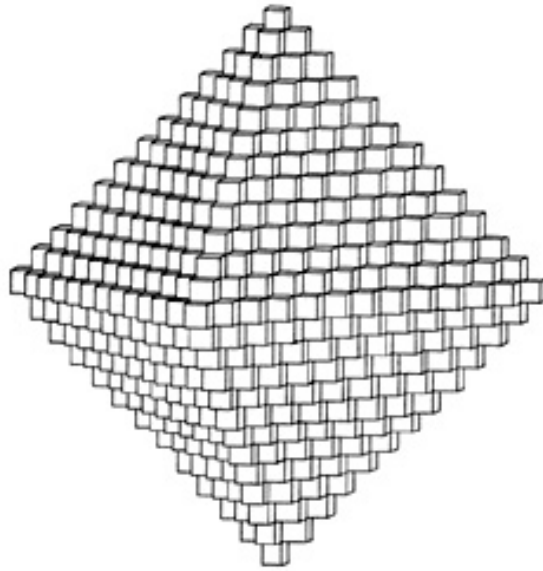


Figura 2.1: Modelo de Haüy

Así se dedujo que existen siete combinaciones fundamentales de vectores base tomando como bloque modelo el realizado por Haüy. Estas siete combinaciones son conocidos como los **siete sistemas cristalinos**.

Estos ejes en la mayoría de los casos son fijados por su simetría y coinciden de igual forma con los ejes de simetría o con las normales de los planos de simetría.

Por lo tanto, la palabra «**cristal**» siempre se asocia con la imagen de un poliedro de una forma u otra. Sin embargo, las sustancias cristalinas, se caracterizan no sólo por la capacidad de dar una formación determinada. La particularidad principal de los cuerpos cristalinos es su anisotropía, o las propiedades vectoriales, la dependencia entre una serie de propiedades (resistencia a la rotura, conductividad térmica, compresibilidad, entre otras) y de la dirección en el cristal.

A qué se le llama mineral

Los geólogos definen a los **minerales** como cualquier sólido inorgánico natural que posea una estructura interna ordenada (periodicidad atómica) y una composición química definida (pero generalmente no fija). Por lo tanto, para que se considere mineral a cualquier material terrestre, debe presentar las siguientes características:

1. Debe aparecer de **forma natural**
2. Debe ser **inorgánico**
3. Debe ser un **sólido**
4. Debe poseer una **estructura interna ordenada**, esto es, que sus átomos deben estar dispuestos según un modelo definido.
5. Debe tener una **composición química definida**, que puede variar dentro de ciertos límites.

([Tarbuck, 2005](#))

Los minerales, con pocas excepciones, poseen la distribución interna ordenada característica de los sólidos cristalinos. Cuando las condiciones son favorables pueden estar limitados por caras planas y pulidas, y adquirir formas geométricas según un *sistema cristalino* conocidos como cristales.

Qué se define como cristal

Se define como **cristal** a la forma poliédrica regular que está limitada por caras lisas, y que adquiere un compuesto químico bajo la influencia de sus fuerzas interatómicas, cuando pasa en condiciones apropiadas, del estado líquido o gaseoso al

estado sólido. Esto quiere decir, que para que pueda ser considerado como cristal debe tener dos características principales, la primera es una estructura interna definida, y la segunda, desarrollar una forma poliédrica macroscópica.

2.5. Aplicaciones

El estudio, no solo de la estructura atómica ideal, sino también, de los defectos reales de la estructura del cristal hace posible conducirlo a una búsqueda intencionada de nuevos cristales hechos en el laboratorio con propiedades valiosas, y a mejorar la tecnología de sus síntesis empleando varias técnicas para controlar su composición y su estructura real.

Sobre todo gracias al desarrollo de diferentes métodos llevados a cabo después del nacimiento de la Cristalografía como ciencia, y que fueron mencionados en la sección 2.2 de Mineralogía, es que ahora se sabe mucho, sobre la historia del planeta Tierra, así como también el análisis que se le ha realizado a los visitantes cósmicos, estos son, los meteoritos, para determinar su composición exacta.

De igual forma, al desarrollarse estos métodos es que las misiones espaciales enviadas al planeta Marte como el robot *Curiosity*, llevan entre sus aparatos científicos un difractor compacto equipado con un generador de rayos X, el cual en octubre del 2012 envió las primeras imágenes de difracción para ser analizadas por expertos en nuestro planeta. Con lo que se supo la composición el suelo marciano, el cual contiene principalmente minerales e feldespato cálcico, piroxeno y olivino, estos mezclados con materia amorfa, comparada con la composición basáltica de los volcanes hawaianos.

Capítulo 3

Simetría

3.1. Consideraciones

Los cristales, y la sustancia cristalina, son objetos espaciales tridimensionales. Por lo tanto, la teoría clásica de la simetría de los cristales es la teoría de *transformaciones simétricas del espacio tridimensional mismo* que están sujetas a las restricciones impuestas por la existencia de la red cristalina.

Siendo intrínseca a un cristal su ordenación reticular interna, se puede tener las operaciones de simetría como transformaciones que llevan a la red cristalina en coincidencia consigo misma (Fabregat, 1971).

Debemos decir que, a pesar de tal diversidad, extensas manifestaciones de la simetría en la naturaleza y su generalidad fundamental, la teoría de la simetría fue básicamente desarrollada y recibió su comprobación matemática en el seno de la Cristalografía ya como ciencia. Como ya lo mencionamos anteriormente, fue el sacerdote René Just Haüy quien por métodos geométricos comenzó este análisis de la relación interfacial de los índices.

Al mismo tiempo, el desarrollo tan fructífero de la física en el siglo XX profundizó el concepto de simetría y expandió su campo de aplicación.

La **simetría** describe como se conectan los átomos en las moléculas no solo en los minerales y cristales sintéticos, pero también en los materiales, y la diversidad antes expuesta que abarca su estudio es lo que permite descifrar sus propiedades y el comportamiento que presenten.

Las figuras geométricas simétricas poseen uno o varios elementos de simetría: tienen centros, ejes y planos de simetría por ejemplo.

En ciertos problemas de Cristalografía y estado sólido tal como la teoría de difracción, es necesario introducir funciones, las cuales no están definidas en el espacio tridimensional real, pero que dependen de diferentes variables. Cualquier objeto, una figura geométrica, un cristal, alguna función, pueden ser reducidas como un todo según el concepto de simetría.

Cuando se estudia la simetría de un objeto se debe tener claramente en cuenta que tipo de simetría se está considerando - de que propiedades y de acuerdo a que características, un objeto puede tener diferentes simetrías y ser descrito por diferentes grupos de simetría con respecto a diferentes propiedades y a diferentes niveles de consideración - macroscópica o microscópica, puramente geométrica, o física, en estado estático o en estado dinámico. Hay entonces, una jerarquía del grupo de simetría correspondiente.

La evidencia sistemática de la teoría de la simetría está dada por la teoría de grupos - rama de las matemáticas que se empleó para comprobarla - como su fundamento. La teoría de simetría se extiende por toda la Cristalografía, y sin ella no se podría estudiar o entender la estructura y las propiedades de los cristales.

3.2. Simetría de los cristales

En la naturaleza se encuentra que muchos objetos poseen simetría, sin embargo, en este trabajo de tesis, nos enfocamos a analizar la estructura interna de los cristales, principalmente analizaremos la red cúbica. Ya que al hablar de forma como tal, es enfocarse solo en el aspecto macroscópico del mineral, y tal propiedad es estudiada por la *morfología*, aunque esta también tiene sus fundamentos en propiedades simétricas, es importante notar que la forma macroscópica proviene del arreglo atómico interno del mismo mineral.

En los cristales esta simetría se observa en las formas en que los cristales crecen. Se encontró que algunos de estos cristales presentaban forma perfectamente cúbica como la galena, otros formas hexagonales como el cuarzo, y algunos formas más complicadas. La mayoría de los minerales en su forma cristalina presentan algún tipo de simetría.

Así la simetría en los sólidos cristalinos, esta presente en su estructura interna, lo que le da esa característica forma externa que presentan algunos minerales. Este tipo de simetrías es la traslacional-rotacional (eje helicoidal) de la celda unidad y otra simetría compleja que es la traslación - reflexión (plano de deslizamiento).

3.3. Definición de Simetría

A continuación presentamos formalmente la definición de simetría por algunos autores.

Un objeto o figura se dice que tiene simetría si algún movimiento de la figura o alguna operación de la figura la deja a esta en una posición indistinguible de su posición inicial (Sands, 1993).

Un objeto (e.g., una molécula pequeña o una gran pieza de material macroscópico) se dice que tiene simetría cuando hay una correspondencia exacta de sus partes constituyentes en lados opuestos de la división de una línea o plano, o alrededor del centro de un eje. Todos los materiales poseen alguna simetría (Allen, 1999).

Una definición más la tenemos por (Perelomova, 1975) quienes mencionan,

La simetría del espacio cristalino se define como propiedad de dicho espacio de coincidir consigo mismo mediante ciertas transformaciones llamadas operaciones de simetría.

3.4. Elementos y Operaciones de Simetría

Se tienen a las operaciones de simetría como transformaciones en la red cristalina, estas transformaciones dejan a la red cristalina en coincidencia consigo misma, esto es, al ser realizada la operación el objeto o la molécula queda en la misma posición inicial.

Para describir estos elementos de simetría es necesario mencionar con ejemplos lo que cada una significa, y para esto es igualmente inevitable exponer las *operaciones de simetría* que se realizan al combinar o no estos elementos, y así después de ejecutada la operación saber que tipo de simetría presenta el cristal analizado.

3.4.1. Elementos de simetría

Los elementos de simetría libres de traslación, que consideraremos en este trabajo de tesis son los siguientes:

- Ejes de rotación
- Planos de simetría (reflexión)
- Centro de simetría (inversión)
- Eje de rotación-inversión
- Eje de roto-reflexión

Rotaciones

Podemos ver en la figura 3.1 las rotaciones efectuadas sobre un triángulo. Así estas *rotaciones efectuadas sobre un ángulo* de 120° es la **operación de simetría**. Y el eje de rotación empleado es un **elemento de simetría**.

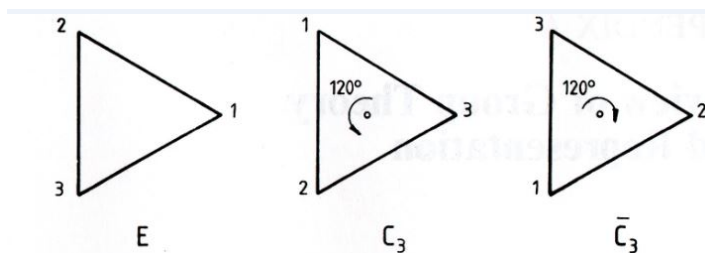


Figura 3.1: Operaciones de simetría aplicados a un triángulo equilátero. (Imagen tomada de Kiral, Eringen. 1990)

Para ejemplificar más este elemento consideraremos algunas moléculas ya que generalmente la simetría se aplica a las moléculas que conforman la red espacial.

Si en la molécula del agua, se considera el elemento de oxígeno (O) en el centro y los dos hidrógenos (H) formando un ángulo de 104.5° que es bisectado dividiendo la molécula H – O – H, al rotar un ángulo de 180° queda exactamente igual que antes de que fuese rotado. Así, esta rotación sobre el ángulo bisector es la **operación de simetría**, y el **eje de rotación** es el **elemento de simetría** ya mencionado. Este *elemento de simetría* se denota por C_2 , en *Notación de Schönflies* que se usa en el ámbito de la espectroscopía, o bien simplemente se denota por un 2 en la *Notación de Hermann-Mauguin* que es también conocida como la *Notación Internacional* empleada por los cristalógrafos.

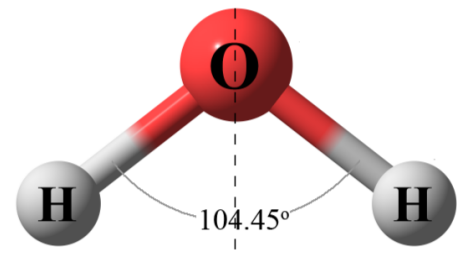


Figura 3.2: Molécula del agua. (Recuperada de <http://dornsife.usc.edu/leechng/what-we-do/>)

Se acostumbra escribir el ángulo de rotación como una fracción de $\frac{360^\circ}{n}$ o $\frac{2\pi}{n}$ donde n es el orden de la rotación. Este valor n puede ser cualquier entero, tomando valores desde $n = 1$ que sería el valor *Identidad* simbolizado en la Notación Schönflies por la letra E y en la notación Internacional por $\bar{1}$.

En la figura 3.3 pueden ser observadas las cinco posibles operaciones al rededor de un eje de rotación.

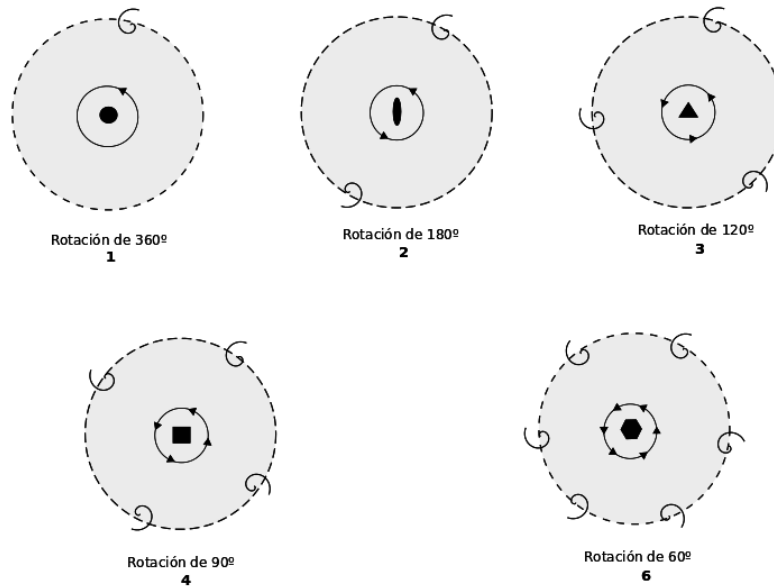


Figura 3.3: Ejemplos de rotaciones que hacen coincidir el motivo con una unidad idéntica para ejes de rotación de orden 1, 2, 3, 4 y 6. Los símbolos en el centro de los círculos representan las ilustraciones gráficas de estos ejes.

Estas rotaciones al rededor de un eje son expresadas en notación Schönflies por los símbolos C_1 , C_2 , C_3 , C_4 y C_6 . Y expresadas en la notación Internacional por los símbolos 1, 2, 3, 4 y 6. De igual forma se puede observar en la figura que se utilizan símbolos estándar para indicar las veces que gira sobre los ejes de rotación.

Si en cualquier objeto, cualquier dirección es un eje C_1 , entonces la rotación de 360° , restaura la orientación original, este *elemento de simetría* es conocido como **identidad** y su símbolo es C_1 , o 1, más adelante solo se denotará por la letra E.

Reflexiones o Planos de Espejo

Se podría decir de una forma simple y general, que un plano de simetría es un plano especular que divide al cristal perfectamente desarrollado en dos mitades idénticas (aunque en la naturaleza es muy raro que sucedan este tipo de cristales

bien formados). Estas se caracterizan porque son recíprocamente semejantes, ya que el objeto (molécula) es una imagen especular, esto es, no puede superponerse entre sí. Un ejemplo clásico es la relación que existe entre la mano izquierda y la derecha.

Los llamados **espejos de simetría**, también llamados planos de espejo o reflexiones, que dependiendo de la orientación de la molécula, esta puede contener un *plano de espejo vertical* que se denota por σ_v o un *plano de espejo horizontal* denotado por σ_h y un *plano diagonal* denotado por σ_d , esto es en la Notación Schönflies, y en Notación Internacional, es representado por m (de *mirror*).

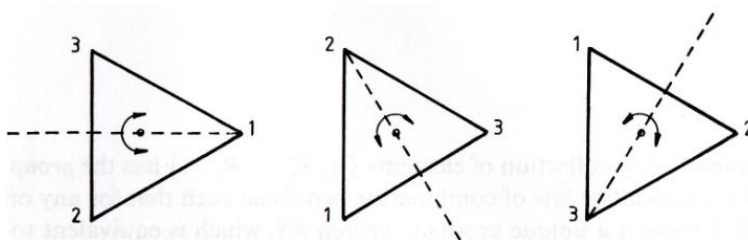


Figura 3.4: Ejemplo de simetría planos de espejo. (Imagen tomada de (Kiral, 1990))

Centro de Inversión

Este *elemento de simetría* es un **punto de simetría**, y la operación consiste en la *inversión a través de este punto*; para cualquier sistema con coordenadas x, y, z hay un punto idéntico con coordenadas $-x, -y, -z$. El centro de inversión se denota por el símbolo i en la Notación Schönflies, y en Notación Internacional por \bar{I} .

