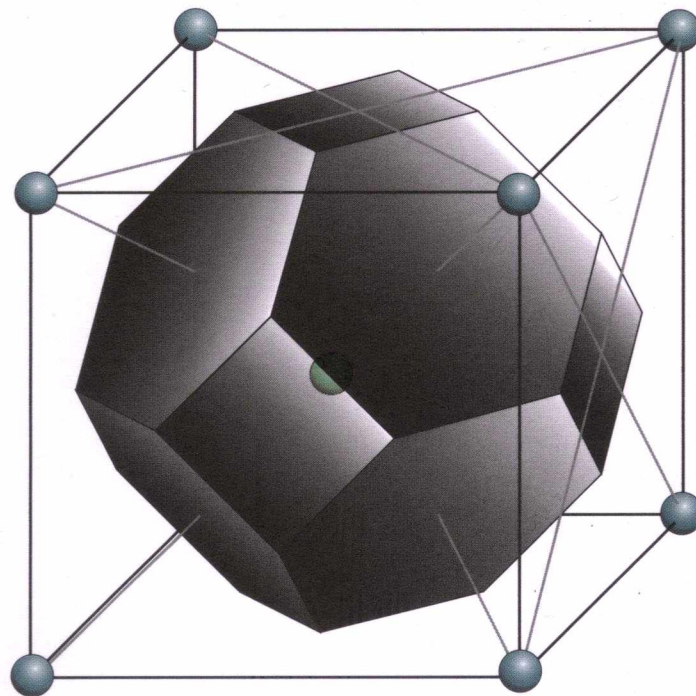


TERESA SZWACKA

Introducción a la física del estado sólido
CRISTALOGRAFÍA



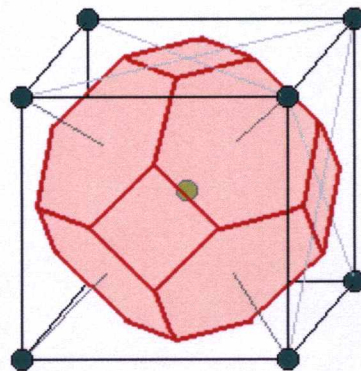
UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
MÉRIDA - VENEZUELA

www.FreeLibros.me

Teresa Szwacka

**INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO
CRISTALOGRAFÍA**



**Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela**

2000

El libro "INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO, CRISTALOGRAFÍA" representa un texto sobre la cristalografía y difracción de rayos X, neutrones y electrones. Su contenido proporciona la base para el estudio tanto del sistema de electrones como del movimiento de átomos (iones) en un cristal. El libro está dirigido a estudiantes de la licenciatura y postgrado en el área de la Física del Estado Sólido, estudiantes de Ciencia de los Materiales, Química Estructural y profesionales cuyas áreas requieren del conocimiento de los elementos fundamentales de la física de materiales con estructura cristalina.



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES

La ilustración de la portada representa la celda de Wigner – Seitz para la red cúbica centrada en el cuerpo.

Título: INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO, CRISTALOGRAFÍA

Autora: **Dra. Teresa Szwacka, PhD**

e mail: tszwacka@cantv.net

Todos los derechos reservados.

HECHO EL DEPÓSITO DE LEY

Depósito Legal: 1f23720015483297

ISBN 980-11-0592-5

Copyright © 2000, 2003 por Teresa Szwacka

© C.E.L.C.I.E.C.-U.L.A.

Tlf. 58 0274 2401267

Mérida-Venezuela, 2003

C.P.5101

Comité Editorial: **C.E.L.C.I.E.C.-U.L.A.**

Dr. Víctor J. García, PhD

Dr. J. Mauro Briceño, PhD

Diseño y diagramación del libro: **Marcos Muños**

Revisión y corrección de diagramación: **Oscar Barillas**

Retoque fotográfico y diseño de portadilla: **Oscar Barillas**

Diseño de la portada: **Ana Wendy Guillen L.**

Reproducción: **CELCIEC –ULA**

Tlf./Fax: 58 0274 240.12.67, e mail: scelciec@ula.ve

Impreso en Venezuela

Printed in Venezuela

La autora agradece a Marcos A. Muñoz la ayuda prestada en la elaboración de los dibujos y la transcripción del texto, también al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por el apoyo financiero.

ÍNDICE

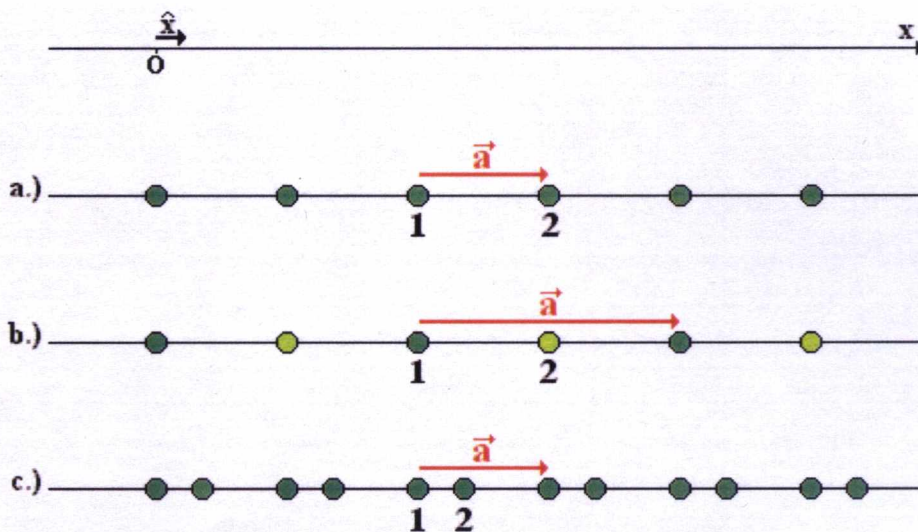
	Pag.
ESTRUCTURA CRISTALINA	
Redes unidimensionales	1
Redes bidimensionales	2
Redes tridimensionales	5
Sistemas cristalográficos	11
Red cúbica centrada en el cuerpo	17
Red cúbica centrada en las caras	19
Átomos considerados como esferas "duras"	21
Estructuras compactas	24
Estructura hexagonal compacta	26
Estructura del diamante	30
Estructura de la blenda	32
Estructura del cloruro de sodio	33
Estructura del cloruro de cesio	33
Celda elemental de Wigner-Seitz	34
RED RECÍPROCA	
Periodicidad del potencial cristalino	35
Ejemplos de redes recíprocas	41
RED DIRECTA Y RED RECÍPROCA	
Índices de Miller	45
La aplicación de los índices de Miller	49
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	
Fórmulas de difracción de Laue	55
Construcción de Ewald y la fórmula de difracción de Wulf-Bragg	57
Factor de estructura atómico	60
Factor de estructura	66

ESTRUCTURA CRISTALINA

Muchos de los materiales que nos rodean (semiconductores, metales) tienen una estructura cristalina, es decir, representan un conjunto de un gran número de átomos distribuidos en el espacio de manera ordenada, formando una red cristalina. Vamos a ver esto en ejemplos, empezando por considerar casos unidimensionales.

Redes unidimensionales

Una red cristalina unidimensional está formada por un conjunto de átomos distribuidos de manera periódica a lo largo de una dirección (por lo general se habla de una red formada por puntos-nodos que coinciden con las posiciones de equilibrio de los centros de los átomos, que a temperatura diferente de 0K están vibrando). Veamos tres ejemplos de redes unidimensionales.

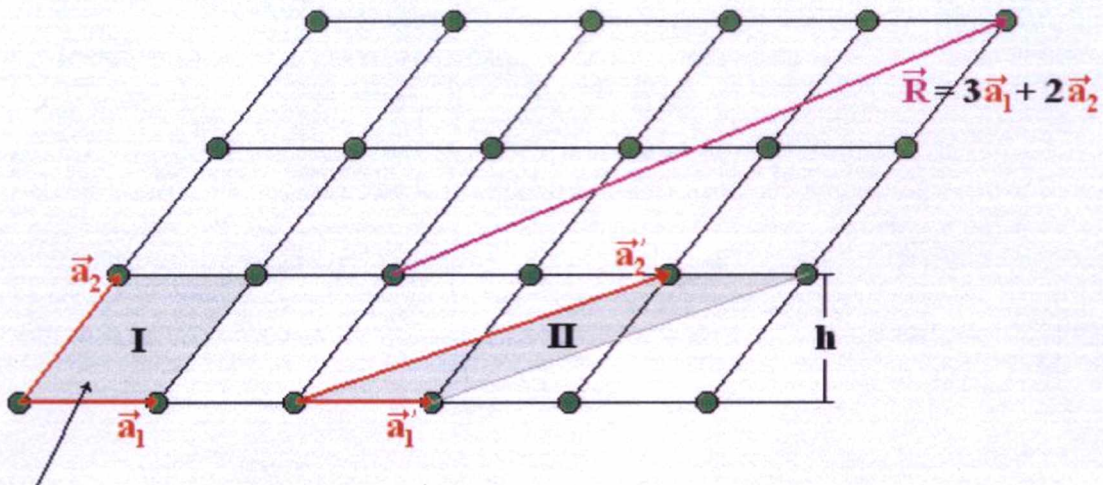


En los tres casos se obtiene toda la red infinita trasladando los átomos (o grupos de ellos) a distancia $|\vec{a}|$ a lo largo de la recta de manera sucesiva. El vector \vec{a} se llama *vector de traslación*. Cuando trasladamos la red a vector \vec{a} vamos a obtener la misma red (lo mismo sucederá si trasladaremos la red a un vector igual al múltiplo del vector \vec{a} , es decir $n\vec{a}$, $n \in \mathbf{Z}$). El vector \vec{a} se llama también *vector base de la red*. Este vector define una *celda elemental de la red*. “El volumen” de la celda elemental es igual en este caso a $|\vec{a}| = a$ (lo vamos a denominar Ω_0). Se ve claramente una diferencia notable entre la red tipo **a.)** y las otras dos redes. En la red tipo **a.)** todos los átomos tienen posiciones equivalentes en el espacio, mientras que en el caso de las redes **b.)** y **c.)** esto no ocurre.

Se ve fácil que en la red tipo **b.)** los vecinos más cercanos del átomo **1** (oscuro) son átomos de otro tipo (claros) y los vecinos más cercanos del átomo **2** son átomos "oscuros". En el caso de la red tipo **c.)** el átomo **1** tiene su vecino más cercano del lado derecho, mientras que el átomo **2** del lado izquierdo. La red tipo **a.)** se llama *red primitiva*, mientras que las redes tipo **b.)** y **c.)** *redes no primitivas*.

Redes bidimensionales

Vamos a pasar ahora para el caso bidimensional. Empezaremos con una red primitiva, con la celda elemental en forma de paralelogramo.



Esto es una celda elemental (al trasladarla podemos reproducir toda la red).

Los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores de traslación de la red. Si la red infinita la trasladamos a un vector que viene siendo una combinación lineal de los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 dada por la expresión:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2, \text{ donde } n_1, n_2 \in \mathbf{Z},$$

entonces también obtendremos la misma red. No sólo la celda **I** (definida por los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2) puede reproducir toda la red, hay una infinita cantidad de celdas que pueden hacerlo, por ejemplo la celda **II** definida por los vectores \vec{a}'_1 , \vec{a}'_2 . Los volúmenes de las celdas **I** y **II** son iguales:

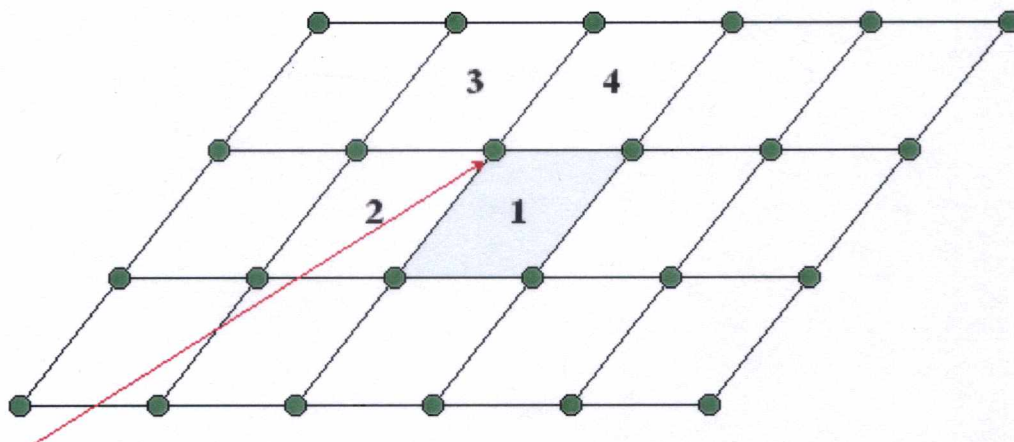
$$\Omega_0 = a_1 a_2 \text{sen} \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = a_1 h,$$

$$\Omega'_0 = a'_1 a'_2 \text{sen} \angle(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2) = a_1 h = \Omega_0.$$

$$\uparrow$$

$$a'_1 = a_1$$

Las celdas I y II se llaman *celdas elementales primitivas*. Vamos a mostrar a continuación que contienen un sólo átomo:



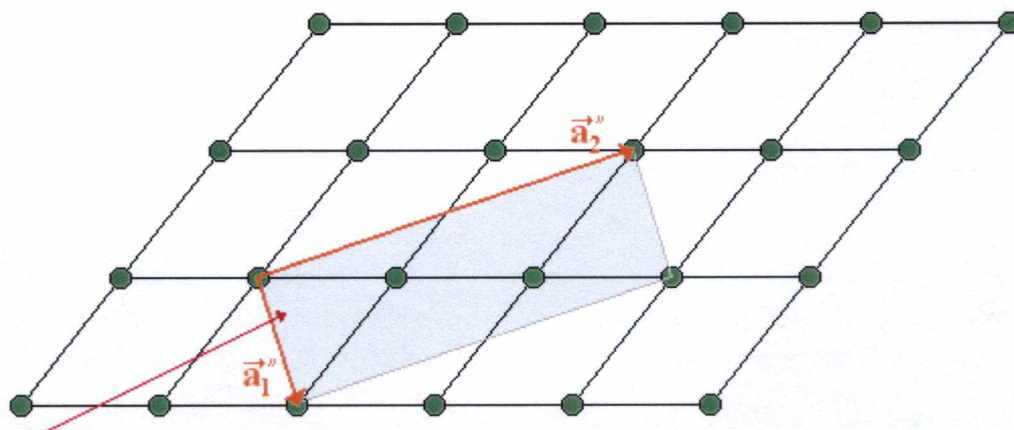
Este átomo pertenece a 4 celdas, entonces 1/4 parte del átomo pertenece a la celda N° 1.

La celda 1 tiene 4 átomos en vértices que comparte (de manera similar como en el caso del átomo que hemos señalado) con sus celdas vecinas, entonces a la celda 1 le corresponde

$$4 \frac{1}{4} \text{ átomo} = 1 \text{ átomo.}$$

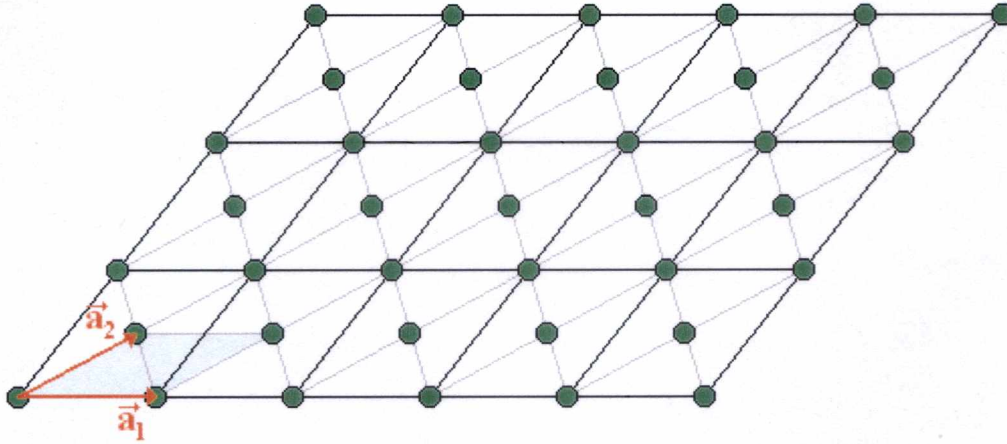
Todas las celdas primitivas (las que contienen un sólo átomo) tienen el mismo volumen.

En la red que estamos considerando se puede escoger una celda elemental no primitiva, ejemplo:

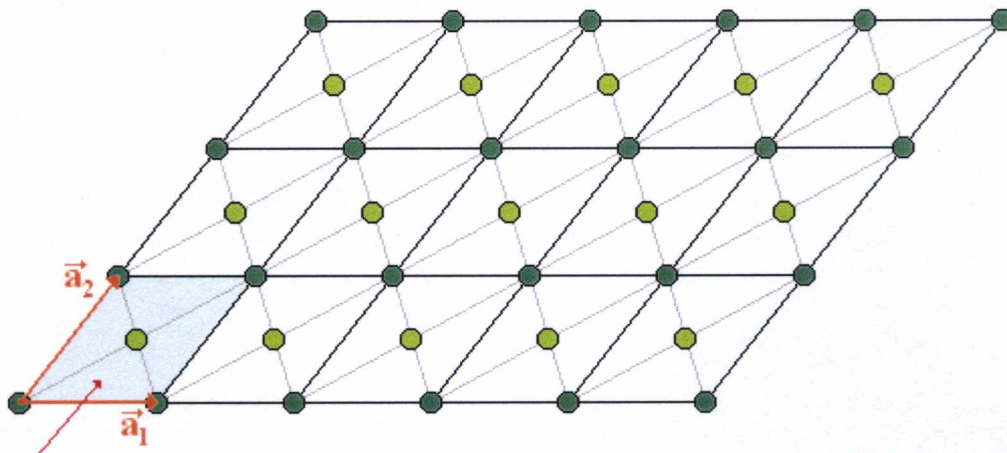


Esto es una celda elemental que puede reproducir toda la red, pero no es primitiva ya que contiene 3 átomos.

Vamos a ver ahora que se obtiene, si en el centro de cada celda primitiva tipo I le colocamos un átomo del mismo tipo que los que componen la red en consideración:

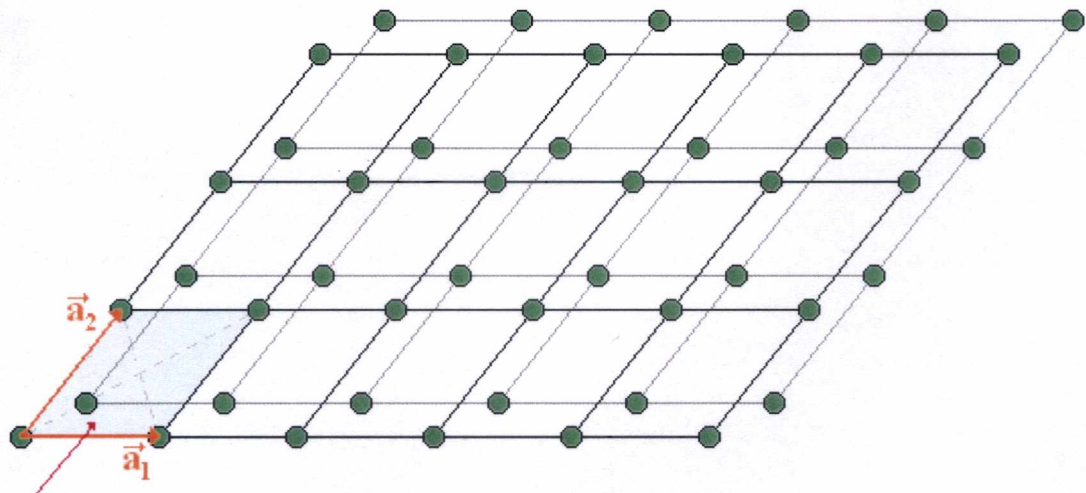


Al colocar un átomo adicional en el centro de cada paralelogramo hemos obtenido de nuevo una red primitiva, con una celda elemental primitiva definida, por ejemplo, por los vectores \vec{a}_1, \vec{a}_2 del dibujo. Si en los centros de paralelogramos colocaremos átomos de otro tipo, la red que se obtendrá no será primitiva:



La celda elemental contiene 2 átomos.

Consideremos una opción más colocando un átomo adicional del mismo tipo en la celda tipo I, pero ahora no en el centro del paralelogramo, sino en una posición de menor simetría, como lo muestra el dibujo:

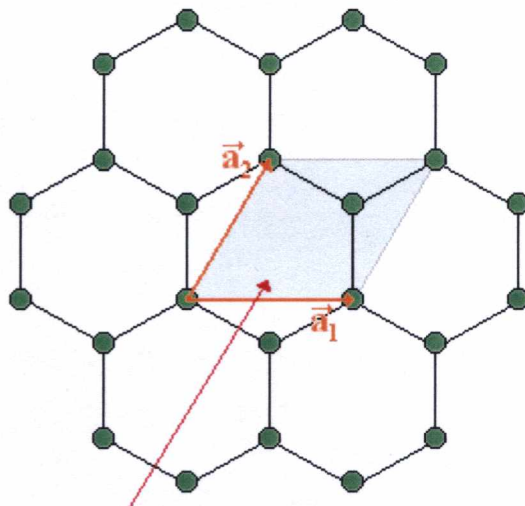


Esta celda elemental contiene 2 átomos.

Esta red no primitiva puede ser considerada como una superposición de dos redes primitivas iguales.

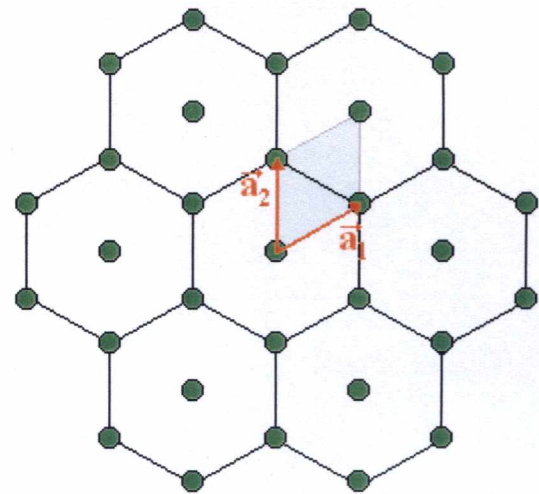
Vamos a considerar todavía dos ejemplos más de redes bidimensionales:

red no primitiva



Esta celda elemental contiene 2 átomos.

red primitiva

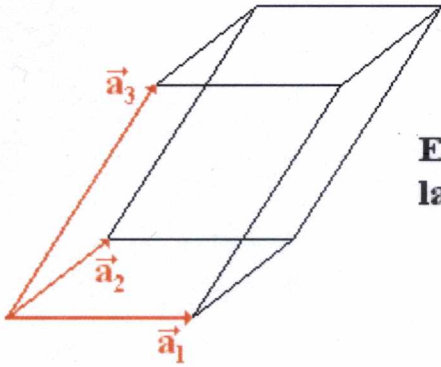


Tenemos un átomo por celda elemental.

Al colocarle un átomo adicional (del mismo tipo) en el centro de cada hexágono transformamos una red no primitiva (a la izquierda) en una red primitiva (a la derecha).

Redes tridimensionales

En el caso de una red tridimensional la celda elemental tiene forma de un paralelepípedo definido por tres vectores de traslación: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

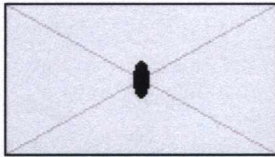


El volumen de esta celda está dado por la siguiente expresión:

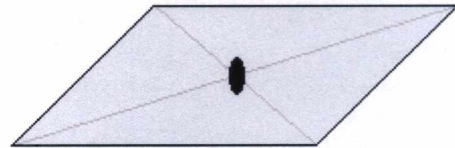
$$\Omega_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3.$$

Antes de continuar con el caso de tres dimensiones veamos los ejes de simetría de algunas figuras planas:

a.) un rectángulo

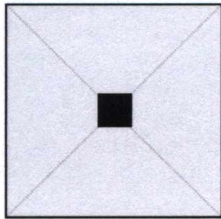


b.) un paralelogramo

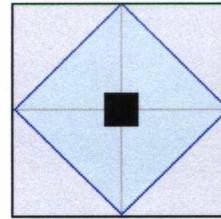


Tienen un eje de giro a 180°.

c.) un cuadrado

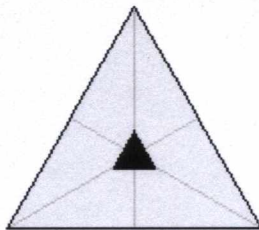


Tiene un eje de giro a 90°.