Tanto la inversión como la reflexión, producen un par enantiomérico, esto es, que el objeto están relacionados por un plano de simetría y no pueden superponerse entre si.

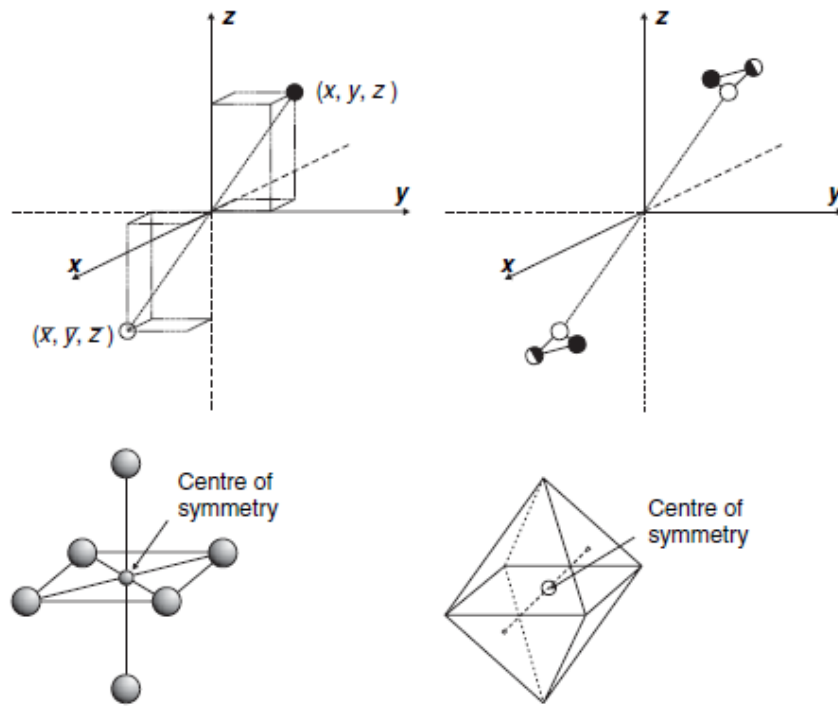


Figura 3.5: Ejemplo de centro de simetría. (Imagen tomada de Tilley, Richard. 2006)

Ejes de Rotación Impropios

Podemos reconocer como ejes de rotación impropios a los que involucran a ejes de rotación con inversión y rotación con reflexión. Donde, estos elementos de simetría solo pueden ser transformaciones de un punto en una red tridimensional.

En las operaciones anteriores se ha analizado que, tanto la Notación de Schönflies como la Notación Internacional, utilizan cada una su simbología que, aunque diferente, expresa las mismas operaciones de simetría. Sin embargo, en el caso de rotaciones impropias, las operaciones en las dos notaciones son particularmente diferentes.

En el sistema de Schönflies, una rotación impropia sobre un eje S_n , implica un eje de **rotación con reflexión**, y la operación es una combinación de una rotación

de $360^\circ/n$ seguida por una reflexión en un *plano de simetría normal* al eje S_n .

En cambio, en la notación Hermann-Mauguin, una rotación impropia sobre un eje, es un eje de **rotación e inversión** y la operación es una combinación de la rotación seguido por la inversión a través de un punto, y se indica por el símbolo \bar{n} . En general es verdad que S_n y \bar{n} son diferentes a menos que n sea un múltiplo de 4.

Eje de Rotoinversión

En patrones tridimensionales los ejes de rotación se pueden combinar con un centro de inversión para crear un eje de rotoinversión impropio. Esta combinación esta localizada en el punto 0 del eje. La operación se efectúa rotando el objeto considerado $2\pi/n$, y se invierte a través del centro de inversión 0. El objeto es sobrepuesto después de intervalos de n rotaciones si n es par; de lo contrario, se repite en intervalos de $2n$. Las rotoinversiones de mayor importancia en Cristalografía son $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ y $\bar{6}$ y pueden ser observadas en la figura 3.6.

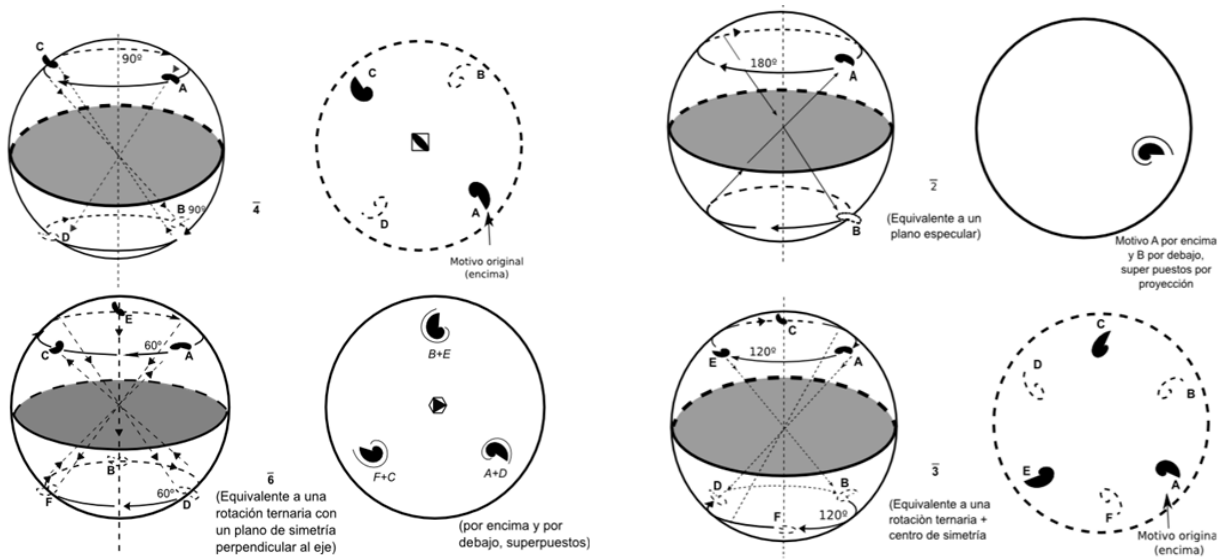


Figura 3.6: Patrones producidos por ejes cristalográficos de rotoinversión en proyección esférica. (Imágenes tomadas de (Klein, 2002))

Eje de Rotoreflexión

En este caso el eje de rotación es perpendicular a un plano de simetría (m) y pasa a través de m en un origen 0 . La molécula sujeta a esta operación, es rotada $2\pi/n$, y después reflejada por el plano de simetría m , y este será el resultado a representar. Este proceso se repite, hasta que el objeto vuelva a su posición inicial y así comprobar la simetría. Las rotaciones acompañadas de reflexión pueden ser ilustradas como sigue.

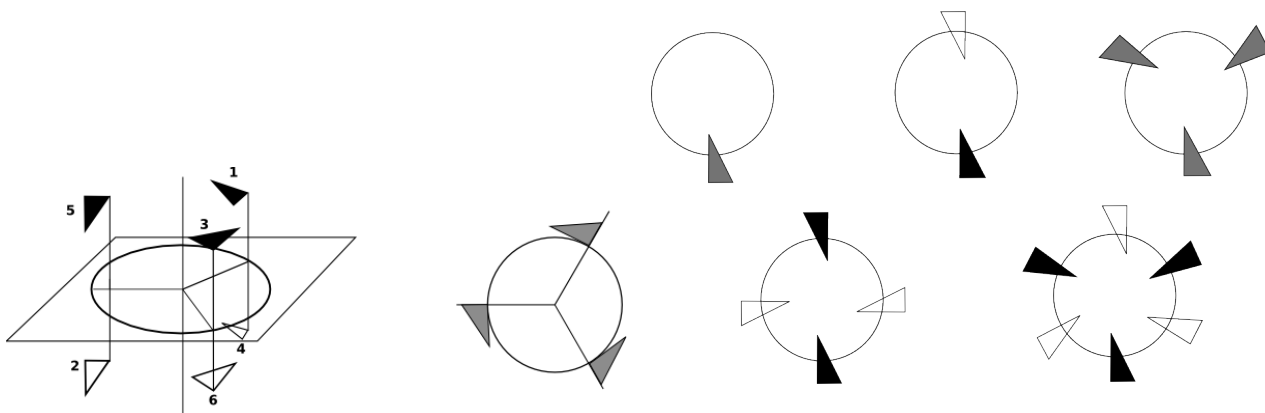


Figura 3.7: Patrones producidos por ejes cristalográficos de rotoflexión (Imágenes tomadas de Allen, S. y Thomas E. 1998)

Es de interés que cuando n es impar $S_n = \overline{2n}$ y $n = S_{2n}$, se tiene que $S_1 = \overline{2} = \sigma = m$, $S_3 = \overline{6}$, $S_5 = \overline{10}$; y $\overline{1} = S_2 = i$, $\overline{3} = S_6$, $\overline{5} = S_{10}$.

El símbolo σ ($\bullet m$) es utilizado en lugar de S_1 ($\text{o } \overline{2}$), y la letra i siempre se usa en lugar de S_2 . También hay que notar que cuando n es impar, S_n implica la presencia de ambos C_n y σ_n , así mismo, \overline{n} implica la presencia de ambos, n y $\overline{1}$.

(Sands, 1993) menciona:

El conjunto de elementos de simetría que posee una molécula es llamado *Grupo Puntual*. La palabra punto significa que al menos un punto de la molécula permanece fijo al realizar todas las operaciones de simetría. La palabra grupo significa que algunas condiciones más estrictas han sido satisfechas.

3.4.2. Traslación

La traslación de la red se origina en un lugar de la misma red, este lugar está dado por un conjunto de puntos que ya hemos mencionado anteriormente y son

las **Redes de Bravais**. El volumen más pequeño del paralelepípedo formado por esta red es llamado *celda primitiva*, por lo tanto el cristal está formado por celdas primitivas idénticas, que se repiten periódicamente en el sólido, y esta repetición es la que da la forma característica a los cristales.

Simetría de Traslación

Las traslaciones de la red satisfacen las operaciones de simetría, ya que el cristal es indistinguible después de realizadas tales traslaciones. Hay dos tipos de elementos de simetría que resultan de la combinación de rotaciones y reflexiones con la simetría de traslación de la red.

Ejes de Rotación La operación que caracteriza a los ejes de rotación se denota por el símbolo n_p , es una rotación de $\frac{2\pi}{n}$ radianes (o $360/n$ grados) seguido por la traslación en la dirección del eje. Por ejemplo, un eje tiene una rotación de 180° seguida por una traslación de un medio en la celda unitaria paralela a un eje. Para un eje la rotación de 120° , seguida por una traslación de $\frac{1}{3}$ de la celda unitaria, mientras que un eje implica una rotación de 120° y una traslación de $\frac{2}{3}$.

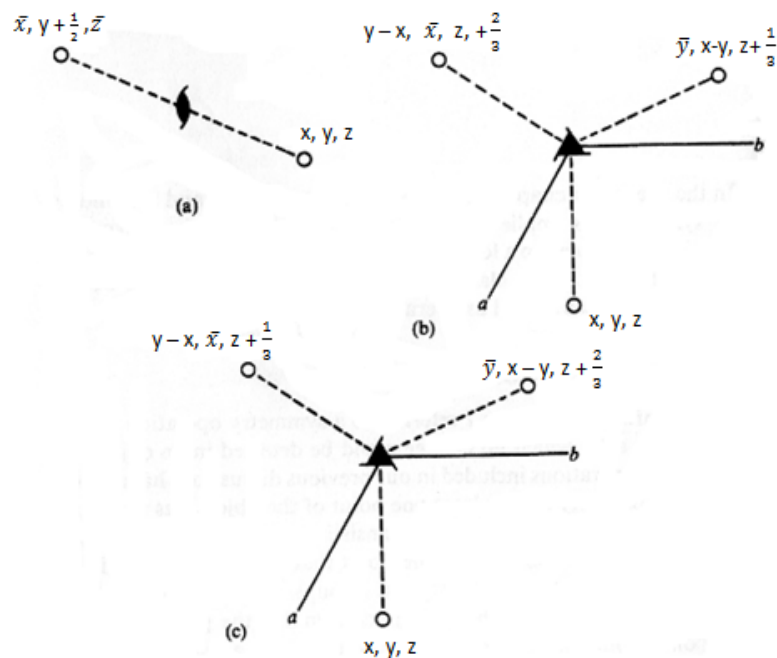


Figura 3.8: (a) eje 2_1 a b; (b) eje 3_1 paralelo a c; (c) eje 3_2 paralelo a c. (Fig.4-1 Sands. D. 1975)

De la figura anterior, la diferencia entre los ejes es esencialmente una rotación de mano derecha y una rotación de mano izquierda.

3.5. Algunas aplicaciones inmediatas de la simetría

3.5.1. Actividad Óptica

Las moléculas *quirales* son ópticamente activas debido a que rotan el plano de la luz polarizada. Se dice que la molécula es quiral, si no posee ningún eje impropio de rotación, S_n , tampoco las operaciones que son casos especiales de la operación S_n , como son un plano que es equivalente a la operación S_1 y un centro de inversión que sea equivalente a la operación S_2 .

Esta relación que existe en los compuestos ópticamente activos se conoce como **disimetría**. La disimetría es la carencia de ciertos elementos de simetría en la molécula, y no la ausencia total de estos, a lo que se le llamaría *asimetría*.

3.5.2. Polaridad

Cuando existen operaciones de simetría que convierten un extremo de la molécula en el otro, como es el caso de los elementos centro de simetría y plano de simetría horizontal, no puede existir una polaridad de la molécula (molécula con momento dipolar eléctrico), puesto que la carga de un lado se cancela con una carga igual del otro lado.

Debido a esto se llegó a la conclusión que los grupos C_n , C_{nv} y C_s , pueden tener momento dipolar eléctrico, y en el caso de los grupos C_n y C_{nv} el momento dipolar debe estar a lo largo del eje de rotación. Y en las moléculas que pertenecen a los grupos, C_{nh} , D_n , D_{nh} y D_{nd} , no puede haber momento dipolar puesto que hay operaciones de simetría en estos grupos que transforman o invierten un extremo de la molécula.

Capítulo 4

Sistemas Cristalinos y su Geometría

4.1. Sistemas Cristalinos y su Geometría

La descripción de la estructura de un cristal es compleja de realizar. Sin embargo se puede hacer uso de un sistema coordenado que esté relacionado con la simetría de los átomos, así como la elección de la *celda unitaria* que para cada simetría simplifica estas relaciones.

La *celda unitaria* se describe como el ente geométrico más pequeño de la estructura cristalina, donde el conjunto de varias celdas unidad conforman un arreglo tridimensional de átomos y moléculas invariantes en el tiempo para su análisis individual.

Se toman puntos en la red de tal manera que se tiene una celda unitaria con elementos de simetría. De esta manera, los puntos de la red pueden ser localizados en términos de un sistema de coordenadas (x, y, z) , donde a cada punto del espacio de la celda se le asocia un vector de posición que va desde el origen a un punto (x_i, y_i, z_i) , así tendremos una expresión matemática apropiada para la representación de los arreglos de estos puntos.

(De Graef, 2007) define lo siguiente

El enrejado es un ensamblaje 3 – D de puntos matemáticos (...). En general, cualquier enrejado 3 – D puede ser completamente descrito por indicación de las longitudes de los tres vectores fundamentales y sus ángulos mutuos.

De acuerdo a la Tabla Internacional de Cristalografía (Hahn, 1989) se puede utilizar la siguiente notación para describir el volumen de la celda unitaria tridimensional.

a = longitud de a ;	α = ángulo entre b y c ;
b = longitud de b ;	β = ángulo entre a y c ;
c = longitud de c ;	γ = ángulo entre a y b .