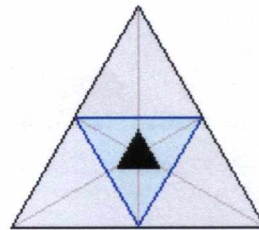


Esta figura compuesta de dos cuadrados tiene un eje de giro a 90°.

d.) triángulo equilátero

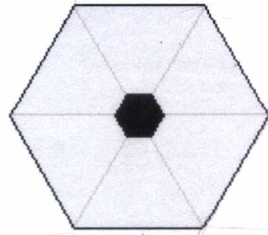


Tiene un eje de giro a 120°.



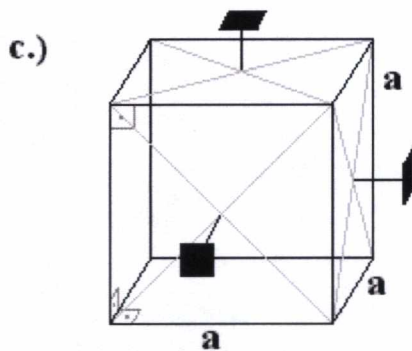
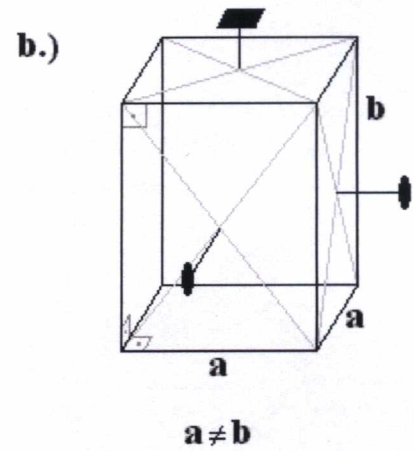
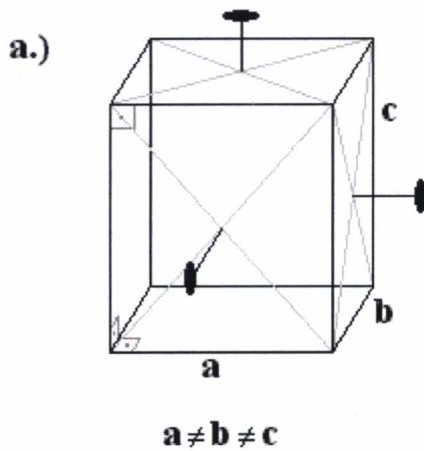
Esta figura compuesta de dos triángulos equiláteros tiene un eje de giro a 120°.

e.) un hexágono



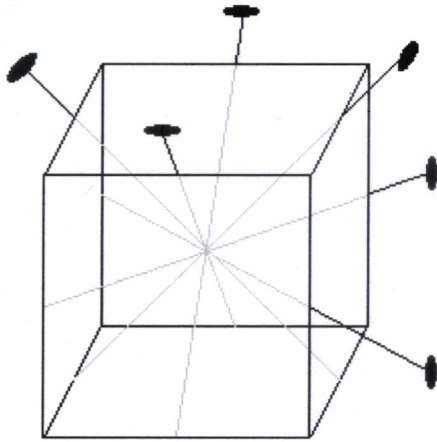
Tiene un eje de giro a 60° .

Vamos a ver ahora algunos ejes de simetría de varios paralelepípedos:



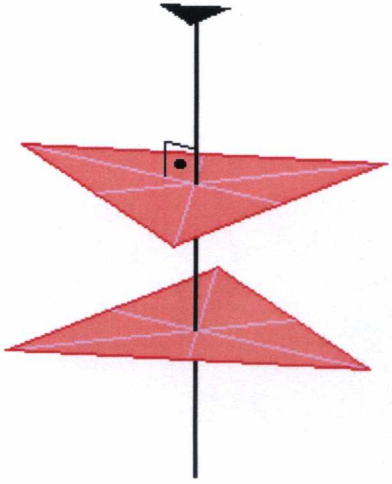
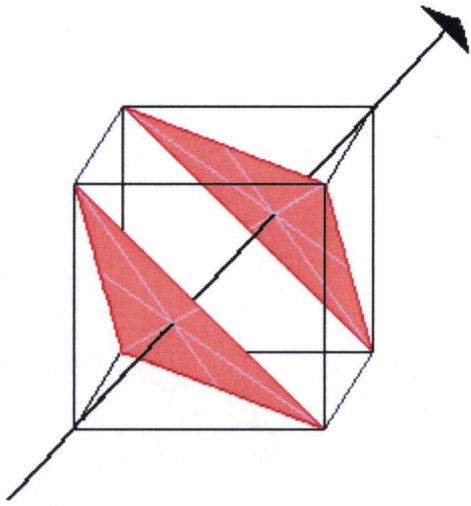
El cubo tiene en total 13 ejes de simetría, es decir, fuera de tres ejes cuaternarios tiene todavía ejes binarios y ternarios.

Consideremos con más detalles el cubo. Veamos primero sus ejes binarios:

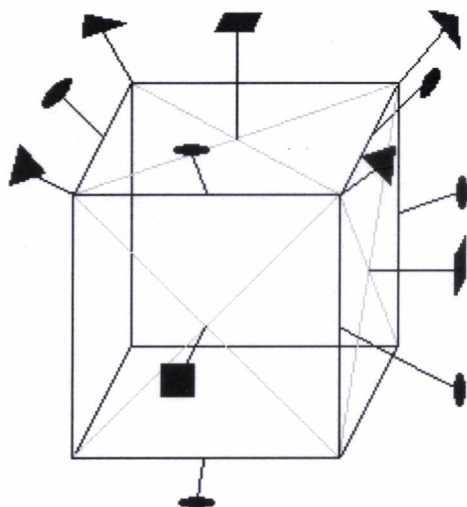


Hay $6 = \frac{\text{número de aristas}}{2}$ ejes binarios en un cubo.

Las diagonales del cubo representan ejes ternarios. Consideremos una diagonal. Dos vértices del cubo se encuentran en ella y los otros 6 forman dos grupos de 3 vértices cada uno, de tal manera que los vértices pertenecientes a cada grupo representan a su vez vértices de un triángulo equilátero, colocado en un plano ortogonal a la diagonal y cuyo centro geométrico coincide con el punto donde la diagonal corta el plano del triángulo.

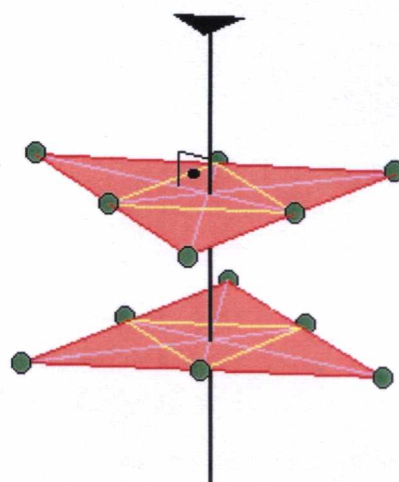
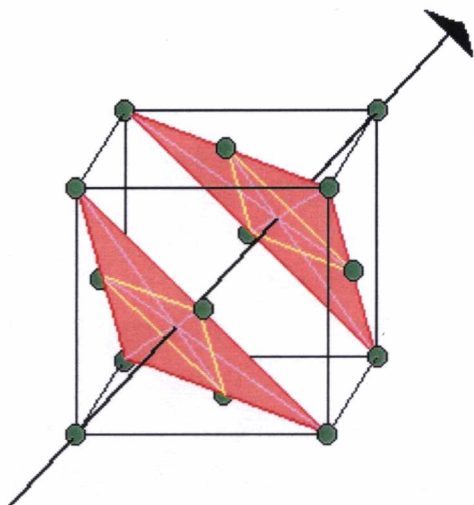


El cubo tiene 4 ejes ternarios, es decir, tantos cuantas diagonales posee. En total el cubo tiene 13 ejes de simetría:

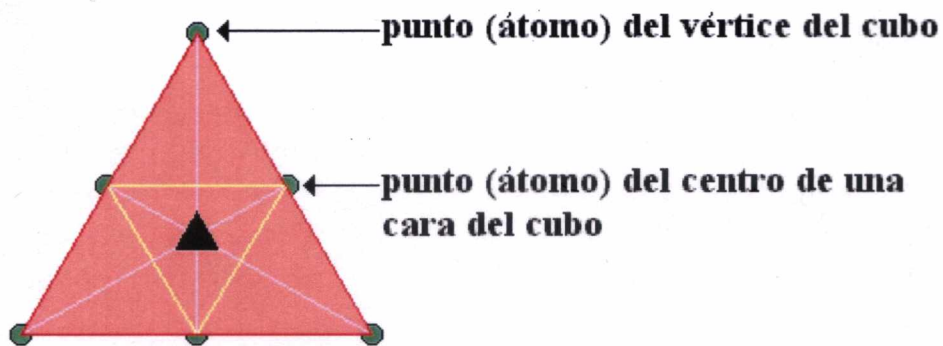


6 ejes binarios
4 ejes ternarios
+ 3 ejes cuaternarios
13 ejes de simetría

Ahora, si en lugar de un cubo tenemos 8 puntos (átomos) colocados en sus vértices, los ejes de simetría de este sistema de ocho puntos serán los mismos que para el caso de un cubo. Si agregamos un punto más, en el centro del cubo, la simetría del sistema no cambia porque este punto se encuentra sobre todos los ejes (en el punto donde estos ejes se cortan). También, si agregamos puntos en los centros de las caras del cubo (definido por ocho puntos anteriores), la simetría de este nuevo sistema de 14 puntos será la misma que en el caso del sistema formado por 8 puntos colocados en los vértices del cubo. Vamos a mostrar que para este sistema de 14 puntos existen ejes ternarios. Los seis puntos nuevos formarán dos grupos de tres puntos cada uno, los cuales representan vértices de un triángulo equilátero, colocado como lo muestra el dibujo:

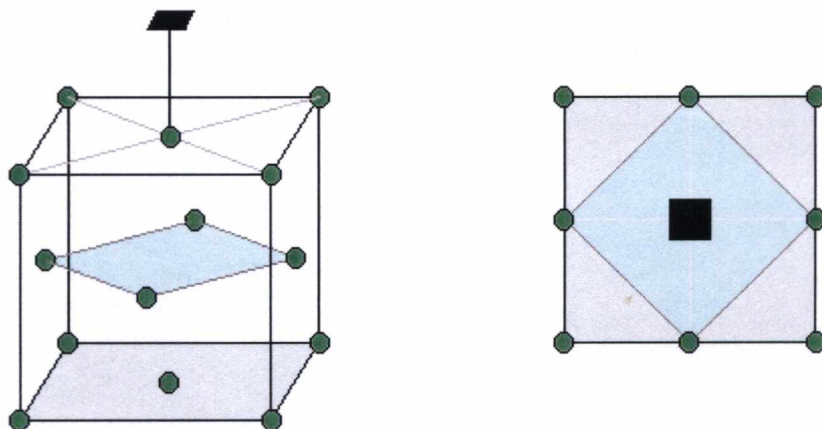


Colocando uno de los planos de los triángulos sobre la hoja tenemos:

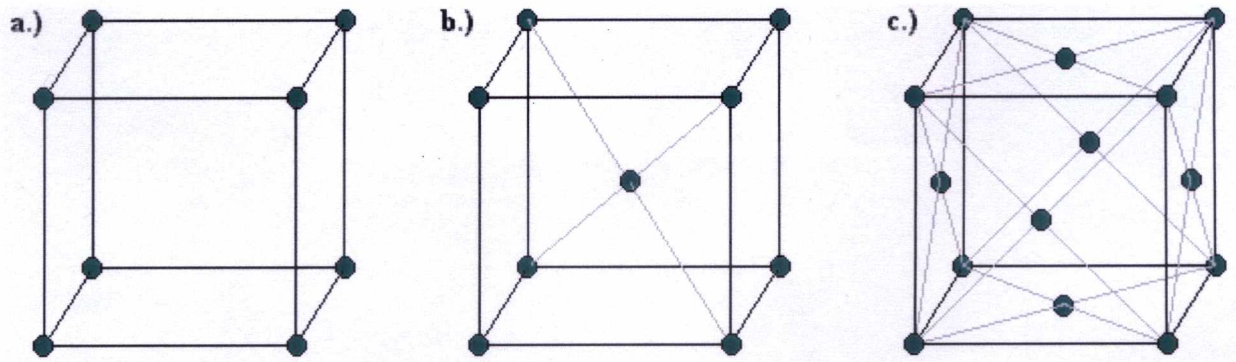


Así que los 6 puntos de los centros de las caras del cubo se agrupan en grupos de tres, de tal manera, que cada grupo forma vértices de un triángulo equilátero (que se encuentra en el plano definido por tres puntos de los vértices del cubo de manera señalada en el dibujo). Vemos entonces que un eje ternario del sistema compuesto por puntos colocados en los vértices de un cubo se mantendrá si a este sistema le agregamos puntos colocados en los centros de las caras del cubo.

En el caso del eje cuaternario podemos observar que de los seis puntos en los centros de las caras, dos se encuentran sobre el eje y los cuatro restantes representan vértices de un cuadrado, cuyo plano es ortogonal al eje. Si proyectamos los 14 puntos que forman el sistema en consideración sobre un sólo plano ortogonal al eje, entonces obtendremos el dibujo de la derecha.



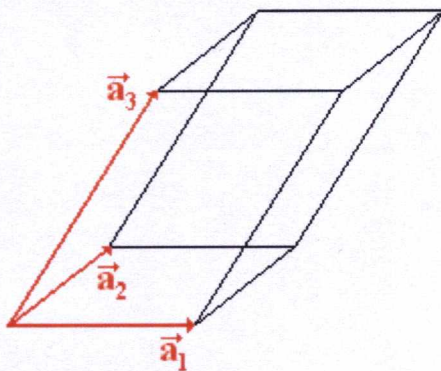
El sistema de los 14 puntos posee también los 6 ejes binarios del cubo. Así que, en los tres casos descritos arriba y representados en el siguiente dibujo, tenemos los mismos 13 ejes de simetría, los que posee un cubo:



Sistemas cristalográficos

Vamos a pasar ahora a la clasificación de los cristales (tridimensionales) en sistemas cristalográficos. Existen varias clasificaciones, una de ellas se basa en la diferencia en la forma geométrica de la celda unidad que posee la misma simetría puntual del cristal infinito. A continuación vamos a dibujar la celda elemental de cada uno de estos sistemas cristalográficos, señalando el eje de mayor simetría.

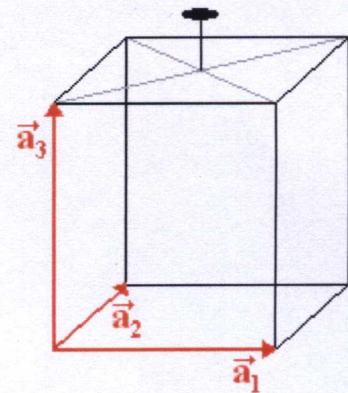
sistema cristalográfico triclinico



$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \neq \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) \neq \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$$

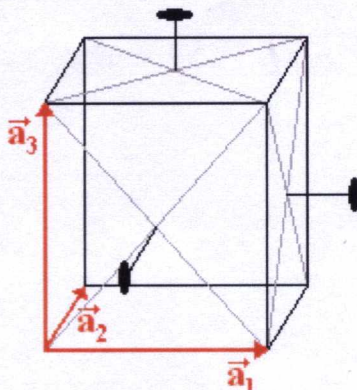
sistema cristalográfico monoclinico



$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \neq \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = 90^\circ$$

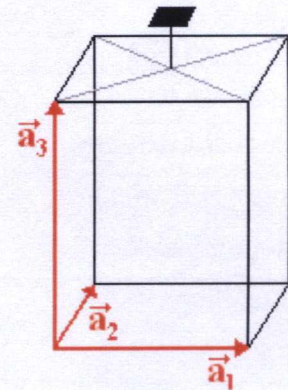
sistema cristalográfico ortorrómbico



$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = 90^\circ$$

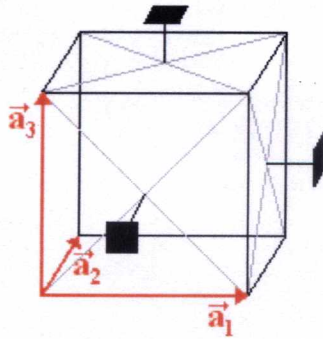
sistema cristalográfico tetragonal



$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = 90^\circ$$

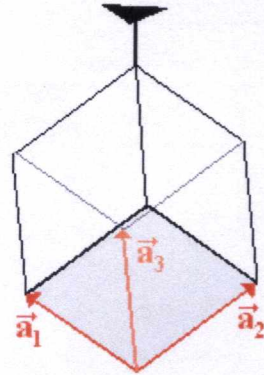
sistema cristalográfico cúbico



$$a_1 = a_2 = a_3 = a$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = 90^\circ$$

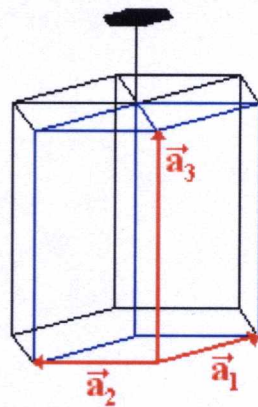
sistema cristalográfico trigonal



$$a_1 = a_2 = a_3 = a$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) \neq 90^\circ$$

sistema cristalográfico hexagonal



$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 120^\circ$$

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = 90^\circ$$

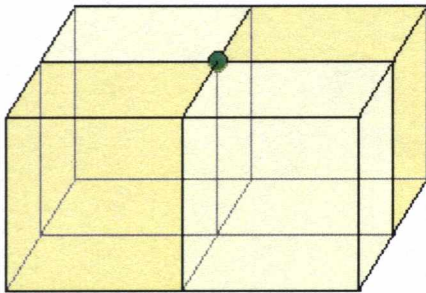
Resumiendo, tenemos:

$$\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \alpha_{12}, \quad \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_3) = \alpha_{13}, \quad \angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = \alpha_{23}$$

sistema cristalográfico	los ángulos entre los ejes	vectores de traslación
triclínico	$\alpha_{12} \neq \alpha_{13} \neq \alpha_{23}$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
monoclínico	$\alpha_{12} \neq \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
ortorrómbico	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$
tetragonal	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$
cúbico	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$	$a_1 = a_2 = a_3$
trigonal	$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} \neq 90^\circ$	$a_1 = a_2 = a_3$
hexagonal	$\alpha_{12} = 120^\circ; \alpha_{13} = \alpha_{23} = 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$

Vamos a describir ahora todas las redes primitivas tridimensionales. Al colocar los átomos en los vértices del paralelepípedo que representa la celda unidad correspondiente a cada uno de los siete sistemas cristalográficos obtenemos ya 7 redes primitivas.

La red es primitiva si posee una celda unidad primitiva. Esta celda en el caso tridimensional (como lo fue en el caso bidimensional) puede ser escogida de tal manera que posee los átomos sólo en los vértices:



Un átomo colocado en un vértice del cubo pertenece a 8 celdas (4 de las cuales tenemos en el dibujo), así que $\frac{1}{8}$ parte de él pertenece a una celda. Ya que son 8 átomos en los vértices del cubo, ellos contribuyen con 1 átomo:

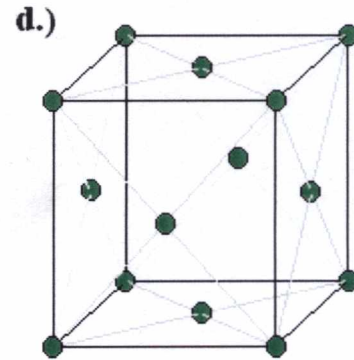
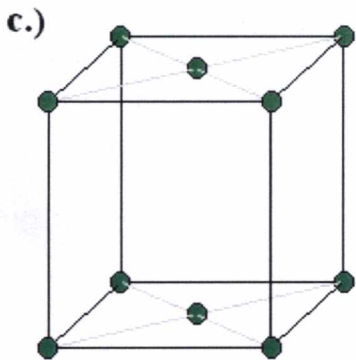
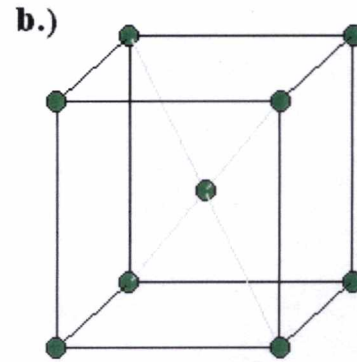
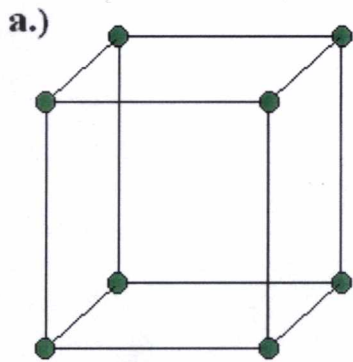
$$8 \frac{1}{8} \text{ átomo} = 1 \text{ átomo.}$$

Los átomos colocados en los vértices de un paralelepípedo de cualquier forma contribuyen con 1 átomo por celda.

El científico francés Bravais (la segunda mitad del siglo XIX) demostró que si colocaremos adicionalmente átomos sobre las caras o en el centro de los paralelepípedos de los siete sistemas cristalográficos (de tal manera que el conjunto de todos los átomos tenga la misma simetría del paralelepípedo), obtenemos todavía otras 7 redes primitivas. Entonces en total hay 14 redes primitivas. En este caso el paralelepípedo que representa la celda unidad que posee todos los elementos de simetría puntual de la red va a contener más de un átomo, pero entonces hay otra celda unidad que si es primitiva y la red también es primitiva.

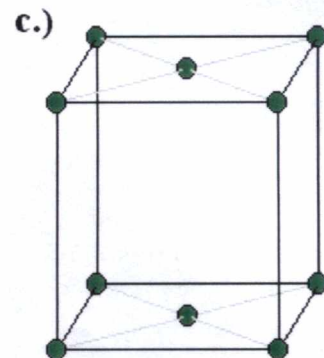
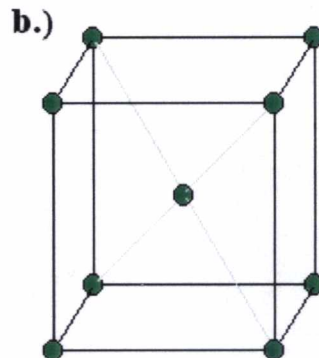
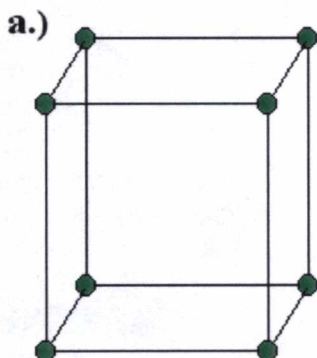
Vamos a analizar ahora la posibilidad de colocarle los átomos fuera de los vértices de la celda elemental, para todos los sistemas cristalográficos. Para el caso del *sistema triclinico* hay sólo una red primitiva.

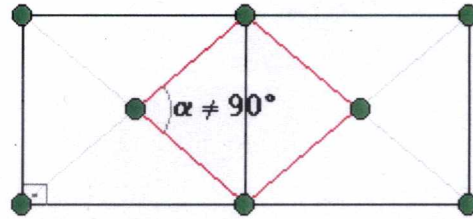
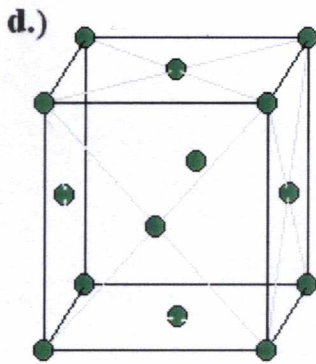
En el caso del *sistema monoclinico* podemos colocar los átomos de manera como lo muestran los dibujos (en todos los casos el sistema de átomos posee la misma simetría de la celda elemental):



Se puede mostrar fácilmente que en la red tipo c.) se encuentra una celda tipo a.), así que esta red es de tipo a.). También se puede mostrar que en la red de tipo d.) se puede encontrar una celda tipo b.), así que esta red es de tipo b.). Finalmente podemos concluir que para el caso del *sistema monoclinico* tenemos dos redes primitivas, para las cuales el arreglo de los átomos dentro de la celda elemental que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red infinita se muestra en los dibujos a.) y b.). En el caso de la red tipo b.) la celda que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red no es una celda primitiva (contiene 2 átomos), pero existe otra celda que si es primitiva, sólo que esta celda no contiene todos los elementos de simetría puntual de la red.

De manera similar al caso anterior se puede colocar los átomos dentro de la celda elemental para el *sistema ortorrómbico* y el sistema de átomos poseerá la misma simetría de la celda elemental:

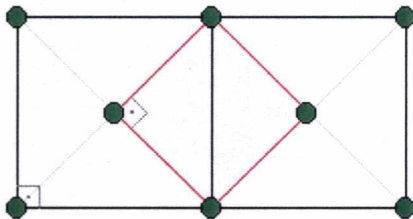




plano en el cual se encuentra la base de la celda unidad

Ahora el caso c.) no es equivalente al caso a.) y tampoco d.) al caso b.), ya que posibles celdas elementales en las redes tipo c.) y d.), que tendrían un arreglo atómico de los casos a.) y b.), respectivamente, no tendrían el ángulo de 90° entre las aristas de la base. Podemos concluir entonces que en el caso del *sistema ortorrómbico* hay 4 redes primitivas - con los arreglos atómicos dentro de la celda elemental que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red como se muestra en el dibujo [a.), b.), c.), d.)].

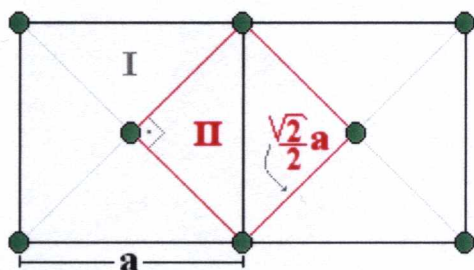
En el caso del *sistema tetragonal*, en lugar de un rectángulo en la base (que se tenía en el caso del *sistema ortorrómbico*), tenemos un cuadrado. Hay que partir de los mismos arreglos atómicos a.), b.), c.), d.), como en el caso del *sistema ortorrómbico* y es fácil mostrar que el caso c.) es equivalente al caso a.) y también el caso d.) al caso b.), lo que tiene que ver con las características de la base del paralelepípedo que representa la celda elemental para el *sistema tetragonal* (la que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red).



La base sombreada nos permite transformar los casos c.) en a.) y d.) en b.).

Concluyendo, podemos decir que en el caso del *sistema tetragonal* hay dos redes primitivas con arreglos de átomos dentro de la celda elemental (que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red) como se muestra en los dibujos tipo a.) y b.).

Vamos a pasar para el caso del *sistema cúbico*. Ahora se darán sólo casos a.), b.) y d.). El caso c.) es imposible, ya que este arreglo de 10 átomos no posee 3 ejes del orden cuatro. El caso d.) no será ahora equivalente al caso b.), lo que se puede argumentar de la siguiente manera:



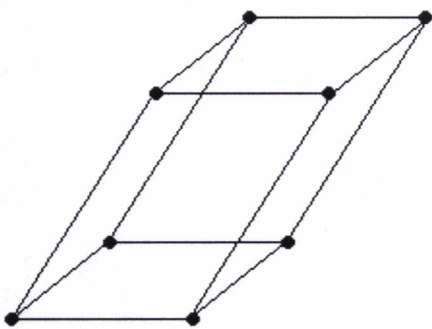
El caso d.) podría pasar en el caso b.) si en lugar de la celda con base I se podría escoger celda con base II, pero esto no es posible, ya que esta celda no tendría todas las aristas de la misma longitud a.

Finalmente podemos concluir que en el caso del *sistema cúbico* hay 3 redes primitivas con arreglos de átomos dentro de la celda elemental (que contiene todos los elementos de simetría puntual de la red) como se muestra en los dibujos tipo a.), b.), d.).

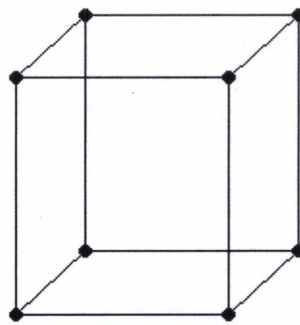
Tanto en la caso del *sistema trigonal*, como *hexagonal* hay sólo una red primitiva.

En realidad, por la red de Bravais se entiende una red de puntos (nodos) que pueden coincidir con los centros de los átomos a temperatura 0K (en este caso la red de Bravais coincide con la red cristalina y es el caso considerado por nosotros), pero también se podría plantear un caso más general, donde los centros de los átomos estarían trasladados a cierto vector respecto a los nodos de la red de Bravais.

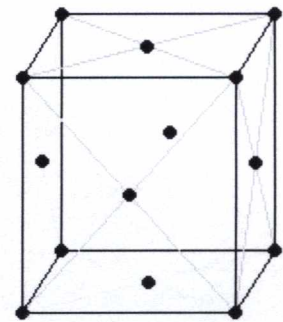
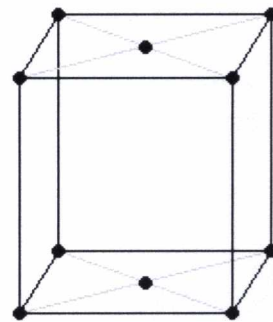
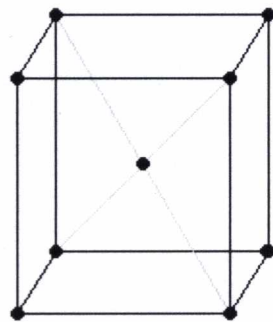
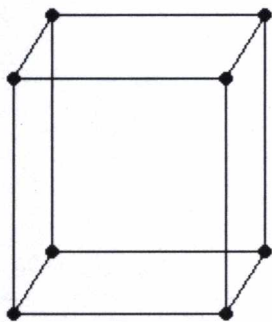
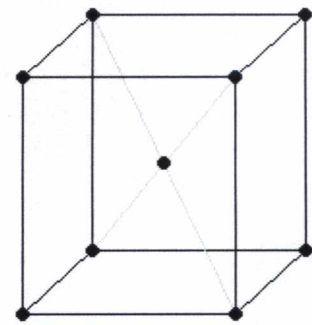
CATORCE REDES PRIMITIVAS DE BRAVAIS



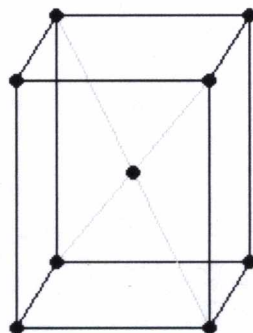
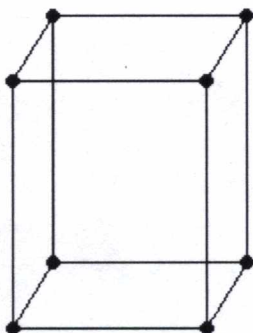
sistema triclinico



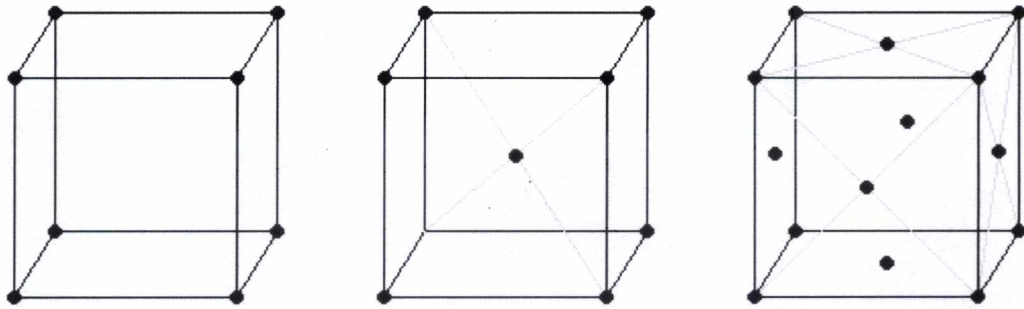
sistema monoclinico



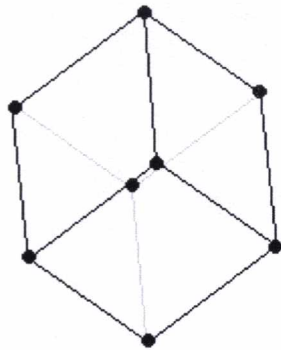
sistema ortorrómbico



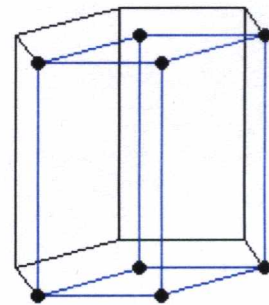
sistema tetragonal



sistema cúbico



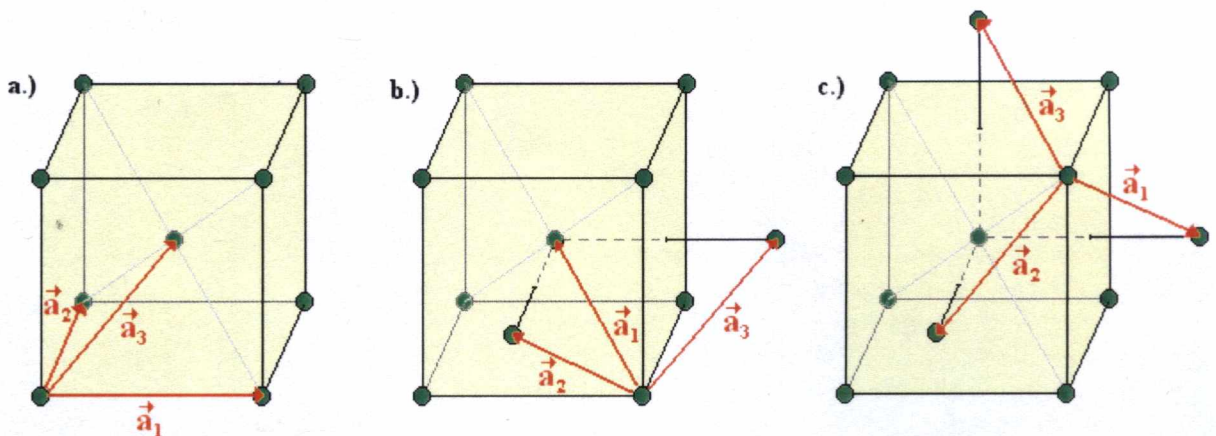
sistema trigonal



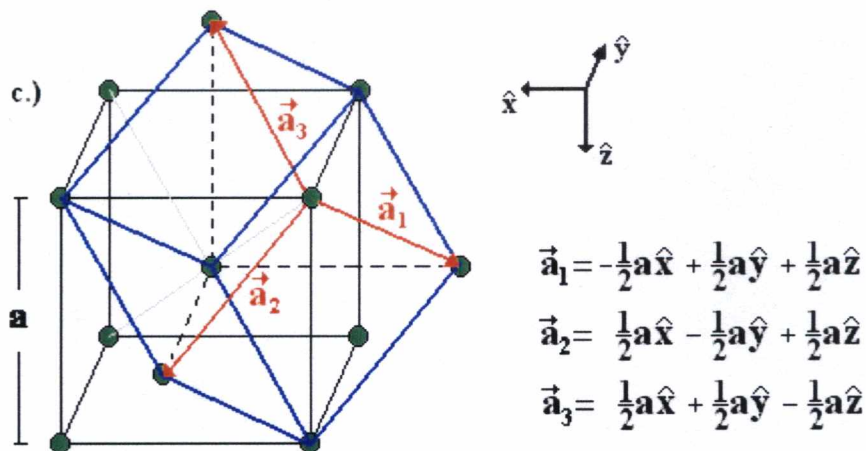
sistema hexagonal

Vamos a detenernos un poco sobre los casos de redes pertenecientes al *sistema cúbico* - red cúbica centrada en el cuerpo y red cúbica centrada en las caras. Empecemos con la red cúbica centrada en el cuerpo.

Red cúbica centrada en el cuerpo



Ya que la red cúbica centrada en el cuerpo es una red primitiva, posee celdas elementales primitivas, cuyos ejemplos (ejemplos de vectores que las definen) están dados en los dibujos a.), b.), c.). En los tres casos, los vectores que definen posibles celdas primitivas involucran los dos tipos de átomos - los de los vértices del cubo y los de los centros de cubos, lo que por supuesto es necesario en el caso de una celda primitiva, ya que tiene que reproducir toda la red. La más práctica de las opciones presentadas es la opción c.), por ser la más simétrica.



Vamos a calcular ahora el volumen de la celda elemental primitiva Ω_0 y compararlo con el volumen de la celda cúbica.

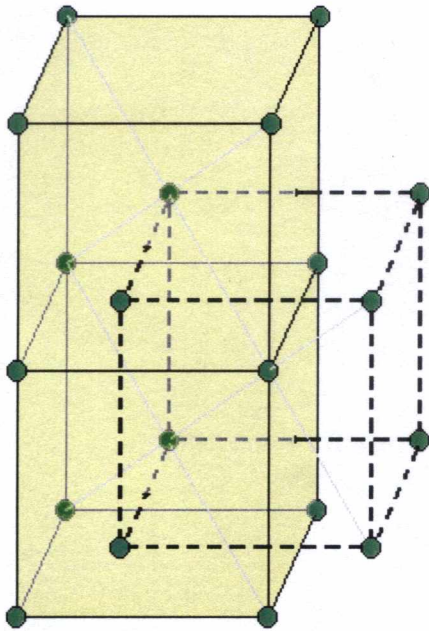
$$\Omega_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ -\frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & -\frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} - \frac{1}{2}a\hat{z} \right) =$$

$$= \left(\frac{1}{2}a^2\hat{x} + \frac{1}{2}a^2\hat{y} + 0\hat{z} \right) \cdot \left(\frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} - \frac{1}{2}a\hat{z} \right) = \frac{1}{4}a^3 + \frac{1}{4}a^3 = \frac{1}{2}a^3,$$

$$\frac{\Omega_0}{V_{\text{cubo}}} = \frac{\frac{1}{2}a^3}{a^3} = \frac{1}{2}.$$

La celda elemental primitiva posee un átomo mientras que la celda elemental cúbica posee dos átomos, así que la relación entre los volúmenes de estas celdas es igual a la relación entre los números de átomos en ellas.

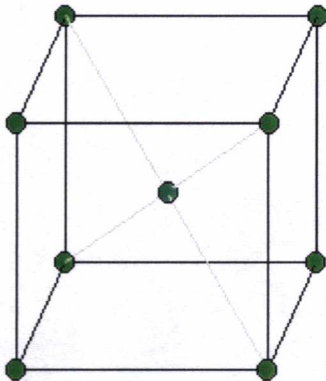
Vamos a mostrar ahora que todos los átomos en la red cúbica centrada en el cuerpo tienen posiciones equivalentes:



Se ve que con los átomos que están en los centros de los cubos marcados con color se puede construir otros cubos (colocándose estos átomos en los vértices de ellos) y los átomos que se encuentran en los vértices de cubos de color pasan a los centros de nuevos cubos, lo que demuestra la equivalencia.

Número de coordinación

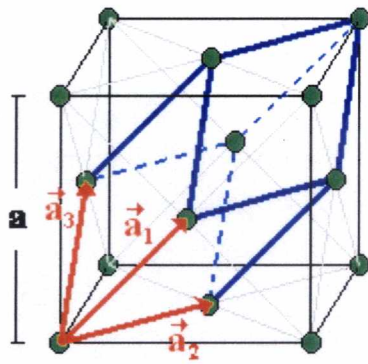
Hemos mostrado que todos los átomos en la red cúbica centrada en el cuerpo tienen posiciones equivalentes (esto es válido para todas las redes de Bravais), lo que significa que la vecindad de cada átomo es la misma. Entonces cada átomo tiene la misma cantidad de los vecinos más cercanos y este número es característico para una red determinada y se llama **número de coordinación**.



La red cúbica centrada en el cuerpo tiene el número de coordinación igual a 8.

Red cúbica centrada en las caras

Vamos a considerar ahora la red cúbica centrada en las caras.



$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

Los vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ del dibujo definen la celda elemental primitiva más simétrica de la red cúbica centrada en las caras.

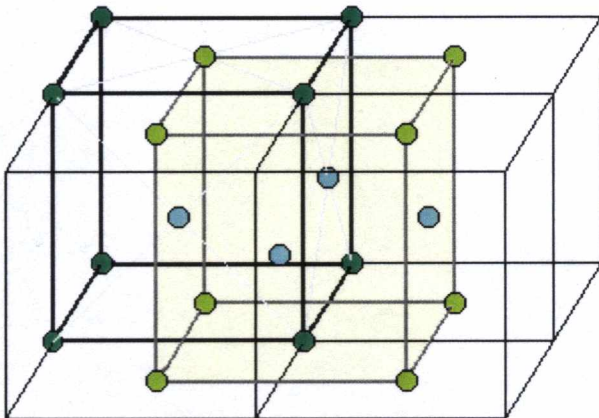
$$\Omega_o = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{1}{2}a & 0 & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \end{vmatrix} \cdot \left(\frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z} \right) =$$

$$= \left(-\frac{1}{4}a^2\hat{x} + \frac{1}{4}a^2\hat{y} + \frac{1}{4}a^2\hat{z} \right) \cdot \left(\frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z} \right) = \frac{1}{8}a^3 + \frac{1}{8}a^3 = \frac{1}{4}a^3.$$

La celda elemental primitiva posee un átomo mientras que la celda elemental cúbica posee cuatro átomos, así que la relación entre los volúmenes de estas celdas es igual a la relación entre los números de átomos en ellas:

$$\frac{\Omega_o}{V_{\text{cubo}}} = \frac{\frac{1}{4}a^3}{a^3} = \frac{1}{4}.$$

Vamos a mostrar ahora que los diferentes átomos en la red cúbica centrada en las caras tienen posiciones equivalentes:

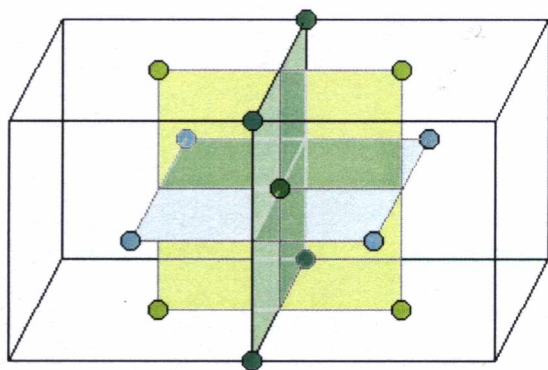


En el dibujo tenemos dos tipos de cubos: unos sin color y otros con color. Los átomos ●, que están en los vértices de los primeros, se encuentran en los centros de las bases de los otros, mientras que los átomos ●, que están en los centros de las bases de los primeros, se encuentran en los vértices de los otros. Los átomos ● se encuentran en los centros de las caras de los dos tipos de cubos.

Los segundos cubos los hemos obtenido trasladando a los primeros en la dirección de una diagonal de sus bases (en el plano horizontal). Al hacer un traslado similar en un plano vertical (el cual coincide con una cara vertical del cubo) se obtendrá el caso, en el cual los átomos que se encuentran en los centros de las caras de los dos tipos de cubos ocuparán las posiciones de los átomos de los vértices. De esta manera estamos demostrando la equivalencia entre las posiciones en los vértices y en las caras del cubo.

Número de coordinación

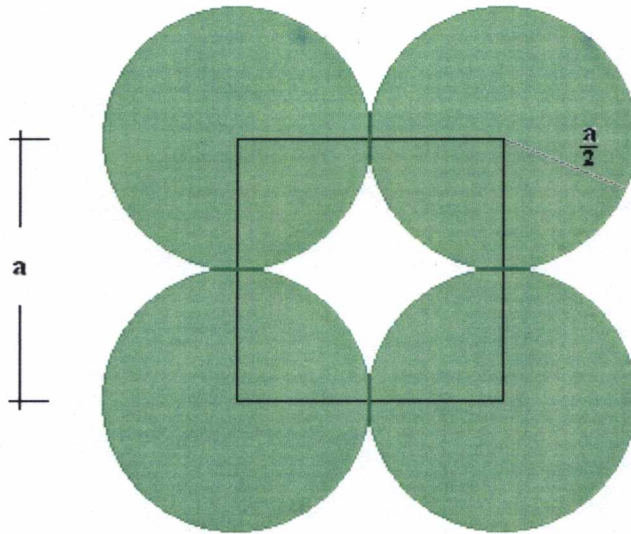
Ya que todos los átomos en la red cúbica centrada en las caras tienen posiciones equivalentes, la vecindad de cada átomo es la misma y entonces cada átomo tiene la misma cantidad de los vecinos más cercanos. Consideremos la vecindad del átomo de una de las caras del cubo (el átomo más oscuro en el dibujo):



Es fácil ver que los tres tipos de átomos: ● , ● , ● tienen la misma colocación respecto al átomo en consideración ● , así que el número de coordinación para la red cúbica centrada en las caras es igual a 12.

Átomos considerados como esferas “duras”

Vamos a ocuparnos ahora del caso cuando los átomos que forman el cristal pueden ser considerados en buena aproximación como esferas “duras” que están en contacto entre sí. Estas esferas ocupan buena parte del volumen de una celda elemental (o del cristal). Vamos a ver, qué fracción del volumen de la celda cúbica ocupan los átomos en los tres casos: red cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. Empecemos con la red cúbica simple. Dibujemos el plano de una de las caras del cubo con el corte de los átomos que, siendo considerados como esferas macizas, estarán representados por medio de círculos en este plano, como lo muestra el dibujo:



Hay un átomo por celda cúbica en la red cúbica simple y su volumen es:

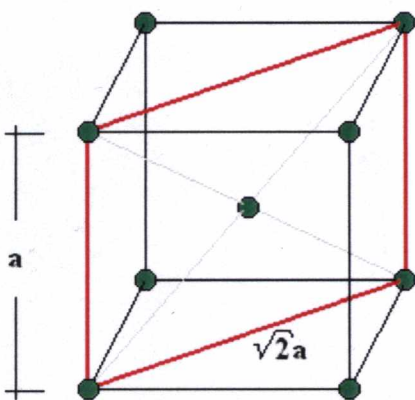
$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}a^3,$$

entonces:

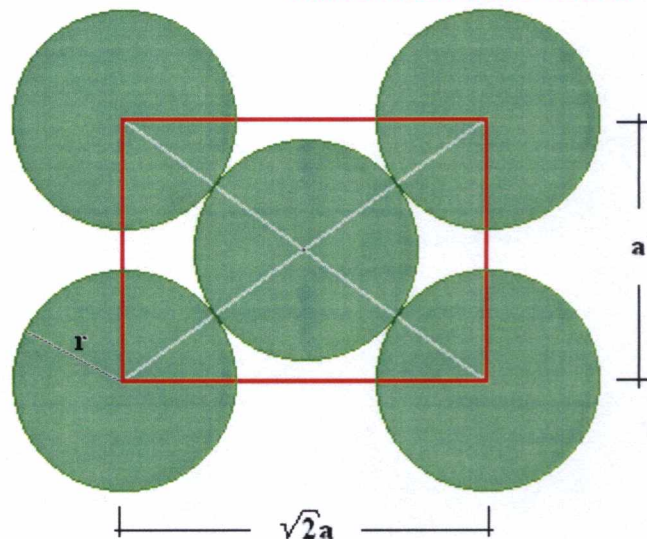
$$\frac{\text{volumen que ocupan átomos "duros"} \text{ en la celda cúbica de la red cúbica simple}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{\frac{\pi}{6}a^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.52 .$$

Pasemos ahora para el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo. En este caso los primeros vecinos del átomo que se encuentra en el centro del cubo son los átomos de los vértices y con ellos está en contacto este átomo. El punto de contacto entre dos átomos se encuentra en un plano diagonal:

plano diagonal con el corte de átomos considerados como esferas "duros"



$$r = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

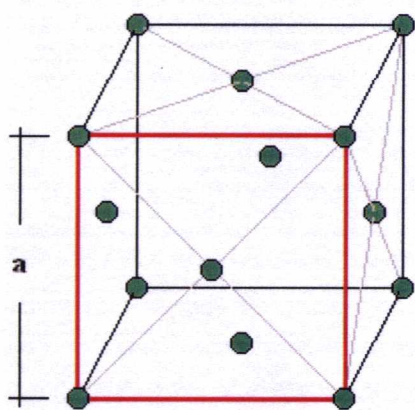


Vemos que las esferas que están en contacto entre si se encuentran en las direcciones diagonales del cubo y los átomos que están en los vértices tienen una distancia mayor que $2r$ (r - el radio del átomo). En la celda cúbica se encuentran dos átomos en el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo, entonces:

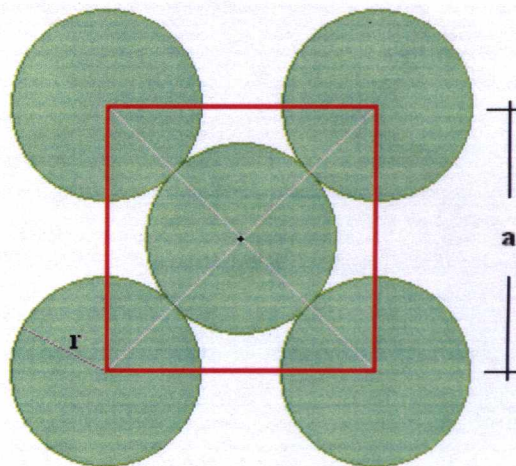
$$\frac{\text{volumen que ocupan átomos "duros" en la celda cúbica de la red cúbica centrada en el cuerpo}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \approx 0.68 .$$