4.1.1. Los Siete Sistemas Cristalinos

Estos vectores son convenientes para describir la forma externa o la simetría interna de los cristales y son un conjunto de tres o cuatro ejes imaginarios conocidos propiamente como *ejes cristalográficos*. Estos ejes son tomados generalmente paralelos a las intersecciones de las aristas de las caras cristalinas principales del mineral. Todo esto viene dado desde la base de la morfología de los cristales, la cual también conlleva al posterior agrupamiento de estas características de los cristales en los **32 grupos puntuales**.

En la siguiente tabla se puede apreciar el valor de cada parámetro para el sistema cristalino correspondiente .

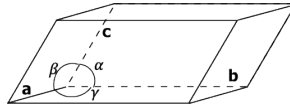
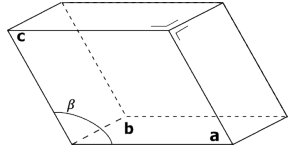
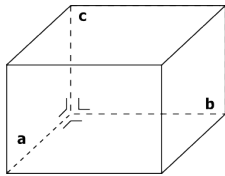
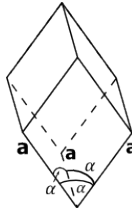
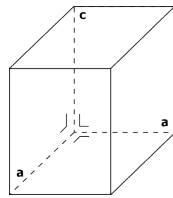
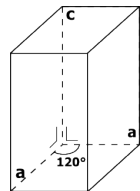
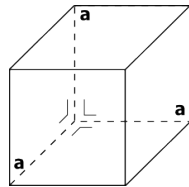
Sistema Cristalino	Restricciones en ejes o ángulos	Puntos de la Red
Triclínico	No presenta	
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ o $a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Tabla 4.1: Los Siete Sistemas Cristalinos y sus Ejes Cristalográficos

Como ya vimos en el capítulo anterior, los elementos de simetría que se escogen para especificar estos siete sistemas cristalinos son los siguientes y esta relacionado con la forma tridimensional geométrica de los cristales, que esta dada por la forma de la celda unitaria.

1. Un eje de rotación. La rotación es tal que rota alrededor del eje un angulo $2\pi/n$ en radianes, manteniendo la red inalterable. Aquí n toma los valores de 1, 2, 3, 4 y 6. La rotación con $n = 5$ no es posible en un cristal.
2. Planos de simetría. La mitad de un cristal reflejada en un plano, pasando a través de un punto de la red reproduce la otra mitad.
3. Centro de inversión. Un punto de la red sobre la que actúa la operación $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ o $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ deja a la red inalterable (sin cambio).
4. Eje de rotación - inversión. Esta rotación es alrededor de un eje con ángulo $2\pi/n$ radianes ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) seguido por una inversión a través del punto de la red que pasa por el eje de rotación dejando la red inalterable.

4.1.2. Las Catorce Redes de Bravais

Las redes de Bravais son los 14 arreglos diferentes que se pueden generar de la celda unitaria con sus correspondientes elementos de simetría, en donde los puntos de la red tienen exactamente los mismos alrededores. Estos 14 arreglos se agrupan dentro de los siete sistemas cristalinos, e incluyen celdas primitivas, y no primitivas. La celda primitiva se designa por **P** y contiene 8 puntos en las esquinas del paralelepípedo, compartiendo $\frac{1}{8}$ de cada punto con otras celdas unidad. Por otra parte dentro de los arreglos de la celda unitaria no primitivas se tienen los arreglo de puntos *Centrado en la Cara*, *Centrado en el Cuerpo* y *Centrado en la Base*. De estas

catorce redes de Bravais 8 son celdas no primitivas y se ilustran más adelante en el cuadro 4.2.

4.1.3. Notación de Schönflies y Notación Hermann-Mauguin

Para describir las simetrías de un cristal se emplean dos notaciones diferentes, estas son la notación de Schönflies empleada principalmente por químicos y físicos y la notación de Hermann-Mauguin o también conocida como Notación Internacional por su uso más frecuente, esta es empleada más en el ámbito de las ciencias de los materiales. En estas notaciones se utilizan números arábigos y letras del alfabeto. La notación Internacional emplea los números 1, 2, 3, 4 y 6 para la designación de ejes de rotación. Para un espejo de simetría suele emplearse la letra *m*. Mientras que en la notación Schönflies se emplean las letras mayúsculas C, D, T, O, S, y como subíndices de estas letras se emplean los números 1, 2, 3, 4 y 6. De igual forma la letra *v* se emplea como subíndice para indicar un plano de simetría vertical perpendicular al eje de rotación.

La notación de Schönflies y Hermann-Mauguin para los 32 grupos puntuales cristalográficos y la comparación entre estas dos notaciones, se resumen en lo siguiente y nos permite clarificar el significado de los símbolos.

- Cada componente de un símbolo se refiere a una dirección diferente. El término $2/m$, $4/m$ y $6/m$ son solo componentes y se refieren a una sola dirección. En $4/mmm$, indica que hay un plano de espejo perpendicular a un eje de rotación C_4 .
- La presencia de una *m* en un símbolo indica la dirección de la normal al plano de espejo.

- En el sistema ortorrómbico, las tres direcciones son mutuamente perpendiculares. Si se etiquetan los ejes x, y, z , el símbolo $mm2$ indica que el plano de espejo es perpendicular a x y y , y tienen un eje C_2 que es paralelo a z .
- Si en el sistema tetragonal el eje 4 o $\bar{4}$ está en la dirección z , la segunda componente del símbolo se refiere a los ejes x y y mutuamente perpendiculares y la tercer componente se refiere a las direcciones en el plano x y que bisecta los ángulos entre los ejes x y y .
- En los sistemas trigonal y hexagonal la segunda componente en el símbolo se refiere a direcciones equivalentes (120° o 60° apartados) en el plano normal a los ejes $3, \bar{3}, 6, \text{ o } \bar{6}$.
- La tercera componente en el sistema hexagonal se refiere a direcciones que bisectan los ángulos entre las direcciones especificadas por la segunda componente.
- Un 3 en la segunda posición siempre denota el sistema cúbico y se refiere a las cuatro diagonales de un cubo. La primera componente de un símbolo cúbico se refiere a los ejes del cubo, y la tercera componente se refiere a las diagonales de la cara del cubo.

Por ejemplo, un centro de simetría contiene una lista de elementos de 422 o $4mm$, o $2m$, el resultado es $4/mmm$.




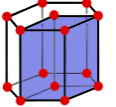










Sistema Cristalino	Grupo puntual	Restricciones en ejes o ángulos	Redes de Bravais
Tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple tetragonal  Body-centered tetragonal
Trigonal	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ o $a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 Rhombohedral
Hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 Hexagonal
Cúbico	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple cubic  Face-centered cubic  Body-centered cubic
Triclínico	$1, \bar{1}$	No presenta	 Triclinic
Monoclínico	$2, m, 2/m$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	 Simple Monoclinic  Base-centered monoclinic
Ortorrómbico	$222, mm2, mmm$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 Simple orthorhombic  Body-centered orthorhombic  Base-centered orthorhombic  Face-centered orthorhombic

Tabla 4.2: Los Siete Sistemas Cristalinos y las Catorce Redes de Bravais

4.1.4. Índices de Miller

Los Índices de Miller son usados para especificar direcciones y planos cristalinos en todos los siete sistemas cristalinos.

Se define con estos puntos de la red un plano, donde se introduce el concepto conocido como **Índices de Miller**, lo que guía a la definición de *planos del cristal*. Al estudiar la geometría de los planos de un cristal, estos son de gran importancia al aplicar la técnica de Difracción de rayos X, fenómeno que se describe para diferentes estructuras cristalinas.

Los planos, descritos por los Índices de Miller se denotan por h, k, l . Así el plano (hkl) , se describe por la ecuación.

$$hx + ky + lz = 1 \quad (4.1)$$

La distancia entre planos para un conjunto de planos paralelos, esta relacionado con los Índices de Miller y las dimensiones de la celda unitaria, mediante la fórmula dada por la geometría:

$$\frac{1}{d} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Esta fórmula se aplica para las celdas unitarias cubica, ortorrómbica y tetragonal.

Capítulo 5

Grupos Puntuales y Grupos Espaciales

5.1. Teoría de grupos

Cada elemento de simetría que señalamos en el capítulo anterior lleva asociado consigo una operación de simetría también expuestas anteriormente. Por razones en la realización de las operaciones matemáticas se introdujo la identidad E , que no es propiamente un elemento de simetría. El conocimiento de la simetría del cristal conduce al posible comportamiento que tendrá dicho cristal.

Para poder entender la clasificación que se le ha dado a todas las operaciones de simetría y a la posterior clasificación de los grupos puntuales y grupos espaciales, es necesaria la introducción de la teoría matemática que permite realizar estas transformaciones en el objeto de estudio. Se trata de la rama de las matemáticas llamada **Teoría de Grupos**, la cual se describirá a continuación y que le da el valor lógico formal de como se agrupan y realizan estas operaciones.

Se entiende que dado un conjunto de elementos A, B, C tales que forman un **grupo** de multiplicación que puede ser definido asociando un tercer elemento con cualquier por ordenando.

Esta multiplicación debe satisfacer los siguientes requisitos, los cuales definen el concepto de grupo.

- El producto de cualesquiera dos elementos del conjunto es otro elemento del mismo conjunto.
- Cumple la ley asociativa; por ejemplo $A(BC) = (AB)C$
- La existencia del elemento unidad E tal que $EA = AE = A$
- Existe en el grupo un elemento inverso A^{-1} a cada elemento A tal que $AA^{-1} = A^{-1}A = E$

Si el grupo multiplicativo es conmutativo, tal que $AB = BA$ para todo A y B , se dice que el grupo es *Abeliano*.

	1	a	a ²	b	a b	a ² b
1	1	a	a ²	b	a b	a ² b
a	a	a ²	1	a b	a ² b	b
a ²	a ²	1	a	a ² b	b	a b
b	b	a ² b	a b	1	a ²	a
a b	a b	b	a ² b	a	1	a ²
a ² b	a ² b	a b	b	a ²	a	1

Tabla 5.1: Ejemplo tabla de multiplicación

5.1.1. Principales Propiedades de un Grupo

El *grupo de simetría* se designará de una manera muy compacta empleando la Notación de Schönflies correspondiente para cada grupo diferente, del cual se deducen sus propiedades.

Grupo C_n . Si los elementos del grupo son una sola rotación, C_n al rededor de un eje así como también sus potencias C_n, C_n^2, C_n^3, E , entonces a este grupo se le conoce como el *Grupo cíclico* denotado por C_n y su orden del grupo es n .

Grupo C_{nh} . Tiene un plano de espejo (simetría) perpendicular al eje de C_n . Cuando $n = 1$, los elementos de simetría son E y σ . Este grupo es denotado por C_s .

Grupo S_n . Los elementos de este grupo son generados por aplicaciones del eje S_n . Un eje S_1 es idéntico al plano, σ_h y el grupo que le corresponde es justamente C_s que se emplea en el caso de la intersección de un eje simple con un línea de espejo.

Los grupos puntuales C_n , C_{nh} , C_{nv} y S_n son grupos en los cuales existe solamente un eje de rotación.

Los siguientes casos que consideraremos tienen dos o más ejes de rotación.

Grupo D_n . Tiene ejes nC_2 perpendiculares a un eje C_n .

Grupo D_{nh} . Junto con los ejes C_n y el eje nC_2 de un grupo D_n , un grupo D_{nh} tiene un plano de espejo perpendicular al eje C_n .

Grupo D_{nd} . Está caracterizado por un eje C_n , por nC_2 ejes perpendiculares al eje C_n , y por n planos de espejo verticales que bisectan los ángulos entre el eje C_2 .

(Sands, 1993)

5.2. Grupos Puntuales

Las operaciones de simetría generadas a partir de la aplicación de la teoría de grupos sobre estas, nos permite crear un grupo conocido como **Grupo Puntual**. Se le conoce de esta forma debido a las transformaciones simétricas de este grupo que dejan inmóvil al menos un punto del espacio tridimensional cristalino. Esto quiere decir que describe la simetría de una *forma aislada*.

En la siguiente tabla se enumeran las 32 posibles transformaciones que se pueden generar por la combinación de los elementos de simetría que ya hemos visto, distribuidos en los siete sistemas cristalinos. Por definición los grupos puntuales no involucran el elemento de simetría de traslación para estos 32 grupos puntuales, pero se tiene en consideración para poder generar lo que veremos mas adelante como los *Grupos espaciales*.

Grupos Puntuales Cristalográficos

Sistema Cristalino	Símbolo Schöen- flies	Símbolo Hermann- Mauguin	Orden del Grupo	Grupo de Laue
Triclínico	C_1	1	1	$\bar{1}$
	C_i	$\bar{1}$	2	
Monoclínico	C_2	2	2	2/m
	C_s	m	2	
	C_{2h}	2/m	4	
Ortorrómico	D_2	222	4	mmm
	C_{2v}	mm2	4	
	D_{2h}	mmm	8	
Tetragonal	C_4	4	4	4/m
	S_4	$\bar{4}$	4	
	C_{4h}	4/m	8	4/mmm
	D_4	422	8	
	C_{4v}	4mm	8	
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	8	
	D_{4h}	4/mmm	16	
Trigonal	C_3	3	3	$\bar{3}$
	C_{3i}	$\bar{3}$	6	
	D_3	32	6	$\bar{3}m$
	C_{3v}	3m	6	

Continúa en la página siguiente.

Sistema Cristalino	Símbolo Schöen- flies	Símbolo Hermann- Mauguin	Orden del Grupo	Grupo de Laue
	D_{3d}	$\bar{3}m$	12	
	C_6	6	6	6/m
	C_{3h}	$\bar{6}$	6	
Hexagonal	C_{6h}	6/m	12	
	D_6	622	12	6/mmm
	C_{6v}	6mm	12	
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	12	
	D_{6h}	6/mmm	24	
	T	23	12	m3
Cúbico	T_h	m3	24	
	O	432	24	m3m
	T_d	$\bar{4}3m$	24	
	O_h	48	m3m	

Tabla 5.2: Grupos de Punto Cristalográficos

5.2.1. Grupo Puntual Cúbico

La notación de Schöenflies designada para el grupo puntual cúbico emplea la siguiente simbología; T, T_h , T_d , O y O_h , la cual, tiene en común al sistema cúbico, cuatro ejes de intersección C_3 .

El grupo T tiene todos los elementos de simetría rotacional de un tetraedro re-

gular. Cada una de las cuatro diagonales del cubo corresponde a un eje C_3 . Adicionalmente a estos ejes triples de rotación se tiene dentro de este grupo, tres ejes C_2 , paralelos a las aristas del cubo, las cuales bisectan aristas opuestas del tetraedro.

El grupo T_h . Posee un centro de inversión, e incluye a todos los elementos del grupo T.

El grupo T_d . Tiene, complementando los cuatro ejes C_3 , tres ejes S_4 que bisectan los lados opuestos del tetraedro.

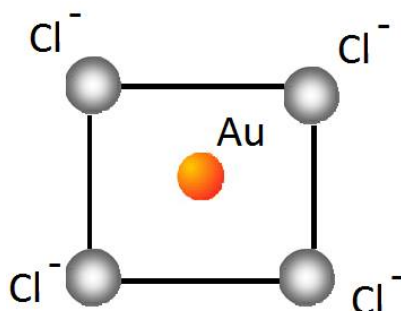
El grupo O. Cuenta con todas las rotaciones propias de un octaedro regular; este incluye cuatro ejes C_3 , tres ejes C_4 , y seis ejes C_2 .

El grupo O_h . Presenta un centro de inversión junto con todos los elementos del grupo O.

Grupo Icosaedro. Los elementos del grupo son i e I_h , donde para el grupo I se incluyen todas las rotaciones de un icosaedro regular. Esto incluye seis ejes C_5 , diez ejes C_3 , y quince ejes C_2 . El grupo I_h , tiene un centro de inversión, junto con todos los elementos de simetría del grupo I.

Para un grupo infinito que es aplicable a moléculas lineales el grupo puntual es $C_{\infty v}$ o $C_{\infty h}$. Lo que indica que para un grupo puntual de una molécula generalmente se tiene que recurrir a la inspección para asignarle su simetría.

Ejemplo. El grupo de puntos para el Cloruro de Oro (AuCl_4), ion plano con cuatro átomos de Cloro en los vértices del cuadrado.



Solución. Tiene $4C_4$ ejes del grupo D_4 , y un grupo D_{4h} con plano de espejo perpendicular al eje C_4 . Por lo tanto, el grupo puntual al cual pertenece es el grupo D_{4h} .