Pasemos ahora para el caso de la red cúbica centrada en las caras. En este caso los átomos que se encuentran en la cara del cubo están en contacto entre sí (los primeros vecinos) y por lo mismo vamos a considerar el plano de una cara del cubo.

plano de la cara delantera del cubo con el corte de átomos considerados como esferas "duras"



$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

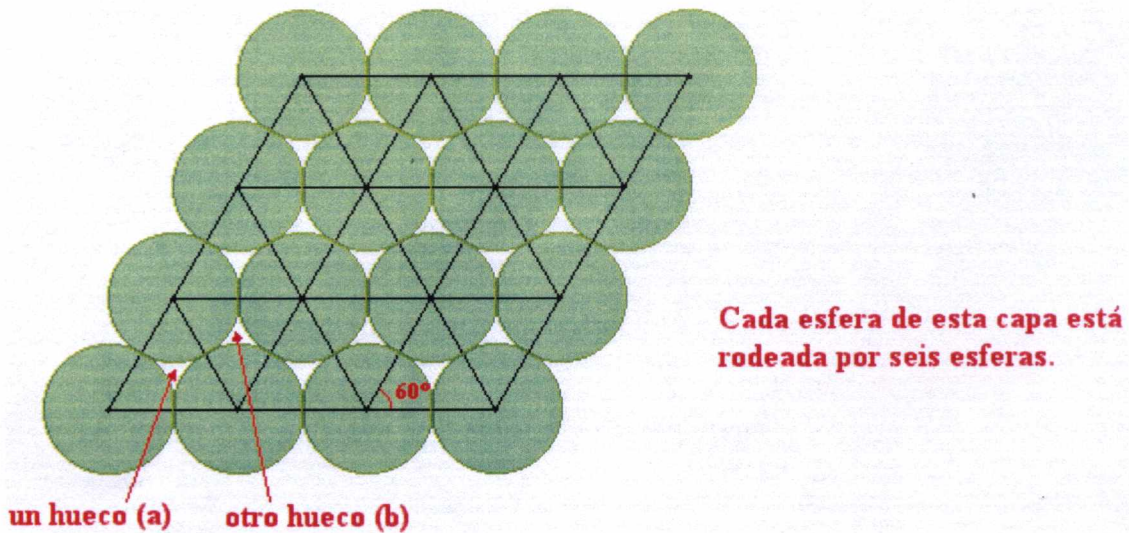


En la celda cúbica se encuentran cuatro átomos en el caso de la red cúbica centrada en las caras, entonces:

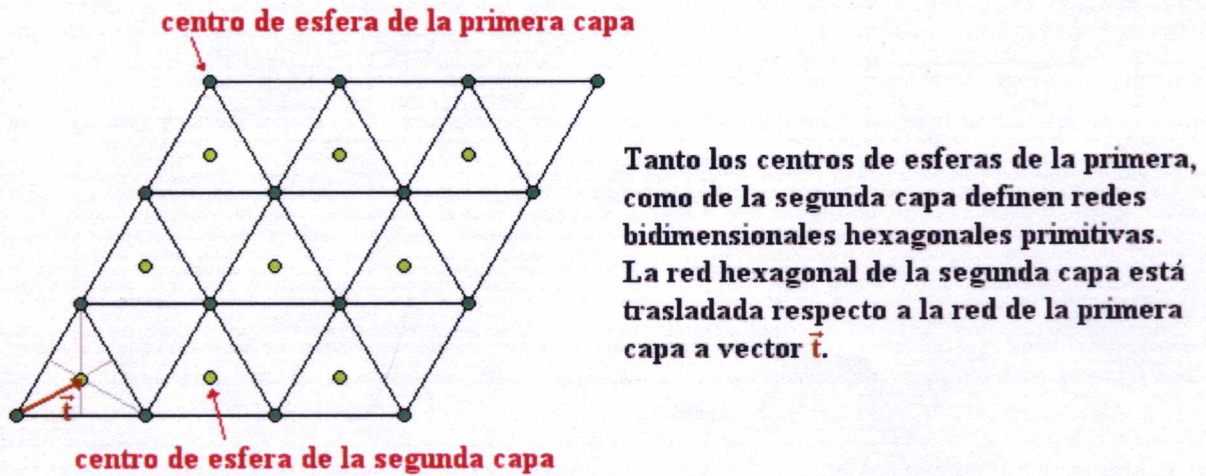
$$\frac{\text{volumen que ocupan átomos "duros" en la celda cúbica de la red cúbica centrada en las caras}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74 .$$

Estructuras compactas

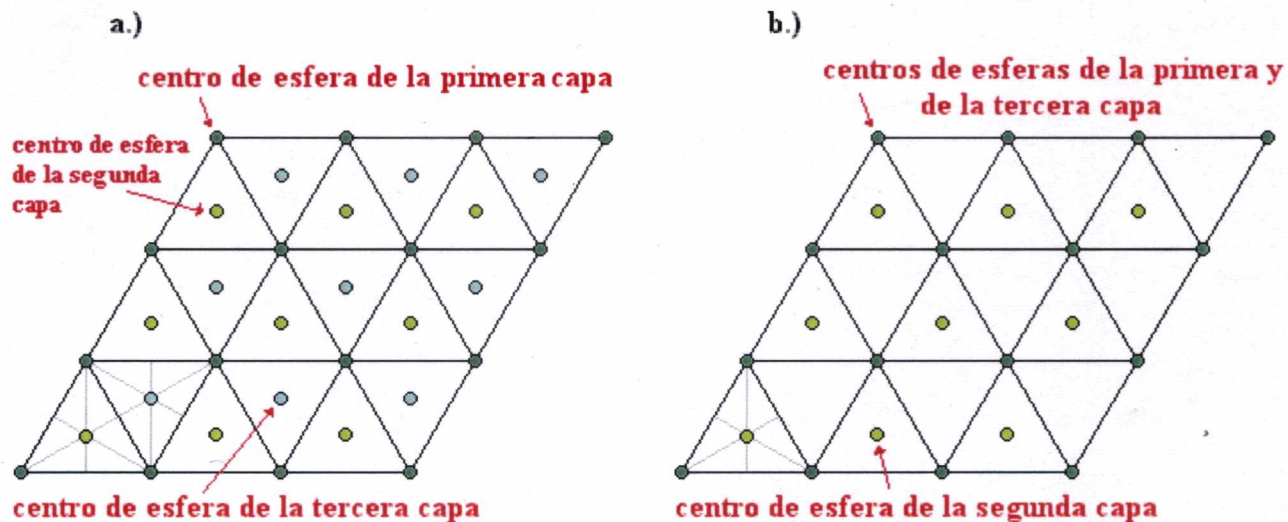
A continuación vamos a considerar estructuras compactas. Para esto es conveniente analizar primero los modos de colocación de esferas macizas del mismo radio, de tal manera que el volumen intersticial sea el más pequeño posible. El corte de la primera capa de las esferas se ve como lo muestra el dibujo.



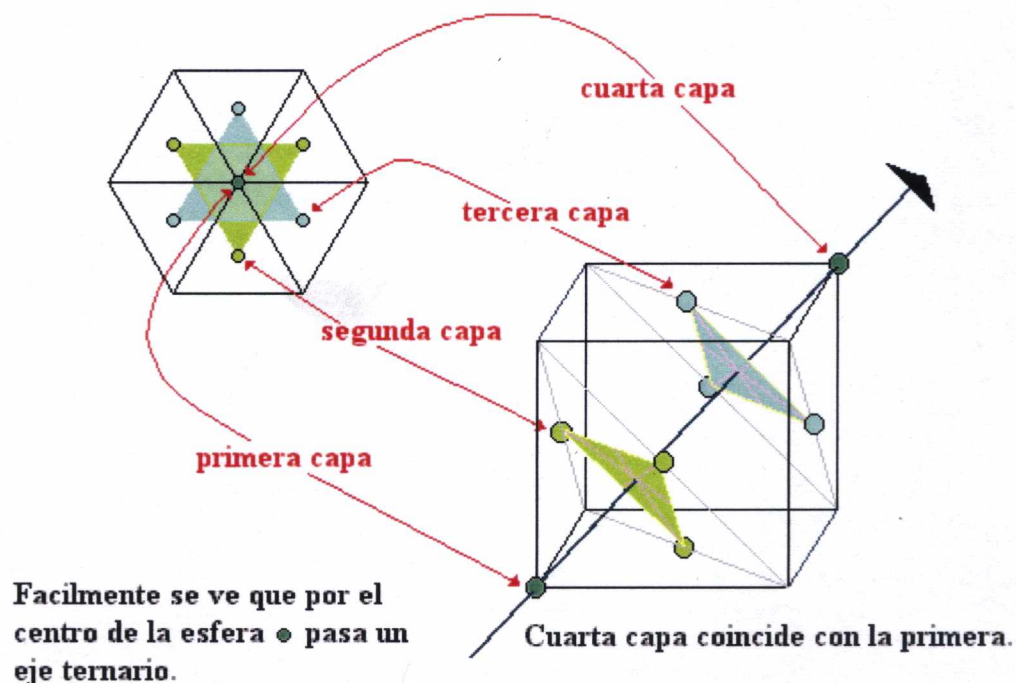
La segunda capa de esferas está colocada de manera señalada en el siguiente dibujo.



Los centros de las esferas de la segunda capa se encuentran encima de los centros de los huecos de tipo (a), señalados en el dibujo anterior [las esferas de la segunda capa reposan en los huecos tipo (a)]. Estos centros coinciden con los centros geométricos de los triángulos equiláteros señalados en el dibujo. Cada esfera de la segunda capa está en contacto con tres esferas de la capa anterior. La tercera capa puede ser colocada de dos maneras:



Vamos a mostrar ahora que en el caso a.) tenemos que ver con la estructura cúbica centrada en las caras. Dibujemos una parte del dibujo a.) junto con la celda cúbica de esta red:



Concluyendo, podemos decir que en el caso a.) se realiza la estructura cúbica compacta, la que conocemos ya como la red cúbica centrada en las caras. Esto es una estructura tipo ABCABC... .

En el caso b.) tenemos que ver con la estructura hexagonal compacta que es de tipo ABABAB... . Dibujando una parte del dibujo b.) junto con el prisma hexagonal, tenemos:

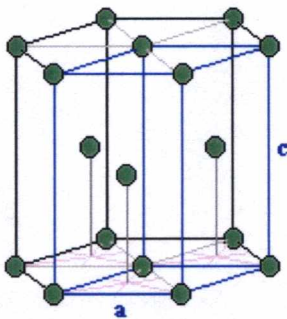


La tercera capa coincide con la primera capa.

La estructura hexagonal compacta no representa a una red de Bravais. Existen otras estructuras compactas, pero las que se realizan de manera significativa en la naturaleza son las dos que hemos considerado aquí. La única estructura compacta que viene siendo una red primitiva es la cúbica centrada en las caras.

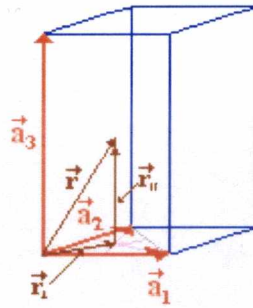
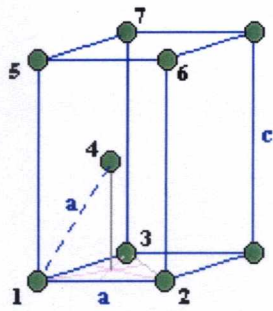
Estructura hexagonal compacta

Vamos a analizar ahora con más detalles la estructura hexagonal compacta. El prisma recto hexagonal que tenemos en el dibujo anterior posee todos los elementos de la simetría puntual de esta estructura pero no representa al volumen más pequeño que puede reproducir la red completa (el eje de simetría de mayor orden para la estructura hexagonal compacta es el eje ternario señalado en el dibujo).



La celda elemental más pequeña de esta red no primitiva representa una tercera parte del prisma hexagonal y posee dos átomos.

Vamos a calcular ahora la relación entre los parámetros a y c que describen la celda unidad de esta red en el caso ideal (cuando los átomos están considerados como esferas macizas).



$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}$$

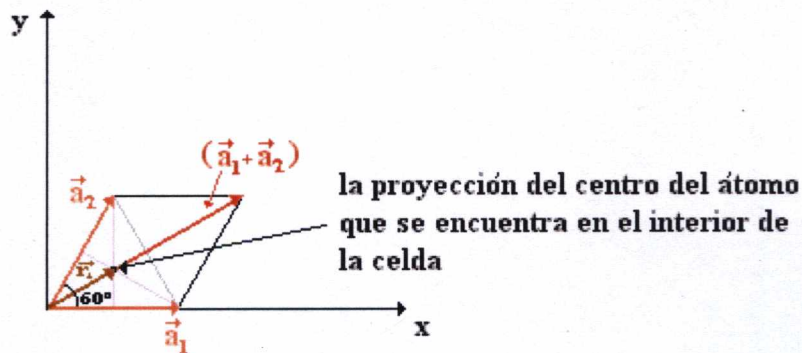
$$\vec{a}_3 = c\hat{z}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_\perp + \vec{r}_\parallel$$

vector de posición del centro del átomo que está ubicado en el interior de la celda

Los átomos considerados como esferas “duras” en la estructura hexagonal compacta, los que tienen números **1,2,3** están en contacto entre si. Estos átomos están en contacto con el átomo # **4** y a su vez este átomo está en contacto con los # **5,6,7**. Por lo mismo, si la distancia entre los centros de las esferas **1 y 2** es a , también lo es la distancia entre los centros de las esferas **1 y 4** ó **2 y 4**.

Coloquemos el plano de la base sobre la hoja:



$$\vec{r}_\perp = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2), \quad \begin{cases} \vec{a}_1 = a\hat{x} \\ \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \end{cases}$$

Finalmente tenemos:

$$\vec{r}_\perp = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \frac{1}{3}\left(a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}\right) = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\hat{y}$$

$$\vec{r}_\parallel = \frac{1}{2}c\hat{z}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_\perp + \vec{r}_\parallel = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{6}a\hat{y} + \frac{1}{2}c\hat{z}$$

Ya que el módulo del vector \vec{r} es a (la distancia entre los centros de los átomos 1 y 4), entonces:

$$|\vec{r}| = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{3}{36}a^2 + \frac{c^2}{4}} = a \Rightarrow \frac{1}{3}a^2 + \frac{c^2}{4} = a^2 \Rightarrow \frac{c^2}{4} = \frac{2}{3}a^2 \Rightarrow \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$$

En la estructura hexagonal compacta "ideal" la relación entre los parámetros a y c es 1.633,

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$$

Vamos a enumerar ahora algunos elementos que cristalizan en esta estructura.

Algunos elementos que cristalizan en la estructura hexagonal compacta

elemento	$a[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	c/a
Be	2.27	3.59	1.58
Cd	2.98	5.62	1.89
α - Co	2.51	4.07	1.62
He (2K)	3.57	5.83	1.63
H (4K)	3.75	6.12	1.63
Mg	3.21	5.21	1.62

En la tabla periódica (pag. 28) vemos que aproximadamente el 25% de los elementos cristalizan en la estructura hexagonal compacta.

Vamos a calcular ahora la fracción del volumen de la celda elemental más pequeña de la estructura hexagonal compacta ocupado por los átomos que ella posee (considerados como esferas "duras"). El volumen de la celda está dado por:

$$\Omega_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ a & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}a & \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 \end{vmatrix} \cdot (c\hat{z}) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a^2\hat{z}\right) \cdot (c\hat{z}) = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c = \frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{\frac{8}{3}}a^3 = \sqrt{2}a^3,$$

$$\text{donde } c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$$

Finalmente:

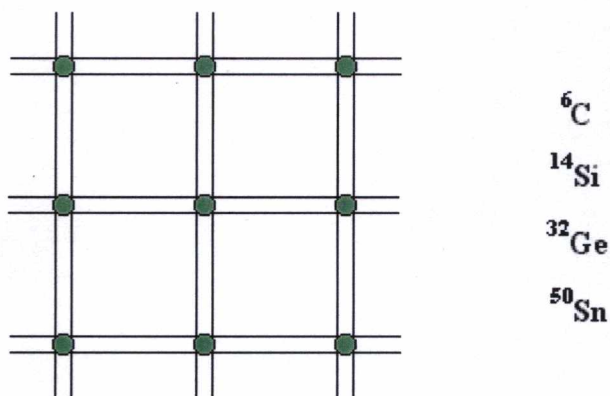
$$\frac{\text{volumen que ocupan átomos "duros" en una celda elemental de la red hexagonal compacta}}{\text{volumen de la celda}} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{\sqrt{2}a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

Obtuvimos el mismo resultado que para el caso de la red cúbica centrada en las caras (estructura cúbica compacta).

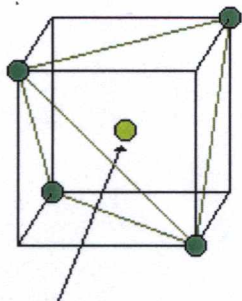
Los elementos que cristalizan en las dos estructuras compactas son muchos - casi el 50% del total.

Estructura del diamante

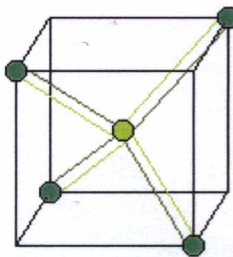
En la estructura del diamante cristalizan cuatro elementos (del grupo IV de la tabla periódica): carbono, silicio, germanio, y estaño gris. Cada uno de ellos posee 2 electrones en la subcapa s y 2 en la subcapa p, pertenecientes a su última capa ocupada (capa de valencia), faltando cuatro electrones para completar la subcapa p y así lograr el estado de la mayor estabilidad. En el cristal de cada uno de estos elementos se logra esta estabilidad. Un átomo está rodeado entonces por cuatro átomos vecinos formando enlace químico covalente. Los enlaces químicos se representa esquemáticamente así:



Cada átomo comparte cuatro electrones con sus primeros (4) vecinos. Cada uno de estos vecinos comparte con el átomo en consideración un electrón y así el átomo puede completar los 4 electrones que le faltan para tener la máxima estabilidad. Los 4 vecinos se encuentran en los vértices de un tetraedro regular, en cuyo centro se encuentra el átomo en consideración. El tetraedro regular es más fácil de dibujarlo si lo colocamos dentro de un cubo:

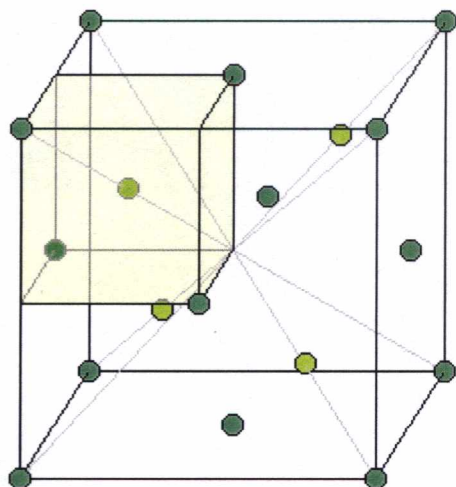


Este átomo se encuentra en el centro del tetraedro, el cual coincide con el centro del cubo.

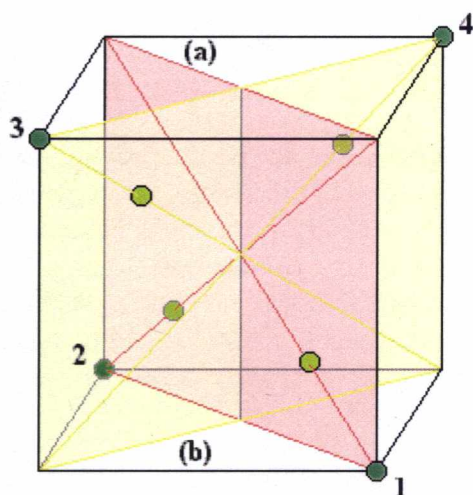


El átomo que se encuentra en el centro del cubo forma enlaces con sus 4 vecinos ubicados en los vértices del cubo, como lo muestra el dibujo.

Resulta que la red en la cual cristalizan los elementos como: C, Si, Ge, Sn se puede obtener de la cúbica centrada en las caras colocando átomos adicionales en el interior del cubo. El volumen cúbico que hemos dibujado no representa a una celda elemental de la red (observe que no tiene átomos en todos sus vértices), pero fácilmente lo ubicaremos dentro de la celda elemental cúbica de la red que forman los elementos del grupo IV - llamada red del diamante:



En el centro del cubo pequeño que representa una octava parte de la celda elemental cúbica se encuentra un átomo marcado con ●. La celda elemental se compone de ocho cubos pequeños, cuatro de los cuales poseen en su centro un átomo marcado con ●.

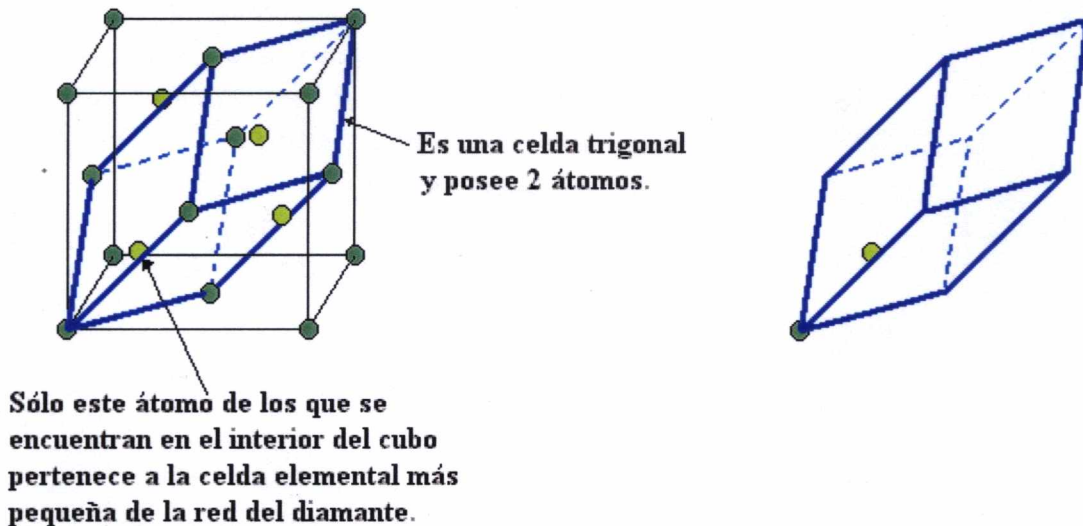


Las 4 diagonales del cubo (que representa la celda elemental cúbica de la red del diamante) definen dos planos verticales, señalados en el dibujo. Sobre el plano (a) se encuentran dos átomos ●. Estos átomos están colocados sobre las diagonales, a la distancia igual a 1/4 parte de sus longitudes desde los vértices 1, 2 de la base inferior del cubo. De manera similar están colocados dos átomos en el plano (b), pero ahora distanciado igualmente desde los vértices 3, 4 de la base superior.

Por supuesto la naturaleza del enlace covalente requiere que la vecindad de cada átomo en la red del diamante sea la misma. Esto se puede chequear trasladando la celda cúbica de la red del diamante a lo largo de una de sus diagonales, a un segmento de longitud igual a 1/4 parte de la longitud de la diagonal y de tal manera que el átomo que estaba en el vértice ocupe la posición del átomo sobre la diagonal. Entonces se verá que ahora los átomos, que anteriormente se encontraban en el interior de la celda elemental, estarán en los vértices o centros de las caras del cubo, mientras que los átomos que estaban en los vértices pasarán a ocupar las posiciones sobre las diagonales teniendo así los mismos primeros vecinos (en cantidad y modo de ubicación en el

espacio) que los átomos de las diagonales del cubo. Concluyendo, podemos decir que es precisamente el arreglo atómico que se da en el caso de la red del diamante que permite que cada átomo pueda encontrarse en el centro de un tetraedro, en cuyos vértices se encuentran sus 4 primeros vecinos, con los cuales el átomo realiza su enlace covalente.

La red del diamante es una red no primitiva. Su celda elemental más pequeña coincide con la celda elemental primitiva de la red cúbica centrada en las caras, pero en el caso de la red del diamante esta celda posee 2 átomos.