5.3. Grupo Espacial

En el siglo XIX tres hombres trabajaron independientemente en una forma única en la que los arreglos de patrones periódicos tridimensionales podrían ocurrir. Estos fueron E. von Federov, quien fuera un cristalógrafo ruso, Arthur Schönflies un matemático alemán y William Barlow británico amateur. Ellos tuvieron como conclusión unánime que solo pueden existir 230 patrones únicos, los cuales son conocidos como **Grupos Espaciales**

El Grupo Espacial es aquel grupo matemático cuyos elementos incluyen a los grupos puntuales de simetría y los elementos de simetría de traslación, los cuales son: *Ejes helicoidales* y *planos de deslizamiento* que presenta un cristal. La lista completa de los Grupos Espaciales se debe a la combinación de las simetrías traslacionales con cada uno de los treinta y dos Grupos Puntuales y que también se distribuyen en las catorce redes de Bravais.

Así por ejemplo se tiene que, el grupo puntual $2/m$ pertenece al sistema monoclinico, y las dos redes monoclinicas son la P y la C, y por lo tanto $P2_1/m$ y $C2_1/m$ corresponden a los grupos espaciales. El símbolo del grupo espacial consiste de una letra mayúscula que representa el tipo de celda presente en el cristal, seguido por la Notación de Hermann-Mauguin. El caso $C_{mm}2$, donde el eje de rotación (180°) es perpendicular a la Cara Centrada y $A_{mm}2$, representa el eje de rotación (180°) que está en uno de los lados de la Cara Centrada.

Ejemplo. El grupo puntual $2m$ da origen a los grupos espaciales $P2_1/m$, $P2_1/c$ y $C2/c$. Aquí se debe tener cuidado y evitar la duplicidad de elementos, pues $P2/a$ y $P2/c$ son el mismo punto excepto por el eje a o c . Son menos obvios $C2_1/c$, diferente de $C2/c$ solo por el corrimiento, pero no son diferentes Grupos Espaciales.

En el sistema cristalino tetragonal, para el grupo puntual y para el grupo espacial correspondiente, que representa una rotación de 90° en sentido contrario a las manecillas del reloj, se generan puntos a partir de las coordenadas (x, y, z) , que conlleva a (\bar{y}, x, z) . Si tenemos una posición inicial con coordenadas $(0.1, 0.2, 0.3)$ lo envía a $(-0.2, 0.1, 0.3)$ debido a la periodicidad de los arreglos es equivalente a $(0.8, 0.1, 0.3)$. Entonces, tomando en cuenta la rotación y la traslación a lo largo del eje z , el conjunto de puntos en la celda unitaria consisten de $(0.1, 0.2, 0.3)$; $(0.8, 0.1, 0.3)$; $(0.9, 0.8, 0.3)$; $(0.1, 0.9, 0.8)$; $(0.1, 0.2, 0.7)$; $(0.8, 0.1, 0.2)$; $(0.9, 0.8, 0.7)$; $(0.2, 0.9, 0.2)$.

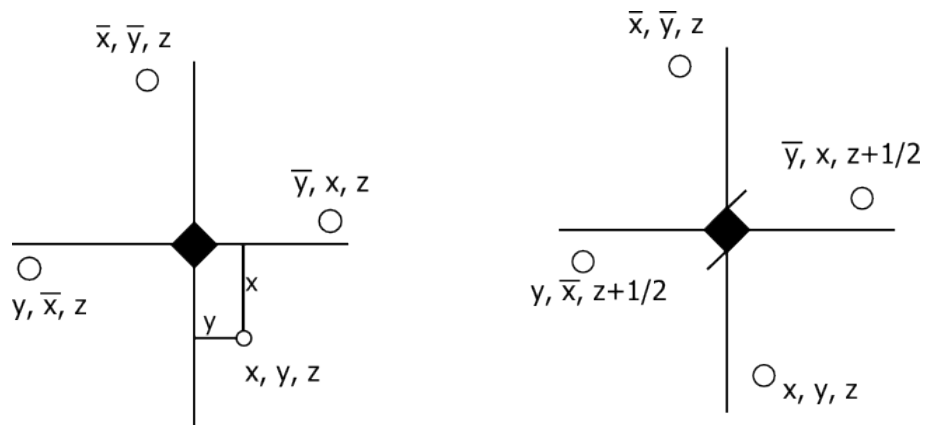


Figura 5.1: Puntos equivalentes generados por las operaciones de simetría 4 y 4_2 respectivamente.

La lista completa de las posiciones para el Grupo Espacial $P4_2/m$ están dadas en la siguiente tabla

No. De puntos	Notación Wyckoff	Punto de simetría	Posiciones
8	k	1	$x, y, z; \bar{y}, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \bar{y}, z;$ $y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z; x, y, \bar{z};$ $\bar{y}, x, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$
4	j	m	$x, y, 0; \bar{y}, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{y}, 0; y, \bar{x}, \frac{1}{2}$
4	i	2	$0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - z$
4	h	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

Continua en la siguiente página.

No. De puntos	Notación Wyckoff	Punto de simetría	Posiciones
4	g	2	$0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{2} + z; 0, 0, \bar{z};$ $0, 0, \frac{1}{2} - z$
2	f	$\bar{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$
2	e	$\bar{4}$	$0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$
2	d	2/m	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0$
2	c	2/m	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
2	b	2/m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2	a	2/m	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$

Tabla 5.3: Posiciones equivalentes del Grupo Espacial $P4_2/m$

Ejemplo. Uso de la tabla del Grupo Espacial. En particular para la estructura del Sulfuro de Paladio (PdS) que tiene una estructura tetragonal con $a = 6.424 \text{ \AA}$ y $c = 6.608 \text{ \AA}$. La celda unitaria consta de 8 átomos de paladio y 8 átomos de azufre.

Empleando la tabla 6.3 para esta estructura se tienen las posiciones de los átomos:

8 S en: $0.19, 0.32, 0.23$; $0.68, 0.19, 0.73$
 $0.81, 0.68, 0.23$; $0.32, 0.81, 0.73$
 $0.19, 0.32, 0.77$; $0.68, 0.19, 0.27$
 $0.81, 0.68, 0.77$; $0.32, 0.81, 0.27$

2 Pd(1) en: $0, 0, \frac{1}{4}$; $0, 0, \frac{3}{4}$

2 Pd(2) en: $0, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

4 Pd(3) en: $0.48, 0.25, 0$; $0.75, 0.48, \frac{1}{2}$
 $0.52, 0.75, 0$; $0.25, 0.52, \frac{1}{2}$

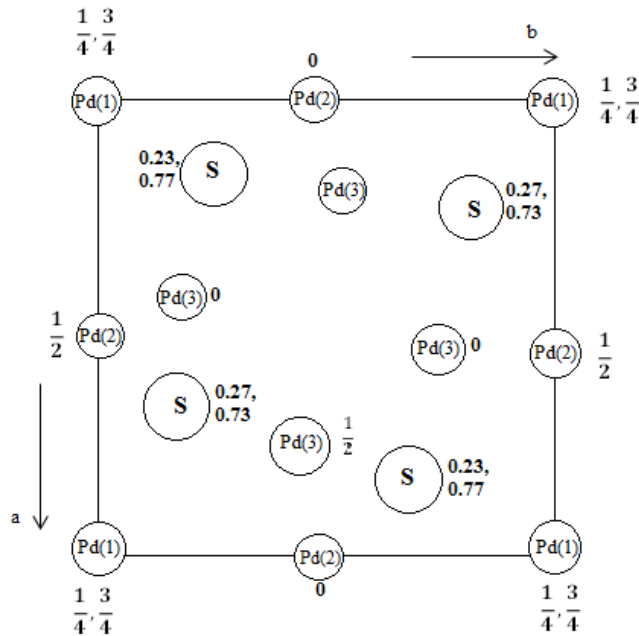


Figura 5.2: Estructura del PdS proyectada sobre (001) el grupo espacial es $P4_2/m$

Cada átomo de Paladio tiene 4 vecinos de Azufre, a una distancia Pd(1) al S de 2.396Å; Pd(2) al S de 2.267Å; Pd(3) tiene 2 vecinos de S a una distancia 2.447Å y otros 2 a 2.233Å

5.3.1. Grupo de Laue

El grupo de Laue se puede obtener de la simetría de los patrones de difracción, donde esta difracción de rayos X nos da un medio para determinar el tamaño y la forma de la celda unitaria, por lo que el tipo de red se puede deducir de una ausencia o extinción entre las reflexiones.

La simetría de un patrón de difracción debe ser uno de los Grupos Puntuales centro simétrico cristalográfico. Por ejemplo, para el patrón de difracción que tiene todas las simetrías del grupo puntual $4/m$, y las direcciones que son equivalentes

en $4/m$ tendrán las mismas intensidades de difracción. Esto significa que no habría diferencia en intensidades entre los planos (hkl) y $(hk\bar{l})$.

Si el Grupo de Laue es $4/m$, el sistema cristalino es tetragonal, el grupo puntual del cristal es también $4, \bar{4},$ o $4/m,$ y el grupo espacial es uno de esos asociado con esos tres grupos puntuales. Por lo que la determinación del sistema cristalino, está basado en la simetría de difracción. Los 11 grupos de Laue están dados en la tabla 6.2.

Los tipos de extinciones o reflexiones, indican la presencia de planos de reflexión, ejes de rotación, y nos ayudan a deducir el Grupo Espacial.

Las intensidades de las reflexiones de Bragg, están relacionadas con las posiciones atómicas, lo que nos da algunos métodos para determinar la estructura de un cristal. Cada átomo que se localiza en la celda unitaria requiere de tres coordenadas, y de algún parámetro extra como la temperatura, entonces se requiere determinar al menos un mínimo de cuatro parámetros por átomo. (Sands, 1993)

5.3.2. Función de Patterson

Así, introducimos la función de Patterson, quien descubrió que las series de Fourier usando los valores de

$$|F(hkl)|^2 \tag{5.1}$$

como coeficientes en lugar de $F(hkl)$ podría producir información útil sobre la estructura.

Función de Patterson. Tomamos la densidad del electrón en (x, y, z) dado por

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (5.2)$$

y se multiplica por la densidad del electrón en un punto $(x + u, y + v, z + w)$.

Entonces se forma el producto

$$\rho(xyz)\rho(x + u, y + v, z + w) \quad (5.3)$$

que se integra sobre el volumen de la celda unitaria.

Cuando se sustituye para cada función de densidad del electrón, eventualmente se llega a:

$$P(uvw) = \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (5.4)$$

La función de Patterson $P(uvw)$ no se anulara en los puntos (u, v, w) solamente si existen puntos (x, y, z) tal que $\rho(xyz)$ y $\rho(x + u, y + v, z + w)$ ambos no sean cero. Esta función alcanza valores máximos en (u, v, w) que corresponden a las coordenadas de vectores entre pares de átomos.

Ejemplo si la estructura de un cristal tiene un átomo en $(0.20, 0.31, 0.33)$ y otro átomo en $(0.15, 0.18, 0.22)$ habrá un máximo de la función de Patterson en el punto $(0.20 - 0.15, 0.31 - 0.18, 0.33 - 0.22) = (0.05, 0.13, 0.11)$

La función de Patterson nos da un mapa de los vectores entre átomos, y hay un pico Patterson por cada vector interatómico. Por ejemplo, la estructura de cuatro átomos (figura 6.4), como resultado de la periodicidad de la estructura, la celda unitaria contiene un vector de cada tipo, y el vector del átomo A al átomo C esta relacionado con la traslación de la red a cada vector **AC**.

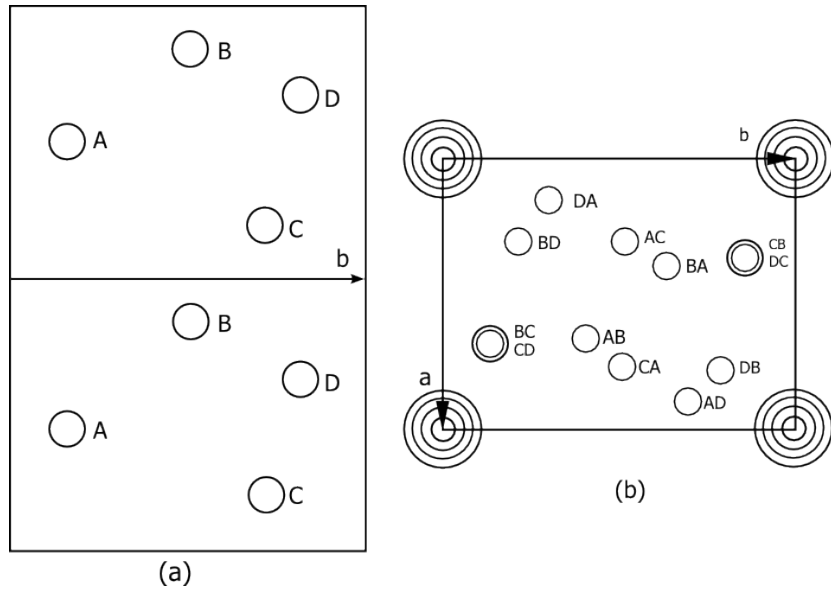


Figura 5.3: (a) Dos celdas unidad de una estructura que contiene cuatro átomos. En (b) se muestra el Mapa vector de la estructura de (a)

Para el vector **AC**, hay un vector correspondiente en sentido contrario **CA**, así que el mapa de Patterson tiene un centro de simetría, incluso si la estructura es no centro simétrica. En este ejemplo los vectores **BC** y **CD** coinciden.

La aplicación particular en el punto $(0, 0, 0)$ de la función de Patterson es

$$P(000) = \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \quad (5.5)$$

Por lo tanto la función de Patterson tiene un valor positivo grande en el origen, que corresponde a los vectores de cada átomo en sí mismos.

Capítulo 6

Proyección Estereográfica

Expresión Matemática de la Proyección

Antes de comenzar con la descripción de la proyección estereográfica se dan algunos fundamentos matemáticos referentes a las proyecciones propiamente cristalográficas.

Sean MN el radio ecuatorial y MO el radio polar, se supone que el cristal se encuentra en el centro M de la esfera.

El plano XY es el plano de proyección y se halla colocado tangente a la esfera. MP es perpendicular a la cara del cristal M , cuya intersección con la esfera de proyección señala el polo P de la cara.

El punto E es el punto de partida de los rayos proyectados, cuando e coincide con Q , resulta la proyección estereográfica.

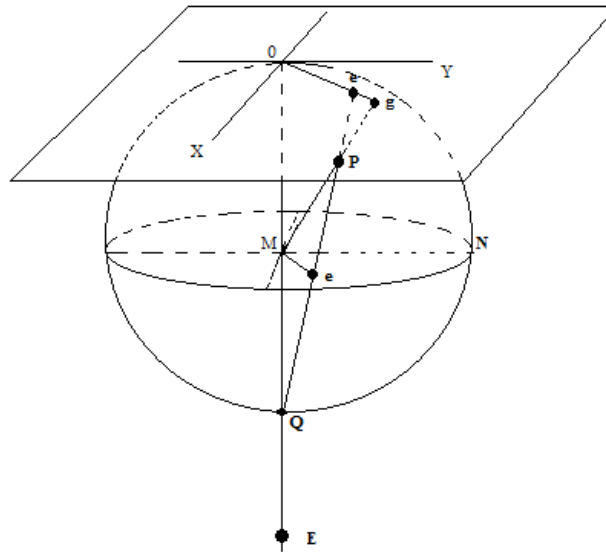


Figura 6.2: Perspectiva Cónica de las Proyecciones Cristalográficas

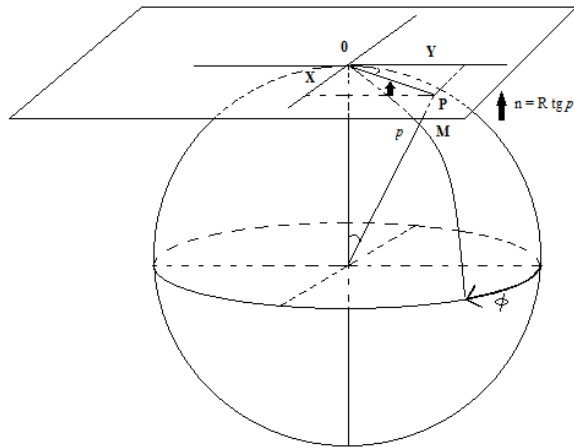


Figura 6.3: Trazado de la Proyección Analíticamente

6.1.1. Trazado de la Proyección por Procedimiento Analítico

Transformación de coordenadas polares azimutales ρ, ϕ en coordenadas polares

Coordenadas azimutales	Coordenadas Polares
ρ : colatitud	m: modulo; $m = R * \tan \rho$
ϕ : longitud	ϕ : argumento

Los polos que tienen el mismo ángulo ϕ se proyectan sobre rectas radiales; lo mismo ρ sobre circunferencias concéntricas en O.