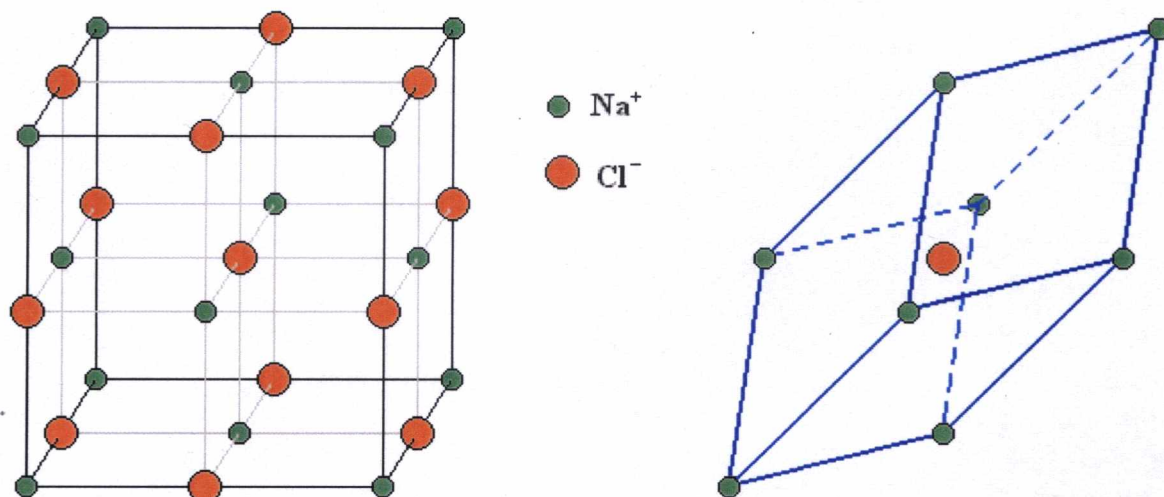
La red no primitiva del diamante puede ser considerada como la red de Bravais cúbica centrada en las caras con una base de dos átomos (los señalados en el dibujo de la derecha) y se conoce con el nombre de *estructura del diamante*. Esto mismo, es decir, la idea de considerar una red no primitiva como una red primitiva con base (compuesta por los átomos que se encuentran en la celda elemental más pequeña de la red en consideración) es válido para toda red no primitiva. Por ejemplo, la red hexagonal compacta puede ser considerada como la red hexagonal de Bravais con la base compuesta por dos átomos y tiene por nombre *estructura hexagonal compacta*.

Estructura de la blenda

Ahora, si en el último dibujo los átomos claros son de un tipo y los átomos oscuros de otro tipo obtenemos la estructura de la blenda [estructura de sulfuro de zinc (ZnS)]. En esta estructura cristalizan compuestos binarios (todos, en los cuales prevalece el enlace covalente). Entre ellos se encuentran: AlAs, GaAs, InSb, MgTe, HgSe.

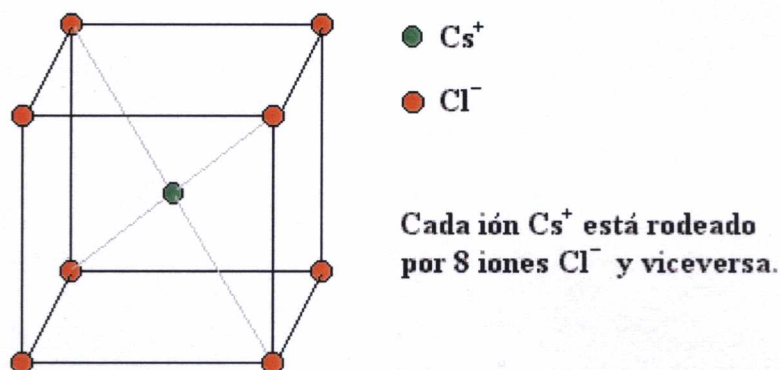
Vamos a hablar todavía de dos estructuras en las cuales cristalizan binarios, los cuales realizan el enlace iónico: la estructura del cloruro de sodio (NaCl) y la estructura del cloruro de cesio (CsCl).

Estructura del cloruro de sodio



El Cl⁻ del centro está rodeado por 6 iones del Na⁺ y viceversa. Los iones Na⁺ forman una subred cúbica centrada en las caras y los Cl⁻ también. La red del cloruro de sodio es no primitiva. Su celda elemental más pequeña es igual a la celda elemental primitiva de la red cúbica centrada en las caras, pero contiene 2 iones (un ión positivo y un ión negativo, para poder reproducir toda la red). La red del cloruro de sodio puede ser considerada como la red de Bravais cúbica centrada en las caras con la base compuesta por un ión positivo y un ión negativo y tiene entonces por nombre *estructura del cloruro de sodio*. La mayoría de los compuestos binarios que realizan el enlace iónico cristaliza en esta red, entre ellos: NaCl, MgO, CaO, MgS, CaSe,...

Estructura del cloruro de cesio



La red del cloruro de cesio es no primitiva. Su celda elemental más pequeña es la cúbica representada en el dibujo, con dos iones (un ión positivo y un ión negativo). Entre los binarios que cristalizan en esta estructura se encuentran: CsCl y CsBr (en total no son muchos).

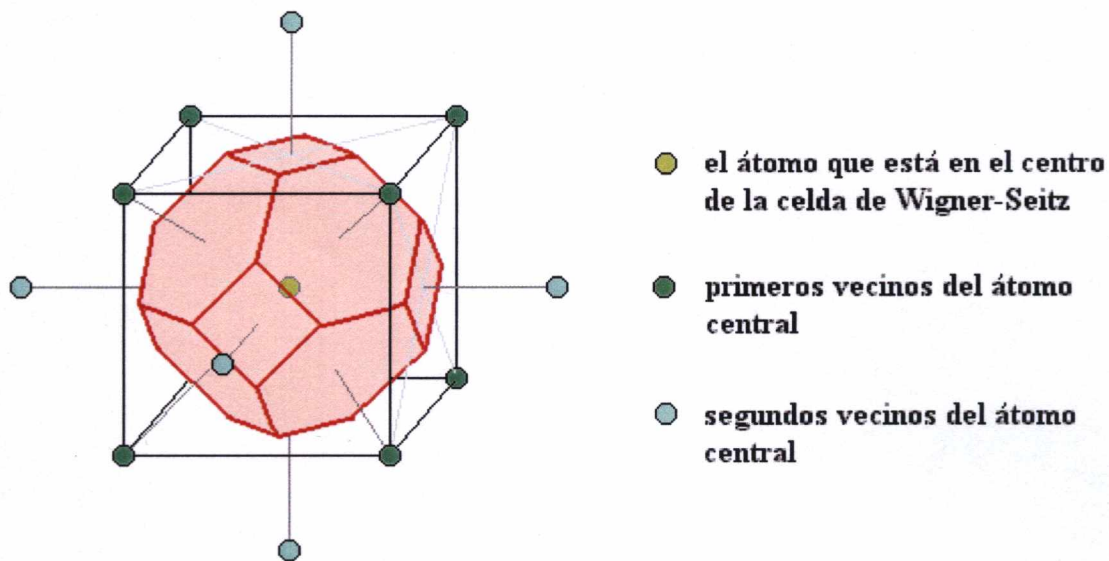
Celda elemental de Wigner-Seitz

Para cada red primitiva (red de Bravais) se puede proponer una celda elemental primitiva que tiene todos los elementos de simetría puntual de la red - esta celda tiene por nombre celda de Wigner-Seitz.

En la construcción de esta celda participan los primeros vecinos de cierto nodo de la red, pero pueden participar también los segundos vecinos e inclusive los siguientes. Esta celda se construye de la siguiente manera: **1.)** Escogemos un nodo de la red, el que va a estar en el centro de la celda de Wigner-Seitz. **2.)** Unimos este nodo con los primeros vecinos por medio de segmentos y trazamos planos mediatrices a los segmentos. De esta manera se obtiene un cuerpo tridimensional limitado por estos planos. **3.)** Hacemos el mismo trabajo que en el punto 2.), pero con los segundos vecinos. Si los nuevos planos reducirán el volumen de la región definida por los primeros planos, este nuevo volumen será la celda de Wigner-Seitz, si por supuesto los siguientes vecinos no logran limitar este volumen más aún.

La celda de Wigner-Seitz contiene un sólo átomo, el cual se encuentra en su centro geométrico.

Como ejemplo vamos a dibujar la celda de Wigner-Seitz para una de las redes primitivas pertenecientes al sistema cristalográfico cúbico - la red cúbica centrada en el cuerpo.

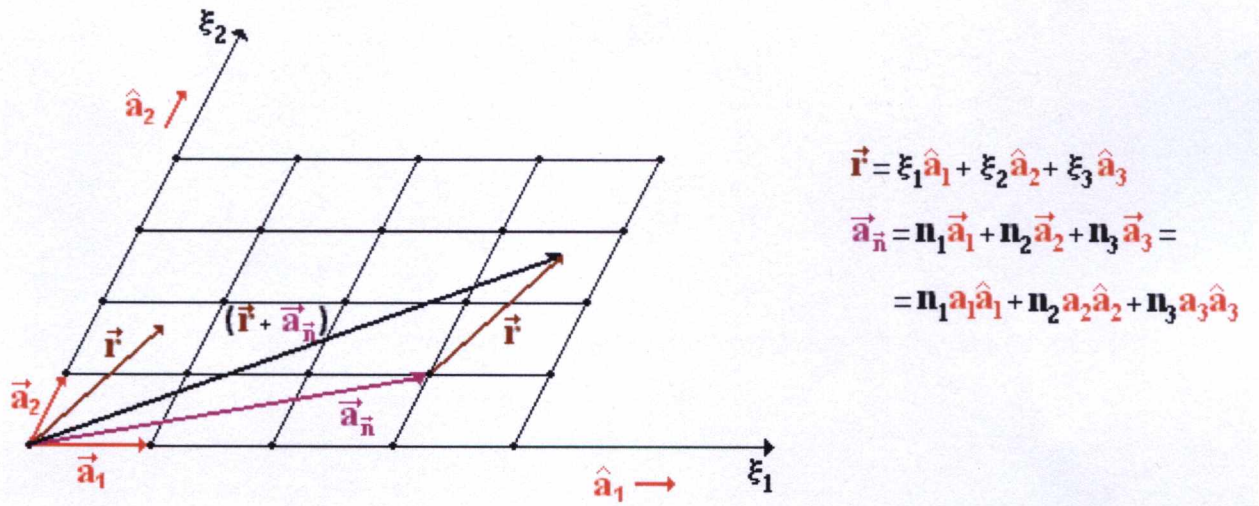


La celda de Wigner-Seitz para esta red tiene forma de un octaedro (definido por los 8 primeros vecinos) truncado por los 6 segundos vecinos. Este octaedro truncado tiene 6 caras cuadradas a la distancia $a/2$ del centro de la celda de Wigner-Seitz y 8 caras hexagonales a la distancia $\sqrt{3}a/4$ del centro. Es fácil ver (por el número y la forma de las caras del octaedro truncado) los 4 ejes ternarios y los 3 ejes cuaternarios que posee la celda cúbica de la red cúbica centrada en el cuerpo.

RED RECÍPROCA

Periodicidad del potencial cristalino

En la primera aproximación vamos a considerar que los átomos en un cristal se encuentran en sus posiciones de equilibrio, es decir, sus núcleos coinciden con los nodos de la red. En esta aproximación los puntos de posiciones \vec{r} y $(\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}})$ son físicamente equivalentes.



Ya que los puntos de posiciones \vec{r} y $(\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}})$ son físicamente equivalentes, el potencial electrostático producido por todas las cargas presentes en el cristal tiene el mismo valor en los dos:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}}) ,$$

es decir, es periódico. El potencial $V(\vec{r})$, siendo una función periódica, puede ser desarrollado en serie de Fourier respecto a cada una de las componentes del argumento \vec{r} en los ejes ξ_1, ξ_2, ξ_3 , a lo largo de los cuales se da la periodicidad:

$$V(\vec{r}) = V(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp \left[2\pi i \left(\frac{l_1 \xi_1}{a_1} + \frac{l_2 \xi_2}{a_2} + \frac{l_3 \xi_3}{a_3} \right) \right] .$$

$V(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ es periódico respecto a cada uno de sus argumentos ξ_1, ξ_2, ξ_3 con periodos a_1, a_2, a_3 , respectivamente. l_1, l_2, l_3 - son números enteros positivos, negativos o cero. Es fácil de mostrar que el potencial expresado así es periódico. Ya que:

$$\vec{r} + \vec{a}_n = (\xi_1 + n_1 a_1) \hat{a}_1 + (\xi_2 + n_2 a_2) \hat{a}_2 + (\xi_3 + n_3 a_3) \hat{a}_3 ,$$

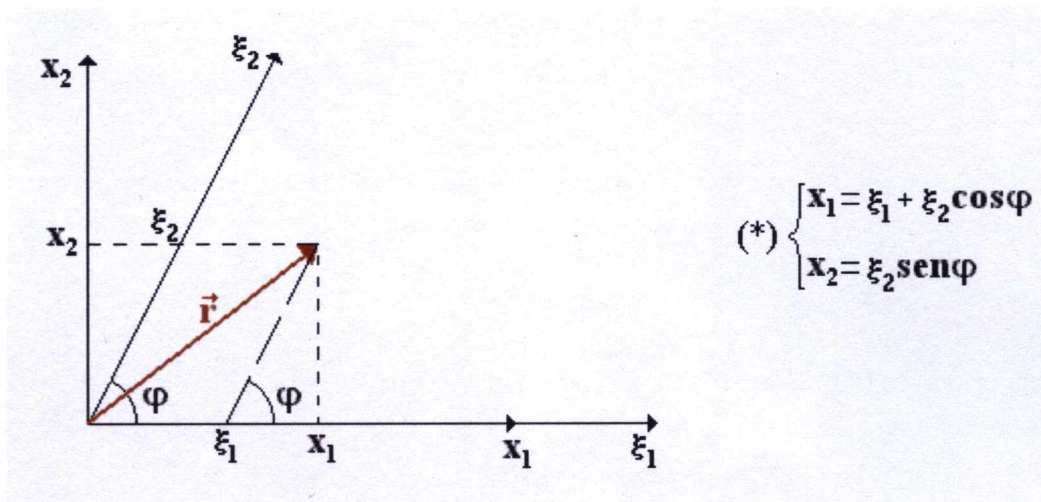
tenemos

$$\begin{aligned} V(\vec{r} + \vec{a}_n) &= \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp \left[2\pi i \left(\frac{l_1 (\xi_1 + n_1 a_1)}{a_1} + \frac{l_2 (\xi_2 + n_2 a_2)}{a_2} + \frac{l_3 (\xi_3 + n_3 a_3)}{a_3} \right) \right] = \\ &= \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp [2\pi i (l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3)] \cdot \exp \left[2\pi i \left(\frac{l_1 \xi_1}{a_1} + \frac{l_2 \xi_2}{a_2} + \frac{l_3 \xi_3}{a_3} \right) \right] = \\ &= \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp \left[2\pi i \left(\frac{l_1 \xi_1}{a_1} + \frac{l_2 \xi_2}{a_2} + \frac{l_3 \xi_3}{a_3} \right) \right] = V(\vec{r}) , \end{aligned}$$

donde tuvimos en cuenta que:

$$l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3 = \text{un número entero} \Rightarrow \exp [2\pi i (l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3)] = 1 .$$

Vamos a pasar ahora a un sistema de referencia ortogonal.



(*) representa un sistema de ecuaciones lineales para ξ_1 y ξ_2 . Despejando primero ξ_2 y después ξ_1 , tenemos:

$$\begin{cases} \xi_2 = \frac{1}{\sin \varphi} x_2 \\ \xi_1 = x_1 - \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} x_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_1 = x_1 - \operatorname{ctg} \varphi \cdot x_2 \\ \xi_2 = \operatorname{cosec} \varphi \cdot x_2 \end{cases} .$$

Las expresiones para ξ_1 y ξ_2 podemos describirlas en forma más general de la siguiente manera:

$$\begin{cases} \xi_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 & , \quad \text{donde } a_{11}=1; \quad a_{12}=-\text{ctg}\varphi \\ \xi_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 & , \quad \text{donde } a_{21}=0; \quad a_{22}=\text{cosec}\varphi \end{cases}$$

En el caso de tres dimensiones, si los orígenes de los sistemas de referencia no ortogonal y ortogonal coinciden, tenemos:

$$\begin{cases} \xi_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \\ \xi_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \\ \xi_3 = a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \end{cases} ,$$

donde los a_{ik} están determinados por los ángulos entre los ejes ξ_i y x_k .

Vamos a sustituir ahora los ξ_i por los x_k en la expresión del potencial $V(\vec{r})$, entonces:

$$V(\vec{r}) = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp[2\pi i A] ,$$

donde

$$\begin{aligned} A &= \left(\frac{l_1(a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3)}{a_1} + \frac{l_2(a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3)}{a_2} + \frac{l_3(a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3)}{a_3} \right) = \\ &= \left(\frac{l_1 a_{11}}{a_1} + \frac{l_2 a_{21}}{a_2} + \frac{l_3 a_{31}}{a_3} \right) x_1 + \left(\frac{l_1 a_{12}}{a_1} + \frac{l_2 a_{22}}{a_2} + \frac{l_3 a_{32}}{a_3} \right) x_2 + \left(\frac{l_1 a_{13}}{a_1} + \frac{l_2 a_{23}}{a_2} + \frac{l_3 a_{33}}{a_3} \right) x_3 . \end{aligned}$$

Haciendo las abreviaciones:

$$\begin{cases} b_1 = 2\pi \left(\frac{l_1 a_{11}}{a_1} + \frac{l_2 a_{21}}{a_2} + \frac{l_3 a_{31}}{a_3} \right) \\ b_2 = 2\pi \left(\frac{l_1 a_{12}}{a_1} + \frac{l_2 a_{22}}{a_2} + \frac{l_3 a_{32}}{a_3} \right) \\ b_3 = 2\pi \left(\frac{l_1 a_{13}}{a_1} + \frac{l_2 a_{23}}{a_2} + \frac{l_3 a_{33}}{a_3} \right) \end{cases} , \quad (**)$$

obtenemos

$$V(\vec{r}) = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} \sum_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum_{l_3=-\infty}^{\infty} V_{l_1 l_2 l_3} \exp[i(b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3)] .$$

Ahora, en lugar de sumar por los números enteros l_1, l_2, l_3 vamos a sumar por los parámetros discretos b_1, b_2, b_3 , determinados por los l_k según (**). A continuación será conveniente considerar a los b_i ($i=1,2,3$) como coordenadas de cierto vector \vec{b} en el sistema de referencia ortogonal. De esta manera:

$$b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 = \vec{b} \cdot \vec{r}$$

y entonces

$$V(\vec{r}) = \sum_{b_1} \sum_{b_2} \sum_{b_3} V_{b_1b_2b_3} \exp[i(b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3)] = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \exp(i\vec{b} \cdot \vec{r}) .$$

Las componentes del vector \vec{b} están dadas por (**), sin embargo es conveniente determinar la expresión de este vector de nuevo, partiendo de la condición de periodicidad del potencial cristalino, lo que conduce a la siguiente conclusión:

$$\left. \begin{aligned} V(\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}}) &= \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \exp[i\vec{b} \cdot (\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}})] = \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \exp[i\vec{b} \cdot \vec{r}] \cdot \exp[i\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}}] = V(\vec{r}) \\ V(\vec{r}) &= \sum_{\vec{b}} V_{\vec{b}} \exp[i\vec{b} \cdot \vec{r}] \end{aligned} \right\} \Rightarrow \exp[i\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}}] = 1 ,$$

es decir, para que el potencial sea periódico, tiene que cumplirse la igualdad:

$$\exp[i\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}}] = 1 .$$

Entonces, el potencial $V(\vec{r})$ puede ser expresado en función de ondas planas $\exp(i\vec{b} \cdot \vec{r})$, las que son periódicas con la periodicidad de la red:

$$\exp[i\vec{b} \cdot (\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}})] = \exp(i\vec{b} \cdot \vec{r}) \cdot \exp(i\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}}) = \exp(i\vec{b} \cdot \vec{r}) \Rightarrow \exp[i\vec{b} \cdot (\vec{r} + \vec{a}_{\vec{n}})] = \exp(i\vec{b} \cdot \vec{r}) .$$

Veamos ahora, cuales son las consecuencias de la periodicidad de estas ondas:

$$\exp[i\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}}] = 1 \Rightarrow \vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}} = \text{número entero} \cdot 2\pi, \quad \text{para todos los } \vec{n},$$

es decir:

$$\vec{b} \cdot \vec{a}_{\vec{n}} = \vec{b} \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = n_1(\vec{b} \cdot \vec{a}_1) + n_2(\vec{b} \cdot \vec{a}_2) + n_3(\vec{b} \cdot \vec{a}_3) = \text{número entero} \cdot 2\pi ,$$

para todos los posibles conjuntos de $n_1, n_2, n_3 \in \mathbf{Z}$.

La última condición se cumple sólo en el caso cuando:

$$\begin{cases} \vec{b} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot g_1 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot g_2 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \cdot g_3 \end{cases}, \quad \text{donde } g_1, g_2, g_3 \in \mathbf{Z} . \quad (***)$$

(***) representa tres ecuaciones escalares para tres incógnitas: b_1, b_2, b_3 (coordenadas del vector \vec{b} en el sistema ortogonal). Para resolver (***) de manera más cómoda vamos a expresar \vec{b} como una combinación lineal de tres vectores no colineales, definidos de la siguiente manera:

$$\vec{a}_1 \times \vec{a}_2, \quad \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{a}_3 \times \vec{a}_1,$$

es decir

$$\vec{b} = \alpha(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) + \beta(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) + \gamma(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) .$$

El problema de resolver el sistema (***) se reduce así a la tarea de determinar los coeficientes α, β, γ . Para esto introducimos la última expresión del vector \vec{b} en (***) y se obtiene:

$$\begin{cases} \vec{b} \cdot \vec{a}_1 = \beta(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot g_1 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}_2 = \gamma(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot g_2 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}_3 = \alpha(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \cdot g_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \beta \Omega_0 = 2\pi \cdot g_1 \\ \gamma \Omega_0 = 2\pi \cdot g_2 \\ \alpha \Omega_0 = 2\pi \cdot g_3 \end{cases},$$

ya que

$$(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \vec{a}_1 = (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \cdot \vec{a}_2 = \Omega_0 .$$

Finalmente hemos llegado a la expresión de los coeficientes α, β, γ :

$$\alpha = 2\pi \frac{g_3}{\Omega_0}, \quad \beta = 2\pi \frac{g_1}{\Omega_0}, \quad \gamma = 2\pi \frac{g_2}{\Omega_0}$$

y el vector \vec{b} tiene entonces la siguiente expresión:

$$\vec{b} = g_3 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\Omega_0} + g_1 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\Omega_0} + g_2 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\Omega_0} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 ,$$

donde

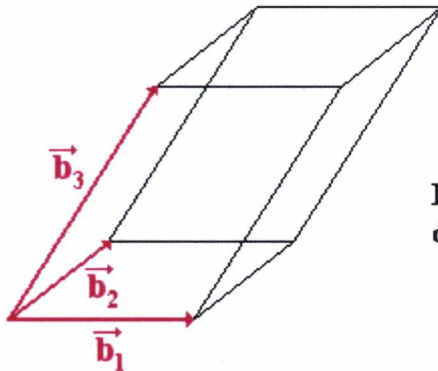
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\Omega_0}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\Omega_0}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\Omega_0} . \quad (****)$$

Es decir, al definir los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ en la forma dada por (***) obtuvimos el vector \vec{b} expresado como una combinación lineal de ellos con coeficientes g_1, g_2, g_3 que son números enteros. Los vectores \vec{b} son entonces discretos y esto ya lo supimos antes. Esta característica los hace parecidos a los vectores que van de un nodo a cualquier otro de la red cristalina (la red directa):

$$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbf{Z},$$

$$\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad g_1, g_2, g_3 \in \mathbf{Z}.$$

Resulta que es conveniente introducir una red definida por los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$. Los nodos de esta red serán definidos por todos los posibles vectores \vec{b}_g . Esta red tiene por nombre *red recíproca* y por supuesto los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ son sus *vectores de traslación* (o generadores de la red). De la expresión de los $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ [(***)] vemos que están definidos por los vectores generadores de la red directa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Los $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ definen la celda elemental de la red recíproca:



El volumen de esta celda está dado por:

$$V = (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot \vec{b}_3.$$

Concluyendo, podemos decir que las ondas planas, $[\exp(i\vec{b}_g \cdot \vec{r})]$, en las cuales se puede desarrollar el potencial cristalino periódico, están definidas por los vectores \vec{b}_g que son discretos y definen nodos de cierta red (la red recíproca). La naturaleza de la red recíproca es tal que las ondas planas $[\exp(i\vec{b}_g \cdot \vec{r})]$ pueden tener la periodicidad de la red directa:

$$\exp(i\vec{b}_g \cdot (\vec{r} + \vec{a}_n)) = \exp(i\vec{b}_g \cdot \vec{r}),$$

lo que garantiza la periodicidad del potencial cristalino $V(\vec{r})$. Se ve fácilmente que:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_1 \cdot 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\Omega_0} = 2\pi$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{a}_1 \cdot 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\Omega_0} = 0$$

⋮
⋮
⋮

y en forma generalizada:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = 2\pi \delta_{ik} = \begin{cases} 0, & \text{para } i \neq k \\ 2\pi, & \text{para } i = k \end{cases} \quad . \quad \text{*****}$$

Vamos a usar esta propiedad de los vectores \vec{a}_i y \vec{b}_k para calcular el volumen de la celda elemental de la red recíproca. Para realizar este cálculo usaremos también la siguiente identidad:

$$(\vec{A} \times \vec{B}) \cdot (\vec{C} \times \vec{D}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})(\vec{B} \cdot \vec{D}) - (\vec{A} \cdot \vec{D})(\vec{B} \cdot \vec{C}) \quad .$$

Ya que $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\Omega_0}$, tenemos:

$$V = (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_0} (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{\Omega_0} [(\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1)(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2) - (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2)(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1)] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad ,$$

donde en el último paso hemos usado las relaciones (*****). Finalmente obtuvimos:

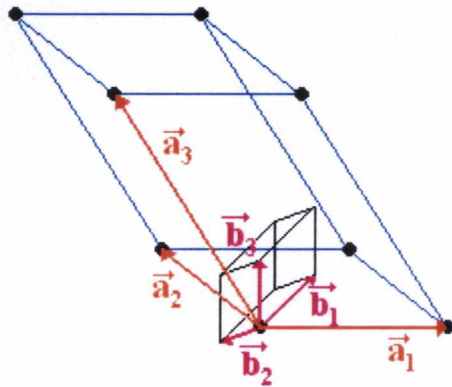
$$V = (\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \quad .$$

Vemos que el volumen de la celda elemental de la red recíproca es igual al inverso del volumen de la celda elemental de la red directa multiplicado por el factor $(2\pi)^3$.