La transformación de las coordenadas polares azimutales ϕ, ρ en coordenadas X, Y

Si se toma el radio del círculo de proyección $R = 1$, las coordenadas cartesianas de cada polo son:

$$x = \sin \phi \tan \rho \quad ; \quad y = \cos \phi \tan \rho \quad (6.1)$$

6.1.2. Elementos de Proyección y Elementos Polares de Goldschmidt

Goldschmidt admite dos proyecciones que difieren en la altura del plano de proyección.

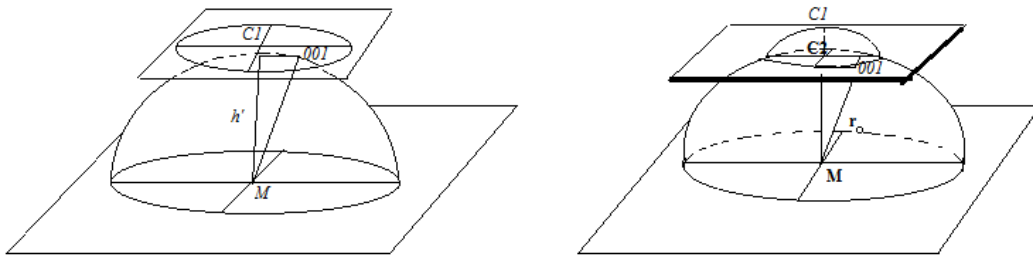


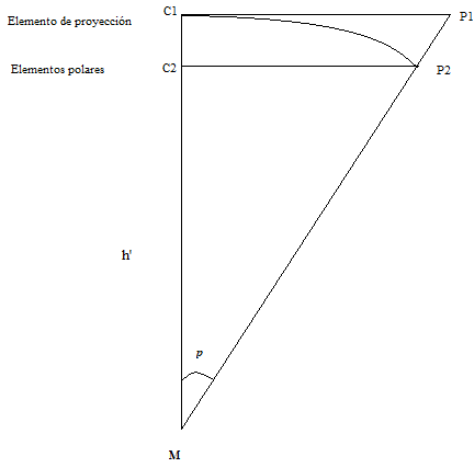
Figura 6.4: Proyecciones de Goldschmidt

En la figura del lado izquierdo h' es la longitud gnomónica. La segunda (lado derecho) que resulta de bajar el plano hasta que el polo (001) toque a la misma esfera de proyección (Fabregat, 1971).

Elementos del Gnomograma

Los **elementos de proyección** son $X'_0 Y'_0$

Los **elementos polares** son designados por $P'_0 q'_0$



La razón entre los gnomogramas es

$$\tan \rho = \frac{\sin \rho}{\cos \rho} \quad (6.2)$$

Con ρ el ángulo entre el eje C y la normal a (001), además

$$\rho = \sqrt{X_0'^2 + Y_0'^2} \quad (6.3)$$

Figura 6.5: Elementos de Proyección

6.2. Proyección Estereográfica

La proyección esférica de un cristal se puede reducir a una superficie plana. Para esto, es importante mantener las relaciones angulares de las caras, de tal manera que pueda ser identificada la verdadera simetría del cristal proyectado. Esto puede ser bien hecho con la **Proyección Estereográfica**.

La *Proyección Estereográfica* es una técnica geométrica muy antigua. Surgió con trabajos del astrónomo alejandrino Claudio Ptolomeo, quien la empleó como un medio para representar las estrellas en la esfera celeste. Pero fue aplicada por primera vez para la cristalografía en el trabajo de F.E. Neumann (1823) y desarrollada por W.H. Miller ([Hammond, 2009](#)).

Es de gran ayuda tener un método cuantitativo que represente la relación de orientación en 3-Dimensiones que existe entre los planos cristalográficos y las direcciones de un cristal en una figura en 2-Dimensiones. Para este fin se usa frecuentemente esta *proyección*.

En este contexto, podemos imaginar un cristal localizado en el centro de la esfera, donde el plano que esta en dirección norte tiene como índices de Miller (001), y los vectores normales a estos planos cristalinos son imaginados irradiando desde el centro del cristal hacia la superficie, intersectando la esfera. Cada punto que intersecta la superficie de la esfera representa la cara o plano cristalino y son designados con sus correspondientes índices de Miller (hkl).

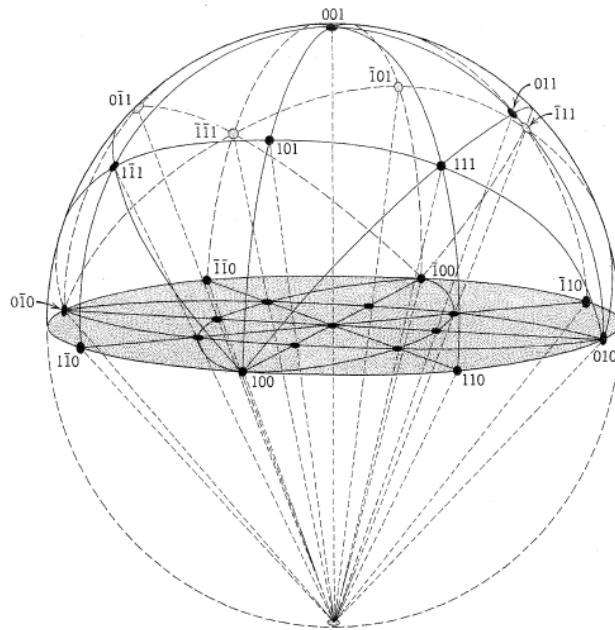


Figura 6.6: Relación de Proyección Esférica y Estereográfica. (Por Wahlstrom. 1951)

La Proyección Estereográfica nos ayuda, principalmente, a clarificar la distancia angular que existe entre dos puntos que se encuentran sobre el plano ecuatorial. Esta distancia angular entre puntos es igual al ángulo que existe entre planos del cristal, y es importante que esta relación angular se preserve.

De igual forma, la Proyección Estereográfica es la representación en el plano de la mitad de la proyección esférica, y generalmente se toma el hemisferio norte. Como plano de proyección mismo se toma el plano ecuatorial de la esfera, por lo tanto, el *círculo primitivo* donde se proyectan los puntos, que representan las normales a las caras del cristal, es el mismo ecuador.

Sean b, c, B, C las trazas de las tangentes con los planos p de proyección y P tangente a la esfera por el punto de vista V

Las rectas BV y CV son tangentes a la esfera. Resulta que

$$BA = BV \quad ; \quad CA = CV$$

los triángulos CBA y CBV tienen sus tres lados iguales; luego,

$$\text{áng.}A = \text{áng.}V$$

finalmente

$$\text{áng.}A = \text{áng.}V = \text{áng.}a$$

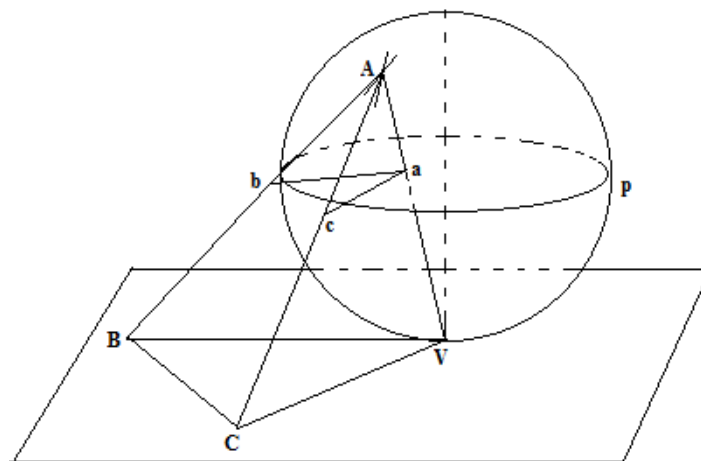


Figura 6.8: Proyección Estereográfica Autógona

La proyección de un círculo (máximo o mínimo) de la esfera es una circunferencia Sea el círculo ACB . Por el vértice S del cono formado con sus tangentes por A, C y B se traza el plano P' paralelo al de proyección P .

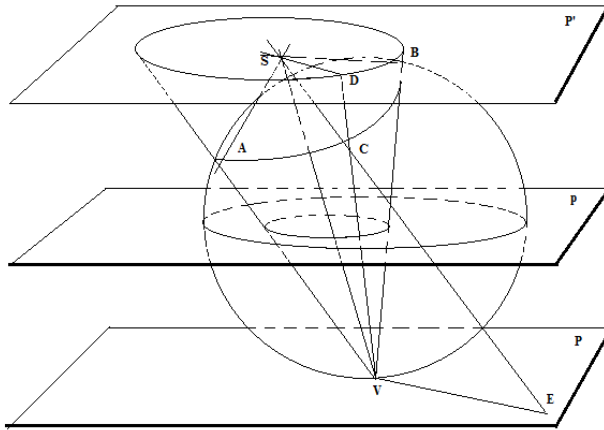


Figura 6.9: Proyección de un Círculo de la Esfera

La traza P' del cono con vértice V y contorno ACB , es un círculo de radio $SD = SC$. Después si se prolonga SC hasta E en el plano P , se obtiene $EV = EC$ por tangentes a la esfera desde el mismo punto E .

El triángulo isósceles EVC como su triángulo semejante SDC .

En el trazado de la proyección por medio de la plantilla de Wulff; se mide el ángulo ϕ sobre la circunferencia fundamental, a partir del origen (0°). Luego se coloca el polo sur del meridiano de la plantilla, y a partir del centro, se cuenta el valor de ρ ; fijando aquí el punto del polo P buscado. Numéricamente los valores de ϕ se miden sobre la circunferencia fundamental. Los valores de ρ se toman a partir del centro y sobre el radio determinado por la coordenada anterior, transformados por la función

$$D = R \tan \frac{\rho}{2} \quad (6.4)$$

Relacionadas de la siguiente manera

Coordenadas azimutales	Coordenadas Polares
ϕ : longitud	ϕ : argumento
ρ : colatitud	D: modulo

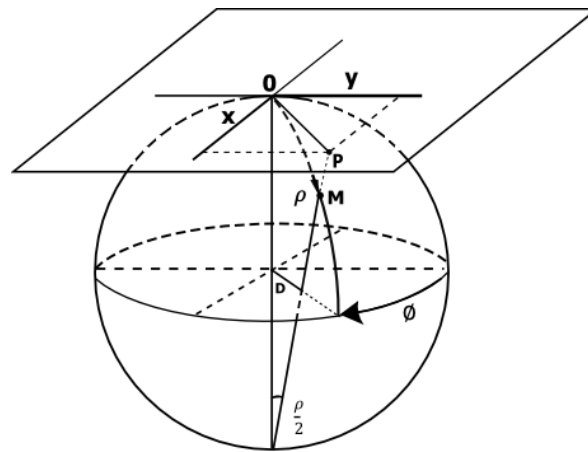


Figura 6.10: Las curvas de zona son arcos de círculo

Las zonas se dibujan uniendo por arcos de círculo los polos de caras correspondientes. En esta segunda propiedad de la proyección, las curvas de zona son arcos de círculo. (Fabregat, 1971)

Anteriormente los cristales fueron descritos por sus caras y sus aristas. Ahora para su entendimiento geométrico matemático se reemplazan estas caras por sus *normales*. Análogamente se puede reemplazar una arista por un *plano*, el cual contiene las normales a las caras paralelas a la arista. Por lo tanto se dice que las caras que son paralelas a la misma dirección pertenecen a la misma **zona**. La palabra adecuada para describir esta propiedad es *eje de zona*, así el eje de zona designa

la existencia o la posible existencia de una arista. Las normales de las caras forman un *plano de zona*.

6.2.1. Red Estereográfica o Plantilla de Wulff

Esta red fue ideada por G.V. Wulff (Wulff), y proviene de la red polar, con la particularidad de ser rotada 90°. Esta red es una herramienta que nos ayuda a localizar polos estereográficos, así como zonas y ejes de zona. Es un instrumento que se emplea para el dibujo a mano de la proyección estereográfica para los diferentes cristales pertenecientes a los sistemas cristalinos.

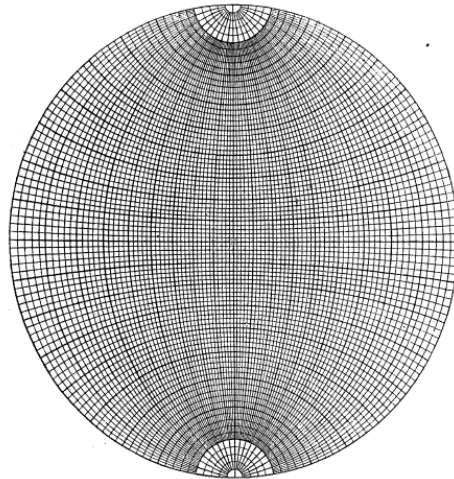


Figura 6.11: Red de Wulff a 5 cm. (Tomada de figura 6.9, Klein, C. 2002)

6.2.2. Numeración de la Proyección

El problema de la determinación de los símbolos que corresponden a los polos de las caras representadas en la proyección se llama comúnmente *numeración de la proyección*.

Al orientar un cristal se fijan las posiciones de sus ejes y por lo tanto la de sus tres planos coordenados (100) , (010) , (001) y el fundamental (111) . A partir de estos puntos se dibujaran todas las zonas posibles y se numerarán los demás polos.

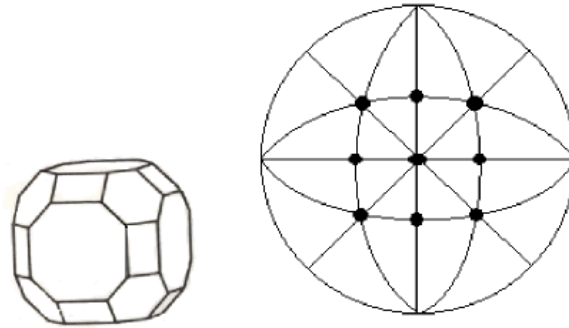


Figura 6.12: Proyección de un poliedro

6.3. Proyección Estereográfica Cúbica

Al igual que las longitudes y latitudes para marcar coordenadas en la Tierra, se emplean estas para la proyección de puntos en el plano de proyección. Las líneas de longitud son simplemente casos especiales de círculos máximos que pasan a través de los polos norte y sur, el ángulo entre polos es por supuesto 180° . Las líneas que representan la latitud son llamadas círculos mínimos y representan diferentes distancias angulares del los polos norte y sur. El círculo primitivo es el ecuador, el cual, es un círculo máximo a 90° de los polos. Estas líneas son las que nos conducen a definir las coordenadas de los puntos sobre la proyección en el plano ecuatorial, análogamente como se hace con la geografía terrestre (Hammond, 2009).

Ahora consideraremos la proyección estereográfica del sistema cúbico, y como ya hemos visto, este sistema cuenta con todos los elementos de simetría, por esta razón se le considera el sistema de mas alta simetría. En su proyección estereográfica-

fica se emplean los símbolos que representan las diferentes simetrías que presenta este sistema cristalino, con sus respectivos ángulos, así como sus Índices de Miller que representan las direcciones de sus planos.

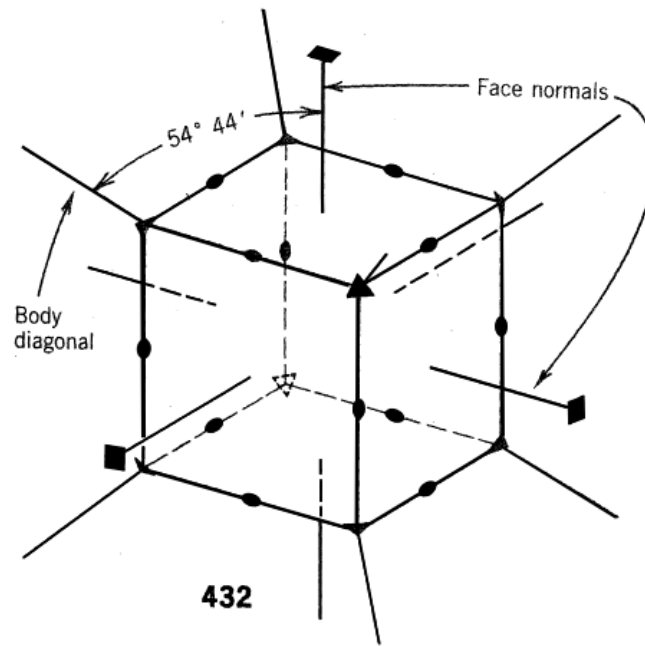


Figura 6.13: La localización de los ejes de simetría en 432 respecto a un esquema similar a un cubo. (Tomada de fig 5.15 Klein, C. 2003).