Ejemplos de redes recíprocas

Vamos a considerar ahora algunos ejemplos:

Sistema cristalográfico triclinico



$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega_0}$$

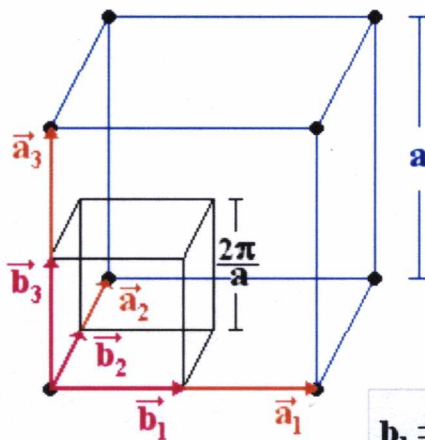
$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega_0}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega_0}$$

Las dos celdas son triclinicas.

Cada vector \vec{b}_i está en la dirección ortogonal al plano definido por dos de los vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - generadores de la red directa. Las dimensiones de las celdas (de la red directa y de la red recíproca) no son comparables ya que la unidad de los a_i es el cm y de los b_i el cm^{-1} . Vamos a considerar todavía dos redes del sistema cristalográfico cúbico.

a.) Red cúbica simple



$$b_1 = 2\pi \frac{|\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{a}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{|\vec{a}_3 \times \vec{a}_1|}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{a}$$

$$b_3 = 2\pi \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{a}$$

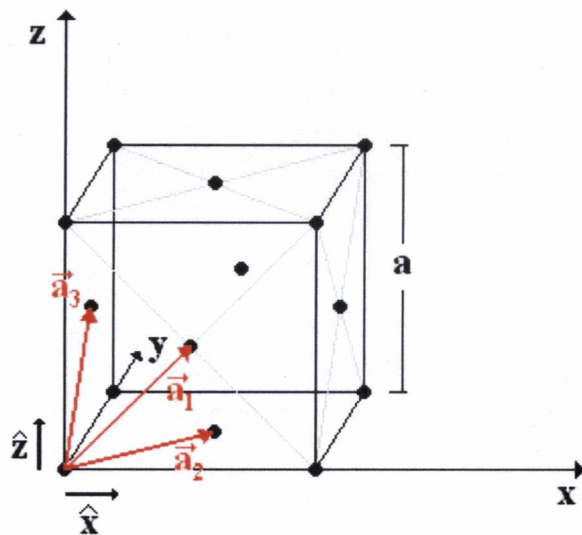
$$b_1 = b_2 = b_3 = \frac{2\pi}{a}$$

$$\vec{a}_1 \parallel \vec{b}_1, \vec{a}_2 \parallel \vec{b}_2, \vec{a}_3 \parallel \vec{b}_3$$

La celda elemental de la red recíproca de la red directa cúbica simple tiene la forma cúbica. Así que la red recíproca de la red cúbica simple es también cúbica simple. El volumen de la celda elemental de esta red recíproca está dado por:

$$V = b_1 \cdot b_2 \cdot b_3 = \frac{(2\pi)^3}{a^3} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} .$$

b.) Red cúbica centrada en las caras



$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$$

$$\Omega_0 = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 = \frac{1}{4}a^3$$

Calculemos los vectores de traslación de la red recíproca de esta red directa:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{\frac{1}{4}a^3} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} - \frac{2\pi}{a} \hat{y} + \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{\frac{1}{4}a^3} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & 0 & \frac{1}{2}a \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y} - \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega_0} = \frac{2\pi}{\frac{1}{4}a^3} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{1}{2}a & 0 & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \end{vmatrix} = -\frac{2\pi}{a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y} + \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$

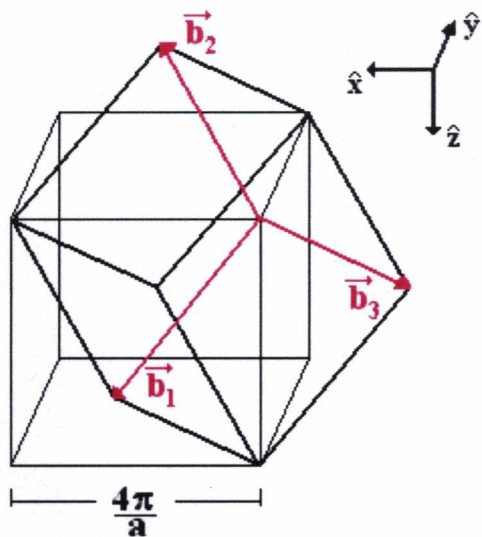
Vemos fácilmente que:

$$b_1 = b_2 = b_3 = \sqrt{3\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a}$$

y además:

$$\angle(\vec{b}_1, \vec{b}_2) = \angle(\vec{b}_2, \vec{b}_3) = \angle(\vec{b}_1, \vec{b}_3) ,$$

es decir, la celda elemental de esta red recíproca tiene la forma trigonal. Si ahora comparamos las expresiones de los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ con las expresiones de $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ que hemos propuesto para la red cúbica centrada en el cuerpo ($\vec{a}_1 = -\frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$; $\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{x} - \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z}$; $\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} - \frac{1}{2}a\hat{z}$), vemos que tienen el mismo carácter (sólo difieren en la numeración). Así que la celda elemental de esta red recíproca coincide en su forma con la celda elemental trigonal de la red directa cúbica centrada en el cuerpo y por lo mismo la red recíproca de la red cúbica centrada en las caras viene siendo cúbica centrada en el cuerpo (y viceversa).



En el sistema de referencia colocado así, los vectores $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ del dibujo se expresan como lo hemos encontrado;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y} + \frac{2\pi}{a}\hat{z}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} - \frac{2\pi}{a}\hat{z}$$

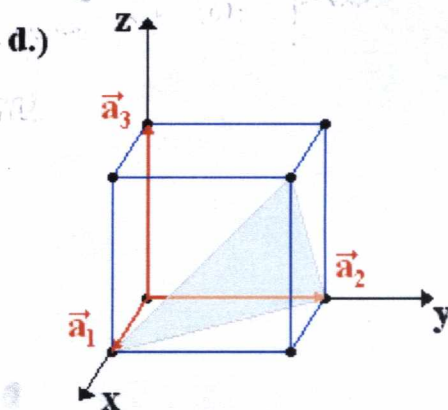
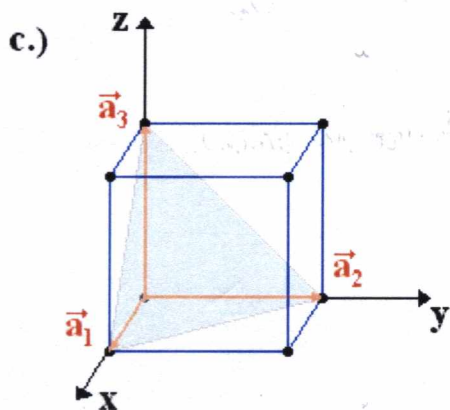
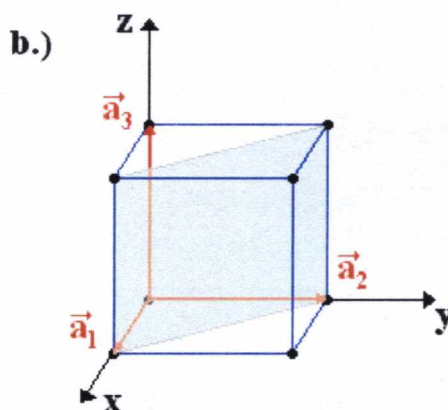
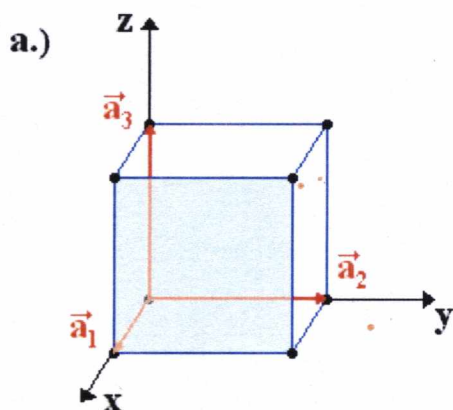
$$\vec{b}_3 = -\frac{2\pi}{a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} + \frac{2\pi}{a}\hat{z}$$

En este dibujo hemos colocado la celda elemental trigonal y la celda elemental cúbica de la red recíproca cúbica centrada en el cuerpo. Los vectores \vec{b}_i van de un nodo que se encuentra en un vértice del cubo (por ejemplo el que hemos seleccionado en el dibujo) hacia a tres nodos que se encuentran en los centros de los cubos adyacentes al cubo del dibujo, los que tienen el vértice seleccionado como común.

RED DIRECTA Y RED RECÍPROCA

Indices de Miller

Imaginemos ahora planos que pasan en un cristal por centros de los átomos cuando estos coinciden con los nodos de la red. A continuación dibujaremos algunos de ellos para la red cúbica simple:

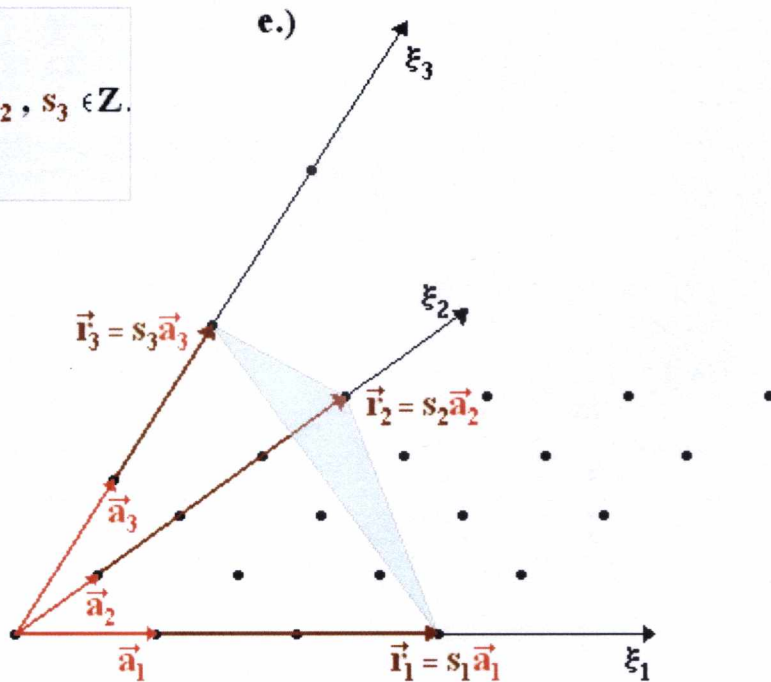


Vamos a introducir ahora el concepto de índices de Miller, los cuales especifican la orientación de un plano cristalino de una manera muy útil (lo que se verá a continuación).

Los índices de Miller (hkl) los vamos a definir de la siguiente manera:

- 1.) Encontramos los vectores de posición de los puntos $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, en los cuales uno de los planos de la familia de planos paralelos entre sí corta los ejes cristalográficos (definidos por los vectores de traslación $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) en los nodos de la red:

$$\begin{cases} \vec{r}_1 = s_1 \vec{a}_1 \\ \vec{r}_2 = s_2 \vec{a}_2 \\ \vec{r}_3 = s_3 \vec{a}_3 \end{cases}, \text{ donde } s_1, s_2, s_3 \in \mathbb{Z}.$$



En nuestro ejemplo: $s_1 = 3, s_2 = 4, s_3 = 2$.

- 2.) Ahora vamos a tomar los valores inversos de los números s_1, s_2, s_3 y vamos a reducirlos a los tres enteros más pequeños proporcionales a estos inversos:

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l .$$

El resultado, el cual se coloca dentro de un paréntesis, (hkl) , representa los índices de Miller que identifican a una familia de planos cristalinos paralelos entre sí.

Usemos esta receta para el caso del último dibujo [e.):

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{2} = 4 : 3 : 6 = h : k : l ,$$

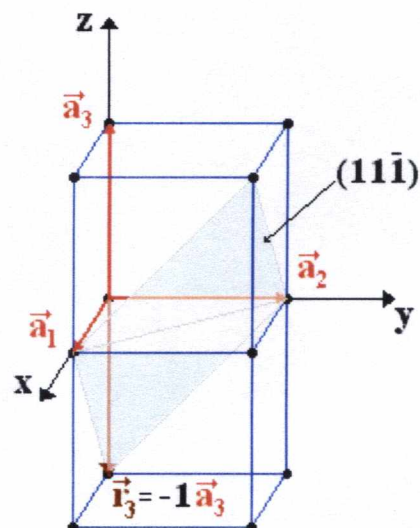
es decir, los índice de Miller del plano representado en el dibujo e.) son (436) .

Ahora vamos a los casos de los dibujos a.), b.), c.) y d.):

$$\text{a.) } \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} = 1 : 0 : 0 \Rightarrow (hkl) = (100) , \quad \text{b.) } \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\infty} = 1 : 1 : 0 \Rightarrow (hkl) = (110)$$

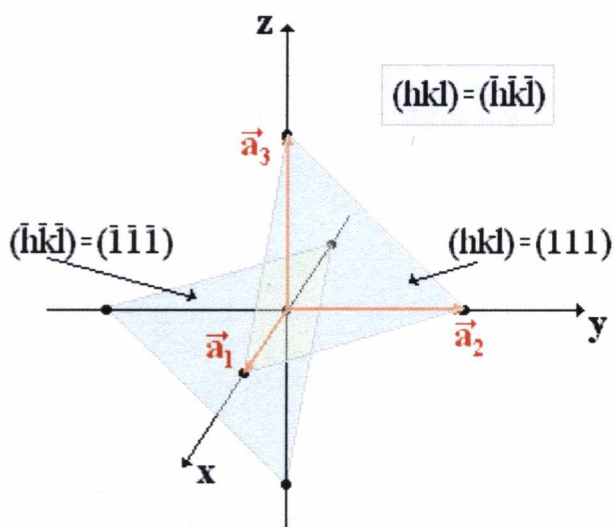
$$\text{c.) } \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} = 1 : 1 : 1 \Rightarrow (hkl) = (111) , \quad \text{d.) } \frac{1}{1} : \frac{1}{1} : \frac{1}{-1} = 1 : 1 : \bar{1} \Rightarrow (hkl) = (11\bar{1}) .$$

Para el caso d.) es conveniente hacer un dibujo adicional que nos indique el punto (nodo) donde el plano corta el eje definido por el vector de traslación \vec{a}_3 .



De la definición de los índice de Miller se ve fácilmente que:

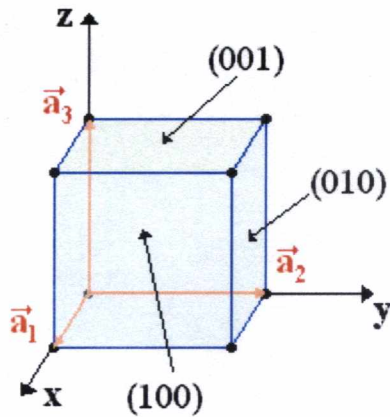
$$(\bar{h} \bar{k} \bar{l}) = (hkl) .$$



Estos dos planos son paralelos entre sí.

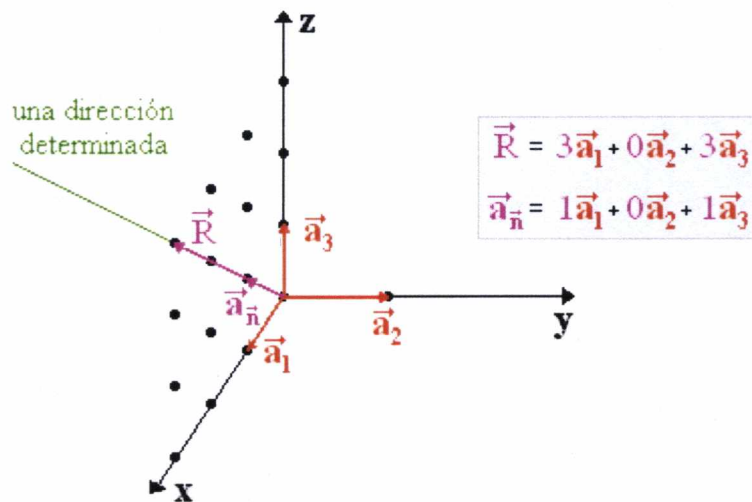
Como ya hemos dicho, los índices de Miller definen no sólo un plano sino una familia de planos paralelos entre sí.

El conjunto de planos físicamente equivalentes, por ejemplo, los planos correspondientes a las caras de la celda cúbica en la red cúbica simple del siguiente dibujo: (100), (010), (001), los representamos así: {100}.



$$\{(100), (010), (001)\} = \{100\}$$

Vamos a identificar ahora una dirección determinada en un cristal. Esta dirección puede ser identificada por las tres componentes del vector \vec{a}_n - el más pequeño en esta dirección:



$$\vec{R} = 3\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 3\vec{a}_3$$

$$\vec{a}_n = 1\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 1\vec{a}_3$$

Para determinar las componentes del vector \vec{a}_n , podemos tomar un vector \vec{R} que va de un nodo a otro de la red (a lo largo de la dirección determinada), por ejemplo, en el último dibujo proponemos:

$$\vec{R} = 3\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 3\vec{a}_3$$

y como el siguiente paso tomaremos los números enteros que multiplican a los vectores de translación en la expresión del vector \vec{R} y haremos la reducción a los tres enteros más pequeños, proporcionales a ellos:

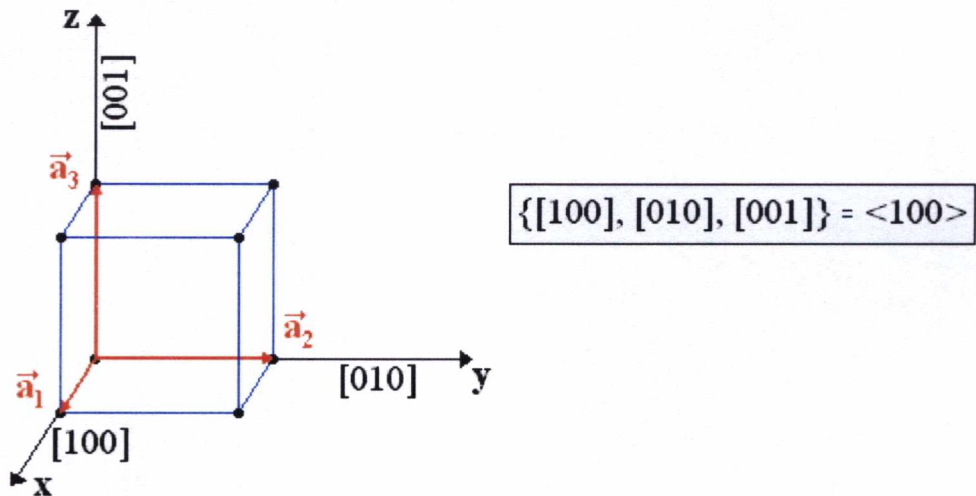
$$3 : 0 : 3 = 1 : 0 : 1 .$$

De esta manera se obtiene las componentes del vector \vec{a}_n - el más pequeño en la dirección del vector \vec{R} (y en la dirección de la recta):

$$\vec{a}_n = l\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 .$$

La dirección determinada (la de nuestro ejemplo) se señala así: $[101]$.

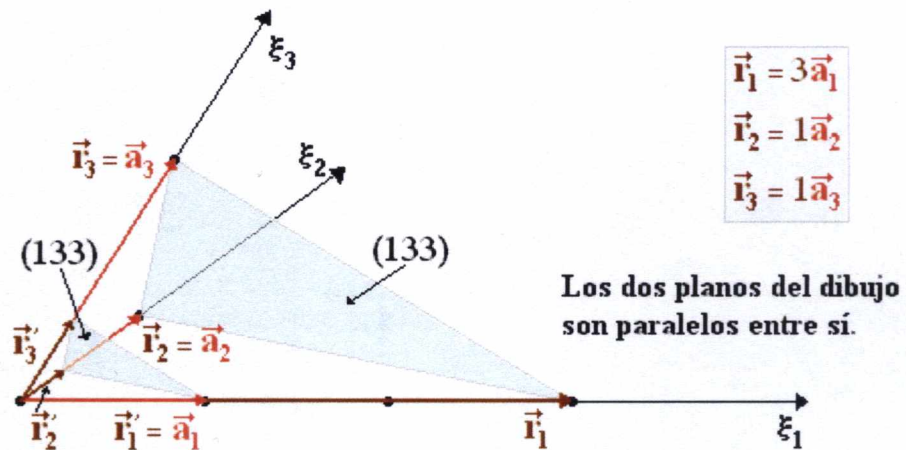
Las direcciones físicamente equivalentes se señala con el símbolo: $\langle uvw \rangle$, por ejemplo, en el caso de la red cúbica simple tenemos:



La aplicación de los índices de Miller

Vamos a describir ahora algunas de las propiedades del cristal con ayuda de los índices de Miller.

I.)



Los puntos dados por los vectores $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ definen uno de los planos de nuestro dibujo. Sus índices de Miller son:

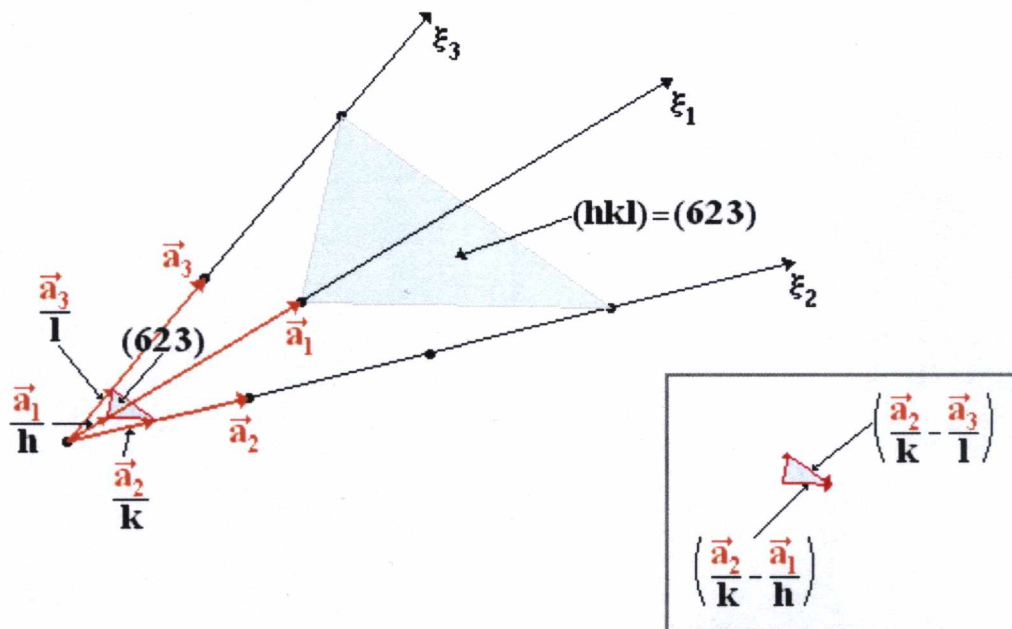
$$h : k : l = \frac{1}{3} : \frac{1}{1} : \frac{1}{1} = 1 : 3 : 3 \quad .$$

El otro plano del dibujo corta los ejes cristalográficos en los puntos dados por:

$$\begin{cases} \vec{r}'_1 = 1\vec{a}_1 = \frac{\vec{a}_1}{h} \\ \vec{r}'_2 = \frac{1}{3}\vec{a}_2 = \frac{\vec{a}_2}{k} \\ \vec{r}'_3 = \frac{1}{3}\vec{a}_3 = \frac{\vec{a}_3}{l} \end{cases} \quad .$$

Vemos que el plano (hkl) , que corta los ejes cristalográficos en los puntos dados por $\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$, resulta ser el más cercano al plano (hkl) que pasa por el origen (de toda la familia de planos (hkl)). Esto es una propiedad general que puede ser demostrada fácilmente.