Guiándonos en los pasos de la figura siguiente (5.16), describiremos el proceso que se sigue para dibujar la proyección estereográfica de las familias de direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. De estas familias de direcciones, la $\langle 100 \rangle$, consiste de las siguientes direcciones; $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$ y $[00\bar{1}]$. Como se puede ver en la siguiente figura, estos son los pasos que se emplean para designar los puntos y círculos sobre el plano bi-dimensional.

El cristal es orientado de tal manera que la dirección de sus puntos $[001]$ sean del polo sur al polo norte de la esfera de proyección. Se toma como eje vertical, al

eje z y los ejes x y y descansen sobre el plano de proyección. Interpretando las direcciones de los planos mediante sus índices de Miller sabemos que el ángulo entre las direcciones $[001]$ y $[100]$ es de 90° , de modo que la proyección estereográfica de la dirección $[100]$ yace en el plano ecuatorial.

En el inciso *a* de la figura la proyección de la dirección $[100]$ esta a lo largo de la línea $A - B$. Haciendo esto, ahora las posiciones de todas las otras direcciones proyectadas están fijadas. El polo $[010]$ está a 90° de $[100]$ y $[001]$. así, la dirección $[010]$ está apuntando hacia M'' , esto es en dirección positiva. Entonces la dirección negativa se encuentra en el lado opuesto de la proyección, lo que nos dice que $[\bar{1}00]$ apunta hacia A , y $[0\bar{1}0]$ está apuntando hacia M' .

Para representar los polos que se encuentran en el polo sur, como la dirección $[00\bar{1}]$, se emplea un círculo abierto en el centro de la proyección ecuatorial. En el inciso **(b)** de la figura, se pueden observar las proyecciones de la familia de direcciones $\langle 100 \rangle$

Esta orientación que se le dio al cristal se mantiene para la proyección de las otras familias de direcciones. Ahora para la familia $\langle 110 \rangle$ que cuenta con doce miembros, se sabe que cuatro de estos doce, pertenecen a la zona $[001]$. Estas cuatro direcciones son las siguientes: $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, y $[\bar{1}\bar{1}0]$. El ángulo entre $[110]$ y $[100]$ es de 45° . Esto lo podemos observar en la figura. En las otras tres direcciones que pertenecen a esta zona los polos se proyectan en los otros tres cuadrantes del círculo primitivo.

Por último para el ejemplo que muestra la figura 5.16(e), la familia $\langle 111 \rangle$ tiene ocho miembros. Estas direcciones no pertenecen a la zona $\langle 001 \rangle$. Pero si se toma la dirección $[110]$, conoceremos todas las direcciones con $u + v = 0$ que pertenecen a esta zona.

Los cuatro miembros de esta familia para la zona $[110]$ son: $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, y

$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Esto se muestra en el inciso **(f)** de la figura. Podemos notar en esta misma, que la dirección $[111]$ pertenece a un número de la zona tipo $\langle 110 \rangle$. También podemos destacar que se encuentra en las zonas $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, y $[0\bar{1}\bar{1}]$. Así se sabe que la proyección de la dirección $[111]$ se encuentra en la intersección de tres círculos máximos, que corresponden a cada una de estas zonas con las cuales se relaciona.

Así tenemos que la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ es una línea recta en la proyección porque también contiene las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[001]$ y $[110]$

La zona $[0\bar{1}\bar{1}]$ es normal a la dirección $[0\bar{1}\bar{1}]$, por lo tanto su proyección es un arco de círculo que va desde A a B a través de los puntos $[\bar{1}00]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[011]$, $[111]$ y $[100]$. Esto se repite, como en los caso anteriores, para todos los miembros de la familia, ahora para la familia $[110]$. En la figura 5.16**(g)**, se muestran las zonas marcadas.

Las zonas que se generan en las intersecciones son, *ejes de zona*, las cuales son direcciones en la red cristalina. Se muestra en 5.16 **(h)** la proyección estereográfica del cristal cubico, para estas familias. (De Graef, 2007)

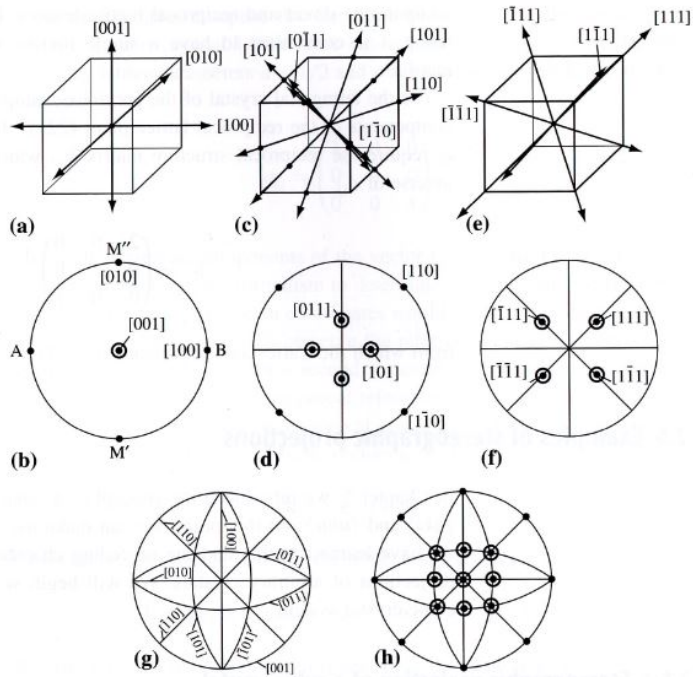


Figura 6.14: Proyección estereográfica de las familias de direcciones $\langle 100 \rangle$ (a,b), $\langle 110 \rangle$, (c,d) y $\langle 111 \rangle$ (e,f). (g) muestra las zonas mas importantes de la proyección $[001]$. En (h) las tres proyecciones están sobrepuestas en una sola. (Imagen tomada de Fig. 7.9. De Graef,M. 2007)

A continuación mostraremos la proyección estereográfica completa del sistema cúbico.

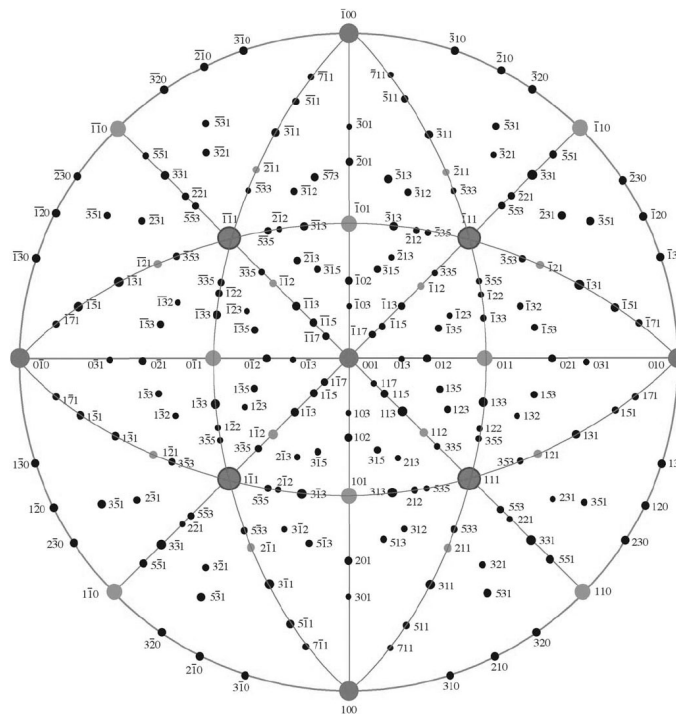


Figura 6.15: Proyección estereográfica cúbica.

Y en la siguiente figura se encuentra la proyección estereográfica de los grupos puntuales del sistema cúbico, así como también las diferentes simetrías que presenta cada grupo puntual de este sistema.

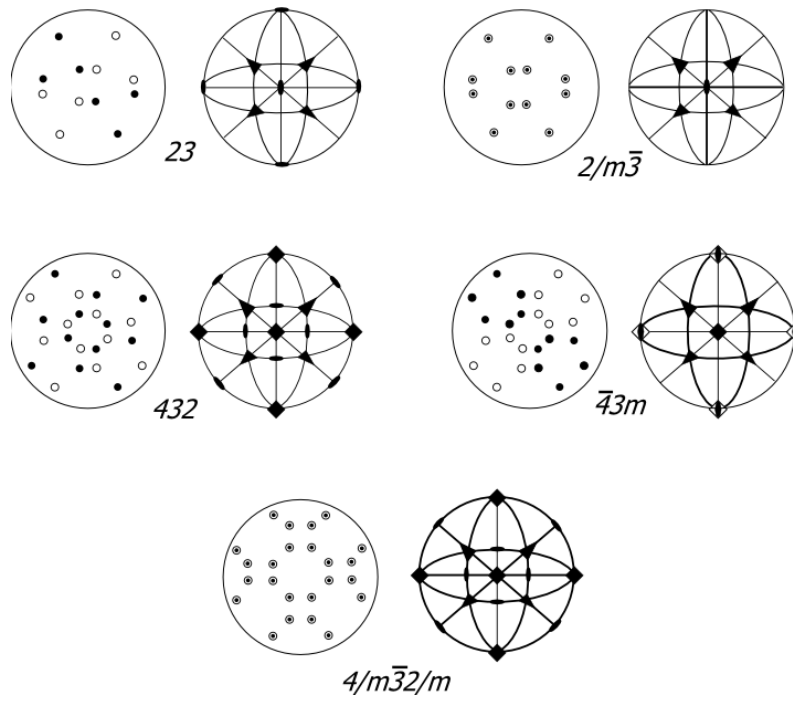


Figura 6.16: Proyección estereográfica de los diferentes grupos puntuales del sistema cristalino cúbico.

Resultados

Se presentan los patrones de las muestras de los minerales de Plata (Ag) y Fluorita (CaF₂) a los que se les aplicó la técnica conocida como *Difracción de Rayos X*

Estos registros conocidos como *difractogramas*, muestran máximos de difracción, esto es, los planos donde se difracta el haz de rayos emitido.

Se hace una interpretación de estos para que se realice el análisis por medio de la difracción que producen los planos que se identifican en las estructuras cristalinas tanto del mineral de Plata (Ag) como el de Fluorita (CaF₂).

En análisis consiste en

De las muestras de minerales analizadas conocemos lo siguiente.

Mineral de Plata (Ag)

De símbolo Ag, es un elemento metálico blanco y brillante que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro metal. Es uno de los elementos de transición del sistema periódico. Su número atómico es 47.

La Plata está normalmente asociada con otros elementos (siendo el azufre el predominante) en minerales y menas. Algunos de los minerales de Plata más importantes son la *Cerargirita* (o Plata córnea), la *Pirargirita*, la *Silvanita* y la *Argentita*.

También se encuentra como componente en las menas de Plomo (Pb), Cobre (Cu) y Zinc (Zn), y la mitad de la producción mundial de plata se obtiene como subproducto al procesar dichas menas.

Propiedades de la Plata (Ag)

- **Clase mineral de la Plata;** Grupo 1, elementos nativos
- **Color;** Plateado, Blanco
- **Raya;** Plateada, Blanca
- **Dureza;** 2.5-3 en escala de Mohs
- **Densidad;** 10.5 g/cm³
- **Exfoliación;** Sin exfoliación
- **Fractura;** metálica, ganchuda o astillosa
- **Tenacidad;** Dúctil o maleable
- **Sistema de Cristalización;** cúbico
- **Hábito Cristalino;** octaedro, dodecaedro, cúbico, filiforme
- **Punto de Fusión;** 962°C
- **Punto de ebullición;** 2856°C
- **Transparencia;** Opaco

La mayoría de los metales más corrientes cristaliza en una de las tres estructuras cristalinas siguientes: Cúbica Centrada en las Cara, Cúbica Centrada en el Cuerpo y hexagonal compacta.

La estructura cristalina que presenta la Plata es designada como *Cúbica Centrada en la Cara* (o sus siglas en inglés FCC)

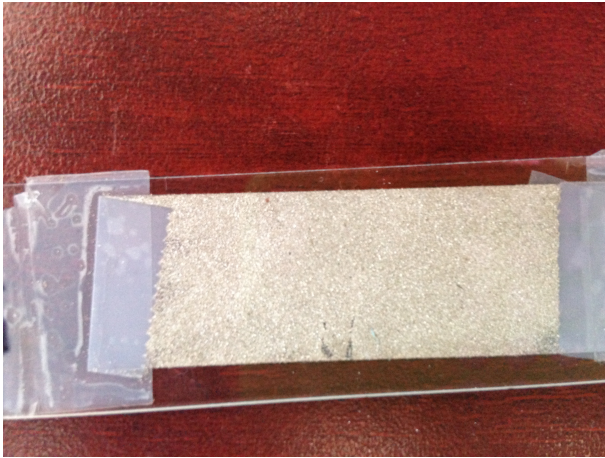


Figura 6.17: Muestra en vidrio del mineral Plata (Ag)

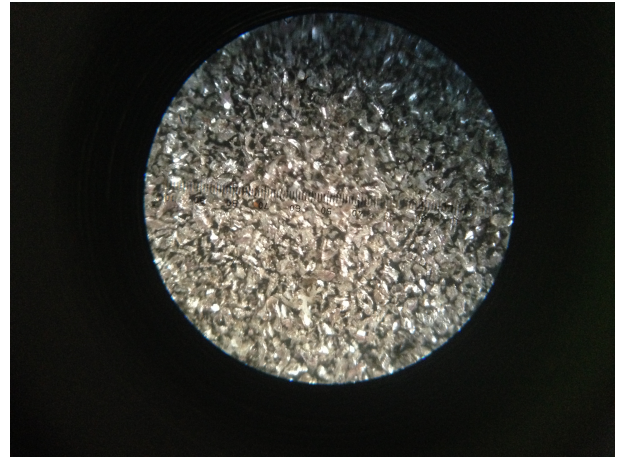
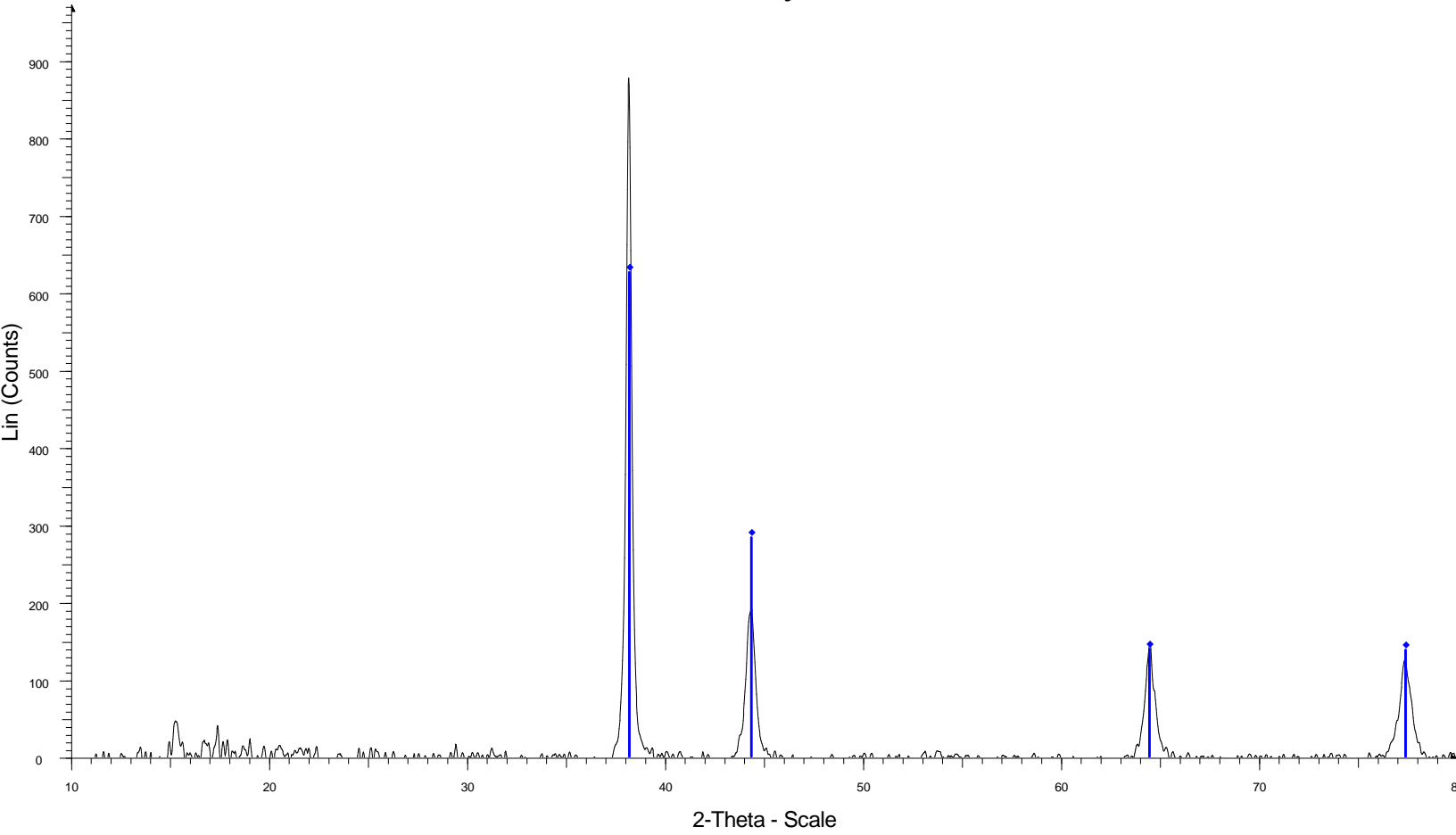