II.) Vamos a mostrar ahora que el vector \vec{b}_{hkl} es perpendicular al plano (hkl) . Para la demostración, de todos los planos de la familia (hkl) , vamos a tomar el que corta los ejes cristalográficos en los puntos dados por $\frac{\vec{a}_1}{h}, \frac{\vec{a}_2}{k}, \frac{\vec{a}_3}{l}$.

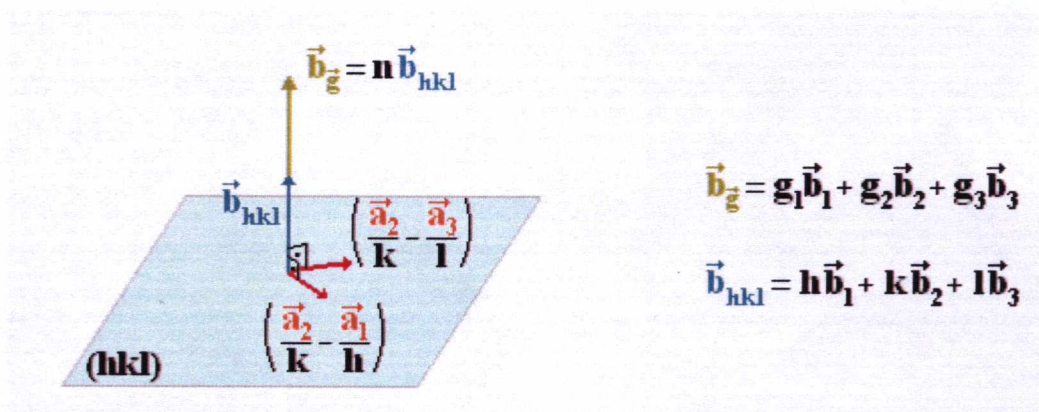


Los vectores no colineales $\left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_1}{h}\right)$ y $\left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_3}{l}\right)$ se encuentran sobre el plano (hkl) en consideración. Basta mostrar que $\bar{b}_{hkl} \perp \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_1}{h}\right)$ y $\bar{b}_{hkl} \perp \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_3}{l}\right)$ para poder decir que \bar{b}_{hkl} es ortogonal a la familia de planos (hkl). Para esto realizaremos los siguientes productos escalares:

$$\bar{b}_{hkl} \cdot \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_1}{h}\right) = (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3) \cdot \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_1}{h}\right) = 2\pi - 2\pi = 0 \quad ,$$

$$\bar{b}_{hkl} \cdot \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_3}{l}\right) = (h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3) \cdot \left(\frac{\bar{a}_2}{k} - \frac{\bar{a}_3}{l}\right) = 2\pi - 2\pi = 0 \quad .$$

De esta manera hemos demostrado que el vector \bar{b}_{hkl} es ortogonal a la familia de planos (hkl). Consideremos todavía el caso de un vector que viene siendo un múltiplo del vector \bar{b}_{hkl} .



Es fácil ver que cuando

$$g_1 : g_2 : g_3 = h : k : l \quad ,$$

es decir

$$\frac{g_1}{h} = \frac{g_2}{k} = \frac{g_3}{l} = n \in \mathbf{Z} \quad ,$$

entonces

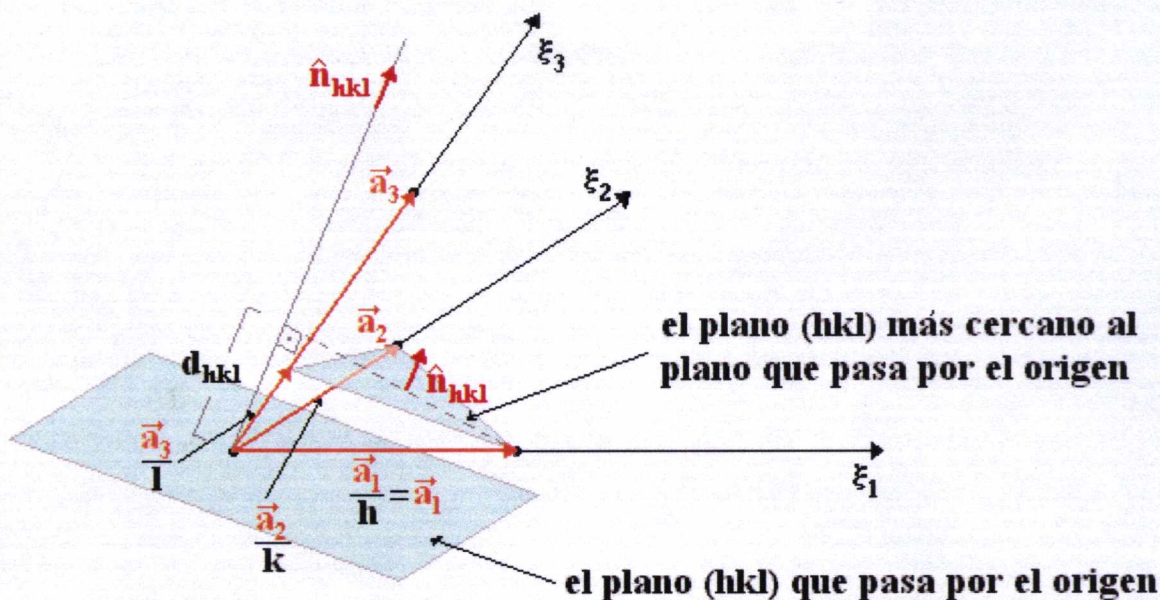
$$\bar{b}_g = n\bar{b}_{hkl}$$

y este vector \bar{b}_g también es ortogonal al plano (hkl).

Concluyendo, podemos decir que a los planos (hkl) en la red directa le corresponden direcciones definidas por el vector \vec{b}_{hkl} en la red recíproca. Además, el vector \vec{b}_{hkl} permite definir el vector unitario normal a los planos (hkl):

$$\hat{n}_{hkl} = \frac{\vec{b}_{hkl}}{b_{hkl}} .$$

III.) Con ayuda del vector \hat{n}_{hkl} podemos calcular la distancia, d_{hkl} , entre dos planos consecutivos (hkl).



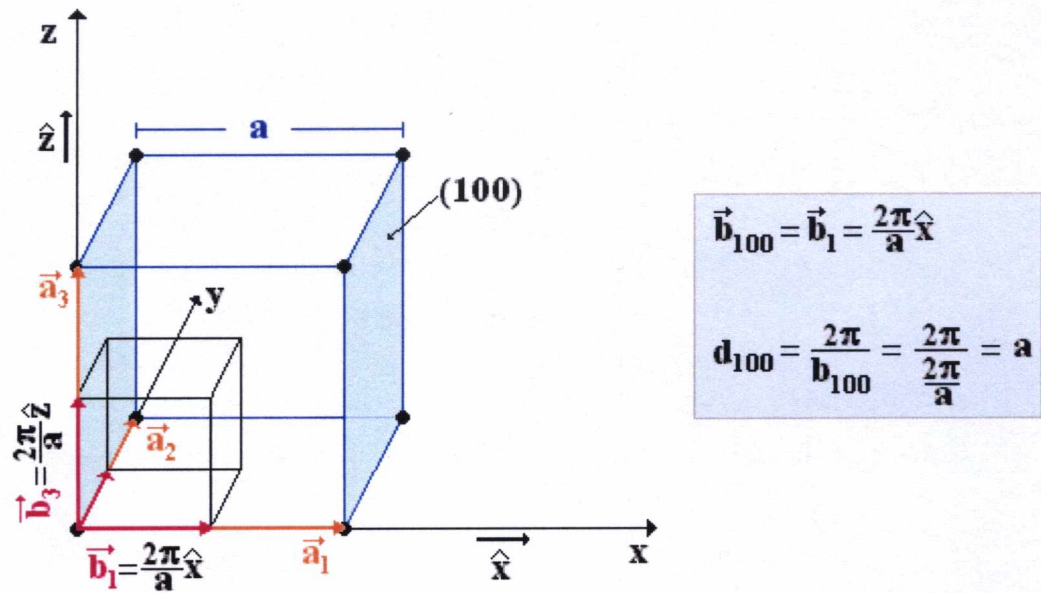
Para obtener la distancia d_{hkl} entre los planos (hkl) basta proyectar, por ejemplo, $\frac{\vec{a}_1}{h}$ sobre la dirección normal a los planos (como lo hemos hecho en el dibujo), es decir :

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \hat{n}_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)}{b_{hkl}} = \frac{2\pi}{b_{hkl}} ,$$

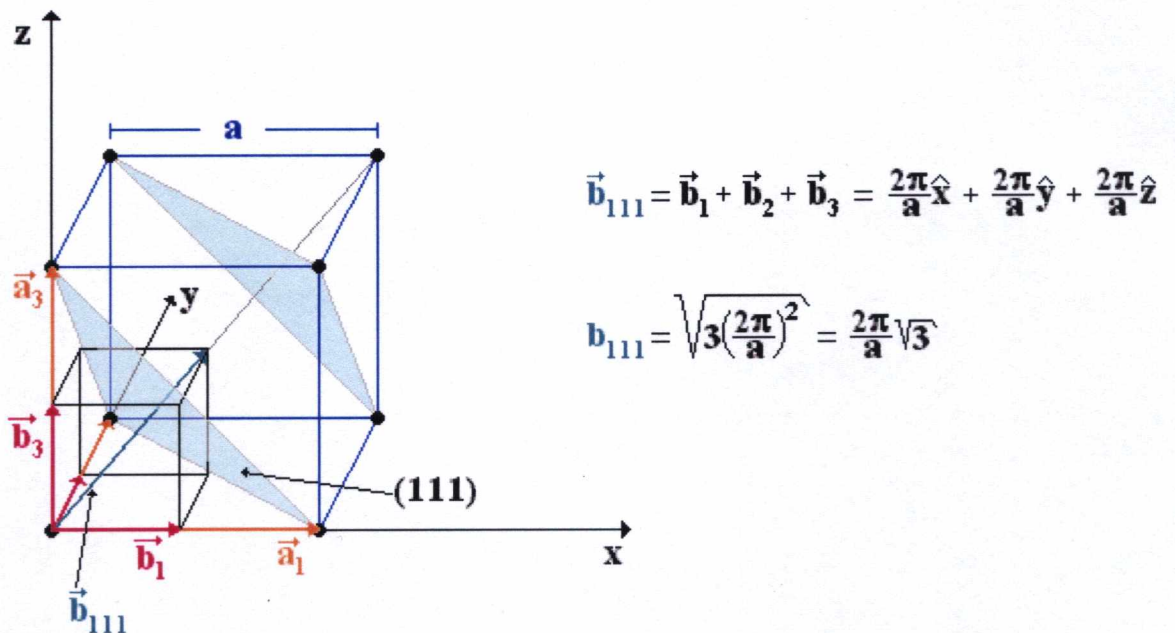
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{b_{hkl}} .$$

Dos planos consecutivos de la familia de planos (hkl) están a distancia igual al inverso del módulo del vector \vec{b}_{hkl} multiplicado por el factor 2π .

Vamos a aplicar ahora la expresión que obtuvimos para d_{hkl} en un caso concreto, por ejemplo, de la red cúbica simple:



Consideremos todavía la familia de planos ortogonales a la diagonal del cubo que representa la celda elemental de la red directa. Esta diagonal está señalada en el siguiente dibujo:



El vector \vec{b}_{111} está en la dirección de la diagonal en consideración, la cual es ortogonal a la familia de planos (111). La distancia entre los planos del dibujo es igual a 1/3 parte de la longitud de la diagonal del cubo:

$$d_{111} = \frac{1}{3} \sqrt{3}a = \frac{\sqrt{3}}{3} a .$$

Ahora vamos a calcularla según la fórmula deducida en la parte **III.**):

$$d_{111} = \frac{2\pi}{b_{111}} = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a} \sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3} a .$$

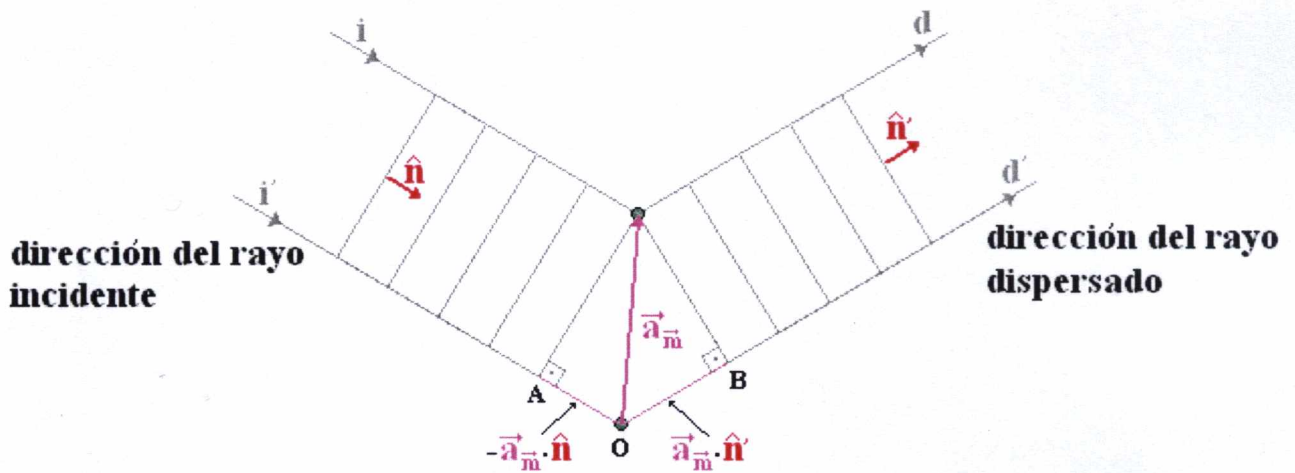
Vemos que este resultado coincide con el anterior, el cual obtuvimos de consideraciones geométricas.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Fórmulas de difracción de Laue

Vamos a considerar ahora la dispersión de rayos X (o de neutrones) por los átomos de un cristal. Consideremos primero la dispersión por dos átomos separados a la distancia igual a $|\vec{a}_m|$, siendo

$$\vec{a}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad \text{donde } m_1, m_2, m_3 \in \mathbf{Z}.$$



El rayo X se dispersa en cada uno de los átomos de la red y en cada uno en todas las direcciones. Ocurre la interferencia de las ondas. Para que se dé el caso de la interferencia constructiva tiene que cumplirse lo siguiente:

$$AO + OB = \text{un número entero} \cdot \lambda,$$

donde $(AO + OB)$ - representa la diferencia de longitudes de los caminos ópticos de los rayos i e i' , mientras que λ es la longitud de onda de rayos X. Entonces:

$$AO + OB = -\vec{a}_m \cdot \hat{n} + \vec{a}_m \cdot \hat{n}' = \vec{a}_m \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) = \text{un número entero} \cdot \lambda$$

y esto tiene que ocurrir para todos los átomos del cristal. Continuando, tenemos:

$$\begin{aligned} \vec{a}_m \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) &= (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3) \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) = \\ &= m_1 \vec{a}_1 \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) + m_2 \vec{a}_2 \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) + m_3 \vec{a}_3 \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) = \text{un número entero} \cdot \lambda, \end{aligned}$$

o en la forma:

$$m_1 \frac{\bar{a}_1 \cdot (\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} + m_2 \frac{\bar{a}_2 \cdot (\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} + m_3 \frac{\bar{a}_3 \cdot (\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} = \text{un número entero} .$$

Para que esto se dé, para cualquier conjunto de los m_1, m_2, m_3 , tiene que cumplirse lo siguiente:

$$\begin{cases} \bar{a}_1 \cdot \frac{(\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} = g_1 \\ \bar{a}_2 \cdot \frac{(\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} = g_2 \\ \bar{a}_3 \cdot \frac{(\hat{n}' - \hat{n})}{\lambda} = g_3 \end{cases} , \quad \text{donde } g_1, g_2, g_3 \in \mathbf{Z} .$$

Reorganizando las tres ecuaciones y multiplicándolas por 2π , obtenemos:

$$\begin{cases} \bar{a}_1 \cdot \left(\frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda} - \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} \right) = 2\pi g_1 \\ \bar{a}_2 \cdot \left(\frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda} - \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} \right) = 2\pi g_2 \\ \bar{a}_3 \cdot \left(\frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda} - \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} \right) = 2\pi g_3 \end{cases} . \quad (*)$$

Aquí vemos que el vector $\left(\frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda} - \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} \right)$ cumple con las mismas condiciones de un vector de la red recíproca $\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$, las cuales son:

$$\bar{a}_1 \cdot \vec{b}_g = 2\pi g_1, \quad \bar{a}_2 \cdot \vec{b}_g = 2\pi g_2, \quad \bar{a}_3 \cdot \vec{b}_g = 2\pi g_3 .$$

Así que

$$\frac{2\pi\hat{n}'}{\lambda} - \frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} = \vec{b}_g$$

y reconociendo que $\frac{2\pi\hat{n}}{\lambda} = \vec{k}$, donde \vec{k} es el vector de onda, tenemos:

(**) $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{b}_{\text{gr}}$

$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$

Esto significa que no hay intercambio de energía en el proceso de dispersión.

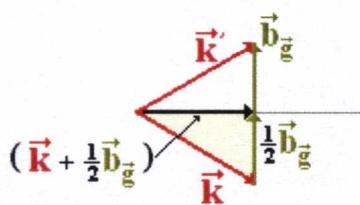
La diferencia de vectores de onda de rayos: incidente y dispersado (en una dispersión elástica), tiene que ser igual a un vector de la red recíproca \vec{b}_{gr} para que ocurra la interferencia constructiva. Las ecuaciones (*) tienen por nombre *ecuaciones de Laue* y representan las condiciones necesarias para que se dé la interferencia constructiva. Por supuesto (**) es equivalente a (*).

Construcción de Ewald y la fórmula de difracción de Wulf-Bragg

Ya que $k' = k$, tenemos:

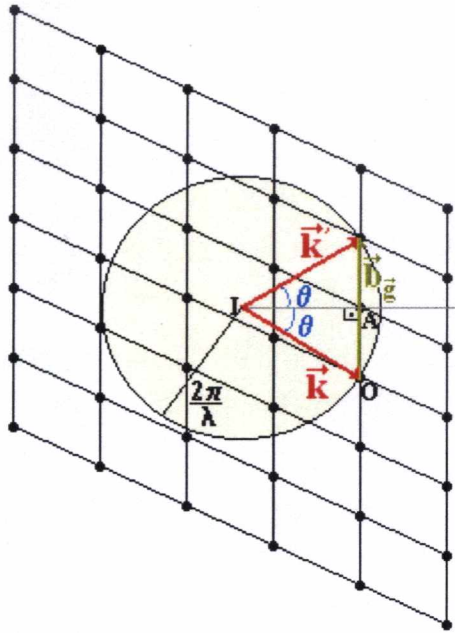
$$\vec{k}'^2 = (\vec{b}_{\text{gr}} + \vec{k})^2 = \vec{b}_{\text{gr}}^2 + \vec{k}^2 + 2(\vec{b}_{\text{gr}} \cdot \vec{k}) = \vec{k}^2 \Rightarrow \vec{b}_{\text{gr}} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{b}_{\text{gr}} + \vec{k} \right) = 0 \quad (***)$$

La condición (***) es equivalente a (*) y (**). Vamos a representarla gráficamente:



Ya que el vector $(\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{b}_{\text{gr}})$ se encuentra sobre la bisectriz de la base de un triángulo isósceles ($k' = k$) y el vector \vec{b}_{gr} define esta base, los dos vectores son ortogonales y se cumple (*)**.

Ubiquemos este dibujo dentro de la red recíproca (para simplificar bidimensional) de tal manera que el punto final del vector \vec{k} coincida con un nodo de la red:



Esta construcción tiene por nombre construcción de Ewald.

Desde el punto **I** trazamos una circunferencia con el radio igual a $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, si la circunferencia pasa por algún otro nodo de la red recíproca, el vector que va desde **I** a este nodo es el vector \vec{k}' correspondiente a la onda que va en la dirección en la cual se da la interferencia constructiva. De esta manera se puede determinar gráficamente las direcciones en las cuales se producirá la interferencia constructiva. En el caso tridimensional en lugar de la bisectriz tenemos un plano (ortogonal al vector \vec{b}_g). Este plano es uno de los planos de la red directa con los índices de Miller (hkl) y el vector \vec{b}_g es un múltiplo del vector \vec{b}_{hkl} , es decir:

$$\vec{b}_g = n\vec{b}_{hkl} \quad \text{y} \quad b_g = nb_{hkl} \quad , \quad \text{donde} \quad n \in \mathbf{Z} \quad .$$

La distancia entre planos vecinos de la familia de los planos (hkl) está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{b_{hkl}} = \frac{2\pi n}{b_g} \quad .$$

Ahora, del triángulo **AIO** se ve que

$$\frac{b_g}{2} = k \sin \theta = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad ,$$

pero

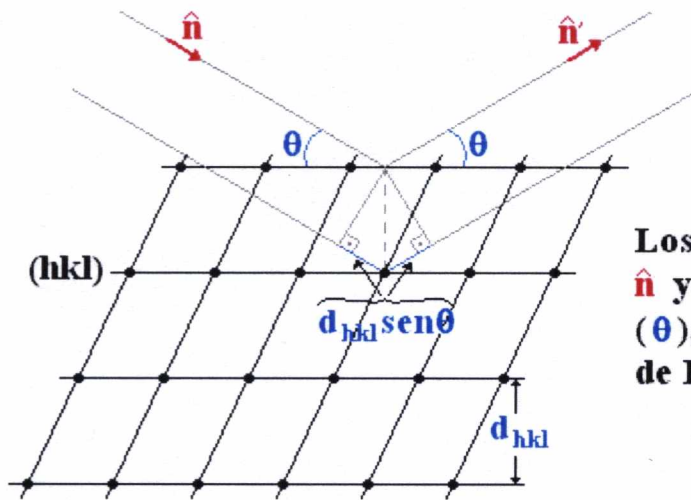
$$b_g = \frac{2\pi n}{d_{hkl}},$$

entonces

$$\frac{2\pi n}{2d_{hkl}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta \Rightarrow 2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda.$$

La última ecuación representa a la *fórmula de Wulf-Bragg*.

Es fácil de encontrar la interpretación para la fórmula de Wulf-Bragg. Hagamos ahora un dibujo apropiado dentro de la red directa:



Los ángulos que forman los vectores \hat{n} y \hat{n}' con el plano (hkl) son iguales (θ), lo que se ve en la construcción de Ewald.

En este dibujo se puede ver que la dispersión de los rayos X por los átomos del cristal en la dirección en la cual se da la interferencia constructiva se puede describir como una reflexión en espejo de cierta familia de planos cristalinicos (hkl). La diferencia de longitudes de caminos ópticos de rayos reflejados de dos planos vecinos, igual a $2d_{hkl} \sin\theta$, tiene que ser el múltiplo entero de la longitud de onda:

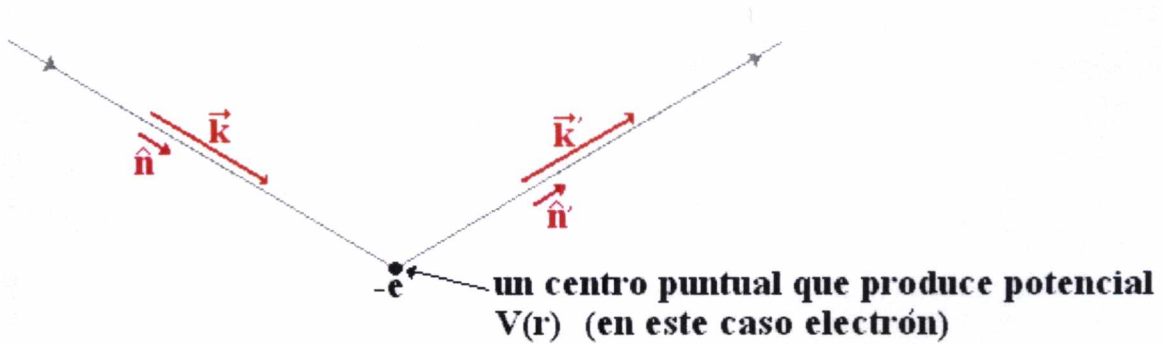
$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda.$$

Esta condición es equivalente a las ecuaciones de Laue y describe la interferencia constructiva de rayos X con los parámetros que se visualiza dentro de la red directa, mientras que las ecuaciones de Laue están vinculadas directamente a la red recíproca.