Figura 6.18: Vista en microscopio petrográfico cristales de Plata

Difractograma y ficha técnica del polvo de mineral de plata

A continuación se muestran el difractograma así como la ficha que muestra diferentes características relacionadas con la muestra de polvo de mineral de plata, analizado en el equipo de difracción de rayos X (*DRX*) *D8-DISCOVER*, ubicado en el Instituto de Ciencias, en el área de semiconductores, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Silver, syn



File: Plata 17-12-13.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 90.00 ° - X: -20.0 mm - Y: 0.0 mm -
Operations: Background 0.977,1.000 | Smooth 0.100 | Smooth 0.100 | Import
01-089-3722 (I) - Silver, syn - Ag - Cubic - Y: 71.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 4.08550 - b 4.08550 - c 4.08550 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 68.1923 - I/c PDF 17.2 - S-Q 100.0 % - F5=10

Pattern : 00-004-0783

Radiation = 1.540600

Quality : Indexed

Ag

Silver
Silver-3C, syn

2th	i	h	k	l
38.117	100	1	1	1
44.270	40	2	0	0
64.428	25	2	2	0
77.475	26	3	1	1
81.530	12	2	2	2
97.891	4	4	0	0
110.501	15	3	3	1
114.928	12	4	2	0
134.890	13	4	2	2

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 4.08620

Z = 4

Mol. weight = 107.87
Volume [CD] = 68.23

Dx = 10.501
Dm = 10.500

l/lcor = 5.20

General Comments: Purity >99.999%. Additional Patterns: See PDF 01-087-0597. Analysis: Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu. Color: Light gray metallic. Melting Point: 1233.6 K. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=16, VHN100=55-63, Color values: .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 300 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 23 (1953)

CAS Number: 7440-22-4

Radiation : CuK α 1

Lambda : 1.54056

SS/FOM : F9= 65(0.0150,9)

Filter : Beta

d-sp : Not given

Fluorita

La fluorita o espatofluor químicamente es un fluoruro de calcio (CaF_2), pertenece a la clase química de los haluros, la cual se caracteriza por la preponderancia de halógenos electronegativos tales como Cl^- , Br^- , F^- o I^- . Se le considera como uno de los minerales de ganga común.

Propiedades de la fluorita (CaF_2)

- **Color;** Puede variar de incoloro a tonos; azul, púrpura, y verde principalmente.
- **Raya;** Blanca
- **Dureza en escala de Mohs;** 4
- **Densidad;** 3 y 3.2 g/cm^3
- **Exfoliación;** Octaédrica Perfecta
- **Fractura;** Concoidal
- **Tenacidad;** Frágil
- **Lustre;** Nacarado, vítreo
- **Sistema Cristalino;** Cúbico
- **Hábito;** Cúbico, Octaédrico, Rombododecaédrico
- **Transparencia;** Transparente a traslúcido

La fluorita se emplea como fundente para el Hierro y el acero. El principal uso de la fluorita es para la extracción del ácido fluorhídrico. Los cristales se usan en la construcción de lentes empleados en espectrografía.



Figura 6.19: Muestra preparada de Fluorita (CaF_2)

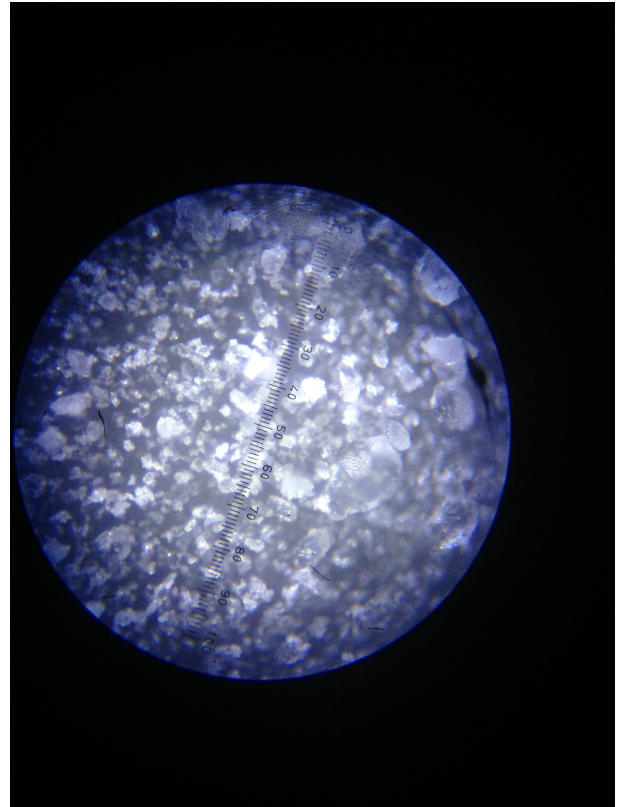
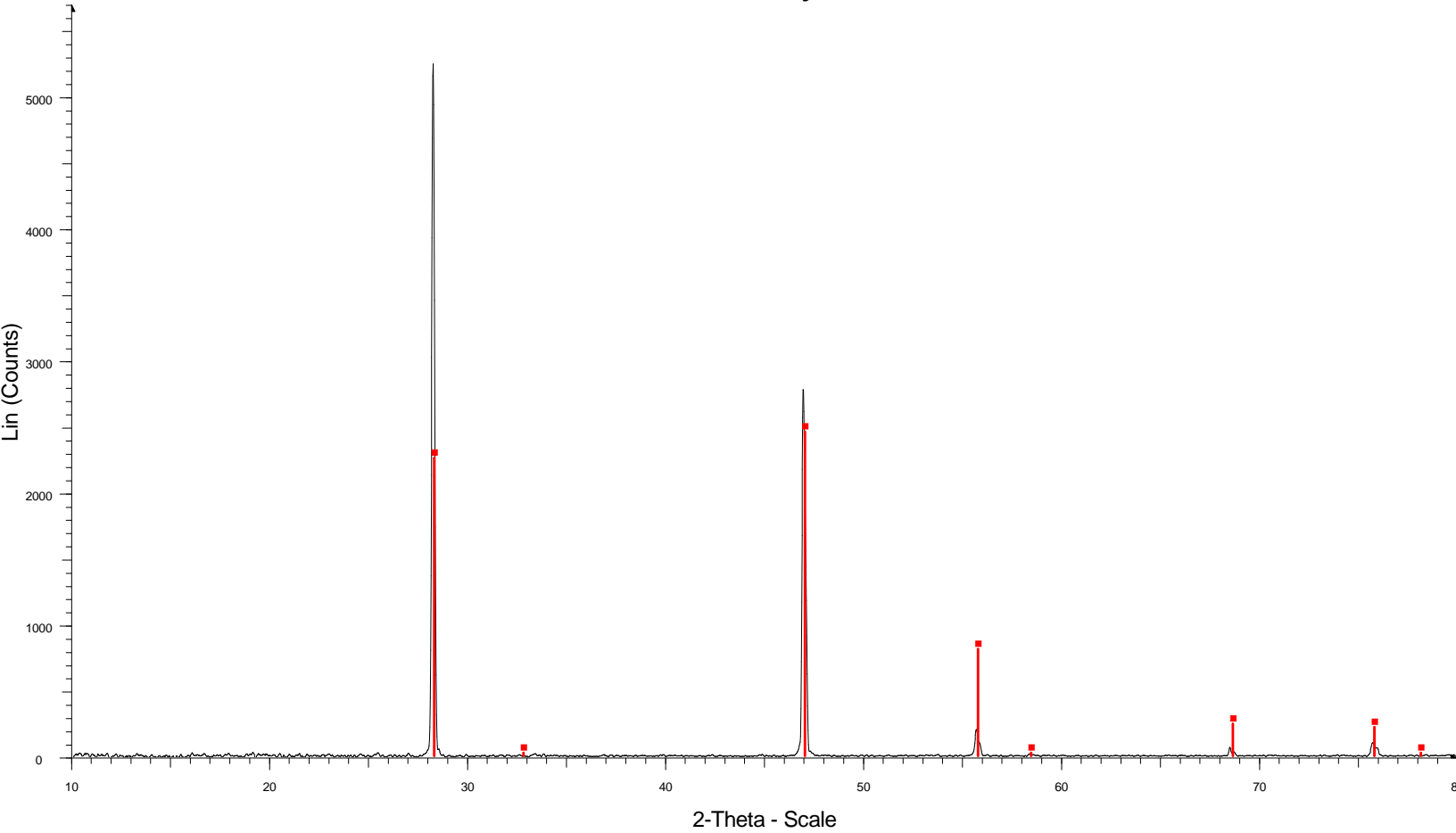


Figura 6.20: Vista en microscopio petrográfico cristales de Fluorita

Difractograma y ficha técnica del polvo de mineral de fluorita

En las siguientes dos paginas de igual manera, se muestra el difractograma analizado en el programa *EVA*, así como la ficha que muestra diferente información para la muestra de polvo de mineral de fluorita analizado en el Difractor de rayos X.

Fluorite, syn



File: 1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 90.00 ° - X: 20.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: -1.0 mm - Au
Operations: Background 1.000,1.000 | Smooth 0.100 | Import
00-035-0816 (*) - Fluorite, syn - CaF₂ - Cubic - Y: 46.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 5.46305 - b 5.46305 - c 5.46305 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 163.044 - F16=222(0.0044,16)

Pattern : 00-035-0816

Radiation = 1.540600

Quality : High

CaF₂
Calcium Fluoride
Fluorite, syn

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
3.15461	92	1	1	1
2.73141	1	2	0	0
1.93160	100	2	2	0
1.64714	33	3	1	1
1.57706	1	2	2	2
1.36563	10	4	0	0
1.25327	9	3	3	1
1.22160	1	4	2	0
1.14523	17	4	2	2
1.05140	7	3	3	3
0.96576	4	4	4	0
0.92340	6	5	3	1
0.91046	1	6	0	0
0.86375	8	6	2	0
0.83314	3	5	3	3
0.82358	2	6	2	2

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)
a = 5.46305
Z = 4

Mol. weight = 78.08
Volume [CD] = 163.04
Dx = 3.181

General Comments: These data were recollected to add weak peaks missing in the earlier pattern. Additional Patterns: See 01-077-2093 for calculated data. To replace 00-004-0864. See PDF 01-075-0097, 01-075-0363, 01-077-2093, 01-077-2095 and 01-077-2245. Color: Colorless. Sample Source or Locality: The sample was obtained from the U.S. Geological Survey. Temperature of Data Collection: The mean temperature of data collection was 297.5 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 52 (1985)
CAS Number: 7789-75-5

Radiation : CuK α 1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F16=222(0.0044,16)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

Conclusiones

La simetría constituye una propiedad de alta importancia en el estudio de minerales, y agregados de minerales, ya que de esta forma se determinan el porcentaje exacto de cada elemento presente en el material analizado. Su empleo en ramas de la geología es directa, y en geofísica se relaciona mediante el uso de la proyección estereográfica en diferentes áreas.

- Se desarrolló la Teoría de la Simetría, propiedad fundamental de los cristales, para poder conocer su agrupamiento en los siete sistemas cristalinos y en los Grupos Puntual y Espaciales. De esta manera resulta relativamente fácil conocer las propiedades físicas que presentan los minerales.
- La Proyección Estereográfica resultó ser un método gráfico de gran ayuda para facilitar la interpretación de los planos del cristal, así como sus direcciones, gracias a la zonificación, y así poder conocer la dirección de los planos cristalinos.
- Cada estructura cristalina produce diferentes patrones de difracción porque dependen de la distancia interatómica entre los átomos, y esto nos muestra los planos en el cristal presentes en los difractogramas expuestos.
- En la difracción que presenta la plata se observaron los máximos de difracción, y estos corresponden a una red cúbica centrada en la cara, además como solo

esta conformado por un solo tipo de átomo, es relativamente fácil inferir los planos de difracción.

- Para la Fluorita es un poco más difícil debido a que su estructura es un tetraedro, pues cada átomo de Flúor tiene cuatro vecinos, los cuales son átomos de Calcio, y viceversa, el Calcio tiene por vecinos ocho átomos de Flúor.
- Aunque la estructura de la Fluorita es más compleja, los planos de difracción se pueden identificar y concuerdan con el resultado esperado por el método de Laue.
- En parte de los resultados se presenta el cálculo del factor de estructura para la Fluorita, en este cálculo también se identifican en que planos se encuentran los máximos de la difracción producida por los rayos X.

Difracción de rayos X y ecuaciones de Laue

Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895, y hasta 1912 todavía no se sabía de si estos consistían de partículas o eran ondas electromagnéticas. Se sabía que si la hipótesis sobre los rayos X era correcta, estos debían tener una longitud de onda del orden de $1\text{\AA}(10^{-8})$.

De igual forma en 1912 después del descubrimiento de los rayos X Von Laue basándose en tres hipótesis confirmó la difracción de rayos X. Estas hipótesis son: *que el medio cristalino es periódico, que los rayos X son ondas y la tercera que la longitud de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales.* Con esto Max Von Laue dio la pauta para el comienzo de la Cristalografía de rayos X.

Ecuación de Laue

Las observaciones de rayos X difractados solo en ciertas direcciones permitidas, es análogo a la difracción de la luz por una red. En ambos casos, el cristal y la red, los ángulos permitidos están determinados solo por la distancia repetida de la estructura periódica y la longitud de onda de la radiación.

En la siguiente figura se puede apreciar la forma de incidencia de los rayos X en cada punto perteneciente a la celda unidad.

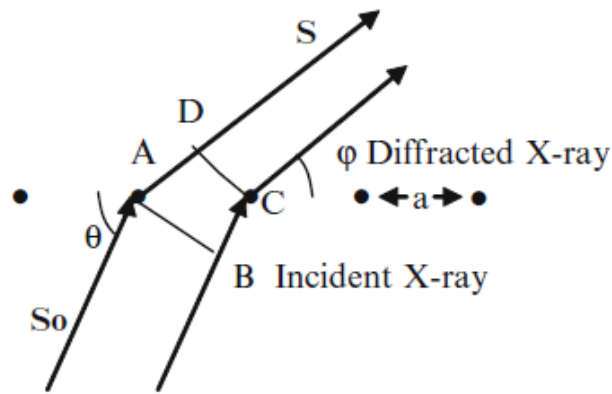


Figura 21: Difracción de rayos X de las hileras de átomos o moléculas

Las distancias entre puntos idénticos en un cristal comprenderá la única información requerida por las correspondientes ecuaciones cristalográficas. Dado que los cristales son periódicos en tres dimensiones, se requieren tres ecuaciones.

$$a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = h\lambda \quad (5)$$

$$b(\cos \beta_0 - \cos \beta) = h\lambda \quad (6)$$

$$c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = l\lambda \quad (7)$$

Método de Laue

Estructura Cristalina de la Fluorita

Una celda unidad de la estructura CaF_2 se muestra en la siguiente figura. La estructura tiene cuatro iones Ca^{2+} en $0,0,0$ + la cara centrada y ocho iones F^- en

$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ + la cara centrada. Su grupo espacial es $Fm\bar{3}m$. Las dimensiones de la celda unitaria de CaF_2 es 5.462\AA

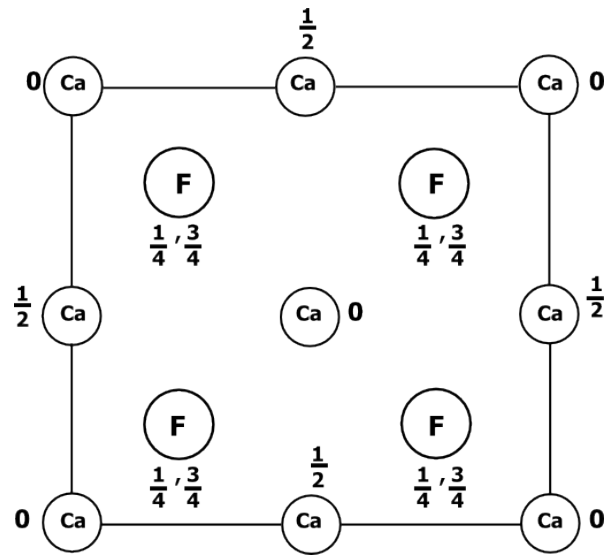
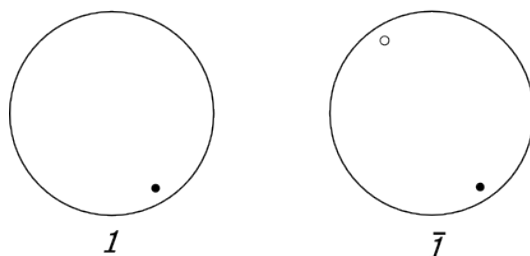


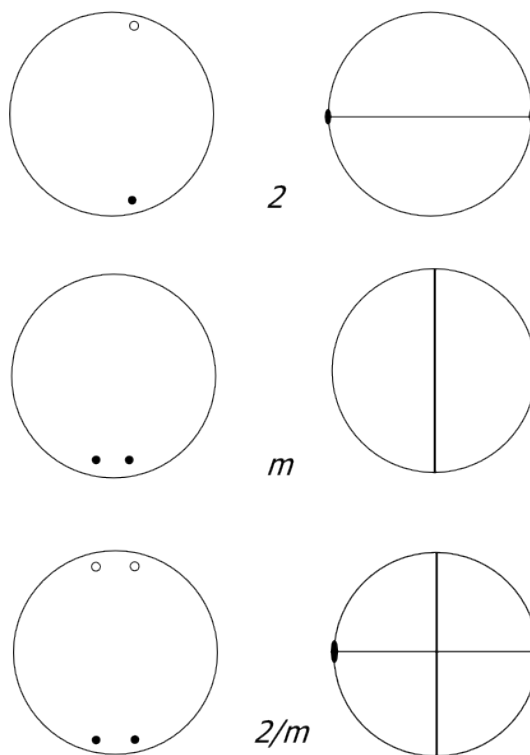
Figura 22: Celda unidad de la estructura CaF_2

Grupos Puntuales en Proyección

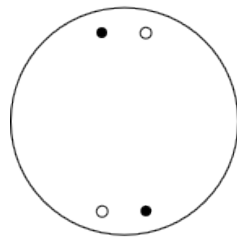
Sistema Triclínico



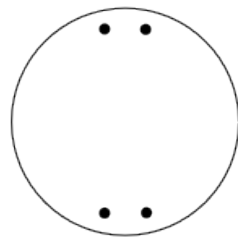
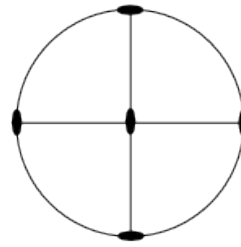
Sistema Monoclínico



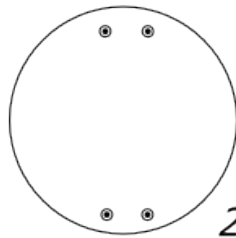
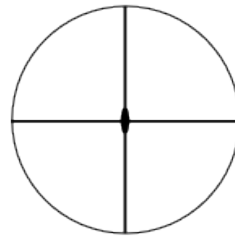
Sistema Ortorrómbico



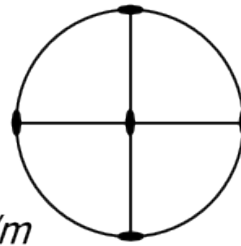
222



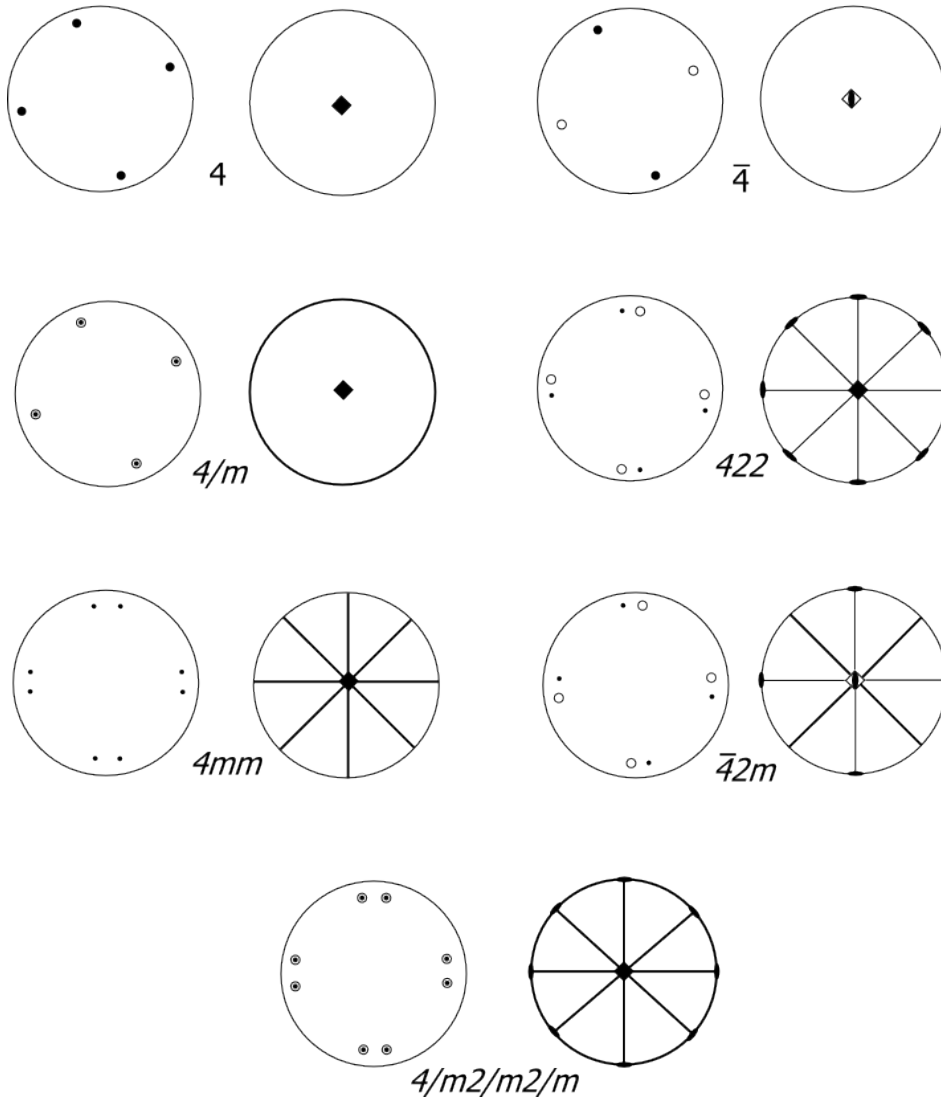
$mm2$



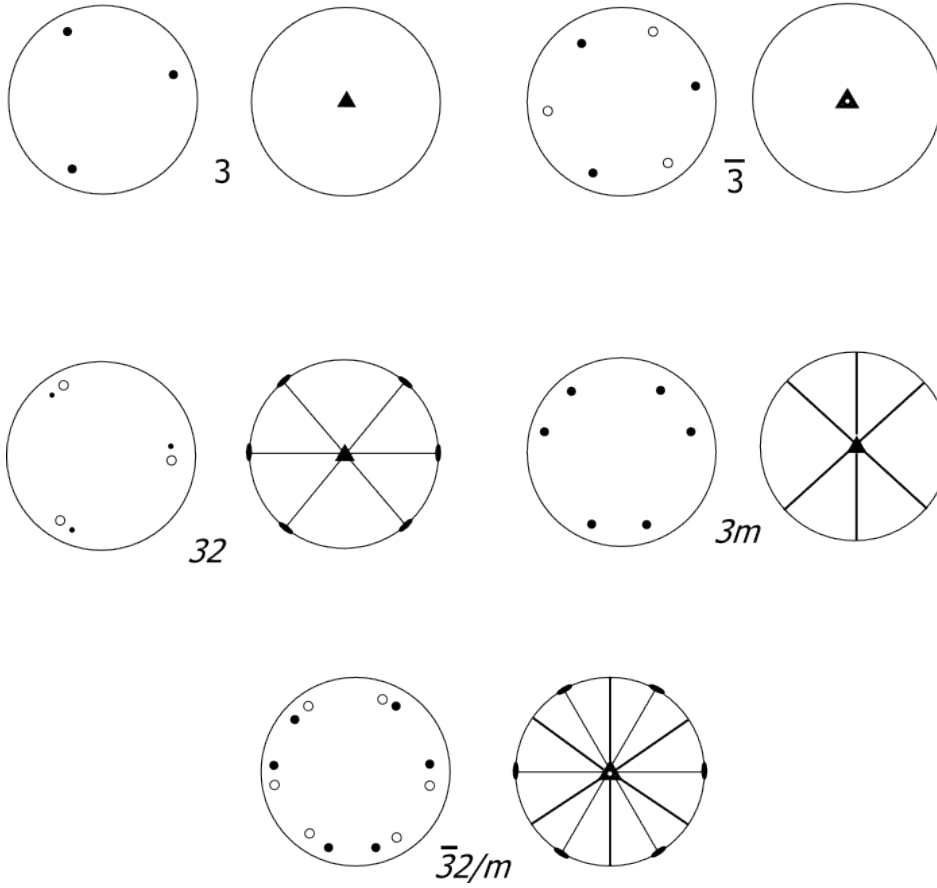
$2/m2/m2/m$



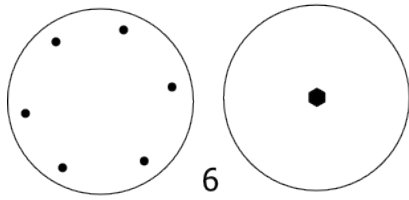
Sistema Tetragonal



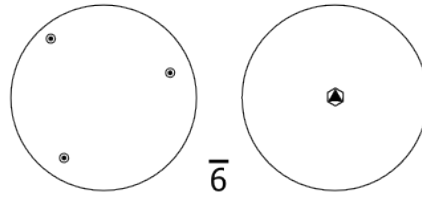
Sistema Trigonal



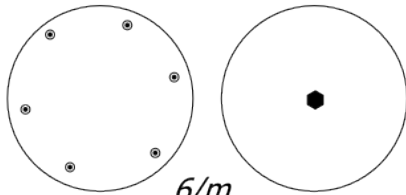
Sistema Hexagonal



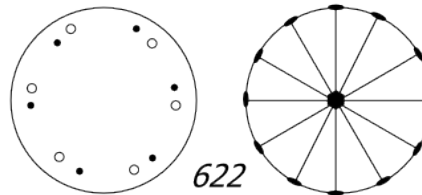
6



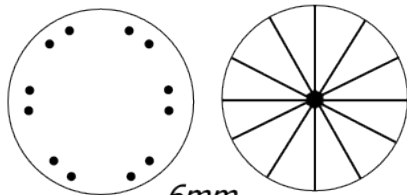
$\bar{6}$



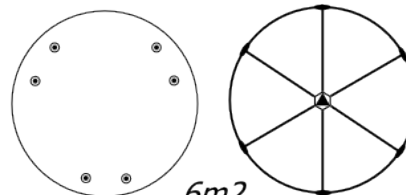
$6/m$



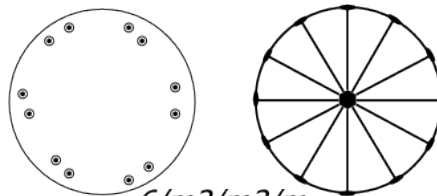
622



$6mm$

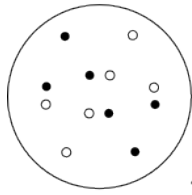


$6m2$

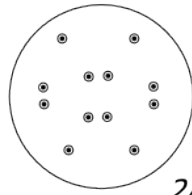
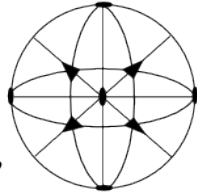


$6/m2/m2/m$

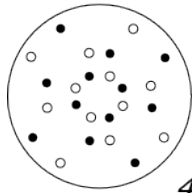
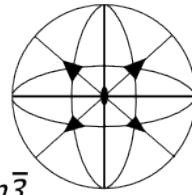
Sistema Cúbico



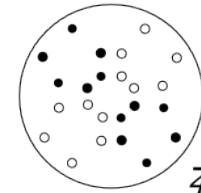
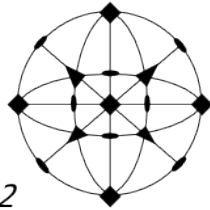
23



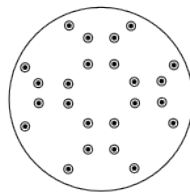
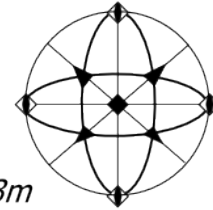
$2/m\bar{3}$



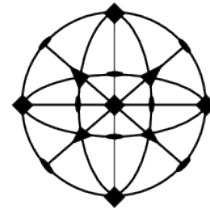
432



$\bar{4}3m$



$4/m\bar{3}2/m$



Bibliografía

Allen, Samuel M y Thomas, E. (1999). *The Structure of Materials*. John Wiley and Sons.

Cordero Borboa, A. E. (2014). Referencias recientes para la historia de la cristalografía mexicana.

Dana, E. S. (1969). *Tratado de Mineralogía*. JOHN WILEY AND SONS. INC.

De Graef, Marc y McHenry, M. (2007). *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*. University Press, Cambridge.

Fabregat, F. J. (1971). *Cristalografia Geometrica*. Textos Universitarios.

Hammond, C. (2009). *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press.

Hibbard, M. y Malcom, J. (2002). *Mineralogy : a geologist's point of view*. McGraw-Hill.

Kiral, E. y Eringen, A. (1990). *Constitutive Equations of Nonlinear Electromagnetic-Elastic Crystals*. Springer-Verlag.

Klein, C. (2002). *Mineral Science*. John Wiley and Sons.

Lehman, C. H. (2006). *Geometria Analitica*. Limusa.

- McKelvey, J. P. (1969). *Solid State and Semiconductor Physics*. HARPER and ROW.
- Perelomova, N. y Taguieva, M. (1975). *Problemas de Cristalografía*. MIR MOSCU.
- Sands, D. (1993). *Introduction to Crystallography*. Dover Publications.
- Secretaría de Economía, M. (2014). Fluorita.
- Tarback, Edward y Lutgens, F. (2005). *Ciencias de la Tierra. Una introducción a la geología física*. Pearson Educación S.A.
- Tilley, R. (2006). *Crystals and Crystal Structures*. JOHN WILEY AND SONS. INC.
- Vainshtein, B. K. (1994). *FUNDAMENTALS OF CRYSTALS: SYMMETRY AND METHODS OF STRUCTURAL CRYSTALLOGRAPHY*. Springer-Verlag.