En la deducción de las ecuaciones de Laue o de la ecuación de Wulf-Bragg hemos considerado a los átomos como centros puntuales ubicados en los nodos de la red que dispersan a los rayos X. En realidad los rayos X están dispersados por la carga electrónica de los átomos, la cual está distribuida en cierto volumen. Para tomar esto en cuenta vamos a introducir un parámetro que tiene por nombre *factor de estructura atómico* f.

Factor de estructura atómico

Refresquemos primero algunos elementos de la descripción cuántica de los fenómenos de choques entre partículas elementales o dispersión de rayos X por un sistema microscópico. Supongamos que un rayo está dispersado por un centro puntual, por ejemplo un electrón, que produce el potencial $V(\vec{r})$.



A la función de onda que describe el rayo incidente llamemos

$$\varphi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) ,$$

mientras que la expresión asintótica de la que describe el rayo dispersado en la dirección \hat{n}' es:

$$\psi_{\hat{n}'}(\vec{r}) = A(\hat{n}') \frac{\exp(ikr)}{r} , \quad (\text{se considera el caso de } |\vec{k}'| = |\vec{k}| = k)$$

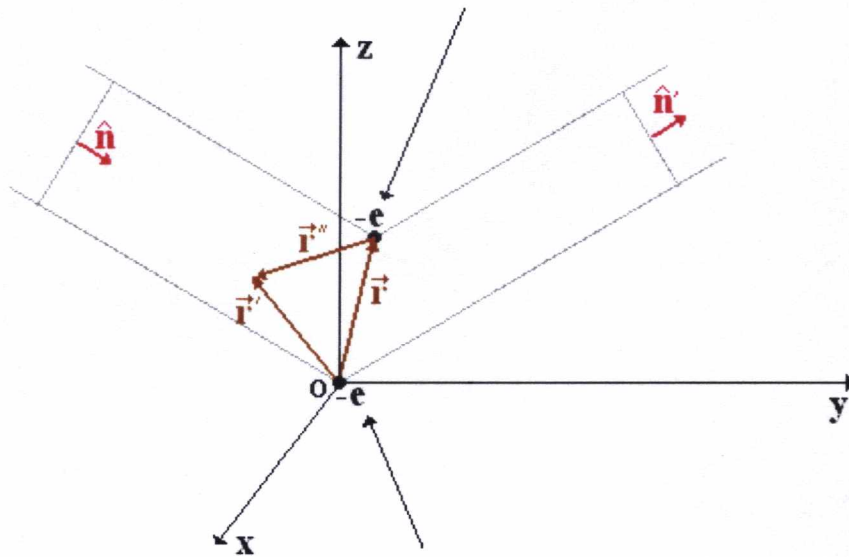
donde la amplitud de dispersión $A(\hat{n}')$, en cierta aproximación, viene expresada por:

$$A(\hat{n}') = \text{const} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') d^3\vec{r}' .$$

$A(\hat{n}')$ determina en su totalidad a $\psi_{\hat{n}'}(\vec{r})$.

Vamos a ver ahora como dispersa un sistema de dos electrones (cargas puntuales) al haz de rayos X.

$$A_{-e,\bar{r}}(\hat{n}') = \text{const} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}'') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') d^3\vec{r}'$$



$$A_{-e,0}(\hat{n}') = \text{const} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}') V(\vec{r}'') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') d^3\vec{r}'$$

Ya que

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{r}'' ,$$

tenemos

$$\begin{aligned} A_{-e,\bar{r}}(\hat{n}') &= \text{const} \int \exp[-i\vec{k}' \cdot (\vec{r} + \vec{r}'')] V(\vec{r}'') \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}'')] d^3\vec{r}'' = \\ &= \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] \text{const} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'') V(\vec{r}'') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}'') d^3\vec{r}'' . \end{aligned}$$

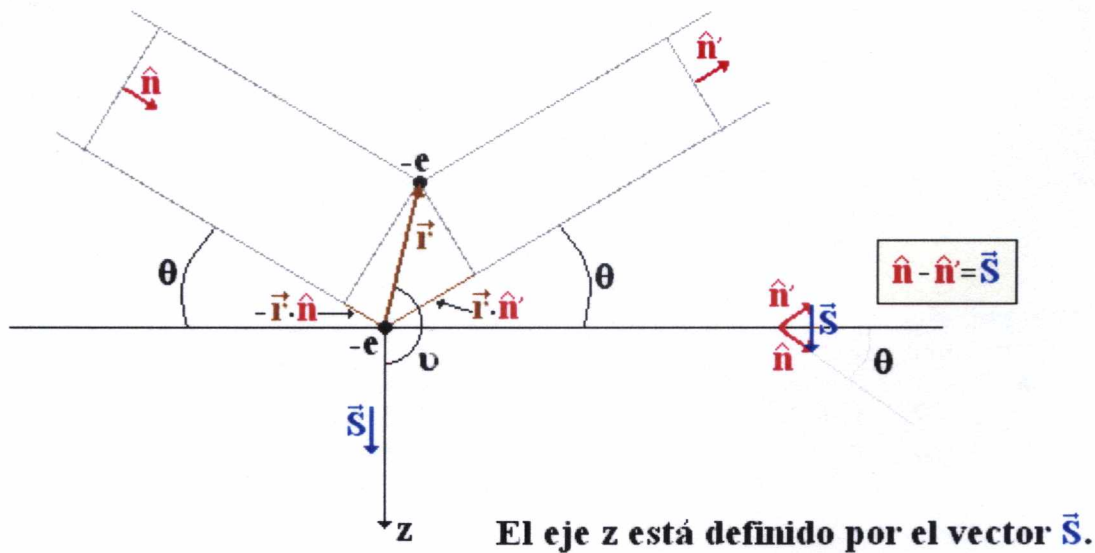
En la última línea podemos reconocer:

$$\text{const} \int \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'') V(\vec{r}'') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}'') d^3\vec{r}'' = A_{-e,0}(\hat{n}')$$

y entonces obtenemos finalmente:

$$A_{-e,\bar{r}}(\hat{n}') = \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] \cdot A_{-e,0}(\hat{n}') .$$

La última expresión muestra como se expresa la amplitud de dispersión por un electrón que tiene la posición \vec{r} respecto al electrón que se encuentra en el origen en función de su amplitud de dispersión. Vamos a describir esta expresión en una forma más práctica:



Ahora tenemos

$$\vec{k} - \vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n} - \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}' = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{n} - \hat{n}') = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{S} ,$$

entonces

$$A_{-e, \vec{r}}(\hat{n}') = A_{-e, 0}(\hat{n}') \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}] = A_{-e, 0}(\hat{n}') \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot \vec{S}\right) .$$

En el último dibujo vemos que

$$\vec{r} \cdot \vec{S} = r S \cos \vartheta = 2r \text{sen} \theta \cos \vartheta ,$$

ya que $S = 2 \text{sen} \theta$, entonces

$$\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot \vec{S} = \frac{4\pi}{\lambda} r \text{sen} \theta \cos \vartheta \equiv \Phi ,$$

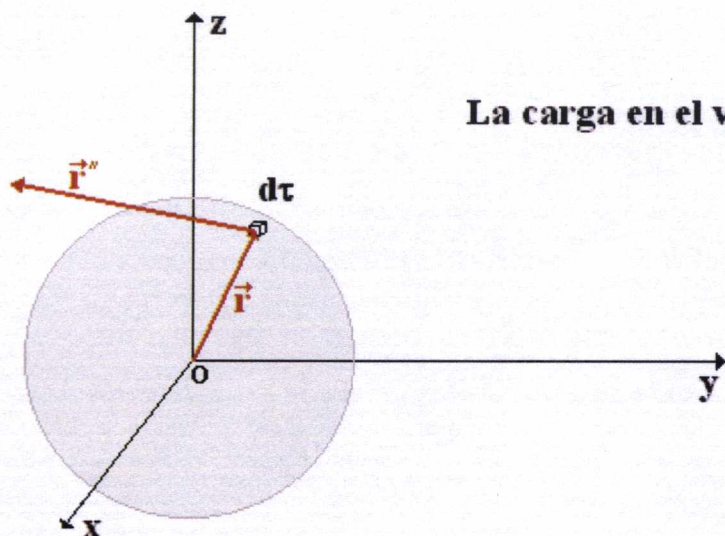
y finalmente

$$A_{-e, \vec{r}}(\hat{n}') = A_{-e, 0}(\hat{n}') \exp(i\Phi) ,$$

donde la diferencia de fases Φ está dada por:

$$\Phi = \frac{4\pi}{\lambda} r \text{sen} \theta \cos \vartheta .$$

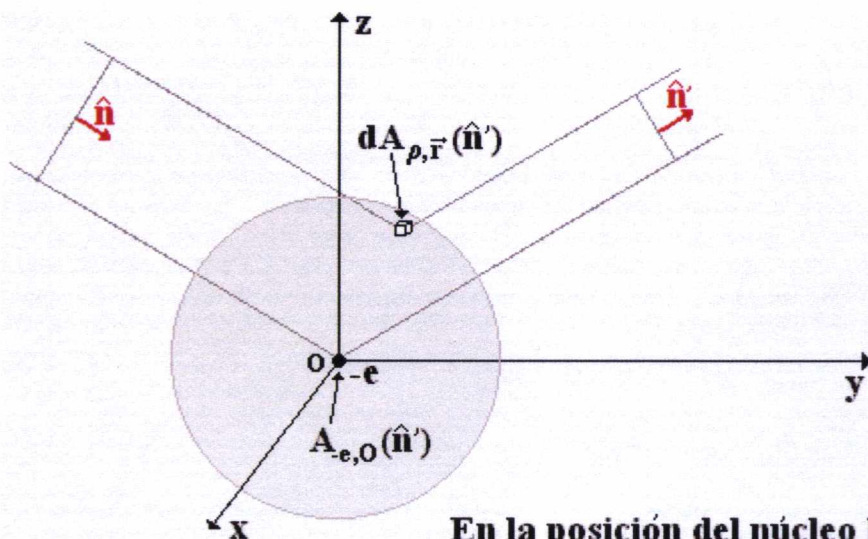
Vamos a regresar ahora a nuestro sistema, es decir, un átomo compuesto por Z electrones. Este sistema representa una carga electrónica distribuida en cierto volumen (el volumen del átomo) con cierta densidad de carga. Vamos a denominar con $\rho(\vec{r})$ la densidad de electrones, entonces en un volumen infinitesimal $d\tau$ se encuentra $\rho(\vec{r})d\tau$ electrones que representan una carga igual a $[-e\rho(\vec{r})d\tau]$.



La carga en el volumen $d\tau$ es: $[-e\rho(\vec{r})d\tau]$.

La carga infinitesimal $[-e\rho(\vec{r})d\tau]$ produce potencial electrostático $dV(\vec{r}'')$, el cual dispersa la onda incidente. La amplitud de dispersión por la carga $[-e\rho(\vec{r})d\tau]$ será proporcional a ella, ya que el potencial que determina la amplitud de dispersión es proporcional a la carga, así que:

$$dA_{\rho, \vec{r}}(\hat{n}') \propto [-e\rho(\vec{r})d\tau] .$$



En la posición del núcleo hemos colocado la carga puntual $(-e)$.

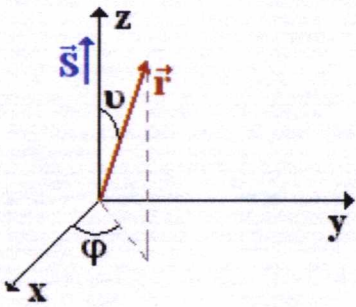
La amplitud de dispersión $dA_{\rho, \vec{r}}(\hat{n}')$ difiere de $A_{-e,0}(\hat{n}')$ por dos factores: $\rho(\vec{r})d\tau$ y $\exp(i\Phi)$.
Entonces:

$$dA_{\rho, \vec{r}}(\hat{n}') = A_{-e,0}(\hat{n}') \rho(\vec{r}) d\tau \exp(i\Phi)$$

y la amplitud de dispersión por todos los electrones del átomo está dada por:

$$A_p(\hat{n}') = A_{-e,0}(\hat{n}') \int \rho(\vec{r}) \exp(i\Phi) d\tau ,$$

donde $\Phi = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta \cos\vartheta$ y el ángulo ϑ está definido en el dibujo.



$$\nu = \angle(\vec{S}, \vec{r}) = \angle(\hat{z}, \vec{r}), \text{ ya que } \hat{z} \parallel \vec{S}.$$

En el caso de la simetría esférica tenemos:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r)$$

y entonces

$$\begin{aligned} A_p(\hat{n}') &= A_{-e,0}(\hat{n}') \int \rho(r) \exp\left(i \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta \cos\vartheta\right) d\tau = \\ &= A_{-e,0}(\hat{n}') \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} \rho(r) \exp(iar \cos\vartheta) r^2 \sin\vartheta dr , \end{aligned}$$

donde pasando a la segunda línea hemos expresado $d\tau$ en coordenadas esféricas:

$$d\tau = r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi$$

y se propuso la siguiente abreviación dentro de la función exponencial:

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \equiv a .$$

Integrando por φ y ϑ se obtiene:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \exp(iar \cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 2\pi \int_{-1}^1 \exp(iarx) dx = \frac{2\pi}{iar} [\exp(iar) - \exp(-iar)] = \frac{4\pi}{ar} \operatorname{sen}(ar) ,$$

donde integrando por ϑ se hizo el cambio de variable: $\cos \vartheta = x$. Finalmente tenemos:

$$A_p(\hat{n}') = \frac{4\pi}{a} A_{-e,0}(\hat{n}') \int_0^{\infty} \rho(r) r \operatorname{sen}(ar) dr .$$

Vamos a definir ahora el factor de estructura atómico f como cociente de la amplitud de dispersión por todos los electrones del átomo y de la amplitud de dispersión por un electrón colocado en el centro del átomo (para una determinada dirección de dispersión):

$$f = \frac{A_p(\hat{n}')}{A_{-e,0}(\hat{n}')} = \frac{4\pi}{a} \int_0^{\infty} \rho(r) r \operatorname{sen}(ar) dr , \quad a = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\theta .$$

Es interesante chequear todavía que pasa con el factor de estructura atómico cuando el haz de rayos X es paralelo al plano cristalino ($\theta = 0$). Ya que en el caso límite $\theta \rightarrow 0$ (donde $a \rightarrow 0$) tenemos:

$$ar \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\operatorname{sen}(ar)}{ar} \rightarrow 1 ,$$

entonces

$$f = \frac{4\pi}{a} \int_0^{\infty} \rho(r) r \operatorname{sen}(ar) dr = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\operatorname{sen}(ar)}{ar} dr \rightarrow 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr , \quad \text{cuando } \theta \rightarrow 0 .$$

Si ahora aplicaremos la substitución:

$$4\pi = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\vartheta d\vartheta ,$$

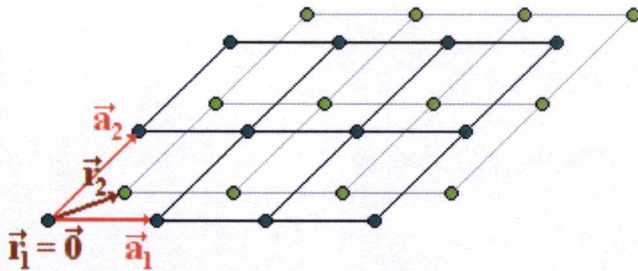
tendremos

$$f \rightarrow \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr = \int \rho(r) d\tau = Z , \quad \text{cuando } \theta \rightarrow 0 ,$$

es decir, factor de estructura atómico tiende al número de electrones en el átomo cuando $\theta \rightarrow 0$.

Hasta ahora hemos introducido las expresiones que describen la interferencia constructiva de los rayos X considerando la dispersión en átomos iguales de una red primitiva. Ahora vamos a analizar el caso cuando una red no primitiva tiene p átomos por celda elemental. Los vectores de posición de los p átomos son:

$$\vec{r}_m = u_m \vec{a}_1 + v_m \vec{a}_2 + w_m \vec{a}_3, \quad (m = 1, 2, 3, \dots, p)$$



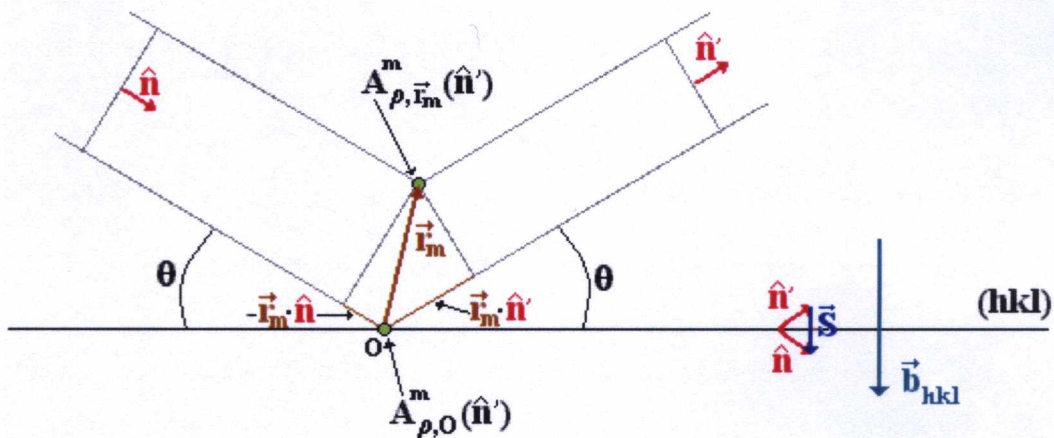
Esta red no primitiva bidimensional puede ser considerada como una red de Bravais con base compuesta de dos átomos con posiciones dadas por los vectores $\vec{r}_1 = \vec{0}$ y \vec{r}_2 .

Vemos también que una red no primitiva puede ser considerada como una superposición de p subredes primitivas (en el caso del dibujo $p=2$). Ya que todas las subredes son iguales, para cada una de ellas la interferencia constructiva está descrita por las mismas condiciones de Laue:

$$\vec{a}_i \cdot (\hat{n}' - \hat{n}) = g_i \lambda, \quad i = 1, 2, 3.$$

Factor de estructura

Analicemos ahora las condiciones en las cuales ocurre la interferencia constructiva debido a la dispersión de los rayos X por átomos pertenecientes a diferentes subredes. Para esto consideremos primero como se expresa la amplitud de dispersión por el átomo base “ m ” colocado en la posición \vec{r}_m en función de la amplitud de dispersión por el mismo átomo pero colocado en el origen.



$$A_{\rho, \vec{r}_m}^m(\hat{n}') = A_{\rho, 0}^m(\hat{n}') \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_m] = A_{\rho, 0}^m(\hat{n}') \exp(i\Phi_m), \quad \text{donde } \Phi_m = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}_m \cdot \vec{S}.$$

La dispersión en la dirección \hat{n}' corresponde a la reflexión en espejo de planos (hkl) ortogonales al vector \vec{S} . Sabemos que el vector \vec{b}_{hkl} es ortogonal a la familia de planos (hkl) [este vector puede ser paralelo o antiparalelo al vector \vec{S} , lo que depende de la orientación (el sentido) de los ejes cristalográficos a lo largo de los cuales tomamos los vectores generadores de la red $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$]. Vamos a proponer tal sentido de los $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ que \vec{b}_{hkl} sea paralelo a $\vec{S} = \hat{n} - \hat{n}'$. Entonces de las condiciones de Laue y del hecho de que todos los vectores $\vec{b}_{\vec{g}}$ ortogonales al plano (hkl) tienen la forma $\vec{b}_{\vec{g}} = n\vec{b}_{hkl}$, donde $n \in \mathbf{Z}$, tenemos:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_m = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{n} - \hat{n}') \cdot (u_m \vec{a}_1 + v_m \vec{a}_2 + w_m \vec{a}_3) = \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} [u_m (\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_1 + v_m (\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_2 + w_m (\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_3] \\ &= 2\pi(nh u_m + nk v_m + nl w_m), \end{aligned}$$

donde, en el último paso hemos reconocido que:

$$(\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_1 = nh\lambda, \quad (\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_2 = nk\lambda, \quad (\hat{n} - \hat{n}') \cdot \vec{a}_3 = nl\lambda.$$

A continuación, para el caso de los Φ_m será adoptado un convenio distinto al propuesto anteriormente:

$$nh \equiv h, \quad nk \equiv k, \quad nl \equiv l,$$

lo que implica en la práctica que los planos serán señalados por los índices h,k,l dados por los números enteros más pequeños (como hasta ahora) y además aparecerán sus múltiplos, ejemplo:

(100), (200), (300),.....serán buenos según estos convenios.

De esta manera la amplitud de dispersión $A_{\rho, \vec{r}_m}^m(\hat{n}')$ se expresa por $A_{\rho, 0}^m(\hat{n}')$ en la siguiente forma:

$$A_{\rho, \vec{r}_m}^m(\hat{n}') = A_{\rho, 0}^m(\hat{n}') \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)]$$

y la amplitud de dispersión por el sistema de p átomos base está dada por:

$$A_p(\hat{n}') = \sum_{m=1}^p A_{\rho, \vec{r}_m}^m(\hat{n}') = \sum_{m=1}^p A_{\rho, 0}^m(\hat{n}') \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)].$$

$A_p(\hat{n}')$ - representa la amplitud de dispersión sobre todas las p subredes en el máximo de interferencia (hkl) . Vamos a introducir ahora un nuevo parámetro - factor de estructura $F(hkl)$ definido como cociente de $A_p(\hat{n}')$ y de la amplitud de dispersión en un electrón en la misma dirección \hat{n}' :

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \frac{1}{A_{-e,0}(\hat{n}')} \sum_{m=1}^p A_{p,0}^m(\hat{n}') \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] = \\
 &= \sum_{m=1}^p \frac{A_{p,0}^m(\hat{n}')}{A_{-e,0}(\hat{n}')} \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] = \\
 &= \sum_{m=1}^p f_m \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] ,
 \end{aligned}$$

entonces

$$F(hkl) = \sum_{m=1}^p f_m \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] .$$

Si todos los átomos en el cristal son iguales, tenemos:

$$f_1 = f_2 = \dots = f_p = f$$

y

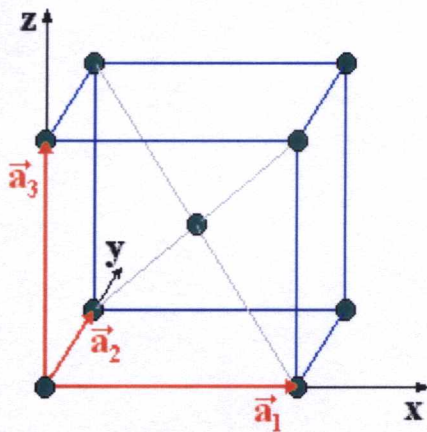
$$F(hkl) = f \sum_{m=1}^p \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] = f \cdot S ,$$

donde

$$S = \sum_{m=1}^p \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] .$$

S tiene por nombre *factor de estructura geométrico*.

Vamos al ejemplo de la red cúbica centrada en el cuerpo. Esta red es por supuesto una red primitiva, sin embargo será más cómodo proponer como generadores de la red vectores $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2 \perp \vec{a}_3$, los que definen la celda elemental cúbica con dos átomos base $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$:



$$\vec{r}_1 = \vec{0}$$

$$\vec{r}_2 = \frac{1}{2}\vec{a}_1 + \frac{1}{2}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$$

En este caso tenemos:

$$S = \sum_{m=1}^2 \exp[i2\pi(hu_m + kv_m + lw_m)] = 1 + \exp[i\pi(h+k+l)] ,$$

$$S = \begin{cases} 0 , & \text{si } (h+k+l) \text{ es impar} \\ 2 , & \text{si } (h+k+l) \text{ es par} \end{cases} .$$

Entonces en el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo no se va a observar los máximos de interferencia (100), (111), (210), (300),..... . Para entender esto veamos lo siguiente:

Los planos (hkl) tienen que ver con la red cúbica definida por los vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, así que el plano que pasa por el átomo que se encuentra en el centro del cubo no está representado por (hkl), precisamente la reflexión de este plano destruye la reflexión de los (hkl). Ahora, ¿cuál es la diferencia entre la reflexión (100) y (300)? En el caso de (100) la diferencia de longitudes de caminos ópticos de los rayos reflejados de dos planos (100) consecutivos es 1λ , mientras que en el caso (300) esta diferencia es 3λ y se da en realidad de los mismos planos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, John Wiley & Sons, 1996.

N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winston, 1976.

A. Anselm, *Introduction to Semiconductor Theory*, Mir Publishers, 1981.

J. Piqueras y J.M. Rojo, *Problemas de Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Alhambra, S.A., 1979.

A.S. Davidov, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, 1965.